



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC
CENTRO TECNOLÓGICO - CTC
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL -
PPGEC

DANIEL WENDELL ALEXANDRE DOS SANTOS

**EFEITO DE AGENTE REDUTOR DE RETRAÇÃO NO
COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE PASTAS DE CONCRETOS
DE ULTRA-ALTO DESEMPENHO**

FLORIANÓPOLIS
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA CIVIL

DANIEL WENDELL ALEXANDRE DOS SANTOS

**EFEITO DE AGENTE REDUTOR DE RETRAÇÃO NO
COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE PASTAS DE CONCRETOS
DE ULTRA-ALTO DESEMPENHO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – PPGEC da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do Título de **MESTRE em Engenharia Civil**.
Orientador: Prof. Wellington Longuini Repette, Dr.

FLORIANÓPOLIS
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

DOS SANTOS, DANIEL WENDELL ALEXANDRE
EFEITO DE AGENTE REDUTOR DE RETRAÇÃO NO
COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE PASTAS DE CONCRETOS DE
ULTRA-ALTO DESEMPENHO / DANIEL WENDELL ALEXANDRE
DOS SANTOS ; orientador, Wellington L. Repette,
2018.
167 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. pasta. 3. reologia. 4.
CUAD. 5. superplastificante. I. Repette, Wellington
L.. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III.
Título.

DANIEL WENDELL ALEXANDRE DOS SANTOS

**EFEITO DO AGENTE REDUTOR DE RETRAÇÃO NO
COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE PASTAS DE CONCRETOS DE
ULTRA-ALTO DESEMPENHO**

**Esta defesa de mestrado foi julgada como parte integrante para a
obtenção do título de MESTRE em
ENGENHARIA CIVIL pelo programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina.**

Florianópolis, 20 de abril de 2018.

Prof. Glicério Trichês, Dr.
Coordenador do PPGEC/UFSC

Prof. Wellington Longuini Repette, Dr.
Orientador - Universidade Federal de Santa Catarina

Comissão Examinadora:

Prof. Marcelo Henrique Farias de Medeiros, Dr.
Universidade Federal do Paraná (vídeo conferência)

Prof. Janaíde Calvacante Rocha, Dr.a
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. João Victor Staub de Melo, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

O SENHOR é o meu pastor, nada me faltará.

Deitar-me faz, em pastos verdejantes, guia-me mansamente a águas tranqüilas.

Refrigera a minha alma; guia-me pelas veredas da justiça, por amor do seu nome.

Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da morte, não temeria mal algum, porque tu estás comigo; a tua vara e o teu cajado me consolam.

Preparas uma mesa perante mim na presença dos meus inimigos, unges a minha cabeça com óleo, o meu cálice transborda.

Certamente que a bondade e a misericórdia me seguirão por todos os dias da minha vida; e habitarei na casa do Senhor por longos dias.

Salmos 23:1-6

AGRADECIMENTOS

Ao orientador Prof. Wellington Repette pela orientação, acompanhamento e confiança durante o trabalho. Pelas conversas, esclarecimentos e paciência durante essa jornada.

Ao Prof. João Batista pela colaboração, conselhos e orientações sobre a ciência da reologia.

Ao Prof. Fernando Pelisser pela colaboração, conselhos e orientações na banca de qualificação.

A Prof. Janaíde Cavalcante Rocha pelas contribuições na banca de qualificação e defesa e apoio através do laboratório de Valorização de resíduos – VALORES/PPGEC/UFSC.

Aos Professores Marcelo Henrique Farias de Medeiros e João Victor Staub Melo pelas contribuições e idéias na banca de defesa.

Ao Laboratório de Nanotecnologia Aplicada à Construção Civil - NANOTEC/PPGEC/UFSC e Vitrocer/PPGECM/UFSC pela disponibilidade da infraestrutura para realizar os ensaios dessa pesquisa.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina e aos demais professores que contribuíram para a realização desse estudo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro, permitindo a viabilização dessa pesquisa.

Ao CNPq e à FAPESC por senão diretamente, mais com certeza indiretamente, disponibilizar os equipamentos e insumos para realização dos ensaios.

À empresa Grace Brasi Ltda., em nome do eng. Denis Weidmann, pela doação dos aditivos, superplastificante e o redutor de retração, utilizados nesta pesquisa. E a Brasil Minas pela doação do pó-de-quartzo.

Ao Marcelo Tramontin, amigo e parceiro do VitroCer da Engenharia de Ciência dos Materiais/PPGCEM/UFSC, pela paciência com os ensaios e especialmente pelas ajudas, colaborações, correções, ideias e conversas.

Ao grande amigo Prof. Dr. Laurence C. Magalhães pela acolhida em Florianópolis, pelo seu incentivo inicial e o companheirismo durante toda a minha adaptação nos primeiros meses.

A equipe da secretaria de pós-graduação em engenharia civil, em especial a Priscila e Mari, pelo apoio, esclarecimento e ajuda nas formalizações desse processo.

Ao Renato Sampaio por todos os ensinamentos com o reômetro, ao Cézar Casagrande e Carolina Livi por esclarecimentos e ensinamentos desde os primeiros traços de CUAD e ao Leonardo Uribe e Alexis Kiouraneas pela troca de experiências e motivação.

Aos meus pais, Alcides e Maria, pelo apoio, compreensão e constante incentivo durante toda a trajetória.

A minha pequena em tamanho, porém grande em pessoa, companheira Lenara Franz, pela paciência, amor e apoio nos momentos mais importantes.

E por fim e muito especial, a Deus, por ter me proporcionado, fé, força, saúde, perseverança e sabedoria para vencer todos os desafios que surgiram ao longo dessa jornada.

*“Honra a teu pai e a tua mãe, para que se prolonguem os teus dias na terra
que o Senhor teu Deus te dá.”
Êxodo 20:3-17 e sua repetição em Deuteronômio 5:7-21*

*Dedico esta dissertação aos meus pais
José Alcides(Seo Zé) e Maria José(Marizé).*

RESUMO

O concreto de ultra-alto desempenho tem interessado a indústria da Construção Civil por possuir elevada resistência à compressão, grande módulo de elasticidade e maior durabilidade e ductibilidade do que os concretos convencionais e de alto desempenho. Propriedades essas obtidas, principalmente, pelo elevado grau de empacotamento das partículas, pelo alto consumo de cimento e de finos suplementares reativos (microsílica, sílica ativa, escória granulada de alto-forno), baixíssima relação água/cimento (a/c) e doses elevadas de superplastificantes.

Essa composição o faz muito suscetível ao declínio acentuado da plasticidade em um curto período de tempo. A presença de fibras, a elevada área de superfície dos sólidos e a alta concentração volumétrica de partículas, contribuem fortemente para fenômenos que aumentam significativamente os parâmetros reológicos dessas misturas, como a aglomeração de partículas e aceleração da cinética de reação de hidratação. O uso de agentes químicos configura-se como alternativa interessante e viável para vencer barreiras e desafios no campo da ciência e tecnologia das misturas cimentícias. Essa busca por alternativas químicas para combater essa problemática dos CUAD, motivou o uso de um ARR na incorporação em pastas de CUAD. No entanto, essa opção não se prende à observância da atuação do aditivo (ARR), no fenômeno da retração e sim, motivado pelo seu mecanismo de atuação na água de amassamento em pastas.

No CUAD, é inexpressiva ou até mesmo em certos casos, inexistente a ocorrência do fenômeno da retração, principalmente quando reforçado com fibras, e/ou cura polimérica interna. Desta forma, este trabalhou buscou avaliar o desempenho do ARR no comportamento reológico de pastas de CUAD. Foi analisada a influência do ARR concomitante ao uso de superplastificantes (SP) nas propriedades reológicas ao longo do tempo (viscosidade e tensão de escoamento), utilizando um reômetro rotacional com placas paralelas. A partir dos resultados experimentais observou-se que o ARR interagiu muito bem com o SP, e interviu na reologia das pastas, provocando um decréscimo significativo nos parâmetros fundamentais, intensificando a fluidez nos instantes iniciais (10 minutos) devido à ação surfactante e tensoativa do ARR, além de provocar uma extensão do estado fluído (de 60 a 90 minutos), provavelmente pela maior estabilidade adquirida no sistema, motivadas pelas alterações termofísicas na solução aquosa das pastas. As pastas investigadas nesse trabalho apresentaram comportamento tixotrópico, com o ARR retardando o processo de estruturação ao longo do tempo à medida que se aumentava o teor de adição do ARR. A análise reológica oscilatória mostrou que a adição do ARR, em termos de consolidação, causa um retardamento na cinética de aglomeração. Por fim, o

ARR interferiu nas propriedades mecânicas, onde todas as pastas modificadas com o aditivo apresentaram resistência à compressão e módulo de elasticidade inferior às pastas de referência.

Palavras-chave: pasta, reologia, CUAD, superplastificante, ARR, fluidez.

ABSTRACT

The use of ultra-high performance concrete has been trying to penetrate more frequently in the construction industry all over the world. Much of this development is due to its characteristics such as high compressive strength, elasticity modulus and greater durability and ductility. These properties are obtained mainly by the high consumption of cement and reactive supplementary fines (micro silica, silica fume, granulated of blast furnace slag, among others), very low water/cement ratio and high doses of superplasticizers, these often, even in the maximum performance content, allow the minimum of plasticity.

Its composition makes it very susceptible to the pronounced decline of plasticity in a short period of time. The presence of fibers, the high surface area of the solids and the high volumetric concentration of particles contribute strongly to phenomena that exorbitantly increase the rheological parameters of these mixtures, such as particle agglomeration and acceleration of the hydration reaction kinetics. The use of chemical agents is an interesting and feasible alternative to overcome barriers and challenges in the field of science and technology of cement mixtures. This search for chemical alternatives to combat this problematic of UHPC, motivated the use of an SRA in the incorporation in UHPC folders. However, this option does not depend on the performance of the additive (SRA), in the phenomenon of shrinkage, but rather, motivated by its mechanism of action in the kneading water in UHPC pastes. In UHPC, it is inexpressive or even in some cases, non-existent the phenomenon of shrinkage, especially when reinforced with fibers, or internal polymeric cure. Thus, this work sought to evaluate the performance of SRA in the rheological behavior of UHPC pulps. The influence of concomitant SRA on the use of SP in rheological properties over time (viscosity and yield stress) was analyzed using a parallel plate rheometer. From the experimental results it was observed that the SRA interacted very well with the SP, and it intervened strongly in the rheology of the pastes, causing a significant decrease in the fundamental parameters, intensifying the fluidity in the initial instants (10 minutes) due to the surfactant and surfactant action of SRA, besides provoking a radical extension of the fluid state (60 to 90 minutes), probably due to the greater stability acquired in the system, motivated by the thermophysical changes in the aqueous solution of the pastes. The pulps investigated in this work presented thixotropic behavior, with the SRA slowing the structuring process over time as the SRA addition content increased. The oscillatory rheological analysis showed that the addition of the SRA, in terms of consolidation, causes a delay in the agglomeration kinetics. Finally, the SRA interfered with the

mechanical properties, where all the pastes modified with the additive showed compressive strength and modulus of elasticity lower than the reference pastes.

Keywords: paste, rheology, UHPC, superplasticizer, SRA, fluidity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Passarela de Sherbrooke, Canadá.	35
Figura 2 - Comparação entre CAD (esquerda) e CUAD (direita).	37
Figura 3 - Unidade molecular de policarboxilato éster.	60
Figura 4 - Processo de adsorção na superfície da partícula de cimento.	62
Figura 5 - Interações de moléculas tensoativas com solvente não polar.	66
Figura 6 - Ilustração da adsorção da água em um capilar na pasta de cimento Portland.	68
Figura 7 - Fluxograma do programa experimental.	76
Figura 8 - Espectro FTIR aditivo superplastificante base policarboxilato.	78
Figura 9 - Espectro FTIR aditivo redutor de retração, base propilenoglicol.	79
Figura 10 - Difratomogramas de raios X do cimento CP-V ARI, e a identificação dos seus principais constituintes.	82
Figura 11 - Difratomogramas de raios X da sílica ativa.	84
Figura 12 - Difratomogramas de raio X do pó de quartzo, e a identificação dos seus principais constituintes.	85
Figura 13 - Metodologia para ajuste da relação a/c e teor de SP.	87
Figura 14- Gráfico elucidativo da taxa de cisalhamento em função do tempo.	93
Figura 15 - Fluxograma dos ensaios no estado fresco.	95
Figura 16 - Granulometria dos materiais secos: cimento, sílica ativa e pó de quartzo.	99
Figura 17 - Representação do desempenho do teor de SP e sílica ativa (substituição) no diâmetro de abertura (mm), em pastas de CUAD: (a) a/c 0,20 e (b) a/c 0,24.	102
Figura 18 - Representação do desempenho do teor de SP, sílica ativa (teor 20%) e pó de quartzo (adição) no diâmetro de abertura (mm), em pastas de CUAD: (a) relação a/c 0,20 e (b) a/c 0,24.	102
Figura 19- Resultados da variação de abertura em função do teor de SP e a/c.	103
Figura 20- Relação entre SP e abertura do mini-slump para a/c = 0,24.	103
Figura 21- Variação da tensão de escoamento <i>versus</i> teor de SP.	105
Figura 22 Variação da viscosidade plástica <i>em função da a/c e teor de SP</i>	105
Figura 23- Influência do ARR nas densidades de massa no estado fresco nas pastas CUAD.	107

Figura 24– Influência do ARR no teor de ar incorporado nas pastas de CUAD.	108
Figura 25– Curvas de tensão de cisalhamento pela taxa de cisalhamento, t=10 min.	109
Figura 26– Curvas da viscosidade plástica pelo tempo em segundos (t=10min).	110
Figura 27- Resultados da viscosidade plástica e tensão de escoamento em valores absolutos – tempo 10 minutos.....	111
Figura 28- Curvas da tensão de escoamento <i>versus</i> taxa cisalhante: amostra 30min.	113
Figura 29- Curvas da tensão de escoamento <i>versus</i> taxa cisalhante: amostra 60min.	113
Figura 30- Curvas da tensão de escoamento <i>versus</i> taxa cisalhante: amostra 90min.	113
Figura 31- Curvas da tensão de escoamento <i>versus</i> taxa cisalhante: amostra 120min.....	114
Figura 32- Curvas da tensão de escoamento <i>versus</i> taxa cisalhante: amostra 150min.....	114
Figura 33- Variação da tensão de escoamento pelo tempo de ensaio – 10, 30, 60, 90, 120 e 150 minutos - em valores absolutos.....	118
Figura 34- Curvas da viscosidade plástica x taxa cisalhante para t = 30 min. .	119
Figura 35 - Curvas da viscosidade plástica x taxa cisalhante para t = 60 min.	119
Figura 36- Curvas da viscosidade plástica <i>versus</i> taxa cisalhante para t = 90 min.	120
Figura 37- Curvas da viscosidade plástica <i>versus</i> taxa cisalhante para t = 120 min	120
Figura 38- Curvas da viscosidade plástica <i>versus</i> taxa cisalhante para t = 150 min	120
Figura 39- Variação da viscosidade plástica pelo tempo de ensaio (10, 30, 60, 90, 120 e 150), em valores absolutos.....	122
Figura 40 - Representação em superfície 3D, comparativa entre tensão de escoamento e viscosidade plástica das pastas, sob ação do ARR.	123
Figura 41- Desenvolvimento das curvas de escoamento (ascendente e descendente) <i>versus</i> taxa de cisalhamento de todas as amostras de pastas, aos 10 minutos.....	124
Figura 42- Curvas ascendentes e descendentes de fluxo na pasta ARR0%	125

Figura 43- Curvas ascendentes e descendentes de fluxo na pasta ARR1,0%. .	126
Figura 44- Curvas ascendentes e descendentes de fluxo para amostra ARR1,5%	126
Figura 45- Curvas ascendentes e descendentes de fluxo para amostra ARR2,0%	126
Figura 46 - Curvas ascendentes e descendentes de fluxo para amostra ARR2,5%	127
Figura 47- Representação do desenvolvimento do índice de histerese das pastas ao longo do tempo, sob efeito do ARR.	128
Figura 48 - Desenvolvimento da componente elástica G' e viscosa G'' : pasta ARR0%	129
Figura 49 - Desenvolvimento da componente elástica G' e viscosa G'' : pasta ARR1,0%	129
Figura 50 - Desenvolvimento da componente elástica G' e viscosa G'' : pasta ARR1,50%	130
Figura 51- Desenvolvimento da componente elástica G' e viscosa G'' : pasta ARR2,0%	130
Figura 52 - Desenvolvimento da componente elástica G' e viscosa G'' : pasta ARR2,5%	130
Figura 53– Efeito do ARR no desenvolvimento do módulo de perda G'' (elasticidade) em todas as pastas.....	132
Figura 54- Desenvolvimento do ângulo de fase (δ) ao longo do tempo, em todas as pastas.....	133
Figura 55- Desenvolvimento da viscosidade η^* em todas as amostras.....	134
Figura 56 - Desenvolvimento do módulo complexo G^* em todas as amostras ao longo do tempo 150 minutos.	134
Figura 57- Desenvolvimento da relação η/G em todas as amostras.....	134
Figura 58 - Resultados da resistência à compressão das pastas aos 7 e 28 dias.	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Equações que descrevem o comportamento de escoamento através da tensão e taxa de cisalhamento no concreto fresco.	48
Tabela 2 - Especificação do superplastificante.	77
Tabela 3 - Características do agente redutor de retração – ARR.....	79
Tabela 4 - Características físicas do cimento CP-V ARI.	81
Tabela 5 - Características químicas do cimento CP-V ARI.	81
Tabela 6 - Características químicas da sílica ativa.	83
Tabela 7 - Características físicas da sílica ativa SFS.	83
Tabela 8 - Características física e química do pó de quartzo.	85
Tabela 9 - Histórico de traços de CUAD encontrados na literatura.	86
Tabela 10 - Resumo dos ensaios no estado endurecido.	96
Tabela 11 - Resumo da granulometria: cimento, sílica ativa e pó de quartzo.	100
Tabela 12 - Resumo do EDX dos materiais secos.	101
Tabela 13 - Resultados para tensão de escoamento e viscosidade plástica.	105
Tabela 14 - Gráfico da variação da viscosidade plástica versus teor de SP.	106
Tabela 15 - Valores numéricos obtidos pelos modelos de Bingham e Herschel-Buckley.	117
Tabela 16 - Valores de resistência média à compressão e percentuais de redução em relação à pasta referência das misturas contendo diferentes teores de ARR.	136
Tabela 17 - Resultados para os módulos de elasticidade, deformação específica das pastas aos 28 dias.	139

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ARR	Aditivo redutor de retração
a/c	relação água/cimento
a/ag	relação água/aglomerantes
C ₃ S	Silicato tricálcio
C ₂ S	Silicato dicálcio
C ₃ A	aluminato tricálcico
C ₄ AF	ferroaluminato tetracálcico
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
CP	Cimento Portlan
CAD	Concreto de alto desempenho
CPR	Concreto de pós retivos
CUAD	Concreto de ultra-alta resistência
C–S–H	silicato de cálcio hidratado
FTIR	espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier
IV	infravermelho
LS	lignosulfonato
NBR	Norma Brasileira
PEG	poli etileno glico
pH	potencial hidrogeniônico
PNS	naftaleno formaldeído sulfonado de sódio
SFS	sílica de ferro-silício
SP	superplastificante de base policarboxilato de sódio
T	transmitância
η'	viscosidade
η_{app}	viscosidade aparente (Pa.s)
η_p	viscosidade plástica (Pa.s)
ξ	potencial zeta
τ	tensão de cisalhamento (Pa)
τ_0	tensão de escoamento (Pa)
$\dot{\gamma}$	taxa de cisalhamento (s ⁻¹)
K	constante reológica
f _{cm}	resistência a compressão média
f _{ck}	resistência a compressão característica
G*	módulo complexo
G'	módulo de armazenamento ou componente complexa elástica

G'' módulo de perda ou componente complexa viscosa
 δ ângulo de fase
 E_c módulo de elasticidade estático
 ε deformação específica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
1.1	JUSTIFICATIVA	29
1.2	OBJETIVO	30
1.2.1	Objetivos específicos.....	30
1.2.2	Estrutura do trabalho	31
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
2.1	CONCRETO DE ULTRA-ALTO DESEMPENHO (CUAD)	33
2.2.1	Definição	36
2.2.2	Materiais constituintes	39
2.2.2.1	Cimento	39
2.2.2.2	Aditivo superplastificante	40
2.2.2.3	Sílica Ativa (SF)	40
2.2.2.4	Pó de Quartzo	42
2.2.2.5	Areia fina	43
2.2.2.6	Fibras	44
2.2.3	Processo de Dosagem de CUAD	45
2.3.1	Procedimento de mistura	46
2.4	REOLOGIA DE MISTURAS DE CIMENTO PORTLAND	47
2.4.1	Tixotropia e Desarranjo Estrutural	50
2.4.2	Reologia da pasta de cimento	52
2.4.4	Ensaio reológico	54
2.4.4.1	Fluxo Rotacional Estacionário	54
2.4.4.2	Fluxo Rotacional Oscilatório	55
2.5	ADITIVOS QUÍMICOS	58
2.5.1	Superplastificantes	58
2.5.1.1	Mecanismos de atuação	60
2.5.1.2	Efeito de SP no comportamento reológico	62
2.5.2	Aditivo Redutor de Retração- ARR	64
2.5.2.1	Mecanismo de atuação do ARR	67
2.5.2.2	Efeito do ARR nas propriedades no estado fresco e endurecido	69
2.5.2.3	Efeito do ARR no comportamento reológico	70
2.6	SÍNTESE DO CAPÍTULO	72
3	PROGRAMA EXPERIMENTAL	75
3.1	MATERIAIS CONSTITUINTES	76
3.1.1	Aditivo superplastificante	77

3.1.2	Aditivo redutor de retração (ARR)	78
3.1.3	Cimento	80
3.1.4	Sílica Ativa (SFS)	82
3.1.5	Água	84
3.1.6	Pó de Quartzo	84
3.2	PRODUÇÃO DAS PASTAS DE UAD	86
3.2.1	Dosagem	86
3.2.2	Processo de Mistura	89
3.3	ENSAIOS NO ESTADO FRESCO	90
3.3.1	Densidade aparente no estado fresco	90
3.3.2	Teor de ar aprisionado no estado fresco	90
3.3	REOMETRIA	91
3.3.1	Reometria de Fluxo Rotacional Estacionário	92
3.3.2	Reometria de Fluxo Rotacional Oscilatório	94
3.4	ENSAIOS NO ESTADO ENDURECIDO	95
3.4.1	Módulo de elasticidade	95
3.4.2	Resistência à Compressão Axial	96
4	RESULTADOS E ANÁLISES	99
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SECOS	99
4.2	DOSAGEM	101
4.2.1	Medição reológica do teor de aditivo	104
4.2.2	- Definição das composições das amostras	106
4.3	ENSAIOS NO ESTADO FRESCO	107
4.3.1	Densidade aparente no estado fresco	107
4.3.2	Teor de ar aprisionado no estado fresco	108
4.3.3	Ensaio reológicos	109
4.3.3.1	Reometria Estacionária	109
4.3.3.1.1	Tensão de escoamento e viscosidade plástica	109
4.3.3.1.2	Tixotropia	125
4.3.3.2	Reometria Oscilatória	128
4.4	ENSAIOS NO ESTADO ENDURECIDO	135
4.4.1	Resistência à compressão axial	135
4.4.2	Módulo de elasticidade	138
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	142
5.1	CONCLUSÕES	144
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	144
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	147

1 INTRODUÇÃO

O concreto de cimento Portland é o material de construção mais utilizado no mundo. Estima-se, que sua produção e consumo atinjam números próximos a 10 bilhões de toneladas por ano (MEYER, 2009). Com o contínuo desenvolvimento em tecnologia de concreto e o advento dos agentes químicos, novas gerações de concreto estão sendo desenvolvidas e difundidas e ganhando espaço na indústria da Construção, como o concreto de alta resistência (CAR), autoadensável (CAA) e o concreto de ultra-alto desempenho (CUAD). Esses novos tipos de concreto são caracterizados por baixíssimas relações água/cimento (a/c) (SOLIMAN & NEHDI, 2011), e elevados teores de aditivos superplastificantes.

O concreto de ultra-alto desempenho (CUAD) representa assim um avanço expressivo na inovação de misturas cimentícias. Suas propriedades mecânicas e durabilidade fazem dele uma alternativa interessante para a construção, fachadas de edifícios, reforço e reabilitação estrutural de pontes e outras infraestruturas de transporte (CAMILETTI *et al*, 2013). Este inovador material de alta tecnologia é caracterizado por uma microestrutura densa, que a qual proporciona a resistência à compressão ultra-alta, superior a 150 MPa, resistência a flexão de 30 a 40 MPa e resistência a tração entre 5 a 15 MPa (RUSSEL & GRAYBEAL, 2013). Sua composição geralmente contém uma grande quantidade de cimento, geralmente entre 700 e 1100 kg/m³, que é cerca de três vezes mais do que a dose de cimento no concreto normal (GHAFARI *et al*, 2015). A porosidade e a permeabilidade do CUAD são extremamente baixas, implicando em maior impedimento da fuga de ar em sua matriz e maior acúmulo de pressão dentro dos poros (WILLE *et al*, 2013).

Muitos trabalhos contribuíram para o entendimento das propriedades do CUAD no estado endurecido (RICHARD; CHEYREZY, 1995, AÏTCIN; RICHARD, 1996, PARK *et al.*, 2012, VANDERLEI, 2004). Por outro lado, ainda são pouco expressivos os estudos relacionados ao comportamento reológico, que incluem a fluidez e a trabalhabilidade destes materiais. Nesse contexto, este trabalho propõe-se a contribuir para o melhor entendimento das propriedades reológicas do CUAD, objetivando assim, maximizar o seu potencial de aplicação na indústria da construção civil.

Suas propriedades mecânicas, do CUAD, se assemelham muito comportamento do aço (tração e flexão), exceto ao fato de sua capacidade de tensão ainda ser comparativamente baixa para suportar as solicitações

até então suportadas e atribuídas ao aço no concreto armado. Outro desafio do CUAD apresenta-se em decorrência da sua baixíssima trabalhabilidade (fluidez necessária para uma adequada aplicação e lançamento). Devido a isso, esse material, ainda necessita evoluir substancialmente em seu aspecto reológico (baixíssima fluidez e elevada viscosidade). Mostrando assim, a necessidade de estudos aprofundados que possibilitem o desenvolvimento do escoamento do CUAD, possibilitando maior fluidez e consistência prolongadas.

O princípio básico desse material está na utilização de agregados finos com propriedades mecânicas elevadas (resistência a compressão e módulo de Young), adições minerais reativas (microsilica, cinza volantes, entre outros) e inertes (pó de quartzo), ultrafinas e agentes redutores de água (superplastificantes) que propiciam relações a/c entre 0,16 a 0,24, contribuindo substancialmente para elevar a resistência mecânica, mais fibras de aço ou polipropileno para aumentar sua resistência ao fogo e ductibilidade.

Contudo, devido ao processo apurado e refinado de produção e manuseio, uma produção em massa do CUAD atualmente nos canteiros ainda não é viável. O alto custo da adoção do CUAD, mesmo com todas as suas características elevadas, em substituição ao concreto convencional, pode não oferecer vantagem suficiente na maioria dos tipos de estruturas atuais. Como o custo e a facilidade de aplicação são os dois principais obstáculos, o futuro do CUAD depende fortemente de avanços nesses dois aspectos.

Na literatura, visando o combate das trincas e fissuras oriundas do mecanismo da retração, é comum a adoção de um agente redutor de retração (ARR) em misturas de concretos especiais, ou o uso de cimentos expansivos, a incorporação de fibras metálicas ou poliméricas entre outros. No entanto, o propósito deste trabalho não se prende a observância da atuação do ARR, no fenômeno da retração, e sim no mecanismo de atuação na água de amassamento em pastas de CUAD.

Material o qual, baseado na literatura científica (ACKER, 2004; GARAS, 2009), é inexpressiva ou até mesmo em certos casos, inexistente a ocorrência do fenômeno da retração, principalmente quando reforçado com fibras (CAUBERG, 2011), ou cura polimérica interna (DUDZIAK; MECHTCHERINE, 2008). Por outro lado, encontram-se trabalhos na literatura, (FONSECA SILVA, 2007; SANT *et al.*, 2008), que investigaram a influência ARR, no comportamento reológico em concretos especiais com relação a/c reduzida. Provocado pela ação tensoativa que altera a tensão

superficial da água, esse agente pode apresentar potencial para intervir favoravelmente no aperfeiçoamento do comportamento de fluxo desse material, e não obstante prolongar esse efeito fluidificante em misturas de CUAD.

Portanto, é pertinente o estudo do escoamento do CUAD, utilizando-se dos conceitos da reologia, a fim de propiciar um entendimento mais aprofundado, possibilitando o melhoramento da fluidez, bem como o seu prolongamento, utilizando-se de agentes químicos que possam contribuir expressivamente sobre esse aspecto.

1.1 JUSTIFICATIVA

Há na literatura o histórico de que o ARR pode proporcionar benefícios em várias novas aplicações além de seu uso convencional (BENTZ, 2006), ele possui potencial de modificação da viscosidade da solução de poros em até 50% (BENTZ *et al.*, 2008) e reduzir a taxa de evaporação da água no concreto fresco (RUACHO, *et al.*, 2009), retardando a cinética de hidratação em até 2 horas (BENTZ *et al.*, 2010). O tamanho da molécula tensoativa do ARR exerce função fundamental em seu desempenho e interfere diretamente na viscosidade da mistura (SHIMIZU & KENNDLER, 1999), quanto maior a massa molecular do ARR, maior a modificação na viscosidade da solução (BENTZ *et al.*, 2008, 2010).

O ARR com formulação em compostos orgânicos a base de propilenoglicol ou éteres são muito eficazes, em teores de 1,5 a 2% em relação à massa de cimento, no aumento da fluidez de concretos e argamassas de cimento Portland (DEMIR *et al.*, 2018), em CAA promovem forte declínio na viscosidade plástica (CORINALDESI, 2012), e reduzem a tensão de escoamento, atuando como um dispersante em misturas cimentícias de alto desempenho (RUACHO *et al.*, 2009).

As características do CUAD geram a necessidade de altos teores de agentes dispersantes (SP) para adquirir apenas fluidez moderada (ZENATI *et al.*, 2009), o que torna sua aplicação crítica em canteiros de obras. Ainda assim, mesmo sob ação desses SP's, outro desafio dessas misturas está no reduzido tempo de fluidez, proporcionado pela ação única dos agentes dispersantes em meio a misturas com fração volumétrica de pós-reativos altíssimos e porção aquosa extremamente baixa.

As informações dispostas em publicações referentes ao seu comportamento reológico ainda são muito tímidas e dispersas. Diante disso, uma investigação intrínseca nessas misturas especiais de CUAD acrescidas

do ARR (perturbação movida pela sua ação química) torna-se especialmente importante, almejando mediante determinação apurada dos parâmetros reológicos fundamentais, aprimorar seu escoamento ao longo do tempo.

Assim sendo, optou-se neste trabalho por analisar o comportamento reológico em pastas de CUAD, elaboradas com a incorporação do ARR, a fim de identificar eventuais interferências do ARR, que pudessem refletir em seu fluxo de escoamento ao longo do tempo e determinar uma taxa ótima de eficiência em pastas de CUAD. A opção por desenvolver o estudo em pastas de cimento e aditivos, foi motivada pelo fato de analisar sistemas mais simples e evitar que demais variáveis pudessem interferir no comportamento reológico das misturas, além do fato de a pasta ser a matriz atuante dos agentes químicos.

1.2 OBJETIVO

Este trabalho objetivou investigar os efeitos provocados pelo ARR, em conjunto com o SP incorporado às pastas de CUAD, na fluidez das misturas.

1.2.1 Objetivos específicos

- Investigar prováveis alterações na fluidez da pasta no decorrer do tempo, refletida nos parâmetros fundamentais: tensão de escoamento e viscosidade plástica nas pastas de UAD, em fluxo estacionário rotacional em decorrência do uso do ARR;
- Estudar pastas cimentícias de UAD, visando observar as alterações provocadas pelo ARR na quebra e reestruturação do material no decorrer do tempo para avaliar o período de ação do aditivo, caracterizando o CUAD como viscoelástico, pseudoplástico ou tixotrópico, através de reometria oscilatória e observar a consolidação do material;
- Determinar a resistência à compressão e módulo de elasticidade das misturas objetivando a classificação como pastas de concretos de ultra-alta resistência e eventuais efeitos da ação do ARR com o policarboxilato.

1.2.2 Estrutura do trabalho

Esta dissertação é apresentada cinco capítulos: No Capítulo 1, apresenta-se a introdução e justificativa do emprego do ARR em pastas de CUAD, as delimitações e a relevância do estudo.

No Capítulo 2, são feitas a revisão sobre o surgimento, desenvolvimento e caracterização do CUAD, seguido do histórico da reologia em concretos especiais, a interferência nas características das misturas causadas pela incorporação de adições minerais reativas e inertes, com dimensões de partículas finas e ultrafinas. E por fim, um relato sucinto sobre o efeito do agente redutor de retração nas propriedades, no estado fresco e endurecido de pastas e concretos convencionais e de ultra-alta resistência.

No Capítulo 3 é apresentado o programa experimental em que são descritos os materiais utilizados e os métodos adotados para avaliação do efeito do agente químico redutor de retração na presença de aditivos superplastificantes de base policarboxilato no comportamento reológico de pastas de CUAD.

No Capítulo 4, estão apresentados os dados obtidos e a análise dos resultados dos ensaios. Por fim, no Capítulo 5 apresentam-se as considerações finais do trabalho seguidas pela proposição para novas investigações.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nas últimas duas décadas, mais precisamente a partir do início dos anos 1990, a indústria e a comunidade científica almejavam desenvolver novas formulações e produtos voltados à construção, visando sempre à implantação de alternativas mais eficientes e eficazes para aprimorar o processo construtivo, reduzindo tempo, custos e recursos humanos, contribuindo para maior flexibilização e viabilização de formas arquitetônicas arrojadas e desafiadoras que até então desafiavam os limites da engenharia.

Isso motivou pesquisas objetivando o estabelecimento de inovadoras tecnologias do concreto, que aliado ao avanço científico dos agentes químicos, e a progressiva associação de minerais finos e/ou ultrafinos, mais a utilização de microfibras metálicas ou orgânicas, contribuíram para o desenvolvimento de novas composições de misturas de materiais a base de cimento Portland, que resultaram em produtos com propriedades, tanto no estado fresco quanto no endurecido, de altíssimo desempenho.

Surge, a partir disso, um novo material que foi desenvolvido a partir da intensa densificação da matriz cimentícia, seguido de processos elaborados de aperfeiçoamento pós-moldagem, proporcionando a geração do concreto de ultra-alto desempenho (CUAD), ou em inglês o UHPC (*ultra high performance concrete*) uma mistura derivada do CPR (concreto de pós-reativos). A palavra "pós", no caso, é plural de pó, e refere-se aos ultrafinos da composição. Em inglês, RPC (*reactive powder concrete*), e em francês, BFUP (*beton fibré à ultra performance*).

2.1 CONCRETO DE ULTRA-ALTO DESEMPENHO (CUAD)

O CUAD foi desenvolvido por Pierre Richards, ex-diretor científico da empresa francesa Bouygues, na França, em 1990, a partir de investigações baseadas no concreto de alto desempenho, iniciadas desde 1982. Já na década de 70, uma série de estudos publicados por Odler e Brunauer (1972) e Yudenfreund (1973), investigaram pastas de alta resistência com baixa relação água/aglomerante (nas faixas de 0,2 a 0,3), cuja principal característica foi à baixa porosidade, levando a obtenção de altas resistências à compressão (até 200 MPa).

O aprimoramento da resistência à compressão por técnicas de prensagem a quente foi aplicado pela primeira vez por Roy (1972) e

resultou em pastas de cimento de ultra-alto desempenho (UAD), chegando a valores à compressão de até 680 MPa. Continuando suas pesquisas, o conceito CPR se expandiu com o uso de fibras e aditivos especiais para o de concreto com fibras de ultra-alto desempenho (sigla em francês BFUP – *Béton Fibrés à ultrahauts performances*).

Motivado pelo advento dos aditivos superplastificantes SP e a consolidação de adições pozolânicas (micro sílica, cinza volante, escória granulada de alto-forno, entre outros), novos materiais foram introduzidos na indústria da construção durante a década de 1980 (MDF e o DSP). Dentre esses, o *Macro Defect Free*, o MDF, foi desenvolvido por Alford e Birchall (1985) gerando materiais cimentícios à base de polímero modificado, através do aperfeiçoamento da matriz cimentícia, reforçada pela adição de polímero PVA. Os resultados revelaram resistência à flexão, aos 28 dias, superior a 200 MPa e resistência à compressão próxima dos 650 MPa. Ainda assim, as misturas apresentavam um inconveniente, neutralizando sua eficácia, devido ao fato que ao entrar em contato com a água, provocavam no material acréscimo expressivo na resistência mecânica, porém seguido de elevada fluência (KENDALL, 1983, ALFORD, 1985).

Na segunda metade da década de 80, Bache (1987) desenvolveu o *Densified Small Particles* – DSP, fazendo uso da interação de SP e sílica ativa para reduzir a porosidade do material e elevar a resistência mecânica, fazendo uso de agregados selecionados que apresentavam alta resistência (bauxita calcinada e o diabásio).

Em 1994, após sucessivas tentativas de diversos estudiosos em seus trabalhos e com a bagagem experimental e prática dos resultados na época disponíveis, propiciaram que De Larrard e Sedran investigassem a compatibilidade teórica da matriz dessas misturas e a aperfeiçoaram, chegando ao material que se conhece hoje (HABEL, 2004). Em um segundo momento histórico, outras pesquisas científicas contribuíram para o surgimento de trabalhos que obtiveram resultados expressivos com resistências à compressão, utilizando técnicas especiais, proporcionando resultados próximos aos 800 Mpa (RICHARD e CHEYREZY, 1995).

O primeiro exemplo de uso desse concreto é de 1997, na construção da passarela de Sherbrooke, Canadá, que teve assessoria do professor Pierre Claude Aitcin, do Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Sherbrooke, como mostra a Figura 1. Essa estrutura é constituída basicamente de seis segmentos pré-fabricados de uma treliça tridimensional construída em CPR confinado dentro de tubos de aço

inoxidável. Estes segmentos foram transportados até o local da obra e unidos por protensão externa em seu banzo inferior após a montagem no local definitivo.

Figura 1 - Passarela de Sherbrooke, Canadá.



Fonte: HELENE (2008).

Segundo Rossi (2002) em análise focada sobre o histórico científico, no tocante ao desenvolvimento dessas misturas de ultra-alta desempenho, distinguem três materiais que se destacaram comercialmente para aplicação:

- o DSP, com uma adição de 5 a 10% de fibras de aço curtas (1~6 mm), comercializado sob o nome de CRC (AARUP, 2004);
- o compósito multi escala reforçado com fibras – MSFRC, usando uma mistura de fibras de aço curtas e longas, desenvolvido no LCPC na França e conhecido sob o nome de CEMTEC (ROSSI, 1997; ROSSI, 2002);
- o chamado concreto de pós-reativos - CPR, com 2,5% de fibras de aço delgadas e curtas (1~13 mm), desenvolvido pela Bouygues, Lafarge e Rhodia e comercializado sob o nome de Ductal® (RICHARD e CHEYREZY, 1995).

No entanto, a utilização desse material, concreto de CUAD, em escala comercial tem sido limitada a uma resistência à compressão na faixa dos 180 – 250 MPa, explorando mais o potencial do material em relação ao seu comportamento à tração e à flexão e empregando técnicas de produção e de cura semelhantes às aquelas já dominadas e aplicadas ao concreto convencional em ambiente de fábrica ou até mesmo corriqueiramente dentro dos canteiros das obras. Atualmente, esse concreto é patenteado com o nome de Ductal®.

2.2.1 Definição

O material que hoje se conhece como concreto de ultra-alto desempenho (CUAD) consiste, basicamente, na mistura de cimento de alta reatividade, sílica ativa (por ser uma pozolana de alta reatividade e efeito filler), pó de quartzo, agregado miúdo, e em certas aplicações, a incorporação de microfibras de aço ou poliméricas (de 2% a 4%, e de 1 mm a 13 mm de comprimento e 0,15 mm a 0,2 mm de diâmetro), aditivos SP base policarboxilato, que viabilizam a baixíssima relação água-cimento e/ou água-aglomerantes, em torno de 0,15 e 0,25 e água potável.

Em relação aos concretos convencionais, esses produtos de última geração apresentam resistências à compressão até oito vezes superior, e à flexão, dez vezes superior. Isso significa uma resistência à tração na flexão, entre 20 MPa e 50 MPa, dependendo do tipo de fibra (metálica ou orgânica). Em trabalhos experimentais já realizados, no entanto, já são desenvolvidos concretos capazes de resistir a compressões superiores a 800 MPa, preparados com agregados metálicos, cura sob pressão e tratamento térmico.

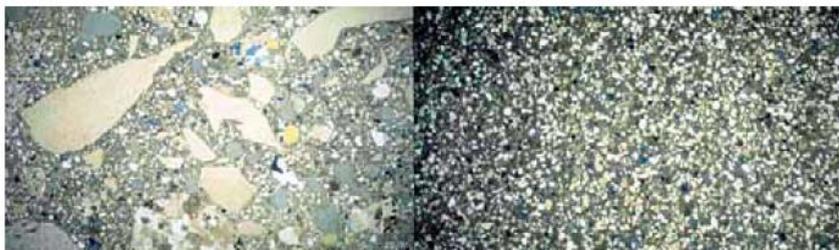
No entanto, o CUAD não se diferencia dos demais concretos convencionais apenas por sua elevada resistência mecânica. Eminentemente estrutural reforçado por fibras, ultracompacto e homogêneo, o material apresenta, no estado fresco, uma consistência pouco fluida mais próxima da argamassa do que do concreto, e pela presença única do agregado miúdo como material de enchimento.

O princípio do CUAD é a ausência de agregado graúdo, com tamanho médio das partículas de 0,2 mm, devido a sua ligação íntima com o concreto de pós-reativos CPR, sendo, sob o ponto de vista granulométrico, uma argamassa e não um concreto, ao qual são adicionadas fibras. Como as propriedades apresentadas são as mesmas do concreto, em grau muito mais elevado, o termo concreto prevaleceu em função do

desempenho deste material. Em termos de escala, o CUAD está para o CAD na proporção de 1:100, conforme ilustra a Figura 2 (AİTCIN, 2008 *apud* TUTIKIAN, 2012).

Figura 2 - Comparação entre CAD (esquerda) e CUAD (direita).

	Agregados – Dmáx. mm	Fibra / Armadura ϕ – mm	Fibra / Armadura L – mm
RPC	0,2	0,2	12
CAD	20	20	1200



Fonte: RESPLENDINO (2011).

Para Richard e Cherezy (1995) e Aİtcin (2008) *apud* Tutikian *et al.* (2011), o conceito de CUAD se baseia no do Concreto CPR, com três princípios básicos:

- aumento da homogeneidade do material pela eliminação do agregado graúdo, limitação da areia para prevenir que entrem em contato entre si na pasta endurecida, melhoria nas propriedades mecânicas da pasta de cimento hidratada e eliminação da zona de transição nas interfaces pasta/agregados;
- aumento da compacidade pela otimização das dimensões dos grãos dos pós-minerais da mistura e, quando possível, pela compressão exercida durante o endurecimento;
- refinamento da microestrutura da pasta hidratada por tratamento térmico.

É importante limitar o teor de areia, para que os grãos não se toquem e formem esqueleto rígido, proporcionando liberdade a matriz cimentícia, movimentando-se sem as restrições do agregado.

Os pontos fundamentais dessa desafiadora mistura de concreto de cimento Portland, é eliminar os inconvenientes dos agregados graúdos como as possíveis oclusões ou vazios internos, eliminação da zona de

transição e aumento da superfície do esqueleto granular. Pelo efeito da maior superfície específica, a distribuição das cargas incidentes sobre os grãos é mais homogênea, diminuindo a concentração de tensões em eventual falha da microestrutura, assim, aumentando a resistência última do material. Sabe-se que, quanto menor a dimensão dos grãos, maior é a superfície específica, maior a reatividade química e ligações secundárias pelas forças de van der Waals (ligações de superfície) e mais elevada é a homogeneidade do material. Dessa forma, os grãos de agregados finos não ficam em contato um com os outros, evitando as tensões de contato e possíveis falhas nesses locais (TUTIKIAN *et al.*, 2011).

Na literatura já se encontram certos trabalhos que apresentam CUAD com propriedades no estado fresco típicas de concretos fluidos como o autoadensável, permitindo a esse material a dispensa de equipamentos de vibração com uma excelente moldagem de pré-fabricados e recomposição de estruturas deterioradas, uma vez que adere facilmente a outros concretos. Sua estrutura muito compacta após a cura, graças aos minerais ultrafinos, torna o concreto pouco poroso e pouco permeável à umidade, aos gases e substâncias agressivas do meio ambiente. Consequentemente, o concreto é mais durável e resistente à corrosão.

A alta resistência à tração e a compressão oferecida pelo CUAD possibilita a execução de estruturas mais leves, tanto em volume quanto em peso, esbeltas, com baixo custo de manutenção e uma vida útil muito maior, se comparada ao concreto preparado com materiais convencionais.

Na construção civil, esse tipo de concreto de UAD tem uma infinidade de usos possíveis: tabuleiros de pontes, viadutos e passarelas, vigas, colunas, estacas, cornijas, tubos, túneis pré-fabricados, painéis acústicos, placas de revestimento de fachada, objetos de arte, mobiliário urbano e de interiores, cascos de embarcações, elementos de reservatório, entre outros. As características reológicas, como a viscoelasticidade e o aspecto estéticos arquitetônicos interessantes desse concreto, vêm atraindo a atenção de arquitetos de todo o mundo, uma vez que, por ser autoportante, permite a criação de formas extremamente delgadas e complexas. Contudo, seu comportamento reológico crítico ao longo tempo (reduzida fluidez, devido elevada tensão de escoamento e viscosidade plástica) ainda produz obstáculos à maior difusão do seu emprego na indústria da construção.

No Brasil, as possibilidades de uso do CUAD ainda não estão muito bem definidas. Ao médio e curto prazo, existe a viabilidade do uso desse concreto em obras correntes no país, sua aceitação no mercado depende de grandes transformações que se fazem necessárias. A perspectiva

é bem mais otimista com relação ao uso em elementos pré-moldados. O CUAD oferece virtuosas vantagens em usos específicos, principalmente na execução de peças mecânicas sujeitas a fortes abrasões. A aplicação do CUAD em reparos de estruturas já é corrente no Brasil, através de misturas de grautes industrializados e os micros concretos com fibras e sílica ativa elaborado nos canteiros de obras desempenham satisfatoriamente essa função.

2.2.2 Materiais constituintes

As características dos materiais constituintes das misturas de pastas e concretos UAD, como suas propriedades físicas e químicas são fundamentais para melhor prever e entender seu comportamento reológico e promover propriedades mecânicas aprimoradas (resistência compressão, flexão, durabilidade, etc.) quando estas misturas forem submetidas a cargas e tensões.

2.2.2.1 Cimento

Para a seleção do cimento, buscam-se tipos mais puros possíveis, como o CP-I no Brasil, porém este não é mais disponível comercialmente. A alternativa mais próxima seria o Cimento Portland CP-V ARI, apesar de ser um material de elevada área superficial, o que demanda uma quantidade de água elevada. Por isso, deve ser feita uma análise mais ampla das vantagens e desvantagens de cada tipo de cimento. A opção preferencial deve-se a utilização de cimentos com baixa quantidade de aluminato tri cálcico hidratado (C_3A), componente que libera calor de hidratação de forma rápida, podendo prejudicar as propriedades de um concreto com alto consumo de cimento por m^3 . Valores menores que 3% são considerados ideais (TUTIKIAN, *et al.*, 2012). De acordo com Habel (2004), existe um consenso geral de que o cimento deve ter um baixo teor de álcalis, finura média (entre 3.500 e 4.000 cm^2/g) e um baixo teor de C_3A , reduzindo assim a necessidade de água, a formação de etringita e o calor de hidratação.

O teor da proporção que reage imediatamente e o teor que reage nos primeiros minutos do C_3A na hidratação do cimento, são os fatores de maior relevância por sua reatividade. Esse composto tem influência significativa no comportamento reológico em pastas e concretos de cimento Portland, agregando um incremento nos valores tanto da tensão de

escoamento quanto da viscosidade plástica, em misturas com alto teor de C_3A , na composição do aglutinante hidráulico cimentício (SUHR, 1991).

2.2.2.2 Aditivo superplastificante

Outro fator de irrecusável observância é a determinação do ponto de saturação do aditivo SP, ou seja, o ponto em que a partir daquele valor o aditivo não exerce função plastificante na mistura, atuando simplesmente como a água. A incorporação do SP a pasta UAD, promove na relação água/cimento um decréscimo expressivo, melhorando as propriedades mecânicas do material, sem perda na capacidade de escoamento do mesmo. Em relação ao SP, deve-se sempre ater atenção especial ao teor de sólidos e a natureza da cadeia de polímeros do aditivo, sendo atualmente os mais eficientes aqueles à base de policarboxilatos com cerca de 40 a 45% de teor de sólidos (TUTIKIAN, *et al.* 2012). Segundo os autores, a compatibilidade entre o cimento e o aditivo é de suma importância, por isso, testes iniciais devem ser realizados para a averiguação desses pontos.

2.2.2.3 Sílica Ativa (SF)

A incorporação de materiais ultrafinos reativos também é quesito íntimo dessas misturas, a sílica ativa é a adição mineral comumente mais empregada para os CUAD devido à forma corpuscular de suas partículas, bem arredondadas, e o diâmetro médio característico. Em trabalhos experimentais é recorrente a utilização de grandes quantidades da sílica de ferro-silício, com percentuais chegando a 25% de substituição do cimento pela sílica ativa.

É consenso na literatura que, nessas quantidades não há mais hidróxido de cálcio para ser consumido, no entanto a sílica atua com a função de microfiller para preencher os pequenos vazios na zona de transição e entre os agregados melhorando o atrito interpartículas. Em seu trabalho Singh *et al.*, (2004) demonstraram que a incorporação de sílica ativa contribuiu para a melhoria das ligações da interface entre a pasta e as fibras, mas se limita apenas a fibras de aço ou de carbono. Desta forma, a utilização de sílica ativa pode melhorar a adesão entre as fibras e a pasta de cimento.

A compatibilidade da sílica ativa com os SP também é de elevada relevância, uma vez que, na composição da mistura de CUAD, esse mineral é inserido em elevados teores (25% em adição ou substituição), e sua interação química com as moléculas do dispersante pode influenciar fortemente na fluidez do CUAD.

A sílica ativa, sob a ótica do comportamento reológico, produz grandes efeitos na trabalhabilidade do concreto, a sua elevada área específica e quantidade significativa de partículas muito finas, provocam um aumento na reatividade química e adsorvem um maior percentual de moléculas de SP (dependo da sua espécie química) devido à adsorção preferencial, podendo interferir na reologia de pastas e concretos (PARK; NOH; PARK, 2005). Vikan *et al.*, (2007) verificaram que a influência da sílica não densificada (SF), dependia da espécie química do SP, quando o agente dispersante era um poliacrilato, o poder de dispersão do plastificante acoplado ao empacotamento de partículas SF entre os grãos de cimento que deslocam a água ou por um efeito de rolamentos de esferas de sílica, resultando em uma diminuição da tensão de escoamento, em concordância com Senff (2009).

Em pastas de cimento, quando dispersas pela ação de SP, as misturas apresentam uma viscosidade que aumenta com a taxa de cisalhamento “*shear thickening*”. Quando as adições minerais são incorporadas, a intensidade do fenômeno no comportamento reológico das pastas de cimento depende da sua natureza: pode ser amplificado (metacaulim), inalterado (pó de quartzo, cinzas volantes) ou reduzido (sílica de ferro-silício) (CYR *et al.*, 2000).

A influência da substituição do cimento pela sílica ativa, até um determinado valor, tem o potencial de reduzir a viscosidade plástica em até 50%, mantendo a tensão de escoamento inalterada até que o valor limite para substituição do cimento seja alcançado, a partir desse marco a tensão aumenta substancialmente (TATTERSALL, 1991b).

Segundo Roshavelov (1991) o nível de influência, sobre o comportamento reológico das misturas cimentícias, da sílica ativa é superior em uma proporção de duas vezes maior, quando comparados com outros dispositivos, como a relação água/cimento, a quantidade de superplastificante e os teores de C₃A e sulfatos presentes no cimento Portland. Park *et al.* (2005) afirma que em pastas cimentícias com relação a/c baixa (0,35) e na presença de SP, a tensão de escoamento e a viscosidade plástica aumentam acentuadamente com a elevação do teor de sílica ativa adicionado. Ela contribui ainda para maior expressividade do

comportamento tixotrópico em pastas e concretos especiais (BENAICHA *et al.*, 2015).

Em relação à atuação da sílica ativa ou microsílica, na resistência mecânica das misturas de pastas e concretos CP, com base na literatura, pode-se afirmar que nas idades iniciais a sílica apresenta-se como material inerte, com dimensão de partículas muito pequenas, ainda não se comportando como aglomerante hidráulico, no entanto devido sua reatividade química, ao longo do processo de hidratação ela reage com os produtos da reação contribuindo na densificação da matriz (NEVILLE, 2003).

No início do processo de hidratação, os efeitos físicos da sílica provocam o empacotamento das partículas, interferindo nas forças que controlam a distância entre as partículas de cimento (ÄITCIN, NEVILLE; 2003).

Quando beneficiada produzindo um material finamente dividido, em escala micrométrica ou nanométrica, e inserida em meio aquoso, a sílica reage quimicamente com o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), liberado pela hidratação do cimento, formando silicatos de cálcio hidratados C-S-H, fato o qual adere à sílica propriedades cimentantes, através da reação pozolânica (VIKAN *et al.*, 2012). O efeito filler corresponde ao processo de refinamento dos poros associado à reação pozolânica, uma vez que os espaços capilares produzidos são preenchidos eficientemente pelos produtos de reação, contribuindo para um aumento na resistência e impermeabilidade da mistura (MEHTA, MONTEIRO; 1994).

Segundo Äitcin e Neville (2003), o desempenho químico da sílica ativa na reação pozolânica é regido pela quantidade disponibilizada do hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), em decorrência da hidratação do C_3S e C_2S no cimento. Quando inserida em teores elevados, a sílica desenvolve um efeito físico de filler, devido ao tamanho e forma de suas partículas, propiciando um melhor empacotamento, além de promover a reação química. Portanto os efeitos benéficos da sílica na microestrutura e propriedades mecânicas acontecem movidos pela reação pozolânica, reação química promovendo os cristais de portlandita e o efeito físico de filler (ÄITCIN, 2000).

2.2.2.4 Pó de Quartzo

O pó de quartzo com intervalo entre 5 μm e 25 μm de diâmetro, apresenta máxima reatividade as elevadas temperaturas de cura,

potencializando o desempenho mecânico do material. De acordo com Zanni *et al.* (1996) o papel da temperatura no aumento das cadeias de C-S-H (reação de hidratação do cimento) e no desenvolvimento de moderada reatividade do pó de quartzo em diferentes traços de CUAD é significativo. Lawrence *et al.* (2003) observaram a separação dos diferentes efeitos físicos responsáveis pela modificação da hidratação do cimento em idades iniciais em argamassas para concretos. Os resultados mostraram que os graus de hidratação em curto prazo das argamassas contendo uma adição mineral quimicamente inerte (pó de quartzo) são sempre maiores do que os da argamassa de referência. Os resultados foram obtidos para uma grande gama de finura (entre 180 e 2000 m² / kg) e taxas de substituição (até 75%), confirmando um aumento na hidratação do cimento com a incorporação de pó de quartzo.

O pó de quartzo pode provocar um envolvimento na atividade pozolânica acima de 200°C e decorridos 48 horas sob efeito do tratamento térmico (ZANNI *et al.*, 1996). Esse aumento da pozolanicidade varia de acordo com o tempo de tratamento e a variação de altas temperaturas (CHEYREZY *et al.*, 1995). Ainda segundo Cheyrezy *et al.* (1995), o grau de hidratação para concreto de pós-reativos (CPR), pode variar de 40 a 60%.

O pó de quartzo também pode intervir no comportamento reológico em misturas de cimento Portland, em especial, no caso de misturas de alta concentração volumétrica de partículas sólidas, como pastas de UAD. O fato de um aumento na densidade máxima de empacotamento das misturas especiais (como o CUAD) feitas com adições mais finas reduz o teor de vazios que está disponível e propiciando mais água reologicamente ativa para revestir as superfícies das partículas e contribui para o favorecimento do efeito microfiller. Dirk Lowke *et al.* (1996) e Lowke (2012) verificaram que a adição do pó de quartzo em pastas de UAD, contribuiu expressivamente para uma redução da viscosidade plástica, em decorrência do efeito físico do empacotamento interpartículas. Resultados estes semelhantes aos de Kaufmann (2004).

2.2.2.5 Areia fina

A areia quartzosa é interessante na utilização em misturas de CUAD como agregado miúdo, devido às propriedades superiores da rocha mãe. Deve-se apenas atentar que a britagem do quartzo, por ser um cristal resistente, produz fragmentos lamelares e pontiagudos, o que pode

prejudicar a trabalhabilidade da mistura e provocar vazios entre os grãos. O quartzo é utilizado tanto como areia quanto como pó, para conferir uma boa compacidade à mistura. Richard e Cheyrezy (1995) e Zanni *et al.* (1996) também ressaltam que o pó de quartzo apresenta uma reatividade quando submetido à alta temperatura, o que ocorre durante a cura do CUAD/CPR, elevando as resistências finais da mistura.

O diâmetro médio das partículas sólidas do agregado miúdo é muitas vezes inferior a 1,0 mm de diâmetro, porém, existem trabalhos realizados com tamanho máximo das partículas situado entre 8,0 e 16,0 mm (RICHARD, 1995; HOLSCHMACHER, 2003). Os agregados para CUAD/CPR devem ter, além de reduzida dimensão máxima para aumentar a homogeneidade e eliminar a zona interfacial de transição, um ótimo empacotamento entre as partículas pelo uso de materiais muito finos, com o objetivo de aperfeiçoar a densificação do esqueleto granular inerte (RICHARD; CHEYREZY, 1995; AITCIN, 2000, VANDERLEI, 2004).

A forma das partículas e a distribuição granulométrica são as características físicas inerente das adições minerais, que modificam as propriedades do concreto no estado fresco, e dependendo de como essa alteração ocorre, ela poderá também surtir efeitos nas propriedades do estado endurecido, além das características químicas dos materiais cimentícios suplementares que interferem também na resistência e durabilidade (TATTERSALL, 1991b). A introdução de materiais muito finos em pastas e concretos provoca nas misturas um aperfeiçoamento em suas propriedades mecânicas e na sua trabalhabilidade, ao passo que a porosidade capilar e permeabilidade são pormenorizadas e a exudação interna e superficial é minimizada (CASTRO, 2007).

A adoção criteriosa de materiais cimentícios e suplementares que interajam com harmonia dentro da mistura, torna-se condição necessária para obtenção de pastas e concretos UAD com propriedades mecânicas aprimoradas e comportamento reológico mais favorável mediante a inclusão de aditivos químicos. Mais adiante nesse trabalho, esses agentes químicos serão abordados de forma mais ampla e específica.

2.2.2.6 Fibras

Segundo Richard e Cheyrezy (1995), Vanderlei (2004), Brandão (2005) e Aïtcin (2008 *apud* Tutikian *et al.* 2012) as fibras de aço são incorporadas à mistura para conferir maior ductilidade e resistência à tração e flexão, permitindo ao material em determinadas peças estruturais eliminar

a armadura passiva. Os elementos estruturais concebidos a partir do uso do CUAD possui seção com reduzida dimensão. Fato que provoca certa limitação nas dimensões das fibras, com comprimentos da ordem de 13 mm e diâmetro de 0,15mm conferindo um índice de forma próximo de 87.

Geralmente utiliza-se uma elevada quantidade de fibra, da ordem de 155 kg/m³, ou 2% de volume em relação à totalidade dos materiais. De acordo com Aitcin (2008), as matrizes de CUAD apresentam comportamento puramente elástico e ruptura frágil, por isso a ação das fibras de aço na ductilidade é importantíssima, mediante relação diâmetro/comprimento de acordo com o efeito de escala desejada.

2.2.3 Processo de Dosagem de CUAD

Na elaboração de dosagens (traços) de pastas e CUAD, constitui preceito fundamental um máximo empacotamento das partículas sólidas ultrafinas. Deve-se obter o menor volume possível de espaços livres e vazios na mistura e promover a concepção de uma matriz altamente densificada. Dentro dessa filosofia, a eliminação das parcelas granulares maiores dentro da matriz (agregados graúdos) é o primeiro passo.

De acordo com Ortega *et al.* (1997), a metodologia de empacotamento consiste basicamente na seleção de tamanhos adequados de partículas, formando uma estrutura densa visando obter uma mistura muito compacta e com o mínimo possível de vazios. Segundo Vanderlei (2004), a análise da distribuição dos tamanhos das partículas que compõe o material em estudo tem se mostrado um procedimento eficiente no desenvolvimento e produção destes novos materiais, principalmente onde o objetivo é a elaboração de compostos com alta densidade.

Dessa forma, a dosagem do CUAD visa criar um material com o mínimo de defeitos, ou seja, trata-se da busca pela diminuição da heterogeneidade do material, utilizando para isso partículas sólidas de diâmetros pequenos, na faixa de 0,1 µm a até, no máximo, 2 mm, o que se encaixa em alguns dos princípios propostos por Richard (1996), que preconiza: não utilização de agregados graúdos, diminuindo a heterogeneidade; otimização da distribuição granulométrica, aumentando a densidade.

Castro e Pandolfelli (2009) comentam que estes compósitos foram desenvolvidos utilizando a engenharia de microestrutura, e que por serem constituídos preferencialmente por materiais pulverulentos, e possuírem baixa relação água/aglomerante, apresentam uma elevada

densidade devido à otimização do empacotamento de suas partículas constituintes. Os autores relatam que, Féret em 1982 publicou o primeiro modelo teórico de empacotamento de partículas em concreto.

De acordo com o modelo proposto por Féret, a resistência máxima é atingida quando a porosidade da matriz inicial é mínima, promovendo a densidade de empacotamento máxima. Assim modelos de empacotamento foram desenvolvidos como ferramentas para calcular a densidade de empacotamento das partículas buscando o aperfeiçoamento granular em misturas de CUAD. Dentre os modelos mais conhecidos, podem ser citados três deles: o modelo de Furnas, o modelo de Andreassen e o modelo de Alfred, descritos a seguir. Tais modelos são frequentemente utilizados na formulação de refratários, dentro da indústria de cerâmicos.

Em seu trabalho, Campiteli *et al.* (2007) citam que os modelos de empacotamento têm origem no modelo matemático proposto por Füller e Thompsom. Para Füller e Thompsom, a distribuição granulométrica influencia na compacidade da mistura, ou seja, quanto maior a compacidade maior é a resistência mecânica do concreto. Mehta e Monteiro (2008) definem a densidade de empacotamento de materiais granulares, como o volume sólido em uma unidade de volume total, onde uma maior densidade de empacotamento requer menor quantidade de pasta de cimento.

2.3.1 Procedimento de mistura

O conjunto de materiais cimentícios constituintes na concepção de pastas e CUAD requerem cuidados para que as potencialidades da mistura sejam exploradas. Porém, o surgimento de misturas especiais como CUAD, ampliou a importância de uma execução apurada, que se tornou essencialmente fundamental, devido a maior sensibilidade e importância desse material para a estrutura, pois não há armaduras de aço para reforço ou outros componentes de complementação, em peças estruturais (TUTIKIAN *et al.*, 2012).

Em um primeiro estágio, que é a mistura das matérias-primas, é fundamental para a garantia das propriedades finais do compósito uma excelente homogeneidade dos materiais secos. De acordo com Vanderlei (2004), inicia-se pela homogeneização de todos os materiais secos, fluidificar a pasta com aditivos químicos e água e colocar as fibras metálicas (quando especificado em projeto).

O tempo necessário para uma melhor fluidificação (diretamente ligado ao histórico cisalhante durante o processo) das misturas desses

concretos é superior em relação aos concretos convencionais, fato influenciado fortemente pela ausência de agregado graúdo, que auxilia na mescla e dispersão dos componentes menores, quando presentes. Portanto a produção de CUAD em caminhões betoneira, ou betoneiras comuns de construção, torna-se difícil, já que a forma de homogeneização desse tipo de misturador é por gravidade, com o agregado graúdo desempenhando um papel chave no processo. Além disso, as condições necessárias de curas à alta temperatura e pressão são difíceis de operacionalizar em canteiros de obras convencionais (TUTIKIAN *et al.*, 2012).

2.4 REOLOGIA DE MISTURAS DE CIMENTO PORTLAND

Os esforços da comunidade científica objetivando melhor prever e descrever o comportamento reológico de misturas cimentícias, mediante diferentes métodos e equipamentos, ainda necessitam de estudos mais precisos, para desvendar a variação expressiva nos resultados adquiridos com os equipamentos atuais. A grande diversidade de técnicas e equipamentos utilizados, além da necessidade de habilidade apurada para realização dos ensaios, são aspectos que corroboram mutuamente para variabilidade nos resultados reológicos obtidos.

De acordo com Tattersall e Banfill (1983) para que se inicie o fluxo laminar em misturas cimentícias é necessário que se imprima uma tensão mínima necessária ao início do escoamento, essa força cisalhante ao romper a barreira do limite de elasticidade é denominada de tensão de escoamento. As misturas de cimento como o CUAD, são fluídos não newtonianos com tensão de escoamento cujo limite de elasticidade é uma consequência das forças interpartículas, que são vencidas por um cisalhamento crítico (mínimo), de modo que a tensão de escoamento medida depende do tempo e do histórico de cisalhamento anterior.

Segundo Ferraris (1996) e Ferraris (1999) as equações que descrevem o comportamento de fluxo de suspensões altamente concentradas por partículas sólidas geralmente relacionam a respectiva concentração coma viscosidade, ou eventualmente com a tensão de escoamento, ou ainda em uma terceira hipótese relacionando a tensão coma taxa de cisalhamento, levando-se em conta que há apenas um valor de viscosidade para todo o sistema, ver Tabela 1.

Tabela 1 - Equações que descrevem o comportamento de escoamento através da tensão e taxa de cisalhamento no concreto fresco.

Nome do modelo	Equação desenvolvida
Newton	$\tau = \mu \dot{\gamma}$
Bingham	$\tau = \tau_o + \mu \dot{\gamma}$
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_o + K \dot{\gamma}^n$
Lei das potências	$\tau = A \dot{\gamma}^n$ $n = 1$, para fluido newtoniano $n > 1$, para fluido dilatante $n < 1$, para fluido pseudoplástico
Vom Berg, Ostwald-de-Waele	$\tau = \tau_o + Bsen^{-1}(\dot{\gamma}/C)$
Robertson-Stiff	$\tau = a(\dot{\gamma} + C)^b$
Eyring	$\tau = a\dot{\gamma} + Bsen^{-1}(\dot{\gamma}/C)$
Atzeni <i>et al.</i>	$\dot{\gamma} = \alpha\tau^2 + \beta\tau + \delta$

Obs.: τ = tensão de cisalhamento;

τ_o = tensão de escoamento;

μ = viscosidade;

$\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento;

$A, a, B, b, C, K, \alpha, \beta, \delta$ = constantes.

Fonte: C. FERRARIS (1996).

Essas equações são muito úteis para prever o comportamento reológico de pastas de cimento Portland quando relacionam a viscosidade com a concentração sólida de partículas, não sendo aplicáveis para misturas de concreto fresco devido à complexibilidade de todos os seus constituintes sólidos.

Em misturas cimentícias especiais como o CUAD, o estudo do comportamento de fluxo, através da reologia, muitas vezes exigem um entendimento mais amplo ao analisar as curvas de fluxo. Devido suas características (suspensão altamente concentrada de partículas ultrafinas) o enquadramento no modelo matemático, para descrever seu escoamento,

necessita da utilização de dois modelos (equações) ou a modificação de um (Bingham), de forma a analisar corretamente seus parâmetros fundamentais.

É consenso na literatura, após desenvolvimento de diversos trabalhos experimentais com foco na previsão do escoamento de materiais a base de cimento Tattersall e Banfill (1983), Banfill (1994); Ferraris (1996) que o modelo de Bingham, geralmente é o que melhor descreve o comportamento do concreto convencional no estado fresco, submetido a um histórico de cisalhamento.

O modelo Binhamiano apesar de se adequar muito bem ao fluxo de escoamento de concretos convencionais, não é incomum no campo da reologia desses materiais a base de cimento, algumas misturas não se enquadrarem satisfatoriamente neste modelo. Apesar da equação de Bingham descrever com precisão o escoamento de diversas suspensões concentradas dentro de um determinado intervalo de taxa de cisalhamento, há momentos os quais, para determinadas composição, certas misturas constituídas de materiais cimentícios (CUAD) não se adequam a esse modelo.

Essas misturas apresentam geralmente curvas ascendentes e descendentes no sentido horário e não sobrepostas, a tensão de escoamento não é bem definida e demonstra forma não linear, quando submetidos a um histórico cisalhante onde a taxa de cisalhamento é limitada. No caso do concreto fresco, no decorer da indução da reação de hidratação do cimento, caso essa reação não ocorra em alta velocidade, o concreto poderá apresentar comportamento semelhante a um material tixotrópico.

O considerável acréscimo na tensão de escoamento durante o período estacionário (repouso), cessado o cisalhamento, configura-se como o principal aspecto promotor dessa semelhança tixotrópica, que quando submetido a uma força vibratória, esta anula todo esse estado reológico, no entanto ainda assim a reestruturação rápida pode ser facilmente observada Hu & Larrard (1996). Ainda de acordo os autores, misturas de concretos de cimento Potland podem apresentar comportamento dilatante, ou seja, durante o histórico cisalhante, ao elevar a tensão de cisalhamento observa-se um acréscimo na viscosidade plástica da mistura, as curvas de fluxo configuram-se no sentido anti-horário.

A viscosidade plástica é governada pela concentração relativa partículas sólidas em determinada mistura, o qual é definido como a razão entre a proporção de materiais sólidos contidos na mesma e sua respectiva densidade de empacotamento, o que explica a forte tendência de altas viscosidades no CUAD. A contribuição da fração volumétrica das

partículas sólidas constituintes na viscosidade plástica do concreto ocorre no momento em que essas partículas modificam a densidade de empacotamento na mistura seca equivalente, antecedente ao início da mistura. (LARRARD; SEDRAN, 2002).

A concentração volumétrica dos sólidos, também influencia diretamente na tensão de escoamento nesses concretos convencionais e CUAD, onde a concentração é muito elevada e a morfologia desses sólidos que promovem a interferência substancial no fluxo de escoamento desses materiais.

Aspectos inerentes aos sólidos como o imbricamento mecânico do agregado graúdo, com forma corpuscular irregular, que compõe a mistura; as forças de atração que resultam na floculação entre as partículas sólidas (cimento, adições minerais e agregados); e o gel coloidal de silicato de cálcio hidratado que forma-se na partícula cimentícia durante a hidratação, são aspectos motivadores que intervêm significativamente na tensão de escoamento (FERRARIS; LARRARD, 1998; PETROU *et al.*, 2000).

Em concretos de ultra-alta resistência a elevada concentração volumétrica de partículas sólidas, além de proporcionar um melhoramento na densidade de empacotamento e em alguns casos também a viscosidade plástica, pode acarretar no acréscimo do aprisionamento do ar, formando bolhas, que podem contribuir para melhorar o aspecto reológico (redução da tensão de escoamento) dessas misturas, e não obstante a resistência mecânica (DILS *et al.*, 2013).

2.4.1 Tixotropia e Desarranjo Estrutural

A tixotropia pode ser compreendida como o fenômeno provocador de um decréscimo na viscosidade quando o cisalhamento é aplicado ao material, seguido por uma recuperação gradual quando o cisalhamento é removido. Isto implica senão numa redução no esforço de cisalhamento a uma taxa de cisalhamento constante ou um aumento na taxa de cisalhamento a tensão de cisalhamento constante. Esse efeito é dependente do tempo, em contraste com o comportamento típico pseudoplástico, onde a viscosidade diminui à medida que aumenta a taxa de cisalhamento ou a tensão, levando a uma curva de fluxo pseudoplástica (BANFILL, 2006).

As pastas de CUAD rompem a estrutura, quando submetidas ao escoamento para obter a curva de fluxo, e os ciclos de histerese onde a

curva descendente cai para tensões mais baixas do que a curva ascendente, são obtidas quando se utiliza um tempo de ciclo curto. No entanto, a forma muda sistematicamente com o aumento do tempo de ciclo, através de loops com ponto de cruzamento para *loops* que mostram uma acumulação estrutural, atribuível à reação química durante o teste Banfill e Saunders (1981).

Em pesquisas referentes à reologia das pastas de cimento, não há indicação de acúmulo ou recuperação durante a escala de tempo da experiência: as pastas comuns só endurecem por um longo período e isso se reflete no movimento progressivo da curva de fluxo de equilíbrio para tensões de cisalhamento mais elevadas. Isto leva à conclusão de que a tixotropia é o termo errado a ser usado.

Em seu trabalho, Legrand (1980) comenta a utilização "tixotropia parcial" e a suposição de que todo o acúmulo é devido ao progresso da hidratação que leva ao uso de cisalhamento contínuo como meio de monitorar a hidratação e os efeitos de aditivos aceleradores e retardadores. Esses resultados sugerem que a real situação é aquela em que a recuperação tixotrópica ocorre concomitante ao desenvolvimento química devido à hidratação e é especialmente significativa com sistemas contendo misturas dispersantes onde o cimento é altamente defloculado (BANFILL, 2006).

Para Banfill (2006) existe uma importância prática na existência de tixotropia em sistemas de cimento, pois a acumulação rápida é vantajosa para reduzir a pressão exercida pelo concreto auto-adensável no lançamento e compactação. O rápido endurecimento do concreto projetado ajuda a evitar que ele descole do substrato antes da remodelagem (AUSTIN *et al.*, 2005). Esse efeito também pode contribuir para entender o comportamento de pastas de CUAD, contribuindo para a maximização de seu estado fluído, propiciando a maximização de suas aplicações.

Segundo Roussel (2006), na maioria dos resultados observados em ensaios sobre misturas de pastas, argamassas e concretos revelam comportamento transitório que se assemelham, porém não igual fato esse influenciado significativamente pela inclusão do agregado miúdo e graúdo, que são partículas não-coloídais "inertes", em misturas convencionais ou de CUAD. Contudo para a pasta, onde o cimento e eventuais adições minerais reativas são os únicos constituintes sólidos na mistura, esta se configura como a única fonte potencial para o comportamento tixotrópico no concreto. Esse fenômeno tixotrópico produz em pastas e concretos um retardo na resposta reológica ao cisalhamento na mistura do material.

De acordo com Roussel (2006) a condição necessária para enquadrar uma pasta ou concreto como tixotrópico, é que deve haver uma floculação muito rápida quando em estado de repouso e durante um curto período de décimos de segundos submetido ao cisalhamento for muito perceptível ascensão da fluidez.

Portanto, nesse contexto fica claro que a tixotropia pode desempenhar um papel potencialmente significativo na redução da pressão sobre as formas durante o lançamento e aplicação do CUAD, uma vez que, o tempo moderado de fluidez causado pelo rápido desenvolvimento de tensão de escoamento permite que o concreto se suporte na concretagem logo após a colocação e isto pode permitir mais agilidade na execução do serviço. Por conseguinte, os formuladores de concretos especialmente fluídos, dedicam seus esforços para conferir algum comportamento tixotrópico ao material fresco por meio de uma escolha adequada de adições químicas ou minerais, além de obter uma baixa tensão de escoamento (ASSAAD; KHAYAT, 2005 *apud* BANFILL, 2006).

2.4.2 Reologia da pasta de cimento

A pasta de cimento Portland, fase matriz da mistura, envolve os agregados, fase partícula do material, constituindo um material bifásico que é o concreto fresco, sendo assim o comportamento reológico do concreto durante o fluxo de escoamento pode ser considerado dependente originariamente da viscosidade da matriz cimentícia e da fração volumétrica do agregado. Ao manter a dimensão máxima característica e a quantidade de agregados presentes na mistura, fica governada pela pasta de cimento as respectivas propriedades reológicas do concreto, concebido a partir dessa mesma pasta, além de que a pasta é responsável pela maior parte da área de superfície específica do concreto.

Para Agulló *et al.*(1999) a pasta de cimento Portland é a responsável pela fluidificação e a coesão do concreto fresco, fazendo com que a trabalhabilidade e os parâmetros fundamentais, bem como as propriedades reológicas sejam regidos por ela. Em misturas de CUAD, onde não há a presença do agregado graúdo, a pasta influencia mais expressivamente na fluidificação do material.

Vários trabalhos foram encontrados na literatura prendendo suas atenções para a observância da influência da pasta de cimento exercida sobre a reologia do concreto fresco, objetivando melhor entender e prever o fluxo de escoamento desse material. Para Powers (1968) é muito

interessante conhecer as características reológicas do concreto fresco, uma vez que esses aspectos pertinentes à pasta são influenciados pela natureza e extensão da reação química entre o cimento e a água, desde o início do processo de mistura. Portanto o estudo das propriedades reológicas da pasta de cimento torna factível a aquisição de dados interessantes sobre o comportamento do concreto fresco no estado de fluxo (BANFILL, 1990).

A busca por novos produtos na indústria da construção vem alcançando através da tecnologia do concreto o desenvolvimento de novos materiais com superior desempenho e alta performance, como o CUAD, composto por materiais elaborados em sua concepção para formação de uma matriz cimentícia enrijecida por alta concentração volumétrica de partículas sólidas que corroboram para a floculação da mistura. Assim parece razoável o estudo preliminar em pastas de cimento, devido sua grande interveniência na fluidez da mistura, para prescrever o escoamento do concreto, resguardado alguns casos especiais.

As condições experimentais complementares na determinação do comportamento reológico de pastas de cimento como: a humidade relativa do ar, temperatura ambiente, intensidade da mistura, duração do ciclo experimental e a geometria do sistema de medição, podem por vezes, apresentarem resultados desconexos e inconsistentes e em alguns casos até distintos.

A viscosidade e demais propriedades reológicas da pasta de cimento submetidas ao histórico cisalhante durante o fluxo, são controladas da maneira no qual as partículas interefrem, diretamente na dispersão ou floculação da mistura, particularidades estas inerentes da pasta cimentícia. Para Powers (1968) há dois estados observados no comportamento da microestrutura em pasta cimentícias no estado fresco: o floculado no qual ocorre agrupamento isolado de partículas sólidas; e o floculento onde movido pela alta concentração de flocos a formação de uma massa contínua presente na mistura, transparecendo uma idéia a qual o sistema como um todo é constituído por um grande floco, formando uma pasta folculada quando é diluída e floculenta quando se tem a concentração elevada, em situações de baixas relações água/cimento e/ou aglomerantes (CUAD).

Em sua pesquisa Nachbaur *et al.*(2001) observaram o desenvolvimento da estrutura da pasta de cimento Portland e os mecanismos contribuidores na evolução das propriedades mecânicas mediante ensaios reológicos realizados dinamicamente a partir do contato entre cimento e a água no início do processo da mistura até o final do tempo de pega. Os outros observaram ainda que a evolução estrutural da pasta de

cimento acontece após o término da mistura, não sendo observada nenhuma outra modificação até o fim do período da pega.

2.4.4 Ensaios reológicos

2.4.4.1 Fluxo Rotacional Estacionário

Nas amostras de materiais a base de cimento Portland, submetidas ao ensaio reométrico, mediante a aplicação de tensão de cisalhamento necessária para iniciar o fluxo laminar, as propriedades reológicas são determinadas a partir da plotagem de curvas de cisalhamento em gráficos onde se torna possível calcular a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento sob condições e definições físicas pré-estabelecidas as quais as misturas, sejam de pasta, argamassa ou concreto, serão analisadas. O início do ensaio deverá ser precedido de criterioso estabelecimento das condições experimentais a fim de garantir precisão no cálculo dos parâmetros reológicos e afastando qualquer possibilidade na incidência de erros de leitura.

O ensaio de fluxo é denominado ensaio de cisalhamento estacionário e mede a tensão cisalhante uma dada taxa de cisalhamento, dependendo da configuração determinada antes do início do ensaio, que pode variar entre cisalhamento constante ou taxa de cisalhamento controlada. Com a variação da taxa ou da tensão de cisalhamento a curva de escoamento pode ser traçada e, através desta ou de equações de estado reológico podem ser determinadas as propriedades reológicas - viscosidade e tensão de escoamento. Para Wallevik e Gjörv (1990) em uma suspensão de partículas sólidas cimentícias, onde fenômenos dependentes do tempo estão presentes, a modificação na velocidade de rotação, correspondente a taxa de cisalhamento, deve ser implementada de modo escalonado (escada) onde em cada patamar a tensão é aplicada até que seja atingindo à estabilização do material para a taxa de cisalhamento aplicada, e não no módulo contínuo (rampa). Nessa configuração o acréscimo na velocidade rotacional, pode ser tão rápido, que não permitiria ao sistema de medição verificar a máxima tensão real de cisalhamento o qual a amostra responderia.

Os dados obtidos podem ser apresentados por curvas de tensão versus taxa de cisalhamento ou viscosidade versus taxa de cisalhamento. Através das curvas é possível verificar o comportamento reológico da pasta de cimento. Segundo Shur (1991) as curvas de fluxo obtidas via

cisalhamento fornecem informações interessantes necessárias à classificação de misturas de pasta e concretos como fluídos não newtonianos e viscoelásticos, uma vez que apresentam viscosidade plástica dependente em função da taxa de cisalhamento e da duração do cisalhamento.

Essa metodologia torna-se interessante também ao conferir à representação gráfica da curva de fluxo, uma excelente visualização e dimensionamento da área de histerese, que representa a quantidade de energia necessária para provocar a quebra estrutural do material, permitindo uma análise qualitativa do cisalhamento, no caso misturas cimentícias, submetido ao fluxo cisalhante, quando estes apresentarem comportamento de escoamento típico de um fluído não newtoniano (Tattersall; Banfill, 1983; Shur, 1991), e ajustado satisfatoriamente ao modelo matemático de Herschel-Bulkley, como é caso de concretos especiais como de ultra-alta resistência (CUAD), motivados pela presença elevada de superplastificantes e com altíssima concentração volumétrica de partículas ultrafinas em sua composição. A forma exata dessas curvas não depende apenas das propriedades intrínsecas do material ou até mesmo as condições de processamento da mistura que antecedem o ensaio, mas também a maneira como essa curva foi obtida e principalmente o índice de acréscimo e de redução da taxa de cisalhamento (TATTERSALL; BANFILL, 1983).

De acordo com Tattersall e Banfill (1983) quando a curva de fluxo de escoamento apresenta geometria côncava, tomando como referência o eixo da taxa de cisalhamento, devido ao acréscimo na inclinação com a evolução da respectiva taxa, o ensaio revela uma tendência das forças cisalhantes destruírem alguma estrutura existente no material, estando ele em estado de repouso, sendo o progresso da desestruturação superior correspondente a maior taxa de cisalhamento.

A análise estacionária permite a interpretação para aplicabilidades práticas pelos engenheiros nos canteiros de obras, como avaliado por Betioli (2007), o ensaio de fluxo estacionário simula bem o comportamento do concreto fresco durante o seu manuseio e aplicação.

2.4.4.2 *Fluxo Rotacional Oscilatório*

Inicialmente motivado por um desejo de compreender a compactação vibratória de concreto fresco, o trabalho sobre a resposta de cisalhamento oscilatório de pastas de cimento logo mostrou que poderia lançar luz sobre as propriedades sólidas do material em tensões de

cisalhamento abaixo da tensão de escoamento. Seguindo os avanços nos reômetros, um benefício particular é que as medidas viscoelásticas podem desempenhar um papel no estudo da evolução das propriedades frescas com o tempo para definir o comportamento de pastas de CUAD.

A este respeito, o cisalhamento oscilatório a baixas amplitudes é muito útil porque as alterações nos módulos dinâmicos podem ser observadas sem perturbar a microestrutura do material (BANFILL, 2006). O método de análise oscilatório mostra-se muito eficaz quando se pretende investigar a cinética de hidratação do cimento sem causar a estrutura do material nenhum dano à medida que a hidratação avança. Este é muito usado para avaliar as propriedades de pastas de cimento desde a mistura até o início de pega do cimento (PAPO & CAUFIN, 1991; SCHULTZ e STRUBLE, 1993; NACHBAUR *et al.*, 2001).

O ensaio consiste em submeter à amostra sob uma deformação ou tensão senoidal obtendo-se, respectivamente, a tensão ou deformação resultante. Aplicando-se a deformação senoidal sobre a amostra, na equação matemática conforme a Equação 6 obtém-se como resultado a esta solitação, a tensão (τ), obtida pela Equação 7.

$$\gamma = \gamma_0 \times \text{sen } \omega t \quad \text{Eq. 6}$$

$$\tau = \tau_0 \times \text{sen}(\omega t + \delta) \quad \text{Eq. 7}$$

Onde, ω é a velocidade angular, t é o tempo, γ_0 é a amplitude máxima de deformação e δ é o ângulo de fase. Os comportamentos limite para os materiais são: sólido Hookeano, quando a tensão está em fase com a deformação ($\delta = 0$), e fluido Newtoniano, no qual a tensão está defasada em relação à deformação ($\delta = 90^\circ$). É comum o comportamento de sólidos ou líquidos ideais não caracterizarem grande diversidade de materiais, outrora, é mais frequente uma combinação concomitante, quando submetido a tensões ou deformação, onde parte reage elasticamente e outra fração se manifestam como líquido (caso das misturas de CUAD), assumindo comportamento classificado de viscoelasticidade ($0 < \delta < 90^\circ$) (BETIOLI, 2007).

Para Schultz e Struble (1993) e Nachbaur *et al.* (1997), ao analisarem a viscoelasticidade de suspensões, verificaram que é preciso assegurar que as medidas reológicas sejam realizadas na região viscoelástica linear, onde o módulo elástico independe da deformação aplicada. Esta região delimita a deformação crítica que se pode aplicar

sobre o material, garantindo que sua estrutura não seja alterada. Esta deformação é obtida a partir de um ensaio de varredura de deformação, em que se aumenta a amplitude com frequência constante.

Estrutura-se um gráfico entre deformação *versus* componente elástica (G'), com escala logarítmica em ambos os eixos. Assim, a deformação crítica é o ponto onde a curva de G' começa a diminuir.

Segundo Banfill (2007), as pastas de cimento Portland ao serem submetidas a um cisalhamento oscilatório num reômetro rotativo de placas paralelas, pequenas oscilações de amplitude impostas a uma placa são transmitidas para a outra como um binário, que também oscila, mas está geralmente desfasado com as oscilações aplicadas por um ângulo de fase ω , que abrange o intervalo angular entre 0° e 90° . A tensão de cisalhamento varia em função do tempo t , de acordo com na Equação 8:

$$\tau(t) = \gamma_0 \times (G' \operatorname{sen}\omega t + G'' \operatorname{cos}\omega t) \quad \text{Eq. 8}$$

“Na equação acima, G' corresponde ao módulo de armazenamento enquanto G'' é o módulo de perda. O módulo de armazenamento representa a componente elástica ou em fase da tensão e o módulo de perda representa o componente líquido ou de saída-fase de tensão. Os dois módulos combinam-se para formar o módulo complexo, como Equação 9 mostra:

$$G^* = G' + G''i \quad \text{Eq. 9}$$

Para um sólido de hook – ideal, não há perda porque o material é perfeitamente elástico e $G'' = 0$, então $G^* = G'$ enquanto que para um líquido ideal não há rigidez e $G' = 0$, então $G^* = G''$. Tanto em um sólido viscoelástico como em um líquido viscoelástico, uma varredura de frequência revela tipicamente um *platô* de alta frequência em G' , onde o módulo é independente da frequência, a região viscoelástica linear, e é importante trabalhar em frequências nessa região.

A alta frequência o material sofre essa oscilação mais rapidamente do que o seu tempo de relaxação e a amostra não pode relaxar entre as oscilações. Portanto, a estrutura armazena alguma energia residual, independente da natureza viscosa da amostra. Em baixa frequência o material é oscilado mais lentamente do que o tempo de relaxação, a amostra é capaz de relaxar entre ciclos e não há energia residual armazenada na amostra. Assim, o módulo de armazenamento de um líquido viscoelástico

tem um valor característico de um líquido, enquanto que um sólido viscoelástico tem um valor característico desse material. A relação G/G'' é igual à $\tan \omega$ (ângulo de fase), e pode ser visualizada como a proporção relativa de propriedades viscosas com propriedades elásticas (BANFILL, 2006).

Quando a frequência for mantida constante e a amplitude da tensão for aumentada em uma varredura de deformação, o comportamento muda em uma tensão crítica. Numa suspensão altamente floculada tal como pasta de CUAD, as partículas são capazes de se recuperar elasticamente a baixas resistências, e o material atua como um sólido, com G' independente da tensão, e a integridade estrutural da rede floculada é mantida. Acima das tensões críticas as partículas não são capazes de se recuperar elasticamente e o material atua como um líquido viscoelástico.

2.5 ADITIVOS QUÍMICOS

O desenvolvimento e a aplicação de novos materiais, em decorrência de avanços tecnológicos providos por numerosas pesquisas científicas, enriqueceram a indústria da construção em alternativas, tornando a cadeia produtiva mais eficiente e customizada. Neste contexto, a indústria química vem participando expressivamente nesse crescimento exponencial de novas tecnologias. Sendo assim, os aditivos químicos adquiriram grande destaque, no aperfeiçoamento da produção de pastas e concretos, oferecendo uma vasta gama de opções, que aprimoram e facilitam o controle reológico e da qualidade dessas misturas.

Na formulação de pastas UAD é indispensável o uso de aditivos químicos de última geração, que proporcionem máxima eficiência e benefício. Em virtude disso, a seguir, abordaremos os agentes químicos que fizeram parte da elaboração do material, objeto desta pesquisa.

2.5.1 Superplastificantes

Segunda a Norma Brasileira – ABNT NBR 11768:2011, os aditivos são produtos químicos adicionados aos materiais à base de cimento durante o processo de mistura, em um teor não superior a 5% em relação à massa de cimento, tendo como ação proposital modificar as propriedades no estado fresco e endurecido em pastas, argamassas e concretos. Ainda de acordo a norma NBR 11768:2011, os aditivos com a finalidade principal

reduzir a demanda por água com alta eficiência são denominados superplastificantes SP.

Para a ASTM C-494/92 são definidos como agentes dispersantes os aditivos que aumentam o índice de consistência em concretos, através da constância na quantidade da água de amassamento, com potencial mínimo de redução em 12% (demanda de água), propiciando uma melhor aplicação, moldagem em virtude do aprimoramento da trabalhabilidade.

A forte tendência de flocular partículas pela ação de forças de atração, quando imersos em meio aquoso, os materiais a base de cimento, devido a esta forte ligação, aglomeram, aumentando a resistência ao escoamento, prendendo a estrutura floculada durante o processo de mistura do concreto, exigindo uma maior demanda de água para a fluidificação da suspensão. Um provável excesso de água contribui para a formação de uma rede extensa de poros com grande continuidade, diminuindo a resistência e a durabilidade da estrutura (HARTMANN, 2011).

Os SP são polímeros orgânicos sintetizados por um processo complexo de polimerização, promovendo o desenvolvimento de moléculas extensas com massa molecular elevada, (NEVILLE, 1997). O aumento da fluidez em misturas cimentícias, em decorrência da ação de defloculação das partículas, é produzido pela geração de uma camada adsorvida de moléculas eletricamente carregadas com íons de cargas de sinais semelhantes, sobre as partículas de cimento e de outros produtos de hidratação (CHIOCCHIO; PAOLINI, 1985).

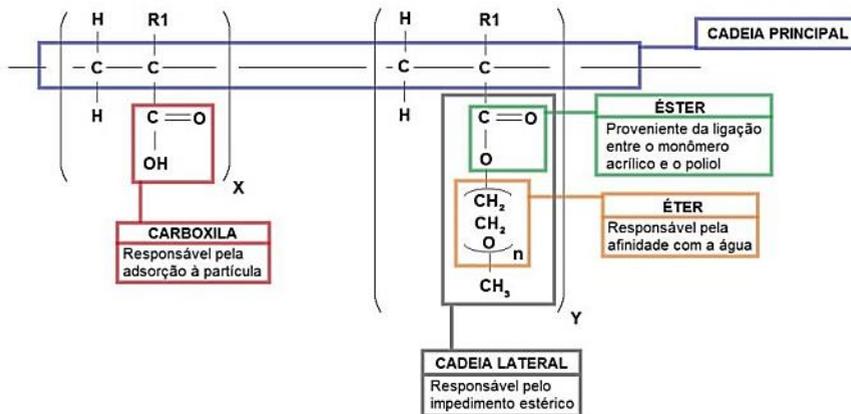
Há vários tipos disponíveis hoje na comercialização de agentes dispersantes (variando de acordo com a espécie química) para misturas de materiais a base de cimento. Na década de 1990, uma nova família de fluidificantes foi desenvolvida, dando origem à terceira geração de superplastificantes. Esses SP possuem potencial de redução da água de amassamento em até 40%, sem perda de consistência, mantendo a trabalhabilidade de argamassas e concretos. Os tipos mais comercializados atualmente são os que possuem em sua fórmula química moléculas de poliácrlato, copolímeros a base de polietileno e os policarboxilatos com longas cadeias e peso molecular elevado.

Os SP a base de policarboxilatos apresentam um esqueleto estrutural semelhante a um pente, constituído por uma cadeia principal hidrófila formada pela polimerização do monômero ácido acrílico ou metacrílico e ramificações laterais conectadas a estrutura principal, compostas por grupos carboxílicos, que são carregados negativamente, apresentando parte funcional deste grupo esterificada por poli álcoois,

formados nas cadeias laterais de óxido de polietileno (RAMACHANDRAM *et al.*, 1998), conforme mostra Figura 3.

De acordo com Rojas e Cincotto (2013) o comprimento da cadeia principal, que caracteriza o polímero pela massa molar e capacidade de poli dispersão, as ramificações laterais e a relação molar entre o número de cadeias laterais e as cargas do esqueleto estrutural, são fatores que governam o desempenho dessas adições químicas.

Figura 3 - Unidade molecular de policarboxilato éster



Fonte: Rojas; Cincotto, 2003; Ramachandran et al., 1998.

2.5.1.1 Mecanismos de atuação

A reação química entre o C₃A, a água e os íons de sulfato necessários para a formação de etringita, bem como o crescimento da camada de produtos hidratados na presença do aditivo, são os fatores que governam o tempo de ação do superplastificante. Esse efeito diminui como o aumento da “pele” formada pela hidratação dos minerais (mais produtos formados, menos íons disponíveis na superfície da partícula de cimento) e aumenta quando a área superficial disponível para a adsorção e dispersão for maior (TATTERSALL; BANFILL, 1983).

Dessa forma, a eficiência do SP será intensificada, quando a disponibilidade de moléculas dispersantes para envolver completamente a área superficial das partículas cimentícias for suficiente e a camada inicial (casca/pele hidratada) não seja muito fina ou insuficiente, o que provocaria uma tendência à floculação (NEUBAUER *et al.*, 1998).

Para Neville (1997) quando o aditivo SP aumenta a densidade potencial da superficial e mesmo perdendo efeito decorrido um período de tempo, a sua adição não prejudica tanto o início de pega quanto posteriormente o endurecimento, salvo quando combinados com cimento que apresentam baixo teor de C_3A . O autor afirma ainda, que esses aditivos não interferem diretamente na retração, módulo de elasticidade, resistência ao gelo/desgelo e ataque por sulfatos ao concreto.

Em pastas e concretos os SP atuam nas partículas de cimento, sendo atraídos pela eletropositividade dominante na área superficial dessas partículas, devido à eletronegatividade inerente ao grupo carboxilato, motivando à aderência do pente da molécula a partícula cimentícia. Segundo Ramachandram *et al.* (1998), Mehta e Monteiro (2000), Sarai *et al.* (2003) e Yoshioka *et al.* (1997), o mecanismo de dispersão desenvolvido pela molécula dos SP a base de policarboxilato no cimento ocorre através da criação de uma barreira física provocada pelas longas ramificações de hidrocarbonetos, gerando um afastamento interpartículas, através da repulsão histórica.

Para Collepari (2005) as longas cadeias poliméricas laterais devido a sua neutralidade, favorece esse dispositivo de dispersão estérica, no entanto, a presença de grupos funcionais carregados negativamente (aniônicos COO^-), provoca também uma dispersão por repulsão eletroestática, menos pronunciada em relação à estérica, contribuindo para a adsorção dos polímeros sobre a superfície.

Segundo Rangel (2006) *apud* Duncan (1975) uma extensa gama de substâncias adquire carga elétrica superficial quando imersas em meio aquoso, influenciadas por dispositivos diversos, sendo:

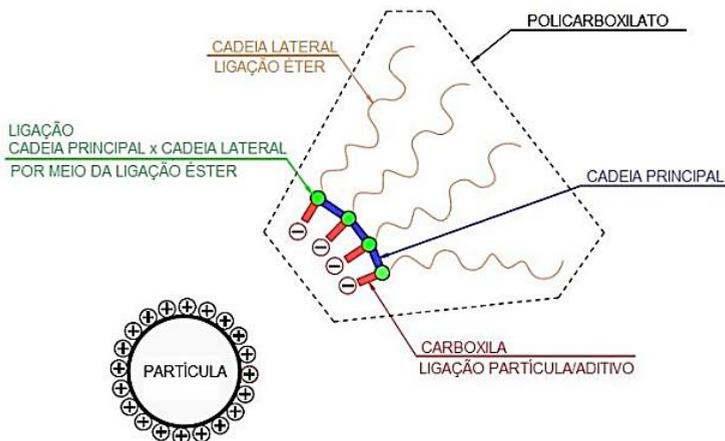
(a) Ionização: a partícula adquire carga quando possui estruturas ionizáveis sobre a superfície, formando íons. Nesse caso, a ionização depende do pH da solução, as partículas geralmente assumem carga positiva em pH baixos (mais ácidos), e carga negativa em pH elevados (mais alcalinos).

(b) Adsorção de íons: uma carga superficial pode surgir em decorrência da adsorção desigual de íons de cargas de sinal oposto. Na presença de íons de substâncias tensoativas, sua adsorção é que define a carga superficial das partículas.

(c) Dissolução de íons: substâncias iônicas podem apresentar dissolução desigual dos íons de cargas de sinal oposto. Dessa forma, partículas em contato com meios aquosos têm carga superficial negativa, pois cátions são mais hidrófilos e apresentam maior tendência a permanecer

no meio, enquanto os ânions tendem a permanecer adsorvido na superfície das partículas (SHAW, 1975), conforme Figura 4.

Figura 4 - Processo de adsorção na superfície da partícula de cimento.



Fonte: ROJAS; CINCOTTO, 2013

2.5.1.2 Efeito de SP no comportamento reológico

O processo da reação de hidratação a velocidade a qual as moléculas dos superplastificantes aderem às partículas cimentícias e outros produtos da hidratação nos momentos iniciais bem como a rapidez com que os constituintes minerais do cimento Portland reagem com a água (fixando as moléculas) são fenômenos que influenciam diretamente o comportamento reológico das pastas e concretos de alto e ultra-alto desempenho e/ou resistência (FONSECA SILVA, 2007). Diante disso, à adoção de dois conceitos fundamentais adquirem a prerrogativa de essenciais: primeiro, a reatividade reológica de determinado cimento, pronunciada pela elevada velocidade na cinética da reação do binário cimento-água, principalmente nos instantes iniciais pós mistura, segundo: a compatibilidade entre cimento-superplastificante, diretamente interligada com a proporção adsorvida das moléculas do agente polimérico durante a hidratação (CASTRO, 2007).

A formação de películas constituídas pelo agrupamento de moléculas do agente dispersante polimérico (SP) e os próprios produtos de hidratação no envoltório das partículas de materiais cimentícios

(principalmente cimento e sílica ativa) reduz a taxa de hidratação, pormenorizando a quantidade de água disponível a reagir com o cimento, nos momentos iniciais da reação de hidratação, permitindo uma menor resistência ao escoamento (fluidificação) das misturas de concretos de (CP), propiciando maior demanda de água livre para aumento da trabalhabilidade (CHIOCCHIO; PAOLINI, 1985).

Quando essa camada pelicular (pele) proveniente da composição dos pentes do esqueleto da molécula polimérica mais os produtos hidratados, além de realizar uma barreira estérica, produzem uma película mais espessa que a distância para o qual se desenvolve energia potencial mínima, as partículas não poderão aglomerar-se, de maneira que a floculação será nulificada (TATTERSALL; BANFILL, 1983). Os SP com potencial de adsorção nas partículas anidras, em quantidade tal que permita promover essas mudanças, influenciarão no comportamento reológico da mistura, diminuindo a tensão de escoamento através da dispersão das partículas, além de promover a redução viscosidade aparente, pela repulsão eletrostática dos ânions adsorvidos sobre a superfície anidra, em pastas de cimento (YEN *et al.*, 1999).

Uma das características mais particulares em misturas de pastas UAD é o comportamento reológico semelhante à goma de mascar, com aspecto pegajoso devido sua alta coesão, representado em parte, por um incremento da viscosidade plástica e redução na tensão de escoamento. De acordo Zain, Safiuddin e Yusof (1999) a adição de SP contribui expressivamente, em pastas e concretos (CP), adquirirem maior fluidez e plasticidade, aperfeiçoando o empacotamento das partículas sólidas pela melhor variação granulométricas dos finos, principalmente quando estes são à base de materiais cimentícios e aglomerantes.

Para o desenvolvimento de misturas de CUAD, a pasta de cimento deve envolver completamente os agregados garantindo uma significativa resistência à exsudação, promovendo a estes concretos fluidez elevada e consistente, compacidade ótima e conferir a mistura final, condições reológicas aprimoradas e favoráveis ao seu lançamento e adensamento, refletindo posteriormente na obtenção de propriedades no estado endurecido, como resistência mecânica (compressão entre 150 MPa e 800 MPa) e durabilidade, elevados.

Para que aconteça o aperfeiçoamento do empacotamento das partículas, sem prejudicar a fluidez da mistura, uma seleção criteriosa do policarboxilato a ser empregado na composição de pastas e CUAD deve ser executada. O comprimento da cadeia, o distanciamento entre os grupos

carboxílicos, o tamanho do pente, e o peso molecular, são características que irão governar o processo de adsorção na superfície das partículas dos materiais cimentícios (SCHRÖFL, 2012).

Em seu trabalho Schröfl *et al.* (2012) investigaram o desenvolvimento de técnicas de combinação de policarboxilatos de diferentes arquiteturas químicas (ácido éster metaquirílico e ácido ali éter) em pastas de CUAD formuladas com cimento Portland e sílica ativa (SFS), e observaram que a incorporação de um agente dispersante suplementar promoveu um aumento na fluidez com menor demanda por SP, reduzindo os parâmetros reológicos, contribuindo para um efeito reológico, melhor fluidez, superior aos polímeros usados individualmente.

2.5.2 Aditivo Redutor de Retração– ARR

Os agentes químicos incorporados às misturas de concretos especiais (baixíssima relação água/aglomerantes) com o objetivo de amenizar os diversos mecanismos de ressecamento abrupto que acontecem nessas misturas, com destaque para aquelas com elevado teor de materiais cimentícios na composição de sua matriz são denominados e classificados pela norma brasileira ABNT-NBR-11768/2011 como aditivos redutores de retração – ARR (*shrinkage reducing admixtures – SRA em inglês*). Desenvolvidos após extensiva série de investigações em 1982 no Japão, Sato *et al.* (1999) que tinham por finalidade o combate à retração por secagem.

As características que constituem a elaboração de pastas e CUAD, dentre as mais expressivas, podemos destacar a baixíssima relação água/cimento e o elevado teor de partículas sólidas ultrafinas, fato que acarreta em alta concentração volumétrica e elevada área superficial total dos sólidos, fato esse o qual poderia contribuir para a manifestação da retração nesse material.

No entanto de acordo com Acker (2004), é muito pouco expressiva a retração por secagem e autógena em CUAD's, para o autor, quando a taxa de hidratação torna-se insignificante (tipicamente após algumas semanas), a parte significativa da retração, não é senão, a resposta viscoelástica do gel de cimento a deformação interno que é aplicada pela fase líquida na superfície do poro. Isto está de acordo com os resultados de Garas *et al.* (2009).

Quando confeccionadas com o reforço de fibras metálicas, esse fenômeno tende a reduzir expressivamente (GARAS *et al.*, 2009), e ainda

mais, quando submetido ao processo de cura interna com adições poliméricas superabsorventes (DUDZIAK; MECHTCHERINE, 2008). Segundo Cauberg *et al.* (2011) após o tratamento térmico, em CUAD, quase nenhuma deformação de retração é medida. Isto é em parte devido à maior resistência à tração de CUAD, e em parte devido a uma capacidade de relaxamento muito alta.

Neste trabalho, foi verificada a influência do ARR no comportamento reológico (período e intensidade de fluidificação), observados nos parâmetros reológicos ao longo do tempo. Motivado pela atuação da sua natureza química atuante na água de amassamento. Sendo assim, não foi o foco desta pesquisa, avaliar a ação do ARR no combate à retração em pastas de ultra-alta desempenho.

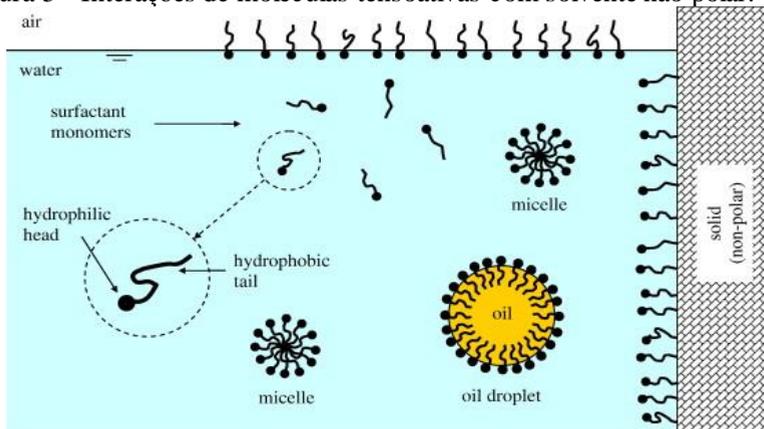
Esses aditivos encontram-se geralmente na forma líquida com baixa viscosidade, e os mais usualmente utilizados em concretos, está contida numa gama de adição compreendida entre 1% a 2% em relação à massa de cimento, incorporando seu volume a quantidade total de água de amassamento na mistura (REPETTE, 2007). Para Collepardi *et al.* (2005) o ARR deve ser utilizado no teor compreendido no intervalo entre 1% e 2% em relação à massa de cimento, com base no neopentil-glicol ($\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$) para um efeito expressivo. Foliard e Berker (1997) investigaram em misturas de concretos de alto desempenho, a influência do ARR com potencial de 1,5% da massa de cimento sobre as propriedades mecânicas, isto está em acordo com estudos realizados por Tomita (1992) e Balogh (1996).

Há uma vasta gama de ARR disponíveis comercialmente, muito embora, não tenham a mesma composição química, possuem similaridades em suas respectivas naturezas, atuando na modificação da tensão de superfície, propriedades mecânicas e viscosidade plástica da água, presente nos poros capilares do concreto, podendo promover alterações nas propriedades reológicas e mecânicas em concretos convencionais e especiais como CUAD (FONSECA SILVA, 2007).

Estes aditivos são compostos por tensoativos orgânicos não iônicos e apresentam geralmente composição orgânica, constituídos com substâncias de superfície ativa, como éter-propilenoglicol [$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-OH})_2$], neopentil-glicol ($(\text{CH}_2)_2\text{-C}(\text{CH}_2\text{-OH})_2$), éter-polialifáticos, éter-ciclo-alifáticos e os dióis alcanos, sendo propileno glicol e o neopentil glicol os mais utilizados para este fim (COLLEPARDI *et al.*, 2005).

A estrutura molecular desses aditivos se apresenta como surfactante, os surfactantes são anfílicos, ou seja, cada molécula tensoativa é composta por uma cabeça hidrofílica (isto é, polar) que está covalentemente ligada a uma cauda hidrofóbica (isto é, não polar) como na Figura 5. A cabeça hidrofílica pode ser iônica ou não iônica e é atraída por solventes de ligação polar e hidrogênio (como a água) e superfícies com carga oposta. A cauda hidrofóbica é uma cadeia hidrocarbonatada não polar, conseqüentemente atraída por solventes não polares (tal como óleo), mas é repelida de moléculas polares, tais como água (RAJABIPOUR *et al.*, 2008).

Figura 5 - Interações de moléculas tensoativas com solvente não polar.



Fonte: BAJABIPOUR *et al.* (2008) adaptado RANA (2005).

Pode-se dizer que a escolha de um surfactante tensoativo é regida pelo mecanismo de repulsão/atração de cargas (iônicos) ou pelo mecanismo de formação de filme. No caso de um tensoativo no líquido (caso da água em pastas de CUAD), haverá um desarranjo de moléculas que ocupam superfície ar-água, alterando as forças intermoleculares reduzindo a tensão superficial.

Desta forma, a escolha do tipo de aditivo é regida pela especificação desejada (como maior fluidificação e extensão radical da fluidez). Quando há uma mistura de aditivos, iônico e não iônico (caso propilenoglicol e policarboxilato SP), existe a possibilidade de que o filme superficial consista de moléculas alternadas entre si, interagindo em perfeita harmonia. Conseqüentemente, as pontes de hidrogênio entre as cadeias

dessas moléculas (ARR e SP) irão conferir mais rigidez e estabilidade ao filme interfacial (ROSEN, 1978).

Nesse contexto, o propilenoglicol PG, um surfactante não iônico, vem ganhando cada vez mais importância, principalmente devido à sua facilidade para biodegradação. Diante das demais espécies químicas, estes aditivos não-iônicos em solução aquosa, fato que contribui fortemente para uma boa compatibilização com outros aditivos, como o caso de concretos especiais como o CUAD, onde há uma presença substancial de dispersantes de alta gama (policarboxilatos). No entanto mesmo não gerando íons, esses aditivos podem se tornar hidrofílicos devido à presença da cadeia de poliéter do tipo etileno (SALAGER, 2012).

O PG é pouco sensível à presença de eletrólitos, principalmente cátions bivalentes, como é o caso do íon Ca^{+2} , presente em quantidade maciça nas misturas cimentícias, além de possuir baixa capacidade espumante, em relação aos demais. Essa substância (PG) possui molécula pequena constituída por átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$), com peso molecular entre 130 e 190 g/mol (BENTZ *et al.*, 2008). Devido ao seu reduzido tamanho e semelhança com um álcool, este composto é muito solúvel em água, uma molécula higroscópica.

Além disso, o PG é um composto bastante estável e não se decompõe ao longo do tempo à medida que ganha água. A sua pressão de vapor é de 0,30 mbar (0,017 kPa (0,13 mm Hg)) a 25 °C e calor específico 2,51 J/g°K a mesma temperatura (DOW, 2012), ou seja, bem reduzida, e ponto de ebulição 188,20 °C, o que torna seu processo de evaporação não significativo.

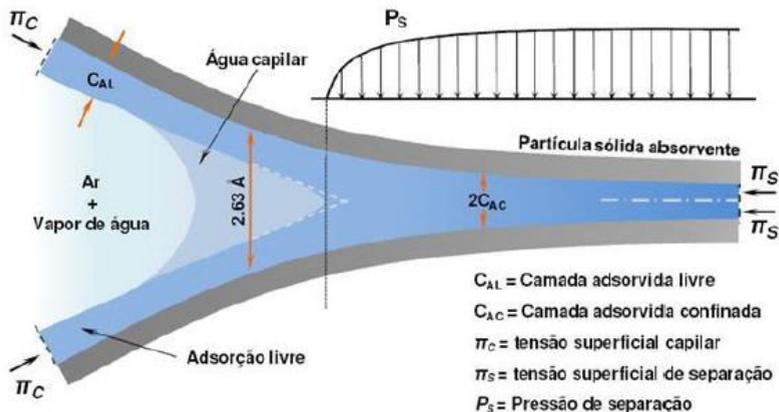
O PG é um material de elevada pureza produzido pela hidrólise - em condições de alta temperatura e alta pressão - de óxido de propileno (PO) com excesso de água (DOW, 2012). Quando em solução, formada com a água-éter-propilenoglicol (AEP) o éter-propilenoglicol tende a perturbar as propriedades termofísicas da água (VERAS, 2012).

2.5.2.1 Mecanismo de atuação do ARR

O mecanismo de atuação do ARR identifica-se pela influência direta sobre a tensão de superfície e a viscosidade nos poros capilares das misturas de concreto, onde há uma família de rede de poros com ampla distribuição (BENTZ, 2001). As tensões nos capilares geradas em misturas parcialmente saturadas em solução aquosa, remanescente na solução de poro, assumem forma cilíndrica. Diminuindo a magnitude da tensão

superficial, σ , na água de poro provoca-se a redução da pressão capilar provocada pela mesma e conseqüentemente a amenização do fenômeno da retração, conforme Figura 6.

Figura 6 - Ilustração da adsorção da água em um capilar na pasta de cimento Portland.



Fonte: BAZANT (1972) adaptado por MELO NETO (2008).

De acordo com Rixom e Mailvaganam (1999), o ARR proporciona a queda da tensão superficial da água presente nos poros (entre 2,5nm e 50nm). À medida que esses poros perdem umidade, forma-se um menisco na interface ar-água. A tensão superficial no menisco puxa a parede do poro para dentro e o concreto responde a essas forças internas retraíndo-se (RIXOM; MAILVAGANAM, 1999). Rongbing e Jian (2005) concluíram em suas análises, que à medida que aumenta a incorporação do ARR em misturas a base de material cimentício a tensão superficial vai diminuindo severamente.

Para Collepardi *et al.* (2005) a incorporação desses agentes químicos ARR, em misturas pozolânicas a base de cimento Portland, não reduz a taxa de evaporação da água, quando exposta em ambientes com umidade relativa inferior a 100%. A aplicação do ARR altera a perda da massa de evaporação, imprimindo certa amenização no fenômeno, sendo o principal fato motivador o incremento das tensões capilares (MELO NETO *et al.*, 2007). Os autores, contudo, não verificaram proporcionalidade entre o aumento do teor do ARR e a diminuição da perda da massa por evaporação.

O mecanismo de atuação desses surfactantes, propiciam a formação de redes de bolhas em misturas cimentícias, que podem contribuir para o aumento do ar aprisionado, provocando melhoramento na trabalhabilidade e fluidez dos concretos, além de diminuir os riscos de segregação e exsudação (AÏTCIN, 2016). Parâmetros de formulação, tipo de cimento e finura, consistência da mistura, dosagem de superplastificante, presença de materiais de cimento suplementares, uso de outros tipos de adições, uso de fibras, técnicas de mistura e transporte influenciam no tamanho, formato, distância interbolhas, bem como a rede formada por estas no concreto.

Outro fator que influencia na estabilidade numa rede de bolhas é a existência de uma fase sólida que compõe a rede. Em geral, as partículas finas e ultrafinas agem eficazmente como "tensoativos sólidos" tendendo a estabilizar a rede de bolhas. Em CUAD, onde o volume de materiais finos é elevado, as partículas sólidas de diâmetro entre 0,1 a 100 µm, podem agir como "tensoativos sólidos", corroborando para a formação de rede descontínua e uniforme de micro-bolhas mais resistentes a deformações sofridas pelo material.

Após o estágio inicial de introdução desses agentes químicos em misturas cimentícias por Sato *et al.* (1983), numerosos trabalhos foram desenvolvidos pela comunidade científica, Folliard e Berke (1997); Bentz *et al.* (2001); Gettu e Roncero (2003); Fonseca e Silva (2007) e Schäffel (2009), com a finalidade de investigar o desempenho dos aditivos ARR, bem como, seus efeitos nas propriedades no estado fresco e endurecido de misturas de pastas, argamassas e concretos de cimento Portland.

2.5.2.2 Efeito do ARR nas propriedades no estado fresco e endurecido.

A literatura aponta para alguns trabalhos onde os ARR apresentam certos efeitos colaterais, provocados principalmente pela redução da tensão superficial, que implica na alteração de algumas propriedades em pastas, argamassas e concretos de cimento Portland.

O retardo do início de pega e a redução da resistência à compressão são as mais divulgadas e comprovadas, tendo como possível explicação que a redução da tensão superficial pode reduzir também a força de atração entre as partículas na fase de floculação do aglomerante, afetando as propriedades citadas anteriormente (BROOKS *et al.*, 1999). Bentz *et al.* (2001) relatam que estatisticamente o ARR não teve influência na resistência a compressão. Este fato não se caracteriza como corrente,

pois se há na literatura relatos de trabalhos abordando a redução da resistência à compressão com o uso do ARR, efeito também admitido pelos fabricantes destes tipos de aditivo. Para Folliard e Berke (1997) uma possível desvantagem do uso do ARR, decorre pela desestabilização do sistema de vazios da pasta, ocasionando eventualmente o retardo das reações de hidratação (acréscimo no período de dormência) e a redução da resistência compressão.

Pesquisas científicas também revelaram a influência do ARR sobre as propriedades mecânicas em pastas e concretos especiais, Tomita (1992); Rixom e Mailvagam (1999); Weiss (1999); Fonseca Silva (2007) e Lopes (2011). Nesses trabalhos de uma forma geral foi verificada uma tendência na redução da resistência à compressão em até 15% aos 28 dias de idade, com teores não superiores a 2,5% de ARR em relação à massa do cimento em misturas de cimento Portland. Folliard e Berke (1997) observaram que em misturas de concreto, o efeito da adição do ARR, com teor de 1,5%, produziu um decréscimo na resistência à compressão, principalmente nas rupturas das idades iniciais (um dia, redução de 18%).

Weiss *et al.* (1999) investigou através da análise em CAD's, a interferência do ARR no desenvolvimento da resistência a compressão das amostras constituídas em sua concepção por 2% adição em massa do cimento, observando um decréscimo de 15% em comparação a amostra de referência, resultados divergentes encontrados por Fonseca Silva (2007).

Parar Bentz *et al.* (2001), o efeito na resistência depende substancialmente do proporcionamento dos materiais constituintes e das condições de cura. Um pequeno aumento na resistência foi observado em argamassas com relação água/sólido de 0,35 e 8% de adição de sílica ativa, sem ARR e contendo 2% do aditivo redutor, curadas sob condições seladas a 30°C, por 28 dias. No trabalho de Gettu *et al.* (2001) obtiveram redução de 5% na resistência à compressão de concreto contendo 1,5% de ARR, em comparação com as amostras sem adição do agente químico, e de 12% nos concretos contendo 2% de ARR, aos 28 dias de idade.

2.5.2.3 Efeito do ARR no comportamento reológico

Na literatura científica, ainda encontra-se tímido o manifesto dos trabalhos investigativos que destinam suas atenções para o estudo do comportamento reológico: interferência na intensidade e longevidade da fluidez das misturas em pastas e CUAD, expressas pela tensão de escoamento, viscosidade plástica, e também a observância do

comportamento tixotrópico, desestruturação e reestruturação do material no decorrer da hidratação, pronunciado após um histórico de cisalhamento, em decorrência da incorporação do ARR. Durante essa revisão da literatura não se encontrou histórico de trabalhos que analisavam o efeito do ARR na reologia do CUAD, no entanto alguns poucos trabalhos com CAD's foram verificados.

Fonseca Silva (2007) em seu pioneiro trabalho no Brasil verificou a influência do ARR nas propriedades reológicas em concretos frescos de CAD. Assim como Larrard *et al.* (1998), verificaram que as curvas de fluxo das amostras se adequaram muito bem ao modelo de Herschel-Bulkley, sendo a equação do fluxo do modelo de Bingham um caso particular desse.

Nas amostras C80, os autores verificaram um comportamento típico dilatante, devido nesses concretos terem ocorrido um incremento expressivo da concentração efetiva do teor de sólidos em suspensão denotando ao decréscimo na distância média de separação entre as partículas, fatores esses os quais corroboram fortemente para esse mecanismo da dilatância, segundo Pileggi (2001). No entanto Fonseca Silva (2007) atribui esse comportamento nesses concretos, C80, ao fato dessa mistura ser caracterizada como uma suspensão altamente concentrada, e não atribui ao ARR, ao contrário, ele agiu como um promotor da fluidez em todas as misturas. Enquanto Bentz *et al.*, (2008) observou acréscimo na viscosidade da solução de poros, em pastas de cimento Portland, e verificou que quanto maior a era massa molar do glicol, maior foi o incremento na viscosidade das pastas.

Em teores menores de incorporação (1% de ARR) foram pouco significantes as modificações na reologia das amostras, entretanto, para os concretos com adição de 2% ARR, estes apresentaram alterações contundentes no aspecto reológico. A tensão de escoamento e a viscosidade plástica sofreram um decréscimo de 30%, efeito fluidificante, comparando-se com os respectivos concretos de referência.

A incorporação do ARR combinado com o superplastificante aprimorou a dispersão de partículas floculadas do cimento, e atuou diminuindo o atrito interno entre as partículas e grãos constituintes do concreto, promovendo então melhor deslocamento espacial dos grãos maiores. Um questionamento que fica em relação ao trabalho de Fonseca Silva (2007), remete ao fato de que a quantidade de água ao amassamento das misturas não foi ajustada (descontando-se o teor de ARR) levando-se em conta o volume de ARR incorporado nas respectivas misturas.

Era de se esperar logicamente, que o aspecto líquoroso do ARR e a não presença de partes sólidas em sua estrutura, contribuiriam fisicamente e substancialmente para o aumento da distância média entre as partículas, fluidificando a mistura, portanto não foi exigida mais precisamente nas misturas de concreto com adição de ARR, a interveniência, em termos físico-químicos, do agente químico na reologia desses concretos de elevada concentração de partículas sólidas. Estes resultados foram divergentes em relação à pesquisa de Gaurav Sant *et al.* (2008).

Palacios *et al.* (2008), em pesquisa comparativa entre pastas de CAD com escória granulada de alto-forno com varios tipos aditivos SP e um ARR adicionado, observaram que o ARR, promoveu um acréscimo na tensão de escoamento em 30% acima do valor registado para pastas de cimento portland sem aditivos, contrariando os resultados de Fonseca Silva (2007). Entretanto, a viscosidade plástica não foi afetada pelo ARR. As pastas mostraram ruptura com uma curva descendente do tipo Herschel-Bulkley e uma diminuição progressiva na tensão de escoamento com o tempo à medida que o número de ciclos de teste aumentou.

2.6 SÍNTESE DO CAPÍTULO

O CUAD é um material revolucionário e consolidado, em termos das suas propriedades mecânicas e durabilidade, isto é consenso na literatura científica (RICHARD; CHAYREZY, 1995, VANDERLEI, 2007). No entanto, seu comportamento reológico (fluidez instantânea) ainda impõe barreiras à maximização de sua aplicabilidade na indústria da construção. Portanto, uma análise fundamentada dos parâmetros reológicos (tensão de escoamento e viscosidade plástica) possibilitará um melhor entedimento e interpretação do comportamento desse composto no estado fresco, aprimorando a fluidez do CUAD e, possivelmente, até propiciando o desenvolvimento de novos produtos que visem atender as especificações técnicas requeridas.

Como manobra para o aperfeiçoamento da reologia desse material, a adição de agentes químicos pode proporcionar alterações vantajosas. Nesse sentido, esta pesquisa pretende contribuir, propondo uma alternativa ao uso do ARR em pastas de UAD, não como forma de combate ao fenômeno da contração volumétrica (retração), haja vista que, devido às características específicas do CUAD, esse fenômeno da retração, de acordo com a literatura, seja inexpressivo ou até mesmo pouco observado (ACKER, 2004; GARAS *et al.*, 2009; CAUBERG *et al.*, 2011).

O enfoque deste trabalho será o estudo do efeito do ARR no comportamento reológico em pastas de UAD. Pretende-se utilizar nessa pesquisa um ARR de espécie química éter-propilenoglicol (PG). O glicol apresenta-se como um surfactante tensoativo, que modifica a tensão superficial da água que, aliado ao cisalhamento (agitação na mistura) das misturas, provoca a incorporação de microbolhas de ar mais estáveis. Além disso, o PG tende a alterar as propriedades termofísicas da água quando em solução (VERAS, 2010) podendo reduzir o índice de evaporação e pressão de vapor. Os ARR possuem capacidade de interferir fortemente na viscosidade da solução de poros em pastas de cimento Portland, atuando como um promotor de viscosidade na mistura, e esse efeito são dependentes do tamanho da massa molar de suas moléculas (BENTZ, 2006).

O uso dos surfactantes (espumantes) ajuda a manter a estabilidade da bolha devido às moléculas dos surfactantes se alojarem na interface e reduzirem a tensão superficial (SHI & ZHENG, 2003). A estabilidade das bolhas se deve também às forças de repulsão eletrostática entre os radicais polares das moléculas surfactantes, ao mesmo tempo em que as forças de Van der Waals as atraem pela diferença de pressão (FARAJZADEH *et al.*, 2008).

Em suspensões altamente concentradas, com elevada densidade de empacotamento e baixíssima relação água/cimento, como nos CUAD's, é expressiva a tendência a forte aglutinação de partículas, corroborando para o acréscimo dos parâmetros reológicos. Assim, a adição de consideráveis quantidades de superplastificantes faz-se necessário, propiciando moderada fluidez por um período limitado de tempo (ZENATI *et al.* 2009). Diante disso, parece interessante a adoção de agentes químicos, como tensoativos surfactantes, (FONSECA SILVA, 2007), para atuar na facilitação no deslizamento interpartículas sólidas, através da geração de microbolhas de ar, promovendo a fluidez da mistura (DILLS *et al.*, 2013), e permitindo o prolongamento da fluidez em pastas e CUAD.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Nesse capítulo, descrevem-se os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento do programa experimental desta pesquisa sobre a influência do agente químico redutor de retração, em pastas de UAD. Na Figura 7, apresenta-se o fluxograma deste projeto de pesquisa.

Esse programa foi dividido em três etapas:

- na primeira etapa foram realizados os ensaios necessários para a caracterização química e física dos constituintes das pastas de UAD.

- na segunda etapa, foram realizados estudos para definir a relação água/cimento e o teor ideal de aditivo SP e proporcionamento das adições minerais, em pastas de CUAD, precedidos de estudo de dosagem experimental com base na literatura.

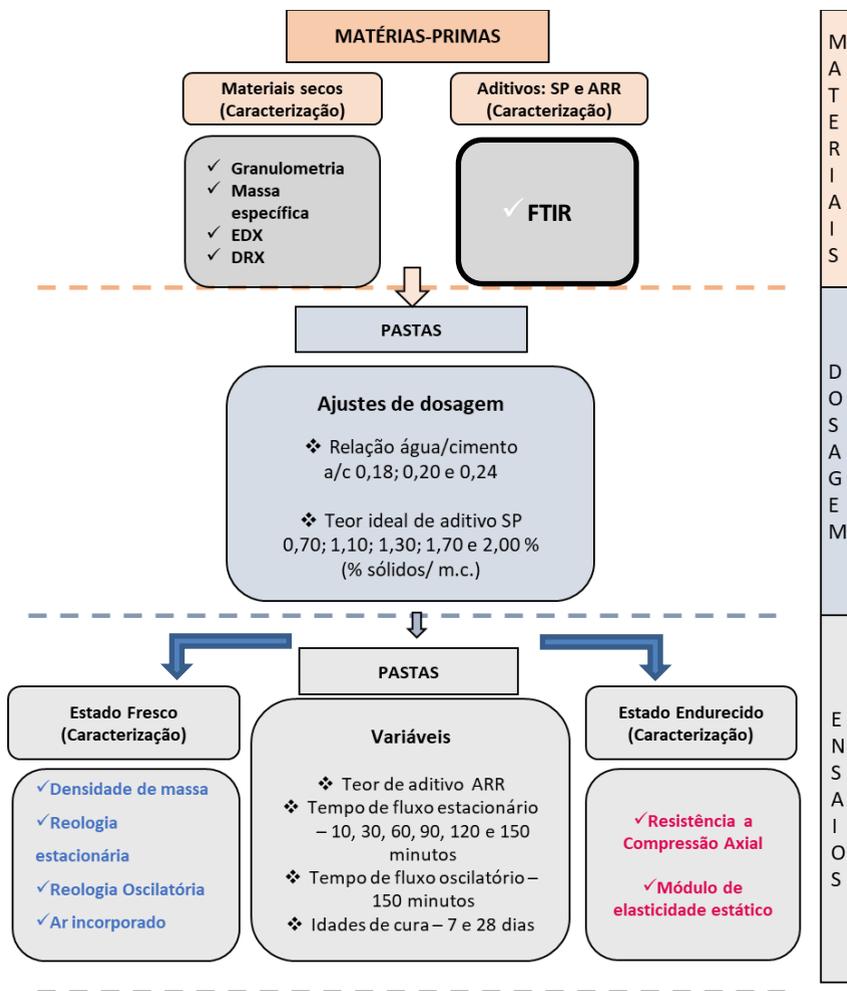
- na terceira e última etapa foram realizados ensaios reológicos para análise do comportamento de fluxo cisalhante nas pastas de cimento Portland seguidos de testes no estado endurecido (resistência à compressão axial e o módulo de elasticidade estático) para avaliar a influência do ARR e caracterizar as pastas de CUAD, através da resistência mecânica a compressão.

O foco deste trabalho foi avaliar o efeito do ARR, base propilenoglicol, em misturas de pastas de UAD contendo cimento Portland, sílica ativa (SFS) e pó de quartzo, mediante presença de superplastificante (policarboxilato), no comportamento reológico (intensidade e longevidade da fluidez), e observar o processo de consolidação e cinética de aglomeração no decorrer do processo de hidratação.

Para a avaliação do comportamento do aditivo ARR, amostras sem a incorporação desse agente químico também foram testadas em todos os ensaios. Com isso, foram elaborados dois tipos de pastas de cimento: primeiro somente com aditivo SP submetido à reometria; segundo com o aditivo SP e o agente químico ARR incorporados nas pastas.

Devido à ação surfactante do ARR e ao tempo de cisalhamento durante a mistura, que contribui para influência no comportamento reológico, a incorporação de ar através da densidade aparente também foi avaliada junto com o teor de ar incorporado.

Figura 7 - Fluxograma do programa experimental



3.1 MATERIAIS CONSTITUINTES

Nessa seção foram especificados os materiais utilizados nesta pesquisa com suas principais características tendo por objetivo avanços na linha de pesquisa e reprodução parcial ou total dessa pesquisa.

3.1.1 Aditivo superplastificante

Foi utilizado aditivo superplastificante TECFLOW 8000 de base policarboxilato, com teor de sólidos de 47% em massa, fornecido pela Empresa Grace Construction Produtos. Suas características, fornecidas pela própria empresa, estão na Tabela 2. O agente SP atende as especificações de aditivos químicos para concreto, estabelecidos nas normas ABNT NBR 11768:2011 como SP II, e ASTM C 494: 2010, como aditivo “tipo F”.

O policarboxilato utilizado apresenta uma estrutura química polimérica com cadeias laterais longas, atuando primordialmente pelo mecanismo da repulsão estérica. A escolha do policarboxilato de última geração foi devido ao fato das misturas realizadas nessa pesquisa necessitarem de um dispersante de elevado desempenho.

Tabela 2 - Especificação do superplastificante

Propriedades	
Base Química Policarboxilato	Ácido Metacrilato Etileno Glicol
Estado Físico	Líquido
Coloração	Líquido Alaranjado
Solubilidade em água	Solúvel totalmente
Massa específica	1,10g/cm ³
pH	4 ± 1
Teor de sólidos	47,3 ± 1
Viscosidade	440 mPa.s

Fonte: Grace Construction Products® 2016.

Para melhor identificar a espécie química do policarboxilato adotado nessa pesquisa, realizou-se ensaio de espectrometria de infravermelho (FT-IR), mediante uso do equipamento espectrofotômetro modelo 4200, com acessório de ATR (refletância total atenuada), e cristal de Seleneto de Zinco (ZnSe), fabricado pela Jasco, Inc. localizado no NANOTECH, no PPGEC-UFSC.

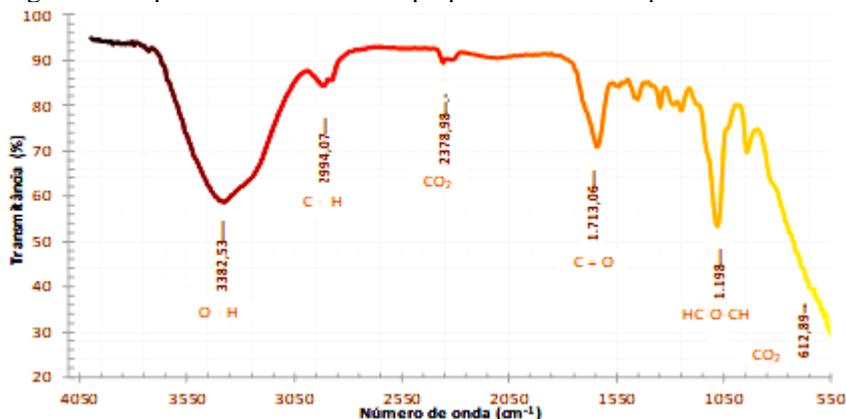
As leituras dos espectros foram obtidas no intervalo de número de onda de 4000 a 600 cm⁻¹. No agente químico dispersante foi realizada duas verificações de espectros de FTIR, as quais não apresentaram nenhuma

variação expressiva entre si. Os espectros foram tratados com o uso do *software* KnowItAll® Informatics Systems, da Bio-Rad Laboratories, Inc.

O aditivo químico utilizado para o desenvolvimento da pesquisa se caracteriza por espécie química muito semelhante na literatura (Schröfl *et al.*, 2012), em que o aditivo utilizado foi um SP de terceira geração, sendo esse adotado nas misturas em trabalhos com pastas e CUAD.

Na Figura 8, é possível identificar as bandas características do espectro do policarboxilato, conforme Pizzolatti (2012). O estiramento da ligação C-H na banda em 2994 cm^{-1} e o estiramento da carbonila C=O de um ácido carboxílico aparece na banda intensa 1713 cm^{-1} . O estiramento C-O do éster aparece na região 1196 cm^{-1} . Os estiramentos nas regiões próximas a 2379 cm^{-1} e a 613 cm^{-1} são características do gás carbônico presente no ar atmosférico. Em 3387 cm^{-1} a banda característica do estiramento O-H do ácido carboxílico.

Figura 8 - Espectro FTIR aditivo superplastificante base policarboxilato.



3.1.2 Aditivo redutor de retração (ARR)

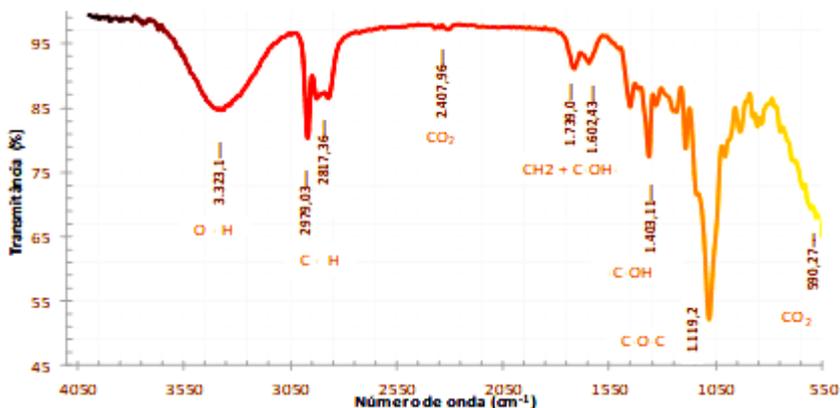
O aditivo redutor de retração utilizado possui espécie química base éter-propilenoglicol (ver Figura 9, resultado da análise de FTIR e Tabela 3 características), não expansivo, produzido pela Grace Brasil e comercialmente denominado “Eclipse”.

Tabela 3 - Características do agente redutor de retração - ARR

Propriedades	
Base Química	Éter-propilenoglicol
Estado Físico	Líquido
Coloração	Líquida transparente
Solubilidade em água	Solúvel totalmente
Massa específica	0,910g/cm ³
PH	10 ± 1
Teor de sólidos	0,5 a 1% desprezível
Viscosidade	48,60 mPa.s

Fonte: Grace Construction Products® 2016.

Figura 9 - Espectro FTIR aditivo redutor de retração, base propilenoglicol.



Na Figura 9, é possível identificar as bandas características do espectro do éter-propilenoglicol, conforme Romano (2013). O estiramento axial da ligação C-H na banda em 2979 cm⁻¹ e a deformação angular CH₂ e C-OH de um propileno glicol aparecem em 1602 cm⁻¹ 1739 cm⁻¹ e estiramento na banda intensa 1403 cm⁻¹. O estiramento simétrico C-O-C do éter aparece na região 1119 cm⁻¹. Os estiramentos nas regiões próximas a 2400 cm⁻¹ e a 590 cm⁻¹ são características do gás carbônico presente no ar atmosférico. Em 3323 cm⁻¹ a banda característica do estiramento axial O-H referente à água quimicamente combinada.

De acordo com o fabricante do aditivo o agente químico é isento de água na sua composição, porém recomenda-se que o volume adicionado

seja considerado como parte da água da mistura. É fornecido na forma líquida e sua massa específica é de $0,91\text{kg/dm}^3$.

Segundo Fonseca Silva (2007), que utilizou um ARR com espécie química semelhante: “... o ponto de ebulição dos princípios ativos são maiores que o da água, sendo a retirada da parte aquosa realizada na reação de mistura. Portanto, toda a água do ARR está quimicamente ligada aos produtos, não estando disponível para elevar a relação água cimento, razão pela qual não foi descontado seu volume da água de amassamento dos concretos fabricados...”.

Diante desse contexto, mesmo não havendo água disponível no ARR para reagir com as partículas cimentícias nas pastas analisadas, nessa pesquisa o volume de ARR será descontado do volume da água de amassamento, por acreditar que devido à sua forma física, líquida, o volume do ARR, quando não descontado, sempre influenciará nos parâmetros reológicos (promovendo decréscimo na tensão de escoamento), facilitando a fluidificação do material, para um mesmo teor de SP.

Para um melhor entendimento da influência do ARR nas propriedades reológicas durante o período de hidratação da pasta UAD, foram confeccionadas 5 (cinco) traços com a mesma relação água/cimento. Cada pasta foi elaborada variando o teor de ARR em 1%, 1,5%, 2% e 2,5%, mais a mistura referência com 0 (zero) adição do ARR.

3.1.3 Cimento

Nessa pesquisa foi utilizado o cimento Portland CP-V ARI (ABNT: NBR 5733/91), de massa específica $3,09\text{kg/dm}^3$, fornecido pela empresa Itambé Cimentos Ltda. Os dados extraídos do boletim fornecido pelo fabricante são mostrados na Tabela 4 e 5. Foi escolhido o cimento CP-V ARI, por atingir maiores resistências mecânicas e por ser um cimento com o menor teor de adição mineral possível, mais puro e com granulometria contínua e partículas mais finas e reativas.

Uma análise da quantificação de fases pelo método de Rietveld dos componentes do cimento foi realizada após ensaio de difratometria por raio X, através do aparelho Rigaku Miniflex II, instalado no Nanotec na UFSC, com radiação Cu K-alfa; $\alpha=1,5406\text{ \AA}$; $5^\circ \leq 2\theta \leq 85^\circ$ com passo de $0,01^\circ$ por segundo. Na Figura 10 é apresentado o espectro de raios X obtido para o cimento Portland., onde foram identificadas as fases cristalinas alita e a belita.

Tabela 4 - Características físicas do cimento CP-V ARI.

Ensaio	Unidade	Resultados	NBR 5733	Normatização
Massa específica	g/cm ³	3,09		NBR NM 23:2000
Peneira # 200	(%)	0,04	≤ 6,0	NBR 11579:1994
Peneira #350	(%)	0,30		NBR 12826:1994
Início de pega	h	3:48	≥ 01:00	NBR NM 65:2002
Fim de pega	h	4:25		NBR NM 65:2002
Cons. Normal	(%)	29,90		NBR NM 43:2002
Blaine	cm ² /g	4,365		NBR NM 76
Área específica	m ² /Kg	1.090,0		
Expansibilidade	mm	0,27		NBR NM 11582
	1 dias	MPa	24,10	
Resistência	3 dias	MPa	40,90	
à compressão	7 dias	MPa	45,60	NBR 7214:1996
	(MPa)	28 dias	MPa	54,10

Fonte: Cimentos Itambé Brasil® 2016

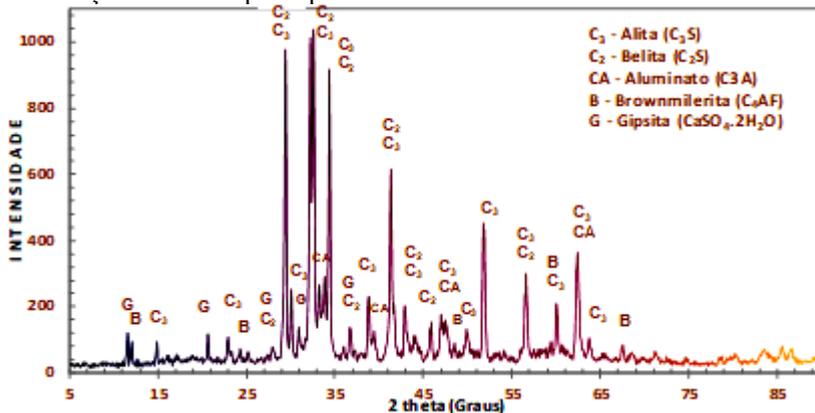
Tabela 5 - Características químicas do cimento CP-V ARI.

Composição Química	Teor (%)	Limites NBR 5733	Referência Normativa
Perda ao fogo		3,50 ≤ 4,5	NBR NM 18:2012
Resíduo insolúvel		0,69 ≤ 1,0	ABNT NBR 15:2004
Trióxido de enxofre (SO ₃)		3,22 ≤ 3,5	NM 16:2004
Óxido de magnésio(MgO)		3,69 ≤ 6,5	NM 11-2:2004
Dióxido de silício (SiO ₂)		18,71	NM 11-2:2004
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)		2,92	NM 11-2:2004
Óxido de alumínio(Al ₂ O ₃)		4,12	NM 11-2:2004
Óxido de cálcio (CaO)		60,43	NM 11-2:2004
Óxido de cálcio livre (CaO)		0,84 ≤ 3,0	NBR 5748:1993
	(Na ₂ O)	0,52	NBR 5747:2004
Alcalis Totais	(K ₂ O)	1,33	0,75 NBR 5747:2004
	Equiv. alcalino	1,31	IT.DCT.TC.403
	(Na ₂ O)	0,04	NBR 5747:2004
Alcalis Solúveis em Água	(K ₂ O)	0,78	NBR 5747:2004
	Equiv. alcalino	0,57	IT.DCT.TC.403
Sulfato de cálcio (CaSO ₄)		3,94	NBR NM 16:2012

Fonte: Cimentos Itambé do Brasil® 2016

Com relação aos números da composição química do cimento (Tabela 4) pode-se observar um resíduo insolúvel baixo e não se tem um material pozolânico adicional, o que era de se esperar devido o material ser um cimento CP V ARI. Os teores de óxido de cálcio livre e óxido de magnésio estão em níveis aceitáveis (NBR 5733/91), o que provavelmente não irão causar reação expansiva do cimento devido à hidratação tardia destes compostos (CaO livre e MgO).

Figura 10 - Difratogramas de raios X do cimento CP-V ARI, e a identificação dos seus principais constituintes.



Para confrontar os dados da composição química do cimento (fornecidos pelo fabricante), foi realizado ensaio de EDX, com o equipamento Shimadzu, modelo 700 HS, no Laboratório de Valorização de Resíduos – ValoRes, no Departamento de Construção Civil - UFSC.

Foi determinada também a distribuição granulométrica do cimento CP-V ARI com o granulômetro a laser Microtrac, modelo S3500. Os ensaios foram realizados por via seca, com índice de refração de 1,81. Foram preparados três exemplares de cerca de 20 g, depositados sem adensamento nas calhas.

3.1.4 Sílica Ativa (SFS)

A sílica ativa utilizada tem aspecto físico em pó, proveniente da fabricação de ferro silício, do tipo densificada, oriunda de um mesmo lote de fornecimento, foi obtida junto à Empresa Tecnosil Brasil. As Tabelas 6 e 7 mostram os resultados da análise física e química respectivamente, e

foram fornecidos pela Tecnosil Brasil e atende as especificações da ABNT NBR 13956/2012.

Tabela 6 - Características químicas da sílica ativa.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA		Teor (%)	NBR 13956:12	Referência Normativa
Perda ao fogo		6,000	≤ 10,0	NM 18:2004
Trióxido de enxofre (SO ₃)		0,093	≤ 4,0	
Óxido de magnésio (MgO)		0,630		NM 11-2:2004
Dióxido de silício (SiO ₂)		98,920		NM 11-2:2004
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)		0,047		NM 11-2:2004
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)		0,050		NM 11-2:2004
Óxido de Sódio (Na ₂ O)		1,440		NM 11-2:2004
Óxido de cálcio (CaO)		0,128		NM 11-2:2004
Álcalis Totais	(Na ₂ O)	0,410		IT.DCT.TC.403
	(K ₂ O)	0,900	0,75	IT.DCT.TC.403
	Equiv. alcalino	1,020		IT.DCT.TC.403
Umidade			≤ 3,0	
pH		≤ 10,0		
SiO ₂ + Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃		99,017	> 70,0	

Fonte: Tecnosil Brasil® 2016

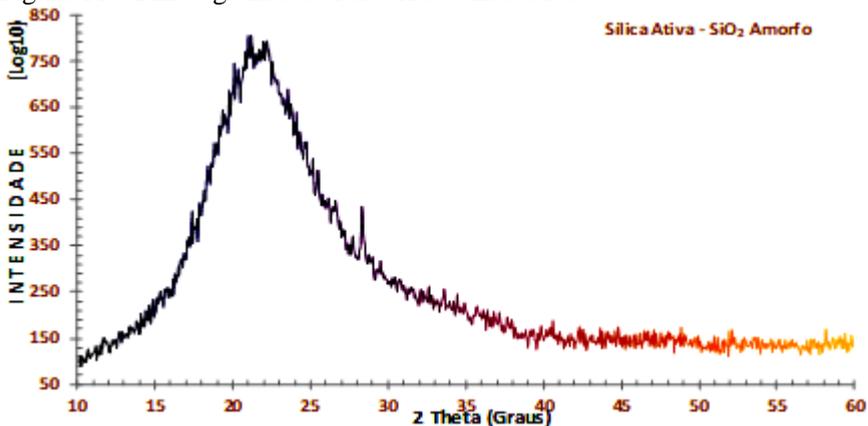
Tabela 7 - Características físicas da sílica ativa SFS.

PROPRIEDADE FÍSICA		UND	VALOR	REF. NORMATIVA
Estado físico (CNTP)			sólido seco	NBR NM 13956
Diâmetro médio		0,40µm	≤ 4,0	NBR NM 13956
Resíduo na peneira 45µm		%	≤ 10,0	NBR NM 13956
Aparência			pó micrométrico	NBR NM 13956
Cor			cinza claro	NBR NM 13956
Odor			sem odor	NBR NM 13956
pH			≤ 10,0	NBR NM 13956
Ponto de fusão		1.560,000	°C	NBR NM 13956
Densidade Aparente				NBR NM 13956
Massa Específica		2,220	g/cm ³	NBR NM 13956
Solubilidade			0,75	NBR NM 13956
Área específica BET		20.570,00	m ² /kg	NBR NM 13956

Fonte: Tecnosil Brasil® 2016

Na Figura 11 é apresentado o espectro de raios-X da sílica ativa densificada, com radiação Cu K-alfa; $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$; $5^\circ \leq 2\theta \leq 85^\circ$ com passo de $0,01^\circ$ por segundo, e duas lâminas foram ensaiadas. Percebe-se entre o ângulo 2θ 15° e 40° um halo amorfo bem caracterizado.

Figura 11 - Difratomogramas de raios X da sílica ativa.



3.1.5 Água

Foi utilizada água fornecida pela concessionária de abastecimento local e posteriormente deionizada. Esse processo foi realizado para livrar a água de eventuais íons, que pudessem de alguma forma perturbarem o desempenho do aditivo policarboxilato nas misturas avaliadas, comprometendo o mecanismo de dispersão das partículas cimentícias.

3.1.6 Pó de Quartzo

O pó de quartzo utilizado nessa pesquisa foi fornecido pela empresa Brasil Minas Indústria e Comércio Ltda., de massa específica $3,64 \text{ Kg/dm}^3$. A empresa forneceu boletim técnico com as análises granulométricas e as características físicas e químicas do material, mostradas na Tabela 8.

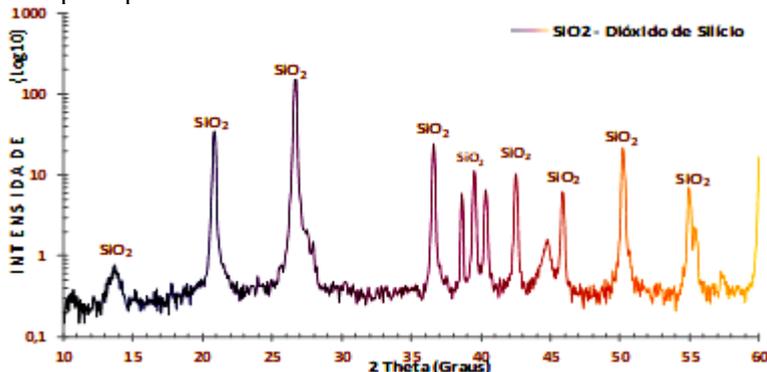
Tabela 8 - Características física e química do pó de quartzo.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA	TEOR %	
SiO ₂	99,66%	
Al ₂ O ₃	0,15%	
Fe ₂ O ₃	0,04%	
TiO ₂	0,10%	
Perda ao Fogo (850°C)	0,25%	
Peso Específico (g/cm ³)	2,50 a 2,90	
Tamanho médio de partícula (µm)	2,40 a 3,30	
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS	FRAÇÃO	MÉTODO
Absorção DOP (%)	29,0 a 39,0	IT BRM 3
Absorção Óleo Linhaça (%)	20,0 a 30,0	IT BRM 2
Cor	Branca	IT BRM 19
Densidade Aparente (kg/dm ³)	2,75 a 3,45	IT BRM 20
pH (solução aquosa 5%)	5,0 a 10,0	IT BRM 9
Retenção # 500 mesh (0,025 mm) (%)	Máx. 0,1	IT BRM 8
Umidade (%)	Máx. 1,0	IT BRM 10

Fonte: BRASILMINAS (2010).

Foi realizado também análise difratométrica de raio X (Figura 11). Ensaio realizado nas dependências do Nanotec, no Departamento de Engenharia Civil. As adições minerais inertes como o pó-de-quartzo, conforme o difratograma, não possui halo amorfo e, portanto, não são passíveis de interação com o hidróxido de cálcio. O pó-de-quartzo é constituído principalmente pelo dióxido de silício, muito cristalino.

Figura 12 - Difratogramas de raio X do pó de quartzo, e a identificação dos seus principais constituintes.



3.2 PRODUÇÃO DAS PASTAS DE UAD

3.2.1 Dosagem

O desenvolvimento do traço das pastas UAD tomou como base traços já referenciados na literatura (Tabela 9) como Richard e Cheyrezy (1995), Aïtcin e Richard (1996) e Vanderlei (2004), utilizando-se de materiais cimentícios finos (cimento, sílica ativa) e adição mineral (pó de quartzo), semelhantes aos encontrados na literatura, visando uma proporção ideal (resistência à compressão mínima de 150 MPa) e razoável faixa de fluxo de *mini-slump* (GHAFARI *et al.*, 2015).

Tabela 9 - Histórico de traços de CUAD encontrados na literatura.

Referência Bibliográfica	CP	Silica Ativa	Pó de quartzo	Areia Fina	Areia ultrafina	SP	a/c
Richard & Cheyrezy (1995)	1	0,230	0,39	1,100	*****	0,019	0,170
Aïtcin & Richard (1996)	1	0,246	0,235	1,101	*****	0,020	0,216
Vanderlei, Romel Dias (2004)	1	0,245	0,225	1,080	*****	0,020	0,210
Soliman & M. L. Nehdi (2011)	1	0,300	*****	1,53	0,43	0,030	0,220
Camilletti <i>et al.</i> (2013)	1	0,300	*****	1,53	0,43	0,030	0,250
Dills <i>et al.</i> (2013)	1	0,230	0,390	1,100	*****	0,019	0,210
Bornemamm <i>et al.</i> (2001)	1	0,162	0,248	1,171	*****	0,048	0,200
Wille & Naamam (2011)	1	0,250	0,250	1,050	*****	0,011	0,180
Tafraoui <i>et al.</i> (2009)	1	0,250	0,400	1,087	*****	0,032	0,270
Chan & Chu (2004)	1	0,200	0,350	1,250	*****	0,019	0,300
Park <i>et al.</i> (2012)	1	0,250	0,300	1,100	*****	0,067	0,200

Foi realizado um processo de dosagem simples, através da análise das propriedades reológica das pastas UAD (*mini-slump* e reométrica) assim como Wille *et al.* (2011).

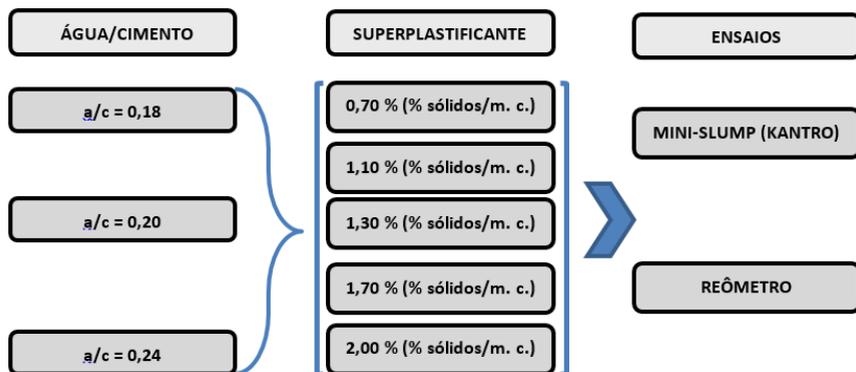
O método do *mini slump* é uma adaptação do método descrito por Kantro (1980). Os ensaios foram realizados utilizando um molde cilíndrico de interior cônico invertido cujas dimensões são: diâmetros de 19 mm (d_1) e 38 mm (d_2) e altura (h) de 57 mm. Esse ensaio propicia observar qualquer segregação que possa se manifestar nas misturas e visualizar também a

ocorrência de exsudação na mistura, além da presença excessiva de bolhas de ar e o tempo de estabilização das pastas. Uma grande vantagem deste método é utilizar uma pequena quantidade de material e conseguir avaliar as características citadas. O ensaio foi realizado a cada final de processo de mistura.

Após análise dos traços de CUAD na literatura, o passo seguinte da dosagem foi o estudo em pasta de cimento puro (sem adições) para definição da relação água/cimento variando a quantidade de água e o teor de inclusão do aditivo policarboxilato. Optou-se por não incorporar areia e as outras adições na mistura por dois fatores: a interpretação de alguns resultados poderia ser dificultada pela presença de agregado na matriz, levando-se em conta a homogeneidade das pastas ensaiadas, e o por último o fato de ser na matriz cimentícia onde ocorre em grande parte o mecanismo de atuação do SP.

Como pastas e concretos de UAD têm como características baixa robustez, adotaram-se inicialmente no processo de dosagem três relações a/c com baixa abrangência de intervalo (0,18; 0,20 e 0,24). Diante do exposto, foram elaboradas misturas com diferentes relações a/c e teores de aditivo superplastificante. A Figura 12 ilustra a metodologia.

Figura 13 - Metodologia para ajuste da relação a/c e teor de SP.



A avaliação da exsudação ocorreu mediante ensaio do cone (mini-slump) e com auxílio de um recipiente translúcido de vidro, que foi selado com filme plástico, para assim evitar a perda de água para o

ambiente, e decorridos 40 minutos, após remoção do filme selante, avaliava-se visualmente a presença da exsudação.

De posse dos resultados do *mini-slump* na pasta pura e no potencial pozolânico da sílica ativa (MEHTA & GJØRV, 1982) com base na análise do halo amorfo no difratograma (Figura 11), houve a necessidade de estipular teores de substituição dessa adição mineral e teores de adição do pó de quartzo para chegar ao traço final da pasta. Este último (quartzo) como material inerte mais fino, com o objetivo de ponderar os efeitos físicos, como o efeito microfiller, objetivando o refino do esqueleto granular da mistura.

Foram testados os teores de 10, 15 e 20% de sílica ativa em substituição ao cimento, observando os limites impostos para as adições pozolânicas ao cimento Portland composto, conforme ABNT NBR 11578 (1991) e cimento Portland pozolânico prescrito pela ABNT NBR 5736 (1991) e adição de sílica ABNT NBR 13956:1 (2012). O teor escolhido foi de 20%, motivado pelo fato que, foi o valor que proporcionou maior número de traços possíveis, com boa coesão, melhor fluidez (diâmetro de abertura), boa estabilidade e sem nenhuma ou pouca exsudação.

A partir da definição do teor da sílica, o próximo parâmetro da dosagem definida, foi o ter de adição do pó de quartzo, variando os teores em 30%, 25% e 20% de adição, balizando-se na literatura (RICHARD; CHEIRREZY, 1995) e ABNT NBR 11578 (1991). Contudo o valor adotado neste trabalho foi o de 20%, uma vez que, os outros valores não proporcionaram nas misturas a mínima fluidez, necessária para escoar no cone (*mini-slump*). No entanto, para este valor, 20%, algumas misturas apresentaram escoamento com baixa estabilidade, demorando 78 segundos ou mais, para estabilizar, além da formação excessiva de bolhas de ar. Nenhum traço com pó de quartzo apresentou exsudação.

Diante disso e portando os resultados referentes de exsudação e *mini-slump*, conclui-se que os melhores traços das pastas UAD (com cimento mais adições e substituições) foram os com relação a/c 0,24. Em relação ao teor de SP, analisando a homogeneidade, sem formação excessiva de bolhas de ar e que apresentaram boa estabilidade, os melhores resultados foram alcançados com 1,70 e 2,0%.

Após a obtenção das aberturas dos ensaios do *mini-slump*, foi realizado testes com os melhores resultados no reômetro, através da reologia rotacional, para comparar o desempenho do SP e avaliar seu teor máximo de funcionalidade com base nos parâmetros fundamentais (tensão de escoamento e viscosidade plástica).

Estima-se que ao ser lançado o concreto é submetido a uma tensão de cisalhamento na ordem de 100 Pa. De posse dos resultados (*mini-slump*), partiu-se então para análise reométrica, para todas as pastas de UAD, afim de, verificar suas tensões de escoamento, as quais pudessem ser substancialmente inferior a tensão cisalhante de 100 Pa (lançamento concreto). No capítulo 4 Item 4.2.1, foi detalhado a análise reológica dessas misturas.

Como as pastas de UAD são materiais constituídos por partículas sólidas ultrafinas, o objetivo dessas adições e substituições foi dispor estas partículas de maneira que elas se encaixem umas nas outras e que os vazios entre elas seja o menor possível, desde o pó mais fino até o pó mais grosso presente no traço, possibilitando na obtenção de um material muito denso e com baixa porosidade.

Diante disso, cabe lembrar que não foi o foco do trabalho avaliar a influência de teores de adição ou substituição de matérias suplementares nas misturas de pastas UAD, mas de modo geral, entender o comportamento reológico dessas misturas variando o teor adicionado do ARR nas pastas UAD, com teores de materiais suplementares semelhantes aos encontrados na literatura e que apresentassem boa interação entre si e com o SP nesta pesquisa.

3.2.2 Processo de Mistura

As pastas foram misturadas em agitador mecânico TEDEMIX, modelo ML-03, com rotação de 1760 rpm e potência de 0,75 HP com haste tipo *cawles* de fluxo axial e diâmetro de 60 mm, capacidade para 2 litros de material, disponível na sala climatizada de misturas no Nanotec. O processo de mistura dos materiais se deu em seis passos, como descrito abaixo:

- 1) Misturava-se a seco o cimento com a sílica ativa (para evitar a aglomeração, e também para promover a distribuição uniforme de partículas muito finas), em recipiente plástico de 300 ml (Becker PVC), e misturava-se no agitador mecânico até atingir boa homogeneidade visual (± 5 minutos);
- 2) Incorporação de 80% da solução composta por água e o aditivo SP em um recipiente plástico de 500 ml (Becker PVC);
- 3) Misturavam-se gradualmente os secos (cimento/sílica) no recipiente com a solução água/SP, com agitador durante 3 minutos, em rotação moderada (200RPM), até homogeneização completa e fluidificação do material;

- 4) Incorporação do pó de quartzo, lentamente, até adicionar 100% do material e deixar sobre cisalhamento no misturador por 3 minutos;
- 5) Colocação dos 20% restantes da solução água/SP, fluidificando a mistura durante 3 minutos em velocidade de alta rotação (250 rpm);
- 6) Inseria-se na mistura 100% do ARR (quando era o caso), cisalhando por 180 segundos em alta rotação (250 rpm) até a finalização da mistura para a moldagem.
- 7) Paralisava-se a agitação e inseria as mostras no reômetro.

3.3 ENSAIOS NO ESTADO FRESCO

As determinações das propriedades da pasta de cimento, no estado fresco, foram realizadas numa sala com controle de temperatura de 23 ± 2 °C, com controle de umidade relativa do ar de 65 ± 3 %, além do controle de temperatura.

3.3.1 Densidade aparente no estado fresco

A densidade aparente no estado fresco foi observada através do preenchimento, com a pasta, de um recipiente com volume conhecido, após o término da mistura (aproximadamente 1 minuto). O conjunto, então, foi pesado e, com isso, descontou-se a massa do recipiente, indicando, desta forma, uma possível incorporação de ar. A densidade é a relação entre a massa do material e o volume que ele ocupa, dado em g/cm^3 e escrito pela Equação 11, onde m_2 é o peso do recipiente preenchido com o material (g); m_1 é o peso do recipiente vazio (g); e V é o volume do recipiente (cm^3). O recipiente a ser utilizado possui volume conhecido de 100 ml.

$$d = (m_2 - m_1) / V \quad \text{Equação 11}$$

A densidade das pastas de cimento foi determinada a fim de se avaliar uma possível interferência do ARR refletida na incorporação de ar, devido à presença do aditivo ARR, já que este possui propriedades surfactantes e, quando agitado, tende a estabilizar bolhas de ar.

3.3.2 Teor de ar aprisionado no estado fresco

O teor de ar incorporado (AI) foi obtido a partir de ensaios desenvolvidos tomando como referência a NBR 13278/2005. Na determinação do teor de ar incorporado é necessário o valor da densidade de massa teórica da argamassa anidra, no caso adaptado para a pasta, que foi determinada conforme os procedimentos da NBR NM 23/2000.

$$A = 100 \left(1 - \frac{d}{d_t} \right) \quad \text{Equação 12}$$

onde: d é a densidade de massa da pasta, expressa em gramas por cm^3 e d_t é o valor da densidade de massa teórica da pasta, expressa em gramas por cm^3 .

$$d_t = \frac{\sum m_i}{\sum \frac{m_i}{\gamma_i}} \quad \text{Equação 13}$$

onde m_i é a massa seca de cada componente da pasta de UAD, mais a massa da água e γ_i é a massa específica de cada componente da pasta.

3.3 REOMETRIA

A realização dos ensaios reológicos para análise do comportamento de fluxo laminar e reestruturação do material foi desenvolvida em um reômetro com geometria de placas paralelas, tipo Couette no modo cisalhante, fabricado pela Thermo Scientific, modelo Haake Mars III, com torque máximo de 200 N.mm instalado no Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil - NANOTEC no Departamento de Engenharia de Civil da Universidade Federal de Santa Catarina - velocidade de rotação máxima de 1500 rpm.

O reômetro é constituído por um corpo (motor rotativo), uma parte superior (fixa e outra móvel), um dispositivo medidor de dilatância, uma unidade de controle (caixa eletrônica) e um ambiente de aquisição de dados, com os softwares *RheoWin Job* que copia os ensaios com o reômetro e o *RheoWin Data Manager* que gerencia as informações. A geometria que melhor possibilita descrever o comportamento de fluxo desse material constituem-se de placas paralelas com superfície ranhurada. Assim

como procedeu Ferraris (1999), a superfície ranhurada foi aplicada a fim de evitar o deslizamento da amostra na superfície das placas.

O programa computacional fornece os resultados de taxa de cisalhamento (s^{-1}), tensão (Pa), frequência (Hz) e dilatância para cada ponto. Antes de proceder às determinações desejadas (velocidade, torque, frequência e dilatância), o programa computacional utiliza-se de alguns segundos, depois de alcançada a velocidade imposta (velocidade é aumentada ou diminuída, por patamares sucessivos e regulares entre as duas velocidades extremas).

Esse período de tempo permite destruir o elo entre as partículas, relativo à aglomeração de partículas nas pastas de UAD, e limitar o tempo total de ensaio, de modo a não aparecer aumento irreversível no torque, relativo à reação química do cimento (SEDRAN, 1999). O programa RheoWin Data Manager fornece, também, *a equação de modelo matemático (Herschel-Bulkley ou Bingham) que melhor se ajusta as curvas de fluxo* obtidas pelo torque exercido na amostra das pastas, durante o ensaio, dependendo da velocidade de rotação da placa superior que se imprime no material.

3.3.1 Reometria de Fluxo Rotacional Estacionário

Os parâmetros reológicos foram aferidos em 6 (seis) intervalos regulares de tempo, $t = 10, 30, 60, 90, 120$ e 150 minutos contados a partir do primeiro contato entre a água e cimento, respectivamente. O primeiro intervalo, $t = 10$ min, corresponde à determinação inicial do comportamento reológico da pasta, ou seja, no momento do término no processo de mistura, quando a mistura estaria pronta para ser lançada. Os demais intervalos obedeceram a um espaço temporal de 30 minutos.

Durante as determinações do último intervalo, 150 minutos, observou-se que as pastas UAD, após esse período, iniciavam processo expressivo de declínio na plasticidade, não havendo mais condições para realização de novas determinações de fluxo com períodos superiores a 150 minutos.

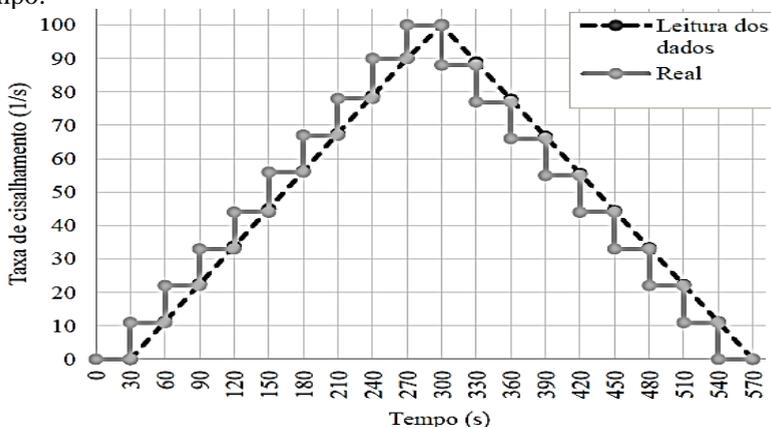
A adoção do tempo máximo de 150 minutos ocorreu devido à análise visual nas amostras durante os primeiros ensaios. Ao término do processo de mistura um filme plástico era colocado no Becker, para evitar a perda de umidade para o ambiente. Para cada intervalo de tempo, removia-

se do recipiente a porção necessária para realizar o ensaio no reômetro. Em seguida o Becker era novamente selado com o filme plástico.

Com uma faixa de intervalos abrangente, como exposto no parágrafo anterior, foi possível uma ampla e precisa análise reométrica em função do tempo, uma vez que, o objetivo principal desta pesquisa é a avaliação do agente propilenoglicol na fluidez das pastas de UAD, bem como sua interação com o policarboxilato na cinética de aglomeração e dispersão das partículas.

As análises reológicas foram obtidas com variação da taxa de cisalhamento de 0 a 100 s^{-1} (curva ascendente) e, imediatamente depois, de 100 a 0 s^{-1} (curva descendente), tendo cada período (curva) a duração de cinco minutos, baseado nas análises de Carlesso (2015). Os patamares escolhidos para evolução das curvas foram de 10 em 10 s^{-1} com tempo de estabilização de 30 s para cada patamar, esquematizado na Figura 13. O ensaio foi precedido de pré-cisalhamento, mediante aplicação de uma tensão cisalhante de 50 Pa a uma taxa de cisalhamento máxima de 50 s^{-1} pelo período de 120 segundos.

Figura 14- Gráfico elucidativo da taxa de cisalhamento em função do tempo.



Adaptado de CARLESSO (2015).

Este procedimento pré-cisalhante é necessário por permitir maior confiabilidade dos resultados. Esse artifício melhora a homogeneização na amostra de pasta, inserida na placa inferior do reômetro, evitando assim a sedimentação de partículas sólidas e excesso de água na superfície em contato com a placa superior, fato o qual, poderia gerar valores reológicos

não representativos do material (PALACIOS *et al*, 2008). Antes do início do ensaio, a amostra foi colocada no equipamento e a placa superior é posicionada até ficar a distância de 2 mm da placa inferior (*Gap*) Ferraris (1999).

Em todas as medições, a viscosidade plástica e a tensão de escoamento foram obtidas a partir da curva descendente de fluxo cisalhante, pois a curva ascendente mostra um comportamento mais irregular, devido à reestruturação durante o período de repouso. A tensão de escoamento foi calculada a partir da regressão da curva pelo modelo de Bingham e Herschel-Bulkley e a viscosidade foi calculada utilizando os valores dos parâmetros obtidos seguindo a equação proposta por De Larrard, Ferraris e Sedran (1998), mostrada na Equação 14.

$$\mu' = \frac{3K}{n+2} \dot{\gamma} m_{\text{áx}}^{n-1} \quad \text{Equação 14}$$

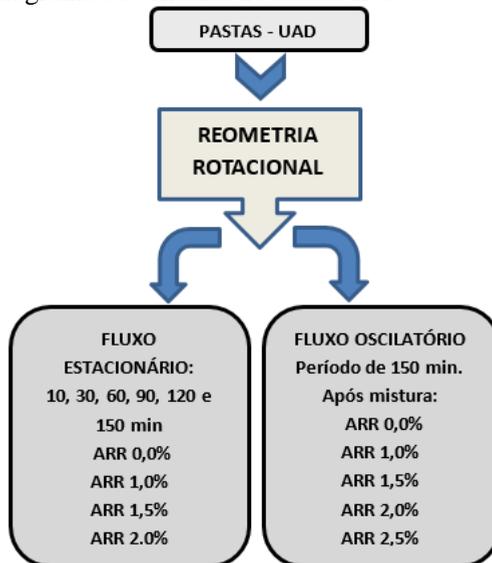
Onde $\dot{\gamma}_{\text{máx}}$ é a taxa máxima de cisalhamento alcançada durante o ensaio de reologia rotacional estacionária e foi de 100 s^{-1} . Os parâmetros K e n foram calculados automaticamente pela regressão do modelo de Herschel-Bulkley com uso do programa *RheoWin Data Manager*.

3.3.2 Reometria de Fluxo Rotacional Oscilatório

A finalidade deste ensaio foi avaliar a consolidação dos materiais, ao longo do tempo e observar os efeitos do ARR na cinética de aglomeração das partículas na mistura. O ensaio oscilatório permite analisar o material sem romper a estrutura das partículas, formadas continuamente com o tempo, devido à aplicação de deformações pequenas, mantendo a estrutura em repouso e verificar a evolução das propriedades viscoelásticas com tempo de hidratação em condição quase estático.

A tensão aplicada durante os ensaios foi de 10^{-4} , frequência de 1,0 Hz (Couto, 2016) e duração de 150 minutos. Esse tempo foi escolhido devido às características específicas do material (baixíssima relação a/c e alto teor de pós) que proporcionam rápido endurecimento e pega da mistura, o que poderia comprometer a integridade das placas paralelas. A Figura 14 ilustra o fluxograma dos ensaios reológicos.

Figura 15 - Fluxograma dos ensaios no estado fresco.



3.4 ENSAIOS NO ESTADO ENDURECIDO

Para avaliar possíveis efeitos do ARR por meio da resistência à compressão simples de pastas UAD e seus respectivos módulos de elasticidade estáticos, foram moldados 16 corpos-de-prova para cada mistura, sendo oito para cada idade (7 e 28 dias de cura). Os corpos-de-prova foram ensaiados à compressão no NANOTEC da Universidade Federal de Santa Catarina em uma prensa elétrica Instron, Modelo 5569, com capacidade de carga de 50 kN, calibrada. Os resultados foram definidos a partir da média aritmética e desvio padrão das resistências à compressão obtidas.

3.4.1 Módulo de elasticidade

O ensaio para a determinação do módulo de elasticidade estático à compressão, para os traços, foi realizado com 28 dias de hidratação, utilizando corpos de prova de Ø20x40 mm. Tomando como referência a NBR 6118 (ABNT, 2014) o módulo de elasticidade foi obtido baseando-se no ensaio descrito na NBR 8522 (ABNT, 2008), sendo considerado nesta

norma o módulo de deformação tangente inicial a $30\%f_c$, com valor expresso em GPa.

3.4.2 Resistência à Compressão Axial

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados balisando-se na ABNT NBR 5739 (2007), usando-se uma rótula, de raio condizente com diâmetro dos corpos-de-prova, para corrigir falhas no paralelismo nas faces do corpo-de-prova cilíndrico. Foram utilizados corpos de prova de dimensões $\text{Ø}20 \times 40 \text{mm}$ em moldes não metálicos, e após a moldagem, o topo foi protegido com filme plástico para evitar o máximo à perda de água para o meio. A velocidade de aplicação do carregamento foi de $0,50 \text{ MPa/s}$, balisando-se na ABNT NBR 13279/2005 ($500 \pm 50 \text{ N/s}$).

Na data de cada ensaio à compressão, os corpos de prova foram retificados com um disco adiamantado e medidos com paquímetro digital, para fazer a correção em função da relação h/d.

Outro fator da maior relevância na resistência final de misturas de pastas UAD é a cura, visto que as condições de umidade e temperatura, principalmente nas primeiras idades, têm importância muito grande para as propriedades do concreto endurecido.

O processo de cura foi realizado em câmara úmida, nos quais os corpos de prova ficaram inclusos na câmara úmida com temperatura controlada ($21 \pm 2^\circ\text{C}$), seguindo as especificações da NBR 9479 (ABNT, 2006), do Laboratório de Materiais de Construção Civil – LMCC, na UFSC.

A escolha desse processo para mistura e cura das pastas UAD, deve-se ao fato do pesquisador acreditar que, para maximização de sua aplicação na indústria da construção no Brasil, *in situ* nos canteiros de obras, o desenvolvimento das propriedades reológicas (fluidez prolongada) deverá ser alcançado com técnicas mais simples, e que hoje já são empregadas em CUAD, como o Ductal®. A Tabela 10 ilustra um resumo.

Tabela 10 - Resumo dos ensaios no estado endurecido.

ENSAIO	NORMA	GEOMETRIA CP's (mm)	IDADES (dias)	QUANT CP's	DET.
Compressão	NBR 5739	$\text{Ø}20 \times 40$	7	8	2
direta uniaxial	(ABNT, 2007)	$\text{Ø}20 \times 40$	28	8	2
Módulo de	NBR 8522	$\text{Ø}20 \times 40$	28	8	2
elasticidade	(ABNT, 2008)				

4 RESULTADOS E ANÁLISES

São apresentados neste capítulo, os resultados obtidos nos ensaios das pastas cimentícias de UAD, precedido dos resultados da granulometria e detalhamento da dosagem das misturas, seguidos pelos estudos de densidade de massa e teor de ar incorporado.

Com o objetivo de facilitar a leitura dos resultados em gráficos, tabelas ou no próprio corpo do texto, o nome das misturas foi abreviado, respeitando a sequência do teor de adição do ARR base propilenoglicol, nas pastas de UAD. As discussões, aqui apresentadas, buscam atribuir explicações aos comportamentos observados a partir de ponderações, comparações, informações existentes na literatura consultada e conhecimento adquirido ao longo do desenvolvimento desta pesquisa.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SECOS

As distribuições granulométricas dos materiais secos (cimento, sílica ativa e pó de quartzo), foram determinadas por via seca, com índice de refração de 1,81. Foram preparados três exemplares de cerca de 20g, depositado sem adensamento nas calhas do granulômetro a laser. Na Figura 15 e apresentada a distribuição granulométrica do cimento, e na Tabela 11 os respectivos resultados em percentuais.

Figura 16 - Granulometria dos materiais secos: cimento, sílica ativa e pó de quartzo.

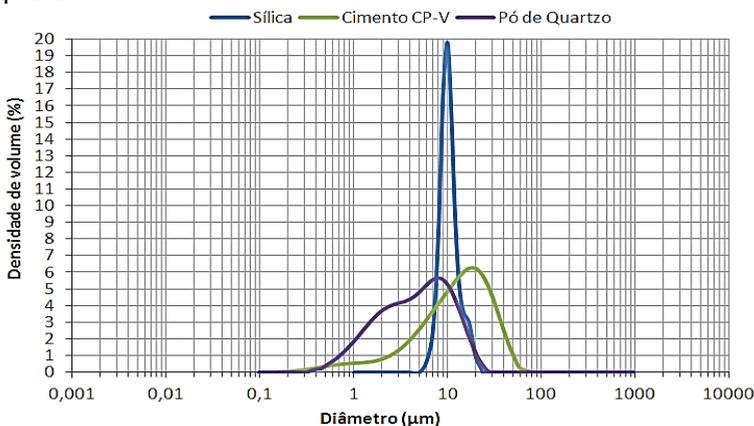


Tabela 11 - Resumo da granulometria: cimento, sílica ativa e pó de quartzo.

Materiais	D₁₀ (µm)	D₅₀ (µm)	D₉₀ (µm)	D_{máx} (µm)
Cimento CP-V	3,01	14,20	34,50	84,60
Sílica ativa	0,18	2,03	9,69	396,20
Pó de quartzo	1,35	5,17	13,90	27,40

De acordo com a granulometria, pode-se observar que 95% das partículas do cimento tem dimensão inferior a 70,59 µm. Os dados da Tabela 9 referem-se aos tamanhos de partículas inferiores ao respectivo percentual, ou seja, 90% das partículas do cimento tem diâmetro inferior a 34,50 µm. Para sílica ativa e pó de quartzo, o percentual de 90% com partículas de diâmetros são respectivamente 9,69 µm e 13,90 µm.

É possível observar que a sílica ativa é o material mais fino, e apresenta menor abrangência de diâmetros de partículas do que o cimento CP-V ARI e o pó de quartzo, indo de D₁₀ 0,18 µm a D₉₀ com 9,69 µm, com D_{máx} 396,20 µm. O mesmo não foi observado para CP-V ARI com uma varredura de diâmetros de D₁₀ com 3,01 µm a D₉₀ 34,50 µm, e para o pó de quartzo de D₁₀ com 1,35 µm a D₉₀ com 13,90 µm, com diâmetro máximo 84,60 µm, e 27,40 para o cimento.

Desta forma, a ordem crescente da dimensão das partículas dos materiais secos é: sílica ativa, pó de quartzo e cimento CP-V ARI. Quando partículas ultrafinas são adicionadas as misturas cimentícias, os materiais têm uma forte tendência a formar focos ou aglomerados quando em contato com a água. Estes fenômenos afetam o comportamento reológico da pasta e as propriedades no estado endurecido (PARK *et al.*, 2005).

O cimento adotado neste trabalho foi semelhante, em termos de granulometria, ao utilizado na pesquisa de Richard e Cheyreyzy (1995), Soliman e Nehdi (2011) e Park et al. (2012). Já o pó de quartzo é semelhante ao mineral utilizado no trabalho de Richard e Cheyreyzy (1995), porém em sua pesquisa o diâmetro médio foi de 10 µm.

Os ensaios de EDX, realizados no Laboratório de Valorização de Resíduos – VALORES no Departamento de Engenharia Civil, para comparar os dados dos principais constituintes químicos (óxidos) referentes aos materiais secos, apresentados pelos fabricantes, são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Resumo do EDX dos materiais secos.

Composição	Teores (%)		
	CIMENTO CP-V	Sílica ativa	Pó de quartzo
CaO	71,016	0,128	0,032
SiO ₂	18,690	98,920	98,530
Fe ₂ O ₃	3,319	0,047	0,048
Al ₂ O ₃	3,970	0,063	0,089
Rb ₂ O	0,006	0,002	*****
K ₂ O	1,176	0,739	0,154
SO ₃	4,989	0,093	0,083
CuO	0,020	0,011	0,012
V ₂ O ₅	0,028	*****	*****
ZnO	0,036	0,003	*****
TiO	0,319	*****	0,130
MnO	0,062	0,020	0,014

Analisando os resultados e os comparando aos valores das normas brasileiras é conveniente afirmar que os materiais secos (CP-V ARI, sílica ativa e o pó-de-quartzos) atendem as determinações especificadas pelas ABNT NBR 5733/91 e 13956/2012 e estão em boa conformidade com os dados fornecidos pelos respectivos fabricantes.

Na espectrometria por energia dispersiva o limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise, como a variável tempo. Nessa análise semiquantitativa, teores acima de 10% em massa, são considerados em grande proporção, enquanto que 1% considera-se apenas pequenos traços. Isso explica no cimento CP-V ARI, um teor elevado de CaO, mais de 70%, no entanto devido às características do ensaio (EDX), os resíduos insolúveis e outros componentes em pequenas quantidades devem estar contidos neste percentual.

4.2 DOSAGEM

Após consulta de trabalhos referentes ao CUAD, e adoção experimental de um traço, com proporcionamento de matérias constituintes (cimento, sílica ativa e pó de quartzo) muito semelhantes em relação aos trabalhos analisados (já discutido no Capítulo 3, item 3.2.1) desenvolveu-se estudo de dosagem.

Foram realizados ensaios de consistência nas pastas (*mini-slump*) variando-se os constituintes secos, a relação a/c e o teor de SP para obter-se

uma fluidez desejável o que definiu os teores dos materiais suplementares no traço final, ver (Figuras 17 e 18) sem exsudação e boa estabilidade, seguido de análise reológica em reômetro, com placas paralelas, de modo a contribuir para qual seria o melhor traço a ser definido neste estudo.

Figura 17 - Representação do desempenho do teor de SP e sílica ativa (substituição) no diâmetro de abertura (mm), em pastas de CUAD: (a) a/c 0,20 e (b) a/c 0,24.

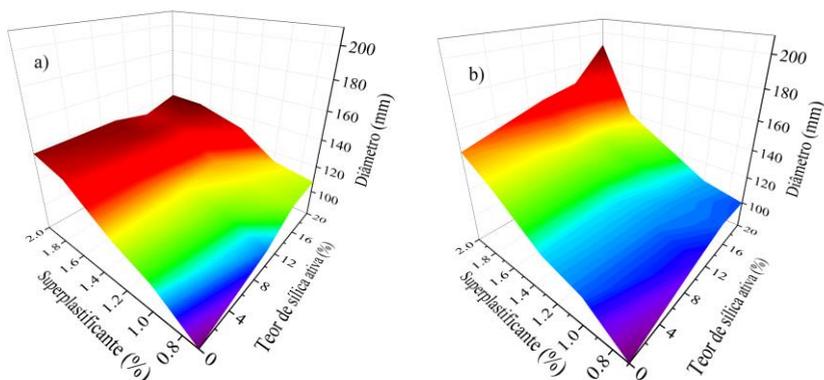
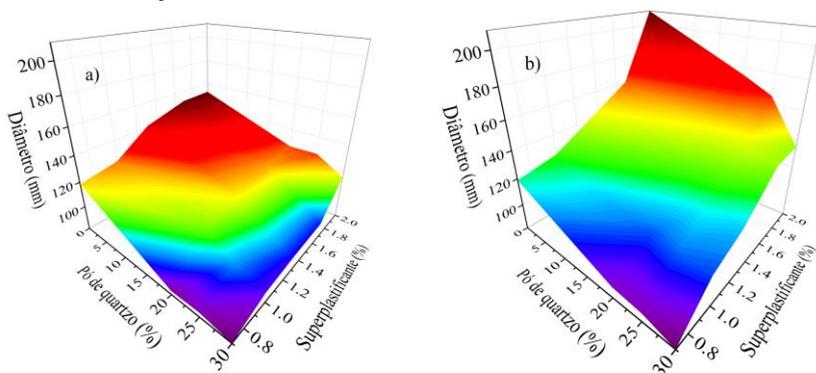


Figura 18 - Representação do desempenho do teor de SP, sílica ativa (teor 20%) e pó de quartzo (adição) no diâmetro de abertura (mm), em pastas de CUAD: (a) relação a/c 0,20 e (b) a/c 0,24.



A sílica ativa interagiu bem com o policarboxilato e atuou nas pastas como um facilitador da fluidez, a esfericidade das partículas e sua

distribuição granulométrica, interferiram favoravelmente para o escoamento. No caso do pó de quartzo, esse efeito foi contrário, ao passo que foi elevado o teor de adição nas pastas, a sua elevada área superficial contribui mais intensamente, para redução da fluidez, do que sua distribuição de tamanhos (efeito microfiller) no deslizamento interpartículas.

Após os ensaios de *mini-slump* (Figuras 17 e 18), observou-se que, para a relação a/c 0,24 nos teores de SP 1,7% e 2,0%, não houve a ocorrência de exsudação das pastas de UAD, além destas apresentarem melhor estabilização na abertura do *mini-slump*, e apresentar menor presença de micro bolhas de ar nas suas superfícies (Figura 20), além de obterem as maiores aberturas, entre 150 e 170 mm (Figura 19), sem apresentar manifestações desfavoráveis (exsudação, bolhas ar, etc.). Este resultado foi semelhante aos valores determinados por Courtial *et al.* (2013).

Figura 19- Resultados da variação de abertura em função do teor de SP e a/c .

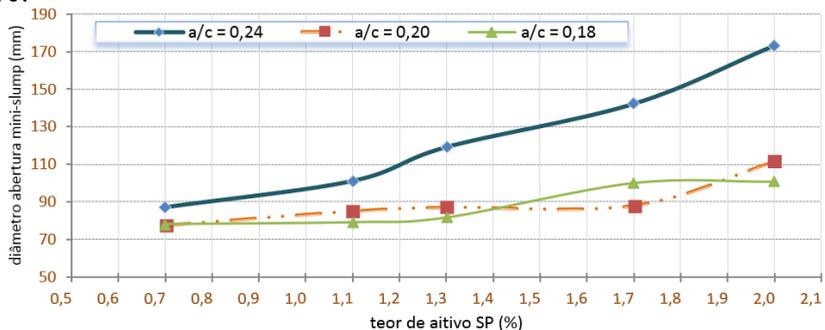


Figura 20- Relação entre SP e abertura do mini-slump para $a/c = 0,24$.



Nas pastas com relação a/c de 0,18, com exceção da pasta com maior teor de SP (2,00%), foi necessário e realizado o uso da espátula para raspar o material do cone de Kantero e assim propiciar o contato das amostras sobre a base de vidro. O mesmo foi observado para as pastas com relação a/c de 0,20, excluindo-se a com teor de 1,7 e 2,0% de SP, a qual apresentou expressiva quantidade de bolhas de ar aprisionado na pasta.

4.2.1 Medição reológica do teor de aditivo

Para proporcionar uma análise mais consistente, em termos de desempenho reológico fundamentado, da intercessão entre SP e os materiais secos, e também corroborar para melhor entendimento da influência da quantidade de água na mistura, é que foi motivada essa determinação reométrica.

A escolha das amostras foi motivada pelos resultados do *mini-slump* (Figuras 17 e 18), onde se observou os teores de adições e substituições que melhor interagiram com o SP e entre si, em termos de abertura de diâmetro.

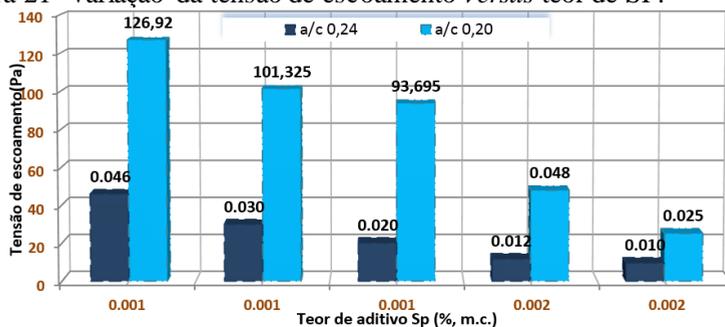
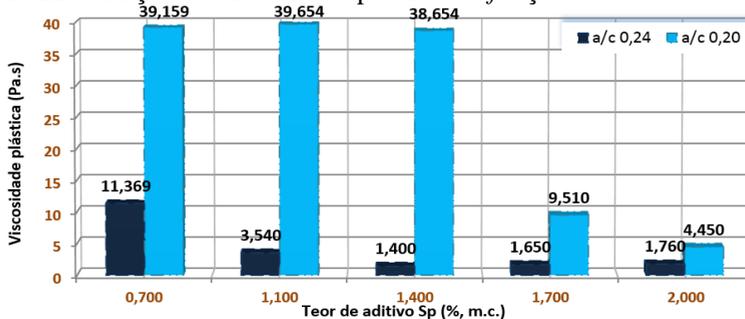
Estas pastas foram submetidas à reometria rotacional com geometria de placas paralelas, com *gap* de 2,0 mm, precedido de pré-cisalhamento a uma taxa de 50 s^{-1} , pelo período de 60 segundos e tensão cisalhante máxima de 100 Pa, em módulo escalonado com 10 passos para cada curva (ascendente e descendente) com tempo de 20 s para estabilização e leitura dos parâmetros.

Os resultados são apresentados nas Figuras 21 e 22, com os números absolutos na Tabela 13. As amostras com relação a/c 0,20 e 0,24 com todos os teores de SP cada (0,70; 1,10; 1,4; 1,70 e 2,0%) são as que foram testadas. Estas escolhas foram baseadas em análise dos ensaios de abertura do *mini-slump* (Figura 20) e com base na estabilidade visualizada durante o mesmo ensaio.

Os gráficos de curva de fluxo revelam o comportamento reológico das pastas de CUAD. É consenso na literatura que há uma boa relação entre a tensão de escoamento e o diâmetro de abertura em ensaios quantitativos, para a análise em misturas cimentícias do efeito de SP na sua fluidez. A Tabela 13, com os valores dos parâmetros fundamentais absolutos, calculados pelo programa *RheoWinData Manager*, para os modelos matemáticos, de Bingham e Herschel-Bulkley. O segundo melhor se adequou as curvas de fluxo.

Tabela 13 - Resultados para tensão de escoamento e viscosidade plástica.

Relação a/c	Amostra teor ARR (%)	MODELO MATEMÁTICO					
		Bingham			Herschel-Bulkley		
		τ (Pa)	η_p (Pa.s)	R	τ (Pa)	η_p (Pa.s)	R
0,20	0,700	-49,997	47,659	0,775	126,92	39,159	0,995
	1,100	-42,331	32,587	0,796	101,325	39,654	0,991
	1,400	-11,753	19,232	0,915	93,695	38,654	0,993
	1,700	20,63	2,198	0,85	47,900	9,510	0,984
	2,000	-5,711	6,998	0,894	25,140	4,450	0,965
0,24	0,700	-53,164	14,563	0,821	45,981	11,369	0,995
	1,100	-12,364	7,236	0,887	29,980	3,540	0,9968
	1,400	-103,2	1,534	0,678	20,210	1,400	0,979
	1,700	-12,439	2354	0,798	11,690	1,760	0,9829
	2,000	-10,94	1,46	0,797	9,520	1,652	0,992

Figura 21- Variação da tensão de escoamento *versus* teor de SP.Figura 22 Variação da viscosidade plástica *em função da a/c e teor de SP.*

Os resultados mostram (Figura 21 e 22 e Tabela 13) que o teor de aditivo policarboxilato adotado, 2,0% m.c., foi o mais adequado para a investigação do desempenho do ARR, na dispersão das pastas CUAD. Neste teor a pasta apresentou os menores valores na tensão de escoamento e viscosidade plástica, entre todas as misturas analisadas.

Apesar de algumas amostras com relação a/c 0,20 terem apresentando tensão de escoamento inferior a 100 Pa (tensão cisalhante de lançamento), está durante a análise visual apresentaram excesso de bolhas. E como o foco do trabalho foi o estudo ao longo do tempo da fluidez (até 150 minutos), não seria interessante a adoção de uma relação a/c ou teor de SP, que aos 10 minutos iniciais (pós-final do processo de mistura), já estivesse muito próxima a 100 Pa. Diante disso a escolha foi baseada nos resultados do *mini-slump* e menores valores aferidos pela reometria.

As melhores correlações matemáticas (R) das curvas de fluxo foram alcançadas pelo modelo de Herschel-Bulkley e por isto foi o adotado.

4.2.2 - Definição das composições das amostras

Tomando como referência a indicação do fabricante e consulta da literatura (FONSECA SILVA, 2007; CORREA, 2009; LOPES, 2011), sobre a influência do ARR na reologia e propriedades mecânicas em pastas e CAD, foram confeccionadas 5 (cinco) pastas com a mesma relação água/cimento 0,24 e mesmo teor de SP base policarboxilato 2,0% (COURTIAL et al., 2013), Tabela 14.

Tabela 14 – Composições das misturas de pastas de CUAD.

MATERIAIS		COMPOSIÇÃO				
		ARR0	ARR1	ARR1,5	ARR2	ARR2,5
Cimento CP-V	(kg/m ³)	1.153,07	1.149,59	1.147,8 2	1.147,96	1.146,2 3
Sílica Ativa	(kg/m ³)	288,27	287,40	286,96	286,99	286,56
Pó de Quartzo	(kg/m ³)	288,27	287,40	286,96	286,99	286,56
Aditivo SP	(kg/m ³)	51,25	51,09	51,02	51,02	50,94
SP (47% sól./m.c.)	(%)	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
ARR	(kg/m ³)	0,00	14,37	21,52	28,70	35,82
ARR	(%)	0,00	1,00	1,50	2,00	2,50
Água	(kg/m ³)	249,83	236,32	229,57	221,62	214,92
Água dos aditivos (SP + ARR)	(kg/m ³)	27,16	41,43	48,56	55,74	62,82
Água total	(kg/m ³)	276,99	277,74	278,13	277,36	277,74

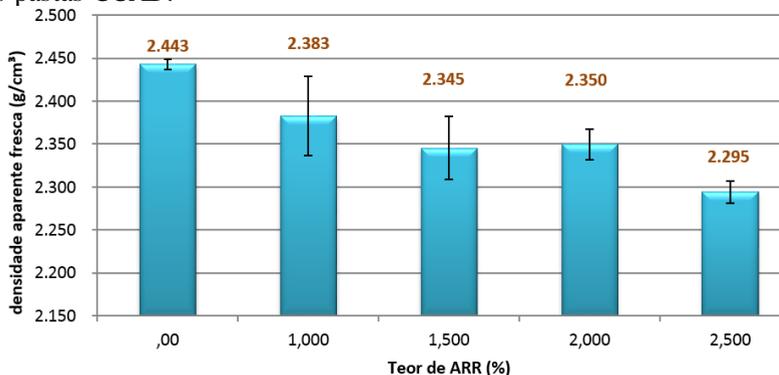
A escolha dos teores de ARR pelo autor foi tomada de forma a proporcionar a este trabalho uma análise mais abrangente, em termos de percentual de adição, em relação às obras consultadas na revisão (0, 1% e 2% de ARR). As pastas foram elaboradas variando o teor de ARR em 1%, 1,5%, 2% e 2,5%, mais a mistura referência com 0,0% adição do ARR (Tabela 14).

4.3 ENSAIOS NO ESTADO FRESCO

4.3.1 Densidade aparente no estado fresco

A densidade das pastas de UAD (Figura 23) foi determinada a fim de se avaliar uma possível interferência do ARR na incorporação de ar, devido a este possuir propriedades surfactantes e tensoativas, quando exposto a ciclo cisalhante tende a formar e estabilizar bolhas de ar.

Figura 23– Influência do ARR nas densidades de massa no estado fresco nas pastas CUAD.



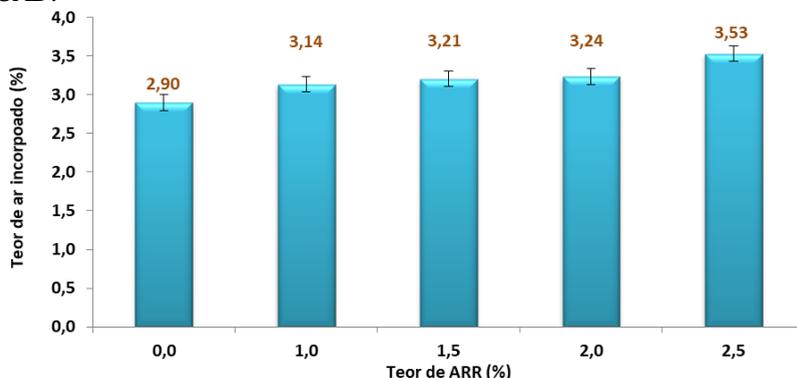
Conforme análise dos resultados (Figura 23), pode se observar que houve decréscimo significativo nas densidades de massa das pastas com adição de ARR. Percebeu-se variação significativa, desde as amostras com menor teor de ARR incorporados, entre 1,0% a 1,5% e, principalmente, para os maiores teores (2% a 2,5% de ARR). Este fenômeno já era esperado devido à ação surfactante do propilenoglicol. A densidade da pasta de referência (ARR 0,0%) foi de 2.442,89 g/cm³,

enquanto para a pasta com maior teor de adição 2,5%, a densidade assumiu o valor de 2.294,52 g/cm³.

4.3.2 Teor de ar aprisionado no estado fresco

O teor de ar incorporado (AI) foi obtido a partir de ensaios elaborados tomando como referência a NBR 13278/1995. Na determinação do teor de ar incorporado é necessário o valor da densidade de massa teórica da argamassa anidra, no caso adaptado para a pasta, que foi determinada conforme os procedimentos da NBR NM 23: Cimento Portland e outros materiais em pó, determinação da massa específica, os resultados estão expostos no gráfico ilustrado na Figura 21.

Figura 24– Influência do ARR no teor de ar incorporado nas pastas de CUAD.



Para o teor de ar incorporado, observa-se na Figura 24, um ligeiro aumento no teor de ar nas amostras contendo 1% e 1,5% de ARR, em relação a pastas de referência ARR-0%, no entanto já para as pastas com maior incorporação do aditivo, as amostras ARR2 e ARR2,5; os acréscimos no aprisionamento de ar e formação de bolhas foram mais significativos, correspondendo respectivamente a 13,54% e 28,47% em relação à amostra de referência.

Isso pode ser a possível causa da menor densidade de massa nessas mesmas amostras, quando analisamos os resultados do gráfico da Figura 23. Os resultados desta obra foram diferentes do encontrado por Fonseca Silva (2007), Freitas (2009) e Lopes (2011) em CADs. No entanto a alteração aqui verificada encontra concordância com Rixon e

Mailvaganam (1999). Foram uma surpresa esses resultados, a expectativa era que a alta concentração volumétrica de partículas sólidas amenizasse ou até mesmo eliminasse a formação de bolhas de ar, em decorrência do ARR.

4.3.3 Ensaios reológicos

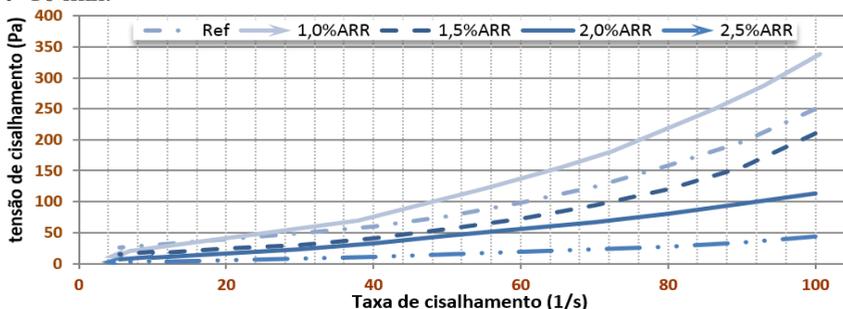
4.3.3.1 Reometria Estacionária

Os ensaios reológicos foram realizados em sala com úmida relativa controlada em 65 ± 2 , no laboratório Nanotec da UFSC.

4.3.3.1.1 Tensão de escoamento e viscosidade plástica

Nessa etapa do trabalho, os ensaios foram realizados utilizando o ARR, com a finalidade de avaliar o efeito do propilenoglicol na fluidez das amostras e no possível prolongamento (longevidade) do estado fluidificante e avaliar o comportamento estrutural da consolidação das misturas pelo ensaio rotacional oscilatório. A Figura 25 revela o desenvolvimento da tensão de escoamento *versus* taxa de cisalhamento para o tempo $t=10$ minutos.

Figura 25– Curvas de tensão de cisalhamento pela taxa de cisalhamento, $t=10$ min.



Os valores da tensão de escoamento (Figura 25) encontrados pelas rampas de volta são expressivamente inferiores nas pastas com adições de ARR, principalmente para a amostra 2,5%ARR, em relação ao resultado da amostra de referência, o que confirma o efeito tenso ativo do

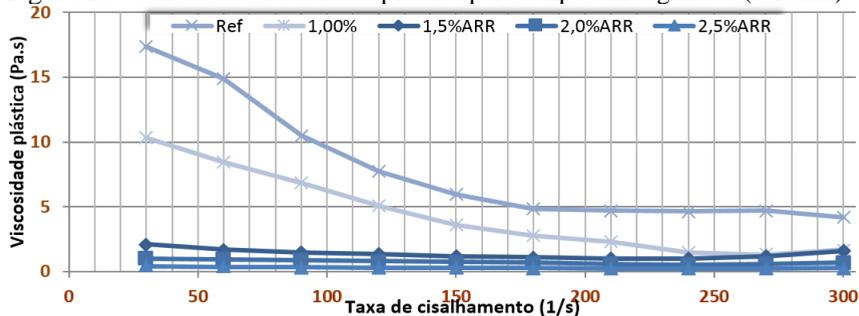
ARR, alterando a fluidez da mistura, contrariando os resultados de Fonseca Silva (2007).

A ação do ARR na mistura proporcionou a formação de micro bolhas de ar, mais resistentes e estáveis, as quais suportaram as deformações sofridas pelo cisalhamento durante a mistura e ensaio reológico. Bolhas essas que parecem ter contribuído para o efeito microfíler dos materiais secos ultrafinos, provocando um maior deslizamento interpartículas, reduzindo o atrito interno e consequentemente, facilitando o escoamento da suspensão durante o ciclo cisalhante.

As características físicas da pasta de UAD, como elevada concentração volumétrica de partículas finas, contribuem para uma redução de bolhas de ar (LIANXIANG DU *et al.*, 2005), no entanto, para este caso, parece que o efeito surfactante do ARR se sobrepôs ao efeito físico do esqueleto granular da mistura.

Em suspensões altamente concentradas, por partículas sólidas finas, estas podem agir como tensoativos sólidos, contribuindo para maior estabilização das bolhas de ar [VERAS, (2010); ROMANO, (2013)]. Além disso, percebeu-se também uma redução do comportamento tixotrópico (Figura 21) entre as amostras sem ARR e 2,5% ARR, sendo esta última apresentando comportamento bem mais pseudoplástico. Fica claro um decréscimo na inclinação nas curvas da tensão *versus* taxa de cisalhamento, revelando decréscimo na viscosidade plástica. Abaixo a Figura 26, mostra os resultados das curvas de viscosidade para as amostras.

Figura 26– Curvas da viscosidade plástica pelo tempo em segundos (t=10min).



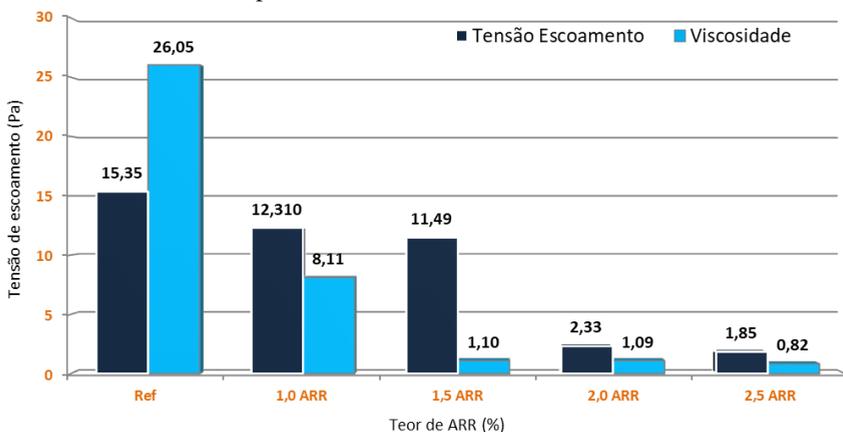
A presença do ARR, nos teores usados nessa pesquisa, foi capaz de alterar o efeito tixotrópico encontrado, muito perceptível na amostra referência. Quando analisados os valores de viscosidade da pasta de

referência com o das pastas contendo glicol, percebe-se que o ARR causou um decréscimo na viscosidade plástica para o tempo $t=10$ minutos (Figura 26). Mesmo que, para fins de engenharia, esses fluidos sejam do mesmo tipo e com as mesmas características, por apresentarem valores de viscosidade numa mesma ordem de grandeza, foi possível diferenciar as curvas.

Observa-se pelo desenvolvimento das curvas (Figura 26), que, a pasta de referência apresentou valores bem superiores de viscosidade em relação aos outros traços, sendo mais intenso nas pastas com maior adição (2,0 e 2,5% de ARR), indicando que o glicol parece influenciar na viscosidade nos instantes iniciais da hidratação, após o término da mistura.

Analisando as curvas de fluxo (Figuras 22 e 23) para o tempo $t=10$ minutos, em concordância com Lowke (2012) e Kaufmann (2012), fica evidente a influência do propilenoglicol no comportamento reológicos (intensificação da fluidez) nas pastas UAD. Essa influência aumentou à medida que se elevava o teor de adição do ARR (Figura 27).

Figura 27- Resultados da viscosidade plástica e tensão de escoamento em valores absolutos – tempo 10 minutos.



Os resultados revelam, de um modo geral, que o ARR influenciou diretamente na reologia das pastas de UAD, provocando decréscimo nos parâmetros fundamentais em relação a pastas de referência. Para as pastas ARR2, 0% e ARR2,5% a redução na tensão de escoamento foi de 88% e 85% respectivamente (Figura 27), e com menor intensidade para a ARR1,5%.

Para a viscosidade plástica esse efeito expressivo do ARR na fluidificação da mistura também foi observado. As amostras contendo maior teor de adição, 2,5%; 2,0% e 1,5% sofreram decréscimos na ordem de 98,75%; 95,79 e 94,77% respectivamente, em relação à amostra referência. No caso da viscosidade plástica, ao contrário da tensão de escoamento, a queda brusca do parâmetro reológico manifestou-se significativamente desde a amostra com menor adição do ARR, ou seja, 1,0%, apresentando uma redução de 68,87% do seu valor absoluto em relação aos 26,05 Pa.s aferidos pela amostra sem propilenoglicol.

Parece razoável aceitar que o propilenoglicol, em ação combinada com as moléculas do SP policarboxilato, nas pastas de UAD, agiram para maior dispersão das partículas sólidas, ou seja, não houve nas pastas de UAD a disputa intermoléculas pela adesão às partículas cimentícias.

Enquanto o policarboxilato atuou através da ação estérica (dispersão física) diretamente sobre as partículas cimentícias, o propilenoglicol complementou essa ação dispersiva, através da formação de prováveis microbolhas mais estáveis, que concomitantemente agiram para fluidificar as misturas [VERAS, (2010); ROMANO, (2013); DILS *et al.*, (2013)]. Esse efeito do ARR, assim como para a tensão de escoamento, atuou em sintonia com o SP.

Esses SP são adsorvidos pelas partículas, estes provocaram a defloculação e dispersão do sistema através do efeito eletroestático, o que favorece a liberação da água antes aprisionada e confere maior fluidez à mistura (PAPO *et al.*, 2004). Esse fenômeno ganhou mais intensidade com a ação das moléculas não iônicas do surfactante do ARR.

Como o objetivo principal deste trabalho foi investigar se as moléculas surfactantes do ARR, poderiam além de melhorar a fluidez das pastas de UAD nos instantes iniciais pós-mistura (t=10 minutos) também permitir um prolongamento da fluidez ao longo do tempo, foi realizada investigação reológica amplificada, estendendo-se em mais intervalos de tempos, com leituras aos 30, 60, 90, 120 e 150 minutos, após o primeiro contato dos materiais secos com a água, permitindo assim melhor acompanhamento nas pastas, do efeito do ARR nas pastas UAD.

Neste trabalho, para uma abordagem e análise mais seletiva, os dados da tensão de escoamento e viscosidade plástica foram analisados, nesse estágio, separadamente. As curvas de fluxo para análise da influência ao longo do tempo foram provenientes da simulação de apenas um modelo matemático.

As curvas de fluxo cisalhante rotacional com a tensão de escoamento das amostras estão representadas nas Figuras 28 a 32.

Figura 28- Curvas da tensão de escoamento *versus* taxa cisalhante: amostra 30min.

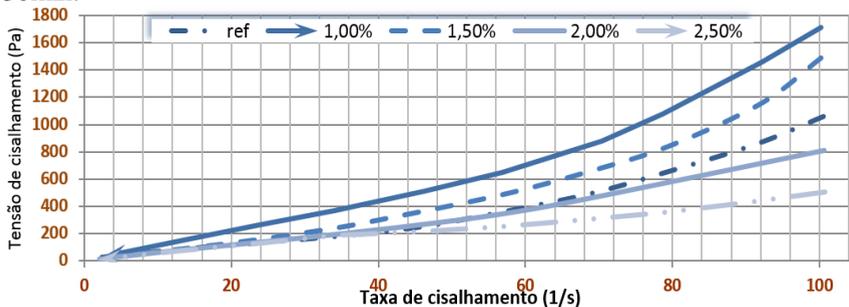


Figura 29- Curvas da tensão de escoamento *versus* taxa cisalhante: amostra 60min.

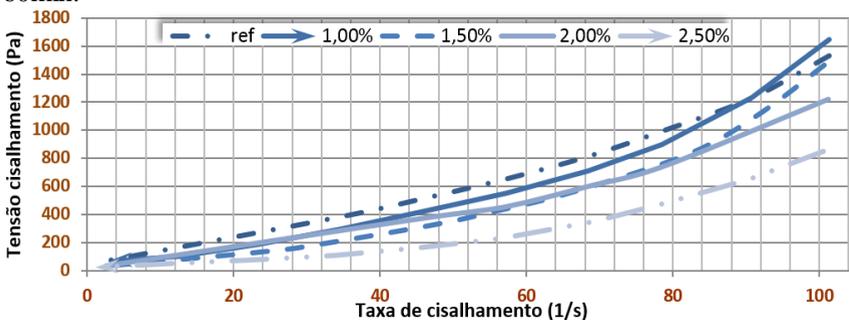


Figura 30- Curvas da tensão de escoamento *versus* taxa cisalhante: amostra 90min.

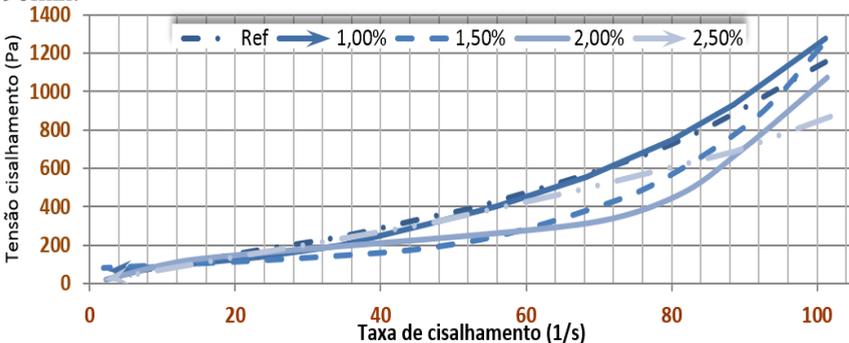


Figura 31- Curvas da tensão de escoamento *versus* taxa cisalhante: amostra 120min.

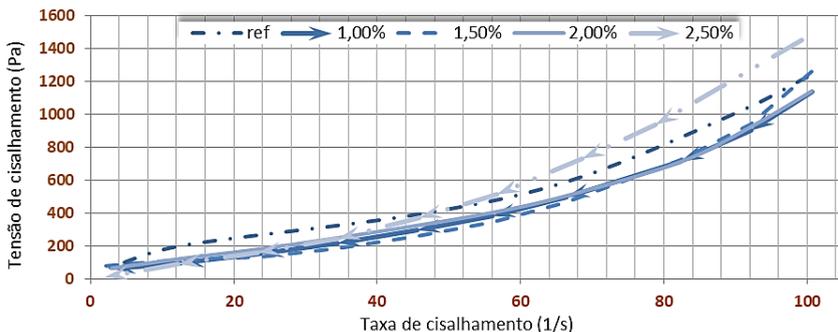
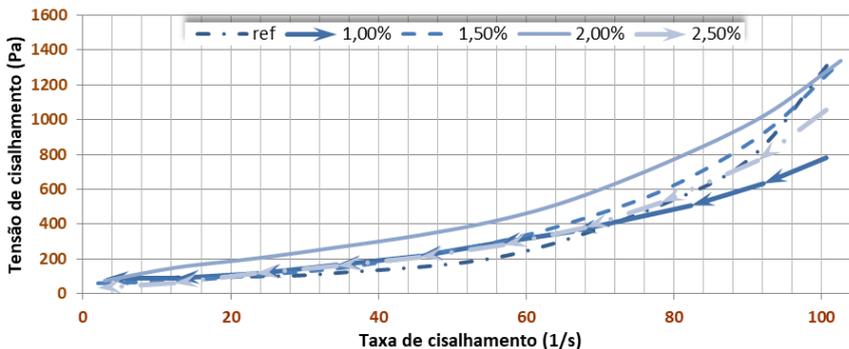


Figura 32- Curvas da tensão de escoamento *versus* taxa cisalhante: amostra 150min.



Analisando os resultados (Figuras 28 a 32), de um modo geral, o ARR interferiu nitidamente na tensão de escoamento ao longo do tempo e esse efeito foi intensificado com a elevação do teor de ARR incorporado as misturas. As amostras aferidas aos 30 e 60 minutos (Figura 28 e 28) reforçaram a tendência observada anteriormente no instante $t = 10$ minutos (Figura 25), com todas as misturas apresentando decréscimo expressivo na tensão de escoamento em comparação à pasta de UAD referência.

Durante o ciclo cisalhante das pastas UAD (ida - taxa 0 a 100s^{-1} e volta - 100 a 0s^{-1}) foram registrados altos valores para a tensão de

escoamento, gerando nas curvas de fluxos, curvaturas bem acentuadas. Esse fato caracterizara o material como tixotrópico, no entanto as amostras com maiores teores de ARR (2,5% e 2,0%), aos 30 minutos, apresentaram suas curvas descendentes tendendo para um comportamento pseudoplástico, mas ainda predominantemente viscoelástico. Esse fenômeno foi observado também nos ensaios reológicos aos 10 minutos (Figura 25).

As curvas de fluxo revelam que, no intervalo 90 minutos, apesar dos decréscimos causados nas tensões de escoamento das pastas incorporadas com PG, o efeito do ARR não foi mais suficiente para permitir um estado fluidificante, com tensão de escoamento abaixo de 60 Pa, com exceção apenas da pasta ARR2,5%. Outro aspecto que pode corroborar para explicar esse fato foi o desenvolvimento das curvas de fluxo das demais pastas (1,5 e 1,0% de ARR), onde não se percebeu mais um distanciamento entre as curvas dessas amostras com os maiores teores de ARR (2,5 e 2,0%) como nos intervalos anteriores (10,30 e 60 minutos).

Percebeu-se também uma alteração na da curvatura das pastas UAD (1,0, 1,5 e 2% de ARR), aumentando seu ângulo de inclinação, inexistindo uma tendência antes visualizada (até 60 minutos) de comportamento pseudoplástico, estando apenas à pasta ARR2,5% com esse comportamento.

Observando os resultados, fica claro que, depois de decorridos os primeiros 10 minutos, a fluidez se perpetuou pelo menos por mais 50 minutos (intervalo 60 minutos, Figura 29), não sendo mais observado a partir dos 90 minutos (Figura 30).

As características químicas do ARR parecem a partir dos 10 minutos iniciais até os 90 minutos, exercer ação fundamental para o prolongamento da fluidez das misturas. Fato interessante, uma vez que, nas pastas as quais o propilenoglicol foi incorporado em maior substituição (2,0 e 2,5%) parcial a água de amassamento, foram justamente as que se mais se perpetuaram fluídas.

O PG em solução com a água modifica as propriedades termofísicas da mesma, (VERAS, 2010), fato esse provocado pelo sua baixa pressão de vapor, na ordem de 0,3 mbar a 25 °C, peso molecular bem acima da água, 176,09 g/mol a 244g/mol (água 18,01 g/mol) e ponto de ebulição 188,20 °C (DOWN, 2012) superior ao da água 100 °C, o que parece contribuir severamente para uma maior estabilidade (redução brusca da volatilidade) da solução água-propilenoglicol-polícarboxilato (já que há água também contida no SP) dentro da pasta de UAD e perda da massa de evaporação.

Essa interferência, oriunda do ARR na reologia, pode ser explicada pelos fatores que alteram a volatilidade de uma substância, como seu peso molecular e as forças intermoleculares e ligações intramoleculares, uma vez que quanto mais forte for essa força das ligações tanto intermoleculares quanto intramoleculares e o peso molecular, mais estável será a substância. Uma vez mais estável, a solução ARR + água, tende a permanecer mais tempo atuando na dispersão das partículas nas pastas UAD.

O PG constitui-se de átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio ($C_3H_8O_2$), elementos químicos não metais que formam ligações intermoleculares através de pontes de hidrogênio (muito fortes) e ligações intramoleculares mais estáveis, covalentes, que em solução com água e SP, modificam suas propriedades termofísicas, permitindo o prolongamento do estado fluído da solução água+PG, promovendo a permanência das microbolhas estáveis, pela ação química do ARR, por mais tempo.

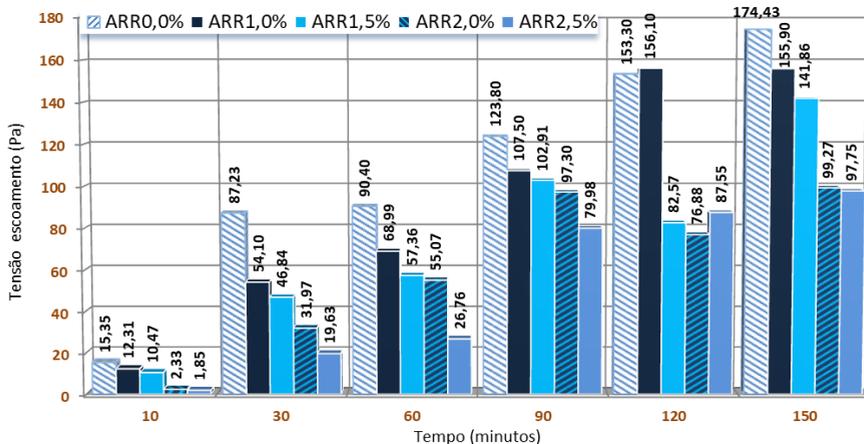
Outro aspecto que pode estar contribuindo para essa permanência da fluidez ao longo do tempo (até os 90 minutos), pode estar no fato da menor porção de água livre disponível da pasta de UAD (Tabela 13), disposta a formar produtos de hidratação (há uma redução de 14,60% no teor de água, amostra ARR2,5% , devido à substituição pelo volume do propilenoglicol), que com o decorrer do processo da reação, reagem com o cimento e sílica ativa (C_3S , C_2S , $C_3A...$), enrijecendo a matriz cimentícia pela formação dos cristais e agulhas típicas desses materiais cimentícios.

Não foram encontrados até a elaboração desse documento referências na literatura para confrontar os resultados reológicos obtidos nesse trabalho em pastas UAD com ARR incorporado, tendo como foco a análise reológica tomando como base o comportamento de fluxo cisalhante. Os valores absolutos para a tensão de escoamento das misturas analisadas, para todos os intervalos de tempo (ver Figura 25), incluindo intervalo $t=10$ minutos, foi obtido utilizando o modelo matemático de Herschel-Bulkley e Bingham, que calcularam também além da viscosidade plásticas das pastas UAD.

Tabela 15 - Valores obtidos pelos modelos de Bingham e Herschel-Bulkley.

Período	Amostra teor ARR (%)	MODELO MATEMÁTICO						
		Bingham			Herschel-Bulkley			Histerese Área(Pa/s)
		τ (Pa)	η_p (Pa.s)	R	τ (Pa)	Hp (Pa.s)	R	
10 MINUTOS	Ref.	-5,34	0,88	0,99	15,35	26,05	0,99	9.684
	1,00	0,90	0,12	0,96	12,31	8,11	0,99	7.483,0
	1,50	0,60	1,58	0,95	10,47	1,36	0,99	6.132,0
	2,00	-0,11	0,96	0,99	2,33	1,09	0,98	5.112,0
	2,50	-0,097	0,36	0,97	1,85	0,82	0,99	1.520,0
30 MINUTOS	Ref.	-31,67	9,58	0,87	87,23	14,71	0,97	49.660,0
	1,00	-164,51	19,63	0,96	54,10	7,58	0,97	45.050,0
	1,50	-130,00	28,45	0,98	46,84	7,39	0,99	24.680,0
	2,00	-37,22	7,79	0,98	31,97	7,79	0,99	26.490,0
	2,50	1,57	-0,02	0,40	19,63	4,35	0,99	25.580,0
60 MINUTOS	Ref.	-12,90	13,56	0,98	90,40	24,23	0,99	90.920,0
	1,00	-102,00	31,36	0,98	68,99	10,88	0,99	79.040,0
	1,50	-105,20	26,30	0,96	57,36	9,28	0,99	58.250,0
	2,00	-41,62	10,67	0,95	55,57	8,99	0,99	60.640,0
	2,50	-64,50	6,58	0,79	26,76	7,21	0,99	38.700,0
90 MINUTOS	Ref.	73,05	0,79	0,76	123,80	18,83	0,96	96.880,0
	1,00	-84,45	24,52	0,98	107,55	7,31	0,99	101.410,0
	1,50	47,88	17,32	0,99	102,91	7,94	0,99	66.730,0
	2,00	-17,02	6,17	0,93	97,32	9,41	0,99	54.750,0
	2,50	-49,41	8,44	0,86	79,98	7,30	0,99	39.970,0
120 MINUTOS	Ref.	-78,74	8,49	0,65	153,38	17,62	0,97	150.060,0
	1,00	-55,78	24,49	0,95	156,11	7,86	0,98	113.300,0
	1,50	-139,99	24,15	0,95	82,57	7,12	0,99	77.640,0
	2,00	-49,18	2,95	0,79	76,88	7,35	0,99	66.370,0
	2,50	79,13	19,63	0,99	87,55	6,91	0,98	61.270,0
150 MINUTOS	Ref.	-196,60	10,27	0,88	174,45	43,16	0,99	173.400,0
	1,00	294,00	10,74	0,89	155,99	7,88	0,99	133.190,0
	1,50	137,55	5,64	0,90	141,86	7,02	0,98	73.070,0
	2,00	277,80	1,97	0,49	99,27	10,37	0,94	85.230,0
	2,50	-93,15	8,52	0,91	97,75	8,28	0,99	84.140,0

Figura 33- Variação da tensão de escoamento pelo tempo de ensaio – 10, 30, 60, 90, 120 e 150 minutos - em valores absolutos.



De acordo com os resultados (Figura 33), pode-se perceber que as pastas de UAD elaboradas com o ARR, em geral, esboçaram significantes decréscimos nos valores das tensões de escoamento, entre 30% e 80%, em comparação com a amostra de referência para o mesmo intervalo de tempo. Todas as amostras de pastas de UAD com ARR e, inclusive, a de referência, apresentaram crescimento gradual com o tempo para a tensão de escoamento, fato esse, motivado pela própria estruturação da pasta cimentícia ao longo do tempo.

Percebe-se também ao analisar os resultados numéricos para a tensão de escoamento, que a interferência no comportamento reológico das pastas UAD, em termos de fluidez, foi intensificada com a elevação do teor de adição do ARR, fenômeno esse observado até mesmo nos intervalos mais longos, 120 e 150 minutos. Para a tensão de escoamento das pastas com maiores teores de adição (ARR2,0% e ARR2,5%), observa-se com os números absolutos, o que antes enunciavam as curvas de fluxo dos intervalos 30 e 60 minutos (Figuras 28 e 29), a perpetuação da fluidez por um período não inferior a 60 minutos. Nessas amostras os percentuais de redução foram de 63,35% e 77,50% aos 30 minutos e 38,53% e 70,40% aos 60 minutos respectivamente.

Estima-se que no processo de lançamento do concreto, uma tensão cisalhante de 100 Pa é (estimadamente) imprimida, tomando então ciência deste valor e analisando os valores das tensões de escoamento para

as pastas UAD (Figura 33), pode-se observar que todas as misturas incorporadas com o ARR proporcionariam uma boa fluidez, até os 60 minutos, em um eventual lançamento, devido seus valores absolutos para tensão de escoamento estarem bem inferiores a 100 Pa.

A partir do instante 90 minutos, a influência do ARR como plastificante ainda é observada, no entanto com reduzida efetividade, com apenas as mostras ARR2,0% e ARR2,5% (redução de 21,39% e 35,40%) apresentando tensões de escoamento inferiores a 100Pa. Fenômeno que se estende até os 150 minutos.

Assim como observado, antes para o intervalo inicial ($t = 10$ minutos), o ARR também interferiu na viscosidade plástica das pastas UAD, em relação à pasta referência. As curvas de viscosidade *versus* taxa cisalhante (Figuras 34 a 38) ajudam a entender a influência não somente dos pós-secos, mais principalmente dos agentes químicos na reologia das pastas.

Figura 34- Curvas da viscosidade plástica x taxa cisalhante para $t = 30$ min.

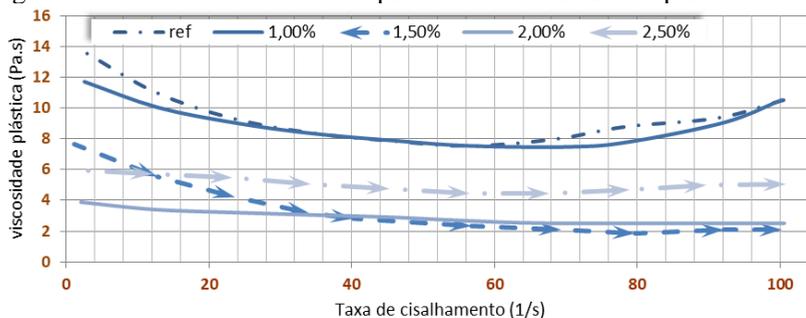


Figura 35 - Curvas da viscosidade plástica x taxa cisalhante para $t = 60$ min.

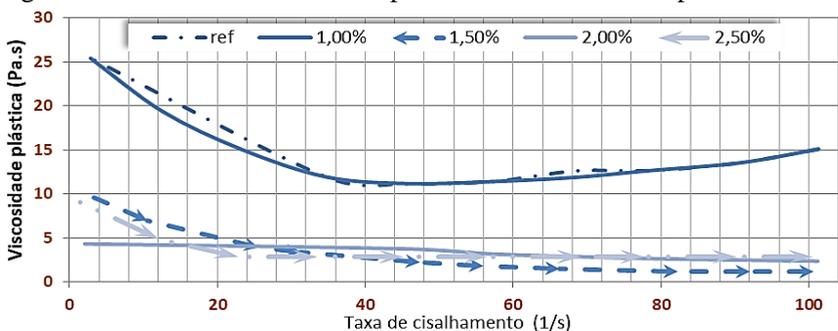


Figura 36- Curvas da viscosidade plástica *versus* taxa cisalhante para $t = 90$ min.

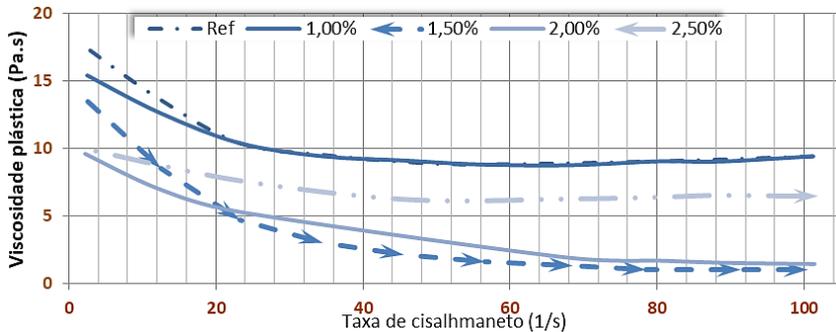


Figura 37- Curvas da viscosidade plástica *versus* taxa cisalhante para $t = 120$ min

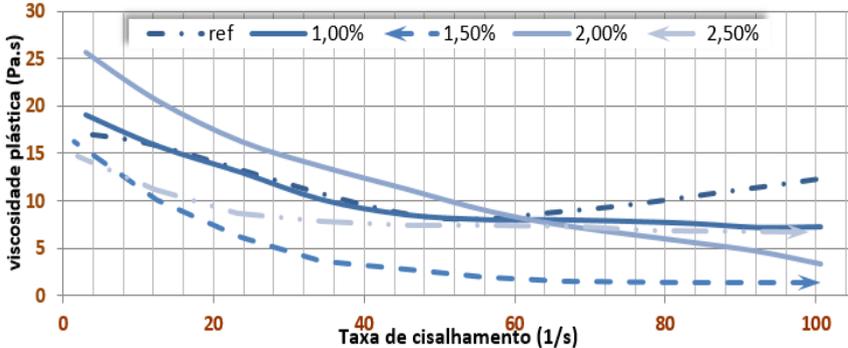
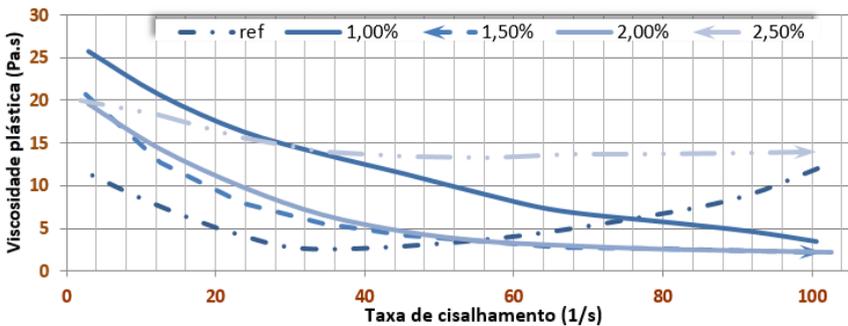


Figura 38- Curvas da viscosidade plástica *versus* taxa cisalhante para $t = 150$ min



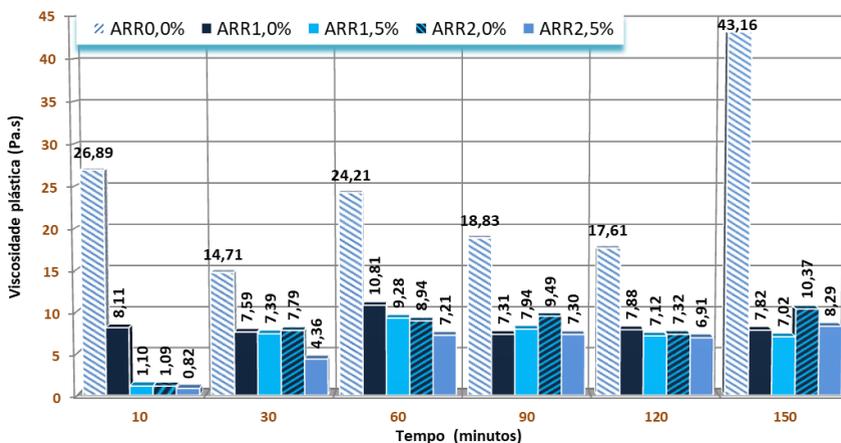
Os resultados (Figuras 34 e 35) revelam para a viscosidade plástica, uma tendência comportamental viscoelástica, observada desde os instantes iniciais pós-mistura (tempo 10 minutos) só que com menor expressividade. Nas pastas com maiores teores (2,5% e 2,0%ARR) esse comportamento com baixa variação da viscosidade plástica durante o ciclo cisalhante foi mantido.

As curvas revelam também um distanciamento entre si, nas pastas com maiores teores de ARR (2,5; 2,0 e 1,5%) em relação às demais (1,0% e a referência), tal fato, contribui para o entendimento do que ocorreu nas análises da tensão de escoamento nesses mesmos intervalos de tempo (perpetuação do estado fluído). Para a viscosidade plástica, nos intervalos iniciais, 30 e 60 minutos (Figuras 31 e 32), o efeito do ARR influenciou favoravelmente ao movimento de rotação/translação das partículas sólidas, bem como as interações interpartículas dentro da suspensão concentrada. Esse comportamento já não se observa mais a partir do intervalo 90 minutos.

O comportamento reológico das pastas, aos 120 e 150 minutos (Figuras 37 e 38), se assemelha muito entre si (viscoelástico). Um fato importante a ser observado aqui, é que desde o instante 30 até os 150 minutos, há uma tendência da pasta ARR0,0% de alteração em sua reologia (de viscoelástico para espessante) a partir da taxa de cisalhamento 60 s^{-1} . As suspensões muito concentradas são fluídos complexos podendo modificar seu comportamento reológico em função da taxa de cisalhamento (MORENO, 2005). Não é comum na literatura encontrar misturas cimentícias com esse comportamento reopético.

Os valores numéricos para a viscosidade plástica ao longo do tempo (Figura 39) ajudam a entender a influência não somente dos pós-secos, mais principalmente dos agentes químicos na reologia das pastas.

Figura 39- Variação da viscosidade plástica pelo tempo de ensaio (10, 30, 60, 90, 120 e 150), em valores absolutos.



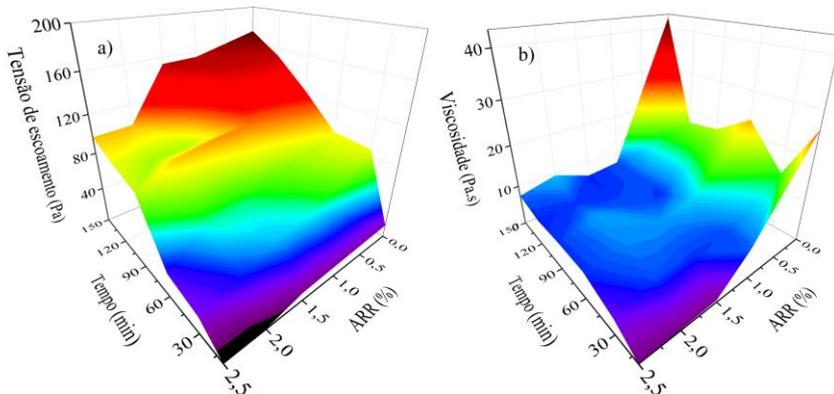
Para a viscosidade plástica (Figura 39), os sucessivos aumentos de ARR nas misturas causaram a diminuição gradativa dos seus valores, principalmente para os maiores teores (2,5% e 2,0%) nos primeiros minutos (10 min.), depois se mantendo estável. Para os intervalos de 30 e 60 minutos os percentuais de redução em relação à pasta ARR0,0% foram de 47% e 70%, e 62% e 70% respectivamente. Esses percentuais mantêm-se em mesma ordem, até o instante 150 minutos, onde devido à elevação abrupta da viscosidade da pasta ARR0,0%, eles sofrem declínios mais expressivos, entre 74% a 81% de redução.

Diferentemente do que ocorreu na tensão de escoamento, nem todas as amostras de pastas com ARR mais a referência, obtiveram crescimento gradual com o tempo para a viscosidade plástica. O ARR modificou a viscosidade da solução de poros, e esse efeito foi se intensificando ao passo que o teor do PG foi elevado nas amostras. Esse efeito perpetuou-se ao longo dos 150 minutos. Houve uma estabilização da viscosidade na solução de poros, principalmente para as amostras com 2,0 e 2,5% de adição.

Os resultados mostraram (Figura 39) que à adição de ARR combinado com SP atuaram mais intensamente sobre a viscosidade plástica do que sobre a tensão de escoamento (Figura 40). Após o declínio brusco no instante inicial pós-mistura (tempo 10 minutos) a viscosidade plástica foi mantida parcialmente estável nas amostras com o ARR, haja vista que ele

manteve a viscosidade com baixa oscilação ao longo do tempo, mais precisamente a partir do intervalo 30 minutos, principalmente nas amostras ARR2,0% e ARR2,5%.

Figura 40 - Representação em superfície 3D, comparativa entre tensão de escoamento e viscosidade plástica das pastas, sob ação do ARR.



Segundo Repette (2005), a ação dos aditivos policarboxilatos, devido à maior massa molecular e o tamanho das suas longas cadeias poliméricas (ainda maiores para os SP, base ácido éster metacrílico), é mais intensa sobre a tensão de escoamento do que sobre a viscosidade plástica. Esse fato parece também ser bastante relevante para o aditivo éter-propilenoglicol. O tamanho da molécula tensoativa do ARR exerce função fundamental em seu desempenho e interfere diretamente na viscosidade da mistura (SHIMIZU & KENNDLER, 1999), quanto maior a massa molecular do ARR, maior a modificação na viscosidade da solução (BENTZ et al., 2008, 2010).

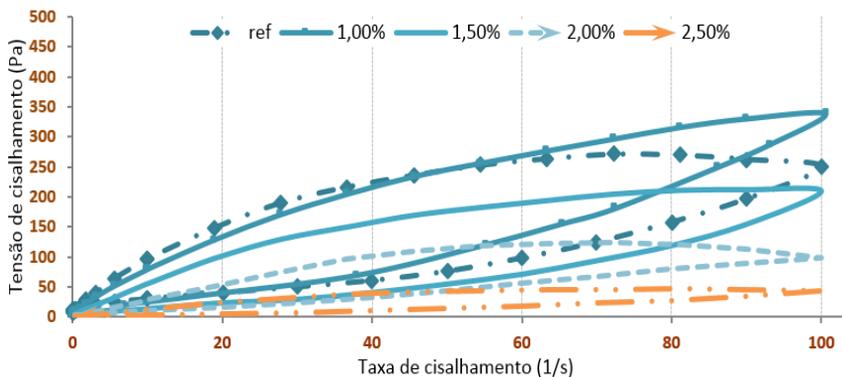
O ARR com formulação em compostos orgânicos a base de propilenoglicol são geralmente muito eficazes, em teores de 1,5 a 2% em relação à massa de cimento, no aumento da fluidez de concretos e argamassas de cimento Portland (DEMIR *et al.*, 2018), atuando como um dispersante em misturas cimentícias de alto desempenho (RUACHO *et al.*, 2009). O policarboxilato utilizado nesse trabalho possui peso molecular na ordem de 112,0 g/mol (PLANK *et al.*, 2009), enquanto o ARR possui peso molecular total na ordem de 244,21 g/mol (DOWN, 2012). O fato de que ARR possuir massa molar superior ao SP ajuda a entender e explicar a

maior longevidade do efeito do primeiro sobre a viscosidade na solução de poros das pastas.

Para a viscosidade plástica, o efeito do SP não foi tão significativo quanto o efeito do ARR. Entretanto, analisando separadamente o efeito da SP na pasta ARR0,0%, ele manteve também a viscosidade plástica com baixa oscilação até os 120 minutos. Somente aos 150 minutos observou-se um acréscimo expressivo, e esse aumento na viscosidade plástica pode ser atribuído à perda da ação repulsiva estérica da SP, além do avanço da precipitação dos produtos de hidratação.

Por fim para averiguar se o ARR interferiu também na reestruturação das pastas, fez-se necessário dar atenção especial para as curvas de fluxo e analisar o seu comportamento, a partir da área de histerese formada (Figura 41), identificando nessas pastas se houve modificação na sua reologia ao longo do tempo.

Figura 41- Desenvolvimento das curvas de escoamento (ascendente e descendente) versus taxa de cisalhamento de todas as amostras de pastas, aos 10 minutos.



Analisando as curvas de fluxo (Figura 41), pode-se observar que todas as pastas revelaram um comportamento reológico tixotrópico. Os resultados (Figura 39) confirmam Moreno (2005), que apesar da variação do comportamento da viscosidade, o material apresenta reologia predominante viscoelástica. A reologia das pastas de sofreu redução abrupta da área de histerese conforme o teor de adição do ARR foi aumentando, destacando-se a pasta com maior adição, ARR2,5%. Em todas as pastas, houve crescimento dos índices de histerese, ao longo do tempo, o que já era

esperado, devido à estruturação do material com o decorrer do processo de hidratação.

4.3.3.1.2 Tixotropia

Esse efeito do ARR na reestruturação do material fica mais evidente quando analisados os gráficos das curvas que formam as áreas de histerese das pastas (Figuras 42 a 46). A pasta com maior teor de ARR (2,5%) revelou um decréscimo acentuado na ordem de 84,30%, enquanto as pastas ARR2,0% e ARR1,5% com 47,21 e 36,68% respectivamente de redução para o índice de histerese, aos 10 minutos, em comparação a pasta de referência. Aos 30 e 60 minutos (Figuras 31 e 32) o mesmo comportamento foi observado. No intervalo 30 minutos as misturas com 2,5%; 2,0% e 1,50% de ARR apresentaram 48,70%; 46,65% e 50,50% respectivamente de redução na histerese, enquanto a pastas ARR1%, manifestou com baixa expressividade essa perturbação no comportamento reológico.

Esse fenômeno se estendeu aos 90 minutos, entretanto neste intervalo, a amostra com 1,0% de ARR apresentou índice de histerese muito próximo ao observado pela pasta de referência. Enquanto que as demais misturas mostraram declínio acentuado em seus índices de tixotropia. Esse comportamento da amostra UA1% ajuda a explicar o início da perda de influência do ARR no comportamento reológico das pastas, ao longo do tempo. Para os intervalos 120 e 150 minutos, essa proximidade entre os valores do índice de histerese das amostras ARR0% e ARR1,0% continua, e para as demais pastas cimentícias esse índice se mantém em decréscimo, pelo menos a metade em relação a pasta referência.

Figura 42- Curvas ascendentes e descendentes de fluxo na pasta ARR0%

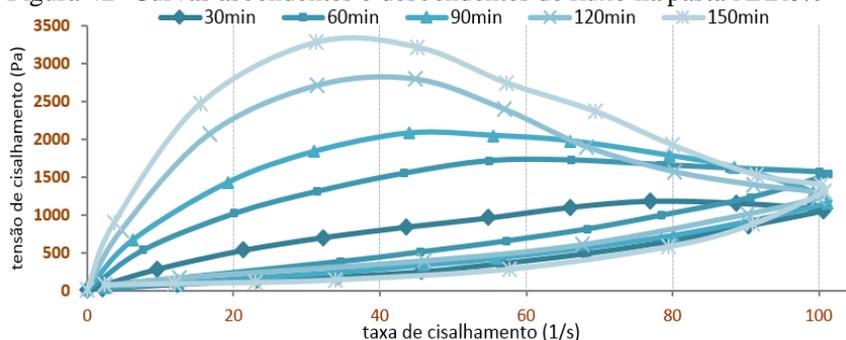


Figura 43- Curvas ascendentes e descendentes de fluxo na pasta ARR1,0%.

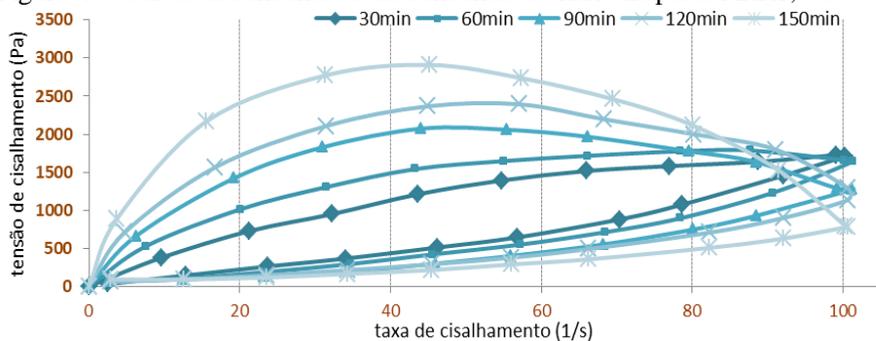


Figura 44- Curvas ascendentes e descendentes de fluxo para amostra ARR1,5%.

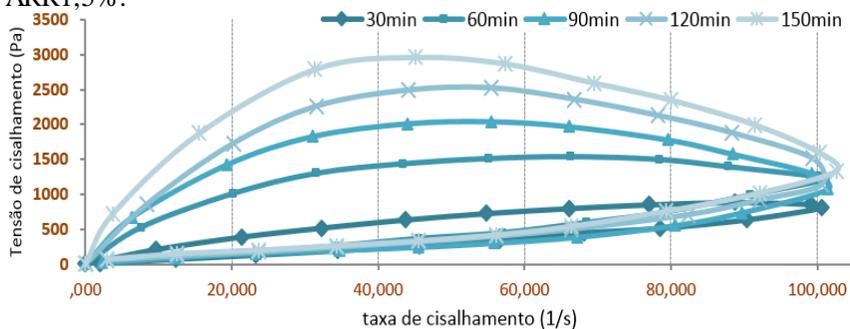


Figura 45- Curvas ascendentes e descendentes de fluxo para amostra ARR2,0%.

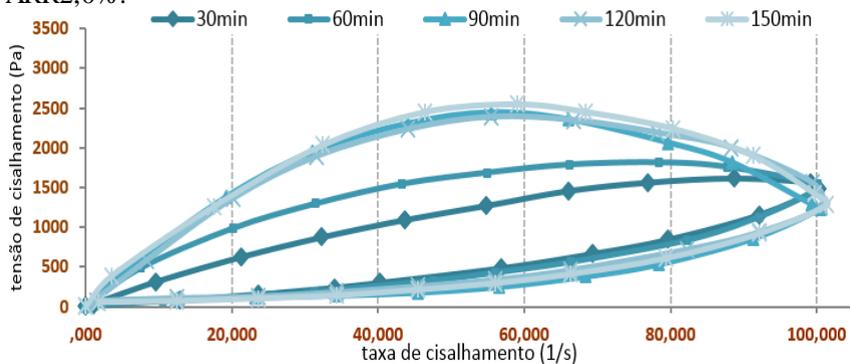
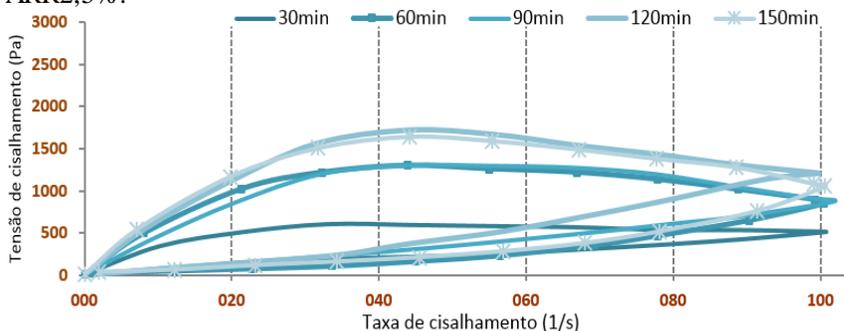


Figura 46 - Curvas ascendentes e descendentes de fluxo para amostra ARR2,5%.



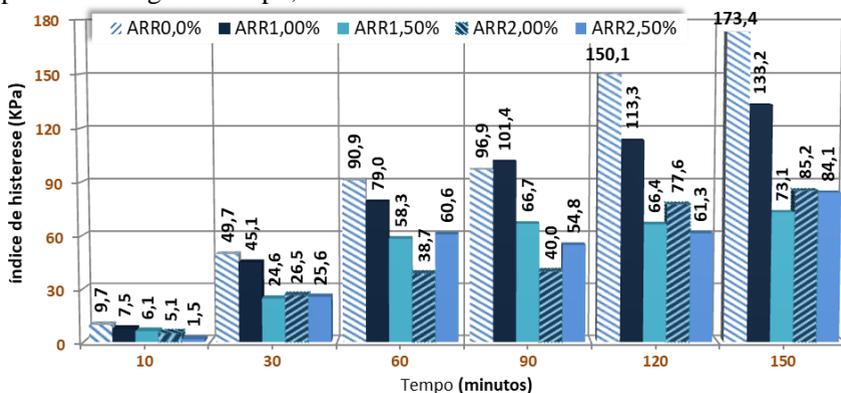
O comportamento reológico das pastas de com adição de SP e ARR que são apresentados nas Figuras 42 a 46, e auxiliam muito no entendimento da reestruturação desse material. A área de histerese permite uma análise qualitativa do cisalhamento, sendo possível tirar conclusões quanto à estabilidade da estrutura dos materiais (SUHR, 1991).

Nos primeiros 30 e 60 minutos, as amostras ARR2,0% e ARR2,5%, desenvolvem níveis de tensões mais gradativos e depois de atingidos a taxa cisalhante de 80 s^{-1} , mantém-se mais estável, ao contrário, o qual apresenta uma curvatura cíclica, com um declínio das tensões após uma ascensão abrupta ao atingir a faixa compreendida entre os 30 e 40 s^{-1} , para as curvas de intervalo 120 e 150 minutos. Fato esse, já não observado nas demais pastas (ARR0%, 1 e 1,5%).

Observa-se para as amostras de referência e menor teor de ARR (1 e 1,5%), uma inclinação muito acentuada (na ascendente) nos intervalos finais (120 e 150min.) até a taxa cisalhante de 40 s^{-1} , seguido de forte declínio até a taxa de 100 s^{-1} . Comportamento bem diferente, comparando-se as amostras ARR2 e 2,5%, onde durante todo o ciclo cisalhante ascendente não se observou (período entre 120 e 150 min.) essa inclinação intensa da curva de fluxo até a taxa cisalhante de 40 s^{-1} .

De um modo geral, analisando os resultados (figuras 42 a 446), pode-se evidenciar que a partir do intervalo 90 minutos, para as amostras com maior adição de ARR (2,0 e 2,5%) o efeito estabilizante do propilenoglicol perde intensidade, isto é, refletindo no aumento significativo das áreas de histerese. Esse desenvolvimento fica mais evidente na Figura 47.

Figura 47- Representação do desenvolvimento do índice de histerese das pastas ao longo do tempo, sob efeito do ARR.



O crescimento linear mostrado no gráfico da Figura 47 revela que até aos 60 minutos todas as pastas tiveram mesma inclinação em suas curvas de desenvolvimento do índice de histerese. A partir do instante, 60 até os 150 minutos finais, percebe-se claramente uma mudança na curvatura das pastas, onde as misturas ARR1% e ARR0% mantém a mesma inclinação da curva desde os 10 minutos iniciais.

No entanto para as demais pastas (1,5; 2,0 e 2,5% de ARR) essa inclinação se modifica, ou seja, elas reduzem seu ângulo de inclinação, revelando uma tendência de estabilidade ao longo desse período. Essa estabilidade parece ser provocada pela ação da perturbação nas propriedades termofísicas da solução água-ARR nas pastas, desacelerando a estruturação do material, em comparação com as demais amostras (ARR1% e 0%). Foi notória a modificação causada pela ARR na morfologia durante a hidratação e a taxa de reestruturação das pastas.

4.3.3.2 Reometria Oscilatória

Algumas hipóteses foram levantadas a respeito do comportamento tixotrópico das pastas. Uma delas foi a influência das características de realização do ensaio, onde foi utilizada uma só amostra de cada pasta para a realização de todas as determinações, ou seja, as rampas de ida (aceleração) e de volta (desaceleração), ao longo de 10 minutos. Sabendo que o intervalo entre o fim de uma determinação e o início de outra durou 10 minutos (para amostra t=30 minutos), esse tempo de repouso

a qual essa amostra foi submetida pode ter modificado a consolidação da estrutura das pastas, reduzindo os parâmetros reológicos.

Uma segunda hipótese para a explicação desse comportamento foi o elevado teor do aditivo SP usado em todas as amostras, o qual pode provocar retardo dos parâmetros reológicos ao longo do tempo em misturas cimentícias (MECHTCHERINE *et al.*, 2015; LYRA *et al.*, 2012).

Portanto foi pertinente investigar se o teor de SP adotado nessa pesquisa, mais a ação conjunta do ARR, influenciaram na cinética da reação cimentícia onde poderiam provocar retardamento na formação dos produtos hidratados, adiando o início de pega, o que para misturas de CUAD ocorre muito rapidamente. A cinética de aglomeração também foi aferida através do controle da frequência e deformação. Os resultados são apresentados nas Fig. 48 a 52. Na execução dos ensaios foram impostas tensões de deformações dentro do limite de escoamento das pastas (1.10^{-4}), impedindo o rompimento da estrutura gerada pela consolidação e hidratação.

Figura 48 - Desenvolvimento da componente elástica G' e viscosa G'' : pasta ARR0%.

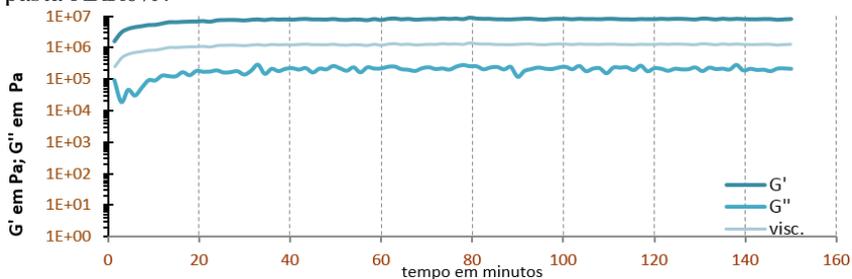


Figura 49 - Desenvolvimento da componente elástica G' e viscosa G'' : pasta ARR1,0%.

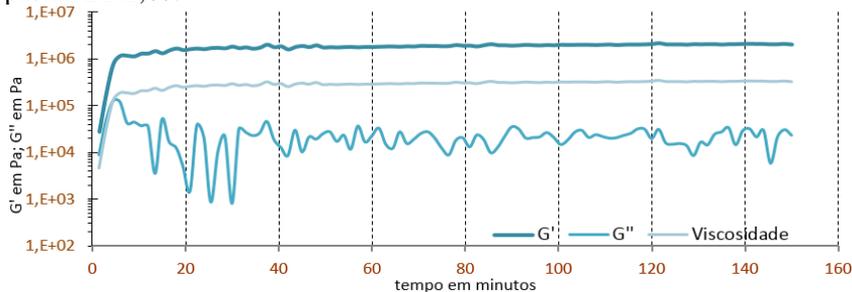


Figura 50 - Desenvolvimento da componente elástica G' e viscosa G'' : pasta ARR1,50%

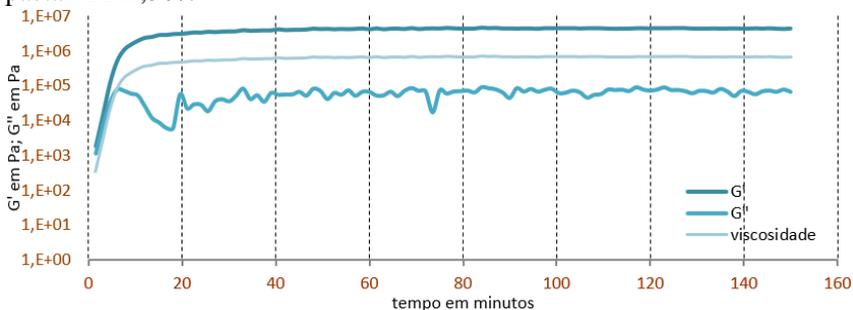


Figura 51- Desenvolvimento da componente elástica G' e viscosa G'' : pasta ARR2,0%

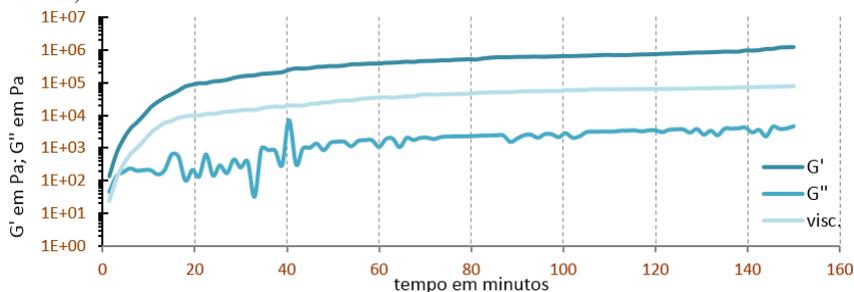
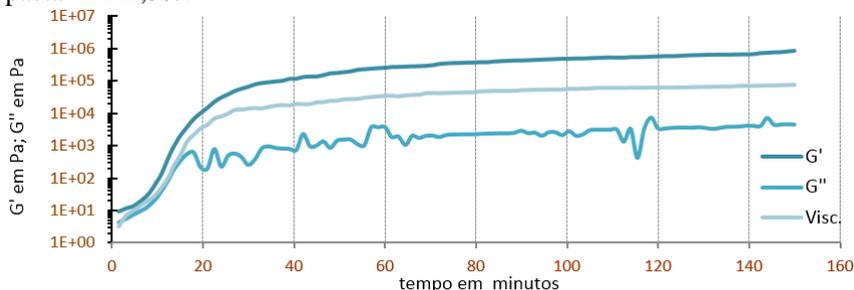


Figura 52 - Desenvolvimento da componente elástica G' e viscosa G'' : pasta ARR2,5%.



Analisando os resultados (Figuras 48 a 52), observa-se claramente que houve uma modificação na cinética de aglomeração das misturas e ela foi se acentuando a medida que os teores de ARR foram

aumentando nas pastas. Nos primeiros 10 minutos, aproximadamente, há um expressivo crescimento de G' devido à aglomeração intensa gerada pelo aumento da força iônica da suspensão com a dissolução das fases anidras, para a mistura referência.

Após este período (10 minutos), a taxa de crescimento da componente elástica (G') reduz, apresentando um aumento linear em relação à escala logarítmica. Esta diminuição na taxa de crescimento dessa componente indica que, durante este período, acima de 10 minutos, o fenômeno de consolidação é mais lento. Esse quadro se mantém por todo o ensaio, impedindo o surgimento de uma maior taxa de reação de hidratação. Parece razoável afirmar que a presença do aditivo policarboxilato contribui para um retardo no início de pega (não visualizado até os 150 minutos).

Analisando os resultados, Figuras 45 a 48, esse aumento repentino no G' , vai perdendo intensidade e se estendendo para próximo aos 40 minutos para a pasta com maior teor de ARR25%. Outra evidência da influência do propilenoglicol na cinética de aglomeração são os valores máximos de G' aferidos ao longo dos ensaios de cada amostra.

As pastas de cimento Portland apresentam tendência natural de se aglomerar quando em contato com a água devido às interações de van der Waals e as forças eletrostáticas de atração, por serem compostas por várias fases com cargas superficiais contrárias. Essas forças de aglomeração podem elevar ao longo do processo de hidratação do cimento, motivado pelo aumento da força iônica e a formação dos produtos hidratados. Portanto esse fenômeno tem grande potencial para afetar a cinética de dissolução, a formação dos compostos hidratados, o movimento browniano das partículas em suspensão, a taxa de colisões entre elas e a velocidade da reação de hidratação do cimento, e assim perturbando a cinética de aglomeração.

Esses fatos contribuem para o entendimento do comportamento na pasta isenta de aditivo ARR, onde a aglomeração ocorreu de forma mais acentuada que nas pastas aditivadas apenas com o policarboxilato. Parece pertinente o fato que o policarboxilato sozinho não foi capaz de produzir essa perturbação (retardamento) no mecanismo de estabilização atuante no sistema (pasta referência), e atração interpartículas não sofreu resistência significativa, na suspensão superconcentrada.

Contudo analisando-se o desenvolvimento de G' e G'' , nas pastas com maiores teores de ARR essa cinética de aglomeração foi expressivamente perturbada. As características químicas do ARR parecem

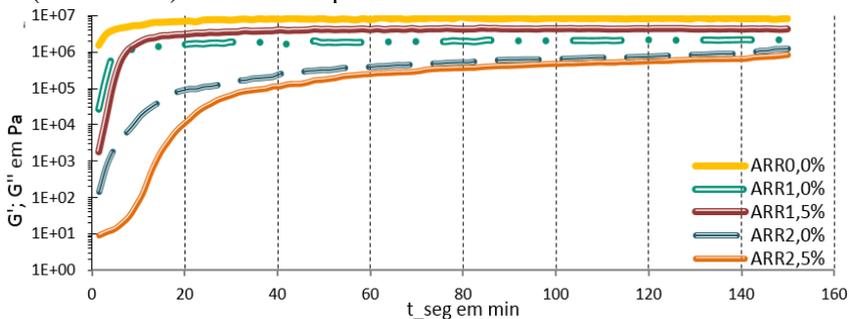
ter intervindo fortemente na consolidação das misturas, mesmo a partir dos menores teores de aditivo, como se pode ver nas Figuras 49 e 50.

A sua ação tensoativa associada à alteração termofísica na solução, favoreceu o mecanismo de estabilização no sistema, aumentando o livre caminho médio interpartículas e reduzindo a colisão entre as partículas, bem como a taxa de colisões, além de reduzir a velocidade de reação de hidratação, mais o teor significativo de policarboxilato nas pastas, o que já afeta a cinética da reação, Lyra *et al* (2012).

Por fim nota-se que não houve o processo de início de pega até aos 150 minutos, evidenciando que o tipo do procedimento do ensaio não é o causador deste efeito e sim o aditivo superplastificante que, mesmo sendo de pega normal, na dosagem utilizada, causou retardo na pega.

Exceto nos minutos iniciais, a componente G' , os primeiros 10 minutos para amostra referência e ARR1,0% e aos 40 minutos (Figura 53) para as pastas com maior teor de ARR, não apresentou um crescimento acentuado ou qualquer mudança brusca em seu comportamento, gerado pela maior taxa de hidratação. Não foi aferido em nenhuma amostra um aumento intenso nos valores de G' ao longo dos 150 minutos, fato que geralmente ocorre devido à maior taxa de reação de hidratação.

Figura 53– Efeito do ARR no desenvolvimento do módulo de perda G'' (elasticidade) em todas as pastas.

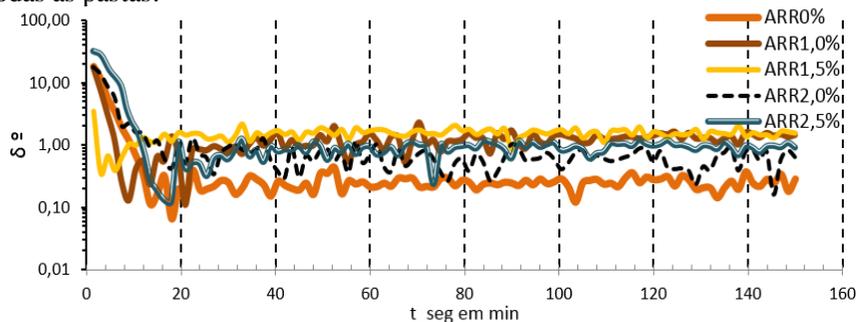


Esperava-se antes da realização do ensaio oscilatório, que a amostra referência, devido suas características, como relação $a/c=0,24$, alta concentração volumétrica de partículas sólidas muito finas revelasse uma tendência à consolidação (elevação abrupta da componente elástica G' e viscosa G''), evidenciando o início do tempo de pega “*setting time*”) perceptível durante o intervalo do ensaio, diferente do que ocorre em pastas

e concretos convencionais (entre 5 e 6 horas). No entanto, isso não ocorreu, a pasta referência aos 150 minutos, apresenta comportamento da componente G' ainda estabilizada, o que se leva a crer que o início de pega se estenderá para além dos 150 minutos.

A fim de uma visão mais completa das propriedades viscoelásticas das pastas, o desenvolvimento do ângulo de fase δ° ao longo da varredura de tempo, mediante frequência constante (1 Hz, 10-4). As variações do δ° ao longo do tempo são relatadas na Figura 54.

Figura 54- Desenvolvimento do ângulo de fase (δ) ao longo do tempo, em todas as pastas.



É consenso na literatura (Liu *et al.* 2012) que quando uma carga dinâmica é aplicada em um material viscoelástico, a deformação não se desenvolve simultaneamente em relação a essa tensão, e uma resposta de deformação retardada é usualmente observada. O ângulo de fase (δ) é utilizado para descrever essa resposta de tensão-deformação atrasada. Essa variação no ângulo reflete a característica viscoelástica, mais ou menos pronunciada no material.

Os ângulos iniciais das pastas variaram entre 4° e 32° , sendo o maior da pasta ARR2,5% e o menor da ARR1,5%. Todos os ângulos diminuíram acentuadamente ao longo do tempo, até os 20 minutos e mantiveram-se estacionados e com baixa variação até os 150 minutos. Ao final do ensaio, verifica-se uma diferença entre os ângulos finais, tendo o da pasta referência o menor valor, enquanto os das pastas com ARR, valores muito próximos e superiores ao ARR0,0%.

Outro método de avaliar a influência do ARR na consolidação estrutural das pastas é através dos parâmetros η^* e G^* (Figuras 55 e 56), e principalmente da sua relação η/G (Figura 57). Esse é um indicador para

determinar qual característica é dominante em um material, seja elasticidade ou viscosidade. Esse artifício pode contribuir para o entendimento da redução dos módulos de armazenamento e perda com o aumento do teor de ARR incorporado. As curvas mostra que suas tendências estão de acordo com G' e G'' observados anteriormente, nas pastas.

Figura 55- Desenvolvimento da viscosidade η^* em todas as amostras.

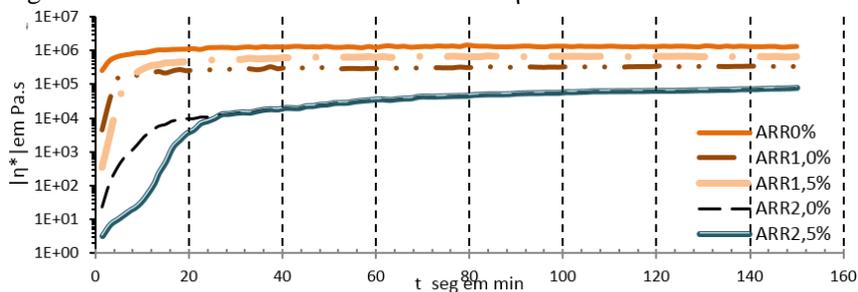


Figura 56 - Desenvolvimento do módulo complexo G^* em todas as amostras ao longo do tempo 150 minutos.

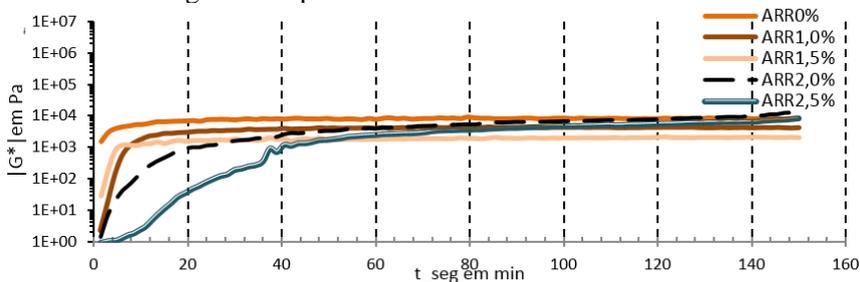
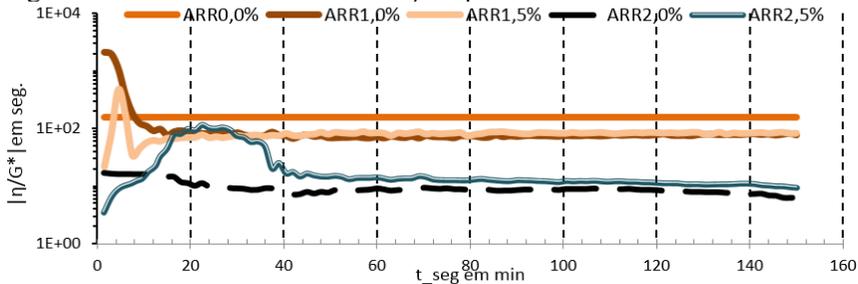


Figura 57- Desenvolvimento da relação η/G em todas as amostras.



Algumas curvas da relação η/G , mostram uma flutuação, muito provavelmente causada pela instabilidade de ambos os parâmetros após encerramento do cliço cisalhante da mistura. A pasta necessita após esse processo de alguns minutos para estabelecer uma estrutura relativamente estável sem agitação. Com o avanço do tempo, a relação das pastas ARR2,0% e ARR2,5% decaíram fortemente, enquanto nas amostras ARR1,0% e ARR1,5% esse efeito é mais tímido. Ao passo que a pasta referência se mantém estável ao longo do período.

Esse comportamento revela que a adição de ARR reduz η^* mais significativamente que G^* , apesar de ambos decaírem com o aumento do teor de ARR (Figuras 54 e 55). A elasticidade e viscosidade estão diretamente relacionadas à “estrutura de rede” das pastas. O principal efeito do ARR aqui foi manter mais a água retida na solução de poros e assim perpetuar o grau de dispersão das partículas cimentícias nas pastas.

O ARR como observado antes (ensaios estacionários) modificou a viscosidade de poros da estrutura e como resultado, a “estrutura da rede” foi expressivamente enfraquecida e, subsequentemente, a viscosidade das pastas manteve-se reduzida mais intensamente.

4.4 ENSAIOS NO ESTADO ENDURECIDO

4.4.1 Resistência à compressão axial

Os corpos de provas das pastas foram submetidos ao ensaio de compressão axial, para investigar preliminarmente se houve uma influência do ARR nas propriedades mecânicas desse material.

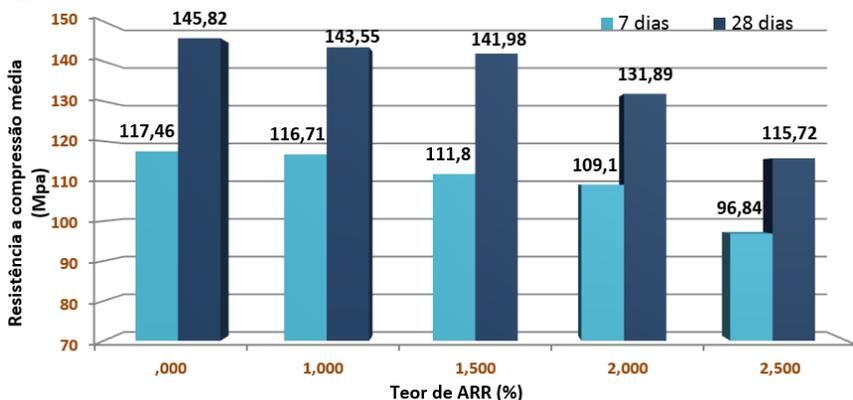
Na Tabela 16 apresentam-se os resultados de resistência média à compressão determinada em os corpos de prova das pastas de referência (0,0% ARR) e com os teores de adição (1,0; 1,5; 2,0 e 2,5% de ARR) nas idades de 7 e 28 dias (Figura 57). Também são mostradas as porcentagens de redução na resistência à compressão de cada mistura em relação a misturas de referência.

Os coeficientes de variação são baixos em todas as idades, para todas as misturas. É oportuno lembrar que foram eliminados os resultados individuais que se afastaram mais que 10% em torno da média, bem como os resultados dos corpos-de-prova com ruptura incorreta, o que favoreceu a redução do coeficiente de variação.

Tabela 16 - Valores de resistência média à compressão e percentuais de redução em relação à pasta referência das misturas contendo diferentes teores de ARR.

ENSAIO	% ARR	IDADE dias	QUANT. und	F _{c,m} MPa	C.V. %	SD MPa	Red. %
Compressão Direta Uniaxial NBR 5739 (ABNT, 2007).	0,00	7	4	117,46	1,72	2,019	0,0
	1,00	7	4	116,71	5,99	6,99	0,64
	1,50	7	4	111,80	8,93	9,98	4,82
	2,00	7	4	109,10	10,57	11,54	7,12
	2,50	7	3	96,840	10,75	11,11	17,55
	0,00	28	3	145,83	2,32	3,33	0,0
	1,00	28	4	143,55	2,37	3,41	1,56
	1,50	28	4	141,98	2,97	4,12	2,63
	2,00	28	3	131,89	6,99	9,21	9,55
	2,50	28	4	115,72	7,35	8,51	20,64

Figura 58 - Resultados da resistência à compressão das pastas aos 7 e 28 dias.



Analisando os resultados, observa-se que as pastas contendo o ARR, apresentaram valores de resistência inferiores aos da pasta de referência, tanto aos 7 quanto aos 28 dias e cura, chegando a uma redução de até 17,55%, aos 7 dias, quando comparada com a pasta de referência (sem ARR) e de 20,64% para os 28 dias de cura, valores estes para pasta ARR2,5%.

Observou-se também que entre as idades de 7 e 28 dias, a redução percentual, aumentou com a idade, exceto para a pasta 1,5% de ARR, a qual houve decréscimo na taxa de redução, de 4,82% para 2,63%, para ambas as idades. O ganho rápido de resistência aos 7 dias, seguido de pequeno aumento, após 28 dias, é compatível com o cimento de designação CPV ARI, utilizado neste trabalho.

Os resultados estão em conformidade com os apresentados por Fonseca Silva (2007), que aos 28 dias de cura, também observou redução na resistência à compressão em concretos de alto desempenho, o mesmo fenômeno sendo relatado por Lopes (2012), sendo que com menor expressividade (próximo de 5%), o declínio da resistência à compressão nos concretos com adição de ARR (2%).

Resultado semelhante a Freitas (2009), o qual também houve redução da resistência com o aumento no teor de ARR, com mesma espécie química (propilenoglicol). Esse efeito também foi observado por Melo Neto (2009), em argamassas com a/c 0,40 variando teor de ARR entre 0,50% e 2,0%, onde o efeito da adição maximizou o decréscimo da resistência. Gettu e Roncero (2003) também observaram decréscimo na resistência, entre 6% a 9%, em relação ao traço de referência para concretos com 2% de ARR.

Isto evidencia uma influência de ARR (base propilenoglicol) nesta propriedade, como era esperado. Este efeito pode ser atribuído à alteração na microestrutura da pasta de cimento, pronunciado pelo aumento do teor de ar incorporado, o que provocou decréscimo na densidade de massa dessas pastas, pela maior formação de microbolhas mais resistentes e estáveis, aumentando a porosidade das misturas, reduzindo sua capacidade de resistir às deformações de compressão.

Outra explicação para esse comportamento pode estar relacionada com a interferência do ARR, na hidratação inicial do cimento, dificultando a dissolução dos álcalis, que são responsáveis por acelerar a hidratação, ocasionando em retardo na reação (RAJABIPOUR *et al.*, 2008) e por consequência, diminuindo também a resistência mecânica. Novamente não se encontraram na literatura, até a elaboração deste documento, referências de trabalhos com análise do efeito do ARR na resistência a compressão de pastas.

4.4.2 Módulo de elasticidade

Foram realizadas rupturas à compressão em corpos-de-prova cilíndricos de Ø20mm x40mm. O módulo de elasticidade calculado foi o estático tangente à origem. O qual é obtido pela declividade de uma linha traçada de forma tangente à curva de tensão – deformação em qualquer ponto da curva. Ou ainda, segundo o que prescreve Helene (2002), do ponto de vista prático do ensaio corresponde ao módulo de elasticidade cordal entre 0,5 MPa e $0,3 f_c$ e ao módulo de elasticidade secante a $0,3 f_c$. Este ensaio foi realizado em todas as pastas, aos 28 dias, para avaliar o efeito do ARR, conforme resultados.

O Módulo de elasticidade, assim como a resistência à compressão, pode variar segundo parâmetros (teor de aditivos, tipo de agregados,...) que influenciam na consistência do concreto fresco mesmo que os concretos sejam produzidos com mesmos materiais e mesma relação *a/c* (CABRAL *et al.*, 2014); sendo assim parece razoável o entendimento que o propilenoglicol (modificou a reologia das pastas) interferiu no módulo de elasticidade das pastas(Tabela 17).

Tabela 17 - Resultados para os módulos de elasticidade, deformação específica das pastas aos 28 dias.

Pasta	Resistência à compressão			Deformação Específica			Módulo elasticidade		
	f_c (MPa)	$f_{c,m}$ (MPa)	CV (%)	ϵ	ϵ_m	CV(%)	E_c (GPa)	$E_{c,m}$	CV(%)
ARR0%	143,17			3823			36,19		
	140,35	143,43	2,23	3658	3725	2,33	42,08	39,83	7,99
	146,75	MPa		3694			41,24	GPa	
ARR1,0%	144,74			3695			41,27		
	141,98	144,19	1,04	3547	3492	7,18	40,92	37,63	10,87
	144,69	MPa		3598			33,13	GPa	
	145,36			3127			35,19		
ARR1,5%	139,87			2951			33,02		
	137,34	142,15	2,98	3108	3168	5,44	33,99	33,03	6,14
	146,28	MPa		3318			34,89	GPa	
	145,10			3294			30,21		
ARR2,0%	125,07			2996			32,99		
	143,15	133,43	6,83	3097	2995	7,81	34,16	33,39	2,01
	132,05	MPa		2893			33,01	GPa	
ARR2,5%	109,46			2558			31,69		
	112,20	117,42	6,84	2963	2940	9,03	30,51	32,04	3,72
	121,13	MPa		3143			33,08	GPa	
	126,88			3094			32,87		

Os resultados do módulo de elasticidade das pastas, aos 28 dias, estão muito próximos, sendo 33,031, 33,392 e 32,043 GPa, respectivamente, para as misturas contendo 1,5; 2,0 e 2,5% de ARR. Observa-se (Tabela 16), comportamento semelhante para as demais pastas, cujos resultados médios de módulo de elasticidade foram 39,837 e 37,633 GPa, respectivamente, para misturas de referência e contendo 1% de propilenoglicol. A diferença percentual entre o maior e o menor valor, entre essas pastas, foi de 5%. Isso revela que a presença do ARR pouco alterou o módulo de elasticidade das pastas, com baixos teores de adição (1,00%).

No entanto para as pastas com maiores porcentagens de adição (1,5; 2,0 e 2,5%) foi expressiva a perturbação no módulo de elasticidade. O propilenoglicol provocou um decréscimo de 17,10; 16,18 e 19,56% respectivamente para as amostras com 1,5; 2,0 e 2,5% de adição. Para mesma idade (28 dias), nas pastas, o módulo de elasticidade não apresentou decréscimo na mesma proporção que a resistência à compressão, como esperado. Enquanto na resistência a compressão somente as amostras com 2,0 e 2,5% apresentaram redução expressiva em suas resistências, no módulo de elasticidade essa interferência significativa já se manifestou a partir da amostra com 1,5% de ARR. Apenas a pasta com 2,5% de ARR, apresentou uma boa proporção entre os resultados de resistência e módulo. Esses resultados divergem com Lopes (2012) e Fonseca Silva (2007), no entanto foram análises com concretos de alto desempenho.

A deformação última na compressão foi da ordem de 3725 a 3492×10^{-6} nas pastas com menor teor de ARR e referência e de 3168 a 2940×10^{-6} nas misturas com 1,5; 2,0 e 2,5% de ARR. A deformação última também foi fortemente alterada pela adição de ARR, tanto nas pastas com 1% de ARR (diferença menor que 5%) como nas misturas com 1,5; 2,0 e 2,5 (diferença superior a 16%).

Os valores de deformação última encontram boa relação com Fonseca Silva (2007) e Lopes (2012), cujo valor foi de 2715×10^{-6} , para C80 e 3150×10^{-6} , para C60. Fonseca e Silva (2007), trabalhando com concretos com $f_{c,28}$ igual a 80 MPa, obtiveram deformação última média de 2961×10^{-6} . Entretanto, estão inferiores aos apresentados por Vanderlei (2004) para CPR sem fibras e Richard e Cheyrezy (1995).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta pesquisa teve como foco principal avaliar a influência do ARR base éter-propilenoglicol nos parâmetros reológicos (viscosidade plástica e tensão de escoamento, tixotropia e consolidação) em pastas de cimento Portland ao longo do tempo, em ação concomitante com um SP base policarboxilato ácido éster metacrílico. Por fim, estudou-se a resistência à compressão e módulo de elasticidade dessas pastas, buscando encontrar alguma interferência do ARR nessas propriedades.

Motivou este trabalho o hiato de trabalhos e periódicos internacionais, correlacionando o ARR com o comportamento reológico de pastas e/ou CUAD, capazes de maximizar implicações práticas no uso desse material cimentício.

Esperava-se, ao adicionar as pastas o agente químico redutor de retração (propilenoglicol), mudanças em seu comportamento reológico, maior fluidificação e significativa extensão da fluidez, traduzidos através de seus parâmetros fundamentais, tensão de escoamento e viscosidade plástica, uma vez que é consenso na literatura que esse material (CUAD) apresenta desafios na sua aplicação em decorrência da baixa estabilidade da fluidez, traduzindo-se em períodos muito curtos para a sua aplicação.

O uso da reometria rotacional estacionária com placas paralelas revelou-se muito eficaz na determinação dos parâmetros reológicos, propiciando análise sistêmica e eficiente da tensão de escoamento e viscosidade plástica. A reometria oscilatória também permitiu análise consistente da cinética de aglomeração e consolidação das pastas. O modelo de Herschel-Bulkley se ajustou muito bem as curvas de fluxo.

Após realização dos ensaios de densidade de massa e teor de ar incorporado, observou-se uma expressiva manifestação do ARR nas pastas com maiores teores de adição (ARR2, 0% e 2,5%). Provocando acréscimo no teor de ar incorporado e redução da densidade. Fato interessante, considerando que a literatura revela um comportamento contrário, ou seja, a alta concentração volumétrica de partículas sólidas finas e ultrafinas, e a baixíssima relação água/cimento, provocam a redução do teor de ar aprisionado em misturas cimentícias. Para as pastas com ARR (1,5; 2,0 e 2,5%) a adição do éter-propilenoglicol melhorou o comportamento reológico, tanto nos instantes iniciais, determinada logo após o término da mistura ($t=10$ min. da adição de água ao cimento), quanto nos períodos mais avançados, entre 90 e 120 minutos, mostrando que houve uma boa compatibilização com o SP policarboxilato utilizado (metacrilato).

Houve uma intensificação da fluidez nos instantes iniciais, provocada pela geração de microbolhas mais estáveis com boa distribuição de tamanhos (devido à ação surfactante tensoativa do ARR), que contribuíram para facilitar o deslizamento interpartículas sólidas. Provocando maior lubrificação entre as partículas sólidas e mais espaço disponível para movimentação entre eles, o contato entre essas partículas foi diminuído, elevando a fluidez que, por sua vez, está relacionada à tensão de escoamento.

Nos intervalos mais longos (60 a 90 minutos) observou-se redução expressiva nos parâmetros reológicos das pastas com 2,0% e 2,5% de ARR, em relação a pastas de referência. Houve um prolongamento da fluidez até os 60 minutos, após contato com a água. O ARR manteve a fluidez das pastas, através da ação química do propilenoglicol, alterando as propriedades termofísicas da solução aquosa água + PG + SP policarboxilato. Permitindo por um maior período de tempo a dispersão das partículas, aumentando o livre caminho médio entre os sólidos.

A tensão de escoamento aumentou muito em decorrência do avanço das reações de hidratação ao longo do tempo (até 150 min.), fato esperado, e promovido pelo enrijecimento da matriz cimentícia (estruturação do material). No entanto essas tensões, nas pastas com ARR, sempre se mantiveram bem abaixo das amostras referência.

As pastas com adição de SP e ARR apresentaram comportamento tixotrópico, que foi perturbado expressivamente com a variação do teor de ARR incorporado. A estruturação do material (pastas CUAD) foi muito mais intensa para as pastas com menor adição (1,0 e 1,5% ARR) e principalmente para referência, enquanto que as pastas com 2,0 e 2,5% de ARR obtiveram evolução retardada.

Esse retardamento também foi observado na reologia oscilatória, onde foi expressiva a interferência do ARR na cinética de aglomeração. A consolidação inicial das pastas foi tornando-se mais lenta à medida que se aumentou o teor do ARR nas misturas.

Sob a ótica dos ensaios no estado endurecido, resistência à compressão, o propilenoglicol apresentou uma influência desfavorável nesta propriedade, reduzindo até 20% aos 28 dias de cura e 17,55% aos 7 dias (amostra com 2,5% ARR) quando comparada com a mistura de referência. Porém, para a pasta com 2,0% esse decréscimo não foi tão expressivo, apresentando redução de 9,55% aos 28 dias e 7,12% aos 7 dias em sua resistência.

Os módulos de elasticidade das pastas com ARR e SP mostraram ligeira redução para a amostra com 1% de adição, em relação aos de referência (até 10%). Contudo para as pastas com maior teor, houve um declínio expressivo do módulo, como para a pasta ARR2,5% na ordem de 19%.

5.2 CONCLUSÕES

Em suma, a justificativa para o emprego do ARR (PG) em pastas, está fundamentada na sua capacidade em reduzir a tensão de escoamento e manter a viscosidade plástica estabilizada por um longo período, porém, provocando consequências adversas ao concreto quanto às propriedades endurecidas investigadas. O teor de 1,5% de ARR foi o que apresentou resultados mais satisfatórios, haja vista que manteve boa fluidez até 30 minutos após final da mistura, e apresentou decréscimo de resistência a compressão de 2,63% aos 28 dias.

5.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para pesquisas posteriores sugere-se o estudo com ensaios complementares para avaliação da influência do ARR na reologia das pastas, mediante ensaios dinâmicos com varredura de frequência (10^{-6} a 1 Hz) para observação na tensão crítica rígida e coloidal das pastas de UAD.

Sugere-se a avaliação comparativa, em termos de comportamento reológico e resistência mecânica, entre ARR de duas ou mais espécies químicas entre si, em pastas e CUAD.

Devem ser desenvolvidas pesquisas com adições de algum resíduo ou coproduto industrial, inerte ou reativo, bem como outras adições minerais reativas em substituição ao quartzo e aferir o efeito na reologia de pastas e CUAD, e em suas propriedades mecânicas e durabilidade.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR **11768**: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro, 2011.

_____. NBR **13956**, Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 2: Ensaio químicos. Rio de Janeiro, 9p. 2012.

_____.NBR 5739, Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. 2007.

_____.NBR 5733, Cimento Portland com Alta Resistência Inicial. 1991.

_____.NBR 9476, Argamassa e concreto - Câmaras úmidas e tanques para cura de corpos-de-prova. 2015.

_____.NBR 13279, Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão, 9p. 2005.

_____.NBR 6118, Projeto de estruturas de concreto — Procedimento, 238p. 2004.

_____.NBR 8522, Concreto - Determinação dos módulos estáticos de elasticidade e de deformação à compressão, 20p, 2017.

_____.NBR 5736, Cimento Portland pozolânico, 5p,1999.

_____. NBR NM 11, Cimento Portland - Análise química - Determinação de óxidos principais por complexometria. Parte 2: Método ABNT. Rio de Janeiro, 17p. 2012.

_____. NBR NM 13, Cimento Portland - Análise química - Determinação de óxido de cálcio livre pelo etileno glicol. Rio de Janeiro, 4p. 2012.

_____. NBR NM 15, Cimento Portland - Análise química - Determinação de resíduo insolúvel. Rio de Janeiro, 3p. 2012.

_____. NBR NM 16, Cimento Portland - Análise química - Determinação de anidrido sulfúrico. Rio de Janeiro, 3p. 2012.

_____. NBR NM 17, Cimento Portland - Análise química - Método de arbitragem para a determinação de óxido de sódio e óxido de potássio por fotometria de chama. Rio de Janeiro, 4p. 2012.

_____. NBR NM 18, Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 4p. 2012.

_____. NBR NM 23, Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 5p. 2001.

_____. NBR NM 24, Materiais pozolânicos - Determinação do teor de umidade. Rio de Janeiro, 2p. 2003.

_____. NBR NM 43, Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro, 5p. 2003.

_____. NBR NM 65, Cimento Portland - Determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro, 4p. 2003.

ACKER, P. Why Does Ultrahigh-Performance Concrete (UHPC) Exhibit Such Low Shrinkage and Such Low Creep? **American Concrete Institute-ACI**. Special Publication, v 220, p. 141-154, Jan. 2004.

AGULLÓ, L.; B. TORALLES-CARBONARI; R. GETTU; A. AGUADO. Fluidity of cement pastes with mineral admixtures and superplasticizer—A study based on the Marsh cone test. **Materials and Structures**, v 32, l. 7, pp 479–485, March 1999.

AÏTCIN, P.C.; RICHARD, P. The Pedestrian/Bikeway Bridge of Sherbrooke. 4th Int. Symposium on Utilization of High-strength/High-performance Concrete, Paris, May 1996, pp. 1399–1406.

AÏTCIN, P.C. **Concreto de Alto Desempenho**. São Paulo: PINI, 1ª ed. 667p, 2000.

ALFORD N. McN.; BIRCHALL J. D. The properties and potential applications of Macro-Defect-Free Cement. **In:** Symposium on very high strength cement-based materials, Ed. by J. F. Young, **Materials Research Society symposia proceedings**, v 42, Pittsburgh, USA, 1985, pp 265-276.

ASSAAD, J; KHAYAT, K H. Kinetics of formwork pressure drop of self consolidating concrete containing various types and contents of binder. **Cement Concrete and Research**, v 35 (2005), pp 1522-1530.

AUSTIN, S, A.; GOODIER, C.I.; ROBINS, P J., Low-volume wet-process sprayed concrete: pumping and spraying. **Materials and Structures**, v 38(2005), pp 229-237.

BACHE H., "Densified cement ultrafine based materials", *Proc. 2nd Int. Conf. on Superplasticizer in Concrete*, Ottawa, 1987, pp. 3-35.

BALOGH, A. New admixture combats concrete shrinkage - **Concrete** construction, 1996 – Citeseer

BANFILL, P, F, G.; SAUNDERS, D, C. On the viscometric examination of cement pastes. **Cement Concrete and Research**.,v 11 (1981), pp. 363-370.

BANFILL, P, F, G., A viscometric study of cement pastes including a note on experimental techniques, **Magazine Concrete Research**., v 33 (1981), pp 37-47.

BANFILL, P.F.G. Rheological methods for assessing the flow proprieties of mortar and related materials. **Construction and Building Materials**, 1994, 8, 43-50.

BANFILL, P. F. G. **Rheology of Fresh Cement And Concrete**. Rheology Reviews, 2006, p. 61 - 130.

BARON, J. **Les retraits de la pâte de ciment**. J. Baron, R. Sauterey (Eds.), Le béton hydraulique, Presses de l'ENPC, Paris (1982), pp. 485-501, 1982.

BENTZ, D.P.; GEIKER, M.R.; HANSEN, K.K. Shrinkage-reducing admixtures and early-age desiccation in cement pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n° 7, April 2001, pp. 1075-1085.

BENTZ, D, P. Influência de aditivos redutores de contração nas propriedades de envelhecimento precoce de pastas de cimento. *Journal Advanced Concrete Technology*, V 4 (3) (2006) , pp. 423 – 429.

BENTZ D.P., SNYDER K.A., CASS L.C., PELTZ M.A. Doubling the service life of concrete structures. I: reducing ion mobility using nanoscale viscosity modifiers. **Cement and Concrete Composites**, 30 (2008), pp. 674-678.

BENTZ DALE P., SNYDER KENNETH A., PELTZ MAX A. Doubling the service life of concrete structures. II: Performance of nanoscale viscosity modifiers in mortars, **Cement and Concrete Composites**, Volume 32, Issue 3, March 2010, Pages 187-193.

BETIOLI, A.M., **Influência dos Polímeros MHEC e EVA na Hidratação e Comportamento Reológico de Pastas de Cimento Portland**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina Florianópolis. p. 188, 2007.

BORNEMANN R., SCHMIDT M., FEHLING E., MIDDENDORF B. Ultra-Hochleistungsbeton UHPC, Herstellung, Eigenschaften & Anwendungsmöglichkeiten, *Beton- Stahlbetonbau*, 96 (2001), pp. 458-467

BROOKS, J. J.; CABRERA, J. G.; MEGAT JOHARI, M. A. “Factors affecting the autogenous shrinkage of silica fume high-strength concrete”. In: E.Tazawa (ed), *Autoshrink’ 98, Proceedings of the International Workshop on Autogenous Shrinkage of Concrete*, Hiroshima, Japan June, pp. 195-202. 1999.

BUIL, M. **Contribution à l'étude du retrait de la pâte de ciment durcissante**. Rapport de recherche, LCPC (N 92) (1979), Dec. 1979.

CABRAL, L., MONTEIRO, E., HELENE. P. Análise comparativa do Módulo de elasticidade calculado segundo diferentes Normas. *Revista Alconpat*, Volumen 4, Número 2, Mayo - Agosto 2014, Páginas 143 – 159.

CAMILETTI J., SOLIMAN A.M., NEHDI M.L. Effects of nano- and micro-limestone addition on early-age properties of ultra-high-performance concrete, **Materials and structures**, 46 (2013), pp. 881-898.

CARLESSO, D. M. **Avaliação do desempenho do aditivo superplastificante de base policarboxilato pré-tratado por sonicação no comportamento reológico de pastas de cimento Portland.** Dissertação de Mestrado. Programa de pós-graduação Engenharia Civil – UFSC. 2015

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

CAUBERG, N; REMY, O; PARMENTIER, B; PIÉRARD, J; ITTERBEECK, P, V. Shrinkage behavior and cracking tendency of UHPC. Belgian Building Research Institute, Belgium. 2011.

CHAN Y.W., CHU S.H. Effect of silica fume on steel fiber bond characteristics in reactive powder concrete, **Cement and Concrete Research**, 34 (2004), pp. 1167-1172.

CHENG, D. C. H; EVANS F,. Phenomenological characterisation of the rheological behaviour of inelastic reversible thixotropic and anti-thixotropic fluids. *Brit. J. App. Phys.*, 16 (1964), pp 1599-1617.

CHIOCCHIO, G., PAOLINI, A., E. Optimum time for adding superplasticizer to Portland cement pastes, **Cement and Concrete Research**, Volume 15, Issue 5, September 1985, Pages 901-908.

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

COLLEPARDI, S. **Admixtures-Enhancing Concrete Performance**, 6th International Congress, Global Construction, Ultimate Concrete Opportunities, Dundee, U.K., July 2005.

CORINALDESI, VALERIA. Combined effect of expansive, shrinkage reducing and hydrophobic admixtures for durable self compacting concrete, **Construction and Building Materials**, Volume 36, November 2012, Pages 758-764

COURTIAL, M., M.N. DE NOIRFONTAINE, F. DUNSTETTER, et al. Effect of polycarboxylate and crushed quartz in UHPC: microstructural investigation. **Construction Building Materials**, 44 (2013), pp. 699-705

DULLAERT, K; MEWIS, J,. Thixotropy: build-up and breakdown curves during flow, **Journal Rheology**, v 49 (2005), pp. 1213-1230.

CYR, M, LEGRAND, C; MOURET, M, “Study of the shear thickening effect of superplasticisers on the rheological behavior of cement pastes containing or not mineral additives”, **Cement and Concrete Research.**, v 30 (2000) 1477-1483.

DEMIR, İLHAMI, SEVİM, ÖZER, TEKİN, EMRAH. The effects of shrinkage-reducing admixtures used in self-compacting concrete on its strength and durability, **Construction and Building Materials**, Volume 172, 30 May 2018, Pages 153-165

DILS, J; BOEL, V; DE SCHUTTER. Influence of cement type and mixing pressure on air content, rheology and mechanical properties of UHPC. **Construction and Building Materials**, v 41, April 2013, p. 455-463.

DUDZIAK, L; MECHTCHERINE, V. Mitigation of volume changes of ultra-high performance concrete (UHPC) by using super absorbent polymers. **Second International Symposium on ultra high performance concrete**, p. 425-432. March 2008.

FARAJZADEH, R.; KRASSTEV, R.; ZITHA, P. L. Foam film permeability: Theory and experiment. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 137, p. 27-44, 2008.

FERRARIS, C.F. Measurement of rheological properties of high performance concrete: state of the art. **National Institute of Standard and Technology-NIST, NISTIR 5869**, July 1996.

FERRARIS, C F; OBLA, K H; HILL, R, “The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete”, **Cement Concrete Research.**, v 31 (2001) 245-255.

FERRARIS, C. F. Measurement of rheological properties high-performance concrete: state of the art report. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, v. 104, n. 5, pg. 461-478, September – October. 1999.

FERRARIS, C. F.; De LARRARD, F., “Testing and modeling of fresh concrete rheology”. **National Institute of Standards and Technology – NIST. NISTIR 6094**. Feb 1998.

FOLLIARD, K. J.; BERKE N. S. Properties of high-performance concrete containing shrinkage-reducing admixture. **Cement and Concrete Research**, v 27, n° 9, September 1997, pp. 1357-1364.

FONSECA SILVA, E. Variações dimensionais em concretos de alta resistência contendo aditivo redutor de retração. **Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE**, Rio de Janeiro. 2007.

FREITAS, J, C. **Uso de aditivo redutor de retração no combate à retração em argamassas auto-adensáveis de alta resistência**. Dissertação de Mestrado. Programa Pós-Graduação Engenharia Civil – UFSC, Florianópolis – SC, 2009.

GARAS, V, Y; KAHN, L, F; KURTIS, K, E. Short-term tensile creep and shrinkage of ultra-high performance concrete. **Cement and Concrete Composites**. v 31, Issue 3, March 2009, Pages 147-152.

GETTU, R.; RONCERO, J., MARTÍN, M. A., “Evaluation of the performance of concretes incorporating a shrinkage reducing chemical admixture”. In: F.J. Ulm, Z.P. Bazant e F.H. Wittmann (eds), *Concreep-6@MIT, Proceedings of the Sixth International Conference on Creep, Shrinkage and durability mechanics of concrete and other quasi-brittle materials*, Cambridge (MA), USA, August, pp. 679-684. 2001.

GETTU, R; RONCERO, J. Behavior of concrete with shrinkage reducing admixtures. In: **Proceedings of the Advances in Concrete and Structures**. Edited by Yuan *et al.* 2003.

GHAFAARI, E, COSTA, H, JÚLIO, E. Statistical mixture design approach for eco-efficient UHPC, **Cement and Concrete Composites**, Volume 55, January 2015, Pages 17-25.

GHEZAL, A F.; KHAYAT, K H. Pseudoplastic and thixotropic properties of SCC equivalent mortar made with various admixtures. **Self compacting concrete**”, **Proceedings of the 3rd International RILEM Symposium, PRO33, RILEM**, Paris, (2003), pp 69-83.

HABEL, K. **Structural Behaviour Of Elements Combining Ultra-High Performance Fibre Reinforced Concretes (UHPFRC) And Reinforced Concrete**. 2004. 222 f. Faculté Environnement Naturel, Architectural Et Construit - Institut de Structures: École Polytechnique Fédérale De Lausanne. Lausanne, Suíça.

HATTORI, K.; IZUMI, K,. A rheological expression of coagulation rate theory. Parte 1-3, **Journal Dispersion Science and Technology.**, n 3 (1982), pp. 129-193.

HIBBERT, A P, KELLINGRAY, D J AND VIDICK, B. Effect of mixing energy levels during batch mixing of cement slurries. *SPE Drilling and Completion*, 10 March (1995) 49-52.

HODNE, H, SAASEN, A, O’HAGAN, A B; WICK, S O. Effects of time and shear energy on the rheological behaviour of oilwell cement slurries. **Cement and Concrete Research.** v 30, p. 1759-1766, May 2000.

HOLSCHEMACHER, K; KLOTZ, S. Ultra High Strength Concrete under Concentrated Load. *Leipzig Annual Civil Engineering*, n 8, 2003.

HUA, C.; ACKER, P.; EHRLACHER, A. Analyses and models of the autogenous shrinkage of hardening cement paste I. Modeling and macroscopic scale. **Cement Concrete Research.** Vol. 23, n° 7 pp. 1457-1468, 1995.

HU, C; DE LARRARD. F R, “The rheology of fresh high-performance concrete”. **Cement Concrete and Research.** N 26 (1996), pp 283-294.

KAUFMANN, J. Development of special mortars for an application in centrifugal casting process. **International Symposium on Ultra High Performance Concrete**, p. 757-768, Kassel, Germany September, 2004.

KENDALL K.; HOWARD A. J.; BIRCHALL J. D. **The relation between porosity, microstructure and strength, and the approach to advanced cement-based materials.** Philosophical Transactions of the Royal Society of London, A 310, London, England, 1983, pp 139-153.

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

LARRARD, D, F; SEDRAN, T. Mixture proportioning of high performance concrete. **Cement and Concrete Research**, v 32, n 11, p. 1699-1704, Nov. 2002.

LEGRAND, C, “Discussion of theme VI”, in Proc. of 7th Intl. Congr. on the Chemistry of Cement, Editions Septima, Paris, IV, (1980), 124.

LIANXIANG DU, K.J. FOLLIAR. Mechanisms of air entrainment in concrete. **Cement and Concrete Research**,, 35 (8) (2005), pp. 1463-1471D.

LOPES, A.N. M.; SILVA, E. F.; TOLEDO FILHO, R. D.; DAL MOLIN, D. S. C. Propriedades Mecânicas, Retração Autógena e por Secagem de Concretos de Alta Resistência contendo Aditivo Redutor de Retração. In: XXXV – Jornadas Sul Americanas da Engenharia Estrutural. Rio de Janeiro, 2011.

LOWKE, D.; STENGEL, T.; SCHIEßL, P.; GEHLEN, C. Control of Rheology, Strength and fiber bond of CUAD with additions – Effect of packing density and addition type. **3rd INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CUAD ON NANOTECHNOLOGY TO HIGH PERFORMANCE CONSTRUCTIONS MATERIALS.** Kassel, p. 215-223, Mar. 2012.

LYRA, J. S., ROMANO, R. C. O., R. PILEGGI, G., GOUVÊA, D. Consolidação de pastas cimentícias contendo policarboxilatos um estudo calorimétrico e reológico, *Cerâmica* 58 (2012) 137-143.

LIU, Y, L ; KONG, X, M; ZHANG, Y, R; YAN, P, Y. Propriedades mecânicas estáticas e dinâmicas de compósitos de cimento-asfalto. *J. Mater. Civ. Eng.* , 25 (2012) , pp. 1489 – 1497.

MALTESE, C.; PISTOLESI, C.; LOLLI, A.; BRAVO, A.; CERULLI, T.; SALVIONI, D. Combined effect of expansive and shrinkage-reducing admixtures to obtain stable and durable mortars. **Cement and Concrete Research**, v 35, n° 12, November 2005, pp. 2244-2251.

MECHTCHERINE, V, SECRIERU, E, FSCHRÖFL C,. Effect of superabsorbent polymers (SAPs) on rheological properties of fresh cement-based mortars — Development of yield stress and plastic viscosity over time. **Cement and Concrete Research**, Volume 67, January 2015, Pages 52-65

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: Ibracon, 2014. 782 p.

MEWIS, J,. “Thixotropy - General review”, J. Non-Newt. Fluid Mech., 6 (1979)1-20.141.

MEYER, C. The greening of the concrete industry. **Cement and Concrete Composites**, Volume 31, Issue 8, September 2009, Pages 601-605.

MELO NETO, A. A. **Estudo da retração em argamassa com cimento de escória ativada**. São Paulo, 2002. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 215p.

MORENO, R. Reología de suspensiones cerâmicas. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, 2005.

NACHBAUR, L.; MUTIN, J. C.; NONAT, A.; CHOPLIN, L.; Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting. **Cement and Concrete Research**, v 31, 2001, p. 183-192.

NEHDI, M.; MINDESS, S.; AÏTCIN, P. C. Rheology High-Performance Concrete: effect of ultra-fine particles. **Cement and Concrete Research**. v 8, n. 5, p. 687-697. May. 1998.

ODLER, I. Hydration, setting and hardening of Portland cement. LEA's Chemistry of Cement and Concrete, Oxford, 1998.

ORTEGA, F. S.; Pileggi, R. G.; SEPÚLVEDA, P.; PANDOLFELLI, V. C. Influência dos Modelos de Alfred e de Andreasen Sobre a Microestrutura e

Densidade a Verde de Compactos Cerâmicos Obtidos por Colagem ou Prensagem. **Revista Cerâmica** 43, 1997, p. 283-284.

PALACIOS, M.; PHILLIP F. G. BANFILL; PUERTAS, F. Rheology and Setting of Alkali-Activated Slag Pastes and Mortars: Effect of Organic Admixture. **American Concrete Institute**. Materials Journal. Title n°. 105, M16, pp. 140-148. April 2008.

PAPO, A.; CAUFIN, B. A Study of the Hydration Process of Cement Pastes by Means of Oscillatory Rheological Techniques. In: **Cement and Concrete Research**, 21: p. 1111-1117, 1991.

PARK, C K; NOH, M H; PARK, T H, "Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures", **Cement and Concrete Research**, v 5 (2005), p.842-849.

PARK S.H., KIM D.J., RYU G.S., KOH K.T. Tensile behavior of ultra high performance hybrid fiber reinforced concrete, **Cement and Concrete Composites** , 34 (2) (2012), pp. 172-184

PETROU, M, F; WAN, B; MARIA, F, G; KOLLI, V; HARRIES, K, A. Influence of mortar rheology on aggregate settlement. **ACI Materials Journal**, v 97, No. 4 (July 1, 2000): 479-485.

PILEGGI, R. G. **Ferramentas para o estudo e desenvolvimento de concretos refratários**. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.

PIZZOLATTI, M. G. **Textos curriculares de Análise Orgânica – QMC 5215 e QMC 5226** Prof. Moacir Geraldo Pizzolatti – Departamento de Química – UFSC, 2012

PLANK J, CHRISTOF SCHROEFL, MIRKO GRUBER, MATTHIAS LESTI, ROLAND SIEBER. Effectiveness of Polycarboxylate Superplasticizers in Ultra-High Strength Concrete: The Importance of PCE Compatibility with Silica Fume. *Journal of Advanced Concrete Technology*. V 7, 2009, pp 5-12.

POWERS, T. C., 1968, "The thermodynamics of volume change and creep". **Matériaux et Constructions**, v 1, n. 6, pp 487-507.

RAJABIPOUR, F.; SANT, G.; WEISS, J. Interactions between shrinkage reducing admixtures (SRA) and cement paste's pore solutions. **Cement Concrete Research**. N 38, p 606-615, 2008.

REPETTE, W. L.; SAKAMOTO, C. K.; SIQUEIRA, L. M.; DALMORO, A. ; PALOMBO, M. G. . Rheological Behaviour of Pastes Prepared with High Volume Ground Bottom Ash and Cement for Production of SCC. In: **6th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete and 4th North American Conference on the Design and Use of SCC**, 2010, Montreal. Production and Placement of Self-Consolidating Concrete, 2010. v II. p. 149-157.

REPETTE, W. L. **Concretos de última geração: presente e futuro**, In: ISAIA, G.C. (ed.). Concreto: ensino, pesquisa e realizações, v. 2, cap.49, pp. 1509-1550, São Paulo, IBRACON, 2005.

REPETTE, W. L. **Cimentos Especiais de Base Mineral**. In: Geraldo Cechella Isaia. (Org.). Concreto – Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais. 1 ed. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2007, v 1, p. 795-832.

RICHARD, P.; CHEYREZY, M. Composition of reactive powder concretes. **Cement and Concrete Research**. v 25, n. 7, p. 1501-1511. October 1995.

RICHARD, P. Reactive **powder** concrete: a new ultra-high-strength cementitious material. International Symposium on Utilization of High Strength/ High Performance Concrete 4, 1996, Paris, France, Anais... Paris, p. 1343-1349.

RIXOM R.; MAILVAGNAM N., 1999, *Chemical admixture for concrete*. 3ª ed., E FN Spon.

ROMANO, R, C, O. **Incorporação de ar em materiais cimentícios aplicados na construção civil**. Tese de Doutorado. Departamento de Construção Civil – EPUSP. São Paulo, 2013.

ROSSI, P. Development of new cement composite material for construction, Innovations and Developments in Concrete Materials and Construction. **In:** Proceedings of the International Conference, University

of Dundee, Ed. by R. K. Dhir, P. C. Hewlett and L. J. Csetenyi, Dundee, Scotland, September, 2002, pp 17-29.

ROUSSEL, N., Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes. In: **Cement and Concrete Research**, v 35, 2005, p. 1656–1664.

ROUSSEL, N. A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications. In: **Cement and Concrete Research**, v 36, 2006, p. 1797–1806.

ROY D. M.; GOUDA G. R.; BOBROWSKY A. Very high strength cement pastes prepared by hot pressing and other high pressure techniques. **Cement and Concrete Research**, v 2, No. 3, 1972, pp 349-366.

RUACHO JOSÉ, MORA., GETTU RAVINDRA, AGUADO, ANTONIO. Influence of shrinkage-reducing admixtures on the reduction of plastic shrinkage cracking in concrete, **Cement and Concrete Research**, Volume 39, Issue 3, March 2009, Pages 141-146.

RUSSEL, H, G; GRAYBEAL, B, A. Ultra-High Performance Concrete: A State-of-the-Art Report for the Bridge Community, Report No. FHWA-HRT-13-060, JUNE 2013.

SANT, G.; CHIARA F. FERRARIS, JASON WEISSC. Rheological properties of cement pastes: A discussion of structure formation and mechanical property development. **Cement and Concrete Research**. v 38, Issue 11, pp. 1286–1296, November 2008.

SATO, R.; MING XU AND YANG YANG. Stresses of High-Strength Concrete Due to Autogenous Shrinkage Combined with Hydration Heat of Cement. **American Concrete Institute**. v 172, pp. 837-852. December 1999.

SCHRÖFL, C, H; GRUBER, M; PLANK, J. Adsorção preferencial de superplastificantes de policarboxilato em cimento e sílica ativa em concreto de ultra alto desempenho (UHPC). **Cement and Concrete Research**, Volume 42, Edição 11 ,novembro de 2012, páginas 1401-1408.

SCHULTZ, M.A.; STRUBLE, L. J. Use of oscillatory shear to study flow behavior of fresh cement paste. In: **Cement and Concrete Research**, 23: p. 273-282, 1993.

SCHÄFFEL, P. Influence of shrinkage-reducing admixtures on autogenous shrinkage and other properties of hardened cement paste. In: **Creep, shrinkage and durability mechanics of concrete and concrete structures** – Editado por Tanabe et al. 863-869, 2009.

SEDRAN T, DE LARRARD F. Optimization of self-compacting concrete thanks to packing model, First international RILEM symposium on self-compacting concrete, Rilem Publications s.a.r.l., 1999. p. 321–332.

SENF, L. **Efeito da adição de micro e nanossilica no comportamento reológico e propriedades no estado endurecido de argamassas e pastas de cimento.** Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina; 2009. 183 f.

SHI, F. N. e ZHENG, X. F. The rheology of flotation frother. **International Journal of Mineral Processing**, v. 69, p. 115-128, 2003.

SINGH, S.; SHUKLA, A.; BROWN, R. Pullout behaviour of polypropylene fibers from cementitious matrix. **Cement and Concrete Research**, n. 34, 2004, 1919-1925.

SOLIMAN A, M, NEHDI M, L. Effect of drying conditions on autogenous shrinkage in ultra-high performance concrete at early-age. *Mater Struct* 44(5):879–899, 2011.

SHIMIZU T., KENNEDLER E. Capillary electrophoresis of small solutes in linear polymer solutions: relation between ionic mobility, diffusion coefficient, and viscosity. *Electrophoresis*, 20 (1999), pp. 3364-3372.

SUHR, S. Interactions between sulphates minerals and C3A in cement paste rheology”, **Proceedings Rheology of Fresh Cement and Concrete**, London, Inglaterra, 1991, p. 37-46.

TATTERSALL, G. H.; BANFILL, P. F.G. The rheology of fresh concrete. London: Pitman, 1983. 347p.

TOMITA, Y. Bifurcation behaviour of bilayered tubes subjected to uniform shrinkage under plane strain condition. **International Journal of Solids and Structures**. Volume 29, Issue 22, 1992, Pages 2723-2733.

TAFRAOUI, A., ESCADEILLAS, G., LEBAILLI, S., & VIDAL, T. Metakaolin in the formulation of UHPC. **Construction and Building Materials**, 2009, 23(2), 669-674.

TUTIKIAN, B. F.; ISAIA, G. C.; HELENE, P. Concreto de alto e ultra-alto desempenho. In: **Concreto: Ciência e Tecnologia. Capítulo 36**. São Paulo: IBRACON, 2011.

VANDERLEI, R. D. **Análise Experimental do Concreto de Pós Reativos: Dosagem e Propriedades Mecânicas**. São Carlos: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade de São Paulo, 2004. Tese (Doutorado em Engenharia de Estruturas).

VERAS, M. M. **INFLUÊNCIA DO TIPO DE ESPUMANTE NAS CARACTERÍSTICAS DE ESPUMA PRODUZIDAS NA FLOTAÇÃO**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, 2010.

VIKAN, HEDDA, JUSTNES, HARALD. Rheology of cementitious paste with silica fume or limestone, **Cement and Concrete Research**, Volume 37, Issue 11, November 2007, Pages 1512-1517.

WALLEVIK, O H and GJØRV, OE, in "Properties of fresh concrete", (Editor:Wierig, H J) (1990) 213-224.

WEISS, J., 1999, *Prediction of early-age shrinkage cracking in concrete*. Doctoral thesis, Evanston, Illinois, august.

WILLE, K., AE NAAMAN , GJP MONTESINOS. **Ultra-high performance concrete with compressive strength exceeding 150 MPa (22 ksi): a simpler way**. ACI Mater J, 108 (1) (2011).

WITTMANN, F.H.,1968, "Surface tension shrinkage and strength of hardened cement paste", **Materials and Structures**, v. 1, n. 6, pp.547-552.

YUDENFREUND M.; HANNA K, M.; SKALNY J.; ODLER I.; BRUNAUER S. Hardened Portland Cement Pastes of Low Porosity, V. Compressive Strength. **Cement and Concrete Research**, v 2, No. 6, 1972, pp 731-743.

ZANNI, H.; CHEYREZY, M.; MARET, V.; PHILIPPOT, S.; NIETO, P. Investigation of hidration and Pozzolaníc reaction in reactive powder

concrete (RPC) using nano Si NMR. **Cement and Concrete Research.** v. 26, n. 1, 93-100. May 1996.

ZENATI, A.; ARROUDJ, K.; LANEZ, M.; OUDJIT, M.,N. Influence of cementitious additions on rheological and mechanical properties of reactive powder concretes. **Physics Procedia**, v 2, Issue 3, November 2009, Pages 1255-**1261**.