

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL ARQUITETURA E
URBANISMO**

**INFLUÊNCIA DO C₃A EM PASTAS DE CIMENTO
PORTLAND: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
REOLÓGICAS**

Fabício Bassani dos Santos

**Campinas
2004**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL ARQUITETURA E URBANISMO**

**INFLUÊNCIA DO C₃A EM PASTAS DE CIMENTO PORTLAND:
AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS**

Fabício Bassani dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Vladimir Antonio Paulon

Dissertação de Mestrado apresentada à Comissão de pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Edificações.

**Campinas
2004**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Sa59i Santos, Fabrício Bassani dos
Influência do C₃A em pastas de cimento portland:
avaliação das propriedades reológicas / Fabrício Bassani
dos Santos. --Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientador: Vladimir Antonio Paulon.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Civil Arquitetura e
Urbanismo.

1. Cimento Portland 2. Viscosímetro. 3. Reologia. I.
Paulon, Vladimir Antonio. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Civil Arquitetura e
Urbanismo. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO

**INFLUÊNCIA DO C₃A EM PASTAS DE CIMENTO
PORTLAND: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
REOLÓGICAS**

Fabício Bassani dos Santos

Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:



Prof. Dr. Vladimir Antonio Paulon
Presidente e Orientador / UNICAMP



Profa. Dra. Vanessa Gomes da Silva
UNICAMP



Prof. Dr. André Luiz Bortolacci Geyer
UFG

Campinas, 20 de fevereiro de 2004.

À minha mãe, Auzônia.

Por tudo. O que não cabe em palavras, transborda no coração.

Ao meu irmão, Mauricio.

Por ser meu irmão. Aquele que era o irmão mais novo, agora é o melhor irmão.

Ao meu pai, Lucas.

Por seu caráter e valores. O seu reflexo brilha nas melhores lembranças que tenho.

Ao meu amigo, Paulon.

Pelo companheirismo e por ter me ensinado o significado da amizade.

AGRADECIMENTOS

Se pode a palavra expressar a essência de um sentimento, que se reconheçam aqui professores, colegas, amigos. Meus sinceros agradecimentos.

Ao Professor Dr. Paulo Monteiro e a Professora Dra. Silvia Vieira pelas sugestões e conversas sobre o tema de pesquisa.

Aos meus amigos da Rheotec, Thomas, Mazzei, Luizinho, Silvio, Zé Pinto e Marcos. Pela oportunidade, experiência e aprendizagem profissional, fundamentais para a realização deste trabalho.

Aos professores Dr. André Geyer e Dra. Vanessa Gomes pelas críticas, correções e sugestões apresentadas no exame de qualificação, as quais em muito contribuíram para a finalização desta pesquisa.

À Holcim, nas pessoas dos Engenheiros Eduardo Kattar, Francisco Mezzalira e Luiz Otavio, pela doação dos materiais, apoio técnico e sugestões – meus sinceros agradecimentos.

À Votorantin, na pessoa da Engenheira Maki, pela doação dos materiais e pelas contribuições técnicas.

À Concrepav, na pessoa do Engenheiro Carlos Massucato, pela doação dos materiais e pela execução dos ensaios de caracterização.

Ao Departamento de Construção Civil e Urbana da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e ao laboratório de revestimentos do CPqDCC, por proporcionar a realização dos ensaios reológicos. Agradeço especialmente ao Sr. João, ao Dorval e a Msc. Renata Monte pelo apoio técnico e pela orientação durante a parte experimental dos trabalhos – meus sinceros agradecimentos.

À equipe técnica do Lactec e Lame, pela realização dos ensaios de caracterização dos materiais e ensaios específicos, Professor José Marques, Cleber, Orlando, Bosco, Betina, Valeska, Marcos e especialmente a querida Patrícia – meus sinceros agradecimentos.

À equipe técnica da ABCP, Dr. Arnaldo Batagin, Flavio, Celina e funcionários, por todos os trabalhos de moagem dos materiais e ensaios de caracterização – meus sinceros agradecimentos.

Aos funcionários da Pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil Arquitetura e Urbanismo, Paula e colegas, pela paciência, atenção e cordialidade.

Aos meus colegas e amigos da Faculdade de Engenharia Civil Arquitetura e Urbanismo e especialmente ao Sandro, pela convivência e amizade, fundamentais ao meu crescimento como ser humano.

À Professora Dra. Inês Joekes, pela admiração e por ter me lembrado, quando estava perdido, do que é feita a ciência.

Ao Professor Dr. Vladimir Antonio Paulon pela orientação, confiança, dedicação, estímulo, paciência, compreensão e por outros sem número de predicados. Do profissional que você é a sua maravilhosa pessoa, meus agradecimentos especiais.

A todos aqui mencionados e aos que porventura não foram citados, muito obrigado. Espero com sinceridade que tenha valido a intenção da semente.

“Lasciate ogni speranza voi che entrate.”

Dante

“A razão faz o homem, o sentimento o conduz”.

Rousseau

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS	xiv
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. CONTEXTO	1
1.2. OBJETIVO.....	4
1.3. IMPORTÂNCIA DO TEMA	4
1.4. PESQUISAS NA ÁREA	7
1.4.1. PESQUISAS NACIONAIS.....	8
1.4.2. PESQUISAS INTERNACIONAIS	10
2. CIMENTO PORTLAND.....	11
2.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	11
2.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA	13
2.3. PROPRIIDADES DO CIMENTO PORTLAND.....	14
3. REOLOGIA.....	17
3.1. CONCEITUAÇÃO	17

3.2.	PERSPECTIVA HISTÓRICA	18
3.3.	VISCOSIDADE	20
3.4.	FLUIDOS NEWTONIANOS.....	22
3.5.	FLUIDOS NÃO-NEWTONIANOS.....	22
3.6.	VISCOELASTICIDADE.....	25
4.	MATERIAIS.....	29
4.1.	SELEÇÃO DOS MATERIAIS	29
4.2.	CIMENTOS	30
4.2.1.	CPPG-Classe G	31
4.2.2.	CPB-40	32
4.2.3.	CPV-ARI PLUS	33
4.2.4.	ÁREA ESPECÍFICA DOS CIMENTOS	34
4.3.	ESCÓRIA.....	35
4.4.	CPV-ARI PLUS COMPOSTO COM ESCÓRIA.....	36
4.5.	ADITIVOS.....	39
5.	PROGRAMA EXPERIMENTAL	42
5.1.	SÍNTESE DO PROGRAMA EXPERIMENTAL	42
5.1.1.	DESCRIÇÃO DAS OPERAÇÕES DE MOAGEM.....	44
5.1.2.	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	45
5.1.3.	ENSAIOS REOLÓGICOS	46
5.1.3.1.	PROCEDIMENTO DE MISTURA DAS PASTAS	47
5.1.3.2.	VISCOSÍMETRO ROTATIVO BROOKFIELD	49
5.1.3.3.	ABATIMENTO DO MINI-TRONCO DE CONE	52
5.1.4.	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO	53
5.1.4.1.	ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO – BET	54
5.1.4.2.	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL – ADT	54
5.1.4.3.	DIFRAÇÃO DE RAIOS – X	55
5.2.	VARIÁVEIS DE PESQUISA	55
5.2.1.	PARÂMETROS FIXADOS	56
5.2.1.1.	Área específica Blaine.....	56

5.2.1.2.	Procedimento de Mistura e Ensaio.....	56
5.2.1.3.	Relação água/cimento	57
5.2.1.4.	Temperatura e Umidade Ambiente	57
5.2.1.5.	Água de Mistura.....	57
5.2.2.	VARIÁVEIS INDEPENDENTES	57
5.2.2.1.	Teor de C ₃ A (amostras).....	57
5.2.2.2.	Tipo de Aditivo	58
5.2.3.	VARIÁVEIS DEPENDENTES	58
5.2.3.1.	Viscosidade	58
5.2.3.2.	Tensão limite de Escoamento.....	58
5.2.3.3.	Espalhamento	58
6.	RESULTADOS E ANÁLISES.....	59
6.1.	ÁREA ESPECÍFICA - BET	59
6.2.	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E DIFRAÇÃO DE RAIOS – X.....	63
6.3.	ESPALHAMENTO.....	64
6.4.	VISCOSIDADE	67
7.	CONCLUSÕES.....	78
8.	SUGESTÕES.....	80
	Anexo A –Caracterização dos materiais.....	82
	Anex B – Resultados individuais dos ensaios adsorção de nitrogênio - BET.....	86
	Anexo C – Resultados dos ensaios de ATD e Termogramas	97
	Anexo D – Difractogramas das amostras.....	100
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Curva característica para um fluido Binghamiano.....	24
Figura 3.2. Viscosímetro rotativo Brookfield modelo LVT.....	27
Figura 5.2. Aparência da pasta logo após a realização do procedimento de mistura.	49
Figura 5.3. Detalhe do Método de Teste B após a realização do ensaio.	51
Figura 6.1. Resultados de área específica dos ensaios Blaine e BET.....	62
Figura 6.2. Análise comparativa entre resultados de ensaios de área específica BET.	62
Figura 6.3. Resultados de espalhamento para as amostras, CPPG 02, CPVE 07 e CPB 09, sem aditivo e relação água/cimento de 0,6.	66
Figura 6.4. Resultados de espalhamento do ensaio de abatimento do mini-tronco de cone para as amostras, CPV 07, CPVE 05 e CPVE 02, com dosagem de 1,7% de superplastificante e relação água/cimento de 0,3.	66
Figura 6.5. Curva descendente das velocidades de rotação da haste do viscosímetro para amostra.....	68
CPV 07, sem aditivo, relação água/cimento de 0,5 e haste 3.....	68
Figura 6.6. Curva descendente das velocidades de rotação da haste do viscosímetro para amostra.....	68
CPV 07, sem aditivo, relação água/cimento de 0,6 e haste 3.....	68

Figura 6.7. Curva descendente das velocidades de rotação da haste do viscosímetro para amostra.....	69
CPV 07, sem aditivo, relação água/cimento de 0,7 e haste 3.....	69
Figura 6.8. Curva característica da histerese obtida no ensaio com o viscosímetro para.....	70
amostra CPV 07, sem aditivo, relação água/cimento de 0,6 e haste 3.	70
Figura 6.9. Reprerentação de curva de um fluido pseudoplástico.....	70
Figura 6.10. Curva característica da histerese obtida no ensaio com o viscosímetro para.....	71
amostra, CPV 07, 1,2% de superplastificante, relação água/cimento de 0,3 e haste 2.....	71
Figura 6.11. Resultados médios dos ensaios com o viscosímetro para amostra,	72
CPV 07, 1,2% de superplastificante, relação água/cimento de 0,3 e haste 2.	72
Figura 6.12. Curva característica para um fluído pseudo-plastico com resposta	73
a tensão limite de escoamento.....	73
Figura 6.13. Resultados médios dos ensaios com o viscosímetro para amostra as amostras	74
CPV 07, CPVE 05 e CPVE 02, com dosagem de 1,2% de superplastificante, relação	74
água/cimento de 0,3 e haste 2.....	74
Figura 6.14. Resultados médios dos ensaios com o viscosímetro para amostra as amostras CPB 09,	75
CPV 07 e CPPG 02, com dosagem de 1,2% de superplastificante, relação água/cimento de 0,3.....	75
e haste 2.....	75
Figura 6.15. Regressão linear dos resultados médios dos ensaios com o viscosímetro para a amostra,	76
CPV 07, com dosagem de 1,8% de superplastificante, relação água/cimento de 0,3 e haste 2.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Classificação dos materiais quanto a reologia.....	25
Tabela 4.1. Materiais selecionados e teor de adições.....	30
Tabela 4.2. Resumo dos diferentes cimentos utilizados na pesquisa.....	34
Tabela 4.3. Descrição dos cimentos compostos e teores de C ₃ A resultantes.....	38
Tabela 4.4. Características dos aditivos utilizados na pesquisa.....	41
Tabela 5.1. Resultados preliminares dos ensaios de área específica Blaine dos materiais.....	43
Tabela 5.2. Comparação dos resultados dos ensaios de área específica Blaine, antes e depois da moagem.....	45
Tabela 5.3. Descrição geral das amostras utilizadas no programa experimental.....	46
Tabela 5.4. Descrição do procedimento de mistura utilizado nos ensaios com o viscosímetro...	47
Tabela 5.5. Descrição do procedimento de mistura utilizado nos ensaios de abatimento do mini-tronco de cone.....	48
Tabela 5.6. Fatores de conversão para as hastes do viscosímetro rotacional Brookfield modelo LVT (ASTM, 1999).....	50

Tabela 5.7. Descrição do método utilizado nos ensaios de abatimento do mini-tronco de cone.	53
Tabela 6.1. Resultados dos ensaios de área específica pelo método Blaine e BET.	60
Tabela 6.3. Resultados do espalhamento pelo ensaio de mini-abatimento.	65
Tabela 6.4. Resultados de viscosidade aparente (ordem decrescente) e tensão limite de escoamento.	76
Tabela A.1. Caracterização dos índices químicos do CPP Classe G.	83
Tabela A.2. Caracterização dos índices químicos do CPB-40.	84
Tabela A.3. Caracterização físico-mecânica do CPB-40.	84
Tabela A.4. Caracterização dos índices químicos do CPV-ARI PLUS.	85
Tabela A.5. Caracterização físico-mecânica do CPV-ARI PLUS.	85

RESUMO

Santos, Fabrício Bassani. Influência do C_3A em pastas de cimento Portland: avaliação das propriedades reológicas. Campinas, Faculdade de Engenharia Civil Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 107 pág. Dissertação.

A produção de concretos com elevado desempenho quanto a fluidez, propriedades reológicas e durabilidade, demanda o conhecimento das características físico-químicas dos cimentos, intervenientes no desempenho dos mesmos. O presente trabalho estuda a influência do teor do C_3A , tendo por objetivo contribuir para a compreensão dos fatores que determinam o comportamento reológico das pastas de cimento. Foram selecionados três cimentos nacionais com diferentes teores de C_3A e com mínimos teores de adições presentes. Efetuou-se a composição de um cimento e uma escória de alto-forno, obtendo-se também três diferentes teores de C_3A . Estes materiais foram moídos em laboratório para equalização das suas áreas específicas. A avaliação do comportamento reológico embasou-se na determinação da viscosidade das pastas através de ensaios com um viscosímetro rotativo e, indiretamente, correlacionando à área de espalhamento obtida pelo ensaio do abatimento do mini-tronco de cone. O método do abatimento do mini-tronco de cone não se mostrou satisfatório para a avaliação do comportamento reológico dos materiais estudados. Através dos resultados obtidos com o viscosímetro rotativo foi possível determinar a viscosidade aparente, em função do tempo - as quais indicaram um comportamento reológico característico para as diferentes amostras e misturas avaliadas.

Palavras-chave: cimento, C_3A , reologia, viscosímetro, abatimento do mini-tronco de cone.

ABSTRACT

Santos, Fabrício Bassani. Influence of C_3A on Portland cement pastes: valuation of the rheologic properties. Campinas, Faculdade de Engenharia Civil Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 107 pages. Master thesis.

The production of high performance concrete with special rheologic properties, fluidity and durability, demands the knowledge of physical and chemical characteristics of the used cement. The herein research studies the C_3A influence on cement pastes, in order to add knowledge to all the aspects that can contribute to its rheologic behavior and, consequently, to mortars and concretes. It was select three Brazilian cements with different amounts of C_3A and minimum additions to the clinker. It was made a composition of the cement and blast furnace granulated slag in order to obtain three different amounts of C_3A . These materials were grind to have the same specific surface. The rheological behavior was studied through determination of the viscosity of the cement pastes, and correlating it with the spread surface obtained by the Kantro test. This test method was not efficient in showing the real rheologic behavior of the studied materials. It was possible to determinate the apparent viscosity with time through the use of a viscometer device, which has shown a peculiar rheological behavior to the different specimens and mixtures studied.

Keywords: cement, C_3A , rheology, viscometer, Kantro test.

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONTEXTO

A construção civil brasileira vivencia um novo paradigma com relação à tecnologia e utilização dos concretos. A demanda crescente por concretos com características especiais de resistência e trabalhabilidade demonstra o interesse da engenharia nacional em superar cada vez mais os limites técnicos de desempenho e utilização do produto concreto. Através do uso de novos aditivos e adições tem se produzido concretos com elevado desempenho quanto à fluidez, propriedades reológicas, resistências mecânicas e durabilidade.

Por outro lado, também é crescente a preocupação de produtores e pesquisadores quanto à compreensão das interações entre estes novos materiais e as propriedades físico-químicas resultantes destes novos concretos. Apesar dos esforços de pesquisa no campo da química e microestrutura, grande parte do que se produz hoje, em termos de engenharia do concreto, ainda baseia-se no empirismo.

Não obstante toda a pesquisa e desenvolvimento realizado no século passado, ainda restam muitas dúvidas com relação à compreensão do material concreto, desde sua concepção, produção, utilização e comportamento em serviço.

Contribuem para este contexto, o fato de o concreto ser um material compósito, cujas matérias primas apresentam grande variabilidade, e seu processo de fabricação estar condicionado ao desenvolvimento inerente das técnicas de construção civil e engenharia. A complexidade dos fenômenos intervenientes no processo da cadeia de produção e utilização do concreto é outro fator que também contribui para este panorama.

Um aspecto relevante para a compreensão do processo de pesquisa e desenvolvimento do concreto, é a dificuldade em se adaptar com eficiência os avanços teóricos e experimentais na área de pesquisa à prática da engenharia do concreto. O maior obstáculo advém da grandeza da escala de produção aliado a carência de recursos técnicos, peculiar aos ambientes de utilização do produto concreto.

Didaticamente, estuda-se o concreto sob duas condições distintas, no estado fresco e no estado endurecido, sendo que o real entendimento das partes depende de uma visão global de todo o conjunto, pois ambos estágios são igualmente importantes e interdependentes. Analisando-se o concreto no estado fresco, a trabalhabilidade é considerada sua mais importante propriedade característica, pois define as condições para que o mesmo possa ser transportado, lançado e adensado eficientemente. É sem dúvida um dos aspectos de maior interesse por parte dos pesquisadores, devido a sua grande importância no contexto das técnicas executivas e qualidade do produto final.

A ASTM C 125/93 define a trabalhabilidade como a propriedade que determina o esforço necessário para manipular uma quantidade de concreto fresco com uma perda mínima de homogeneidade. O termo manipular inclui as operações como transporte, lançamento, adensamento e acabamento.

A análise das características da trabalhabilidade está inserida no estudo da reologia do concreto, da argamassa e da pasta de cimento. O estudo da reologia e seus métodos de avaliação fornecem subsídios científicos de especial interesse para caracterizar a trabalhabilidade de um concreto através de parâmetros quantitativos.

A mistura de cimento e água constitui a denominada matriz de cimento do concreto. É a fase contínua do material onde ocorrem as reações de hidratação do cimento e conseqüentemente o processo de endurecimento do concreto, conferindo as características peculiares do produto final.

O comportamento reológico da matriz no estado fresco, neste estudo referida simplesmente como pasta de cimento, é um dos principais fatores determinantes na trabalhabilidade de argamassas e concretos. Características importantes como perda de abatimento e segregação podem ser correlacionadas ao comportamento reológico desta fase, a qual envolve e lubrifica os agregados, influenciando as propriedades mecânicas de todo o conjunto.

Um aparelho freqüentemente utilizado para se mensurar os parâmetros reológicos de um fluido é o viscosímetro rotativo, capaz de determinar a viscosidade aparente e a tensão limite de cisalhamento. Estes são parâmetros reológicos das pastas de cimento que também podem ser correlacionados com a trabalhabilidade de uma argamassa ou concreto.

Dentre os compostos presentes na composição química do cimento, o primeiro a iniciar as reações de hidratação é o C_3A , influenciando a perda de fluidez do sistema água-cimento logo nos primeiros instantes da hidratação. Este trabalho visa o estudo da influência do composto C_3A na reologia de pastas de cimento, através de ensaios com cimentos industriais e cimentos compostos em laboratório, com escória de alto-forno.

Os cimentos usados foram o CPP-Classe G, o CPV-ARI PLUS e o CPB-40, selecionados em função de dois parâmetros básicos, a necessidade de obter-se diferentes teores de C_3A e a condição de mínima presença de adições ao cimento. Através de dados fornecidos pelos fabricantes pode-se inferir um perfil de teores de C_3A de **2,3%**, **7,1%** e **9,0%** (em massa), representados pelas amostras do CPP-Classe G, CPV-ARI PLUS e CPB-40, respectivamente.

Composições nos teores de 70%, 34% e 0% de escória, foram realizadas com o cimento CPV-ARI PLUS, obtendo-se teores de C_3A de **2,1%**, **4,7%** e **7,1%**, respectivamente em função da percentagem de cimento substituído por escória.

Foram realizados ensaios de análise térmica diferencial (ADT), difração de raios – X, área específica por adsorção de nitrogênio (BET) e área específica Blaine, para a caracterização dos materiais. Concomitantemente, foram realizadas moagens em laboratório de amostras dos cimentos CPP CLASSE G, CPB 40 e escória, de modo a equalizar a finura destes com relação ao cimento CPV-ARI PLUS.

1.2. OBJETIVO

Avaliar a influência do teor de C_3A na reologia de pastas de cimento, com relação aos parâmetros viscosidade aparente, tensão limite de escoamento e espalhamento, obtidos com a utilização do viscosímetro rotativo Brookfield e com o ensaio de abatimento do mini tronco de cone.

Através dos resultados dos ensaios realizados e considerando os perfis de teores de C_3A obtidos nas amostras, analisar a correlação entre o teor de C_3A e a variação respectiva nos parâmetros reológicos avaliados. Em segundo plano, objetivou-se correlacionar a viscosidade aparente e a tensão limite de escoamento com o espalhamento.

1.3. IMPORTÂNCIA DO TEMA

Em 2000, o consumo mundial de cimento, principal constituinte do concreto, atingiu a ordem de 1,75 bilhões de toneladas, sendo o consumo de cimento no Brasil, no mesmo ano de 39,4 milhões de toneladas (BNDES, 2001). Os valores do consumo de cimento no Brasil e no mundo expressam em números, a importância estratégica quanto à importância da compreensão deste material.

O Brasil é um país com tradição no conhecimento e uso de concretos para as mais variadas aplicações, de estruturas em geral à obras com características especiais, como por exemplo a construção de barragens e obras de aproveitamento hidráulico. Por outro lado, existe uma carência de pesquisas com a relação aos “concretos fluidos”, bastante utilizados em pisos industriais, obras que requerem características especiais de trabalhabilidade, e na área de pré-fabricados.

Atualmente, existe uma tendência na engenharia nacional voltada à utilização crescente de concretos fluidos com o emprego de aditivos superplastificantes. São comuns no mercado termos como “concreto auto-adensável”, “concreto auto-nivelante” e “concreto reodinâmico”. São expressões cunhadas para descrever a condição de trabalhabilidade de determinados tipos de concretos; muito embora a comunidade técnica brasileira ainda esteja relativamente defasada com relação ao entendimento da interação entre os materiais empregados nestes concretos (altos consumos de cimento e aditivos) e seu comportamento quanto à fluidez.

Segundo METHA e MONTEIRO (1994), “a trabalhabilidade não é uma propriedade intrínseca do concreto, pois deve ser relacionada ao tipo de construção e métodos de lançamento, adensamento e acabamento”. A trabalhabilidade é uma propriedade que é função de dois componentes principais, a fluidez e a coesão, definidas simplifadamente como:

1. *Fluidez – propriedade que descreve a facilidade de mobilidade;*
2. *Coesão – propriedade que descreve a resistência à exsudação ou à segregação*

Tradicionalmente avalia-se a trabalhabilidade pela medida de consistência, sendo usada como um índice da mobilidade ou fluidez do concreto fresco. O ensaio para medição da consistência do concreto universalmente usado é denominado ensaio de abatimento do tronco de cone, padronizado no Brasil pela norma *NBR 7223/93. Concreto - Determinação da Consistência pelo Abatimento do Tronco de Cone*. A sua avaliação é feita por métodos qualitativos e não quantitativos.

O estudo da reologia permite a avaliação quantitativa de parâmetros como fluidez e coesão, sendo uma etapa importante para a compreensão e projeto do comportamento do concreto no estado fresco. Tal fato torna-se mais evidente quando deparamo-nos com concretos com propriedades especiais de fluidez, tal como os especificados com altas dosagens cimento e adição de um ou mais aditivos químicos, tensoativos e/ou modificadores de viscosidade.

A ciência dos corpos contínuos na qual está inserido o estudo da reologia de um material envolve a aplicação de modelos matemáticos e a avaliação de variáveis relativamente difíceis de serem representadas em ensaios de laboratório. Isto é especialmente verdade quando se estudam materiais cerâmicos singulares como o concreto. A interação entre os agregados e a matriz de cimento introduz variáveis, como por exemplo, o atrito interno produzido pelos agregados graúdos, que dificultam a análise do comportamento reológico do concreto.

Os pesquisadores procuram contornar esta situação através de modelos que correlacionam o comportamento reológico do concreto ao comportamento reológico da pasta de cimento, porquanto esta seja relativamente mais simples de ser avaliada.

A relação entre a reologia da pasta de cimento e a reologia do concreto ainda não foi completamente estabelecida, porem está claro que variações no comportamento reológico da pasta afetam o concreto. A principal razão deste insucesso advém das condições de medição das propriedades reológicas da pasta de cimento, as quais nunca são idênticas as experimentadas pela pasta de cimento no concreto (FERRARIS, 1999).

Por outro lado, a avaliação da reologia de pastas de cimento é uma ferramenta de importância para o estudo do desempenho de determinados cimentos, adições, aditivos químicos e as correlações resultantes entre estes materiais. Em determinadas situações, é uma etapa vantajosa para o pesquisador ou produtor, o estudo preliminar do comportamento destes materiais em pasta, isolando variáveis inerentes à produção e avaliação do concreto, e facilitando o desenvolvimento das misturas com melhor desempenho.

1.4. PESQUISAS NA ÁREA

Em âmbito internacional as pesquisas na área da reologia de pastas de cimento e concretos são variadas, envolvendo principalmente centros universitários e instituições públicas. As últimas décadas foram especialmente prolíficas para a pesquisa no campo da reologia dos concretos fluidos.

É provável que a maior utilização de aditivos superplastificantes e, conseqüentemente, de concretos com consistência fluida, com abatimentos acima de 200 mm, tenha despertado o interesse da comunidade científica em estudar o comportamento reológico destes materiais. O desenvolvimento e a disseminação dos aditivos superplastificantes à base de policarboxilato possibilitou a produção de concretos com índices de fluidez até então impraticáveis, sendo um fator que também contribui para este contexto.

Em território nacional o campo da reologia dos materiais cimentícios foi pouco explorado. Pode-se delinear historicamente o interesse por esta área, em função do próprio desenvolvimento da tecnologia do concreto no Brasil, com relação à utilização de concretos com alta fluidez.

Apenas nos últimos anos, os produtores e consumidores de concreto, conscientizaram-se das vantagens inerentes da utilização de concretos com consistências mais plásticas. Alguns fatos exemplificam os argumentos expostos anteriormente:

- a utilização de aditivos superplastificantes ainda é bastante tímida no mercado brasileiro, estima-se uma participação inferior a 20% do volume total produzido em usinas de concreto;
- do volume total de concreto produzido em centrais misturadoras, 90% dos concretos produzidos no Brasil possuem abatimento entre 50 e 150 mm;

- a cadeia produtiva de concreto no Brasil é letárgica em relação a novas tecnologias e materiais, provavelmente reflexo da condição sistêmica de atraso do setor.

O próximo item apresenta uma síntese das pesquisas e pesquisadores de maior relevância nos últimos anos.

1.4.1. PESQUISAS NACIONAIS

No Brasil, algumas das pesquisas mais importantes foram estudos sobre a utilização de superplastificantes em concretos fluidos e pastas de cimento, realizadas na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Alguns professores têm contribuído em orientações de pesquisas nesta área, como por exemplo, a Prof. Maria Alba Cincotto, o Prof. Paulo Helene e o Prof. Antonio Figueiredo.

Pesquisas nacionais descrevem a utilização de ensaios em pasta de cimento como alternativas aos processos convencionais de avaliação dos concretos fluidos, correlacionando os resultados obtidos em concretos, com os obtidos em pastas através de métodos como o ensaio denominado “abatimento do mini tronco de cone” (ALVES, 1994; RAGO, 1999; HARTMANN, 2002 e MONTE, 2003).

Alves (1994) apresenta os aspectos relevantes para a caracterização dos concretos fluidos e a influência dos aditivos superplastificantes. Propõem também, como alternativa, o estudo auxiliar de pastas de cimento com relação ao efeito fluidificante dos aditivos.

Dentre os estudos que tratam sobre a reologia de pastas, Rago (1999), apresenta uma visão dos conceitos da ciência da reologia e sua aplicação em materiais como o concreto, argamassa e pastas de cimento. Os conceitos sobre reologia de pastas e suspensões foram então aplicados em métodos de ensaios para a determinação das características reológicas das pastas de cimento e cal.

Outro trabalho sobre a utilização de concretos fluidos e aditivos superplastificantes foi realizado por Hartmann (2002). Neste estudo a autora propõe, a exemplo de trabalhos anteriores, o estudo auxiliar do comportamento de pastas cimento Portland e aditivos superplastificantes como forma de avaliação preliminar ao estudo do concreto.

Em Goiânia, sob a orientação do Prof. André Luiz Geyer, Sena (2002) em sua dissertação de mestrado estuda o comportamento mecânico no estado fresco e endurecido de concretos auto-adensáveis, com a utilização de aditivos superplastificantes base policarboxilato.

Com relação à avaliação dos métodos de ensaio destinados à verificação da eficiência de aditivos superplastificantes em pastas de cimento Portland, Monte (2003) realizou um estudo comparativo entre os dois ensaios mais utilizados - o tempo de escoamento pelo de funil de Marsh e o espalhamento pelo ensaio do abatimento do mini tronco de cone -, e a determinação da viscosidade através de um viscosímetro rotativo Brookfield.

Na área de concretos refratários pode-se destacar estudos realizados pela equipe departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Carlos, sobre orientação do Prof. Dr. Victor Pandolfelli. Nesta área, por exemplo, estudaram-se as correlações entre a distribuição granulométrica e a reologia, com o objetivo de prever qualitativamente a fluidez do concreto (PILEGGI, PANDOLFELLI e RODRIGUES, 1996).

1.4.2. PESQUISAS INTERNACIONAIS

Um dos nomes mais importantes no campo da reologia do cimento e concreto seja a pesquisadora Chiara F. Ferraris, do National Institute of Standards and Technology (NIST) dos EUA. Este instituto tem apresentado publicações relevantes na área como: “Portland-Cement Concrete Rheology and Workability: Final Report”, o qual apresenta um estado da arte da reologia e trabalhabilidade do concreto, e publicações interessantes como o “Guide to Rheological Nomenclature: Measurements in Ceramic Particulate Systems” (FERRARIS e GAIDIS, 1992; FERRARIS e HACKLEY, 2001).

Outros centros de pesquisa podem ser citados como a Universidade de Sherbrooke, Canadá, destacando-se os pesquisadores Carmel Jolicoeur e Pierre-Claude Aiticin, com trabalhos sobre a utilização de aditivos superplastificantes e o comportamento reológico de pastas de cimento e concretos (AITICIN, 2000).

Outros pesquisadores como G. H. Tattersall (TATTERSALL, 1991), da Universidade de Sheffield, François de Larrard (HU e LARRARD, 1996), do Laboratoire Central des Ponts et Chaussées e P.F.G. Banfill (BANFILL, 2003), da Universidade de Edinburgh, são conhecidos por suas inúmeras contribuições ao estudo da área de reologia de materiais cimentícios.

2. CIMENTO PORTLAND

2.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Os fenômenos de hidratação e as propriedades resultantes do material hidratado estão diretamente relacionados com a constituição química e física do cimento Portland anidro. Por outro lado, a composição química e as características físicas significantes para desempenho do cimento com material cimentício, dependem do processo de fabricação e das matérias primas utilizadas.

Pequenas variações na composição físico-química de um tipo de cimento podem representar mudanças significativas no desempenho do mesmo, tanto no estado plástico como no estado endurecido. Por estas razões, o estudo dos materiais constituintes e dos fenômenos de hidratação dos cimentos, são essenciais para a compreensão reologia do cimento Portland.

As considerações expostas neste capítulo são baseadas na referência *The Cement Chemistry* de Taylor (1997).

Taylor (1997), define o cimento Portland como o produto do aquecimento da mistura de pedra calcária e argila, ou outros materiais de composição similar e suficiente reatividade, a uma temperatura de aproximadamente 1450 °C, ocorrendo a fusão incipiente e a produção de nódulos de clínquer. Aproximadamente, 5% de sulfato de cálcio é adicionado ao clínquer, sendo a mistura finamente moída denominada cimento.

O sulfato de cálcio é adicionado com a finalidade de controlar as velocidades dos tempos de pega, conseqüentemente influenciando também o desenvolvimento das resistências, principalmente nas primeiras idades. Sua importância deve-se ao fato de que nos primeiros estágios da hidratação, a velocidade das reações é definida principalmente pela relação sulfato/alumina presente no sistema água-cimento.

Descrito como gesso ou gipsita, o sulfato de cálcio hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pode ser parcial, ou totalmente substituído por outras formas de sulfato de cálcio, tais como a bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) ou, a própria anidrita (CaSO_4). Algumas especificações permitem a adição de outros materiais durante o estágio de moagem, como por exemplo, o material carbonático (NEVILLE, 1997).

Cada cimento tem a sua composição química balanceada de acordo com suas matérias primas e processo de fabricação, razão pela qual, é único em suas características. A seguir são descritos alguns dos fatores que determinam as propriedades de um cimento durante o processo de fabricação:

1. A quantidade e morfologia dos compostos presentes no clínquer são determinadas em função das diferenças nas matérias primas, nos equipamentos de produção e também, devido aos tipos de combustíveis utilizados para o aquecimento dos fornos rotativos.
2. A área específica e granulometria das partículas de cimento são determinadas em função das diferenças nos processos de resfriamento do clínquer, nos tipos e processos de moagem, do clínquer e adições.

3. O teor de adição de sulfato de cálcio é balanceado, principalmente, em função da quantidade e reatividade da fase aluminato presente no clínquer.

2.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição típica de um cimento Portland está na faixa de 67% CaO, 22% SiO₂, 5% Al₂O₃, 3% Fe₂O₃ e 3% de outros componentes e, normalmente contem quatro fases principais denominadas de Alita, Belita, Aluminato e Ferrita. A hidraulicidade do cimento Portland resulta das reações das fases principais com a água. Outras fases, como os sulfatos alcalinos e óxido de cálcio estão presentes em menores quantidades.

A Alita é o constituinte mais importante nos clínqueres do cimento Portland comum, constituindo cerca de 50-70%. É o silicato tricálcico (Ca₃SiO₅), modificado em composição e estrutura cristalina por substituições iônicas. Reage relativamente rápido com a água e, no cimento Portland comum é a fase mais importante para o desenvolvimento da resistência em idades abaixo de 28 dias.

A Belita constitui em torno de 15-30% do clínquer do cimento Portland comum. É o silicato dicálcico (Ca₂SiO₄), modificado por substituições iônicas e, normalmente presente como polimorfismo na forma β. Reage lentamente com a água, pouco contribuindo para a resistência durante os primeiros 28 dias, entretanto é bastante importante no aumento da resistência em idades avançadas. Após um ano, as resistências obtidas da alita e belita na forma pura são aproximadamente iguais, nas mesmas condições comparativas.

O Aluminato constitui geralmente em torno de 5-15% do clínquer do cimento Portland comum. É o aluminato tricálcico (Ca₃Al₂O₆), substancialmente modificado em composição e algumas vezes também em sua estrutura por substituições iônicas. Reage rapidamente com a água, e pode causar um tempo de início de pega indesejável, a menos que um agente controlador de pega, usualmente o gesso, seja adicionado.

A Ferrita constitui em torno de 5-15% do clínquer do cimento Portland comum. É o ferroaluminato tetracálcico ($\text{Ca}_4\text{AlFeO}_5$), substancialmente modificado em composição através da variação da relação Al/Fe e substituições iônicas. A taxa de reação depende de sua composição e outras características; em geral o C_4AF reage no início da hidratação, mas lentamente ou muito lentamente à idades avançadas.

Outros compostos secundários são o MgO , TiO_2 , K_2O e Na_2O . Estes dois últimos são denominados álcalis do cimento e influenciam a velocidade da hidratação de um cimento.

2.3. PROPRIIDADES DO CIMENTO PORTLAND

Neste item serão abordadas as propriedades do cimento Portland que podem influenciar a velocidade de hidratação. A área específica de um cimento, estimada pela finura Blaine é considerada umas das propriedades físicas mais significantes com relação à reatividade potencial, taxa de liberação do calor de hidratação e comportamento reológico.

A área específica e o teor de C_3A são os principais fatores determinantes da reologia de um cimento Portland. Outros fatores são enumerados a seguir:

- teor de sulfato de cálcio expresso em massa de SO_3 presente no cimento;
- teor de C_3S ;
- teor de C_4AF ;
- presença de adições;
- grau de cristalização e quantidade de material amorfo no clínquer após o resfriamento;
- teor de álcalis;

Nem todos os fatores mencionados anteriormente têm influência determinante na reologia de um cimento. Na realidade, apenas uma análise de conjunto, para cada situação particular, pode estabelecer a relevância de uma variável específica.

O cimento Portland pode ser entendido como um conjunto de matérias-primas e adições balanceadas, de acordo com o tipo de utilização e em função das próprias características físico-químicas das matérias processadas. A abstração deste conceito permite compreender e estimar as variáveis de hidratação mais significantes em determinado instante. Por exemplo, através da combinação entre variáveis como a finura (área específica), o teor de C_3A , o teor de gipsita e o teor de adições, é possível obterem-se cimentos de tipos diferentes, com propriedades “plásticas” similares no estado fresco.

Um fato bastante comum pode exemplificar o argumento exposto anteriormente: apesar de serem tipos de cimentos diferentes, com quantidades de adição de escória diferentes, os cimentos CP II-E e CP III comercialmente utilizados, possuem tempos de pega e resistências iniciais relativamente próximas. Como o clínquer é o mesmo, para ambos os cimentos, esta similaridade é normalmente conseguida através de aumentos na finura do CP III. Outras possibilidades também são possíveis através de mudanças na própria formulação do cimento.

O teor de aluminatos, essencialmente o teor de C_3A , é provavelmente uma das principais características determinantes na reologia de um cimento. Como esta influência traduz-se principalmente nos primeiros minutos da hidratação, algumas das variáveis citadas podem ser desconsideradas, por interferirem significativamente em estágios posteriores, fora do escopo desta pesquisa. Alguns exemplos são: o teor de C_3S e C_4AF .

A área específica pode ser definida como a área externa total das partículas de um sólido pulverulento, referido à unidade de massa e mais raramente, à unidade de volume. Sua utilização é, muitas vezes, fundamental no controle das propriedades tecnológicas de argilas, cerâmicas, bem como nos materiais aglomerantes (AMORIM, 2000).

Com relação ao cimento Portland, a área específica é umas das propriedades determinantes na velocidade das reações de hidratação, devendo ser avaliada no estudo do fenômeno reológico. Para a avaliação da área específica dos materiais utilizados nesta pesquisa, foram efetuados ensaios de finura Blaine, BET e curva granulométrica do cimento por difração a laser.

3. REOLOGIA

3.1. CONCEITUAÇÃO

Reologia é a ciência que compreende o *estudo da deformação e fluidez da matéria* (HACKLEY e FERRARIS, 2001). O termo reologia foi criado por E. C. Bingham, em 1929, originado da palavra grega “rhein” que significa escorrer.

No estudo da deformação e o escoamento da matéria, sendo o termo escoamento avaliado pelas relações entre tensão, deformação, taxa de deformação e tempo (BANFILL, 2003). A reologia estuda o comportamento do escoamento de todos os tipos de materiais, sólidos e líquidos. Contudo, aplica-se principalmente ao estudo dos materiais com propriedades intermediárias entre os “sólidos ideais” e os “líquidos ideais”.

Os campos de aplicação da reologia são variados, englobando o estudo de diferentes materiais como o asfalto, tintas, lubrificantes, plásticos, borrachas e metais em estado líquido, os quais fornecem uma visão das numerosas disciplinas envolvidas. A indústria, em geral, é uma beneficiária direta dos avanços recentes na área da “bioreologia”, reologia de polímeros e reologia de suspensões (BARNES, 1989).

As aplicações dos modelos reológicos na engenharia contribuem para o solucionamento das questões relacionadas aos materiais que não obedecem, ou não apresentam um comportamento elástico linear, em uma determinada circunstância específica.

A relação tensão-deformação-tempo do concreto, no estado endurecido, está sujeita a fenômenos particulares tais como fluência e relaxação, os quais são interpretados como manifestações de um comportamento intermediário entre um corpo sólido e líquido. Em razão deste fato, o concreto endurecido é considerado, de acordo com os modelos reológicos, um material “viscoelástico”.

Atualmente, há uma tendência internacional quanto ao estudo da caracterização reológica de concretos, argamassas, cimentos e adições, e suas aplicações práticas com relação desempenho destes materiais na engenharia.

A descrição do comportamento reológico de um cimento, por exemplo, é importante na adequação do produto às diversas possibilidades de aplicação, fornecendo também um retroalimentação para sua produção e controle.

É uma disciplina de difícil compreensão por distanciar-se da intuição comum, envolvendo equações e modelos matemáticos complexos, conjugando a avaliação das características físico-químicas dos materiais em estudo.

3.2. PERSPECTIVA HISTÓRICA

A contextualização histórica da reologia é de grande importância para a compreensão dos conceitos inerentes e fundamentais à disciplina. Uma síntese dos fatos históricos é apresentada a seguir, com a introdução de dois marcos relevantes para a ciência dos materiais e para o nascimento ulterior da reologia como ciência.

Em 1678, Robert Hooke desenvolveu a “Teoria da Elasticidade”. Neste trabalho Hooke define um corpo material de características peculiares denominado de “sólido ideal”. Também denominado de “corpo elástico” ou “sólido hookeano”, este material quando submetido a uma força sofre uma deformação proporcional à força ou tensão aplicada. Esta relação linear é definida matematicamente pela equação:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (3.1.)$$

Na **Equação 3.1.**, E é uma constante do material denominada de *Módulo de Elasticidade* e ε é a deformação específica adimensional do material. A representação desses materiais, originalmente proposta por Robert Hooke, assemelha-se ao modelo de uma mola mecânica, cuja extensão é proporcional à força aplicada, segundo a própria constante da mola definida como k .

$$F = k \cdot x \quad (3.2.)$$

Por outro lado, em 1687 Isaac Newton publicou o “Principia”, onde então aparece o conceito de um corpo material denominado de “líquido ideal”. Tal material, também denominado de “fluido newtoniano”, apresenta uma relação constante de proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento aplicada e a taxa de deformação ao cisalhamento do fluido.

Esta relação linear é mais bem compreendida introduzindo-se o conceito de viscosidade. Todos os fluidos reais apresentam a característica, quando submetidos a uma força qualquer, de oferecer resistência à sua mudança de forma.

Essa “falta de fluidez” ou resistência ao escoamento é denominada viscosidade e traçando-se um paralelo entre os corpos sólidos e líquidos, pode-se comparar esta propriedade à elasticidade ou, módulo de elasticidade dos sólidos.

3.3. VISCOSIDADE

A definição do coeficiente de viscosidade é apresentada, usualmente, supondo-se o escoamento de um fluido entre duas placas planas paralelas, ocasionado pelo deslocamento de uma delas relativa em relação à outra (VIEIRA, 1971). Aplicando-se uma força constante em uma das placas, inicia-se um movimento, onde as lâminas paralelas entre as placas deslocam-se entre si à velocidade constante até que a força seja removida (MONTE, 2003).

Neste esquema teremos um fluxo laminar confinado entre as duas placas, movendo-se em resposta a uma tensão de cisalhamento provocada pelo deslocamento relativo das placas e produzindo um gradiente de velocidade. Este gradiente de velocidade é denominado de taxa de cisalhamento e equivale à taxa de incremento da deformação por cisalhamento.

Nestas condições a tensão de cisalhamento é expressa pela equação:

$$\tau = F / A \quad (3.3.)$$

Onde F é a força e A , a área de superfície de contato. Pode-se então definir a tensão de cisalhamento como sendo a tensão necessária para romper o atrito interno entre as “lâminas” do fluido, a uma determinada taxa de deformação por cisalhamento (MONTE, 2003).

A taxa de deformação no cisalhamento, comumente denominada de taxa de cisalhamento, é definida matematicamente através da equação:

$$\gamma' = (dv / dx) \quad (3.4.)$$

Observando-se a Equação 3.4. pode-se inferir que a taxa de cisalhamento é expressa pela derivada da velocidade (v), com relação à derivada da distância (x), entre as laminas paralelas de um fluxo. Ou seja, a derivação da velocidade na direção ortogonal ao perfil de deslocamentos representa o gradiente de velocidade do fluido.

Para um fluido Newtoniano, a constante de proporcionalidade entre τ e γ' é o coeficiente de viscosidade, definido pela razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação por cisalhamento:

$$\eta = \tau / \gamma' \quad (3.5.)$$

Onde τ é a tensão de cisalhamento, em (Pa,) e γ' é a taxa de cisalhamento em (s^{-1}). A letra grega η representa a viscosidade plástica, em (Pa.s).

Barnes et al (1989) qualifica a viscosidade como sinônimo de “atrito interno” e pondera que o seu valor é representativo da “resistência a fluidez” de um fluido. A força por unidade de área, ou tensão de cisalhamento (τ), necessária pra produzir o escoamento do fluido é proporcional ao gradiente de velocidade, ou taxa de cisalhamento (γ'). Em suas próprias palavras: “*se você dobra a força, você dobra o gradiente de velocidade*”.

A viscosidade η é uma função da natureza do fluido, da temperatura e da pressão. É também função da taxa de cisalhamento, ou seja, a viscosidade é influenciada pela intensidade da tensão de cisalhamento.

3.4. FLUIDOS NEWTONIANOS

Os fluidos newtonianos como a água e a glicerina, nas condições usuais de escoamento nas aplicações práticas da engenharia, podem ser considerados como apresentando viscosidade independente da taxa de cisalhamento (VIEIRA, 1971).

Em outras palavras, para um fluido newtoniano, a viscosidade é constante e não é influenciada pela intensidade da tensão de cisalhamento, razão pela qual pode ser descrita por um único valor característico.

No caso de um fluido newtoniano, o escoamento persiste enquanto a tensão for aplicada. Por outro lado, para um sólido hookeano, uma tensão de cisalhamento aplicada resulta em uma instantânea deformação. Adquirido o estado deformado, não há incremento de movimento, mas a deformação persiste ao longo do tempo em que a tensão é aplicada (BARNES et al, 1989).

A viscosidade é uma propriedade fundamental que descreve o escoamento dentro do comportamento dos materiais Newtonianos. O comportamento Newtoniano é o mais simples possível para um fluido, entretanto, muitos fluidos não se comportam desse modo, inclusive as suspensões como, por exemplo, as pastas de cimento.

3.5. FLUIDOS NÃO-NEWTONIANOS

Segundo Barnes et al (1989), as propriedades dos materiais, como o módulo de elasticidade e a viscosidade podem mudar de acordo com a “intensidade” da tensão aplicada. Estas mudanças podem ocorrer instantaneamente ou ao longo do tempo, e podem representar um aumento ou uma diminuição relativa ao parâmetro em estudo do material.

De modo geral, os fluidos não-newtonianos podem ser classificados em três grandes grupos. O primeiro grupo engloba os fluidos em que a taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ é função somente da tensão de cisalhamento τ . O segundo grupo engloba os fluidos em que a relação entre τ e $\dot{\gamma}$ depende somente da história prévia do escoamento. O terceiro grupo engloba os fluidos que apresentam características simultâneas de fluidos newtonianos e de sólidos elásticos (VIEIRA, 1971).

Em outras palavras os fluidos não-newtonianos podem ser divididos em:

- 1º. Fluidos não dependentes do tempo;
- 2º. Fluidos dependentes do tempo;
- 3º. Fluidos viscoelásticos.

Os fluidos do primeiro grupo apresentam uma “viscosidade aparente”, também denominada de “viscosidade relativa”, com significado análogo ao da viscosidade propriamente dita, sob o ponto de vista do seu comportamento nos escoamentos. Por esta razão, é possível um tratamento geral para os fluidos newtonianos e para os fluidos não-newtonianos do primeiro grupo (VIEIRA, 1971).

Como a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento não é linear, o tipo desta relação é utilizado para classificar e descrever os tipos de fluidos não-newtonianos. Neste caso utilizam-se as curvas de viscosidade para descrever o comportamento reológico do material em estudo. As suspensões em geral são fluidos não-newtonianos, como por exemplo, a pasta de cimento (RAGO, 1999).

Para os comportamentos mais complexos, onde a taxa de cisalhamento não é linearmente proporcional à tensão de cisalhamento aplicada, diferentes relações podem ser observadas. Neste caso, são necessários dois parâmetros para descrever o comportamento do fluido: a tensão de escoamento e a viscosidade plástica.

O modelo de Bingham é o mais aplicado para determinar as propriedades reológicas do concreto e da pasta de cimento no estado fresco.

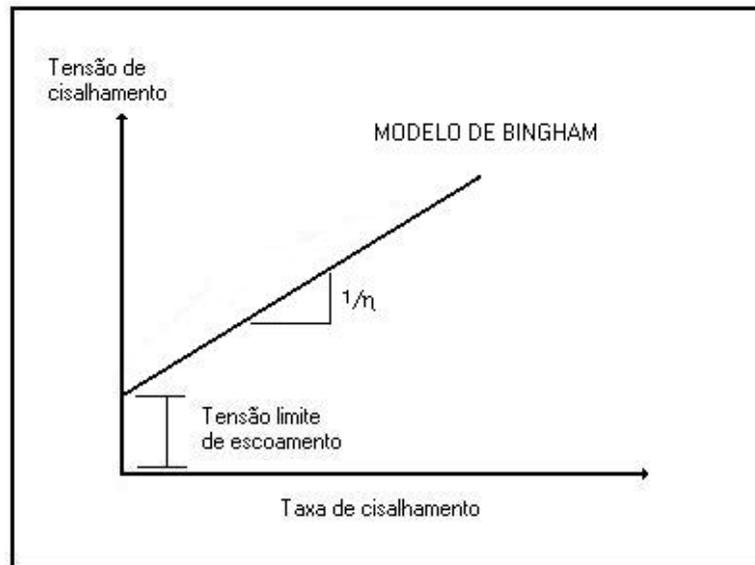


Figura 3.1. Curva característica para um fluido Binghamiano

Quando uma suspensão é cisalhada, as aglomerações existentes vão sendo gradualmente quebradas e a taxa em que ocorrem estas mudanças estruturais depende da taxa de cisalhamento e do tempo que o material está em cisalhamento. Na pasta, pode-se obter a mesma correspondência sendo que as partículas sólidas, neste caso, são os grãos de cimento.

Para determinar esses parâmetros são usados reômetros ou viscosímetros. O reômetro aplica uma tensão de cisalhamento no sistema e uma deformação pode aparecer, desde que a tensão seja suficiente para romper a fricção entre as partículas.

A tabela a 3.1. apresenta uma classificação resumida dos materiais quanto a reologia e cita alguns exemplos de materiais conhecidos:

Tabela 3.1. Classificação dos materiais quanto a reologia.

REOLOGIA			
SÓLIDOS ELÁSTICOS	SÓLIDOS VISCOELÁSTICOS	FLUIDOS NÃO-NEWTONIANOS	FLUIDOS NEWTONIANOS
aço estrutural	Concreto endurecido	Pasta de cimento	água

3.6. VISCOELASTICIDADE

A palavra “viscoelasticidade” significa a existência simultânea de propriedades viscosas e elásticas em um material. Segundo Barnes et al (1989), é razoável assumir que todos os materiais reais são viscoelásticos, ou seja, coexiste o caráter viscoso e elástico.

O conceito de viscoelasticidade pode ser mais facilmente entendido fazendo-se uma analogia com os materiais poliméricos. Um polímero amorfo pode se comportar como um vidro a baixas temperaturas, como um sólido com as características de uma borracha a temperaturas intermediárias e como um líquido viscoso à medida que a temperatura é aumentada (CALLISTER JR, 2000).

Para deformações relativamente pequenas, o comportamento mecânico do polímero amorfo a temperaturas baixas pode ser elástico, obedecendo à lei de Hooke, Equação 3.1; e nas temperaturas mais altas, prevalece o comportamento viscoso, tal qual o de um líquido. Por outro lado, em temperaturas intermediárias, exibe características mecânicas que são uma combinação desses dois extremos (assemelha-se a uma borracha). Tal condição é conhecida por viscoelasticidade (CALLISTER JR, 2000).

3.1. MÉTODOS PARA AVALIAÇÃO DA REOLOGIA

A pasta de cimento é um sistema heterogêneo polifásico, do tipo sólido-líquido, constituído por grãos de cimento anidro e partículas de produtos de hidratação. Em razão das dimensões reduzidas das partículas presentes no sistema é considerada como um tipo de suspensão.

O método de ensaio ideal para a avaliação do comportamento reológico de uma suspensão é ensaio através de reômetros. Entretanto, também podem ser conseguidas boas correlações a partir do uso de viscosímetros.

Nesta pesquisa, também se optou pela utilização do ensaio do mini-abatimento. Este ensaio não é específico para a avaliação da reologia, porém é um método de ensaio simples e bastante disseminado nas pesquisas com pastas de cimento.

3.1.1. VISCOSÍMETRO ROTATIVO

Através do viscosímetro rotativo determina-se o torque necessário para mover uma haste imersa no material estudado, valor este também relacionável a tensão de cisalhamento. A Figura 3.2. apresenta o viscosímetro rotativo utilizado nos ensaios de reologia. Este aparelho é composto basicamente de um motor sincronizado, engrenagens de transmissão e uma mola calibrada de cobre-berílio. Uma extremidade da mola está ligada ao eixo de rotação e a outra ao mostrador.



Figura 3.2. Viscosímetro rotativo Brookfield modelo LVT

Quando um torque é aplicado à haste, a mola sofre uma deflexão, lida no mostrador através de um ponteiro, indicando em porcentagem de escala o valor do torque obtido. Esta leitura é convertida em valores de viscosidade conforme a calibração do conjunto mola-velocidade de rotação da haste.

Para uma dada velocidade, a resistência ao fluxo, indicada pelo grau de deflexão da mola, é proporcional à velocidade de rotação da haste e está relacionada ao seu tamanho e geometria. O aparelho utilizado é um viscosímetro rotativo modelo Brookfield, constituído de diferentes hastes e oito velocidades de rotação. As medidas feitas usando a mesma haste e diferentes velocidades representam o desenvolvimento do comportamento reológico do material.

3.1.2. ESPALHAMENTO PELO ABATIMENTO DO MINI-TRONCO DE CONE

Também chamado de mini-slump ou ensaio de Kantro, este teste desenvolvido inicialmente para a utilização de superplastificantes é indicado para estudos sobre a compatibilidade dos sistemas cimento-aditivo.

No caso da avaliação de pastas de cimento é possível obterem-se correlações entre a viscosidade e o espalhamento da mesma através do ensaio de abatimento do mini-tronco de cone. A medida de espalhamento consiste em determinar o diâmetro atingido por uma pasta que preenche um molde tronco-cônico e, quando este é retirado, tende a se espalhar.

A curva abatimento-tempo depende da tensão de escoamento e da viscosidade. Visto que o abatimento total é função da tensão limite de escoamento, pode-se assumir que o fator tempo é provavelmente controlado pela viscosidade.

4. MATERIAIS

4.1. SELEÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram os cimentos CPP-Classe G, CPV-ARI PLUS e CPB-40. Também foi utilizada uma escória de alto forno de procedência conhecida, comumente empregada como adição ao concreto pré-misturado e doravante denominada simplesmente como Escória.

Segundo os objetivos anteriormente propostos dois parâmetros básicos foram definidos como critérios de seleção dos cimentos:

- 1º. *A obtenção de cimentos com diferentes teores de C_3A em sua composição final.*
- 2º. *A obtenção de cimentos com o mínimo possível de adições ao clínquer presentes.*

Estes parâmetros objetivaram a obtenção de uma matriz simplificada da composição química dos compostos do cimento, de modo a isolar o máximo possível a variável C_3A das demais variáveis responsáveis pelo desenvolvimento da hidratação.

A Tabela 4.1. descreve os cimentos utilizados e os valores permissíveis de adições segundo as respectivas normas ABNT.

Tabela 4.1. Materiais selecionados e teor de adições.

Material	Norma brasileira	Clínquer e gesso (%)	Teor de adições presentes (%)**
Escória	-	0	-
CPP-Classe G	NBR 9831	100	< 1
CPV-ARI PLUS	NBR 5733	95-100	< 1
CPB-40	NBR 12989	75-100	5

* Dados fornecidos pelo fabricante, baseado em cálculos estequiométricos.

** Dados fornecidos pelo fabricante.

Os teores de adições presentes nos cimentos selecionados indicaram que a segunda condição foi alcançada. Os valores inferiores a 1% obtidos para o cimento para os cimentos CPP-Classe G e CPV-ARI PLUS são considerados impurezas presentes no material devido aos processos de fabricação e estocagem.

Com relação ao cimento CPB-40, considera-se que a adição de 5% de material carbonático não influirá significativamente no desenvolvimento da hidratação, pois a princípio interfere muito pouco na proporção de C_3A presente deste cimento.

4.2. CIMENTOS

A seguir são descritos os cimentos utilizados e as suas características relevantes para a pesquisa. A características físico-químicas dos materiais fornecidas pelos fabricantes estão detalhadas no Anexo – A.

4.2.1. CPPG-Classe G

O Cimento Portland para Poços Petrolíferos Classe G constitui um cimento de aplicação bastante específica, qual seja a cimentação de poços petrolíferos. A utilização do CPP-Classe G deve-se ao seu baixo teor de C_3A e a inexistência de adições. Segundo Kattar e Almeida (1997), no cimento para poços petrolíferos não se observam outros componentes além de clínquer e do gesso para retardar o tempo de pega.

O cimento para poços petrolíferos (CPP) é regulamentado pela *NBR 9831 – Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos – Especificação* e pela *NBR 9830 – Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos – Determinação das propriedades reológicas – Método de Ensaio*.

A denominação “Classe G” deve-se ao enquadramento na norma americana API 10-A (American Petroleum Institute – Specification 10-A), a qual especifica a utilização desta classe de CPP para a cimentação de poços petrolíferos e de gás, com profundidades até 2440 m.

Considerando sua aplicação específica, este tipo de cimento diferencia-se dos padrões normais de um cimento Portland destinado à construção civil. É um cimento de consumo pouco expressivo na demanda geral de cimentos Portland, sendo a empresa Petrobrás seu principal consumidor em âmbito nacional.

O CPP é utilizado apenas na produção de pastas de cimento (no campo denomina-se calda de cimento), com características adequadas para garantir as propriedades reológicas necessárias às condições de pressão e temperatura elevadas, presentes em grandes profundidades, durante o processo de cimentação das paredes internas dos poços petrolíferos (KATTAR e ALMEIDA, 1997).

A norma NBR 9831 prescreve os métodos para a determinação das propriedades reológicas destinadas à cimentação de poços petrolíferos, como viscosidade plástica, limite de escoamento, gel inicial, gel final e consistências a 1 e 5 minutos. Estas propriedades são determinadas através de ensaio com um viscosímetro rotativo, similar ao utilizado no presente trabalho.

4.2.2. CPB-40

O Cimento Portland Branco é um tipo de cimento especialmente produzido para aplicações arquitetônicas em concreto aparente, pré-fabricados, ou qualquer aplicação onde a estética é um fator determinante no aspecto final do concreto. A justificativa para a utilização deste cimento é seu alto teor de C_3A .

No Brasil o CPB é regulamentado pela norma *NBR 12989 – Cimento Portland branco – Especificação*, sendo classificado em dois subtipos: estrutural e não estrutural. O CPB-40 é um cimento do tipo estrutural, fato este que contribui para o seu baixo teor de adição de material carbonático.

Segundo Kattar (1997), a cor branca do cimento é conseguida através da utilização de matérias-primas com baixos teores de óxidos de ferro e manganês e, por condições especiais durante o processo de fabricação, especialmente com relação aos processos de resfriamento e moagem do clínquer.

4.2.3. CPV-ARI PLUS

O cimento Portland de alta resistência inicial, ou cimento Portland tipo CPV-ARI, é um cimento com a capacidade de desenvolver altas resistências mecânicas nas primeiras idades. É na realidade um tipo particular (especial para obtenção de resistências iniciais) do cimento comum, ou CPI, o qual é normalizado como um cimento sem adições (KATTAR, 1997). O CPV-ARI é especificado com um teor máximo permitido de 5% de adição de material carbonático.

O desenvolvimento da alta resistência inicial é conseguido através da otimização da composição do clínquer e, posteriormente, pelo aumento da finura de moagem do cimento, de modo que, ao reagir com a água, o mesmo adquira elevadas resistências, com maior velocidade.

O cimento Portland de alta resistência Inicial **CPV-ARI PLUS** é um tipo especial de CPV-ARI desenvolvido para a obtenção de resistências iniciais superiores as prescritas na norma *NBR 5733 – Cimento Portland de alta resistência inicial – Especificação*. Possui como característica especial a inexistência de adições, razão determinante na escolha deste cimento, assim como devido ao seu alto teor de C_3A (em torno de 7%).

O CPV-ARI é empregado em obras que necessitem de rapidez de desforma ou resistências mecânicas iniciais elevadas, sendo comumente utilizado no setor de pré-fabricados, concreto protendido, construção de edifícios, obras de arte e pisos industriais.

4.2.4. ÁREA ESPECÍFICA DOS CIMENTOS

A análise comparativa das áreas específicas Blaine dos cimentos CPV-ARI PLUS e CPB-40, fornecidas pelos fabricantes e descritas na Tabela 4.2., permite inferir uma variação em torno de 1000 cm²/g. Devido à importância desta propriedade no desenvolvimento da taxa de hidratação e conseqüentemente no comportamento reológico das pastas, esta desigualdade indica a necessidade de aumentar-se a área específica do CPB-40, de modo a minimizar o efeito desta variável nos ensaios de reologia.

Tabela 4.2. Resumo dos diferentes cimentos utilizados na pesquisa.

Cimentos	Área específica Blaine (cm ² /g)	Teor de C ₃ A (%)
CPP-Classe G	não fornecido	2,3
CPV-ARI PLUS	4642	7,1
CPB-40	3782	9,0

A área específica Blaine do cimento CPP-Classe G não foi fornecida, entretanto através dos ensaios de caracterização, averiguou-se também a necessidade de moagem para equalizar esta propriedade com o cimento CPV-ARI PLUS. A descrição das operações de moagem encontra-se no Capítulo 5, referente ao programa experimental.

Os teores de C₃A fornecidos pelos fabricantes são valores baseados em cálculos estequiométricos a partir da análise dos óxidos do clínquer e, portanto consideram a composição potencial dos compostos do cimento.

A determinação quantitativa das fases de um clínquer pode ser obtida através de dois métodos distintos, a contagem de pontos através de microscopia ótica e a análise quantitativa por difração de raios – X. Este último também pode ser utilizada em cimentos, entretanto aplicação deste método apresenta alguns problemas característicos (TAYLOR, 1997).

O método de análise quantitativa por difração raios – X seria o adequado para a comparação dos teores dos compostos dos cimentos descritos, porém é um ensaio de difícil acesso. Tendo em vista, a impossibilidade de averiguar-se os teores de C_3A nos materiais de pesquisa, as considerações efetuadas no programa experimental, análise dos resultados e conclusões, baseiam-se nos teores fornecidos pelos fabricantes.

4.3. ESCÓRIA

A escória granulada de alto-forno é o subproduto da fabricação do ferro gusa nos alto-fornos. Resulta da combinação dos minerais de ganga do minério de ferro, das cinzas do coque e da cal utilizada como fundente. É constituída em sua maior parte de aluminossilicatos de cálcio sob a forma vítrea, ocorrendo, secundariamente, sulfetos de cálcio e manganês, e óxidos de ferro e manganês (BATTAGIN, 1988).

A escória de alto-forno finamente moída é considerada um material cimentício, pois apresenta potencial hidráulico. Entretanto, esta reação é considerada relativamente lenta e sem aplicações práticas na construção civil. Porém, adicionada ao cimento, ou a cal, apresenta propriedades cimentantes similares ao próprio cimento Portland.

A hidratação da escória ocorre através de dois mecanismos distintos. Por ativação, quando são utilizados ativadores químicos, como o silicato de sódio (processo menos usual) e por combinação com o hidróxido de cálcio liberado na hidratação do clínquer.

A reação da escória com o $Ca(OH)_2$ resultante do processo de hidratação do cimento Portland é esquematicamente descrita a seguir:



Face as suas propriedades hidráulicas, este subproduto das indústrias siderúrgicas é largamente empregado como adição ao clínquer na produção de cimentos como o CP II-E (Cimento Portland composto tipo E) e CP III (Cimento Portland de alto-forno). A escória de alto-forno também pode ser utilizada como adição ao concreto, durante as operações de mistura e produção do mesmo.

A principais razões para adição de escória ao cimento Portland, ou ao concreto são mencionadas a seguir:

- diminuição dos custos de produção do cimento e/ou concreto;
- modificação das propriedades do cimento Portland ocasionando vantagens sobre o cimento comum, tais como baixo calor de hidratação, inibição da reação álcali-agregado, baixa permeabilidade;
- diminuição do consumo de energia específico para fabricação do cimento, com conseqüente diminuição de custos de produção;
- aspecto ecológico, com a destinação apropriada dos resíduos siderúrgicos;
- fator estratégico, devido à preservação das jazidas de calcário.

4.4. CPV-ARI PLUS COMPOSTO COM ESCÓRIA

A composição da escória como adição ao cimento CPV-ARI PLUS originou-se do questionamento da seguinte premissa:

Como obter cimentos comerciais utilizados no mercado de construção civil nacional, com diferentes teores C_3A , sem variações significativas nos demais compostos presentes nos cimentos?

Naturalmente existem no mercado cimentos com variados teores de C_3A , porém a utilização destes cimentos não permitiria isolar as variáveis desejadas na matriz de variáveis características dos materiais pesquisados. Este fato é mais bem compreendido quando se analisa o próprio conceito de um cimento, sob o ponto de vista de fabricação e desempenho.

Em síntese, um cimento é uma mistura de matérias primas peculiares de procedências determinadas, dosadas e processadas de tal forma a obter-se um material cimentante apropriado para determinados fins específicos.

Desta forma, uma opção prática para realização desta pesquisa foi a composição de um cimento determinado, com alto teor de C_3A e sem adições presentes, com uma escória de procedência conhecida. A vantagem desta metodologia reside no fato de obter-se cimentos compostos, procedentes do mesmo clínquer e da mesma escória, os quais também apresentam distribuição granulométrica e área específica, semelhantes.

Através da adição de escória foi possível obter-se teores de C_3A satisfatórios para o estudo. A idéia da composição pode ser resumida em “diluir-se” a quantidade de alumina do CPV-ARI PLUS com a adição da Escória.

As modificações que a composição de cimento com escória introduzem no fenômeno de hidratação são descritas pela literatura em geral e prática de campo, como uma redução da velocidade das reações de hidratação. Normalmente, quando se compara um cimento e, o mesmo composto com escória, observam-se aumentos nos tempos de início e fim de pega e diminuições nas resistências iniciais, para o cimento composto.

Efetuu-se a composição da Escória ao CPV-ARI PLUS, nos teores de 0%, 34% e 70 % em massa, obtendo-se então, três tipos de cimentos distintos:

- CPV-ARI, para o teor de adição de **0 % de Escória**;
- CP II-E, para o teor de adição de **34 % de Escória**;
- CP III, para o teor de adição de **70 % de Escória**.

Os cimentos então compostos são similares aos fornecidos no mercado. A diferença provável deve-se a distribuição granulométrica dos cimentos compostos, consequência do processo de moagem da escória, realizado em moinho de bolas de laboratório. Este tipo de moagem, em circuito aberto, pode introduzir modificações consideráveis na curva granulométrica do material durante o processo de moagem e, conseqüentemente na hidraulicidade da escória.

A Tabela 4.3. apresenta a descrição das composições entre o CPV-ARI PLUS e a Escória, bem como os teores de C_3A resultantes.

Tabela 4.3. Descrição dos cimentos compostos e teores de C_3A resultantes.

Materiais	Teor de cimento (%)	Teor de escória em massa (%)	Teor de C_3A (%)	Tipo de cimento composto
Escória	-	100	0	-
CPV-ARI PLUS	30	70	2,1	CP III
	66	34	4,7	CP II-E
	100	0	7,1	CPV-ARI

4.5. ADITIVOS

A ASTM C 125/92 define o aditivo como “um material, além da água, agregados, cimentos hidráulicos e fibras, empregado como um constituinte do concreto ou argamassa e adicionado na betoneira imediatamente antes ou durante a mistura”.

No Brasil, o termo aditivo é usado comumente para expressar substâncias químicas adicionadas ao concreto, argamassa ou pasta de cimento, até um limite máximo em torno de 5%, geralmente dosado em volume sobre a massa de cimento ou aglomerante.

A utilização de aditivos no mercado nacional é bastante difundida no setor das concreteiras e em obras de maior acuidade técnica. Do total de aditivos consumidos no mercado nacional é expressiva a participação de três tipos: plastificantes, polifuncionais e superplastificantes.

Os aditivos polifuncionais são basicamente aditivos plastificantes, ou combinações dos mesmos, desenvolvidos com a capacidade de serem utilizados em maiores dosagens, sem provocarem alterações significativas nos tempos de pega e resistências iniciais do concreto.

Tendo em vista a ampla utilização de aditivos no que concerne à produção de concretos, argamassas e pastas de cimento, as suas influências devem ser avaliadas nas pesquisa da área. Este fato foi determinante no uso de aditivos neste trabalho.

A literatura internacional sobre a influência de aditivos químicos, principalmente superplastificantes, na reologia de materiais cimentícios é variada. É opinião corrente entre os pesquisadores que, dentre os quatro compostos principais do cimento Portland, o C_3A é o que primeiramente reage com os aditivos, adsorvendo em sua superfície as moléculas e íons constituintes dos aditivos.

Aid et al (2002), em pesquisas com superplastificantes a base de polinaftaleno sulfonato, relata que em pastas de cimento o retardamento é fortemente influenciado pelo teor de C_3A . Com relação as pastas de cimento, a área específica e o teor de C_3A governam a fluidez inicial e o comportamento reológico, o que é acentuado quando se utilizam aditivos químicos.

Os aditivos utilizados nesta pesquisa são do superplastificantes. A norma brasileira referente a aditivos é a *EB-1763/93 – Aditivos para concreto de cimento Portland – Especificação*, onde são encontradas definições, requisitos de desempenho e condições de aceitação e rejeição.

Os aditivos superplastificantes são denominados aditivos redutores de água de alta eficiência, permitindo a redução de até 30% da água de amassamento do concreto. Os aditivos superplastificantes têm em sua composição principal, polímeros sintetizados que não apresentam o efeito secundário de retardamento, razão pela qual, podem ser adicionados ao concreto em dosagens maiores entre 1 a 3 % sobre a massa de cimento.

Os superplastificantes mais utilizados são a base de condensados de formaldeídos de melamina sulfonada, formaldeído de naftaleno sulfonato e lignossulfonatos isentos de açúcares. Existe a tendência crescente da utilização dos superplastificantes a base de policarboxilatos, os quais permitem a obtenção de baixas relações água/cimento e altas resistências iniciais e finais.

Sinteticamente, o mecanismo de atuação dos superplastificantes pode ser descrito como o efeito de dispersão das partículas de cimento, evitando a sua tendência a floculação e aumentando a fluidez do sistema água-cimento.

Segundo METHA e MONTEIRO (1994), os superplastificantes atuam no sentido de carregar as partículas de cimento equidirecionalmente causando a sua repulsão. As forças de atração existentes entre as partículas de cimento floculadas seriam neutralizadas pela adsorção dos polímeros aniônicos carregados negativamente, como os naftalenos e melaminas, devido à presença de grupos SO_3 na superfície das partículas de cimento.

Os principais componentes ativos dos superplastificantes são agentes tensoativos, os quais concentram-se na interface água-cimento, alterando as forças de natureza físico-química que atuam nessa interface. As substâncias são adsorvidas pelas partículas, tornando estável a sua dispersão.

Essas cargas dão origem a formação, em volta de cada partícula de cimento, de um revestimento de moléculas orientadas de água, o qual impede que as partículas se aproximem muito entre si. As partículas passam a ter uma maior mobilidade e a água, sem a influência restritiva do sistema floculado, fica disponível para lubrificar a mistura, elevando a fluidez do sistema.

Um dos efeitos da dispersão no sistema água-cimento é a exposição de uma maior área superficial das partículas de cimento em contato com a água, de modo que a hidratação se processa a velocidades maiores nos primeiros estágios.

A Tabela 4.4. apresenta as características físico-químicas dos aditivos utilizados na pesquisa.

Tabela 4.4. Características dos aditivos utilizados na pesquisa.

Aditivos	Teor de sólidos (%)*	Massa específica (g/cm³ à 25oC) *	pH*	Composição*
Superplastificante	38,0 ± 2,0	1,20 ± 0,02	8 ± 1	Nafataleno sulfonato formaldeído
	34,3 ± 1,7	1,10 ± 0,02	7,5 ± 1	Policarboxílate

* Dados fornecidos pelo fabricante.

5. PROGRAMA EXPERIMENTAL

5.1. SÍNTESE DO PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental consiste no detalhamento da metodologia de pesquisa, das operações de preparação e caracterização das materiais selecionados. Também estão descritos os ensaios propostos e os procedimentos utilizados para a realização dos mesmos, incluindo os ensaios exploratórios.

Coletados os materiais adequados aos critérios da pesquisa, foram realizados ensaios preliminares para a caracterização dos materiais com relação à sua área específica Blaine. Todos os ensaios de área específica Blaine foram realizados com o equipamento BlaineStar, o qual, foi definido como parâmetro de controle da área específica dos materiais.

Também foram realizados ensaios de caracterização físico-mêcnica dos cimentos estudados, porém os resultados obtidos apresentaram valores inconsistentes com os resultados de área específica (antes e depois da moagem) e com os valores fornecidos pelos fabricantes. Não obstante os ensaios terem sido realizados em um laboratório qualificado, o autor considera que sucederam um ou mais erros (execução dos ensaios, troca das amostras ou contaminação das amostras).

O objetivo dos mesmos era contribuir para a análise dos ensaios reológicos comparando-se, por exemplo, dados como os tempos de início e fim de pega, de um determinado cimento, antes e depois da moagem. Face ao exposto anteriormente, as considerações realizadas nos capítulos seguintes baseiam-se nos dados fornecidos pelos fabricantes.

Os valores representados na Tabela 5.1. demonstram que os materiais apresentam diferenças significativas quanto à área específica Blaine. O valor máximo igual a 4510 cm²/g foi obtido para o CPV-ARI PLUS, sendo então, definido este cimento como referência para os demais materiais.

Tabela 5.1. Resultados preliminares dos ensaios de área específica Blaine dos materiais.

Materiais	Finura Blaine (cm²/g)	Diferença em relação ao cimento de referência (%)
Escória	3700	17,8
CPP-Classe G	3225	28,3
CPV-ARI PLUS	4510	-
CPB-40	3315	26,3

As diferenças de área específica Blaine entre os materiais demonstram a necessidade de elevar-se os valores deste parâmetro nos cimentos CPP-Classe G, CPB-40 e Escória, em relação ao valor descrito para o CPV-ARI PLUS; de maneira que esta característica não interfira no desenvolvimento da velocidade de hidratação e conseqüentemente nos ensaios de reologia.

O procedimento para elevar a finura de um material pulverulento, como o cimento ou escória, é a moagem através de moinhos de bola ou disco. As operações de moagem das amostras estão descritas a seguir.

5.1.1. DESCRIÇÃO DAS OPERAÇÕES DE MOAGEM

Amostras de cimento e escória coletadas foram pesadas e fracionadas para as operações de moagem. A moagem foi realizada em um moinho de bolas de laboratório com capacidade para aproximadamente 10 Kg de material por “partida”.

O procedimento de moagem é realizado através do método de tentativas. Coloca-se o material no moinho e inicia-se a moagem por determinado tempo. Em seguida, o material moído é submetido ao ensaio de área específica Blaine para avaliar a eficiência do processo.

Após o término de cada partida, foi realizada a homogeneização conjunta das partidas anteriores com a última. A avaliação da cominuição das partículas do material foi realizada antes e depois de cada homogeneização, para garantir a validade das comparações, maximizando o processo e minimizando as variações no resultado final.

As diferenças de área específica Blaine entre as partidas de um mesmo material foram compensadas através das operações de homogeneização e controle (diminuição ou aumento) do tempo de moagem.

As operações de moagem consistiram das seguintes etapas:

1. secagem do material em estufa a 110 °C até constância de massa;
2. limpeza do moinho com areia de quartzo (moagem por 103 minutos);
3. carregamento do moinho com o material;
4. moagem do material pelo tempo definido;
5. coleta de amostra do material moído para ensaio de Blaine;
6. nova moagem do material pelo tempo corrigido;
7. retirada do material;
8. Homogeneização das várias moagens de um mesmo material (40 minutos);
9. ensaio de Blaine com o material homogeneizado;
10. limpeza do moinho para moagem com material diferente.

Foram realizadas diversas etapas de moagens variando-se o tempo de moagem até a obtenção da finura de referência. Após moagem completa de um material foi realizada a homogeneização de todas as partidas, em um homogeneizador do tipo “Y”. Após a homogeneização o material foi novamente ensaiado quanto à finura para obtenção da finura Blaine final da amostra.

Foram realizadas 16 partidas de material, totalizando 60 Kg de Escória, 40 Kg de CPP-Classe G e 40 Kg de CPB-40. A Tabela 5.2. apresenta os resultados de área específica Blaine final e as diferenças em relação ao valor de referência:

Tabela 5.2. Comparação dos resultados dos ensaios de área específica Blaine, antes e depois da moagem.

Materiais	Blaine inicial (cm²/g)	Tempo médio de moagem (min)	Blaine final (cm²/g)	Varição em relação à referência (%)*
Escória	3700	50	4520	0,2
CPP-Classe G	3225	108	4470	0,9
CPB-40	3315	80	4620	2,4
CPV-ARI PLUS	4510*	-	4510*	-

A análise dos resultados de área específica depois da moagem apresenta uma variação máxima de 2,4% em relação ao cimento de referência.

5.1.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Com as amostras de Escória moída foram realizadas as composições anteriormente descritas para a obtenção das amostras de cimento composto com escória.

Posteriormente, todos os materiais foram novamente fracionados, nomeados e embalados em sacos plásticos para a realização dos ensaios de caracterização dos materiais moídos e ensaios de reologia. A Tabela 5.3. apresenta a descrição geral das amostras utilizadas no programa experimental, bem como as nomenclaturas utilizadas em função da sigla do tipo de cimento, presença de escória e teor de C_3A .

Tabela 5.3. Descrição geral das amostras utilizadas no programa experimental.

Material	Denominação da amostra	Teor de escória (%)	Teor de C_3A (%)	Cimento composto
CPP-Classe G	CPPG 02	-	2,3	CPP
CPV-ARI PLUS	CPVE 02	70	2,1	CP III
	CPVE 05	34	4,7	CP II - E
	CPV 07	0	7,1	CP V - ARI
CPB-40	CPB 09	-	9,0	CPB

5.1.3. ENSAIOS REOLÓGICOS

Neste item são detalhados o procedimento de mistura e os ensaios para a avaliação do comportamento reológico das pastas, de acordo com as etapas descritas no item 5.1.

5.1.3.1. PROCEDIMENTO DE MISTURA DAS PASTAS

Objetivando racionalizar o programa experimental e minimizar os erros de ensaio, optou-se por utilizar procedimentos de mistura semelhantes para ambos os diferentes ensaios. Como será comentado no item referente aos ensaios exploratórios, o procedimento de misturas das pastas revelou-se de extrema importância para realização dos ensaios com o viscosímetro e conseqüentemente, para obtenção de resultados consistentes e com o menor desvio possível.

O procedimento de mistura das pastas aqui descrito foi baseado no método utilizado por Monte (2003) e é o resultado das adaptações desenvolvidas nos ensaios exploratórios. A Tabela 5.4. descreve as operações de mistura e preparação das pastas para os ensaios com o viscosímetro Brookfield, com os seus respectivos tempos.

Tabela 5.4. Descrição do procedimento de mistura utilizado nos ensaios com o viscosímetro.

Item	Operações	Observações	Tempo (s)
1	Colocar a água (70%) e depois o cimento na cuba		
2	Ligar o misturador	Velocidade baixa	30
3	Desligar e escarificar a cuba		30
4	Ligar o misturador e cobrir com pano úmido	Velocidade alta	60
5	Desligar e colocar o restante da água (30%) mais o aditivo		20
6	Ligar e cobrir com pano úmido	Velocidade alta	240
7	Preparar o espécime para o ensaio		80
8	Tempo de descanso do espécime		80
Tempo total antes do início do ensaio			9 min

A Tabela 5.5. descreve as operações de mistura e preparação das pastas para os ensaios do método do abatimento do mini-tronco de cone, com os seus respectivos tempos.

Tabela 5.5. Descrição do procedimento de mistura utilizado nos ensaios de abatimento do mini-tronco de cone.

Item	Operações	Observações	Tempo (s)
1	Colocar a água (70%) e depois o cimento na cuba		
2	Ligar o misturador	Velocidade baixa	30
3	Desligar e escarificar a cuba		30
4	Ligar o misturador e cobrir com pano úmido	Velocidade alta	60
5	Desligar e colocar o restante da água (30%) mais o aditivo		20
6	Ligar e cobrir com pano úmido	Velocidade alta	240
7	Preenchimento do mini-tronco de cone		60
8	Tempo de espera para a primeira medida (leitura 0)		60
Tempo total antes do início do ensaio			8,3 min

Ambos os procedimentos de mistura anteriormente descritos foram realizados da mesma maneira para todas as etapas da pesquisa, ou seja, para pastas com e sem aditivo. A Figura 5.2. apresenta o aspecto final das pastas com aditivo após o procedimento de mistura.



Figura 5.2. Aparência da pasta logo após a realização do procedimento de mistura.

5.1.3.2. VISCOSÍMETRO ROTATIVO BROOKFIELD

Os ensaios com o viscosímetro rotativo Brookfield objetivam a determinação da viscosidade das pastas ensaiadas. A norma americana que regulamenta a utilização do viscosímetro Brookfield é a *ASTM D 2196/99 – Standard Test Methods for Rheological Properties of Non-Newtonian Materials by Rotational (Brookfield type) Viscometer*.

Nesta norma estão detalhados os materiais e métodos de ensaios para utilização do aparelho. A ASTM D 2196/99 define três tipos de métodos para a determinação das propriedades reológicas de fluidos não-newtonianos, os Métodos de Teste A, B e C.

O Método de Teste A consiste simplesmente na determinação da viscosidade aparente para uma determinada velocidade constante de rotação da haste do aparelho. Os Métodos de Teste B e C consistem na determinação do fenômeno “shear thinning” e propriedades tixotrópicas. As viscosidades de um material são determinadas para uma série pré-estabelecida de velocidades segundo o tipo do viscosímetro empregado.

O viscosímetro Brookfield utilizado é o modelo LVT, o qual possui oito velocidades diferentes de rotação. Para cada velocidade de rotação são definidos fatores de conversão para transformar as leituras na escala (correspondentes aos torques aplicados na mola de níquel-berílio), em valores de viscosidade em mPa.s. Estes fatores de conversão (Tabela 5.6.) levam em consideração as velocidades aplicadas e as características geométricas das hastes utilizadas.

Tabela 5.6. Fatores de conversão para as hastes do viscosímetro rotacional Brookfield modelo LVT (ASTM, 1999).

Velocidade (rpm)	Fatores de multiplicação (LVT)			
	Haste 1	Haste 2	Haste 3	Haste 4
0,3	200	1000	4000	20000
0,6	100	500	2000	10000
1,5	40	200	800	4000
3	20	100	400	2000
6	10	50	200	1000
12	5	25	100	500
30	2	10	40	200
60	1	5	20	100

O Método de Teste B permite a obtenção de curvas características do comportamento reológico do material segundo as velocidades aplicadas, enquanto que, o Método de Teste A fornece apenas o valor da viscosidade aparente para uma determinada viscosidade. A determinação de viscosidades segundo duas ou mais velocidades, melhor caracteriza um material que não obedece à lei de Newton, do que a medida de uma viscosidade isolada (ASTM D 2196).

O Método de Teste B recomenda a leitura do ponteiro na escala do aparelho após 10 revoluções da haste, para cada velocidade aplicada, resultando em um tempo de ensaio igual a 126 minutos. Rago (1999), utilizou o Método de Teste B, com o mesmo aparelho usado nesta pesquisa e avaliou como melhor opção para ensaios com pasta de cimento a leitura após três revoluções da haste, para cada velocidade.

Como o Método de Teste B consiste nas leituras da série de velocidades ascendentes e descendentes, somando-se os tempos necessários para se completar três revoluções para cada velocidade, obtemos o tempo total de ensaio igual a 38 minutos. Ou seja, este método de ensaio avalia as propriedades reológicas de um material em função do tempo (tixotropia).



Figura 5.3. Detalhe do Método de Teste B após a realização do ensaio.

De acordo com as considerações expostas optou-se por utilizar o Método de Teste B, em razão deste método de ensaio ser o mais indicado para descrever o comportamento reológico de materiais como a pasta de cimento.

Ressalta-se que os métodos de teste da norma ASTM D 2196 são designados para a determinação das propriedades reológicas de materiais como resinas, tintas e revestimentos orgânicos. Estes materiais possuem características bastante diferentes das apresentadas pelas pastas de cimento, ou seja, as considerações mencionadas neste trabalho são adaptações práticas e podem não representar corretamente os objetivos originais previstos nesta norma.

5.1.3.3. ABATIMENTO DO MINI-TRONCO DE CONE

As pesquisas na literatura sobre o ensaio de abatimento do mini-tronco de cone indicaram que o procedimento de ensaio com maior potencial para correlacionar-se à perda de fluidez, em função do tempo, e à avaliação do comportamento reológico de uma pasta é o Relatório 10.053 – Estudo da Perda de Fluidez com o Tempo de Pastas de Cimento Portland com Aditivos Superplastificantes através do Método do Mini-Slump (EPUSP, 1991).

Algumas adaptações foram incluídas no procedimento de mistura e posteriormente no próprio método de ensaio.

A Tabela 5.7. descreve sinteticamente o método utilizado nos ensaios de abatimento do mini-tronco de cone.

Tabela 5.7. Descrição do método utilizado nos ensaios de abatimento do mini-tronco de cone.

Operações	Observações	Tempo
Leitura (0 min)		
Recolhimento da pasta	-	1
Descanso com pano úmido	-	8
Ligar e cobrir com pano úmido	velocidade baixa	1
Ligar e cobrir com pano úmido	velocidade alta	3
Preenchimento do mini-tronco de cone	-	1
Tempo de espera para a leitura	-	1
Leitura (15 min)		
Repetição dos procedimentos anteriores		
Leitura (30 min)		
Repetição dos procedimentos anteriores		
Leitura (45 min)		
Repetição dos procedimentos anteriores		
Leitura (60 min)		

5.1.4. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

Os ensaios mencionados neste item foram realizados com o objetivo auxiliar na caracterização dos materiais e contribuir para a análise dos resultados dos ensaios reológicos

5.1.4.1. ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO – BET

Este método de ensaio fornece a área superficial de um sólido pulverulento através da comparação das pressões resultantes da adsorção física do gás nitrogênio nas superfícies das partículas. É um método bastante utilizado para determinar a área específica de materiais muito finos devido à capacidade do gás nitrogênio penetrar nos microporos das partículas, de tal forma que, os resultados obtidos são bastante representativos da área específica real do material.

De acordo com o que já foi comentado anteriormente, a área específica é uma das principais características que influenciam a taxa de hidratação de um cimento, razão pela qual, o especial interesse em se conhecer esta propriedade nos materiais estudados, comparando-se estes valores com os de área específica Blaine.

5.1.4.2. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL – ADT

Este ensaio foi realizado com o objetivo de caracterizar o desenvolvimento da hidratação do cimento de acordo com a sua composição química. Consiste na elevação gradual da temperatura do material ensaiado e de uma amostra padrão, sendo então, analisadas as diferenças comparativas nas reações (endotérmica e exotérmicas) induzidas.

No planejamento inicial constatou-se que, para caracterizar o desenvolvimento da velocidade de hidratação de um cimento, outros ensaios seriam mais adequados, como por exemplo, o ensaio de calor de hidratação da pasta, através de um calorímetro, ou o método da garrafa de Langavant, realizado em argamassas.

5.1.4.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS – X

A análise por Difração de Raios – X tem caráter qualitativo e baseia-se na identificação das substância (fases cristalinas) presentes em cada amostra. A importância deste ensaio reside na sua capacidade de indicar os compostos mais prováveis presentes nos materiais estudados. A análise é feita a partir dos picos que aparecem nos difratogramas, os quais são característicos para cada substância, sendo possível identificá-las.

As interpretações devem levar em conta a presença de fases cristalinas, representadas por picos de variadas intensidades, e de fases amorfas características para cada tipo de material analisado. Neste trabalho foram realizados ensaios de todos os materiais estudados.

5.2. VARIÁVEIS DE PESQUISA

A seguir estão descritas as variáveis definidas relevantes para o programa experimental e para a análise dos resultados dos ensaios para determinação do comportamento reológico. Inicialmente o programa experimental havia definido parâmetros como relação a/c, teor de aditivo e tipo de aditivo, como variáveis independentes. Modificações na definição e análise das variáveis da pesquisa foram necessárias devido às razões expostas a seguir.

Os testes exploratórios para a adequação dos métodos de ensaio propostos e concomitantemente para a determinação das faixas de viscosidade e fluidez apropriadas aos mesmos demonstraram a inviabilidade de tais considerações. Em primeiro lugar, a grande dificuldade de obterem-se as faixas de viscosidade que permitissem leituras confiáveis. E posteriormente observou-se que as séries de ensaios realizadas de acordo com as premissas originais não apresentaram resultados que permitissem uma análise consistente das mesmas.

Para esclarecer esta questão, cita-se um dos fatos ocorridos nos ensaios exploratórios. Os resultados dos ensaios (mini-abatimento e viscosímetro) com diferentes teores de aditivos superplastificantes (1%, 1,2%, 1,5%, 2% em relação a massa de aglomerante) não diferiram quanto ao comportamento reológico. Aumentando-se os teores, logicamente, diminui-se a viscosidade e aumenta-se a fluidez, entretanto, isto não se traduziu em tendências visíveis na reologia das pastas. Outros aspectos serão comentados nos ensaios exploratórios.

5.2.1. PARÂMETROS FIXADOS

A seguir estão descritos os parâmetros fixados segundo o plano de metodologia de pesquisa:

5.2.1.1. Área específica Blaine

A área específica Blaine dos materiais estudados foi definida em função do cimento de referência CPV-ARI PLUS, em torno $4510 \text{ cm}^2/\text{g}$. Os cimentos CPP-Classe G, CPB-40 e a Escória foram moídos igualar esta propriedade. Os resultados dos ensaios de área específica Blaine posteriores a moagem dos materiais corroboraram esta condição.

5.2.1.2. Procedimento de Mistura e Ensaio

O procedimento foi definido como um conjunto padronizado e uniforme de operações de mistura e ensaio, com relação ao tempo. Este conjunto de operações foi controlado utilizando-se um cronômetro, para minimizar erros e variações aleatórias.

5.2.1.3. Relação água/cimento

A relação a/c é um parâmetro importante para determinar as faixas de viscosidade e fluidez adequadas para a realização dos métodos de ensaio propostos. Embora tenham sido experimentadas diferentes relações relação a/c, os resultados obtidos nos ensaios exploratórios não foram satisfatórios. Em razão deste fato optou-se por fixar a relação a/c em 0,3 para as misturas com aditivos e 0,6 para as misturas sem aditivos.

5.2.1.4. Temperatura e Umidade Ambiente

Os ensaios reológicos foram realizados em temperatura (23 ± 2)°C e umidade (em torno de 70%) constante, em laboratório climatizado. Os materiais foram mantidos neste ambiente por período suficiente para a estabilização da temperatura.

5.2.1.5. Água de Mistura

A água utilizada nas misturas foi água potável fornecida pela SABESP, sendo acondicionada em reservatórios dentro de laboratório para a estabilização da temperatura.

5.2.2. VARIÁVEIS INDEPENDENTES

5.2.2.1. Teor de C₃A (amostras)

O teor de C₃A é variável independente da pesquisa. O tipo e composição dos cimentos estudados determinam o teor de C₃A de uma amostra.

5.2.2.2. Tipo de Aditivo

Foram utilizados dois tipos de aditivos superplastificantes no preparo das pastas.

5.2.3. VARIÁVEIS DEPENDENTES

5.2.3.1. Viscosidade

A viscosidade relativa das pastas é a principal variável dependente. É determinada em ensaio no viscosímetro rotativo Brookfield segundo a norma ASTM D 2196/99.

5.2.3.2. Tensão limite de Escoamento

Variável obtida pela regressão linear das curvas de viscosidade aparente.

5.2.3.3. Espalhamento

É a medida de espalhamento determinada através do ensaio do método do mini-abatimento do tronco de cone.

6. RESULTADOS E ANÁLISES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de área específica por adsorção de nitrogênio (BET), análise térmica diferencial (ATD) e difração de raios – X. Os resultados são avaliados e comentados segundo os objetivos inicialmente propostos.

Em seguida, são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de viscosidade através do viscosímetro rotativo Brookfield e espalhamento pelo método do abatimento do mini-tronco de cone.

6.1. ÁREA ESPECÍFICA - BET

O método BET foi proposto para determinar a área de superfície reativa das partículas dos materiais. O delineamento do plano experimental partiu da premissa que, tendo em vista a precisão metodológica do ensaio BET em relação ao ensaio Blaine, o primeiro forneceria resultados de área específica mais precisos do que o método de Blaine. Propunha-se à correlação entre os resultados dos dois métodos, objetivando a diminuição das limitações inerentes ao ensaio Blaine.

O plano de pesquisa original estabelecia a área específica Blaine apenas como parâmetro de controle da finura dos materiais, antes e depois da moagem. No ensaio Blaine, a área específica é obtida em função da correlação entre o tempo de percolação de um fluido, através de um material pulverulento e a distribuição média do tamanho dos seus grãos.

É o método de permeabilidade padrão de determinação da superfície específica do cimento e, o valor expresso pelo ensaio de Blaine não é uma propriedade fundamental como o peso ou, o volume, é um parâmetro característico do método para um determinado material pulverulento (RAWLE, 1997).

Em razão das explicações anteriores, a área específica fornecida pelo método BET seria considerada como o parâmetro final para avaliar-se as correlações existentes entre esta propriedade de uma amostra e os resultados dos ensaios reológicos do mesmo material. Embora essa linha de raciocínio tenha consistência teórica, não foi possível estabelecer tal correlação na prática, como demonstram os valores dos resultados apresentados a seguir.

Observando-se os resultados dos ensaios de área específica BET apresentados na Tabela 6.1., pode-se inferir que os mesmos apresentaram uma ordem de grandeza superior aos valores obtidos no ensaio do método Blaine.

Tabela 6.1. Resultados dos ensaios de área específica pelo método Blaine e BET.

Materiais	Finura Blaine (cm²/g)	Área específica BET (cm²/g)
Escória	3700	40680
ESC 00**	4520	85435*
CPP Classe G	3225	32930
CPPG 02**	4470	59890*
CPB-40**	3315	42210
CPB 09**	4620	51650*
CPV 07 (CPV-ARI PLUS)	4510	41640

* Resultados obtidos através da média de dois ensaios com amostras diferentes.

** Materiais moídos.

Em princípio, não se deve comparar a área específica de um material através de métodos diferentes, pois cada método apresenta uma maneira particular de representar a área específica de um material. Entretanto, as diferenças entre os dois métodos ensaiados extrapolaram as expectativas referentes aos valores mencionados na literatura.

De acordo com Rawle (1997), o ensaio Blaine fornece geralmente valores de área específica que variam entre 2500 cm²/g para cimentos Portland comuns e 5000 cm²/g para cimentos Portland de altas resistências iniciais. Os valores obtidos pelo ensaio de área específica Blaine são muito inferiores ao que seria obtido pelo método BET, já que uma área específica maior está acessível às moléculas de nitrogênio.

O ensaio BET é reconhecidamente um método apropriado para a determinação da área específica de materiais pulverulentos bastante finos, iguais ou superiores a finura usual dos cimentos. Para valores de área específica Blaine da ordem de 5000 cm²/g, obtem-se resultados de área específica BET em torno de 8000 - 12000 cm²/g. Os valores obtidos pelo ensaio de área específica Blaine são muito inferiores ao que seria obtido pelo método BET, pois uma área específica maior está acessível às moléculas de nitrogênio (RAWLE, 1997), entretanto, as determinações através deste método apresentaram valores de área específica excessivamente altos, segundo os valores referenciados na bibliografia.

A primeira suspeita foi de que os ensaios, ou resultados tivessem sido corrompidos por algum motivo indeterminado. No entanto, indagações realizadas com os técnicos responsáveis pela realização dos testes, com relação ensaios anteriores, de cimentos semelhantes, confirmaram os valores da mesma ordem de grandeza dos aqui obtidos.

No gráfico de colunas da Figura 6.1. são comparados os valores dos dois métodos e as variações correspondentes, sendo que a menor diferença encontrada foi igual a 823%, para a amostra CPV 07 e a maior diferença encontrada foi igual a 1790%, para a amostra ESC 00 (escória moída).

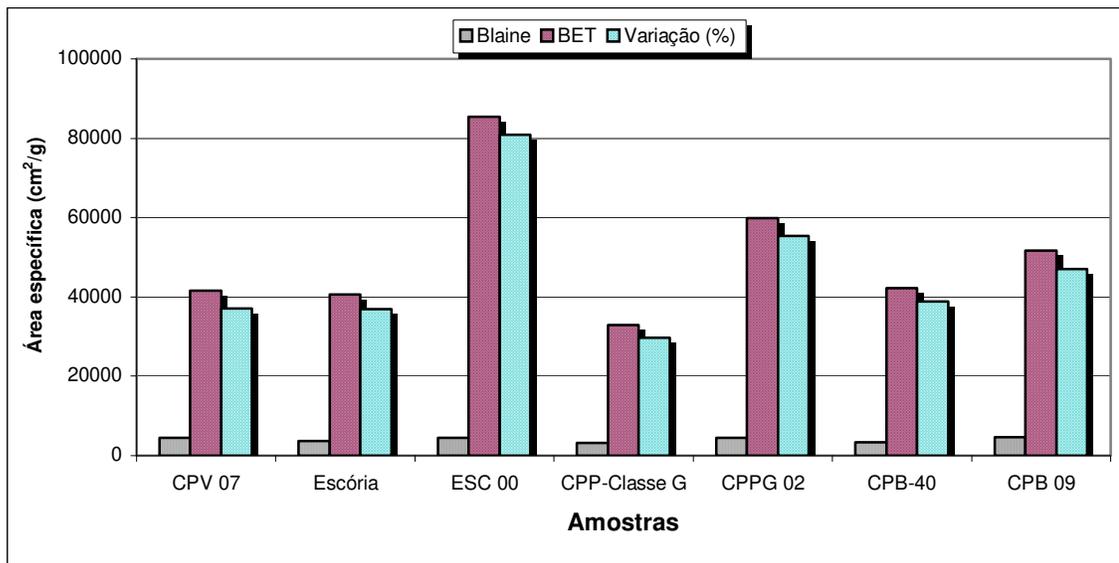


Figura 6.1. Resultados de área específica dos ensaios Blaine e BET.

As variações nos resultados dos ensaios BET para diferentes espécimes de uma mesma amostra estão representadas na Figura 6.2. Os coeficientes de variação calculados com base nos dados são de 3,8%, 19,5% e 28,3%, para as amostras ESC, CPPG 02 e CPB 09, respectivamente.

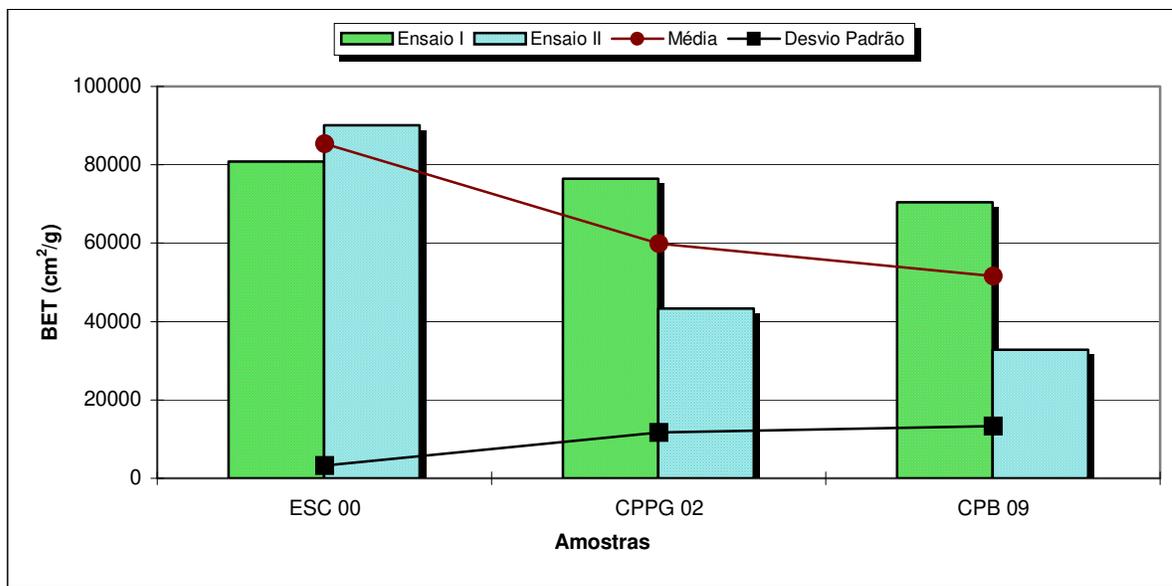


Figura 6.2. Análise comparativa entre resultados de ensaios de área específica BET.

Os dados apresentados demonstram que resultados os ensaios BET para as amostras estudadas não permitiram inferir uma correlação entre os dois métodos de determinação da área específica. E devido a variabilidade dos resultados BET entre ensaios de um mesmo material, optou-se por não se considerar os resultados de área específica BET na avaliação final da finura dos materiais.

O ensaio pelo método Blaine, não obstante sua variabilidade inerente, apresentou resultados significativamente mais confiáveis do que os fornecidos pelo método BET. Apesar de não fornecer a área específica real dos materiais ensaiados, entende-se que neste trabalho, os dados obtidos através do ensaio Blaine são mais confiáveis do que os obtidos pelo ensaio BET, para ajudar na interpretação do comportamento dos materiais com relação aos ensaios reológicos.

Os resultados determinados pelos ensaios Blaine confirmaram as expectativas com relação aos valores de área específica encontrados, confirmando também os dados fornecidos pelos fabricantes (Anexo A).

Na análise dos dados expostos, corrobora em favor da representatividade dos valores de área específica Blaine, o fato de terem sido repetidos em laboratórios diferentes com diferenças mínimas nos resultados. Por último, os ensaios pelo método Blaine foram realizados extensivamente durante o processo de moagem dos materiais, assim como descrito no capítulo referente ao programa experimental.

6.2. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E DIFRAÇÃO DE RAIOS – X

Nestes experimentos a forma, posição e número de picos são úteis para análise qualitativa, enquanto a área sob os mesmos é de interesse quantitativo no caso do diagrama do ATD (BERNAL, 2002).

A análise consiste basicamente na interpretação do caráter exotérmico e endotérmico dos picos ATD, de acordo com sua origem física ou química. Os termogramas e diagramas de análise térmica diferencial (Anexo C) demonstraram-se representativos das variações de entalpia dos processos exotérmicos e endotérmicos, indicando picos e variações de massa associados a substâncias e compostos presentes na amostra.

Entretanto, não foi possível interpretações e conclusões sobre a taxa de hidratação dos cimentos analisados, basicamente por dois motivos:

- falta de referências em ensaios com materiais similares, quanto as reações e processos descritos nos diagramas, os quais indicassem as possíveis tendências representadas;
- in experiência dos técnicos que analisaram os resultados, com relação aos objetivos descritos.

Desde modo, considera-se que este ensaio não foi adequado para as finalidades propostas. Entretanto, reitera-se que o mesmo foi realizado como um ensaio alternativo. Os difratogramas e a descrição das substâncias representadas pelos picos obtidos encontram-se no Anexo D. Foram encontrados picos característicos das substâncias normalmente presentes nos cimentos estudados. O difratograma da Escória não apresentou picos característicos e apresentou-se como um material de estrutura bastante amorfa, donde subteende-se que este material possui um bom potencial hidráulico.

6.3. ESPALHAMENTO

A tabela 6.3. apresenta os resultados das medidas de espalhamento dos ensaios de mini-abatimento. O ensaio de mini-abatimento foi adaptado para a se obterem as leituras em tempos determinados. Todos os resultados mencionados foram calculados com base na média de dois ensaios realizados sob as mesmas condições.

Tabela 6.3. Resultados do espalhamento pelo ensaio de mini-abatimento.

Material	Relação a/c	Espalhamento (mm)				
		0 min	15 min	30 min	45 min	60 min
CPV 07	0,6	107	91	90	98	99
CPP 02	0,6	115	103	105	100	102
CPB 09	0,6	122	127	119	122	118

Observando-se os resultados da Tabela 6.2. e Figura 6.3, pode-se notar que não houve nenhuma tendência mensurável com relação aos resultados dos valores de espalhamento em contrapartida com as amostras de diferentes teores de C_3A .

Nos ensaios exploratórios foram realizadas modificações nos teores de aditivo e procedimento de mistura, entretanto, verificou-se que este método de ensaio não é adequado para a verificação da fluidez de pastas sem aditivos.

Os ensaios realizados sem a utilização de aditivos apresentaram grande variabilidade de resultados, sendo que a relação a/c igual a 0,6 foi a que a melhor se adaptou ao procedimento de mistura e ensaio.

As Relações a/c menores do 0,6 não permitiram atingir-se espalhamentos satisfatórios e as relações a/c maiores do 0,6, resultaram em alta exsudação das pastas e também em variações excessivas.

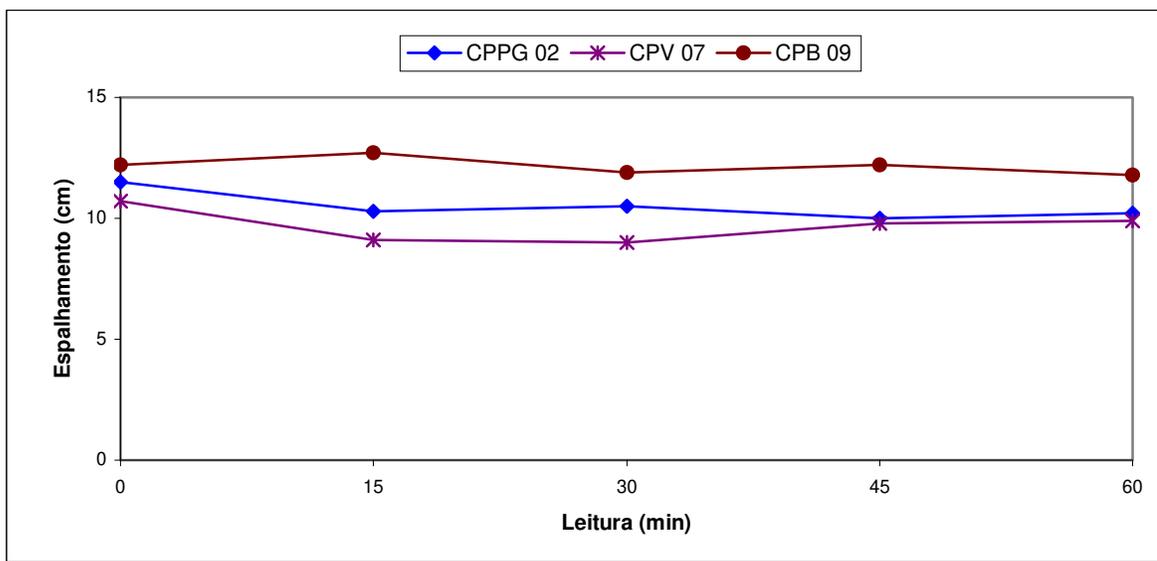


Figura 6.3. Resultados de espalhamento para as amostras, CPPG 02, CPVE 07 e CPB 09, sem aditivo e relação água/cimento de 0,6.

Analogamente, os resultados obtidos para os cimentos compostos não apresentaram correlação mensurável com relação as amostras representativas dos diferentes teores de C_3A . Na Figura 6.4. estão descritas as curvas representativas da perda de fluidez das pastas dos cimentos compostos ao longo do tempo de ensaio e com a adição de aditivo superplastificante.

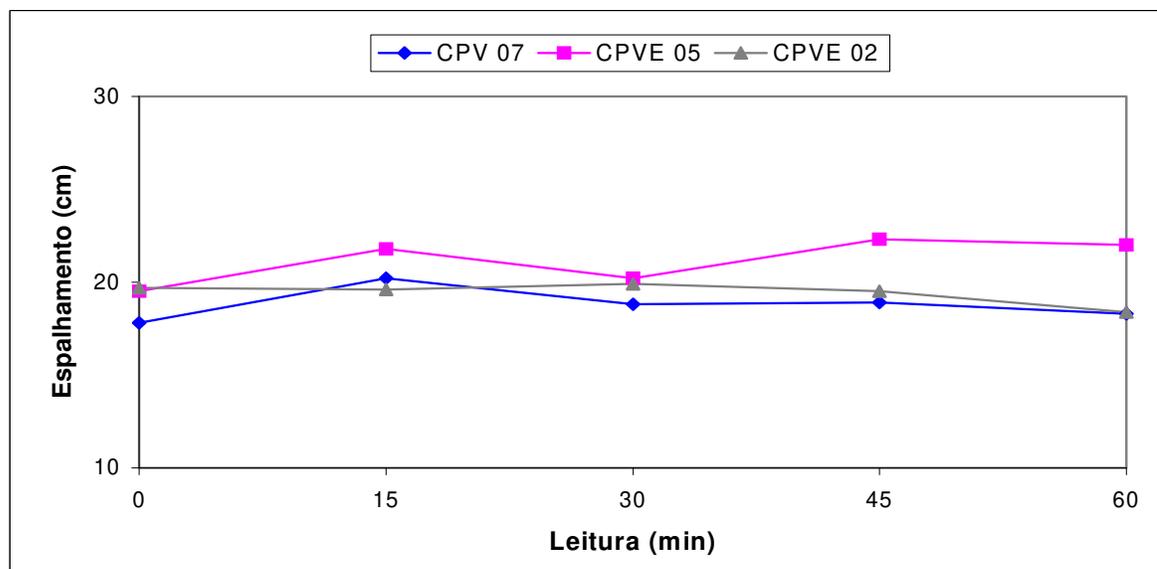


Figura 6.4. Resultados de espalhamento do ensaio de abatimento do mini-tronco de cone para as amostras, CPV 07, CPVE 05 e CPVE 02, com dosagem de 1,7% de superplastificante e relação água/cimento de 0,3.

O superplastificante utilizado nos ensaios de abatimento do mini-tronco de cone foi do tipo formaldeído naftaleno sulfonato.

6.4. VISCOSIDADE

Para os ensaios com o viscosímetro rotativo, primeiramente foram realizados ensaios exploratórios para determinarem-se os procedimentos e variáveis necessários, para obterem-se as faixas de viscosidades adequadas para a leitura pela escala do aparelho.

Os resultados das curvas descritas em todas as etapas são baseados no cálculo da média dos resultados de três ensaios para cada tipo de pasta avaliada.

Nesta etapa do programa experimental foram realizados ensaios com os diferentes tipos de cimentos moídos e também ensaios com os cimentos compostos, sem a utilização de aditivos. Primeiramente tentou-se determinar as condições adequadas para os ensaios da amostra de referencia CPV 07, pois a mesma é utilizada em todas as comparações entre cimentos e cimentos compostos.

Nas figuras a seguir estão representados os resultados dos ensaios exploratórios. Considerou-se, para efeito de análise das viscosidades aparentes, a curva descendente de velocidades de rotação do aparelho.

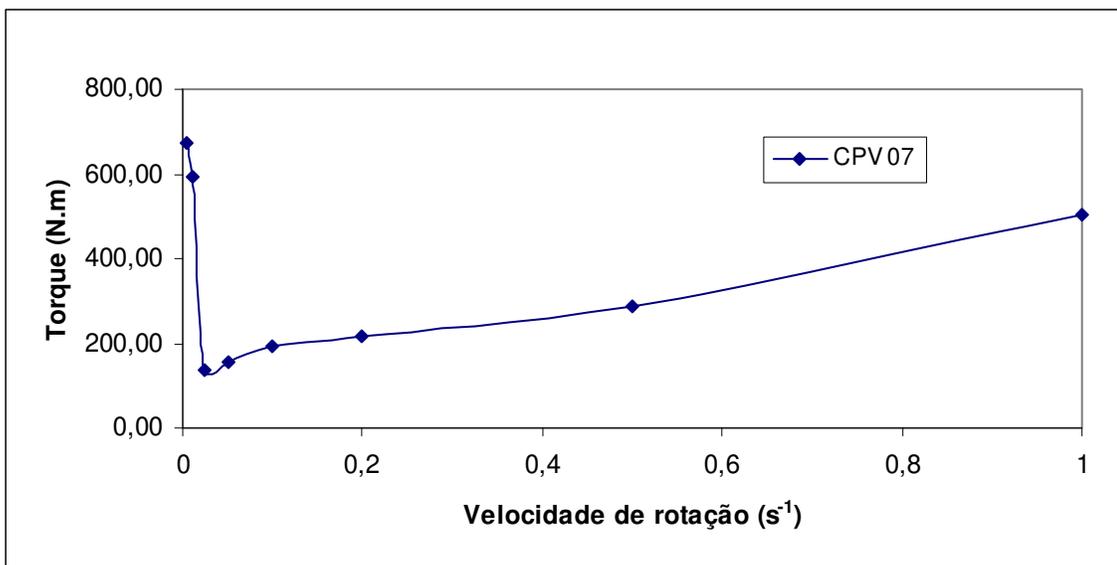


Figura 6.5. Curva descendente das velocidades de rotação da haste do viscosímetro para amostra CPV 07, sem aditivo, relação água/cimento de 0,5 e haste 3.

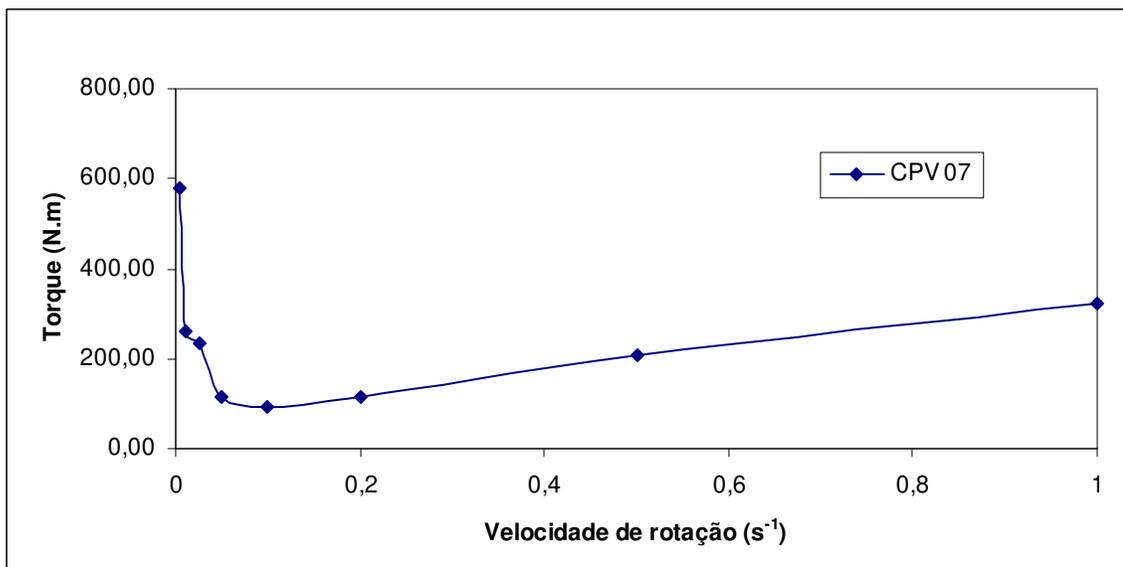


Figura 6.6. Curva descendente das velocidades de rotação da haste do viscosímetro para amostra CPV 07, sem aditivo, relação água/cimento de 0,6 e haste 3.

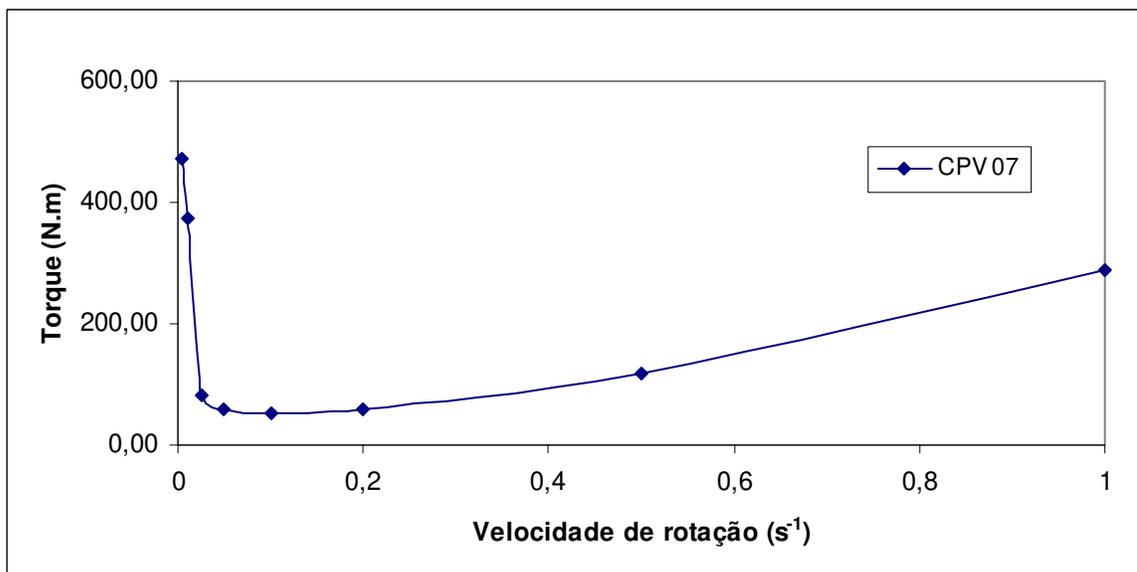


Figura 6.7. Curva descendente das velocidades de rotação da haste do viscosímetro para amostra CPV 07, sem aditivo, relação água/cimento de 0,7 e haste 3.

Observando-se as Figuras 6.5., Figura 6.6. e Figura 6.7., pode-se inferir que os valores de torque na curva descendente apresentaram um decréscimo para as primeiras velocidades 0,6, 1,5, 3 e 6 rpm. A haste 3 foi a que melhor se adaptou para a leitura das viscosidades das pastas com altas relações a/c e sem aditivo.

De maneira geral os resultados dos ensaios desta etapa apresentaram grande variabilidade dos resultados devido a instabilidade do ponteiro em movimento, impossibilitando uma leitura precisa dos valores na escala do aparelho.

Tal comportamento aleatório pode ser mais bem analisado quando se observam as histereses representadas pelas curvas ascendentes e descendentes de um mesmo ensaio. A Figura 6.8 apresenta o comportamento típico obtido para os ensaios desta fase.

Alguns fenômenos observados são sugeridos como possíveis causas para este comportamento. A ocorrência de segregação nos espécimes com de grande exsudação de água na superfície e decantação das partículas em suspensão, concentrando-se no fundo do Becker durante a realização do ensaio.

As curvas representativas da viscosidade aparente da amostra CPV 07 demonstram que a metodologia e as condições de ensaio não foram satisfatórias. As curvas ascendentes e descendentes obtidas não estão de acordo com as referências encontradas na literatura.

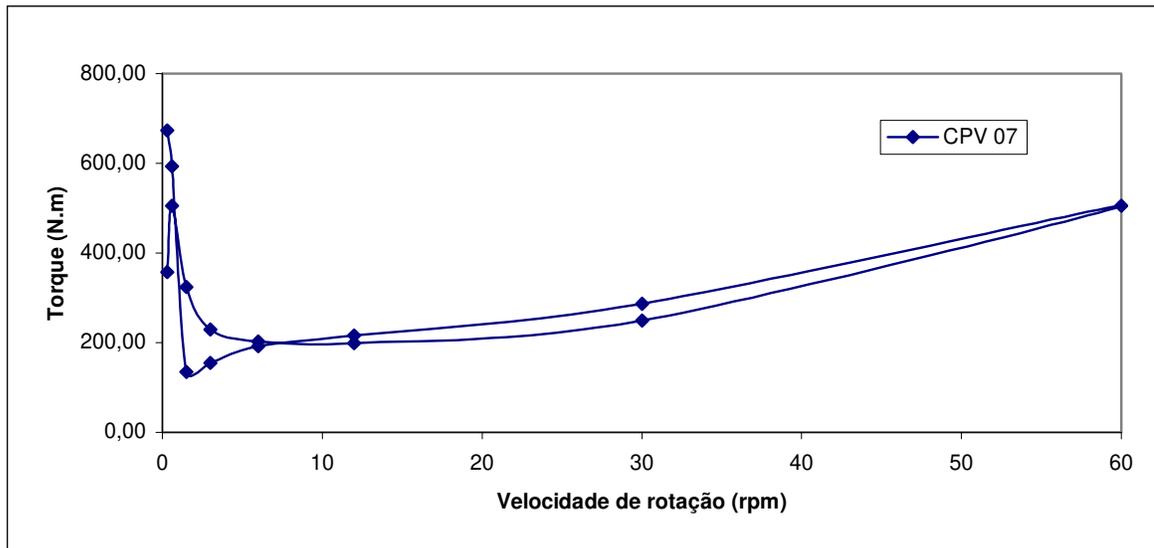


Figura 6.8. Curva característica da histerese obtida no ensaio com o viscosímetro para amostra CPV 07, sem aditivo, relação água/cimento de 0,6 e haste 3.

As curvas obtidas não apresentaram o comportamento de fluidos pseudoplásticos como descrito na Figura 6.9. e por isto não foram utilizadas para efeito de comparação do comportamento reológico entre os diferentes materiais.

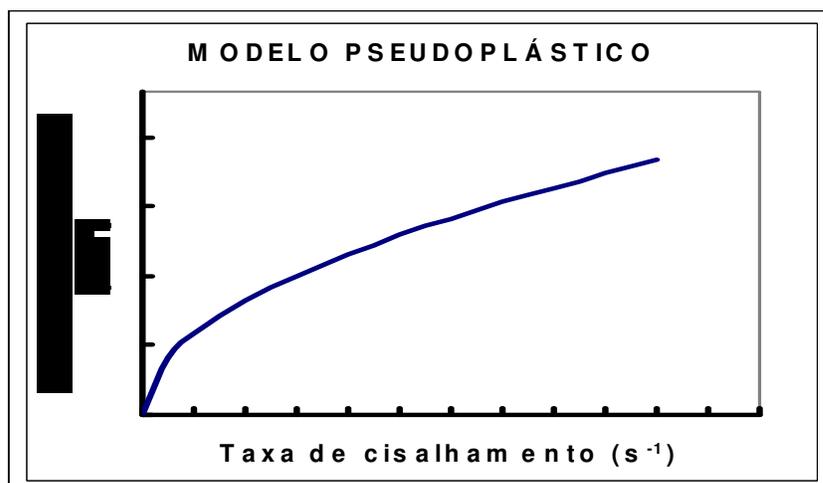


Figura 6.9. Representação de curva de um fluido pseudoplástico

Ademais, para as relações a/c abaixo ou acima das representadas anteriormente, a sensibilidade de leitura do aparelho demonstrou-se menos satisfatória, obtendo-se então leituras de fundo de escala (o ponteiro movimentava-se para fora dos extremos da escala).

Posteriormente foram realizadas pastas com a utilização de aditivos químicos para observar o comportamento das amostras sobre a ação destes produtos. Nos ensaios exploratórios variou-se a relação água/cimento e o teor de aditivo, para obterem-se as faixas de viscosidade que permitissem a leitura confiável da escala do aparelho.

A Figura 6.10. apresenta as curvas típicas dos ensaios desta etapa. Pode-se notar nesta mesma figura a histerese obtida entre a curva ascendente e descendente, as quais representam o fenômeno denominado “shear-thinning”. Este fenômeno é associado aos fluidos pseudoplásticos e descrito na literatura como um modelo representativo dos materiais cimentícios.

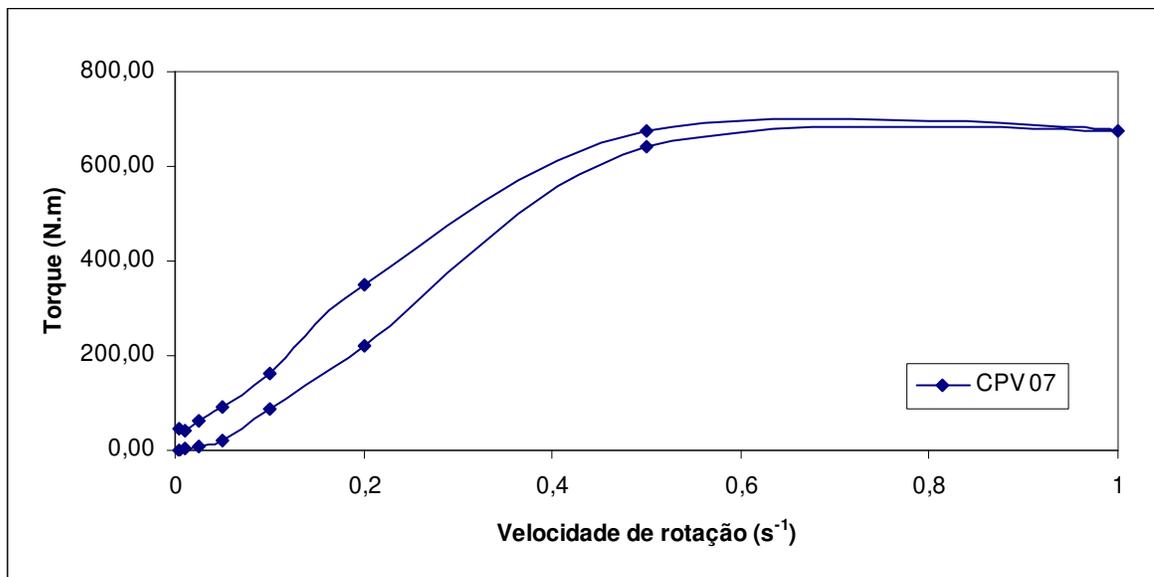


Figura 6.10. Curva característica da histerese obtida no ensaio com o viscosímetro para amostra, CPV 07, 1,2% de superplastificante, relação água/cimento de 0,3 e haste 2.

Os valores lidos na escala do aparelho podem ser convertidos em valores de viscosidade multiplicando-se os mesmos por uma tabela de coeficientes fornecidos na norma ASTM 2176, os quais levam em conta a geometria da haste utilizada e a velocidade de rotação do aparelho.

No gráfico da Figura 6.11. estão plotados os valores das viscosidades aparentes (mPa.s) obtidas pelas respectivas velocidades de rotação da haste (rpm).

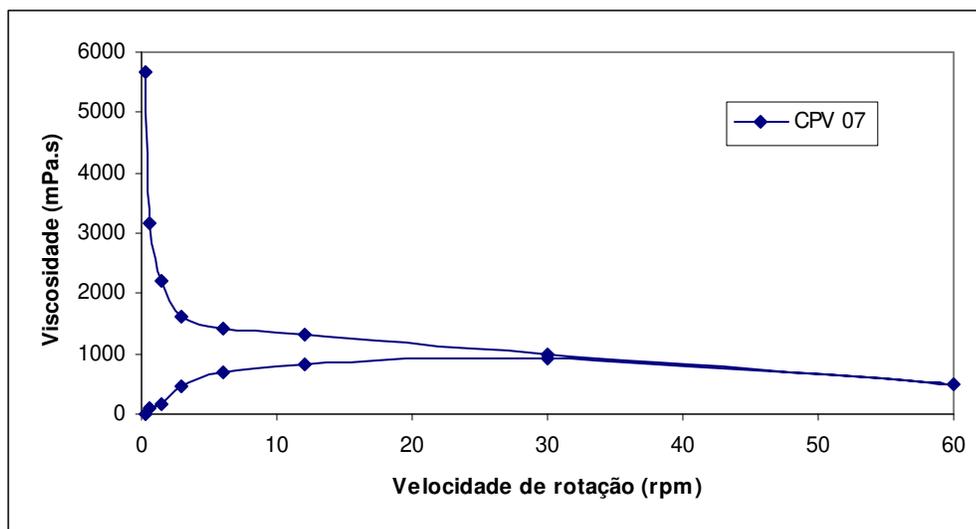


Figura 6.11. Resultados médios dos ensaios com o viscosímetro para amostra, CPV 07, 1,2% de superplastificante, relação água/cimento de 0,3 e haste 2.

Note-se que este tipo de representação não é adequada para a obtenção dos parâmetros propostos, por não representar as variáveis descritas no Cap. 3 – tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento, ou velocidade de rotação -, representadas na Figura 6.12.

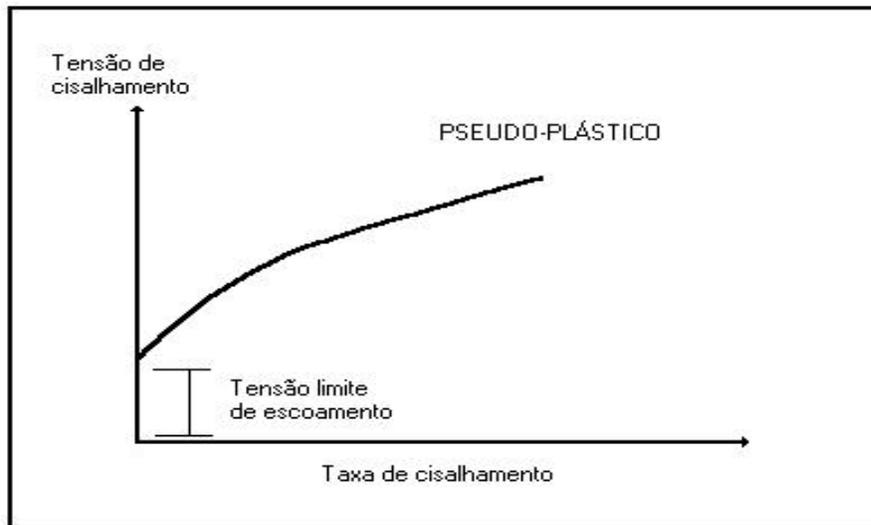
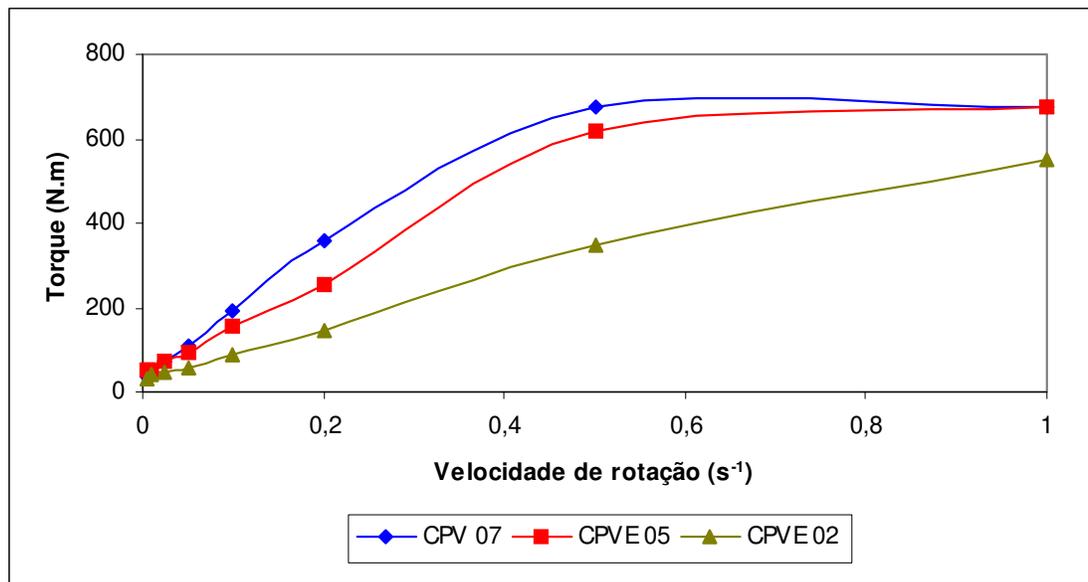


Figura 6.12. Curva característica para um fluido pseudo-plástico com resposta a tensão limite de escoamento

Por esta razão, adotou-se como padrão a representação dos valores dos ensaios com as pastas o gráfico do Torque medido pela haste do aparelho (N.m) em função das velocidades de rotação da haste (s^{-1}) aplicadas segundo o procedimento do ensaio.

Posteriormente foram realizados ensaios nas mesmas condições para todas as amostras de modo a obterem-se os perfis do comportamento reológico em função do tempo para as amostras ensaiadas.

A Figura 6.13. apresenta as médias das viscosidades para os ensaios realizados com as amostras dos cimentos compostos CPV 07, CPVE 05 e CPVE 02, nas condições que melhor se adaptaram aos objetivos do ensaio.



Fi

gura 6.13. Resultados médios dos ensaios com o viscosímetro para amostra as amostras CPV 07, CPVE 05 e CPVE 02, com dosagem de 1,2% de superplastificante, relação água/cimento de 0,3 e haste 2.

Analisando-se as curvas dos gráfico anterior pode-se inferir que houve uma tendência de redução dos torques para os teores decrescentes de C_3A , em função das velocidades aplicadas.

O tempo total de ensaio para o procedimento adotado em todas as amostras era de aproximadamente 36 minutos, incluindo-se o tempo com as operações de mistura e preparação do espécime. Este intervalo de tempo foi necessário para a realização das leituras das correspondentes velocidades padronizadas no aparelho.

A Figura 6.14. apresenta as médias das viscosidades para os ensaios realizados com as amostras dos diferentes cimentos CPB 09, CPV 07 e CPPG 02, nas mesmas condições dos ensaios com os cimentos compostos.

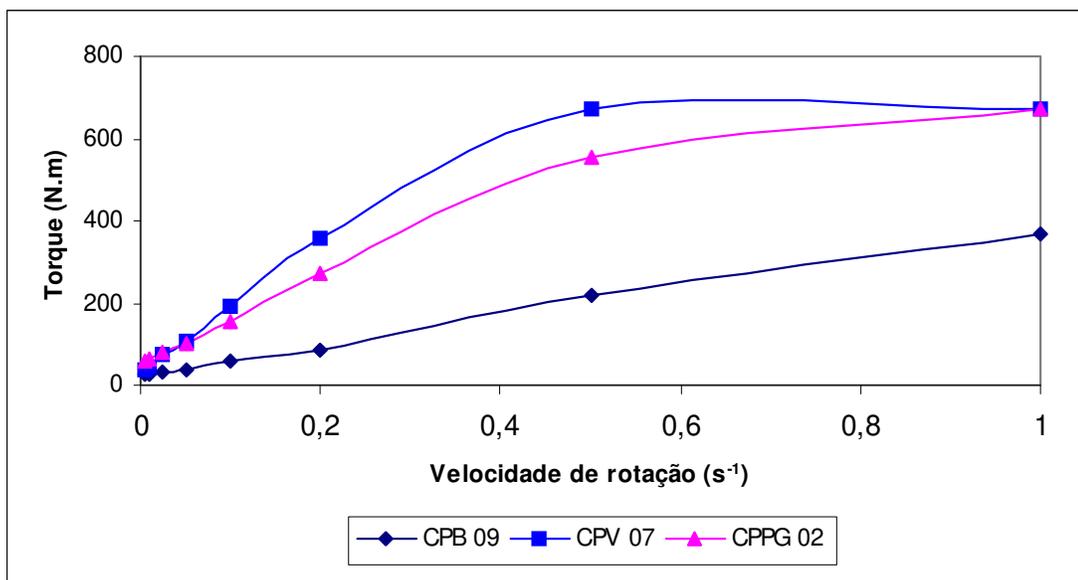


Figura 6.14. Resultados médios dos ensaios com o viscosímetro para amostra as amostras CPB 09, CPV 07 e CPPG 02, com dosagem de 1,2% de superplastificante, relação água/cimento de 0,3 e haste 2.

Contrariamente às amostras dos cimentos compostos, analisando-se as curvas do gráficos anterior, não houve uma tendência de redução dos torques para os teores decrescentes de C_3A , em função das velocidades aplicadas.

Os resultados de regressão linear obtidos para as curvas das pastas apresentaram valores relativamente baixos com relação ao espectro de valores de viscosidades aparentes obtidos. A Figura 6.15. apresenta os resultados da regressão linear para a curva média dos resultados médios obtidos para a amostra CPV 07.

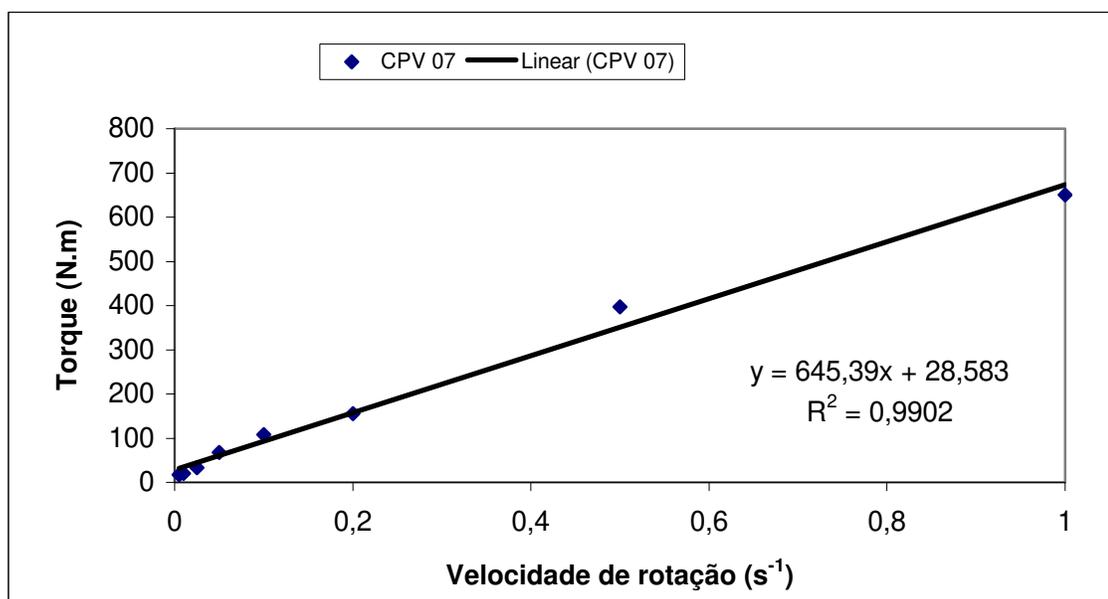


Figura 6.15. Regressão linear dos resultados médios dos ensaios com o viscosímetro para a amostra, CPV 07, com dosagem de 1,8% de superplastificante, relação água/cimento de 0,3 e haste 2.

Considera-se que mesmo obtendo-se valores satisfatórios para os coeficientes de variação e os coeficientes de correlação linear dos resultados, seriam necessários mais ensaios para uma avaliação estatística consistente, para se poder comprovar seguramente os resultados de viscosidade plástica e tensão limite de escoamento determinados. A Tabela 6.4. apresenta os resultados gerais para todas as amostras analisadas em ordem decrescente de viscosidade.

Tabela 6.4. Resultados de viscosidade aparente (ordem decrescente) e tensão limite de escoamento.

	Amostra	η_{pl} (N.m.s)	τ_{esc} (N.m)	R^2
	CPV 07	699,32	104,69	0,91
I	CPPG 02	660,48	89,86	0,92
	CPB 09	350,61	24,82	0,92
	CPV 07	699,32	104,69	0,91
I	CPVE 05	690,65	81,89	0,93
	CPVE 02	535,87	37,19	0,99

Algumas considerações sobre o aparelho e o método de ensaio realizado são bastante relevantes. O aparelho mostrou bastante simples e de fácil manuseio, entretanto o Método de Teste – B, normalizado pela ASTM 2176, apresenta grandes dificuldades durante o ensaio. Neste teste, a grande faixa de velocidades acionadas no aparelho torna bastante difícil a prática do ensaio, para o técnico não familiarizado. As velocidades mais rápidas de 30 e 60 rpm, foram especialmente difíceis para obterem-se leituras precisas, em função da rapidez de giro da escala graduada e, considerando-se também que o próprio ponteiro gira independentemente da referida escala. Deve-se levar em conta que este teste é normalizado para ser realizado em fluidos como óleos, tintas e resinas, bastante diferentes dos materiais aqui estudados.

As principais observações quanto aos ensaios com o viscosímetro estão enumeradas a seguir por, ordem de importância:

1. Dificuldade em obterem-se as faixas de viscosidade apropriadas para a realização do Teste-B.
2. Grande variação de leituras quando se utilizam hastes tipo 3 e 4, utilizadas para ensaios com misturas menos fluidas, ou seja, sem aditivos.
3. O Teste fornece o comportamento reológico de uma mistura, entretanto não foi satisfatório para a comparação entre misturas diferentes, de acordo com os resultados obtidos.

7. CONCLUSÕES

Os resultados dos ensaios de área específica pelo método BET apresentaram grande variabilidade com relação aos resultados dos ensaios de área específica Blaine e dispersões significativas entre diferentes ensaios de uma mesma amostra. Os resultados dos ensaios de área específica BET não apresentaram a correlação esperada com os valores de área específica Blaine. É possível que tais variações tenham duas causas mais prováveis: falhas na amostragem dos materiais e falhas no próprio ensaio de BET. Os coeficientes de variação dos resultados do método BET, calculados para as amostras CPPG 02 e CPB 09, indicam prováveis erros de amostragem ou, execução de ensaio.

O ensaio de abatimento do mini-tronco de cone mostrou-se inadequado para a obtenção dos parâmetros reológicos das pastas, de acordo com o procedimento de ensaio utilizado, não sendo possível a determinação da viscosidade das pastas das amostras ensaiadas. Dois fatores principais contribuíram para limitar a representatividade do ensaio quanto à avaliação do comportamento reológico dos materiais estudados:

1. Avaliando-se misturas sem aditivo, ocorre uma perda de abatimento razoável, porém, os resultados expressam grande variabilidade.

2. Na misturas com a utilização de superplastificante, os resultados apresentam um coeficiente de variação satisfatório, porém não ocorreu perda de espalhamento em função do tempo mensurável, para o procedimento de ensaio realizado e para as amostras ensaiadas. Presume-se que isto ocorra devido ao fato deste ensaio ter sido elaborado com a finalidade básica de avaliar a ação de aditivos nas pastas de cimento.

Ainda com relação ao ensaio de batimento do mini-tronco de cone a realização deste ensaio com um procedimento que contemplasse um tempo de espera superior, e suficiente, para refletir o endurecimento dos cimentos na perda de fluidez e espalhamento das pastas, tornaria seus resultados inexpressivos com relação a reologia dos materiais para o parâmetro estudado, no caso o teor de C_3A .

Foram determinados os valores de viscosidade plástica e tensão limite de escoamento das pastas, com utilização do viscosímetro Brookfield e a realização do método de Teste-B da norma ASTM D2196. Os resultados de viscosidade aparente para as pastas com aditivo plastificante e sem aditivo, apresentaram variações excessivas. A obtenção de resultados precisos na execução do método de Teste-B está grandemente condicionada a prática e perícia do técnico responsável pelo ensaio.

Os resultados de viscosidade plástica para as amostras dos diferentes cimentos CPB 09, CPV 07 e CPPG 02, não representaram a tendência projetada para a relação entre teor de C_3A e viscosidade. Os resultados de viscosidade plástica para as amostras dos cimentos compostos com escória CPV 07, CPVE 05 e CPVE 02 indicaram o incremento da viscosidade com o aumento do teor de C_3A .

A avaliação do comportamento reológico das pastas de acordo com os parâmetros determinados para os materiais pesquisados teve caráter qualitativo, não tendo sido possível a obtenção dos objetivos inicialmente esperados.

8. SUGESTÕES

Considerando as dificuldades encontradas durante a pesquisa, especialmente com relação ao equipamento viscosímetro rotativo, são deixadas aqui algumas sugestões para pesquisas futuras.

Os valores de viscosidade aparente, em função do tempo, podem avaliar o comportamento reológico das pastas, quantitativamente, melhor correlacionado as variáveis analisadas (viscosidade e teor de C3A), segundo os objetivos anteriormente propostos.

Assim sendo, sugere-se determinar valores de viscosidade aparente através da modificação do procedimento de Teste-A (ASTM 2196), para a obtenção de leituras de viscosidade, com velocidade constante, variando-se o tempo de leitura.

ANEXOS

Anexo A –Caracterização dos materiais

Os dados descritos a seguir são os resultados dos ensaios de caracterização química e física dos materiais. Os valores foram fornecidos pelos fabricantes e refletem os ensaios realizados segundo as amostragens realizadas nos lotes determinados para os materiais utilizados nesta pesquisa.

Tabela A.1. Caracterização dos índices químicos do CPP Classe G.

Ensaio	Resultados	Exigências NBR 9831
SO ₃ (%)	2,38	< 3,0
Na ₂ O (%)	0,19	< 0,75
MgO (%)	2,30	< 6,0
CaO Livre (%)	1,08	< 2,0
R. I. (%)	0,16	< 0,75
P. F. (%)	0,96	< 3,0
C ₃ S (%)	57,94	48-65
gesso adicionado (%)	não fornecido	-
C ₃ A (%)	2,26	< 3,0

Tabela A.2. Caracterização dos índices químicos do CPB-40.

Ensaio	Resultados	Exigências NBR 12989
SO ₃ (%)	1,86	≤ 4,0
MgO (%)	1,63	≤ 6,5
R. I. (%)	0,84	≤ 3,5
P. F. (%)	5,80	≤ 12,0
gesso adicionado (%)	3,5	-
C3A (%)	8,5-9,5	-

Tabela A.3. Caracterização físico-mecânica do CPB-40.

Ensaio	Resultados	Exigências NBR 12989
Brancura (%)	83,8	≥ 78
Resistência à 1 dias (MPa)	14,1	-
Resistência à 3 dias (MPa)	28,0	≥ 15
Resistência à 7 dias (MPa)	37,9	≥ 25
Resistência à 28 dias (MPa)	47,4	≥ 40
Início de pega (min)	155	≥ 60
Fim de pega (min)	280	≤ 600
Finura - Blaine (cm ² /g)	3782	-

Tabela A.4. Caracterização dos índices químicos do CPV-ARI PLUS.

Ensaio	Resultados	Exigências NBR 5733
SiO ₂ (%)	18,84	-
Al ₂ O ₃ (%)	4,79	-
Fe ₂ O ₃ (%)	2,82	-
CaO (%)	64,83	-
K ₂ O (%)	0,77	-
SO ₃ (%)	1,86	≤ 4,5
CO ₂ (%)	2,47	≤ 3,0
MgO (%)	0,73	≤ 6,5
R. I. (%)	0,33	≤ 1,0
P. F. (%)	3,07	≤ 4,5
C ₄ AF (%)	7,7	-
gesso adicionado (%)	4,0	-
C ₃ A (%)	7,1	-

Tabela A.5. Caracterização físico-mecânica do CPV-ARI PLUS.

Ensaio	Resultados	Exigências NBR 12989
Resistência à 1 dia (MPa)	27,1	≥ 14
Resistência à 3 dias (MPa)	40,9	≥ 24
Resistência à 7 dias (MPa)	47,9	≥ 34
Resistência à 28 dias (MPa)	56,0	-
Início de pega (min)	190	≥ 60
Fim de pega (min)	270	≤ 600
A/C (%)	29,6	-
Finura - Blaine (cm ² /g)	4642	≥ 3000

Anex B – Resultados individuais dos ensaios adsorção de nitrogênio - BET

As medidas da área específica por sorção de Nitrogênio (Método B.E.T) foram efetuadas em um equipamento marca QUANTACHROME modelo NOVA 1200. As condições de análise realizaram-se em frações das amostras, preparadas em sistema sob vácuo na temperatura de 110 °C por 2 horas, sendo então analisadas.

AMOSTRA – CPV 07 (CPV-ARI PLUS)

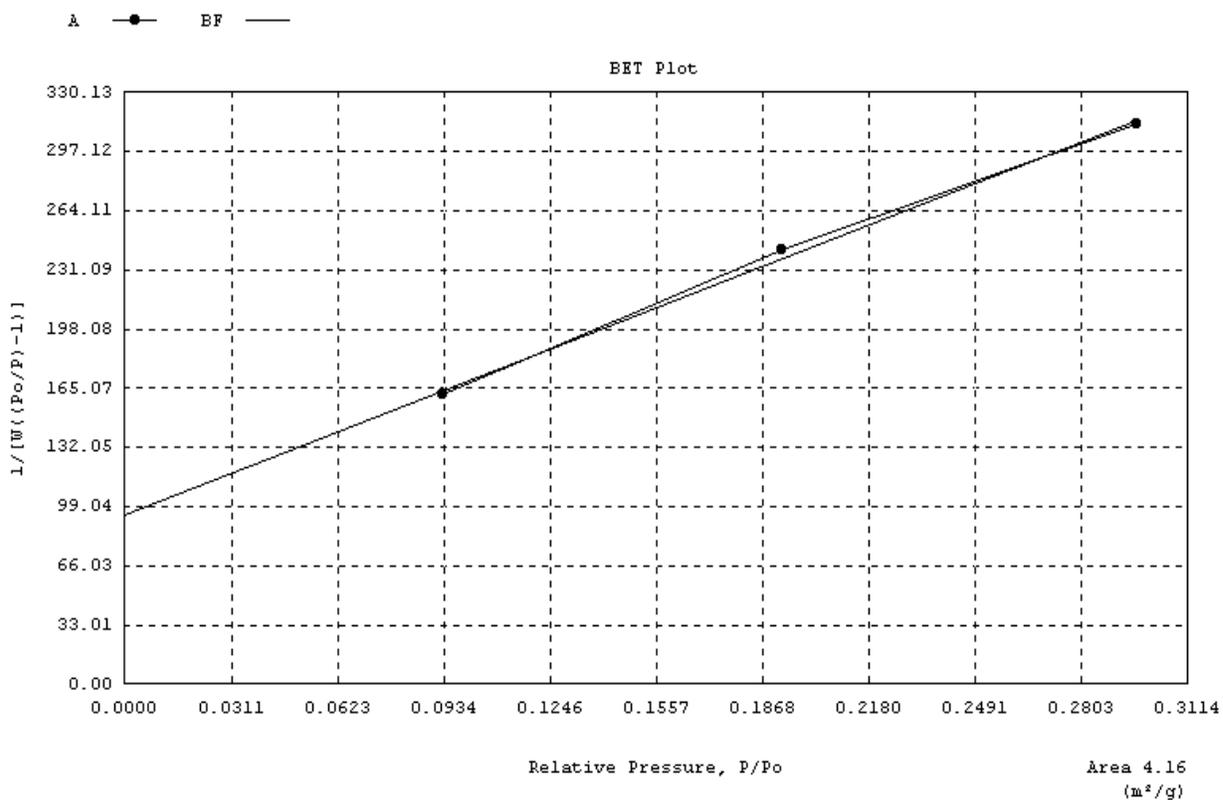
Quantachrome Corporation
 Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
 Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID CPV 07
 Sample Weight 3.4829 g
 Adsorbate NITROGEN Outgas Temp Unknown Operator TANIA
 Cross-Sec Area 16.2 Å²/molec Outgas Time Unknown Analysis Time 33.4 min
 NonIdeality 6.580E-05 P/Po Toler 0.10 End of Run
 Molecular Wt 28.0134 g/mol Equil Time 3.00 File Name N3A1702.DAT
 Station # 1 Bath Temp. 77.40

MULTIPOINT BET

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
9.3454e-02	0.5114	1.613E+02
1.9275e-01	0.7892	2.421E+02
2.9657e-01	1.0808	3.121E+02

Area = 4.164E+00 m²/g
 Slope = 7.421E+02
 Y - Intercept = 9.434E+01
 Correlation Coefficient = 0.998550
 C = 8.866E+00



AMOSTRA – CPP - Classe G

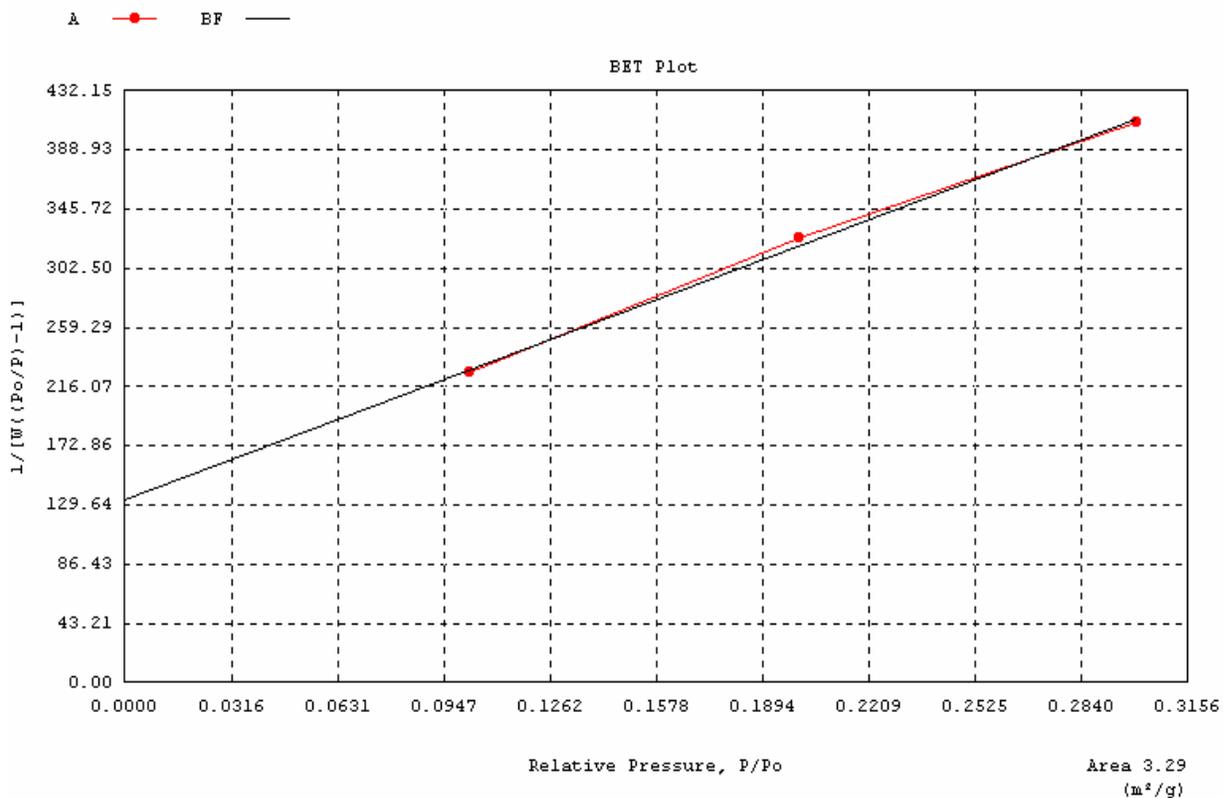
Quantachrome Corporation
 Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
 Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID CPP – Classe G
 Description
 Comments
 Sample Weight 3.3535 g
 Adsorbate NITROGEN Outgas Temp Unknown Operator Tania
 Cross-Sec Area 16.2 Å²/molec Outgas Time Unknown Analysis Time 35.0 min
 NonIdeality 6.580E-05 P/Po Toler 0.10 End of Run
 Molecular Wt 28.0134 g/mol Equil Time 3.00 File Name N3A2001.DAT
 Station # 1 Bath Temp. 77.40

MULTIPOINT BET

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
1.0288e-01	0.4058	2.261E+02
2.0084e-01	0.6184	3.251E+02
3.0057e-01	0.8412	4.088E+02

Area = 3.293E+00 m²/g
 Slope = 9.236E+02
 Y - Intercept = 1.340E+02
 Correlation Coefficient = 0.998552
 C = 7.894E+00



AMOSTRA – CPPG 02 (Ensaio I)

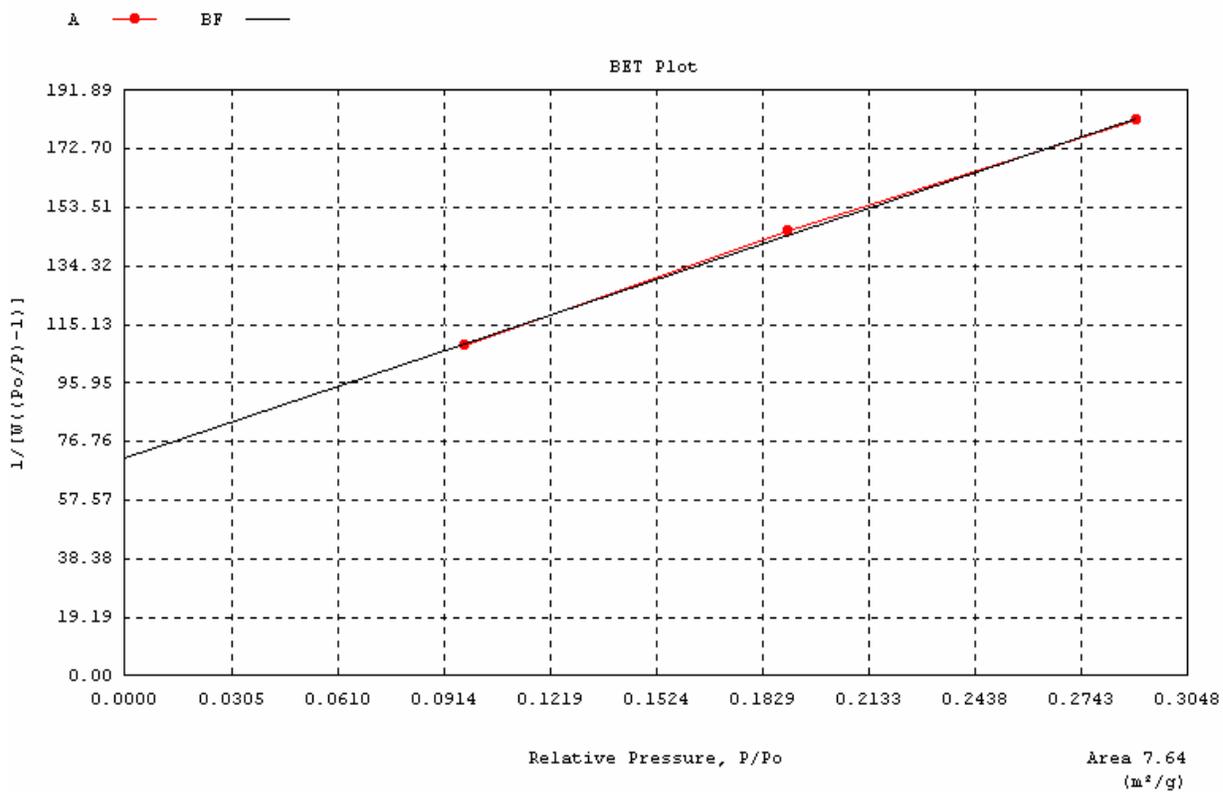
Quantachrome Corporation
 Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
 Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID CPPG 02
 Description
 Comments
 Sample Weight 1.5585 g
 Adsorbate NITROGEN Outgas Temp Unknown Operator Tania
 Cross-Sec Area 16.2 Å²/molec Outgas Time Unknown Analysis Time 29.1 min
 NonIdeality 6.580E-05 P/Po Toler 0.10 End of Run
 Molecular Wt 28.0134 g/mol Equil Time 3.00 File Name N3A2402.DAT
 Station # 1 Bath Temp. 77.40

MULTIPOINT BET

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
9.8072e-02	0.8047	1.081E+02
1.9076e-01	1.2921	1.460E+02
2.9027e-01	1.7975	1.820E+02

Area = 7.644E+00 m²/g
 Slope = 3.844E+02
 Y - Intercept = 7.117E+01
 Correlation Coefficient = 0.999411
 C = 6.401E+00



AMOSTRA – CPPG 02 (Ensaio II)

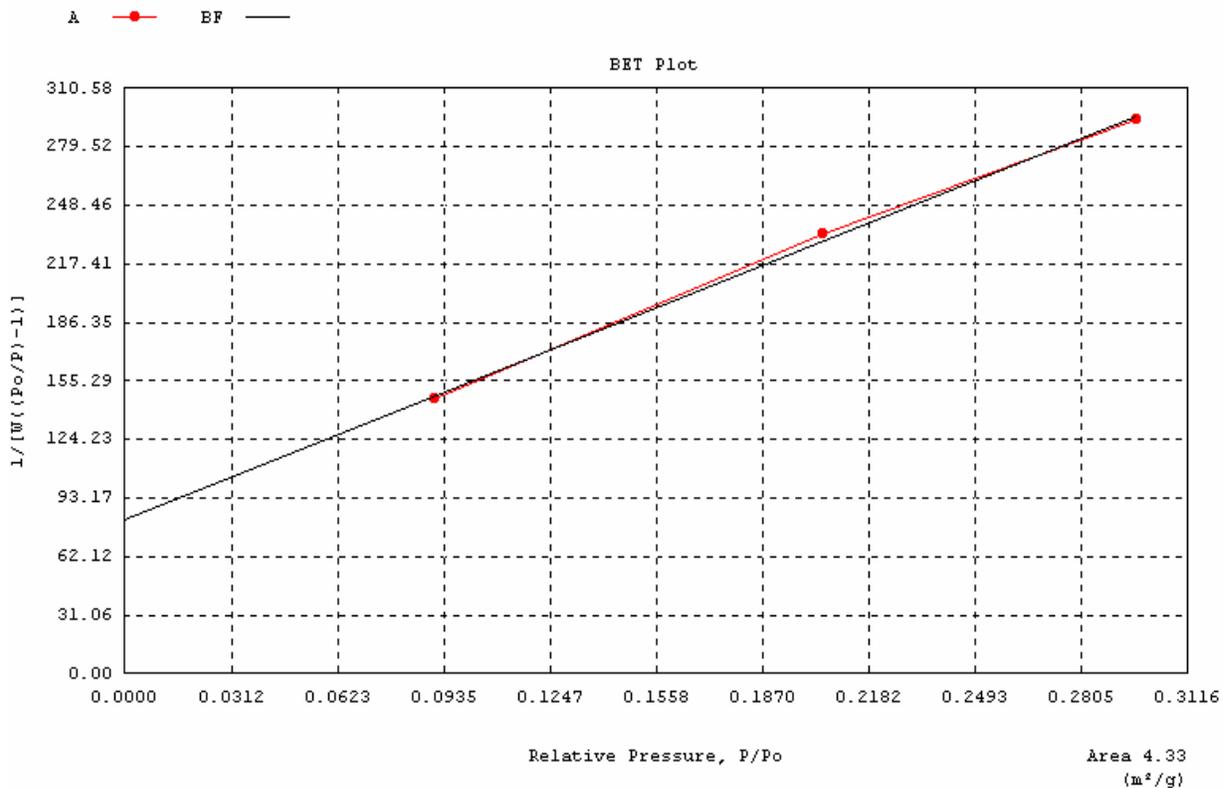
Quantachrome Corporation
 Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
 Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID CPPG 02
 Description
 Comments
 Sample Weight 3.2562 g
 Adsorbate NITROGEN Outgas Temp Unknown Operator Tania
 Cross-Sec Area 16.2 Å²/molec Outgas Time Unknown Analysis Time 32.9 min
 NonIdeality 6.580E-05 P/Po Toler 0.10 End of Run
 Molecular Wt 28.0134 g/mol Equil Time 3.00 File Name N3B0502.DAT
 Station # 1 Bath Temp. 77.40

MULTIPOINT BET

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
9.1260e-02	0.5515	1.457E+02
2.0502e-01	0.8844	2.333E+02
2.9681e-01	1.1499	2.937E+02

Area = 4.334E+00 m²/g
 Slope = 7.221E+02
 Y - Intercept = 8.148E+01
 Correlation Coefficient = 0.999022
 C = 9.862E+00



AMOSTRA – CPB 40

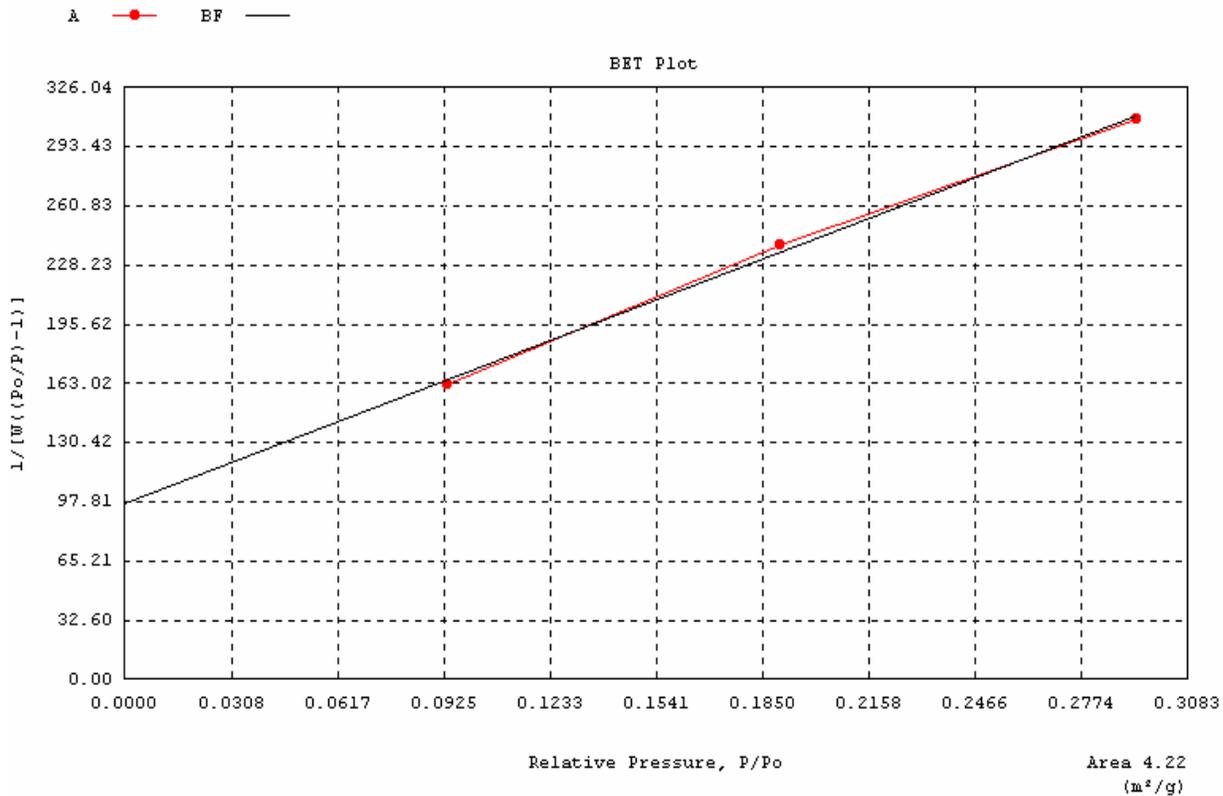
Quantachrome Corporation
 Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
 Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID CPB 40
 Description
 Comments
 Sample Weight 3.3320 g
 Adsorbate NITROGEN Outgas Temp Unknown Operator Tania
 Cross-Sec Area 16.2 Å²/molec Outgas Time Unknown Analysis Time 32.0 min
 NonIdeality 6.580E-05 P/Po Toler 0.10 End of Run
 Molecular Wt 28.0134 g/mol Equil Time 3.00 File Name N3A2401.DAT
 Station # 1 Bath Temp. 77.40

MULTIPOINT BET

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
9.3898e-02	0.5091	1.629E+02
1.9031e-01	0.7852	2.395E+02
2.9358e-01	1.0780	3.085E+02

Area = 4.221E+00 m²/g
 Slope = 7.285E+02
 Y - Intercept = 9.665E+01
 Correlation Coefficient = 0.998735
 C = 8.537E+00



AMOSTRA – CPB 09 (Ensaio I)

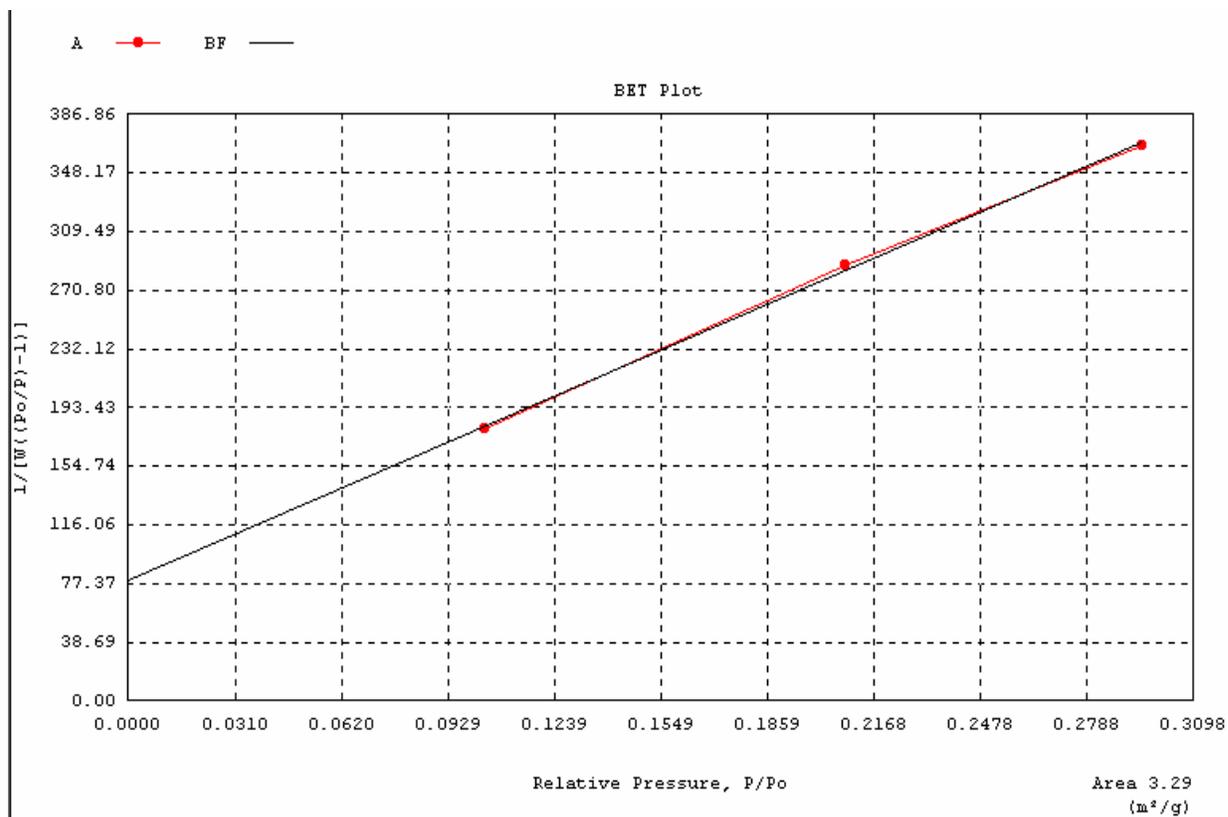
Quantachrome Corporation
 Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
 Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID cpb12-moida
 Description
 Comments
 Sample Weight 1.7382 g
 Adsorbate NITROGEN Outgas Temp Unknown Operator orlando
 Cross-Sec Area 16.2 Å²/molec Outgas Time Unknown Analysis Time 32.5 min
 NonIdeality 6.580E-05 P/Po Toler 0.10 End of Run
 Molecular Wt 28.0134 g/mol Equil Time 3.00 File Name N411601.DAT
 Station # 1 Bath Temp. 77.40

MULTIPOINT BET

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
1.0410e-01	0.5174	1.797E+02
2.0894e-01	0.7346	2.877E+02
2.9501e-01	0.9137	3.664E+02

Area = 3.287E+00 m²/g
 Slope = 9.801E+02
 Y - Intercept = 7.929E+01
 Correlation Coefficient = 0.999438
 C = 1.336E+01



AMOSTRA – CPB 09 (Ensaio II)

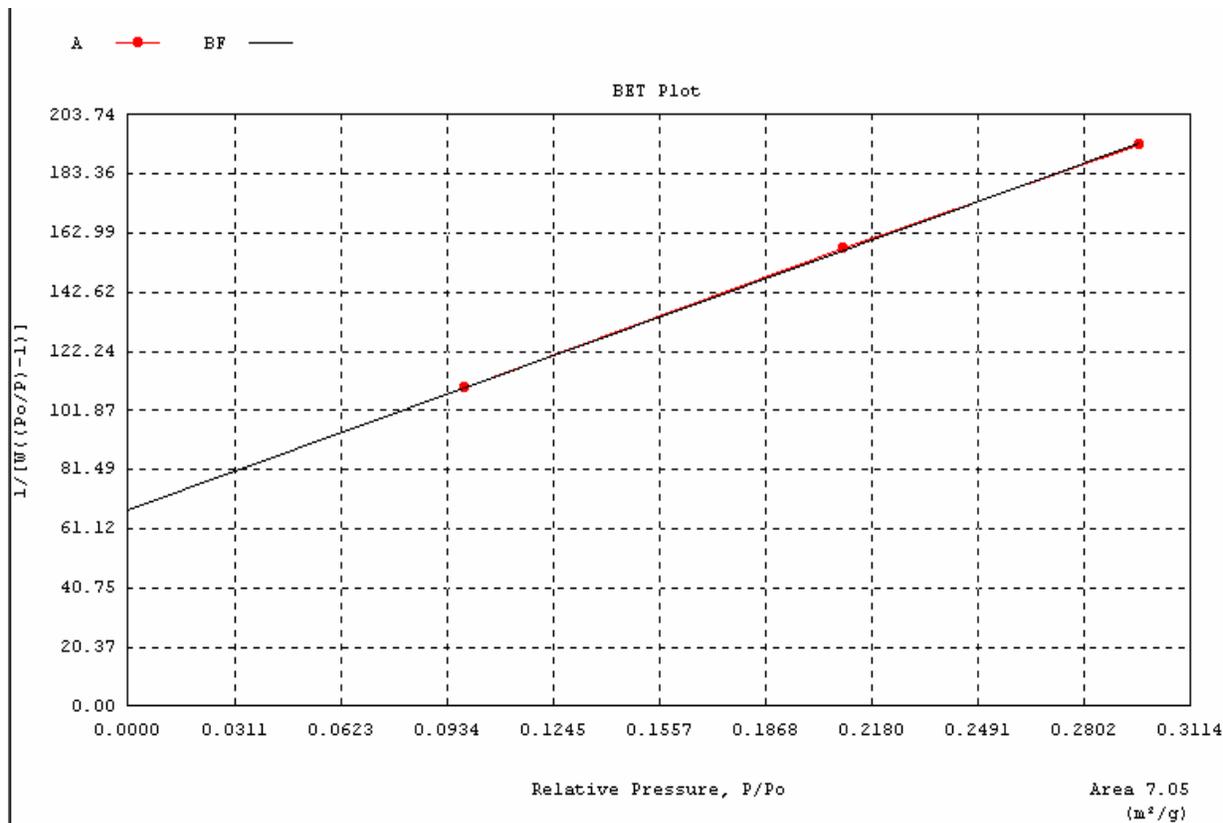
Quantachrome Corporation
 Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
 Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID cpb-12b
 Description
 Comments
 Sample Weight 2.6052 g
 Adsorbate NITROGEN Outgas Temp Unknown Operator orlando
 Cross-Sec Area 16.2 Å²/molec Outgas Time Unknown Analysis Time 35.4 min
 NonIdeality 6.580E-05 P/Po Toler 0.10 End of Run
 Molecular Wt 28.0134 g/mol Equip Time 3.00 File Name N411602.DAT
 Station # 1 Bath Temp. 77.40

MULTIPOINT BET

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
9.9257e-02	0.8038	1.097E+02
2.0984e-01	1.3473	1.577E+02
2.9654e-01	1.7414	1.937E+02

Area = 7.052E+00 m²/g
 Slope = 4.262E+02
 Y - Intercept = 6.766E+01
 Correlation Coefficient = 0.999919
 C = 7.299E+00



AMOSTRA – Escória

Sample ID Escória
 Sample Weight 3.6512 g
 Adsorbate NITROGEN Outgas Temp Unknown Operator TANIA
 Cross-Sec Area 16.2 Å²/molec Outgas Time Unknown Analysis Time 34.0 min
 NonIdeality 6.580E-05 P/Po Toler 0.10 End of Run
 Molecular Wt 28.0134 g/mol Equil Time 3.00 File Name N3A1601.DAT
 Station # 1 Bath Temp. 77.40

MULTIPOINT BET

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
9.5708e-02	0.4799	1.764E+02
1.9352e-01	0.7506	2.558E+02
2.9738e-01	1.0334	3.277E+02

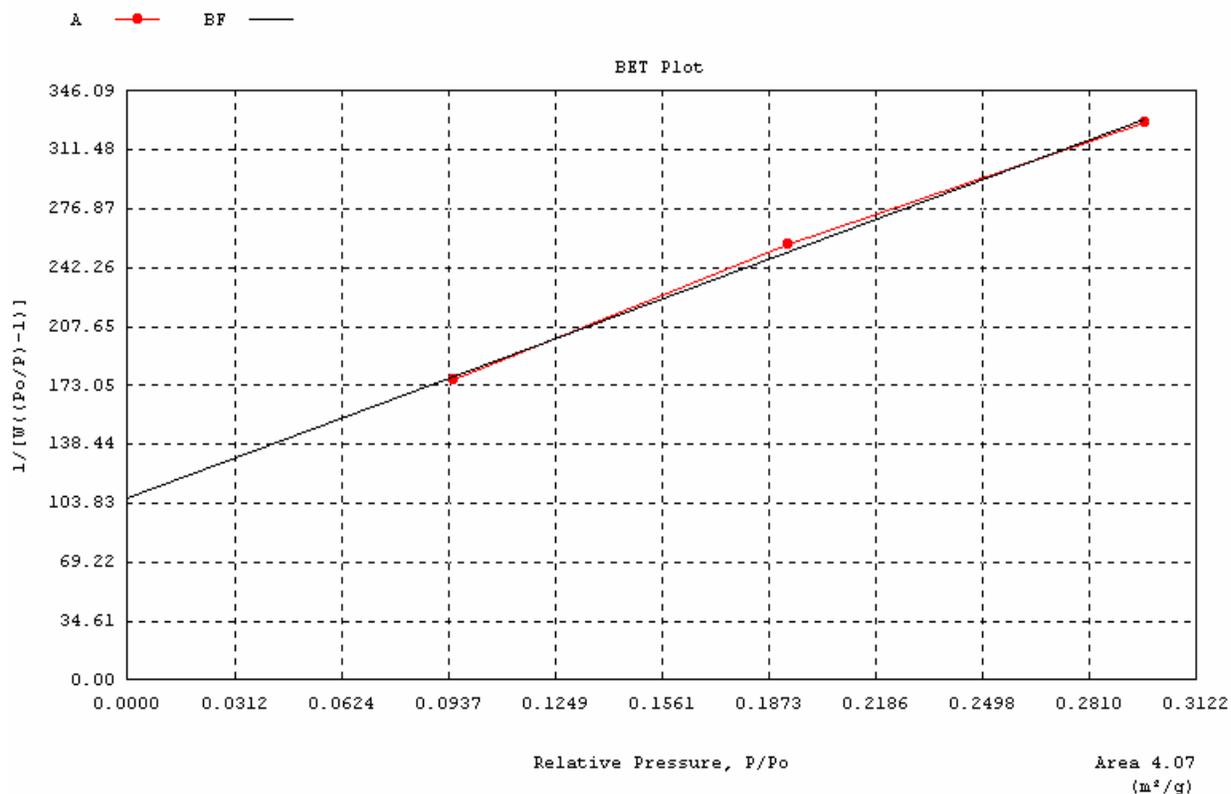
Area = 4.068E+00 m²/g

Slope = 7.493E+02

Y - Intercept = 1.068E+02

Correlation Coefficient = 0.998960

C = 8.017E+00



AMOSTRA – ESC 00 (Ensaio I)

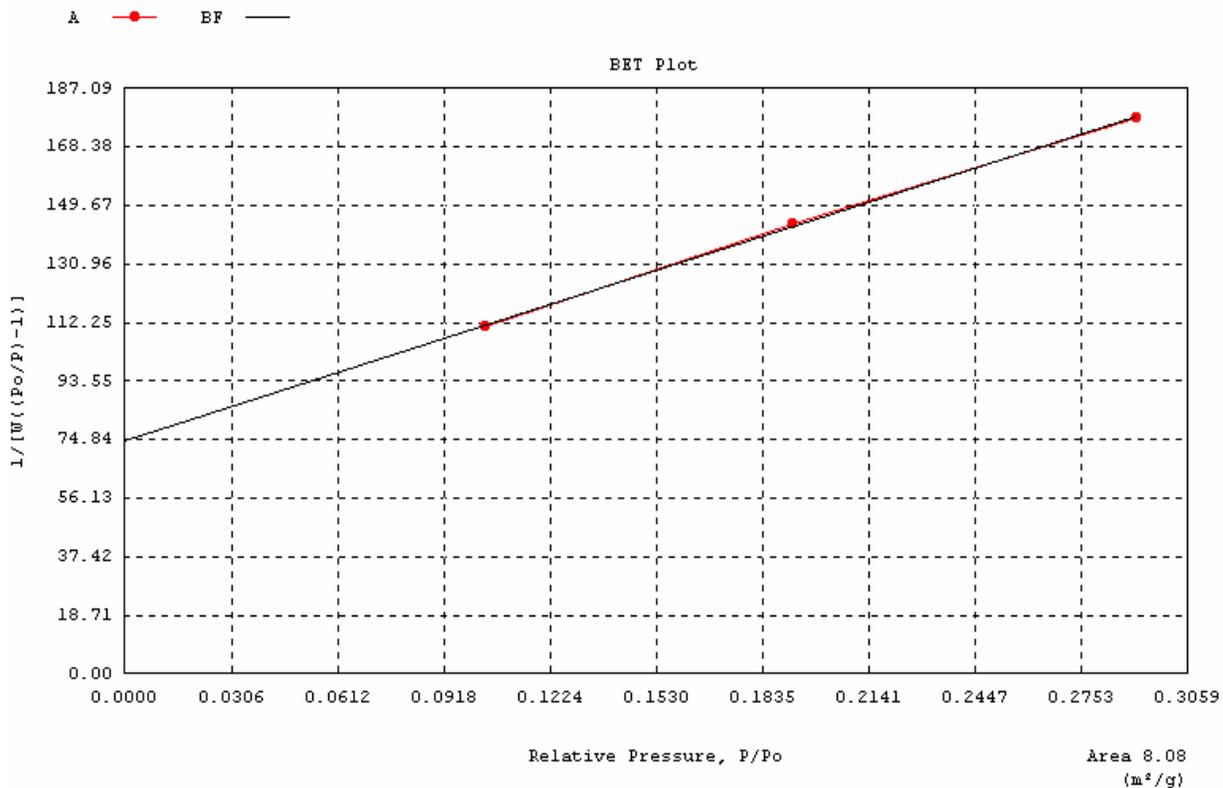
Quantachrome Corporation
 Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
 Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID ESC 00
 Description
 Comments
 Sample Weight 1.2657 g
 Adsorbate NITROGEN Outgas Temp Unknown Operator Tania
 Cross-Sec Area 16.2 Å²/molec Outgas Time Unknown Analysis Time 27.5 min
 NonIdeality 6.580E-05 P/Po Toler 0.10 End of Run
 Molecular Wt 28.0134 g/mol Equil Time 3.00 File Name N3B0401.DAT
 Station # 1 Bath Temp. 77.40

MULTIPOINT BET

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
1.0426e-01	0.8387	1.110E+02
1.9277e-01	1.3293	1.437E+02
2.9134e-01	1.8497	1.778E+02

Area = 8.079E+00 m²/g
 Slope = 3.568E+02
 Y - Intercept = 7.423E+01
 Correlation Coefficient = 0.999819
 C = 5.807E+00



AMOSTRA – ESC 00 (Ensaio II)

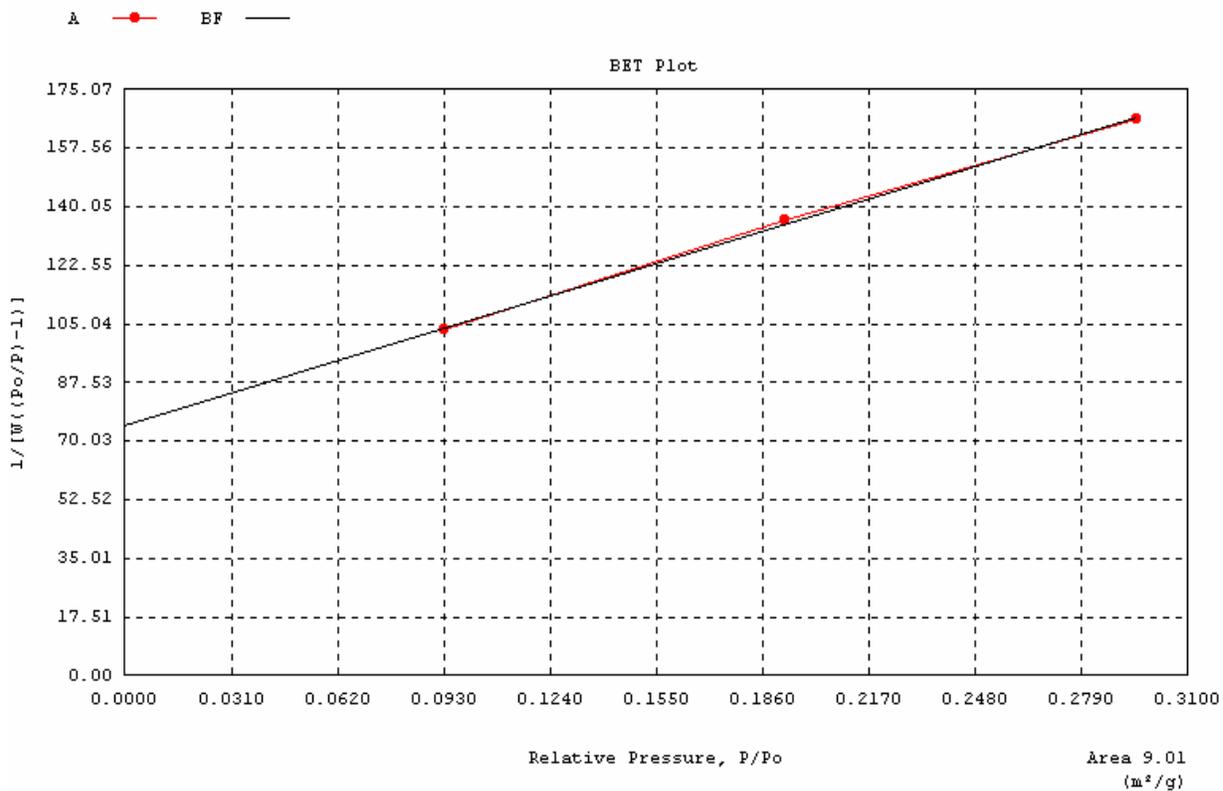
Quantachrome Corporation
 Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
 Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID esc00unicampP.
 Description
 Comments
 Sample Weight 3.2438 g
 Adsorbate NITROGEN Outgas Temp Unknown Operator Tania
 Cross-Sec Area 16.2 Å²/molec Outgas Time Unknown Analysis Time 34.0 min
 NonIdeality 6.580E-05 P/Po Toler 0.10 End of Run
 Molecular Wt 28.0134 g/mol Equil Time 3.00 File Name N3B0402.DAT
 Station # 1 Bath Temp. 77.40

MULTIPOINT BET

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
9.3708e-02	0.8021	1.031E+02
1.9292e-01	1.4045	1.362E+02
2.9529e-01	2.0190	1.661E+02

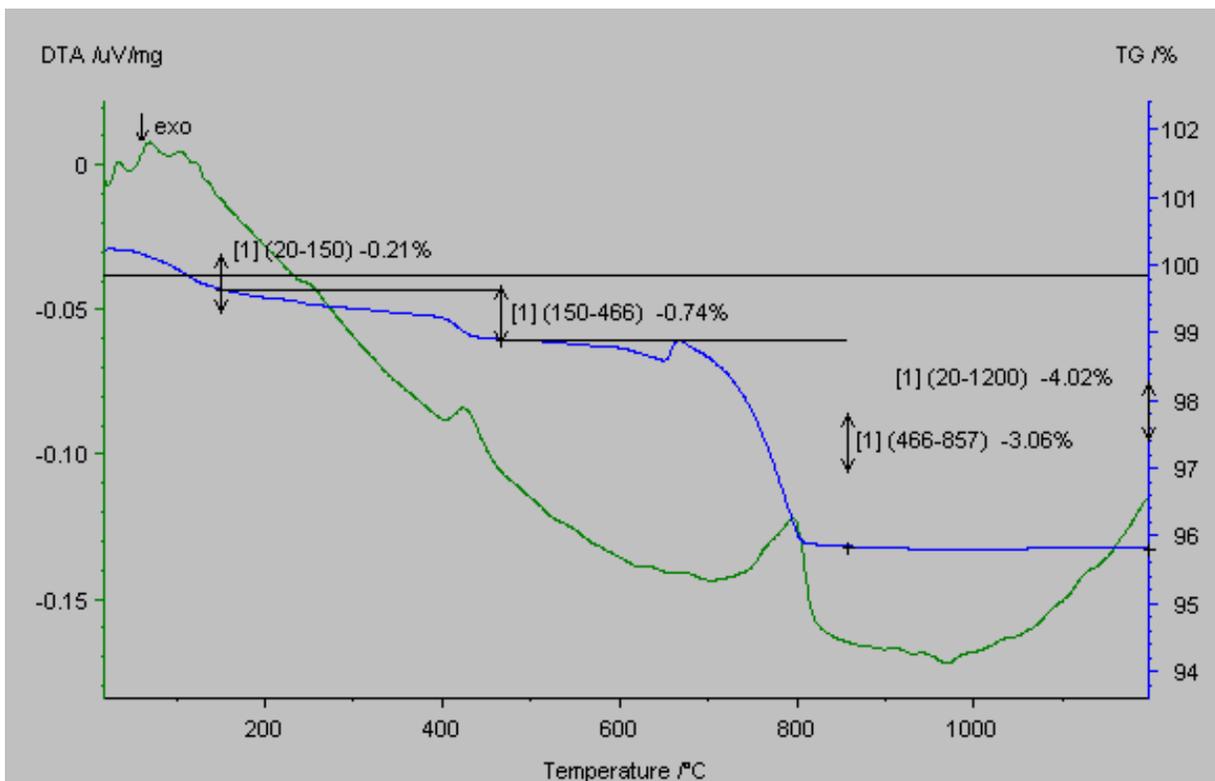
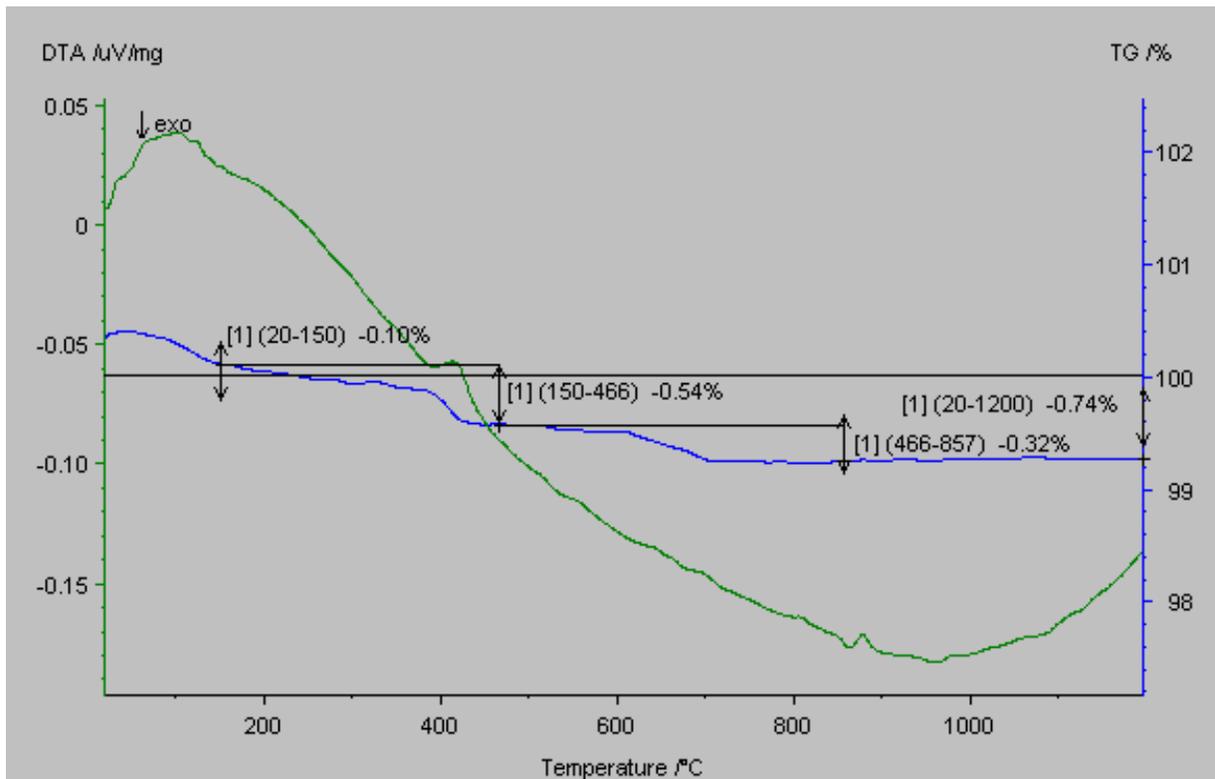
Area = 9.008E+00 m²/g
 Slope = 3.120E+02
 Y - Intercept = 7.460E+01
 Correlation Coefficient = 0.999277
 C = 5.182E+00

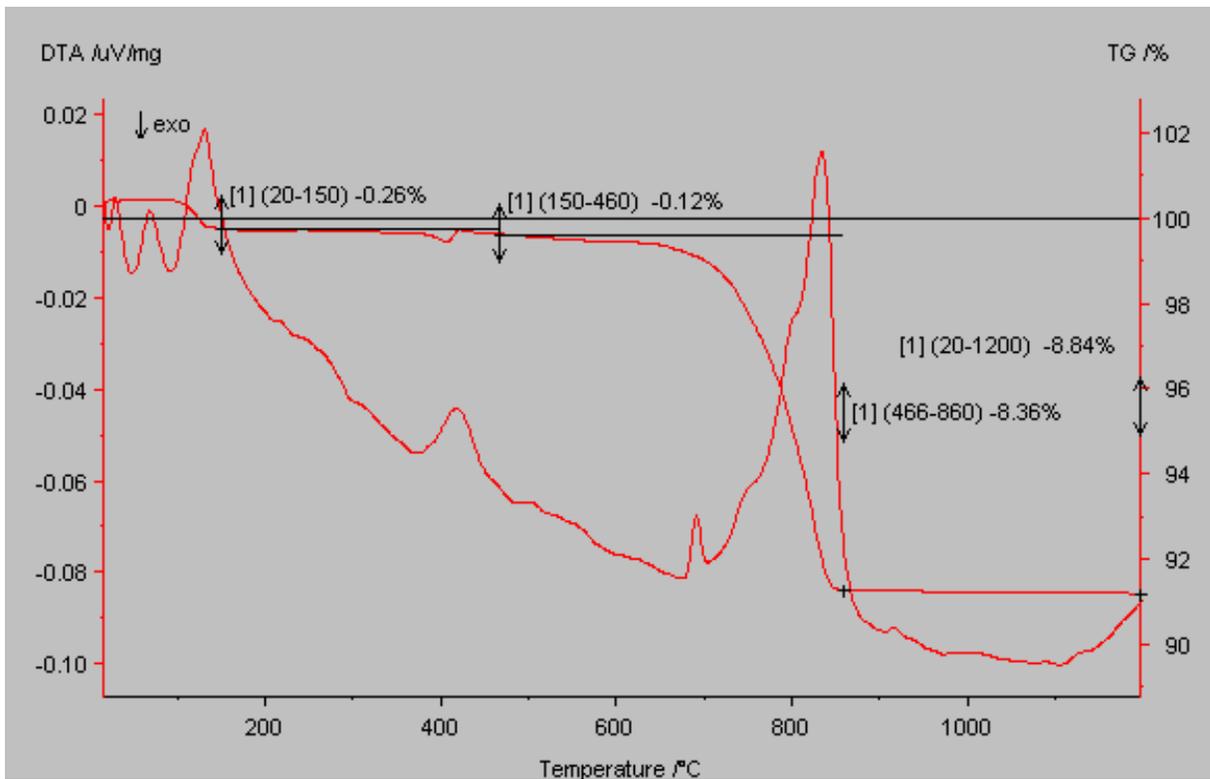


Anexo C – Resultados dos ensaios de ATD e Termogramas

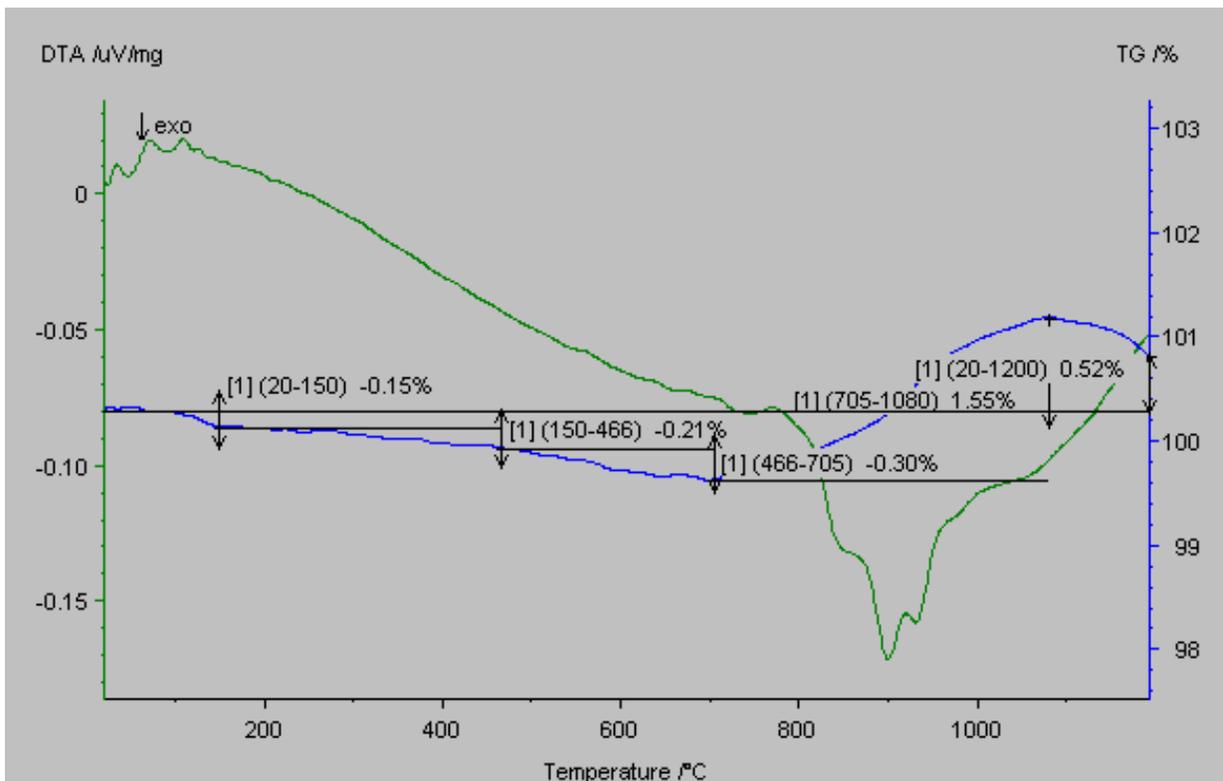
O equipamento utilizado para a análise térmica simultânea foi o STA 409C marca NETZSCH. As condições de operação foram:

- Faixa de temperatura de operação sob aquecimento de 20°C a 1200°C, taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.
- Cadinho de alumina, aberto, em forno sob atmosfera de O₂ e gás de arraste N₂, ambos a 100 ml.min⁻¹.





O pico observado na temperatura prox, de 700 graus, não existe na amostra, foi gerado por variação na tensão da rede elétrica.



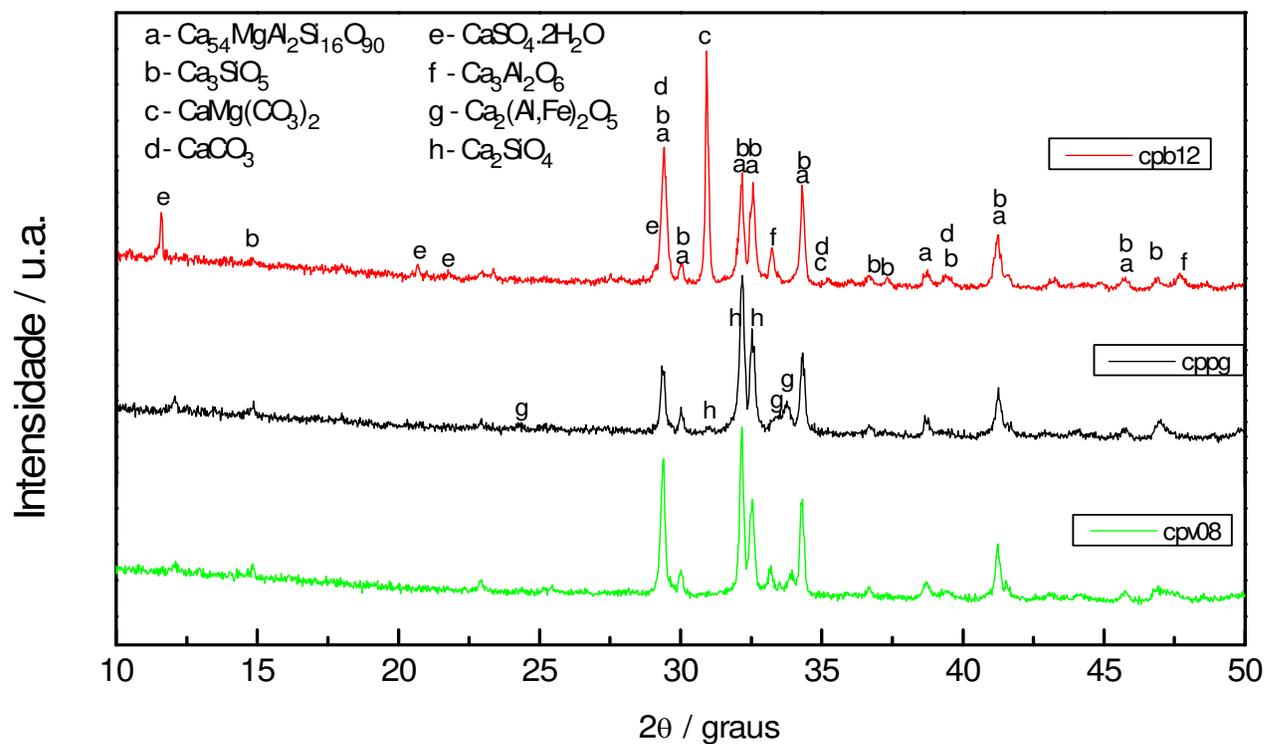
Anexo D – Difractogramas das amostras

O equipamento utilizado foi o PHILIPS, modelo X'PERT. Condições de operação do difratômetro: radiação CuK α , $\lambda=1,54184 \text{ \AA}$, TENSÃO= 40 kV; CORRENTE= 40 mA. - varredura $2\theta= 5$ a 90° – tamanho do passo: $0,020^\circ$ – tempo por passo: 0,80 s – velocidade de varredura: 0,025 o/s.

O difratograma apresenta picos relativos às fases presentes, em posições angulares e intensidades, os quais podem ser interpretados com auxílio do banco de dados do ICDD (International Centre for Diffraction Data). Estes difratogramas foram interpretados com auxílio do banco de dados do ICDD e o software de identificação "X'Pert software - PHILIPS".

Todavia, pelas limitações intrínsecas da técnica de difração de raios X, outras fases químicas poderão estar presentes na amostra analisada e que podem não ter sido detectadas. Fases cristalinas, com teores inferiores a 5 %, bem como fases amorfas inorgânicas ou orgânicas, não são prontamente detectáveis.

Figura D.1. Difratoograma das amostras dos cimentos.

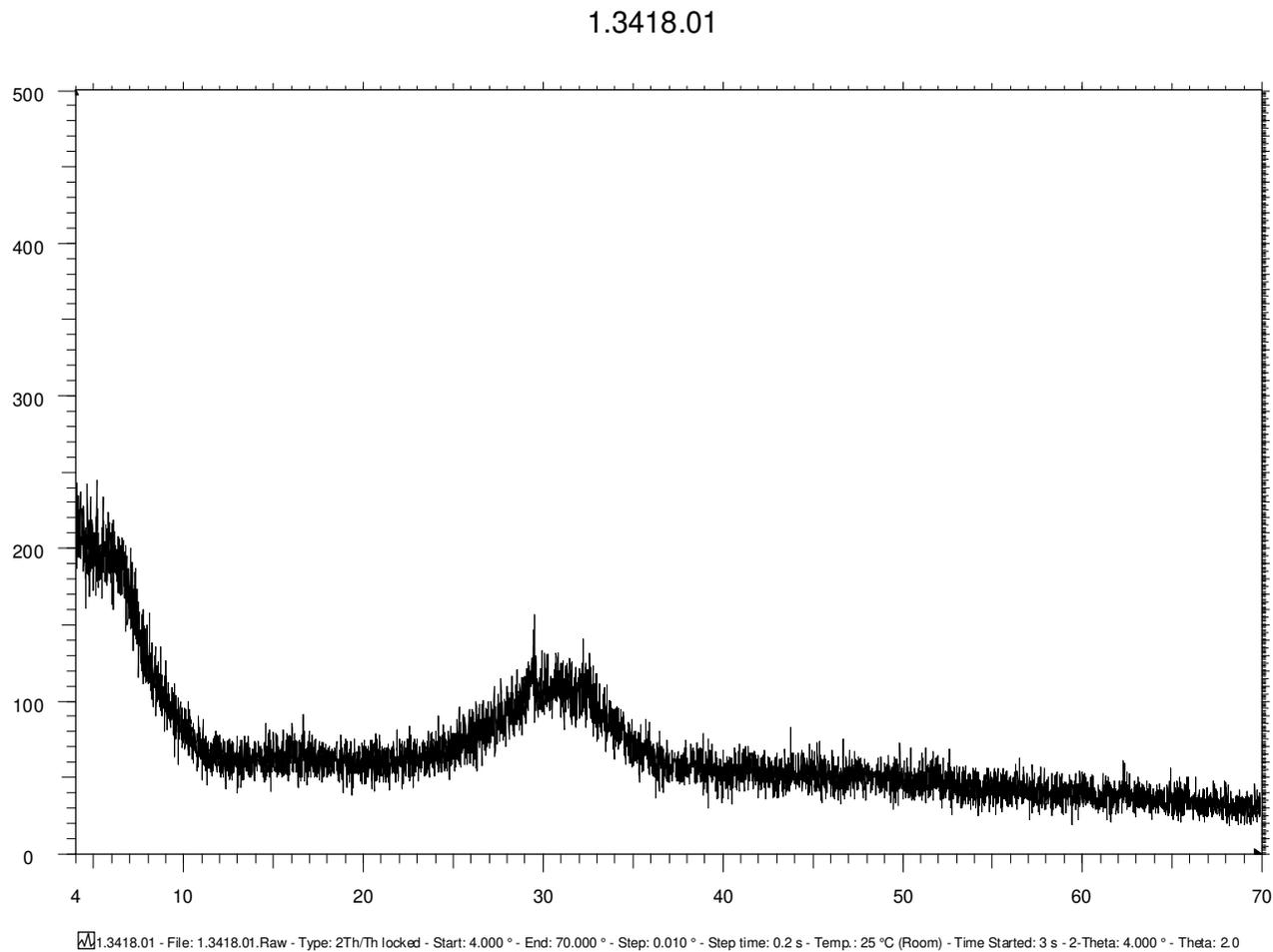


Os padrões dos compostos identificados nas amostras , juntamente com seu número de identificação do ICDD estão apresentados abaixo

a - $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$	(ICDD 13-0272)
b - Ca_3SiO_5	(ICDD 42-0551)
c - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	(ICDD 36-0426)
d - CaCO_3	(ICDD 05-0586)

e - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(ICDD 33-0311)
f - $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	(ICDD 38-1429)
g - $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$	(ICDD 30-0226)
h - Ca_2SiO_4	(ICDD 33-0302)

Figura D.1. Difratoograma da amostra de escória.



A amostra analisada apresentou-se no difratograma, como sendo uma escória de estrutura extremamente amorfa e com a inexistência de picos característicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIAD; EL-ALEEM, S. A.; EL-DIDAMONY, H. Effect of delaying addition of some concrete admixtures on the rheological properties of cement pastes. **Cement and Concrete Research**. v. 32, p. 1839-1843. 2002.

AITCIN, P. C. Cements of yesterday and today Concrete of tomorrow. **Cement and Concrete Research**. v. 30, p. 1349-1359. 2000.

ALVES, R. A. R. **Contribuição ao estudo de aditivos superfluidificantes utilizados em concreto fluido**. 1994. 176p. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Aditivos para concreto de cimento Portland** - Especificação - EB – 1763. Rio de Janeiro, ABNT, 1992. 4p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland - Determinação da água da pasta de consistência normal** – Método de ensaio – MB – 3433 (NBR 11580). Rio de Janeiro, ABNT, 1991. 3p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos - Determinação das propriedades reológicas - NBR 9830.** Rio de Janeiro, ABNT, 1993.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Standard test methods for rheological properties of non-newtonian materials by rotational (Brookfield) viscosimeter.** ASTM D 2196-99, Philadelphia, 1999.

BANFILL, P. F. G. The rheology of fresh cement and concrete – A review. **In: 11th International Cement Chemistry Congress.** May, Durban. 2003

BARNES, H. A.; HUTTON, J.F.; K. WALTERS, F. R. S. **An Introduction to Rheology.** Elsevier, 1989. 199p.

BATAGIN, A. F. **Contribuição ao conhecimento das propriedades do cimento Portland de alto-forno.** ABCP. Sao Paulo, 1988.

BERNAL, CLÁUDIA. et al. Influencia de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. **Química Nova.** v. 25, n.5, p. 849-855. 2002.

CYR, M.; LEGRAND, C.; MOURET, M. Study of the shear thickening effect of superplasticizers on the rheological behaviour of cement pastes containing or not mineral additives. **Cement and Concrete Research.** v. 30, p. 1477-1483. 2000.

COSTA NETO, P. L. O. **Estatística.** Ed. Edgard Blucher, São Paulo, 1977, 264p.

ESCOLA POLITÉCNICA da UNIVERSIDADE de SÃO PAULO. **Estudo da perda de fluidez com o tempo de pastas de cimento Portland com Aditivos Superplastificantes através do Método do Mini-Slump.** São Paulo, 1991. (Relatório EPUSP/CPqDCC, 10.053).

FERRARIS, C. F. Measurement of the rheological properties of cement paste: A new approach: The role of admixture in high performance concrete. In: International Symposium Monterrey, Mexico. 1999. **Proceedings**. Ed. J. G. Cabrera and Rivera-Villarreal, RILEM, Cachan, France. p. 333-342. 1999.

FERRARIS, C. F. Connection between the Rheology of Concrete and Rheology of Cement Paste. **ACI Materials Journal**. v.88, n. 4, p. 388-393. 1992

FERRARIS, C. F. **Guide to rheological nomenclature: measurements in ceramica particulate systems**. NSIT Special Publication 946. Washington, 2001.

HANEHARA, S.; YAMADA, K. Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behavior of admixture, and paste rheology. **Cement and Concrete Research**. v. 29, p. 1159-1165. 1999.

HARTMANN, C. T. **Avaliação de aditivos superplastificantes base policarboxilatos destinados a concretos de cimento Portland**. 2002. 210p. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2002.

HSU, K-C. et al. Effect of addition time of a superplasticizer on cement adsorption and on concrete workability. **Cement and concrete composites**. v. 21. p. 425-430. 1999.

KIM, B-G. et al. The adsorption behavior of PNS superplasticizers and its relation to fluidity of cement paste. **Cement and Concrete Research**. v. 30, p. 887-893. 2000.

HU, C.; LARRARD, F. D. The rheology of fresh high-performance concrete. **Cement and Concrete Research**. v. 26, p. 283-294. 1996.

KATTAR, J. E; NILTON, J. A. **Cimento Portland**. Holdercim. Sao Paulo. 1997, 43 p.

KRSTULOVIC, R.; KROLO, P. Determination of kinetic parameters in cement hydration. **In: 9th International Cement Chemistry Congress**. 2000.

MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Estrutura, propriedades e materiais**. Ed. PINI, São Paulo, 1994. 573p.

MONTE, R. **Avaliação de metodologias de ensaio destinadas à verificação da eficiência de aditivos superplastificantes em pastas de cimento Portland**. 102p. Dissertação (Mestrado). EPUSP, Sao Paulo, 2003.

NEHDI, M.; MINDESS, S.; AITICIN, P. C. Rheology of High-performance concrete: effect of ultrafine particles. **Cement and Concrete Research**. v.28. p.687-697. 1998.

PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A. Concreto refratário auto-escoante: metodologia de formulação e correlações entre distribuição granulométrica e reologia. **Cerâmica Industrial**. v.1. n. 3. p.7-12. 1996.

PRINCE, W.; EDWARDS-LAJNEF, M.; AITICI, P. C. Interaction between ettringite and a polynaphthalene sulfonate superplasticizers in a cementitious paste. **Cement and Concrete Research**. v.32. p.79-85. 2002

RAGO, F. **Características reológicas de pastas de cales hidratadas normalizadas e de cimento**. 1999. 207p. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

REID, HENRY. Anhydrite as a substitute for gypsum in Portland Cement. USA. **World Cement**. April, p. 104-107. 1997.

RIXON, M.R.; MAILVAGANAM, N. P. **Chemical admixture for concrete**. Ed. E & FN Spon, London, UK, 1999. 437p

SAMET, B.; SARKAR, S. L. Influence of different alkali combinations on the rheology of cements. **World Cement**. April, p. 110-113. 1997.

SAMET, B.; SARKAR, S. L. Influence of C3A content on the rheology oversulfated and undersulfated cements. **World Cement**. June, p. 76-81. 1997.

SENA, A. M. **Avaliação do comportamento mecânico dos concreto auto-adensáveis em relação aos concretos convencionais**. 155p. Dissertação (Mestrado). UFG, Goiânia, 2002.

SHI, Y.; MATSUI, I.; FENG, N. Effect of compound mineral powders on workability and rheological property of HPC. **Cement and Concrete Research**. v. 32, p. 71-78. 2000.

TATTERSALL, G.H. **Workability and Quality Control of Concrete**. Ed. E & FN Spon, London, 1991.

TAYLOR, H. F.W. **Cement chemistry**. Thomas Telford, 2nd edition, 1997. 459p

UCHICAWA, H.; SAWAKI, D.; HANEHARA, S.. Influence of kind and added timing of admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste. **Cement and concrete research**. v. 25 n. 2. p. 353-364. 1995.

VIEIRA, R. C. M. **Atlas de Mecânica dos Fluidos – Fluidodinâmica**. Edgard Blucher, São Paulo, 1971. 111p.