

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CONSTRUÇÃO CIVIL

**CARACTERIZAÇÃO DA REOLOGIA NO ESTADO FRESCO DE PASTAS DE
CIMENTO PORTLAND FABRICADAS COM NANOTUBOS DE CARBONO
SINTETIZADOS DIRETAMENTE SOBRE O CLÍNQUER**

Autora: Paloma de Assis Soares

Orientador: Prof. Dr. José Márcio Fonseca Calixto

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Orlando Ladeira

Belo Horizonte

Fevereiro/2019

Paloma de Assis Soares

**CARACTERIZAÇÃO DA REOLOGIA NO ESTADO FRESCO DE PASTAS DE
CIMENTO PORTLAND FABRICADAS COM NANOTUBOS DE CARBONO
SINTETIZADOS DIRETAMENTE SOBRE O CLÍNQUER**

Dissertação apresentada a Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Construção Civil. Área de concentração: Materiais de Construção Civil. Linha de pesquisa: Materiais Cimentícios.

Orientador: Prof. Dr. José Márcio Fonseca Calixto

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Orlando Ladeira

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2019

S676c

Soares, Paloma de Assis.

Caracterização da reologia no estado fresco de pastas de cimento Portland fabricadas com nanotubos de carbono sintetizados diretamente sobre o clínquer [manuscrito] / Paloma de Assis Soares. - 2019. xxi, 176 f., enc.: il.

Orientador: José Márcio Fonseca Calixto.

Coorientador: Luiz Orlando Ladeira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos e apêndices: f. 145-176.

Bibliografia: f. 138-144.

1. Construção civil - Teses. 2. Materiais de construção - Teses. 3. Cimento portland - Teses. 4. Nanotubos de carbono - Teses. 5. Reômetros - Teses. I. Calixto, José Márcio Fonseca, 1957-. II. Ladeira, Luiz Orlando. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 691 (043)

Paloma de Assis Soares

CARACTERIZAÇÃO DA REOLOGIA NO ESTADO FRESCO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND FABRICADAS COM NANOTUBOS DE CARBONO SINTETIZADOS DIRETAMENTE SOBRE O CLÍNQUER

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Construção Civil e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Construção Civil do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Belo Horizonte, 26 de fevereiro de 2019.

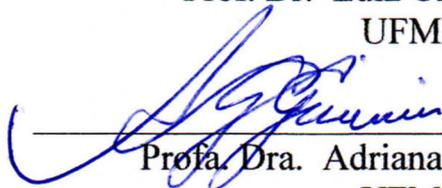
BANCA EXAMINADORA



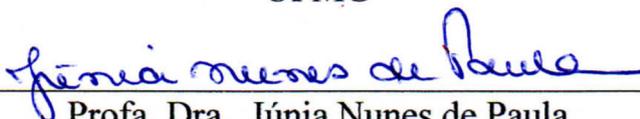
Prof. Dr. José Marcio Fonseca Calixto
Orientador
UFMG



Prof. Dr. Luiz Orlando Ladeira
UFMG



Profa. Dra. Adriana Guerra Gumieri
UFMG



Profa. Dra. Júnia Nunes de Paula
CEFET/MG

Ao Diogo e à Bárbara, aos meu Pais
Celina e Tarcísio, à Edwiges e
Antônio Marques (*sempre presente*).

AGRADECIMENTOS

Desde o início do mestrado, contei com a confiança e o apoio de várias pessoas e instituições. A realização deste trabalho só foi possível a partir das ideias, auxílio e companheirismo de muitos profissionais e amigos.

Agradeço à Deus, principal força que permitiu que tudo isso fosse realizado, energia maior que move o mundo, realiza desejos, abre as portas dos nossos caminhos, tudo pelo simples prazer de ver fluir a criação.

Ao meu marido Diogo, pelo grande apoio nos momentos difíceis, pelo companheirismo e compreensão, por lutar as minhas lutas ombro a ombro e principalmente pela parceria nas minhas ausências durante a realização deste trabalho.

Uma gratidão especial à Bárbara, por todos os momentos de carinho, ternura e aprendizado desde o seu nascimento. Pela oportunidade de experimentar a viagem mais longa, mais difícil e mais sobrenatural que já vivi: a maternidade.

Ao meu orientador, Prof. PhD. José Márcio Fonseca Calixto, por toda confiança depositada em mim. Pelo constante incentivo, sempre indicando a direção nos momentos de maior dificuldade, interlocutor interessado em participar de minhas inquietações.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Luiz Orlando Ladeira, pelo apoio, sabedoria, pela capacidade de criar possibilidades e sobretudo pelo entusiasmo de compartilhar ideias.

À Adelina por me apresentar ao mundo “nano” e por me tornar entusiasta à pesquisa.

À Prof^a. Dr^a. Júnia Nunes de Paula e à Prof^a. Dr^a. Adriana Guerra Gumieri pela participação na banca e pelas sugestões propostas.

À Marina, Mariana, Stela, Lorena, Maíra e Quequel, pela sinceridade de uma amizade onde vimos que a distância não é suficiente para separar verdadeiros amigos e por terem me mostrado que não sou a única com uma visão incomum da realidade.

Ao Tarcizo, pelo grande apoio, troca de ideias e ajuda em todos os momentos.

À Raíssa, que esteve presente nos momentos iniciais desta caminhada, agradeço pelo convívio, pelo exemplo de fé e pela sinceridade nas palavras sempre.

Aos meus pais, eternos professores que mesmo longe estão sempre imersos em todos os momentos. Obrigada pelo incentivo e por toda a dedicação dados durante a minha vida, permitindo o traçado de um caminho digno e correto do qual muito me orgulho.

Grande parte do mérito pela qualidade deste trabalho, com certeza, deve-se não apenas à infra-estrutura disponível no CTNano (Centro de Tecnologia em Nanomateriais da UFMG), mas sobretudo às pessoas que trabalham nele. Assim, agradeço à toda equipe da frente de cimento que estão ou já estiveram no CTNano: Léo, Lucas, Tarcizo, Raquel, Ana Elisa, Paulo Henrique, Marcos, Danilo, e Vinícius. Só quem esteve ou convive com esta equipe, sabe como o ambiente é colaborativo, leve e descontraído. Em especial, agradeço à Eliana e ao Guilherme. Sem eles, o desenvolvimento e realização dos ensaios não seria possível. Grata principalmente por proporcionarem um ambiente acolhedor e humano e pelo elo de amizade formado.

Aos amigos do CTNano: Lucão, Leonardo, Renata, Carla, Tati, Leice, Pedro, Tiago, Sérgio e Jesus pelos agradáveis e divertidos momentos vividos neste último ano, pelo encorajamento, crescimento pessoal e profissional.

Ao Professor Rafael Pileggi, ao Cesar Romano e Marcel da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pela troca de experiências sobre reologia.

Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas excelentes imagens utilizadas neste trabalho.

À InterCemet por disponibilizar os materiais utilizados nesta pesquisa, pelo auxílio na realização de ensaios e apoio financeiro, em especial ao Seiiti Suzuki.

À Petrobras pelo incentivo à pesquisa aplicada, em especial ao Engenheiro Alexandre Kasama.

Ao BNDES, Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, pelo apoio financeiro.

À FUNDEP pelo apoio financeiro.

Por fim, agradeço a cada uma das pessoas que não foram aqui citadas, mas que estiveram presentes nos vários momentos dessa minha caminhada, pois foram vocês que me impulsionaram, me fortaleceram e me permitiram crescer sonhando com uma humanidade melhor. Para mim, vocês são joias únicas.

RESUMO

A busca por estruturas que apresentam durabilidade e comportamento mecânico cada vez superiores tem sido alvo de pesquisas no meio técnico científico da construção civil. Neste contexto, as aplicações de nanomateriais em materiais cimentícios tradicionais têm atraído muitas atenções nos últimos anos, principalmente porque algumas propriedades destes materiais foram melhoradas pela aplicação de concentrações adequadas de nanotubos de carbono (NTC) e nanofibras de carbono (NFC). O entendimento de como a incorporação destes nanomateriais altera as propriedades das pastas cimentícias tem importantes implicações científicas quanto à resistência mecânica e à durabilidade, sobretudo devido aos impactos nas propriedades reológicas da pasta, tanto após a mistura quanto em decorrência de sua hidratação. No entanto, foi relatado na literatura que as propriedades reológicas dos compósitos cimentícios nanoestruturados tiveram a trabalhabilidade alterada. Assim, neste trabalho foram avaliadas as propriedades reológicas de pastas de cimento no estado fresco, fabricadas com NTC/NFC sintetizados diretamente sobre o clínquer, por meio do *mini-slump* de Kantro e reometria rotacional de fluxo. Os testes reológicos foram realizados, aos 30, 60 e 90 *min* após a mistura, em pastas produzidas com cimentos Portland CPIII-40 RS, CPV-ARI e Classe G. Os teores de NTC/NFC adotados foram de 0,15% e 0,30% com rendimentos de 10,5% e 25,0%, sem aditivos. Os dados reológicos foram ajustados pelos modelos matemáticos de Bingham e Bingham modificado. Para relações água/cimento superiores a 0,4, os resultados não mostraram alteração no comportamento reológico das pastas contendo NTC, independentemente do tipo de cimento bem como do teor de NTC. Os resultados revelaram também uma boa correlação do comportamento reológico no estado fresco da pasta de cimento nanoestruturada ao longo do tempo.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, pastas de cimento, comportamento reológico, mini-slump, reômetro.

ABSTRACT

The search for concrete structures with high performance in terms of mechanical strength and durability has been the target of extensive research of the construction industry. In this context, the use of nanomaterials in traditional cementitious composites has attracted more attention in recent years, mainly because of some properties of these materials can be enhanced with the appropriate concentration and dispersion of carbon nanotubes (CNT) and carbon nanofibers (CNF). Understanding how the incorporation of these nanomaterials can modify the properties of cementitious pastes has important implications, since their impact on rheological properties, either right after mixing and during the initial time of hydration can affect mechanical strength and durability. However, it has been reported in the literature that the rheological properties of nanostructured cementitious composites have changed their workability. In this scenario, the aim of this investigation was to evaluate the rheological behavior of fresh pastes produced with different types of Portland cement manufactured with CNT/CNF synthesized directly on clinker. The mini-slump of Kantro and rotational flow rheometry were applied in this evaluation. Rheological tests were performed 30, 60 and 90 min after mixing in pastes produced with Portland cements CPIII-40 RS, CPV-ARI and Class G. The CNT/CNF content was 0.15% and 0.30% with respect to cement content. No chemical admixtures were used to disperse the NTC. The water/cement ratio varied between 0.4 and 0.5. The rheological behavior was adjusted to Bingham and modified Bingham mathematical models. For a water/cement ratios greater than 0.4, the results indicated no changes in rheological behavior of pastes containing CNT, regardless of the cement type and CNT content. The results also reveal a good correlation of fresh nanostructured cement paste rheological behavior in over time.

Keywords: Carbon nanotubes, carbon nanofibers, cement pastes, rheological behavior, mini-slump, rheometer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Estrutura do Nanotubo de carbono: (a) Folha de grafeno. (b) Nanotubo de Carbono de parede simples – NTCPS. (C) Nanotubo de Carbono de parede múltipla – NTCPM.	7
Figura 3.2 – Possíveis direções do desenvolvimento de um nanotubo de carbono, a partir de uma folha de grafeno.	9
Figura 3.3 – Possíveis estruturas de nanotubos de carbono formadas a partir de uma folha de grafeno.	9
Figura 3.4 – Estrutura ao longo do eixo dos NTCPM: (a) NTCPM com 5 camadas. (b) NTCPM com 2 camadas. (c) NTCPM com 7 camadas.....	10
Figura 3.5 – Comparação esquemática entre a estrutura das NFC e NTC.....	10
Figura 3.6 – Diagrama esquemático de uma configuração simples para o processo CVD.	13
Figura 3.7 - Reator rotativo utilizado por Souza (2015).....	16
Figura 3.8 - Fotos ilustrativas da produção do cimento Portland: (a) Forno rotativo; (b) Clínquer; (c) Moinho de Bolas.	17
Figura 3.9 – Representação esquemática do desenvolvimento da microestrutura da pasta de cimento durante a hidratação.	19
Figura 3.10 – Hidratação do cimento Portland: dos 5 minutos iniciais até 600 dias.	20
Figura 3.11 – Comportamento reológico de fluidos independentes do tempo.	24
Figura 3.12 - Comportamento reológico de um fluido de Bingham: (a) curva de fluxo; (b) viscosidade.	29
Figura 3.13 – Relação de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento da pasta cimentícia.	30
Figura 3.14 – Mini slump de Kantro – Medidas em polegadas (1 polegada = 25,4 mm): (a) vista geral do molde; (b) vista do topo; (c) vista lateral.....	32
Figura 3.15 - Reômetro rotacional marca <i>RHEOTEST Medingen GmbH</i> : (a) Detalhes do equipamento – (I) <i>spindle</i> e (II) porta amostra. (b) Equipamento montado.	35
Figura 4.1 – Reator rotativo utilizado para sintetizar o clínquer nanoestruturado.	40
Figura 4.2 - Misturador de palhetas Chandler Engineering™	45

Figura 4.3 - Consistômetro atmosférico utilizado para homogeneização das pastas.	49
Figura 4.4 - Ensaio <i>Mini-Slump</i> de Kantro: (a) molde, mesa de medição e haste metálica. (b) execução do ensaio. (c) espalhamento da pasta após remoção do molde.	52
Figura 4.5 - Esquema do sistema de medição de cilindros Rheotest RN 4.1	53
Figura 4.6 – Metodologia adotada para o ensaio de fluxo no reômetro para as pastas de cimento Portland CPIII-40 RS e CPV-ARI.....	55
Figura 4.7 - Metodologia adotada para o ensaio de fluxo no reômetro para as pastas de cimento Portland Classe G.....	56
Figura 5.1 – Análise termogravimétrica do lote CNPP1-0116.....	63
Figura 5.2 - Análise termogravimétrica do lote CNT00117.	64
Figura 5.3 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do clínquer nanoestruturado: (a) imagem do clínquer lote CNPP1-0116 ampliada 65.000X. (b) imagem do clínquer lote CNT00117 ampliada 80.000X.....	65
Figura 5.4 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do clínquer nanoestruturado: (a) imagem do clínquer lote CNPP1-0116, escala 100 nm. (b) imagem do clínquer lote CNT00117, escala 200 nm.	66
Figura 5.5 - Comportamento reológico ao longo do tempo das pastas produzidas com cimento CPIII-40 RS e relação a/c de 0,4 e 0,5.	71
Figura 5.6 - Curvas descendentes de fluxo representativas no tempo de 30 <i>min</i> .74	
Figura 5.7 - Curvas descendentes de fluxo representativas no tempo de 60 <i>min</i> .75	
Figura 5.8 - Curvas descendentes de fluxo representativas no tempo de 90 <i>min</i> .75	
Figura 5.9 - Limite de escoamento ajustado ao modelo de Bingham nos tempos de 30 <i>min</i> , 60 <i>min</i> e 90 <i>min</i>	78
Figura 5.10 - Limite de Escoamento ajustado ao modelo de Bingham modificado nos tempos de 30 <i>min</i> , 60 <i>min</i> e 90 <i>min</i>	79
Figura 5.11 - Viscosidade plástica ajustada ao modelo de Bingham nos tempos de 30 <i>min</i> , 60 <i>min</i> e 90 <i>min</i>	83
Figura 5.12 - Viscosidade plástica ajustada ao modelo de Bingham modificado nos tempos de 30 <i>min</i> , 60 <i>min</i> e 90 <i>min</i>	84
Figura 5.13 – Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta referência, a/c 0,4 e tempo de 30 <i>min</i>	87

Figura 5.14 – Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.30NTC10.5, a/c 0,4 e tempo de 30 <i>min.</i>	87
Figura 5.15 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.15NTC10.5, a/c 0,4 e tempo de 30 <i>min.</i>	88
Figura 5.16 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.30NTC25.0, a/c 0,4 e tempo de 30 <i>min.</i>	88
Figura 5.17 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta referência, a/c 0,5 e tempo de 30 <i>min.</i>	89
Figura 5.18 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.30NTC10.5, a/c 0,5 e tempo de 30 <i>min.</i>	89
Figura 5.19 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.15NTC10.5, a/c 0,5 e tempo de 30 <i>min.</i>	90
Figura 5.20 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.30NTC25.0, a/c 0,5 e tempo de 30 <i>min.</i>	90
Figura 5.21 - Comportamento reológico ao longo do tempo das pastas produzidas com cimento CPV ARI e relação a/c de 0,4 e 0,5.	95
Figura 5.22 - Curvas descendentes de fluxo representativas no tempo de 30 <i>min.</i>	98
Figura 5.23 - Curvas descendentes de fluxo representativas no tempo de 60 <i>min.</i>	99
Figura 5.24 - Curvas descendentes de fluxo representativas no tempo de 90 <i>min.</i>	99
Figura 5.25 - Limite de escoamento ajustado ao modelo de Bingham nos tempos de 30 <i>min.</i> , 60 <i>min.</i> e 90 <i>min.</i>	102
Figura 5.26 - Limite de escoamento ajustado ao modelo de Bingham modificado nos tempos de 30 <i>min.</i> , 60 <i>min.</i> e 90 <i>min.</i>	103
Figura 5.27 - Viscosidade plástica ajustada ao modelo de Bingham nos tempos de 30 <i>min.</i> , 60 <i>min.</i> e 90 <i>min.</i>	108
Figura 5.28 - Viscosidade plástica ajustada ao modelo de Bingham modificado nos tempos de 30 <i>min.</i> , 60 <i>min.</i> e 90 <i>min.</i>	109
Figura 5.29 – Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta referência, a/c 0,4, tempo de 30 <i>min.</i>	112

Figura 5.30 – Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.30NTC10.5, a/c 0,4, tempo de 30 <i>min.</i>	113
Figura 5.31 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.15NTC10.5, a/c 0,4, tempo de 30 <i>min.</i>	113
Figura 5.32 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.30NTC25.0, a/c 0,4, tempo de 30 <i>min.</i>	114
Figura 5.33 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta referência, a/c 0,5, tempo de 30 <i>min.</i>	114
Figura 5.34 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.30NTC10.5, a/c 0,5, tempo de 30 <i>min.</i>	115
Figura 5.35 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.15NTC10.5, a/c 0,5, tempo de 30 <i>min.</i>	115
Figura 5.36 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.30NTC25.0, a/c 0,5, tempo de 30 <i>min.</i>	116
Figura 5.37 - Comportamento reológico ao longo do tempo das pastas produzidas com cimento Classe G e relação a/c de 0,44.....	120
Figura 5.38 - Curvas descendentes de fluxo representativas para as pastas no tempo de 30 <i>min.</i>	123
Figura 5.39 – Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta referência e tempo de 30 <i>min.</i>	126
Figura 5.40 – Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.30NTC10.5 e tempo de 30 <i>min.</i>	127
Figura 5.41 – Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.15NTC10.5 e tempo de 30 <i>min.</i>	127
Figura 5.42 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.30NTC25.0 e tempo de 30 <i>min.</i>	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Trabalhos realizados com a incorporação de NTC pelo método <i>in situ</i>	22
Tabela 4.1 - Materiais a serem utilizados no estudo.	38
Tabela 4.2 – Nomenclatura adotada para as pastas, quantidade de amostras e ensaios realizados.	44
Tabela 4.3 – Formulação das pastas cimentícias CPIII-40 RS, CPV-ARI e Classe G	47
Tabela 4.4 – Especificações técnicas do reômetro <i>RHEOTEST RN®</i> 4.1.....	53
Tabela 5.1 - Características físicas e químicas do cimento CPIII-40 RS	59
Tabela 5.2 - Características físicas e químicas do cimento CPV-ARI.....	60
Tabela 5.3 - Características físicas e químicas do cimento Portland Classe G	62
Tabela 5.4 – Resultados das pastas de cimento Portland CPIII-40 RS com relação a/c iguais a 0,4 e 0,5.	69
Tabela 5.5 – Dados estatísticos do LE ajustados ao modelo de Bingham das pastas produzidas com cimento Portland CPIII-40 RS e fator a/c igual a 0,4 e 0,5.....	76
Tabela 5.6 – Dados estatísticos do LE ajustados ao modelo de Bingham modificado das pastas produzidas com cimento Portland CPIII-40 RS e fator a/c igual a 0,4 e 0,5.	77
Tabela 5.7 – Dados estatísticos da VP ajustados ao modelo de Bingham das pastas produzidas com cimento Portland CPIII-40 RS e fator a/c igual a 0,4 e 0,5.....	81
Tabela 5.8 – Dados estatísticos da VP ajustados ao modelo de Bingham modificado das pastas produzidas com cimento Portland CPIII-40 RS e fator a/c igual a 0,4 e 0,5.	82
Tabela 5.9 – Resultados das pastas de cimento Portland CPV-ARI com fator a/c igual a 0,4 e 0,5.....	94
5.10 – Resultados do comportamento reológico medidos pelo mini-slump, em pastas nanoestruturadas.....	97
Tabela 5.11 – Dados estatísticos do LE ajustados ao modelo de Bingham das pastas produzidas com cimento Portland CPV-ARI e fator a/c igual a 0,4 e 0,5.	100
Tabela 5.12 – Dados estatísticos do LE ajustados ao modelo de Bingham modificado das pastas produzidas com cimento Portland CP V ARI e fator a/c igual a 0,4 e 0,5.	101

Tabela 5.13 – Dados estatísticos da VP ajustados ao modelo de Bingham das pastas produzidas com cimento Portland CPV-ARI e fator a/c igual a 0,4 e 0,5.	106
Tabela 5.14 – Dados estatísticos da VP ajustados ao modelo de Bingham modificado das pastas produzidas com cimento Portland CP V ARI e fator a/c igual a 0,4 e 0,5.	107
5.15 – Resultados do comportamento reológico medidos por reometria rotacional, em pastas nanoestruturadas.	111
Tabela 5.16 - Resultados das pastas de cimento Portland Classe G com fator a/c igual a 0,44.	119
Tabela 5.17 – Dados estatísticos do limite de escoamento (LE) e viscosidade plástica (VP) ajustados aos modelos de Bingham e Bingham modificado das pastas produzidas com cimento Portland Classe G.	124
5.18 – Resultados do comportamento reológico medidos por reometria rotacional, em pastas nanoestruturadas.	125
Tabela 5.17 – Resultados de Gel Inicial e Gel Final para as pastas de cimento Classe G.	129

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a/c – Água/cimento
ASE – Área Superficial Específica
CVD – *Chemical Vapour Deposition*
DTG – Derivada da termogravimetria
FC – Fibra de carbono
GPa – Giga Pascal
HB – Herschel-Bulkley
LE – Limite de escoamento
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MET – Microscopia eletrônica de transmissão
NTC – Nanotubo de carbono
NFC – Nanofibra de carbono
NTCPS – Nanotubo de carbono de parede simples
NTCPM – Nanotubo de carbono de paredes múltiplas
OPC - Ordinary Portland cement
Pa – Pascal
PF – Perda ao fogo
R² - Coeficiente de correlação
RI – Resíduo Insolúvel
RM – Raio médio
rpm – Rotações por minuto
TG – Termogravimetria
TGA - Análise Termogravimétrica
VP – Viscosidade Plástica
COOH – Grupo Carboxila
C₃A – Aluminato tricálcio (notação química do cimento)
C₄AF – Ferro-aluminato tetracálcio (notação química do cimento)
C₃S – Silicato tricálcio (notação química do cimento)
C₂S – Silicato dicálcio (notação química do cimento)
Co – Cobalto
Fe₃C – Cementita
Fe – Ferro

SO_3 – Trióxido de enxofre (S – notação química do cimento)

MgO - Óxido de magnésio

$CaCO_3$ – Carbonato de cálcio

SiO_2 – Dióxido de silício (também conhecido como sílica)

Al_2O_3 – Óxido de alumínio (também conhecido como alumina)

Fe_2O_3 – Óxido de ferro (III) ou óxido férrico (também conhecido como hematita)

CaO – Óxido de cálcio (também conhecido como cal)

Na_2O – Óxido de sódio

K_2O – Óxido de potássio

TiO_2 – Dióxido de titânio

LISTA DE SÍMBOLOS

Å – Angstron

K – Constante

μ – Micro

μm – Micrômetro

nm – Nanômetro

mm - Milímetro

Ni – Niquel

Pa –Pascal

η – Letra grega Eta – viscosidade

Ω - Letra grega Ômega – velocidade de rotação viscosímetro

θ – Letra grega Teta – ângulo quiral e ângulo do viscosímetro

π - Letra grega Pi – ligações entre orbitais

τ – Letra grega Tau – tensão de cisalhamento

γ – Letra grega Gama – deformação do fluido

$\dot{\gamma}$ – Letra grega Gama – taxa de cisalhamento

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xvi
LISTA DE SÍMBOLOS	xviii
SUMÁRIO	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 JUSTIFICATIVA	4
2.1 Objetivos	5
2.1.1 Objetivo Geral	5
2.1.2 Objetivos Específicos	6
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 Nanotubo de Carbono	7
3.1.1 Propriedades	11
3.1.2 Síntese in Situ	12
3.2 Nanotubos e nanofibras de carbono incorporados ao cimento Portland	16
3.3 Reologia	23
3.3.1 Propriedades Reológicas	26
3.3.2 Mini-Slump de Kantro	31
3.3.3 Reômetro	33
3.3.4 Reologia de pastas de cimento contendo nanomateriais de carbono	35
4 PROGRAMA EXPERIMENTAL	38
4.1 Materiais	38
4.2 Caracterização dos Materiais	41

4.2.1	Cimento Portland	41
4.2.2	Clínquer nanoestruturado	41
4.3	Pastas de Cimento	43
4.3.1	Preparo das pastas	45
4.3.2	Homogeneização das pastas	48
4.4	Determinação do Comportamento Reológico.....	50
4.4.1	Mini-Slump de Kantro.....	51
4.4.2	Reômetro	52
4.5	Tratamento Estatístico.....	58
5	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	59
5.1	Caracterização física e química do cimento	59
5.2	Caracterização do clínquer nanoestruturado.....	62
5.3	Resultados do comportamento reológico	67
5.3.1	Cimento CIII-40 RS.....	68
5.3.1.1	Mini-Slump de Kantro	68
5.3.1.2	Reometria Rotacional de Fluxo.....	73
5.3.1.3	Comparativo entre os métodos	91
5.3.2	Cimento CPV-ARI	94
5.3.2.1	Mini-Slump de Kantro	94
5.3.2.2	Reometria rotacional de fluxo	98
5.3.2.3	Comparativo entre os métodos	117
5.3.3	Cimento Classe G	118
5.3.3.1	Mini-Slump de Kantro	118
5.3.3.2	Reometria rotacional de fluxo	122
5.3.3.3	Comparativo entre os métodos	130
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO ESTUDO.	131
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	138

8	APÊNDICE	145
	<i>APÊNDICE A – DADOS MINI-SLUMP DE KANTRO</i>	<i>145</i>
	<i>APÊNDICE B – TESTE T-STUDENT MINI-SLUMP DE KANTRO</i>	<i>147</i>
	<i>APÊNDICE C – CURVAS DE FLUXO: CPIII-40 RS</i>	<i>163</i>
	<i>APÊNDICE D – CURVAS DE FLUXO: CPV-ARI</i>	<i>167</i>
	<i>APÊNDICE E – CURVAS DE FLUXO: CLASSE G</i>	<i>171</i>
9	ANEXO	173
	<i>ANEXO I – CARACTERIZAÇÃO CLÍNQUER PURO</i>	<i>173</i>

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia pode ser entendida como o estudo, a aplicação, a síntese e a manipulação de materiais funcionais e dispositivos, obtidos através do controle da matéria em escala nano, fração correspondente a bilionésima parte do metro (SANTRA *et al.*, 2012). Segundo Makar e Beaudoin (2003), a pesquisa sobre nanotubos de carbono (NTC) aplicada à construção civil tem enorme importância devido as suas propriedades únicas e seu potencial para se tornar um material de reforço ideal.

Os primeiros relatos sobre os NTC ocorreram em meados de 1950 na Rússia, porém só após a pesquisa feita por de Sumio Iijima na década de 90 o número de pesquisas sobre esses materiais aumentou (NOCHAIYA e CHAIPANICH, 2011; RASHAD, 2017).

As obras contemporâneas são marcadas por estruturas cada vez mais arrojadas e esbeltas, sendo um dos desafios atuais no meio técnico científico a busca por estruturas que apresentam durabilidade e comportamento mecânico cada vez superiores (CASTRO; LIBORIO; PANDOLFELLI, 2009). De acordo com Konsta-Gdoutos *et al.* (2010a), Ferro *et al.* (2011), Nochaiya e Chaipanich (2011) e Wang *et al.* (2017), a engenharia estrutural é parcialmente ou completamente construída por materiais à base de cimento Portland e suas principais vantagens são: 1) a disponibilidade de matéria prima em diversos lugares, capaz de atender à demanda mundial; 2) o baixo custo produtivo; 3) a boa trabalhabilidade em condições normais de temperaturas e pressão; 4) bom desempenho mecânico estrutural, dentre outras propriedades.

Os pesquisadores Konsta-Gdoutos *et al.* (2010a), Konsta-Gdoutos *et al.* (2010b) e Sun *et al.* (2013), caracterizaram os materiais cimentícios, de acordo com o comportamento mecânico macroscópico, como materiais rígidos e frágeis (quebradiços) que possuem baixa capacidade de deformação e baixa resistência quando submetidos à tração. A ação corretiva para tais deficiências foi incorporar fibras, barras de aço ou microfibras, que permitiram melhorias significativas nas propriedades mecânicas das matrizes cimentícias. Esses benefícios ficaram

limitados apenas na escala milimétrica proporcionado pelo retardo da formação e da expansão das microfissuras internas e não na supressão do surgimento das mesmas.

Neste contexto, a incorporação de NTC no cimento é uma estratégia promissora pelo seu potencial como reforço para a formação de nanocompósitos, mas sobretudo, pela possibilidade de atuar nas deficiências supracitadas, de expandir os benefícios para a escala nano e de aprimorar as propriedades emergentes das matrizes cimentícias (KONSTA-GDOUTOS *et al.*, 2010a; MAKAR e CHAN, 2009; MAKAR *et al.*, 2005; SANTRA *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2017). Entretanto, SANTRA *et al.* (2012), Collins *et al.* (2012) e Jiang *et al.* (2018), observaram alterações significativas na trabalhabilidade e na consistência das pastas cimentícias nanoestruturadas por meio de mistura física.

Trabalhabilidade, segundo Kantro (1980), é um termo que se refere às propriedades do concreto em seu estado fresco ou seja, antes de seu endurecimento, que por sua vez são bem importantes na engenharia civil. Em primeiro lugar, de acordo com Tattersall (1991), porque as propriedades dos materiais acabados (vigas, lajes, pilares, fundações, argamassas, etc.) são afetadas pelas propriedades em seu estágio anterior e pelos processos aplicados a eles (bombeamento, espalhamento, moldagem, compactação, injeção, extrusão, *spray*, etc.). Em segundo, deve-se ao fato de que grande parte do processamento dos materiais cimentícios é realizada *in loco* (TATTERSALL, 1991).

Assim, as propriedades reológicas da pasta de cimento Portland são alteradas pela interferência na trabalhabilidade, influenciando na fluidez da pasta cimentícia e acarretando maior incidência de defeitos sobre a microestrutura (TATTERSALL, 1991).

Atualmente os ensaios utilizados para medir o perfil reológico variam entre métodos simples, como por exemplo o *mini-slump*, e métodos sofisticados como os que utilizam o reômetro. Raucci *et al.* (2018) afirmam que a medição do perfil reológico de pastas de cimento, argamassas e concretos através da reometria rotacional é mais apropriada. Este método é mais completo, pois possibilita avaliar o

comportamento da matriz cimentícia sob diferentes tipos de tensões a que elas podem ser submetidas. O equipamento também permite aplicar várias taxas de cisalhamento gerando perfis básicos e característicos de cada mistura (Newtoniano, pseudoplástico, dilatante, Bingham etc.). Entretanto, os reômetros são caros e é primordial o treinamento adequado para a sua operação e análise dos resultados (TAN *et al.*, 2017).

Já o teste de *mini-slump* desenvolvido por Kantro (1980), corresponde ao teste de abatimento de tronco de cone (*Slump test* - ASTM C1611, (2009)). Este teste surgiu da necessidade de um método rápido e simples para comparar os efeitos reológicos das diversas formulações de pasta cimentícias pois os reômetros, do ponto de vista prático, não são apropriados para medição reológica em campo. Embora seja considerado um teste de monoponto relacionado à uma única taxa de cisalhamento, esse teste é relevante, na ausência de testes mais completos, e seus resultados podem ser associados quantitativamente aos parâmetros reológicos: o diâmetro de propagação do *mini-slump* por exemplo, está relacionado com a tensão de escoamento, que por sua vez pode ser obtida por uma modelagem teórica e numérica (BOUVET *et al.*, 2010; TAN *et al.*, 2017; RAUCCI *et al.*, 2018).

2 JUSTIFICATIVA

Inicialmente os resultados sobre a incorporação de NTC na matriz cimentícia, reportados na literatura pelo método de mistura física foram decepcionantes mostrando pouca ou nenhuma melhora nas propriedades dos compósitos. Os principais fatores enfatizados repetidamente nos estudos que contribuíram para estes resultados incluem: a ineficiente dispersão dos NTC no cimento e a ligação entre o reforço e a matriz (SOBOLKINA *et al.*, 2012; FERRO *et al.*, 2011; KIM *et al.*, 2014).

As razões para tais resultados devem-se ao tamanho extremamente pequeno com grande área superficial específica dos NTC, às forças de *Van Der Waals* que favorecem a forte aglomeração impedindo a distribuição uniforme dos NTC e às propriedades hidrofóbicas destes que em presença de água tendem a formar grânulos agindo como defeitos localizados prejudicando, conseqüentemente, a resistência do compósito (SOBOLKINA *et al.*, 2012; KIM; *et al.*, 2014; ROCHA e LUDVIG, 2017; JIANG *et al.*, 2018).

Embora os NTC sejam considerados um dos materiais de reforço mais promissores para a próxima geração de nanocompósitos de alto desempenho, eles enfrentam vários desafios que precisam ser superados para serem amplamente utilizados em aplicações de larga escala. Alinhados a esta questão Makar *et al.* (2005), Esawi e Farag (2007), Santra *et al.* (2012), Collins *et al.* (2012), Konsta-Gdoutos *et al.* (2010a), Rashad (2017) e Jiang *et al.* (2018) denotaram que os principais desafios são: 1) produção em quantidades maiores a um custo menor; 2) necessidade de técnicas aprimoradas para obter NTC mais longos; 3) dispersão uniforme na matriz cimentícia evitando assim alterações no comportamento reológico (redução da trabalhabilidade) e em outras propriedades.

Recentemente os pesquisadores Ludvig *et al.* (2010), Ludvig (2012), Paula (2014) e Souza (2015) trabalharam com a adição de NTC/NFC crescidos diretamente sobre o clínquer de cimento Portland (*in situ*) em materiais cimentícios. Os resultados destas análises demonstraram uma redução dos problemas causados pela má dispersão. Paula (2014) e Souza (2015) relataram que as pastas

nanoestruturadas não tiveram alterações significativas nos parâmetros reológicos. Ademais, o crescimento *in situ* de NTC/NFC pode ser o caminho para a viabilização do desenvolvimento destes materiais em escala industrial tanto na produção e síntese, quanto na aplicação a baixo custo.

Banfill (2003), Castro (2007), Castro *et al.* (2009), Betioli *et al.* (2009), Castro *et al.* (2011) e Jiang *et al.* (2018) enfatizam a importância da caracterização reológica dos materiais cimentícios, segundo os autores conhecimento prévio do seu comportamento pode evitar problemas durante a aplicação do concreto em obras e estimar algumas características: energia de mistura; capacidade de bombeamento; velocidade de escoamento sob efeito da gravidade e escoamento sob efeito da gravidade combinado com a vibração; intervalo de tempo de lançamento de concreto entre outras.

Em outras palavras, o aumento da eficiência do uso de materiais cimentícios, tanto comuns quanto nanoestruturados, demanda um rigoroso, preciso e aprofundado domínio do seu comportamento reológico.

Uma vez que, alterações reológicas significativas nas pastas de cimento nanoestruturadas podem limitar a utilização dos nanomateriais como material de reforço, é necessário ter a certeza de que a adição dos NTC/NFC crescidos pelo método *in situ* não muda significativamente as propriedades reológicas das pastas.

2.1 Objetivos

2.1.1 Objetivo Geral

É objeto desse estudo avaliar a influência dos nanotubos de carbono (NTC) e nanofibras de carbono (NFC) crescidos diretamente sobre o clínquer de cimento Portland (síntese *in situ*) no comportamento reológico das pastas de cimento.

2.1.2 Objetivos Específicos

- a) Caracterizar os cimentos Portland CPIII-40 RS, CPV-ARI (nanoestruturados) e Classe G por meio de ensaios físicos e químicos bem como por fluorescência de raios X;
- b) Caracterizar o clínquer nanoestruturado, obter rendimento de NTC/NFC em massa de clínquer, através de análise termogravimétrica (TG). Identificar a morfologia dos NTC/NFC pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MEV e MET)
- c) Avaliar alterações na trabalhabilidade e fluidez das pastas produzidas com esses cimentos na presença de nanotubos e nanofibras de carbono NTC/NFC;
- d) Caracterizar a natureza reológica das pastas convencionais e nanoestruturadas por meio dos ensaios de *mini-slump* e reometria rotacional de fluxo;
- e) Comparar o comportamento reológico das pastas de cimentos convencionais e nanoestruturado pelos modelos de Bingham e Bingham Modificado;
- f) Avaliar o enrijecimento das pastas de cimento Portland convencionais e nanoestruturadas ao longo do tempo;
- g) Associar a evolução dos parâmetros reológicos ao longo do tempo com o enrijecimento das pastas convencionais e nanoestruturadas;
- h) Analisar a influência dos teores e rendimentos de NTC/NFC incorporados às pastas produzidas com os cimentos Portland CPIII-40 RS, CPV-ARI e Classe G.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Nanotubo de Carbono

Segundo Rashad (2017) os primeiros relatos sobre nanotubos de carbono (NTC) foram ignorados na Rússia em 1952. Embora tenham sido sintetizados, estudados e relatados por vários pesquisadores até 1989 (KUMAR e ANDO, 2010), somente a análise detalhada relatada pelo pesquisador Sumio Iijima em 1991 (IJIMA, 1991), no laboratório *NEC Corporation* no Japão, foi considerada como o “relatório de descoberta”.

Existem duas categorias de NTC na literatura: (i) nanotubos de carbono de paredes múltiplas – NTCPM (do inglês *Multi-wall Carbon Nanotubes – MWCNT*), descobertos por Iijima (1991), constituídos por várias folhas de grafeno que foram enroladas em uma estrutura cilíndrica em forma de tubo e (ii) nanotubos de carbono de parede simples – NTCPS (do inglês *Single-Wall Carbon Nanotubes – SWCNT*), descobertos simultaneamente por Iijima; Ichihashi (1993) e Bethune *et al.*, (1993), constituídos por uma única folha de grafeno enrolada,. A Figura 3.1 ilustra os dois tipos de NTC supracitados.

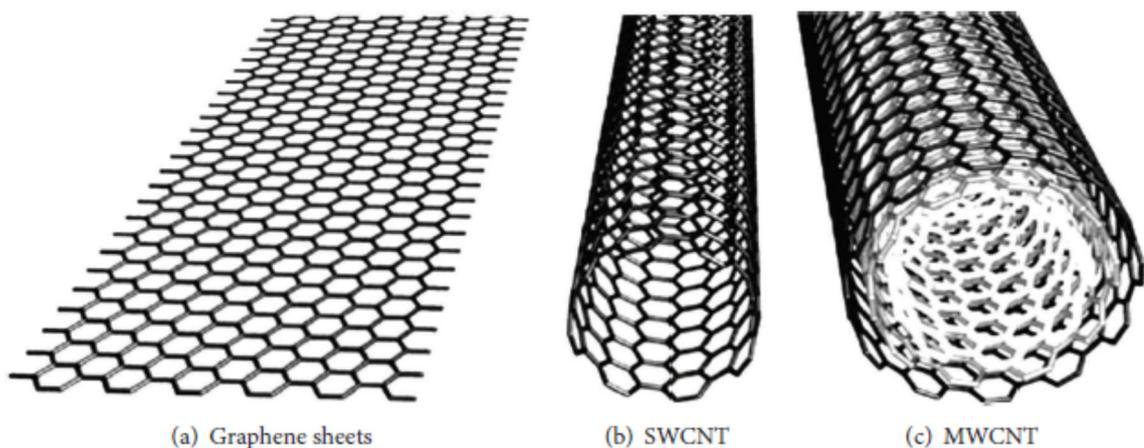


Figura 3.1 - Estrutura do Nanotubo de carbono: (a) Folha de grafeno. (b) Nanotubo de Carbono de parede simples – NTCPS. (c) Nanotubo de Carbono de parede múltipla – NTCPM.

Fonte: KANG *et al.* (2015).

Formados a partir de folhas de grafeno, os NTC são uma forma de carbono elementar, materiais alótropos do carbono como o grafite e o diamante, possuindo suas estruturas e propriedades diferenciadas devido à hibridização (sp , sp^2 ou sp^3) e ao tipo de ligação que os átomos de carbono assumem (IIJIMA, 1991; RAO *et al.*, 2001; MAKAR e BEAUDOIN, 2003; NOCHAIYA e CHAIPANICH, 2011; FERRO *et al.*, 2011). Segundo Santra *et al.* (2012), os NTC podem ser facilmente visualizados como tubos contínuos sem costuras e unidimensionais de grafeno, onde os átomos de carbono estão na forma híbrida sp^2 , distribuídos em um padrão hexagonal (favo de mel) um em relação ao outro e conectados através de ligações π entre os orbitais moleculares eletronicamente deslocalizados.

Os NTC podem ser produzidos com diferentes tipos de quiralidade e suas propriedades dependem do arranjo atômico (como a folha de grafeno é enrolada), do diâmetro e comprimento dos tubos e da morfologia ou nanoestrutura. A Figura 3.2 ilustra as direções possíveis através quais uma folha de grafeno é enrolada para formar os NTC, que por sua vez são definidos por um ângulo quiral θ e um vetor quiral C_h (orientação dos hexágonos formados pelos átomos de carbono em relação ao eixo do tubo), conforme equação 3.1 onde a_1 e a_2 são os vetores unitários em uma rede de grafeno 2D e n e m são números inteiros (IIJIMA, 1991; IIJIMA e ICHIHASHI, 1993; BETHUNE *et al.*, 1993; ESAWI; FARAG, 2007; RAO *et al.*, 2001).

$$C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (3.1)$$

Já a Figura 3.3 ilustra as diferentes estruturas especificadas pelo vetor quiral, poltrona (*armchair*), zig-zag (*zigzag*), quiral (*chiral*), respectivamente.

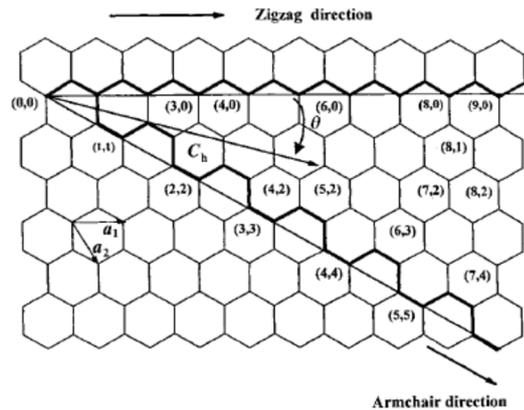


Figura 3.2 – Possíveis direções do desenvolvimento de um nanotubo de carbono, a partir de uma folha de grafeno.
Fonte: c.

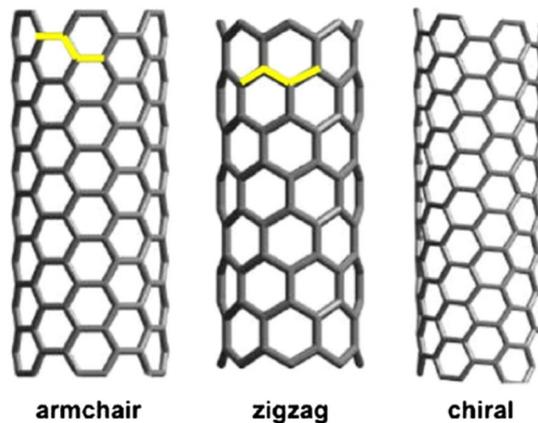


Figura 3.3 – Possíveis estruturas de nanotubos de carbono formadas a partir de uma folha de grafeno.
Fonte: WANG *et al.* (2017).

A Figura 3.4 mostra a estrutura ao longo do eixo dos NTCPM: os diâmetros podem variar de 4 a 30 *nm*, comprimento até 1 μm e paredes de 2 a 50 camadas. Na parte a da Figura 3.4 está apresentado um NTC constituído por 5 paredes com diâmetro medindo 6,7 *nm*. O NTC mais fino composto por apenas 2 paredes, Figura 3.4b, possui um tubo externo e interno com diâmetro de 5,5 *nm* e 4,8 *nm*, respectivamente, a distância entre as duas camadas adjacentes é de 0,34 *nm*, ou seja, 3,4 Å. Já na Figura 3.4c mostra a imagem de um NTC com 7 paredes com diâmetro de 2,2 *nm*. Estes valores, registrados por Iijima (1991), foram encontrados em estudos posteriores, com maior variação do diâmetro 5 a 100 *nm* (RAO *et al.*, 2001; IBRAHIM, 2013; RASHAD, 2017) e comprimento 10 a 100 μm (KONSTAGDOUTOS *et al.*, 2010a).

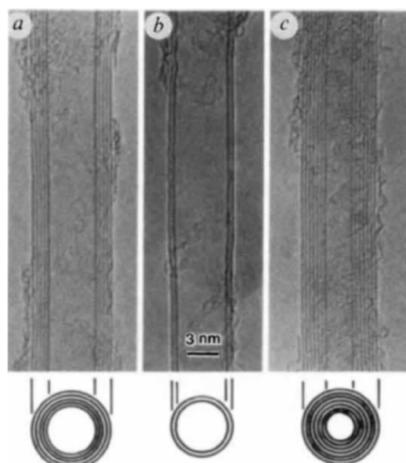


Figura 3.4 – Estrutura ao longo do eixo dos NTCPM: (a) NTCPM com 5 camadas. (b) NTCPM com 2 camadas. (c) NTCPM com 7 camadas.
Fonte: IIJIMA (1991).

Os NTCPs possuem diâmetros dos tubos variando em poucos nanômetros 0,7 a 1,65 nm e diâmetros uniformes de $1,2 \pm 0,1 nm$, respectivamente. O valor do diâmetro médio também foi confirmado por RAO *et al.* (2001) em torno de 1,4 nm , citando ainda que o comprimento se estendeu até 10 μm . Tais resultados também evidenciam a grande relação diâmetro/ comprimento.

De acordo com Ludvig (2012), as nanofibras de carbono (NFC) são diferentes dos NTC. Os diâmetros das NFC (variam de 10 a 200 nm) são maiores do que o diâmetro dos NTC e a estrutura tubular também é diferente conforme Figura 3.5 Enquanto a orientação das folhas de grafeno nas NFC está em ângulo com o eixo, a orientação das folhas de grafeno nos NTC é ordenada ao longo do eixo.



Figura 3.5 – Comparação esquemática entre a estrutura das NFC e NTC.
Fonte: Adaptado Ludvig (2012).

3.1.1 Propriedades

Devido as propriedades excepcionais, os NTC têm sido alvos dos estudos mais importantes na nanotecnologia (MAKAR e BEAUDOIN, 2003) com potenciais propostas de aplicações em campos como: biotecnologia, atuando no desenvolvimento de biorreatores e biosensores, química como aditivo para materiais poliméricos e adsorção de gases, polímeros condutivos, dentre outros (ESAWI e FARAG, 2007). Konsta-Gdoutos *et al.* (2010b) e Xu *et al.* (2015) afirmam que tais nanomateriais aproximam-se dos materiais de reforço ideais e mais promissores aplicados às matrizes cimentícias para a formação de nanocompósitos, apresentando resistência, tenacidade e área superficial específica muito superiores às das fibras comuns.

As propriedades dos NTC, segundo Esawi e Farag (2007), são uma mistura entre o diamante e o grafite: mais fortes do que o aço, termicamente condutivo como o diamante; eletricamente condutivo como grafite, leves e flexíveis. Mecanicamente, os NTC apresentam comportamento elástico. Xu *et al.* (2015), Thostenson *et al.* (2001), Esawi e Farag (2007) e Makar *et al.*, (2005) citam valores em torno de 1 TPa para o módulo de elasticidade (o módulo do diamante é cerca de 1,2 TPa), sendo aproximadamente 5 vezes maior do que o aço. Já a resistência à tração, de acordo com Xu *et al.* (2015), Konsta-Gdoutos *et al.* (2010a) e Esawi e Farag (2007), pode variar entre 11 e 150 GPa. Este último valor corrobora a afirmação de que os NTC podem ser aproximadamente 100 vezes mais resistentes do que o aço de maior resistência, embora sejam até 5 vezes mais leves e com densidade inferior. Por outro lado, quando submetidos aos esforços à compressão, os NTC não são tão resistentes. Segundo Rashad (2017), a estrutura oca e a grande área superficial favorecem a flambagem do NTC quando submetidos aos esforços de compressão, torção ou flexão.

Outras propriedades apresentadas na literatura são: a área superficial específica extremamente alta, de 40 a 300 m² g⁻¹ (XU *et al.*, 2015), e densidade entre 1,33 g/cm³ (KONSTA-GDOUTOS *et al.*, 2010a) e 1,4 g/cm³ (COLLINS e AVOURIS, 2000). Os NTC são também altamente flexíveis sendo capazes de dobrar em

círculos ou formar nós sem danos (COLLINS e AVOURIS, 2000; MAKAR e BEAUDOIN, 2003).

O que torna os NTC tão estáveis e com propriedades excepcionais é a força com a qual os átomos de carbono ligam-se uns aos outros por meio de hibridização sp^2 , mas para que sejam alcançadas é necessário uma boa qualidade assim como dispersão efetiva dos mesmos (COLLINS; AVOURIS, 2000; MAKAR e BEAUDOIN, 2003; SOBOLKINA et al., 2012; RASHAD, 2017; KONSTA-GDOUTOS et al., 2010a).

3.1.2 Síntese *in Situ*

Muitos avanços têm sido realizados em relação a produção dos NTC. Os métodos de síntese para os NTCPS e NTCPM incluem: descarga em arco elétrico, ablação por laser, crescimento catalítico em fase gasosa de monóxido de carbono e deposição química na fase de vapor (CVD - *Chemical Vapour Deposition*) de hidrocarbonetos (THOSTENSON et al., 2001).

Entre as técnicas citadas, a CVD é a mais popular e amplamente utilizada para realizar a síntese dos NTC em baixas temperaturas¹ e pressão ambiente, devido primeiramente ao menor valor agregado às instalações. Segundo, pelo fato de ser o processo que possibilita uma produção em larga escala. Terceiro por produzir NTC com maior pureza, permitir o uso de vários substratos e o crescimento de uma variedade de formas de NTC (pó, filmes finos ou espessos, alinhados ou enroscados, retos ou enrolados). Por último, porém não menos importante, por oferecer um melhor controle sobre os parâmetros de crescimento e pela facilidade de expansão (KUMAR e ANDO, 2010). Os NTC utilizados neste trabalho foram obtidos por essa técnica e sintetizados diretamente sobre o clínquer de cimento Portland (método *in situ*), portanto uma melhor abordagem deste método é apresentada a seguir.

¹ Temperaturas na faixa de 600 °C a 1000 °C são consideradas baixas na síntese de NTC.

Kumar e Ando (2010) explicam detalhadamente o processo de síntese de NTC por CVD. A Figura 3.6 ilustra sua forma mais simples envolve basicamente a decomposição térmica de uma fonte precursora de carbono, um gás composto por hidrocarboneto leve (metano, acetileno, etileno, etanol, monóxido de carbono) na presença de um catalisador composto por partículas de um metal (usualmente cobalto, níquel, ferro ou combinações desses e outros).

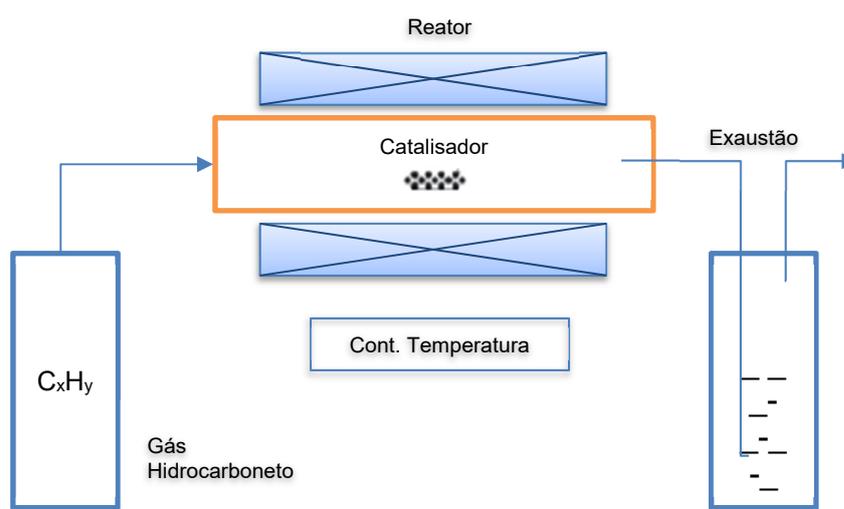


Figura 3.6 – Diagrama esquemático de uma configuração simples para o processo CVD.
Fonte: KUMAR e ANDO (2010).

Na passagem pelo reator, o gás sofre uma reação de termo-decomposição (ou pirólise) nas temperaturas entre 600 °C a 1000 °C, enquanto a presença do catalisador gera carbono livre e espécies Cx-Hy, responsáveis pelo crescimento dos NTC (LADEIRA et al., 2009; KUMAR e ANDO, 2010; PAULA, 2014).

Segundo XU et al. (2015), a dispersão dos NTC é um fator-chave, uma vez que a baixa dispersão leva a vários defeitos nos nanocompósitos afetando o seu desempenho e diminuindo o efeito de reforço na matriz. Essa questão é bem complexa principalmente em razão da ampla área superficial específica dos NTC, e também devido às forças de *Van der Waals*, que favorecem a forte aglomeração destes.

Outro fator que também dificulta a dispersão é a superfície fortemente hidrofóbica e quimicamente inerte à matriz cimentícia (FERRO et al., 2011; SOBOLKINA et al.,

2012; NASIBULIN et al., 2009; NASIBULIN et al., 2013). Tal questão foi abordada repetidamente na literatura por vários autores (SOBOLKINA et al., 2012; FERRO et al., 2011; KIM et al., 2014; JIANG et al., 2018; ROCHA e LUDVIG, 2017; LUDVIG, 2012; SOUZA, 2015; LUDVIG et al., 2010; PAULA, 2014).

Nasibulin et al. (2009), Ladeira et al. (2009) e Ladeira et al. (2015) apresentaram uma nova proposta de síntese de NTC, para minimizar os problemas gerados pela má dispersão dos NTC incorporados de maneira física na matriz cimentícia, apontados como um dos maiores obstáculos para a criação de compostos fortes, elétricos ou termicamente condutores. A patente registrada por Ladeira et al. (2009) descreve a síntese de nanotubos de carbono diretamente sobre o clínquer de cimento Portland, síntese *in situ*, pelo processo CVD:

“...descreve-se um método de síntese de nanotubos de carbono por deposição química da fase vapor. Neste método o clínquer de cimento é usado como matriz cerâmica para catalisar o processo ou para ancorar as nanopartículas dos metais de transição. O uso do clínquer de cimento como um substrato para ancorar as nanopartículas do metal de transição permite a geração de nanotubos de carbono nas partículas e grãos do clínquer de cimento, e também permite a produção de um tipo de cimento nanoestruturado com nanotubos de carbono onde a síntese e integração dos nanotubos de carbono no clínquer são realizadas em uma única etapa contínua em grande escala. A invenção também propõe, como parte do processo de síntese de nanotubos de carbono em clínquer de cimento, várias opções para enriquecer o último com metais de transição, afim de integrar opcionalmente a produção do referido composto nanoestruturado na indústria convencional do cimento.”

O crescimento *in situ* dos NTC, além de ser uma proposta com o objetivo de melhorar a dispersão dos de nanotubos de carbono nos compósitos, otimizou o processo de síntese: 1) eliminou etapas demoradas que eram necessárias no

método tradicional como por exemplo, a purificação, a funcionalização e a mistura física dos NTC na matriz cimentícia que por sua vez, também danificavam indesejavelmente os nanomateriais (a mistura encurtava e introduzia defeitos nos NTC); 2) o desenvolvimento de um reator onde o clínquer, por exemplo, é utilizado como material de suporte do catalisador, evitando a etapa demorada do processo de preparo do suporte do óxido para imobilizar nanopartículas do metal catalisador, uma vez que, as partículas de cimento Portland contém naturalmente tanto o catalisador, quanto as substâncias de suporte inerte necessárias para a síntese; 3) redução drástica do custo de fabricação dos NTC; 4) viabilidade para a fabricação em larga escala (LUDVIG, 2012; SOUZA, 2015; NASIBULIN et al., 2009; NASIBULIN et al., 2013; LADEIRA et al., 2009; LADEIRA et al., 2015).

A síntese *in situ* também pode contribuir com a força de ligação interfacial entre os produtos de hidratação e os NTC, outro fator citado por diversos pesquisadores (KONSTA-GDOUTOS et al., 2010a; PAULA, 2014; XU et al., 2015; SOUZA, 2015; LADEIRA, 2017; WANG et al., 2017). Em teoria, a alta força de ligação entre os NTC e a matriz favorece uma interface maior e mais resistente para a transferência de tensão, conseqüentemente, retarda a propagação de microfissuras.

Souza (2015) apresentou em trabalho recente melhorias no processo de síntese de NTC/NFC. O autor obteve a síntese contínua dos NTC/NFC pelo método CVD através de um reator rotativo (Figura 3.7) mostrando uma tendência promissora, pois os resultados de produtividade obtidos atingiram uma produção média entre 75 e 125 g/hora de clínquer nano estruturado, valor 2,5 vezes superior à produção obtida por Nasibulin et al. (2009).



Figura 3.7 - Reator rotativo utilizado por Souza (2015).

O custo produtivo é inevitavelmente um fator determinante do uso de materiais na construção civil. Collins e Avouris (2000), Esawi e Farag (2007), Makar *et al.* (2005) Rashad (2017), Konsta-Gdoutos *et al.* (2010b) são alguns dos pesquisadores cujos relatos apontam que o alto custo agregado aos NTC é um inconveniente associado à produção do cimento nano-estruturado. Os resultados de produtividade obtidos por Souza (2015) podem contribuir para diminuir drasticamente o custo de fabricação dos NTC viabilizando a produção em larga escala de um cimento nanoestruturado. Também podem ser o caminho para minimizar os problemas citados anteriormente em relação a dispersão e ligação interfacial dos NTC na matriz cimentícia.

3.2 Nanotubos e nanofibras de carbono incorporados ao cimento Portland

O cimento Portland é um dos materiais de construção mais utilizados no mundo. Entre os diversos fatores que favorecem sua utilização no desenvolvimento de

estruturas para a construção civil destacam-se: 1) a disponibilidade de matéria prima em diversos lugares capazes de atender à demanda mundial; 2) o baixo custo produtivo; 3) a boa trabalhabilidade em temperaturas ambientes; 4) bom desempenho mecânico estrutural, dentre outras propriedades (NOCHAIYA e CHAIPANICH, 2011; FERRO *et al.*, 2011; NASIBULIN *et al.*, 2013; KIM *et al.*, 2014; CASCUDO; CARASEK, 2014; WANG *et al.*, 2017).

Nochaiya e Chaipanich (2011) descreveram o cimento Portland como um aglomerante hidráulico, produzido através da moagem, fusão e combustão de materiais calcários (carbonato de cálcio), argilosos (fonte de silicatos, aluminatos, ferro e álcalis) e uma segunda moagem com gesso (sulfato de cálcio) como mostra a Figura 3.8. Esses materiais calcários e argilosos reagem quimicamente dentro de um forno rotativo (Figura 3.8a), em uma temperatura entre aproximadamente 1450 °C e 1550 °C, sendo resfriados a uma taxa controlada para a formação do clínquer (Figura 3.8b). Na segunda moagem do clínquer, se adiciona uma quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio dando origem ao cimento (Figura 3.8c). Durante essa operação, também é permitida a incorporação de escórias de alto forno, materiais pozolânicos ou *filler* calcário em quantidades limitadas (TATTERSALL, 1991; CASTRO, 2007; MEHTA e MONTEIRO, 2008; MORAIS, 2012; CASCUDO; CARASEK, 2014).

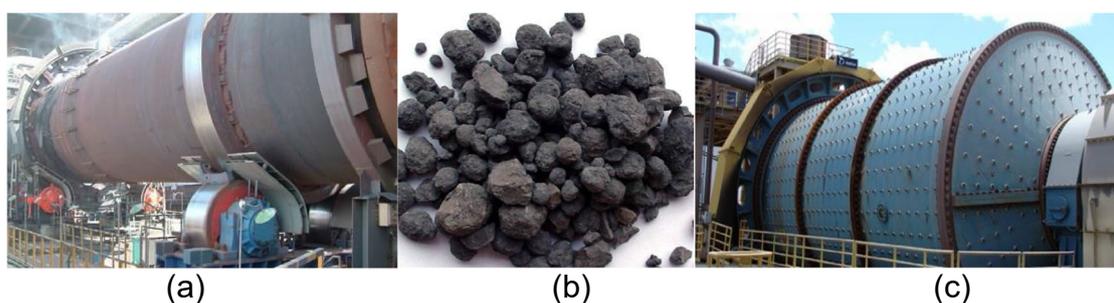


Figura 3.8 - Fotos ilustrativas da produção do cimento Portland: (a) Forno rotativo; (b) Clínquer; (c) Moinho de Bolas.

Fonte: FIGUEIREDO (2014).

Segundo Mehta e Monteiro (2008), o cimento Portland só adquire a propriedade adesiva quando misturado à água. Isto acontece devido às reações de hidratação do cimento que geram os seguintes compostos fundamentais e mais complexos, que determinam as propriedades do cimento:

- I. Aluminato tricálcico ($3CaO \cdot Al_2O_3$ ou C_3A) – reage imediatamente com a água sendo, portanto, responsável pela liberação de uma grande quantidade de calor de hidratação nas primeiras horas, pelo controle de pega (solidificação) e pelo enrijecimento da pasta (perda de consistência);
- II. Ferro-aluminato tetracálcico ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ou C_4AF) – a presença de ferro neste componente proporciona a coloração cinza do cimento. Sua reação é mais lenta do que o C_3A , libera menor calor de hidratação e também controla a resistência à corrosão química do cimento;
- III. Silicato tricálcico ($3CaO \cdot SiO_2$ ou C_3S) – responsável pela resistência da pasta cimentícia nas primeiras idades, o C_3S é considerado o principal componente do cimento. Sua hidratação começa em poucas horas e seu maior teor no cimento libera uma quantidade de calor menor do que o C_3A ;
- IV. Silicato dicálcico ($2CaO \cdot SiO_2$ ou C_2S) – responsável pela resistência mecânica em idades mais avançadas, o C_2S reage lentamente com a água liberando baixo calor de hidratação.

O mecanismo relacionado ao desenvolvimento do ganho de resistência da pasta, está ligado à hidratação dos silicatos, presentes em até 70% do cimento. Além dos silicatos, a finura do cimento também desempenha um papel importante nas propriedades mecânicas de resistência da pasta, visto que, quanto menor a granulometria do cimento (mais fino), maior será a sua reação de hidratação devido a sua maior área superficial (TATTERSALL, 1991; MEHTA; MONTEIRO, 2008; CASCUDO e CARASEK, 2014).

A adição do gesso ou de outras formas de sulfato de cálcio ao cimento Portland durante a fabricação é necessária para controlar a reação rápida do C_3A no início do processo de hidratação (MEHTA e MONTEIRO, 2008; MAKAR e CHAN 2009). A Figura 3.9 ilustra este processo.

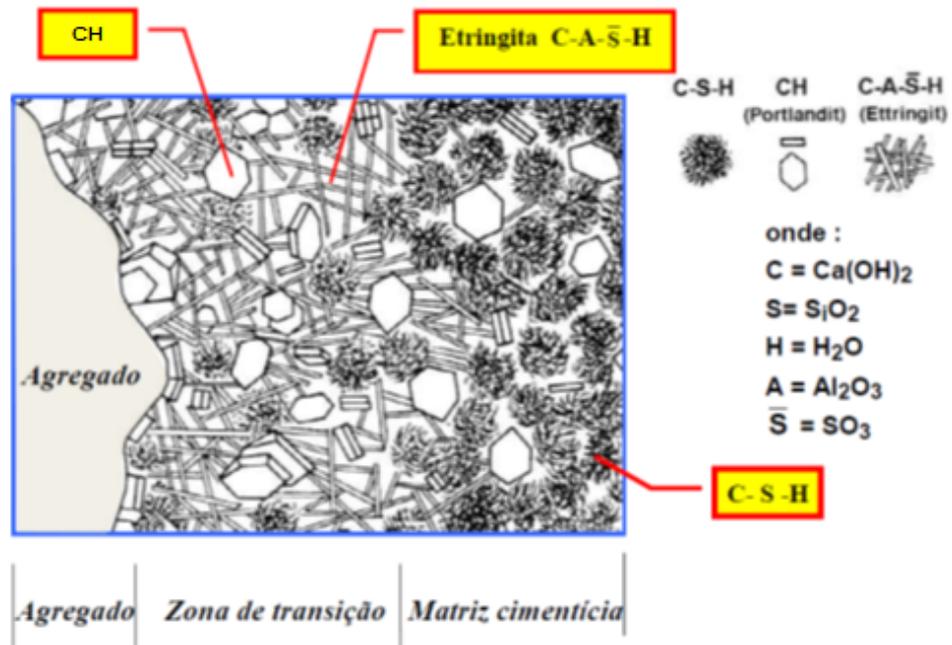
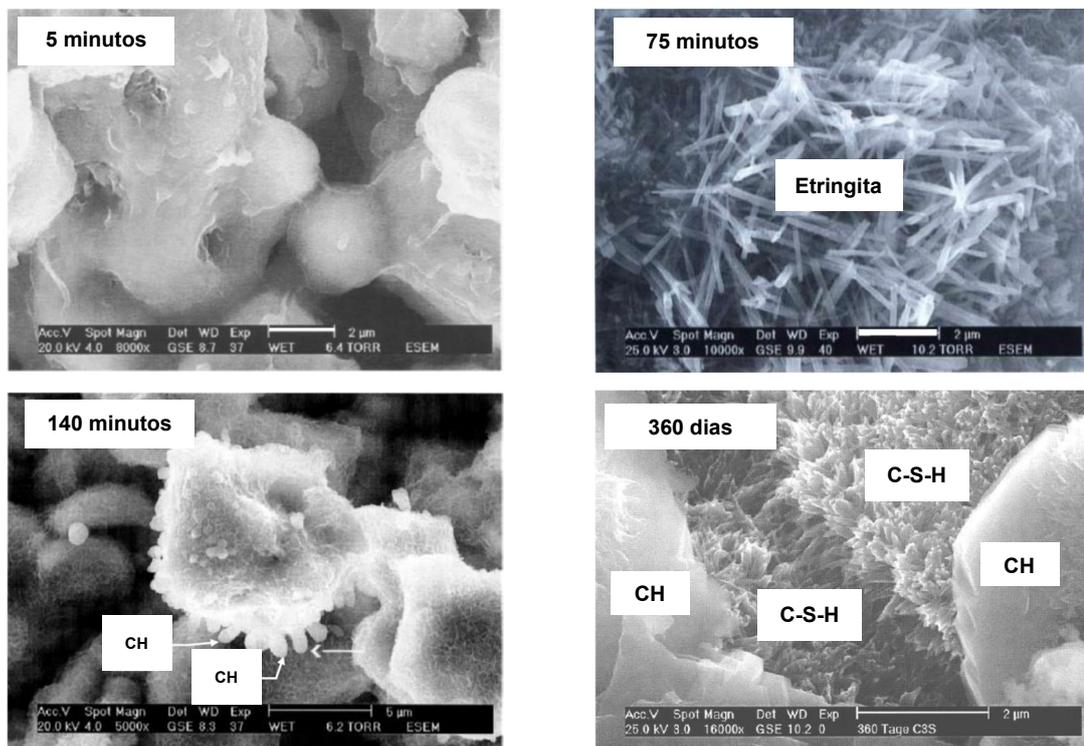


Figura 3.9 – Representação esquemática do desenvolvimento da microestrutura da pasta de cimento durante a hidratação.
 Fonte: THOMAZ (2011).

Já a Figura 3.10 mostra a evolução da pasta de cimento em sua fase inicial, aos 5 minutos de hidratação, até 600 dias de hidratação.



(Continua)

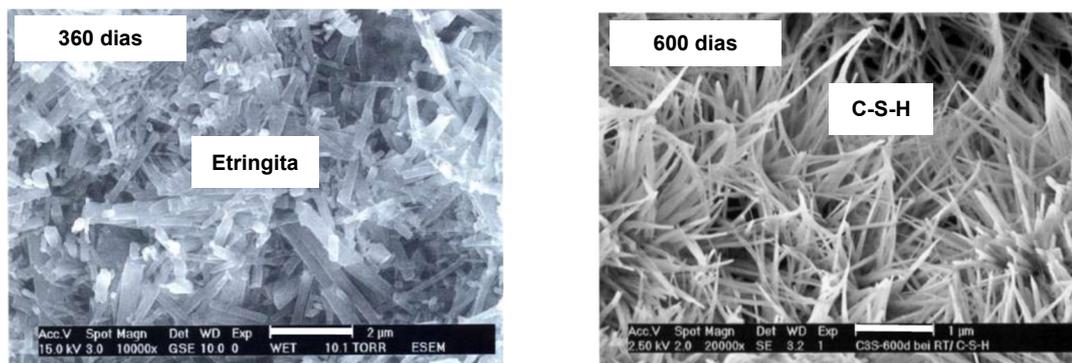


Figura 3.10 – Hidratação do cimento Portland: dos 5 minutos iniciais até 600 dias.
Fonte: THOMAZ (2011).

As obras atuais estão exigindo cada vez mais dos materiais à base de cimento. Os aspectos tecnológicos deste material não se restringem apenas no desenvolvimento de compósitos de alto desempenho e com alta resistência à compressão. Hoje é necessário que as estruturas cimentícias suportem elevadas tensões, tenham boa resistência à tração, apresentem menor microfissuração precoce, não tenham restrições de projeto estrutural e que sua durabilidade não seja afetada a longo tempo (CASTRO *et al.*, 2009; KONSTA-GDOUTOS *et al.*, 2010b).

Neste contexto de aprimoramento tecnológico, o NTC assume o importante papel de possibilitar melhorias na matriz cimentícia através do desenvolvimento de maior resistência, do aumento da resistência à compressão em estágio inicial de cura, do aumento da relação resistência à tração-compressão ao longo do tempo, da produção de estruturas cimentícias mais duráveis e resistentes à intempéries, por fim, da criação de estruturas com sensoriamento automático de tensão (MAKAR *et al.*, 2005; SANTRA *et al.*, 2012; REHMAN *et al.*, 2017).

Recentemente Rashad (2017) apresentou um trabalho de revisão sobre o efeito dos NTC nas propriedades dos materiais cimentícios como, por exemplo, na resistência mecânica, calor de hidratação, trabalhabilidade, retração, porosidade, absorção de água e permeabilidade, condutividade elétrica. O autor objetivou a visão geral dos estudos anteriormente realizados sobre as propriedades frescas e endurecidas de materiais cimentícios tradicionais incorporados com NTC.

Dos estudos citados por Rashad (2017), 78% relataram que a incorporação de NTC na matriz cimentícia acelera a hidratação do cimento. Na visão do autor, este resultado é positivo pois possibilita o acabamento antecipado de superfícies, reduz a pressão hidráulica nas fôrmas, diminui vazamentos, permite a remoção antecipada de fôrmas, reduz o tempo de cura e compensa o efeito de baixa temperatura no desenvolvimento da resistência mecânica.

Em relação à trabalhabilidade, Rashad (2017) afirma que cerca de 77,8% dos estudos relatados em seu trabalho concluíram que a adição de NTC na mistura de cimento reduziu a trabalhabilidade da mesma e esta redução foi maior com o aumento do teor de NTC; entretanto, esta característica depende principalmente de muitos fatores como, tipo de NTC, dosagem de surfactante, método de dispersão, funcionalização. Mesmo com estes resultados, ainda são necessários mais estudos sobre o efeito NTC na trabalhabilidade das matrizes cimentícias.

Outras propriedades abordadas por Rashad (2017) em relação a incorporação de NTC em materiais cimentícios foram: sensibilidade piezoresistiva, resistência elétrica, condutividade elétrica, porosidade, absorção de água e permeabilidade, resistência ao congelamento e descongelamento e resistência ao fogo, retração e blindagem eletromagnética. Todos tiveram melhorias das propriedades emergentes da matriz cimentícia em relação aos materiais sem NTC. No entanto, os atuais obstáculos de alto custo produtivo e fraca ligação entre os NTC e a matriz cimentícia ainda são pontos negativos que, segundo o autor, provavelmente serão diminuídos no futuro próximo.

Todos os trabalhos apresentados na revisão de Rashad (2017) abordaram a incorporação de NTC no cimento por meio de mistura física. O autor afirma que os benefícios da incorporação dos NTC em qualquer matriz cimentícia podem ser obtidos quando a dispersão dos nanomateriais for bem-feita, caso contrário, os benefícios serão limitados e defeitos poderão surgir resultando em problemas. Mesmo assim, os pontos positivos ainda são grandes dentre os quais foram citados: a aceleração da hidratação do cimento, compósitos de estrutura mais resistente e mais leve, aumentando a sensibilidade piezoresistiva, diminuição da resistência elétrica e o consequente aumento da condutividade elétrica, redução do risco de

incêndio, aumento da resistência ao congelamento e descongelamento dentre outros.

Em relação a incorporação de NTC/NFC pelo método *in situ*, a Tabela 3.1 resume alguns trabalhos realizados nos últimos anos.

Tabela 3.1 – Trabalhos realizados com a incorporação de NTC pelo método *in situ*.

Pesquisador	% NTC/PM	Aditivo/ Adição	Efeito
NASIBULIN <i>et al.</i> (2009)	Variável	Sim	Obteve aumento de 200% na resistência à compressão em pastas.
LUDVIG <i>et al.</i> , (2009)	0,3	Sim	Obteve aumento de 34,28% na resistência à tração em argamassa.
PAULA (2014)	0,1	Sim	Obteve aumento de 62% na resistência à tração em pastas. Os NTC não alteraram a trabalhabilidade das pastas.
SOUZA (2015)	0,1	Sim	Ensaio realizado em pastas obtiveram um aumento de 18,6% na resistência à compressão, 23% na resistência à tração, reduziu em 27% o diâmetro médio de poros e não houve alterações significativas na trabalhabilidade das pastas.
LADEIRA (2017)	0,3	Sim	Obteve aumento de 20,3% na resistência à tração e uma redução de 13,20 no coeficiente de carbonatação em argamassa.
*DIAS (2017)	0,1	Sim	Obteve aumento de 50,4% na resistência à compressão, aumento de 4,42% na resistência à tração por compressão diametral, aumento de 36,6% no módulo de deformação estático.
BENEDETTI (2018)	0,1 e 0,3	Não	Não provocou alterações significativas sobre o calor acumulado até as 72 horas de hidratação na pasta cimento CPV-ARI. A pasta de cimento CPIII-40 RS teve alterações nas primeiras 24 horas com aumento de 1,6 vezes para o teor de 0,1% e 2,9 vezes para o teor de 0,3%.

*Síntese de NTC e NFC realizada diretamente sobre a escória de alto-forno. Para as referências apresentadas, ver fonte de consulta.

Os resultados acima corroboram a ideia de que o sistema de síntese contínua de NTC/NFC sobre o clínquer de cimento Portland pode ser o caminho para viabilizar a utilização de NTC em escala industrial. O trabalho de Souza (2015) mostrou que é possível produzir um material homogêneo, disperso na matriz cimentícia a um

custo relativamente baixo que proporciona propriedades genuinamente novas ao cimento Portland. A porosidade da microestrutura da matriz cimentícia foi outro resultado apresentado por Souza (2015) e que, segundo Rashad (2017), precisa ser mais investigada. O clínquer nanoestruturado contribuiu com a redução do tamanho médio dos poros das pastas de cimento, fator de grande importância para a durabilidade dos materiais cimentícios.

3.3 Reologia

Reologia é um ramo da física que descreve o comportamento de corpos deformáveis (sólido, líquido ou gasoso) sob a influência de tensões. Tal característica permite avaliar as relações entre a tensão de cisalhamento aplicada (τ) e a deformação do fluido (γ) em um determinado período de tempo (SCHRAMM, 2006; BANFILL, 2006; BANFILL, 2003). Segundo Castro (2007) e Lima (2007), o termo foi definido em 1929 por Eugene Cook Bingham e tem sua origem na palavra grega *rheos* que significa fluir e *logos* significa estudo ou ciência.

Todos os fluidos são caracterizados por curvas de fluxo obtidas pela relação entre tensão de cisalhamento (τ) e taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$). Equações empíricas têm sido propostas para elaborar o modelo matemático entre tais relações dos fluidos que são independentes do tempo (CASTRO, 2007). A equação 3.2 por exemplo, expressa a lei básica da viscosimetria, lei de Newton (fluidos Newtonianos), descrevendo o comportamento de fluxo para um fluido ideal. Segundo Schramm (2006) e Banfill (2006), a equação reproduz o comportamento mais simples de um fluido, onde existe uma relação linear entre a taxa e a tensão de cisalhamento com viscosidade constante.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (3.2)$$

onde τ é a tensão de cisalhamento (Pa), η viscosidade (Pa.s) e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}).

Os fluidos que apresentam comportamento diferente são chamados de fluidos não newtonianos. A Figura 3.11 apresenta o diagrama reológico de alguns comportamentos de fluidos independentes do tempo.

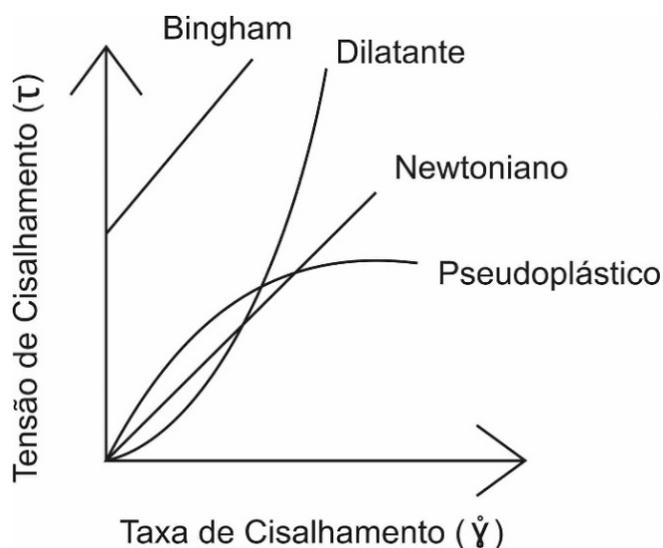


Figura 3.11 – Comportamento reológico de fluidos independentes do tempo.
Fonte: SCHRAMM (2006)

A principal característica do concreto moderno, segundo Wang *et al.* (2017) e Banfill (2006), é a sua alta fluidez e boa homogeneidade. Para certificar isso é preciso que a pasta cimentícia tenha viscosidade suficiente de maneira que assegure alguns fatores específicos:

- I. Conter a segregação dos agregados;
- II. Manter a estabilidade da pasta de cimento até seu estado endurecido;
- III. Fluxo e resistência ao atrito contra superfícies;
- IV. Resistência à fluidez sob o peso próprio em uma parede ou superfície inclinada;
- V. Baixo teor de água para obter alta resistência mecânica.

Termos importantes, tais como, trabalhabilidade, consistência, capacidade de bombeamento, capacidade de escoamento, injeção, pulverização, espalhamento, auto nivelamento, moldagem e adensamento, dependem diretamente da reologia da pasta cimentícia e dos fatores específicos supracitados. Estes termos têm sido

usados para descrever o comportamento do concreto no estado fresco (BANFILL, 2006).

De acordo com Castro e Liborio (2004), dentre as propriedades mais difíceis do concreto para avaliação e controle, quando no estado fresco, a trabalhabilidade ganha destaque pois interfere na facilidade de lançamento, adensamento, durabilidade e resistência do mesmo. Os concretos são considerados materiais compósitos, fato que torna a sua trabalhabilidade uma dependente das características dos agregados e da pasta cimentícia. Por este motivo, considera-se direta a relação das propriedades reológicas do concreto às propriedades reológicas da pasta cimentícia, sendo mais adequado aplicar os conceitos reológicos no estudo do comportamento da pasta cimentícia em seu estado fresco (CASTRO *et al.*, 2011).

O estudo da trabalhabilidade de materiais cimentícios está diretamente ligado à relação água/cimento (a/c) do sistema. Como explicado por Raucci *et al.* (2018), a quantidade de água é uma variável definida com a finalidade de manutenção da consistência dos materiais cimentícios para se obter trabalhabilidade adequada. Porém características intrínsecas (área superficial específicas, densidade, natureza química e mineralógicas) e extrínsecas (aditivos, temperatura ambiente e da água, tempo e energia de processamento) também podem alterar o estado de aglomeração da mistura que, por sua vez, interfere na demanda de água dos produtos à base de cimento (RAUCCI *et al.*, 2018).

Conforme retratado por Kantro (1980), Wang *et al.* (2017) e Raucci *et al.* (2018), a demanda de água também influencia diretamente na resistência mecânica dos materiais cimentícios. O excesso proporciona defeitos microestruturais devido ao aumento da quantidade de poros capilares e a insuficiência altera a manutenção da consistência do sistema diminuindo a sua trabalhabilidade.

Kantro (1980) afirma que trabalhabilidade é um termo aplicado a mistura de concreto fresco, isto é, antes que ele se defina ou endureça e não possui uma definição precisa porque depende de cada tipo de aplicação.

Tattersall (1991) questiona o porquê de ser dada especial atenção à trabalhabilidade do concreto fresco e por que ela deve ser uma preocupação de um engenheiro de obra. A resposta à primeira pergunta, segundo o próprio autor, está no fato de que só é possível avaliar o desempenho do concreto quando o seu comportamento endurecido estiver em conformidade com o que foi pretendido em termos de durabilidade, de resistência, de deslocabilidade, de permeabilidade, de fluência, e de mudanças dimensionais. Em outras palavras, as propriedades de qualquer material cimentício acabado são afetadas pelas propriedades de seu estágio anterior (fresco) e pelos processos aplicados a ele. A resposta para o segundo questionamento reside no fato de que todos, ou uma grande parte do processamento de concreto é realmente realizado *in loco*.

A primeira etapa para a obtenção do concreto é obviamente a realização da mistura. Em um cenário onde tal mistura seja realizada adequadamente de forma homogênea, o material é submetido a outros processos: transporte, fluxo, compactação e finalização por exemplo. Uma vez que muitas propriedades de fluxo do concreto dependem do componente da pasta de cimento da mistura, as pesquisas sobre reologia do concreto estão sendo analisadas pelas propriedades reológicas das pastas de cimento.

De maneira mais específica, a reologia tem sido estudada para determinar as propriedades reológicas da pasta cimentícia principalmente para: a otimização dos projetos em relação a proporção da mistura de concreto (trabalhabilidade, bombeamento e fluidez), a maior performance de trabalho durante suas etapas de mistura e o desenvolvimento de um material com desempenho mecânico e durabilidade superiores aos existentes (BANFILL, 2003; BETIOLI *et al.*, 2009; CASTRO *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2017). Segundo esses autores, isto deve-se ao aumento do volume e da complexidade da construção baseada em materiais cimentícios.

3.3.1 Propriedades Reológicas

São necessárias duas propriedades reológicas para caracterizar o comportamento reológico da pasta cimentícia no estado fresco: o Limite de Escoamento (**LE**) e a

Viscosidade Plástica (**VP**) (CASTRO, 2007; JIANG et al., 2018). Segundo Castro (2007), na prática das construções, estas propriedades desempenham papéis importantes. O **LE** indica a tensão mínima que precisa ser aplicada para iniciar o seu fluxo e a deformação logo após o cisalhamento. Na prática, um concreto com valores elevados de **LE** possui baixa consistência e, conseqüentemente apresenta, dificuldade de bombeamento, de auto-nivelamento e de vibração para a sua compactação (TAN et al., 2017). O **LE** também está diretamente relacionado com o ensaio de abatimento de tronco de cone CASTRO, 2007; JIANG et al., 2018).

Já a **VP** indica a quantidade de microestruturas que resistem ao fluxo dentro do sistema cimentício. As formas, tamanhos e quantidade dos grãos deste sistema influenciam em tal propriedade (JIANG et al., 2018). A **VP** expressa o acréscimo de tensão necessário para fornecer uma determinada taxa de cisalhamento aos materiais cimentícios. Na prática ela controla a taxa de bombeamento, a taxa na qual o material cimentício se abate no ensaio de *mini-slump* e *slump* (velocidade do fluxo do fluido) e a facilidade de acabamento da superfície de concreto (CASTRO, 2007; JIANG et al., 2018).

Além das duas propriedades reológicas, é muito comum a análise da força gel, principalmente na cimentação de poços petrolíferos (cimento Classe G). O gel é uma estrutura formada nas pastas de cimento, imediatamente após o contato da água com o cimento. Essa estrutura ocorre devido a uma combinação de forças coloidais, forças hidrodinâmicas e reações químicas produzidas pelos hidratos e silicato de cálcio (LIMA, 2007; MIRANDA, 2008; PAULA, 2014). O gel representa a medida das forças de atração entre as partículas de um fluido em condições estáticas, diferentemente da tensão de escoamento que representa a mesma medida, porém em condições de fluxo. A medição dos géis é realizada após um breve repouso das pastas logo após a determinação das propriedades reológicas. Além de representar as propriedades tixotrópicas das pastas de cimento, a medição dos géis, na prática, indica qual é a taxa de cisalhamento que precisa ser aplicada em um fluido na cimentação de poços de petróleo, após determinada parada. O gel inicial (G_i) é medido após uma parada de 10 segundos, já o gel final (G_f), após uma parada de 10 minutos (LIMA, 2007; MIRANDA, 2008; PAULA, 2014).

Problemas de controle de qualidade no material endurecido são comuns neste caso, motivo que torna importante a determinação dos parâmetros reológicos supracitados pois, eles podem possibilitar o projeto de formulações de misturas com a trabalhabilidade desejada e evitar perdas no processo produtivo. De acordo com Jiang et al. (2018), os materiais cimentícios são uma espécie de fluido viscoplástico e sua reologia tem sido amplamente estudada nos últimos anos. Estes fluidos pertencem a uma classe importante de materiais não newtonianos que, até um certo nível de tensão de escoamento não apresentam deformações (SCHRAMM, 2006; LIMA, 2007; PAULA, 2014; JIANG et al., 2018; RAUCCI et al., 2018;).

Mediante o exposto, as pastas de cimento são consideradas suspensões coloidais nas quais as interações das partículas podem levar à formação de várias microestruturas e, seus diferentes tipos de comportamento de fluxo macroscópico, podem ser observados pelas respostas à tensão de cisalhamento ou à taxa de deformação aplicadas (JARNY *et al.*, 2005).

Assim, segundo Papo (1988), Atzeni *et al.* (1985), Castro *et al.* (2011), Wang *et al.* (2017), Rehman *et al.* (2017) e Jiang *et al.* (2018), para caracterizar tal comportamento de fluxo das pastas cimentícias no estado fresco e obter as duas propriedades reológicas, é necessário a utilização de um modelo reológico empírico. Alguns modelos têm sido utilizados para tal: Ellis, Casson, Eyring, Williamson, Vom Berg, Sisko, Robertson-Stiff, Shangraw-Grim-Mattocks, Bingham, Bingham Modificado e Herschel-Bulkley. De acordo com estes autores, a natureza reológica dos materiais cimentícios pode ser representada pelo fluido de Bingham. As curvas padrões de fluxo e de viscosidade para tal fluido são apresentadas na Figura 3.12.

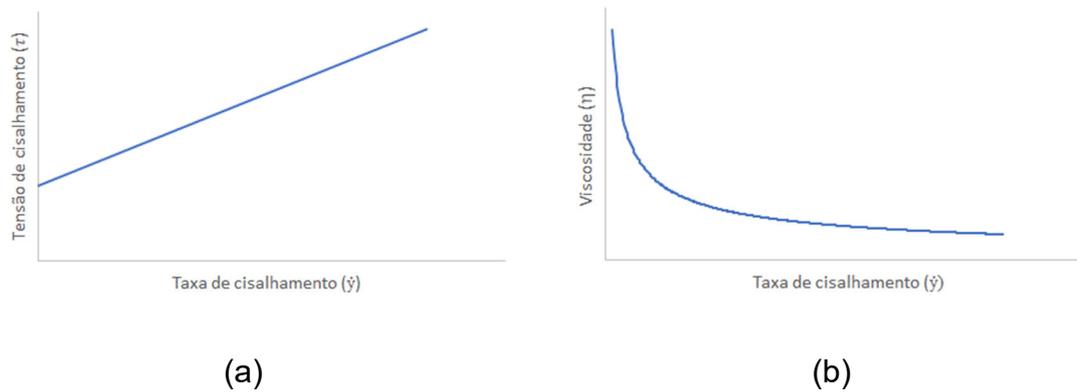


Figura 3.12 - Comportamento reológico de um fluido de Bingham: (a) curva de fluxo; (b) viscosidade.

Fonte: Adaptado SCHRAMM (2006)

Gao e Fourie (2015) descreveram o modelo de Bingham:

“... um fluido de Bingham é definido como um material visco-plástico que se comporta como um corpo rígido quando a tensão de cisalhamento é menor do que um valor limiar, mas flui como um fluido viscoso quando a tensão de cisalhamento excede o limite, que é tipicamente referido como tensão de escoamento.”

O modelo reológico de Bingham é amplamente utilizado para determinar o **LE** e a **VP** dos materiais cimentícios e é dado pela Equação 3.3:

$$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma} \quad (3.3)$$

onde:

τ é a tensão de cisalhamento (Pa);

τ_0 é a tensão ou limite de escoamento (Pa);

μ é a viscosidade plástica (Pa.s);

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

No entanto, o modelo de Bingham não se encaixa na porção não-linear da curva de fluxo em baixa taxa de cisalhamento e não pode prever com precisão os

parâmetros reológicos, principalmente o **LE** (REHMAN *et al.*, 2017). A Figura 3.13 apresenta uma típica curva fluxo de uma pasta de cimento, mostra a relação não-linear entre a tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento.

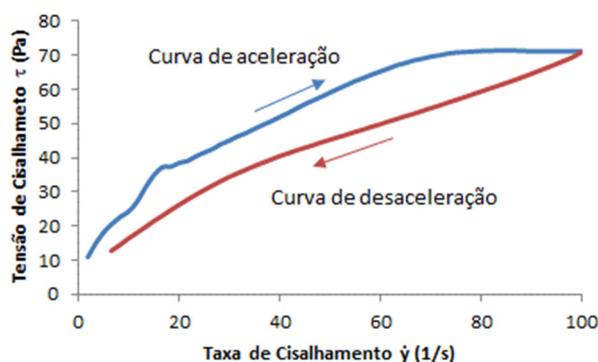


Figura 3.13 – Relação de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento da pasta cimentícia.

Fonte: Adaptado JIANG *et al.* (2018).

De acordo com Wang *et al.* (2016) e Jiang *et al.* (2018), o modelo de Bingham foi modificado para melhor descrever este comportamento não-linear e é o modelo de Bingham estendido com um termo de segunda ordem. Tal modelo é dado pela equação 3.4

$$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma} + c\dot{\gamma}^2 \quad (3.4)$$

onde:

τ é a tensão de cisalhamento (Pa);

τ_0 é modificado para o limite de escoamento de *Bingham* (Pa);

μ é a viscosidade plástica (Pa.s);

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

c é a constante de regressão;

Ainda conforme denotado Wang *et al.* (2016) e Jiang *et al.* (2018), o modelo de *Herschel-Bulkley* também permite uma boa qualidade de ajuste dos parâmetros reológicos para aplicação em pastas de cimento. O modelo de *Herschel-Bulkley*, dado pela Equação 3.3, contém um parâmetro com uma dimensão variável denominado índice de potência n (JIANG *et al.*, 2018). De acordo com Papo (1988)

e Jiang *et al.* (2018), o índice de potência (n) representa o desvio do comportamento newtoniano; n é menor que a unidade para sistemas de cisalhamento. Este modelo leva à lei de Newton quando $\tau_0 = 0$ e $n = 1$, à equação de Bingham quando $n = 1$, e a uma lei de potência quando $\tau_0 = 0$.

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (3.5)$$

onde:

τ é a tensão de cisalhamento (Pa);

τ_0 é limite de escoamento (Pa);

K é o índice de consistência;

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

n é o índice de potência (comportamento do fluido);

Segundo Castro (2007), Skripkiunas *et al.* (2018) e Jiang *et al.* (2018) os modelos de Bingham, Bingham Modificado e Herschel-Bulkley são os mais utilizados para aplicação em materiais cimentícios, porém os dois últimos permitem melhor ajuste dos parâmetros reológicos (PAPO, 1988; REHMAN *et al.*, 2017; SKRIPKIUNAS *et al.*, 2018).

3.3.2 *Mini-Slump* de Kantro

Nos últimos anos a utilização de aditivos e a substituição de cimento por materiais cimentícios complementares, que podem ser muito diferentes em termos de características químicas, físicas e mineralógicas, também interferiram na quantidade de água para obter a trabalhabilidade necessária no uso destes cimentos. O teste de *mini-slump*, teste de ponto único (monoponto), foi desenvolvido por Kantro (1980) para avaliar a influência de aditivos redutores de água na trabalhabilidade de pastas de cimento Portland.

Segundo Kantro (1980) este método foi desenvolvido para uso com pastas de cimento e corresponde ao teste de abatimento de tronco de cone - *Slump test*

(ASTM C1611 2009), muito comum para verificar a qualidade de misturas de concreto.

O mini cone é, em geral, fabricado em acrílico com as seguintes dimensões: diâmetro superior, 19 mm (3/4 polegadas); diâmetro inferior, 38 mm (1-1/2 polegadas); e altura, 57 mm (2-1/4 polegadas). Essas dimensões estão nas mesmas proporções do cone de *slump* conforme norma ASTM C 143 (2012) e os detalhes cone em miniatura são mostrados na Figura 3.14.

Segundo Raucci *et al.* (2018), o ensaio ainda não é normatizado no Brasil e nem no exterior. Recentemente tais autores realizaram um estudo abordando efeito do método de mistura sobre o espalhamento de pastas de cimento Portland utilizando o *mini-slump*. A reometria rotacional de fluxo também foi utilizada para correlacionar os resultados e avaliar o impacto das condições de mistura na hidratação do cimento. Os autores observaram uma influência significativa nos resultados: quanto maior a rotação de mistura ou a manutenção do tempo de mistura, menor a variabilidade do espalhamento *mini-slump*. O equipamento mostrou-se sensível para registrar as diferenças de rotação sobre o espalhamento de pastas.

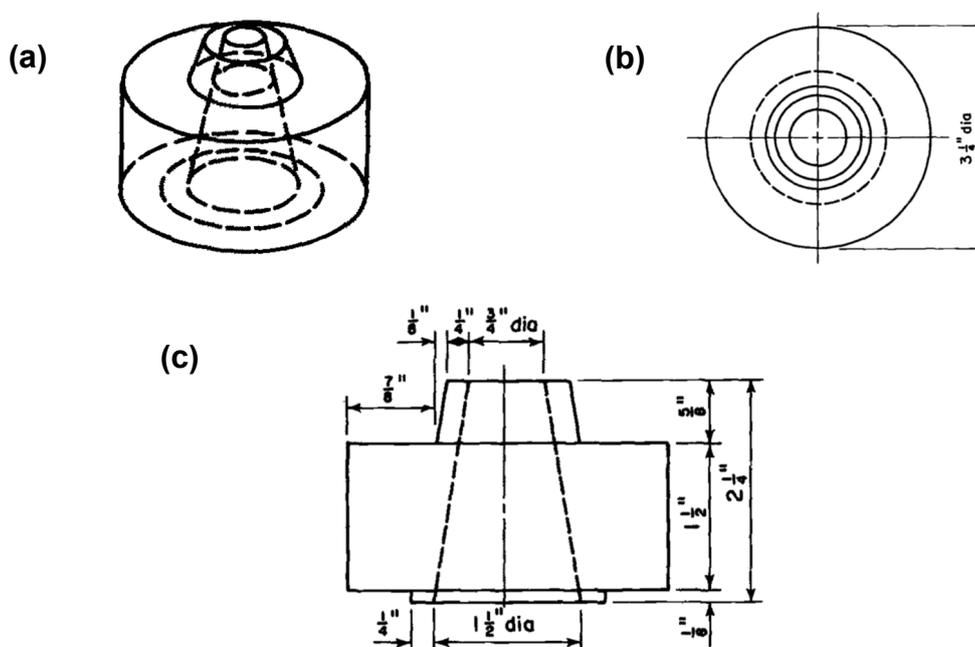


Figura 3.14 – Mini slump de Kantro – Medidas em polegadas (1 polegada = 25,4 mm): (a) vista geral do molde; (b) vista do topo; (c) vista lateral.

Fonte: KANTRO (1980)

Gao e Fourie (2015) também fizeram a correlação entre a propagação do *mini-slump* e o limite de escoamento obtido por reometria rotacional. Para tal, os autores utilizaram o programa *Ansys Fluent*, software computacional dinâmica de fluidos (computational fluid dynamics - CFD) que utiliza elementos finitos para resolver as equações governantes de um fluido.

O trabalho realizado por Tan *et al.* (2017) teve como objetivo apresentar um procedimento prático para a realização de testes de *mini-slump* e também avaliar a trabalhabilidade da pasta cimentícia, especialmente com o limite de escoamento muito baixo, que pode estar fora da faixa normal de medição de um viscosímetro convencional. Os resultados mostraram que é possível correlacionar o diâmetro de espalhamento da pasta por *mini-slump* com o limite de escoamento obtido por meio de um viscosímetro rotacional.

Corriqueiramente, o *mini-slump*, está sendo utilizado para verificar as alterações de consistência, fluidez e trabalhabilidade da pasta de cimento. Porém, tal ensaio está relacionado com uma única taxa de cisalhamento (monoponto) permitindo a mensuração de um único parâmetro reológico fundamental: a propagação de espalhamento da pasta (medida por paquímetro ou papel milimetrado) está diretamente relacionada com o limite de escoamento (**LE**) (RAUCCI *et al.*, 2018; BANFILL, 2006). Este método é simples, prático e rápido, porém não é eficiente para avaliar o estado estático ou sob fluxo da pasta cimentícia. Do ponto de vista prático é muito mais viável e conveniente utilizar o *mini-slump* em campo pois, ele é um equipamento barato e não exige mão de obra qualificada para a sua operação e nem para a análise de resultados (TAN *et al.*, 2017).

3.3.3 Reômetro

Assim como o viscosímetro, os reômetros são equipamentos direcionados à avaliação das propriedades reológicas de fluidos. Permitem estudar o comportamento dos materiais cimentícios em função de outras variáveis, como tempo e temperatura. O ensaio é totalmente automatizado e controlado por um

computador, possibilitando obter informações mais precisas e objetivas. (CASTRO, 2007; BETIOLI *et al.*, 2009; RAUCCI *et al.*, 2018; CASTRO *et al.*, 2011).

De acordo com RAUCCI *et al.*, 2018, diferentes condições de mistura produzem fluidos com diferentes comportamentos reológicos. Sendo assim, a medição do perfil reológico dos materiais cimentícios por meio de um reômetro proporciona dados mais completos para avaliar o comportamento da mistura sob diferentes tipos de tensões a que ela pode ser submetida. Além disso possibilita definir a demanda de água com base nos parâmetros reológicos (viscosidade plástica e limite de escoamento) e é uma ferramenta utilizada para explicar o comportamento observado em testes mais simples ou testes de ponto único (BETIOLI *et al.*, 2009; CASTRO *et al.*, 2011; RAUCCI *et al.*, 2018).

Segundo Betioli *et al.* (2009) e Castro (2007), os reômetros são indicados para materiais que possuem consistência fluida. A obtenção do perfil reológico dos materiais cimentícios sob diferentes taxas de cisalhamento só se tornou possível com o surgimento e evolução dos reômetros. Para simular processos relacionados à mistura, transporte e aplicação, basta variar a taxa de cisalhamento por meio da reometria rotacional de fluxo e escolher a geometria de medição mais adequada.

De acordo com Schramm (2006), o princípio dos reômetros rotacionais aliados aos sistemas de medição tipo cilindro coaxial, cone-placa e placas paralelas, permite o desenvolvimento e a fabricação de reômetros absolutos. Este autor descreve que os diversos reômetros disponíveis comercialmente se baseiam em apenas dois princípios básicos de funcionamento:

“a) Ter um controlador input de tensão e determinar a taxa de cisalhamento resultante: eles são chamados de Reômetros de Tensão Controlada (Controlled Stress Rheometers) ou Reômetros CS.

b) Ter um controlador input de taxa de cisalhamento e determinar a tensão de cisalhamento resultante: eles são

chamados de Reômetros de Taxa Controlada (Controlled Rate Rheometers) ou reômetros CR.”

A Figura 3.15 mostra um modelo de reômetro. Este equipamento possui um cilindro interno (*spindle*) que gira enquanto o cilindro externo (porta amostra) fica parado, conforme Figura 3.15a. O equipamento montado no momento do ensaio é mostrado na Figura 3.15b.

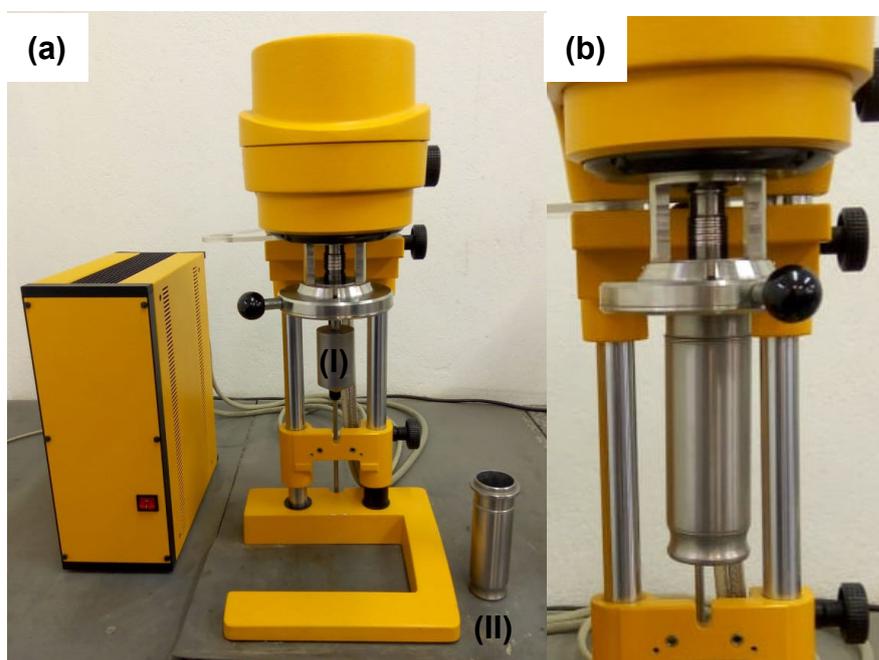


Figura 3.15 - Reômetro rotacional marca *RHEOTEST Medingen GmbH*: (a) Detalhes do equipamento – (I) *spindle* e (II) porta amostra. (b) Equipamento montado.

Os resultados do reômetro são muito mais precisos do que o *mini-slump*. O equipamento é um método de teste mais completo e mais indicado para pesquisa científica e controle de qualidade, são equipamentos caros, sendo essencial o treinamento adequado para a execução dos testes e análise dos resultados. Raucci *et al.* (2018)

3.3.4 Reologia de pastas de cimento contendo nanomateriais de carbono

Santra *et al.* (2012) estudaram os efeitos da adição de NTC na reologia da pasta de cimento para poços de petróleo. Os NTC foram incorporados por meio de mistura física ao cimento Classe G (específico para cimentação de poços petrolíferos), variando a concentração com os valores de 0,1 e 0,2% por peso de cimento. A adição de NTC não proporcionou melhorias nas propriedades mecânicas das pastas quando comparadas com a pasta sem NTC e sem surfactantes. Estes autores também identificaram que os NTC alteraram a reologia das pastas, porém, mesmo com a trabalhabilidade reduzida, as pastas ainda eram escoáveis e aparentemente bombeáveis. Os autores concluíram que a qualidade da dispersão dos NTC teve grande influência em seus resultados obtidos.

Paula (2014) investigou o comportamento reológico das pastas de cimento (Classe G) para poços de petróleo, fabricadas com NTC incorporados pelo método *in situ*. A concentração de NTC das pastas eram de 0,1 e 0,3%, em peso de cimento. Os ensaios foram realizados utilizando um viscosímetro rotacional e os resultados foram comparados com pastas de referência (sem NTC). As pastas com NTC não apresentaram alterações reológicas significativas em relação as pastas sem NTC.

Souza (2015) verificou os efeitos reológicos da adição de NTC em pastas de cimento Portland CPV-ARI, pelo método *in situ*. Os ensaios também foram realizados por meio de um viscosímetro rotacional. Os resultados não apresentaram alterações significativas nas pastas com NTC (nas concentrações entre 0,1 e 0,3 %), quando comparadas às pastas sem NTC.

Utilizando um reômetro *BROOKFIELD RST-CC* Wang *et al.* (2017) caracterizaram os parâmetros da pasta de cimento, com relação a/c 0,3, incorporando óxido de grafeno (0,01% e 0,03% em peso de cimento). Os resultados mostraram um aumento significativo na tensão de cisalhamento das pastas contendo óxido de grafeno. Porém a adição de cinzas volantes nas pastas (próximo a 15% em peso de cimento), resultou em uma diminuição significativa em tal propriedade, mostrando comportamento semelhante às amostras de controle.

O *mini-slump* também foi utilizado por estes autores para investigar o efeito da incorporação de cinza volante na fluidez da pasta de cimento com óxido de grafeno.

A amostra com 0,01% de óxido de grafeno teve uma redução na fluidez de 13,2% em relação a amostra de controle. Quando as cinzas volantes foram adicionadas à pasta, observou-se uma melhoria na fluidez cujo aumento em quantidade foi proporcional ao o aumento das cinzas volantes. Com a adição de 0,03% de óxido de grafeno a fluidez do sistema diminuiu em 32,1% em comparação com a amostra de controle. Ao adicionar o teor de 20%, em peso de cinzas volantes, a fluidez do sistema cinzas volantes - óxido de grafeno ficou próxima da amostra de controle. Wang *et al.* (2017) explicam que a as cinzas volantes são partículas esféricas com menor demanda de água e menores que as partículas de cimento. Sendo assim, tais partículas finas preenchem os vazios entre as partículas de cimento melhorando a fluidez da pasta de cimento.

No trabalho apresentado por Jiang *et al.* (2018), os ensaios reológicos em pastas cimentícias com nanomateriais foram feitos por meio de reômetro rotacional (não especificado). Neste estudo foi aplicado o modelo de Bingham Modificado para analisar e obter os parâmetros reológicos fundamentais (Limite de escoamento e viscosidade plástica) a partir das curvas de fluxo. O limite de escoamento bem como a viscosidade plástica das pastas, foram afetadas pela adição dos nanomateriais:

Com base na revisão apresentada por Rashad (2017), foi possível observar que algumas propriedades dos materiais cimentícios tradicionais foram melhoradas pela incorporação de concentrações adequadas de NTC. Porém, este autor afirma que ainda é necessário um melhor estudo em relação às propriedades da matriz em estado fresco e estado endurecido após a adição de NTC.

Ainda segundo Rashad (2017), a maioria dos estudos relacionados à incorporação de nanotubos de carbono (NTC) em materiais cimentícios tradicionais se concentra na resistência mecânica, enquanto as propriedades restantes, entre elas a reologia, têm menos atenção. Segundo o referencial bibliográfico desta pesquisa, poucas foram as literaturas que abordaram sobre o comportamento reológico das matrizes cimentícias reforçadas com NTC.

4 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental foi desenvolvido no Laboratório de Cimento do Centro de Tecnologia em Nanomateriais da UFMG - CTNano/UFMG em Belo Horizonte - MG. Os materiais e métodos envolvidos no desenvolvimento desta dissertação são apresentados na sequência. A pesquisa foi dividida em 3 etapas: 1) Caracterização dos materiais utilizados; 2) Fabricação das pastas; 3) Estudo do comportamento reológico para investigar a influência dos NTC nas propriedades reológicas das pastas de cimento Portland.

4.1 Materiais

Os materiais utilizados na fabricação das pastas de cimento Portland estão descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Materiais a serem utilizados no estudo.

Material	Classe	Fabricante
Cimento	Portland CPIII-40 RS	InterCement do Brasil
Cimento	Portland CPV-ARI	InterCement do Brasil
Cimento	Portland Classe G	LafargeHolcim
NTC/NFC	<i>In situ</i> rendimento 10,5%	Laboratório de Cimento CT Nano ^a
NTC/NFC	<i>In situ</i> rendimento 25,0%	Laboratório de Cimento CT Nano ^a
Água	Água comum	Copasa ^b
Água	*Água destilada	Laboratório de Cimento CT Nano ^a

a – CTNano/UFMG Centro de Tecnologia em Nanomateriais – Universidade Federal de Minas Gerais;

b – Companhia de Saneamento de Minas Gerais;

* Água destilada foi utilizada nas pastas de cimento Classe G, conforme PROCELAB (2005).

O cimento Portland de alto-forno resistente a sulfatos (CPIII-40 RS), bem como o cimento Portland de alta resistência inicial (CPV-ARI) foram produzidos e fornecidos pela InterCement® de Pedro Leopoldo, Minas Gerais.

Já o cimento Portland Classe G, específico para cimentação de poços de petróleo, foi fabricado pela LafargeHolcim. Este cimento foi produzido na fábrica de Cantagalo, Rio de Janeiro, sendo fornecido pelo Laboratório de Cimentação do Centro de Pesquisa da Petrobras e identificado como lote 20.

O cimento Portland CPIII-40 RS, foi escolhido por ser um cimento mais utilizado pela indústria da construção civil no Brasil e também pelos seguintes fatos: é composto por uma elevada quantidade de escória (35% a 75%); contém menor teor de clínquer por quilo de cimento (ABNT NBR 16697, 2018). Segundo a norma ABNT NBR 16697 (2018), este tipo de cimento deve ter em sua composição de 25% a 65%, em massa, de clínquer mais sulfato de cálcio e até 10% de material carbonático. Tais características são responsáveis pelo baixo calor de hidratação das reações.

O cimento Portland CPV-ARI possui características bem distintas do cimento CPIII-40 RS. Sua escolha está relacionada ao fato de ser composto por baixo teor de adições, diminuindo assim a possibilidade de interferências nos resultados reológicos. Segundo a norma ABNT NBR 16697 (2018), este tipo de cimento deve ter em sua composição de 90% a 100%, em massa, de clínquer mais sulfato de cálcio e até 10% de material carbonático.

Na indústria do pré-fabricado, o cimento Portland CPV-ARI é utilizado em larga escala por diminuir o tempo de desforma e assim agilizar a produção onde o pré-requisito é a alta resistência inicial nas primeiras idades (RICARDO *et al.*, 2016; REZENDE *et al.*, 2012). Este cimento também é largamente utilizado em produção industrial de artefatos, concreto protendido pré e pós-tensionado, pisos industriais e argamassa armada. Entretanto, por apresentar maior quantidade de clínquer, proporciona maior calor de hidratação, que por sua vez implica em surgimento de fissuras acima dos limites de aceitação e serviço, para aplicações em grandes volumes de concreto (BENEDETTI, 2018).

A escolha do cimento Portland Classe G ocorreu porque é um constituinte específico para cimentação de poços de petróleo (ABNT NBR 9831, 2008). Segundo Paula (2014), a cimentação é uma importante etapa de perfuração na

exploração e produção de petróleo. Após a descoberta de petróleo no pré-sal brasileiro, o estudo do emprego de cimento reforçado com NTC tornou-se bastante promissor, principalmente devido aos ganhos mecânicos obtidos nos ensaios de resistência à tração (PAULA 2014). A água destilada utilizada para as pastas com cimento Classe G é uma exigência normativa conforme PROCELAB (2005).

Os NTC/NFC utilizados nesta pesquisa foram sintetizados diretamente sob o clínquer de cimento Portland, que por sua vez, foi fornecido pela InterCement® diretamente da unidade de Pedro Leopoldo – MG no ano de 2015. A caracterização deste clínquer foi realizada por Souza (2015) e é apresentada no Anexo I. A síntese foi realizada por um processo contínuo pelo método de decomposição química da fase vapor (CVD) conforme a patente registrada de Ladeira *et al.* (2009). A Figura 4.1 apresenta o reator rotativo utilizado na síntese que está localizado no Laboratório de Cimento do CTNano/UFGM em Belo Horizonte. Este mesmo reator foi utilizado por Souza (2015).



Figura 4.1 – Reator rotativo utilizado para sintetizar o clínquer nanoestruturado.

Foram utilizados dois lotes de clínquer nanoestruturado, CNPP1-0116 e CNT00117, materiais disponíveis no estoque do Laboratório de Cimento do Centro de Tecnologia em Nanomateriais da UFMG - CTNano/UFMG em Belo Horizonte – MG. Conforme especificações técnicas, o lote CNPP1-0116 e CNT00117 possuem rendimentos de 10,5% e 25,0% de NTC/NFC em massa de clínquer respectivamente. Isso significa que, o lote CNT00117 tem maior quantidade de NTC/NFC em massa de clínquer do que o lote CNPP1-0116. O rendimento significa o percentual de NTC/NFC presente na massa total do material produzido no processo de síntese.

A escolha dos dois lotes foi baseada nos estudos realizados por Souza (2015) e de trabalhos que estão em desenvolvimento no Laboratório de Cimento CTNano/UFMG em Belo Horizonte – MG.

4.2 Caracterização dos Materiais

4.2.1 Cimento Portland

As análises físicas e químicas do cimento Portland CPIII-40 RS e CPV-ARI foram realizadas na empresa InterCement® na unidade de Pedro Leopoldo – MG.

A caracterização do cimento Portland Classe G foi realizada no Laboratório da InterCement® na unidade de Pedro Leopoldo – MG e no Laboratório de Cimento do CTNano/UFMG em Belo Horizonte.

4.2.2 Clínquer nanoestruturado

Os lotes de clínquer nanoestruturado, CNPP1-0116 e CNT00117, foram analisados por termogravimetria (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). O objetivo da análise de TG foi verificar se os rendimentos de NTC/NFC obtidos no processo de síntese, estão conforme especificações técnicas de cada lote. O objetivo da análise por MEV foi

observar a dispersão, a forma e o tamanho dos NTC/NFC no clínquer. Já a análise por MET teve como objetivo apresentar a estrutura dos NTC/NFC produzidos, quanto a estrutura formada e o diâmetro obtido.

A análise termogravimétrica (TGA) e a derivada da termogravimetria (DTG) são utilizadas para determinar a variação da perda de massa decorrente da decomposição do material submetido a um aumento de temperatura controlado, que varia uniformemente com o tempo (BHUSHAN, 2007; PAULA, 2014; GHARPOUR *et al.*, 2016). Os ensaios foram realizados utilizando o equipamento *TGA Thermal Analysis Q500 – TA Instruments*. Este equipamento pertence ao Laboratório de Materiais do Departamento de Química da UFMG. A temperatura máxima da TGA foi de 800 °C com rampa de subida de temperatura de 10 °C/min, usando ar sintético. A caracterização foi realizada pelo CTNano/UFMG.

O clínquer nanoestruturado também foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). O objetivo da análise por MEV foi observar a dispersão, a forma e o tamanho dos NTC no clínquer. Já a análise por MET teve como objetivo apresentar a estrutura dos NTC produzidos, quanto a estrutura formada e o diâmetro obtido.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas com o auxílio do microscópio modelo *FEG - Quanta 200 FEI*, através da reflexão de elétrons secundários. O objetivo da análise por MEV foi observar a dispersão, a forma e o tamanho dos NTC no clínquer.

Já as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), foram obtidas através do microscópio modelo *Tecnai – G2–20 – FEI™*, através da reflexão de elétrons secundários. O objetivo da análise por MET foi observar a estrutura interna dos nanotubos produzidos no clínquer quanto a estrutura formada e diâmetro obtido.

Todas as imagens foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG e não foi necessário preparar as amostras com a cobertura com material reflexível, pois esse clínquer anidro já possui uma camada de carbono.

4.3 Pastas de Cimento

As pastas foram preparadas e homogeneizadas no Laboratório de Cimento do CTNano/UFMG em Belo Horizonte. A temperatura ambiente foi controlada entre 23 ± 2 °C e umidade relativa do ar foi monitorada em torno de 30% e 50% respectivamente.

Antes da preparação das pastas, o material cimentício anidro puro e o material com NTC/NFC (cimento mais clínquer nanoestruturado) foi acondicionado em um misturador de pequeno porte com rotação regulável, desenvolvido pelo CTNano/UFMG, para ser submetido a uma mistura via agitação mecânica. O tempo de mistura foi de 2 horas sob uma rotação de 50 rpm.

As pastas fabricadas com os cimentos Portland CPIII-40 RS e CPV-ARI tiveram as relações água/cimento (*a/c*) iguais a 0,4 e 0,5 para todos os ensaios. A escolha pelo valor *a/c* igual a 0,4 foi baseada nos estudos realizados por Souza (2015) e Benedetti (2018) de modo a balizar os resultados obtidos por eles. Já a relação *a/c* igual a 0,5, foi escolhida para avaliar se o aumento de água no sistema evidenciaria qualquer influência dos NTC/NFC incorporados nas pastas de cimento.

O preparo de pastas de cimento para poços de petróleo é documentado no Procedimentos e Métodos de Laboratório destinados à Cimentação de Poços Petrolíferos - PROCELAB (2005). A relação de *a/c* especificada é igual a 0,44 para a fabricação da pasta padrão. Manteve-se este valor baseando-se nos estudos realizados Paula (2014) e sobretudo, pela exigência normativa conforme PROCELAB (2005).

A Tabela 4.2 descreve a nomenclatura adotada para as pastas e a quantidade de ensaios e de réplicas.

Tabela 4.2 – Nomenclatura adotada para as pastas, quantidade de amostras e ensaios realizados.

Denominação	Descrição	Fator a/c	Mini-Slump	Reômetro	Quantidade de réplicas
CPIII_Ref.	Puro sem NTC	0,4	4	4	8
		0,5	4	4	8
CPIII_0.30NTC10.5	*NTC 10,5%	0,4	4	4	8
		0,5	4	4	8
CPIII_0.15NTC10.5	NTC 10,5%	0,4	4	4	8
		0,5	4	4	8
CPIII_0.30NTC25.0	**NTC 25,0%	0,4	4	4	8
		0,5	4	4	8
CPIII_0.15NTC25.0	NTC 25,0%	0,4	4	4	8
		0,5	4	4	8
CPV_Ref.	Puro sem NTC	0,4	4	4	8
		0,5	4	4	8
CPV_0.30NTC10.5	NTC 10,5%	0,4	4	4	8
		0,5	4	4	8
CPV_0.15NTC10.5	NTC 10,5%	0,4	4	4	8
		0,5	4	4	8
CPV_0.30NTC25.0	NTC 25,0%	0,4	4	4	8
		0,5	4	4	8
CPV_0.15NTC25.0	NTC 25,0%	0,4	4	4	8
		0,5	4	4	8
G_Ref.	Puro sem NTC	0,44	4	4	8
G_0.30NTC10.5	NTC 10,5%	0,44	4	4	8
G_0.15NTC10.5	NTC 10,5%	0,44	4	4	8
G_0.30NTC25.0	NTC 25,0%	0,44	4	4	8
G_0.15NTC25.0	NTC 25,0%	0,44	4	4	8

* Média de rendimento de 10,5% de NTC/NFC produzido em massa de clínquer.

** Média de rendimento de 25,0% de NTC/NFC produzido em massa de clínquer.

Com o objetivo de avaliar as possíveis variações dos parâmetros reológicos e trabalhabilidade, foram preparadas cinco diferentes pastas para cada tipo de cimento com duas relações de água/cimento e dois teores de substituições, em massa de cimento anidro, de 0,15% e 0,30% por clínqueres nanoestruturados, com rendimentos de 10,5% e 25,0% de NTC/NFC produzidos em massa de clínquer no

processo de síntese. A escolha desses teores também foi feita com base no estudo de Souza (2015) e Benedetti (2018).

4.3.1 Preparo das pastas

Utilizou-se um misturador de palhetas *Chandler Engineering*TM (Figura 4.6) para a mistura das pastas.



Figura 4.2 - Misturador de palhetas Chandler EngineeringTM

A programação de mistura utilizada para as pastas de cimento Portland CPIII-40 RS e CPV-ARI ocorreu da seguinte maneira:

- A mistura seca, cimento Portland e clínquer nanoestruturado, foi adicionada uniformemente à água de mistura através da abertura central da tampa da jarra do misturador. A adição foi realizada em até 15 segundos, controlado por cronômetro, na velocidade de 5.000 rpm \pm 200 rpm. Sem interromper esse processo, a tampa a central foi instalada e a pasta foi agitada por mais

15 segundos na mesma velocidade. Foi realizada uma pausa no misturador de palhetas para realização de uma mistura manual com bastão metálico durante 15 segundos, em seguida o misturador foi ligado para agitação mecânica da pasta por mais 30 segundos $5.000 \text{ rpm} \pm 200 \text{ rpm}$. De forma resumida, a programação consistiu em 2 ciclos de 30 segundos com uma mistura manual de 15 segundos durante o intervalo entre os ciclos.

A programação supracitada foi definida com base nos estudos realizados por Raucci *et al.* (2018) e a partir de calibrações realizadas no Laboratório de Cimento CTNano/UFMG. Tal processo foi definida por proporcionar melhor mistura da pasta e menor interferência no sistema de hidratação do cimento.

O processo de mistura para o cimento Portland Classe G o foi escolhido conforme as normas do PROCELAB:

“Adicionar o cimento ou a mistura seca à água de mistura, através de funil de colo curto pela abertura central da tampa da jarra. A adição deve ser realizada uniformemente na velocidade de $4000 \text{ rpm} \pm 200 \text{ rpm}$, em até 15 segundos. O tempo de adição deve ser controlado por cronômetro ou temporizador do misturador. Ininterruptamente, instalar a tampa central e agitar a pasta por 35 segundos a velocidade de $12000 \text{ rpm} \pm 500 \text{ rpm}$. Registrar o tempo de adição do cimento ou mistura seca, caso seja superior a 15 segundos.”

O volume de pasta produzido em cada réplica de cimento Portland Classe G foi igual a 600 ml e para os cimentos CPIII-40 RS e CPV-ARI, foi adotado um volume de pasta aproximado ao Classe G. A escolha desse volume para os cimentos foi feita com base no PROCELAB (2005). As formulações e composições das pastas estão informadas na Tabela 4.3.

A equação 4.1 sintetiza o cálculo do teor de substituição, em massa de cimento anidro, por clínquer nanoestruturado em função dos rendimentos de NTC/NFC produzidos em massa de clínquer no processo de síntese.

$$m_{NTC/NFC} = \frac{m_c \times T_{NTC/NFC}}{R_{NTC/NFC}} \quad (4.1)$$

onde:

$m_{NTC/NFC}$ é a massa de NTC/NFC referência (g);

m_c é a massa de cimento Portland (g);

$T_{NTC/NFC}$ é o teor de substituição de NTC/NFC (%);

$R_{NTC/NFC}$ é o rendimento de NTC/NFC produzido em massa de clínquer (%).

Tabela 4.3 – Formulação das pastas cimentícias CPIII-40 RS, CPV-ARI e Classe G

Identificação	Materiais	Massa (g)
CPIII-40 RS e CPV-ARI – a/c 0,4		
Ref.	Cimento	837,00
	Água	335,00
0.30NTC10.5	Cimento	813,08
	Água	335,00
	Clínquer com 0,30NTC10,5	23,92
0.15NTC10.5	Cimento	825,04
	Água	335,00
	Clínquer com 0,15NTC10,5	11,96
0.30NTC25.0	Cimento	824,44
	Água	335,00
	Clínquer com 0,30NTC25,0	12,56
0.15NTC25.0	Cimento	830,71
	Água	335,00
	Clínquer com 0,15NTC25,0	6,29
CPIII-40 RS e CPV-ARI – a/c 0,5		
Ref.	Cimento	734,00
	Água	367,00
0.30NTC10.5	Cimento	713,02
	Água	367,00
	Clínquer com 0,3NTC10,5	20,98

(Continua)

	Cimento	723,51
0.15NTC10.5	Água	367,00
	Clínquer com 0,15NTC10,5	10,49
	Cimento	722,99
0.30NTC25.0	Água	367,00
	Clínquer com 0,30NTC25,0	11,01
	Cimento	728,49
0.15NTC25.0	Água	367,00
	Clínquer com 0,15NTC25,0	5,51
Classe G		
Ref.	Cimento Classe G	788,00
	Água destilada	346,00
	Cimento Classe G	765,48
0.30NTC10.5	Água destilada	346,00
	Clínquer com 0,3NTC10,5	22,52
	Cimento Classe G	776,74
0.15NTC10.5	Água destilada	346,00
	Clínquer com 0,15NTC10,5	11,26
	Cimento Classe G	776,18
0.30NTC25.0	Água destilada	346,00
	Clínquer com 0,3NTC25,0	11,83
		(Continua)
	Cimento Classe G	782,09
0.15NTC25.0	Água destilada	346,00
	Clínquer com 0,15NTC25,0	5,91

4.3.2 Homogeneização das pastas

Após o preparo das pastas, conforme item 4.3.1, foi realizada a sua homogeneização utilizando um consistômetro atmosférico (Figura 4.3), modelo 1200 da marca *Chandler Engineering*TM. O equipamento é basicamente um recipiente com um banho de água no qual são alojados dois cilindros que giram a 150 ± 15 rpm. Cada célula apresenta internamente uma palheta estacionária imersa

na pasta de cimento, que por sua vez transmite o torque imposto pela pasta a uma mola acoplada a um dial, indicando a consistência da pasta.



Figura 4.3 - Consistômetro atmosférico utilizado para homogeneização das pastas.

O procedimento de homogeneização das pastas foi realizado conforme PROCELAB (2005). Consistiu em verter a pasta recém-preparada para o cilindro e condicioná-la por 20 minutos, a temperatura do banho manteve-se à $25\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ para as pastas de cimento Portland CPIII-40 RS e CPV-ARI e $27\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ para a pasta de cimento Portland Classe G. Após este período, a palheta é retirada e agitada por mais 5 segundos com o auxílio de uma espátula. O período de 20 minutos de condicionamento no consistômetro foi definido de acordo com Makar *et al.* (2009) e PROCELAB (2005).

Segundo Makar *et al.* (2009), as principais reações de hidratação do cimento Portland ocorrem principalmente pela formação dos compostos aluminato tricálcico (C_3A), silicato tricálcico (C_3S), aluminoferrato de tetracálcico (C_4AF) e silicato dicálcico (C_2S). No início do processo de hidratação (primeiro estágio), o C_3A reage instantaneamente com a água e o gesso do sistema, que por sua vez, é adicionado

ao cimento para controlar a rápida reação do C_3A no início do processo de hidratação. Neste período de aproximadamente 20 minutos, ocorre uma reação exotérmica alta e pouco controlada (MAKAR et al. 2009).

4.4 Determinação do Comportamento Reológico

Os ensaios para determinação do comportamento reológico das pastas foram realizados no Laboratório de Cimento no CTNano/UFMG em Belo Horizonte. O volume de pasta preparado possibilitou executar simultaneamente os ensaios *mini-slump* de Kantro, viscosímetro e reômetro. Os ensaios realizados em cada pasta de cimento Portland foram resumidos na Tabela 4.2.

Para cada réplica foi realizada três medidas reológicas nos tempos de 30 *min*, 60 *min* e 90 *min*. Os tempos de medições reológicas foram definidos com base em dois fatores: 1) Os tempos estão dentro do intervalo do período de dormência, onde as reações de hidratação do cimento são consideradas controladas e permitem considerar a conservação da massa no momento do ensaio. Segundo Betioli *et al.* (2009) o estágio de dormência ou indução na reação de hidratação dos materiais cimentícios ocorre entre 20 *min* e 110 *min*. 2) Segundo a NBR 7212 (2012), o tempo máximo que um caminhão betoneira pode circular na rua é de 90 *min*. Portanto é essencial que todo o concreto esteja dentro das fôrmas na obra em no máximo 150 *min* após a primeira adição de água na central dosadora.

Os ensaios tiveram início aos 30 *min* de hidratação, contados a partir do primeiro contato do cimento com a água, item 4.3.1. Após a retirada da pasta de cimento do consistômetro atmosférico, item 4.3.2, o volume de 600 *ml* de pasta preparada foi acondicionado em um béquer de vidro. No tempo de 30 *min*, aproximadamente 80 *ml* de pasta era utilizada para a realização do ensaio de mini-slump e 35 *ml* para o ensaio no reômetro. Após o ensaio este volume era descartado. O restante da pasta ficava em repouso no béquer com um pano úmido na sua abertura para a realização deste mesmo procedimento em 60 *min* e 90 *min*. Os ensaios reológicos foram

realizados em quatro réplicas para cada pasta e as médias entre as réplicas foram adotadas para apresentação dos resultados.

Todos os ensaios reológicos foram realizados de forma padronizada para reduzir a influência do meio externo, no Laboratório de Cimento do CTNano/UFMG em Belo Horizonte. A temperatura ambiente foi controlada entre 23 ± 2 °C e umidade relativa do ar foi monitorada em torno de 30% e 50% respectivamente.

4.4.1 *Mini-Slump* de Kantro

O *mini-slump* de Kantro foi utilizado para avaliar a propagação do raio de espalhamento e fluidez das pastas de cimento Portland, no estado fresco ao longo do tempo e as alterações na trabalhabilidade das pastas pela incorporação de NTC. Embora seja considerada uma técnica de ponto único (sob uma única taxa de cisalhamento aplicada), seus resultados são bem relevantes na ausência de métodos de testes mais completos. As dimensões e características deste equipamento foram descritas no item 3.3.4.

Procedimento

O método de ensaio através do *mini-slump* ainda não é normatizado e o procedimento foi realizado conforme Kantro (1980), Pashias *et al.* (1996), Castro e Liborio (2004), Roussel *et al.* (2005), Mebrouki *et al.* (2009), Bouvet *et al.* (2010), Gao e Fourie (2015), Tan *et al.* (2017) e Raucci *et al.* (2018).

Aproximadamente 80 ml de pasta foi vertida no *mini-slump* de Kantro, que por sua vez, já estava posicionado sobre o centro da mesa de medição do ensaio (base de vidro sobre um papel milimetrado demarcado). Em seguida, foram empregados dez golpes na pasta, com uma vareta de vidro, para evitar a formação de bolhas de ar dentro do cone e o excesso de pasta no topo do molde foi, então, removido. O molde foi levantado com velocidade adequada assegurando o mínimo de perturbação lateral para minimizar os efeitos inerciais (TAN *et al.* 2017).

Após a completa parada da pasta, os raios médios do espalhamento foram anotados, em milímetros, da seguinte maneira: direita, esquerda, acima e abaixo. Assim foi determinada a média do raio para comparações entre as pastas contendo clínquer nanoestruturado e a pasta referência. A execução do ensaio é mostrada na Figura 4.4 e foram realizadas quatro réplicas para cada tipo de pasta.

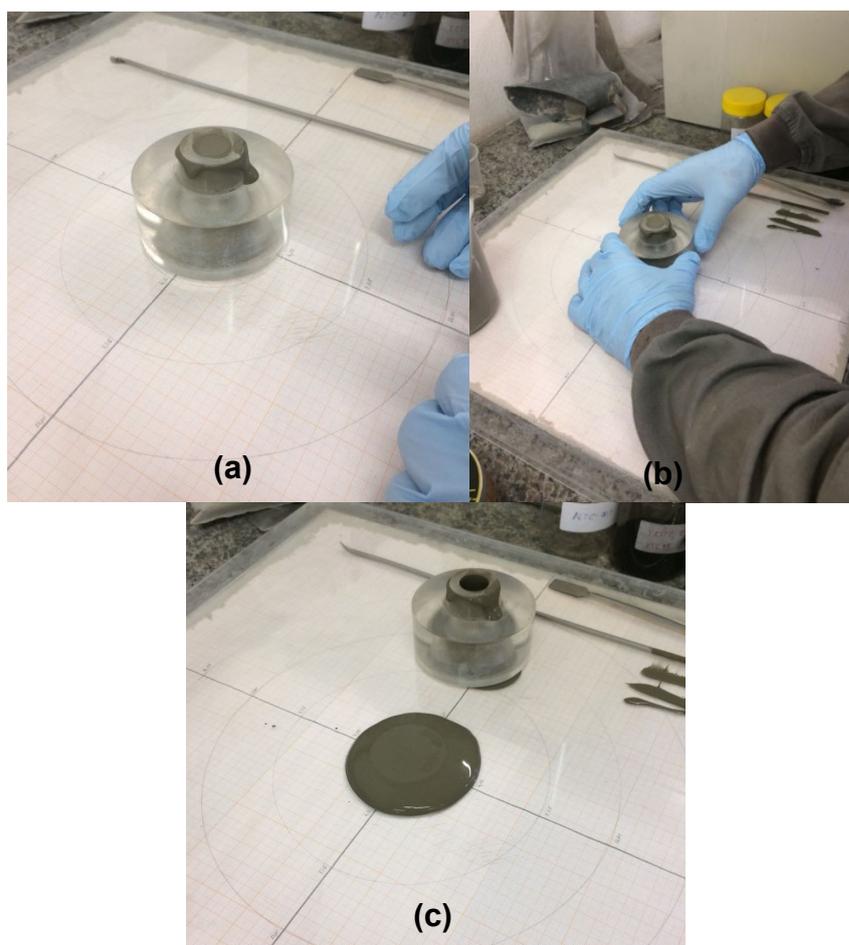


Figura 4.4 - Ensaio *Mini-Slump* de Kantro: (a) molde, mesa de medição e haste metálica. (b) execução do ensaio. (c) espalhamento da pasta após remoção do molde.

4.4.2 Reômetro

A reometria rotacional de fluxo por meio de um reômetro foi a segunda técnica reológica empregada. Também foi utilizada para a determinação dos parâmetros reológicos.

O ensaio de fluxo ou ensaio estático é muito utilizado para simular misturas e aplicações, e estudar o efeito de matérias-primas, aditivos, adições, entre outros. Este ensaio mede a tensão de cisalhamento a uma dada taxa de cisalhamento (ou vice-versa). Variando-se a taxa ou a tensão de cisalhamento, a curva de fluxo é traçada e através desta ou de modelos matemáticos as propriedades reológicas podem ser determinadas.

Na Tabela 4.4 estão listadas as características do reômetro *RHEOTEST Medingen GmbH* – RN 4.1, modelo utilizado neste trabalho. A geometria de medição utilizada foi a de cilindro concêntrico, composta por um *spindle* com diâmetro de 35,04 mm. Tal geometria gerou um espaço de 1,48 mm entre o *spindle* e o porta amostra. O esquema do sistema de medição de cilindros e geometria utilizada é ilustrado na Figura 4.5.

Tabela 4.4 – Especificações técnicas do reômetro *RHEOTEST RN®* 4.1

Parâmetros	Especificações	Resolução
Torque	0,1 a 150 mNm	0,002 mNm
Velocidade	0 a 1000 rpm	0,015 rpm
Ângulo	-50 a 300°	0,001°
Frequência	0,001 a 10 Hz	–

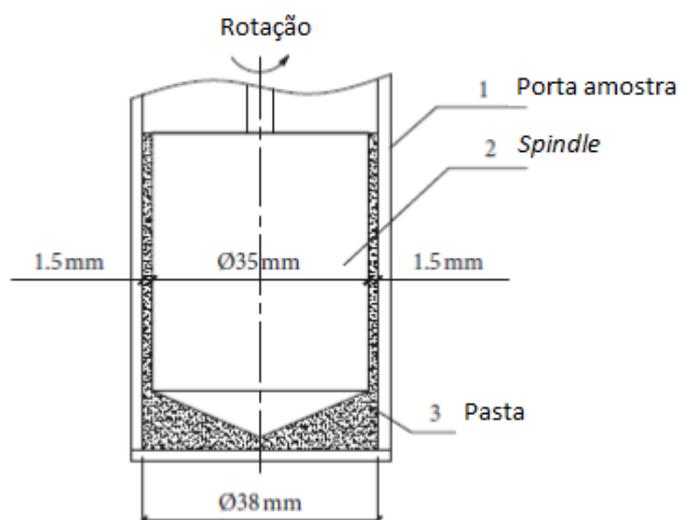


Figura 4.5 - Esquema do sistema de medição de cilindros Rheotest RN 4.1
Fonte: SKRIPKIUNAS *et al.* (2018)

Procedimento

Aproximadamente 35 ml de pasta foi vertida no porta amostra (1), em seguida este era fixado no suporte do equipamento, que por sua vez já estava com o cilindro concêntrico (2) acoplado no rotor do reômetro. O cilindro concêntrico vazava a pasta criando assim um intervalo cerca de 1,5 mm até o porta amostra. O atrito intrínseco das camadas de pasta de cimento ocorreu entre o porta amostra (1) e cilindro concêntrico (2). Os dados de teste são gravados quando o rotor do cilindro faz uma curva devido à sua conexão com a escala de medição e foram realizadas quatro réplicas para cada tipo de pasta.

Durante o ensaio, o reômetro esteve conectado a um computador e, com auxílio do *software RHEOTEST® RN4 Manager*, foram obtidos um conjunto de dados para analisar o comportamento reológico das amostras. Este *software* também foi responsável pelo controle do equipamento e pelas características do ensaio. Ele permitiu controlar a intensidade da taxa de cisalhamento aplicada, os tempos em que a taxa de cisalhamento levou para chegar a seus valores máximo (aceleração) e (desaceleração), bem como, a quantidade de leituras realizadas e a duração total do ensaio.

Foram realizadas várias calibrações e estudos para determinação da melhor metodologia de ensaio para as pastas de cimento Portland CIII-40 RS e CPV-ARI. A metodologia escolhida foi programada em um ciclo de histerese composto por duas rampas cada, conforme Figura 4.6. Na primeira rampa, conhecida como rampa de aceleração, foi aplicada uma taxa de cisalhamento crescente de 0 a 100 s^{-1} , durante 120 segundos na qual deu origem a curva de fluxo ascendente. Imediatamente depois, uma taxa de cisalhamento de desaceleração de 100 a 0 s^{-1} , foi aplicada dando origem à segunda rampa, durante mais 120 segundos, gerando a curva de fluxo descendente. Foram coletados 60 pontos por rampa, ou seja, um ponto a cada 2 segundos. Assim, cada ciclo foi executado em quatro minutos, que por sua vez, foram executados nos três tempos de medições do ensaio.

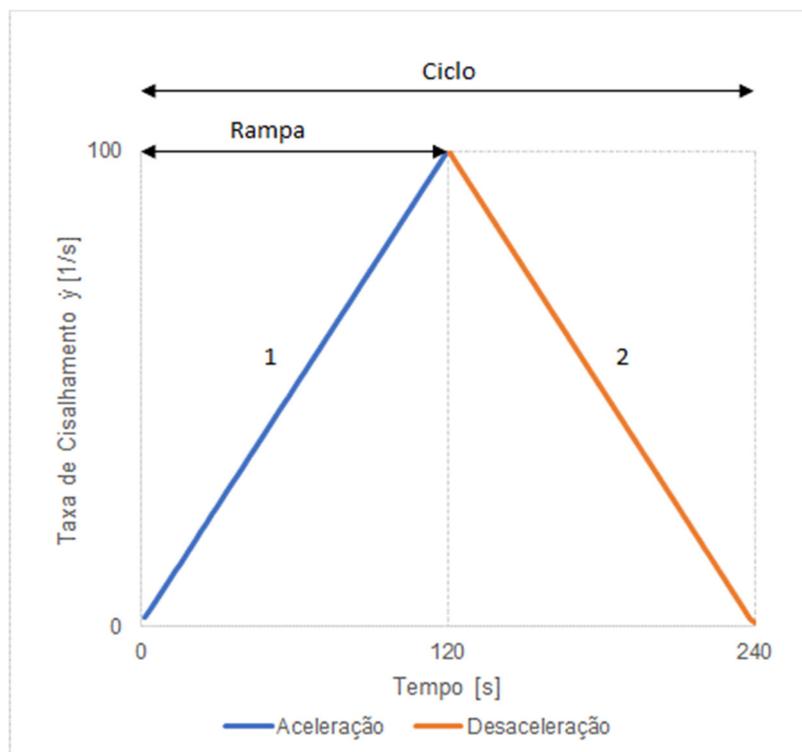


Figura 4.6 – Metodologia adotada para o ensaio de fluxo no reômetro para as pastas de cimento Portland CP-III-40 RS e CPV-ARI.

Tal metodologia foi escolhida por ser utilizada para estudar o efeito de matérias-primas, aditivos e adições na reologia das pastas, nos trabalhos de Betioli *et al.* (2009), Senff *et al.* (2010), Sato *et al.* (2013), Wang *et al.* (2016), Raucci *et al.* (2018) e Jiang *et al.* (2018). Rehman *et al.* (2017) e Skripkiunas *et al.* (2018) também analisaram os parâmetros reológicos por ciclos de histerese, porém, a taxa de cisalhamento decrescente foi executada por passos e não por rampa.

Outro motivo para a escolha de tal metodologia foi devido aos ciclos de histerese realizados por meio de um ensaio de rampa de aceleração e desaceleração, serem utilizados para caracterizar o comportamento reológico de pastas de cimento para poços de petróleo através do viscosímetro, equipamento utilizado por Paula (2014) e Souza (2015). A fim de padronizar os ensaios, utilizou-se o modelo de rampa de aceleração e desaceleração para todas as pastas de cimento Portland.

A metodologia de ensaio para o cimento Classe G também foi programada em um ciclo de histerese composto por duas rampas cada, apresentada na Figura 4.7, conforme descrito no PROCELAB (2005). Para a rampa de aceleração aplicou-se

uma taxa de cisalhamento de 0 a $511,0 \text{ s}^{-1}$ em 70 segundos e, imediatamente depois, uma desaceleração até 0 s^{-1} , também em 70 segundos. Foram coletados 60 pontos por rampa. A escolha dessa metodologia foi feita com base no PROCELAB (2005) e no estudo de Paula (2014) com objetivo de reproduzir as mesmas condições do ensaio realizado no viscosímetro. Tais motivos também justificam a medição reológica apenas no tempo de 30 min.

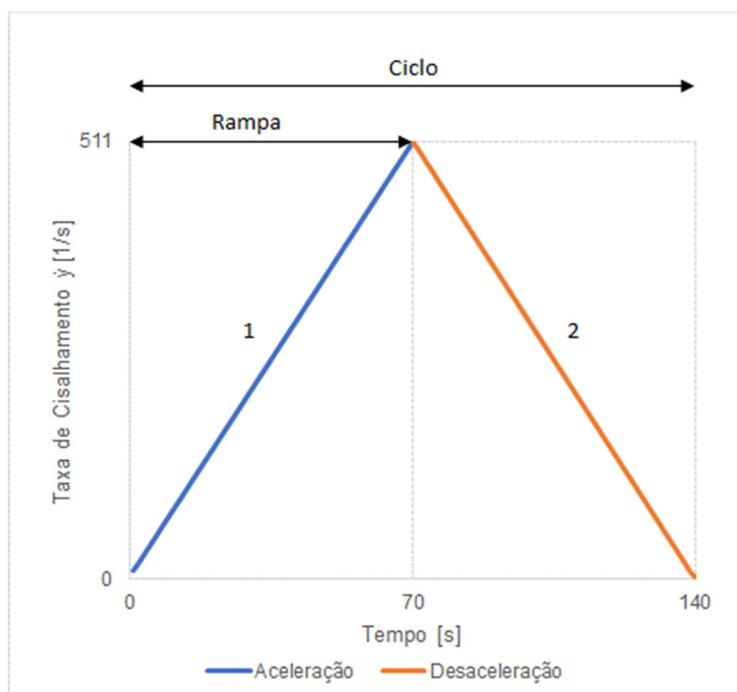


Figura 4.7 - Metodologia adotada para o ensaio de fluxo no reômetro para as pastas de cimento Portland Classe G.

No término das leituras descendentes, as pastas de cimento Classe G foram agitadas durante 1 minuto na taxa de cisalhamento de $511,0 \text{ s}^{-1}$ para a realização da leitura dos géis. O gel inicial (G_i) corresponde à tensão de cisalhamento máxima sob a taxa de $5,1 \text{ s}^{-1}$ após 10 segundos da pasta em repouso. Em seguida ao registro do gel inicial, a pasta foi deixada em repouso por 10 minutos. Após este tempo novamente é aplicada a taxa de $5,1 \text{ s}^{-1}$ e a tensão máxima sob a taxa aplicada corresponde ao gel final (G_f). Este procedimento de avaliação dos géis também foi realizado conforme especificado no PROCELAB (2005). De acordo com Paula (2014) o gel inicial e gel final indicam a dificuldade que o fluido apresenta para reiniciar o movimento após uma parada. Na prática, indica qual a taxa de

cisalhamento que precisa ser aplicada para reiniciar a cimentação de poços de petróleo após uma parada.

Para a determinação da Viscosidade Plástica (**VP**) e Limite de Escoamento (**LE**) utilizou-se os modelos matemáticos de Bingham (Equação 3.3) e Bingham modificado (Equação 3.3), descritos em 3.3.1.

Segundo Schramm (2006), Paula (2014), Jiang *et al.* (2018) e Raucci *et al.* (2018), no modelo de Bingham, o **LE** representa a tensão mínima que deve ser aplicada para iniciar a deformação (escoamento) da pasta cimentícia no estado fresco logo após o cisalhamento. Matematicamente, é representado pelo coeficiente linear da reta do modelo de Bingham. Já a **VP** é a constante de proporcionalidade entre a tensão e taxa de cisalhamento, sendo necessário um acréscimo de tensão para fornecer determinada taxa de cisalhamento. Matematicamente, é representada pelo coeficiente angular da reta do modelo de Bingham.

O modelo de Bingham modificado foi preferido ao modelo de Herschel-Bulkley pelos seguintes motivos: 1) o modelo Herschel-Bulkley contém um parâmetro com uma dimensão variável, denominado índice de potência n . Os valores obtidos neste trabalho para tal índice foram extremamente baixos o que não permitiu o ajuste das curvas; 2) esse modelo tem uma grande restrição matemática na região de baixas taxas de cisalhamento.

O ensaio de fluxo gera uma área de histerese formada pelas curvas de aceleração e desaceleração. Essa área indica uma quebra microestrutural (micro ligações já formadas) no compósito sob ação do cisalhamento aplicado. Este fenômeno promove uma redução da tensão de cisalhamento sob a mesma taxa de cisalhamento, em outras palavras, os parâmetros reológicos diminuem com a manutenção da taxa aplicada ao longo do tempo. Os valores mais baixos da curva de desaceleração (curva descendente), em relação à curva de aceleração (curva ascendente), indicam um comportamento tixotrópico dos materiais cimentícios (KANTRO, 1980; PAULA, 2014; WANG *et al.*, 2017; JIANG *et al.*, 2018; RAUCCI *et al.*, 2018).

Dessa forma, os resultados foram calculados a partir da curva de desaceleração, primeiro porque os valores são mais precisos para as características reológicas devido a homogeneização da amostra. Segundo porque tal curva se adequa melhor aos modelos matemáticos escolhidos. As taxas mais baixas de cisalhamento foram descartadas devido ao fato de que em taxas mais baixas, o limite de escoamento aproxima-se do zero, o que não representa a realidade. Para os cimentos CPIII-40 RS e CPV-ARI, os parâmetros reológicos foram calculados a partir da taxa de cisalhamento de $6,0 \text{ s}^{-1}$ e, para o cimento Classe G a partir de $8,0 \text{ s}^{-1}$.

4.5 Tratamento Estatístico

Com a finalidade de comparar os valores médios obtidos entre si para o ensaio de *mini-slump* e reômetro, utilizou-se o Teste de Hipótese² (*t-student*), considerando a distribuição bicaudal e nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$). A análise estatística dos dados foi realizada utilizando-se os *softwares* OriginPro 8 e Excel.

² É um método de inferência estatística que utiliza dados de uma população de uma amostra e que permite comparar valores, mesmo levando-se em conta que alguns parâmetros estatísticos não são conhecidos.

5 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

5.1 Caracterização física e química do cimento

As caracterizações físicas e químicas do cimento Portland CPIII-40 RS, realizadas pelo fabricante, estão apresentadas na Tabela 5.1. Os resultados encontrados foram comparados com os valores normativos estabelecidos pela ABNT NBR 16697 (2018). Nas tabelas, REF corresponde ao cimento puro; NTC01 refere-se ao cimento contendo 0,1% de clínquer nanoestruturado em relação à massa de cimento e NTC03 corresponde ao cimento com 0,3% de clínquer nanoestruturado.

Tabela 5.1 - Características físicas e químicas do cimento CPIII-40 RS

Características físicas	Valor medido	Limites ABNT NBR 16697 (2018)
Resíduo na peneira 75 μm	0,467 %	$\leq 8,0$ %
Finura <i>Blaine</i>	4.642 cm^2/g	-
Tempo inicial de pega	180 min (REF) 210 min (NTC01) 209 min (NTC03)	60 min (> 1 h)
Tempo final de pega	250 min (REF) 270 min (NTC01) 275 min (NTC03)	720 min (< 12 h)
Água de Consistência	*29,38 %	Conforme NBR NM 43 (2003)
Características químicas	Valor medido	Limites ABNT NBR 16697 (2018)
Perda ao Fogo (PF)	3,47 %	$\leq 4,5$ %
Resíduo Insolúvel (RI)	1,40 %	$\leq 5,0$ %
Trióxido de enxofre (SO_3)	2,38 %	$\leq 4,5$ %
Óxido de magnésio (MgO)	3,43 %	-
Óxido de silício (SiO_2)	24,09 %	Fluorescência de raios X
Óxido de alumínio (Al_2O_2)	6,36 %	
Óxido de ferro (Fe_2O_3)	3,30 %	
Óxido de cálcio (CaO)	54,81 %	
Óxido de sódio (Na_2O)	0,14 %	
Óxido de potássio (K_2O)	0,67 %	

* Tempos de pega considerando a água de consistência para todos os teores.

As caracterizações físicas e químicas do cimento CP V ARI, realizadas pelo fabricante, estão apresentadas na Tabela 5.2. Os resultados encontrados foram comparados com os valores normativos estabelecidos pela ABNT NBR 16697 (2018).

Tabela 5.2 - Características físicas e químicas do cimento CPV-ARI

Características físicas	Valor medido	Limites ABNT NBR 16697 (2018)
Resíduo na peneira 75 μm	2,0 %	$\leq 6,0$ %
Finura <i>Blaine</i>	5.112 cm^2/g	≥ 3000 cm^2/g
Tempo inicial de pega	*138 min (REF) **132 min (NTC01) ***143 min (NTC03)	≥ 60 min
Tempo final de pega	*185 min (REF) **192 min (NTC01) ***203 min (NTC03)	≤ 600 min
Água de Consistência	*31,2 % (Ref)	Conforme NBR NM 43 (2003)
Características químicas	Valor medido	Limites ABNT NBR 16697 (2018)
Perda ao Fogo (PF)	3,02 %	$\leq 4,5$ %
Resíduo Insolúvel (RI)	-	$\leq 6,5$ %
Trióxido de enxofre (SO_3)	3,20 %	$\leq 4,5$ %
Óxido de magnésio (MgO)	3,09 %	$\leq 6,5$ %
Óxido de silício (SiO_2)	19,87 %	Fluorescência de raios X
Óxido de alumínio (Al_2O_2)	4,78 %	
Óxido de ferro (Fe_2O_3)	2,72 %	
Óxido de cálcio (CaO)	63,01 %	
Óxido de sódio (Na_2O)	0,08 %	
Óxido de potássio (K_2O)	0,77 %	

* Tempos de pega considerando a água de consistência para todos os teores.

As análises das características apresentadas nas Tabelas 5.1 e 5.2 mostram que os cimentos estão em conformidade com as exigências normativas específicas de cada cimento, inclusive em relação ao tempo de pega inicial e final da pasta com NTC/NFC.

Dentre as características físicas dos cimentos a distribuição granulométrica e a finura *Blaine* têm maior influência na reologia dos materiais cimentícios do que as composições químicas (CASTRO, 2007). O cimento Portland CPIII-40 RS apresentou 0,467% de resíduo na peneira 75 μm e finura *Blaine* de 4.642 cm^2/g , enquanto o cimento Portland CPV-ARI, para os mesmos parâmetros, apresentou 2,0 % e 5.112 cm^2/g respectivamente.

Além disso, observa-se que o cimento CPV-ARI apresentou tempo inicial e final de pega de 138 *min* e 185 *min* respectivamente, enquanto o CPIII-40 RS foi de 180 *min* e 250 *min* respectivamente. Estes resultados, alinhados com a composição química dos cimentos em questão, corroboram com o fato de que um cimento com baixo teor de adições, reage mais rapidamente por ter maior quantidade de massa de clínquer.

Ainda sobre o tempo inicial e final de pega, os resultados também revelam que a incorporação de clínquer nanoestruturado retardou tais parâmetros. Esse comportamento foi mais evidente no cimento CPIII-40 RS em que a incorporação do teor de 0,3% levou a um acréscimo de 29 *min* no tempo inicial de pega e 25 *min* no tempo final de pega, quando comparadas com a pasta de referência (sem NTC/NFC). Já no cimento CPV-ARI o acréscimo foi de 5 *min* e 18 *min* para os tempos inicial e final de pega.

De acordo com o estudo realizado por Benedetti (2018), a determinação dos tempos de pega analisados por Vicat, o efeito dos NTC/NFC também mostrou-se mais evidente no cimento CPIII-40 RS levando a uma redução, tanto no início quanto no fim de pega e foi contrário aos resultados apresentados na Tabelas 5.1. As pastas com relação a/c igual a 0,4 e 0,3% de clínquer nanoestruturado, apresentaram início de pega e fim de pega antes do que a amostra de referência, 39 *min* e 25 *min*, respectivamente. Analisando a mesma pasta e os mesmos parâmetros por meio de calorimetria (processo químico), os valores dos tempos foram superiores aos encontrados pela análise de Vicat (processo físico): o início de pega adiantou 28 *min* em relação à referência, já o fim de pega retardou 16 *min*.

Mesmo com as alterações no início e fim de pega, todos os resultados estão dentro dos requisitos normativos estabelecidos pela ABNT NBR 16697 (2018).

As caracterizações físicas e químicas cimento Portland Classe G estão apresentadas na Tabela 5.3. Os resultados encontrados foram comparados com os valores normativos estabelecidos pela NBR 9831 (2008).

Tabela 5.3 - Características físicas e químicas do cimento Portland Classe G

Características físicas	Valor medido	Norma NBR 9831
Resíduo na peneira 75 μm	0,89%	–
Resíduo na peneira 45 μm	7,57%	–
Características químicas	Valor medido	
Trióxido de enxofre (SO ₃)	2,85 %	≤ 3,00%
Óxido de magnésio (MgO)	1,32 %	≤ 6,00%
SiO ₂	21,05 %	
Al ₂ O ₃	4,13 %	Fluorescência de raios X
Fe ₂ O ₃	4,30 %	
CaO	60,86 %	48 – 65%
K ₂ O	0,39 %	

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.3, pode ser verificado que os valores encontrados estão em conformidade com os valores especificados pela norma NBR 9831 (2008) para o cimento Portland Classe G. Esse cimento apresenta distribuição granulométrica (resíduo na peneira 75 μm igual a 0,89%) semelhante com o cimento Portland CPIII-40 RS (resíduo na peneira 75 μm igual a 0,467 %). Já suas características químicas são similares com o cimento Portland CPV-ARI.

5.2 Caracterização do clínquer nanoestruturado

A Figura 5.1 mostra a análise termogravimétrica do clínquer nanoestruturado referente ao lote CNPP1-0116. O resultado da TGA, representado pela linha preta, indica que a perda de massa para tal lote encontra-se no intervalo entre 450 °C e

600 °C, compatível à oxidação dos NTC. Saliencia-se que, quanto maior a temperatura de queima (≥ 600 °C), maior a ocorrência de nanofibras de carbono (NFC) presentes na amostra (BHUSHAN, 2007; LUDVIG, 2012; GHAHARPOUR et al., 2016). A curva também revela o percentual de NTC/NFC presente na massa total de clínquer nanoestruturado produzido no processo de síntese, indicando um rendimento médio de 10,5% de NTC/NFC.

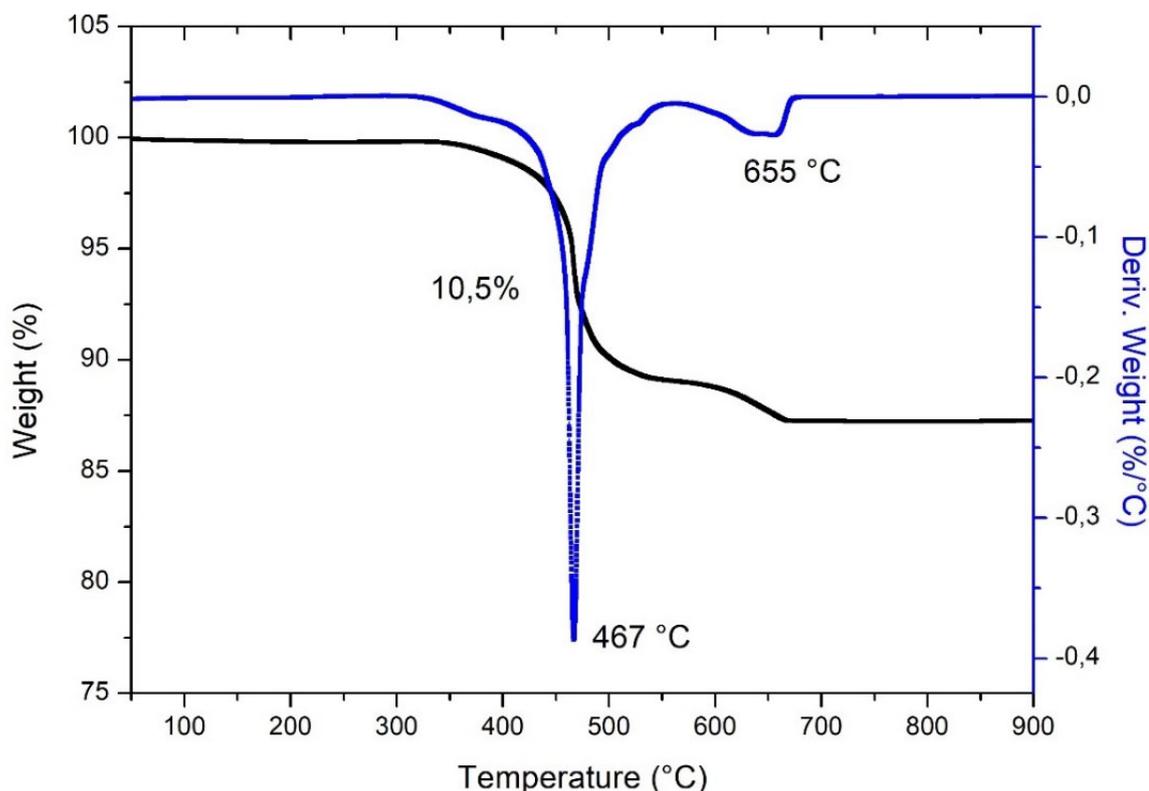


Figura 5.1 – Análise termogravimétrica do lote CNPP1-0116.

Ainda segundo Figura 5.1, a curva de DTG representada pela linha azul indica que a decomposição térmica do material ocorreu em dois picos: 467 °C e 655 °C aproximadamente. De acordo com Bhushan (2007), a diferença de faixa de temperatura de decomposição mencionada está associada à qualidade, bem como o número de paredes dos NTC. Em relação ao ponto de inflexão em 655 °C, essa pequena perda de massa foi atribuída por Ghaharpour *et al.* (2016) à fração de carbonato de cálcio ($CaCO_3$).

Já os resultados do clínquer nanoestruturado referente ao lote CNT00117, é mostrado na Figura 5.2. A curva da TGA representada pela linha preta, indicou que

a perda de massas do lote CNT00117 ocorreu na mesma faixa de queima do lote CNPP1-0116 (entre 450 °C e 600 °C), porém a média de rendimento de NTC/NFC presente no lote CNT00117 é 25%, valor superior ao lote CNPP1-0116.

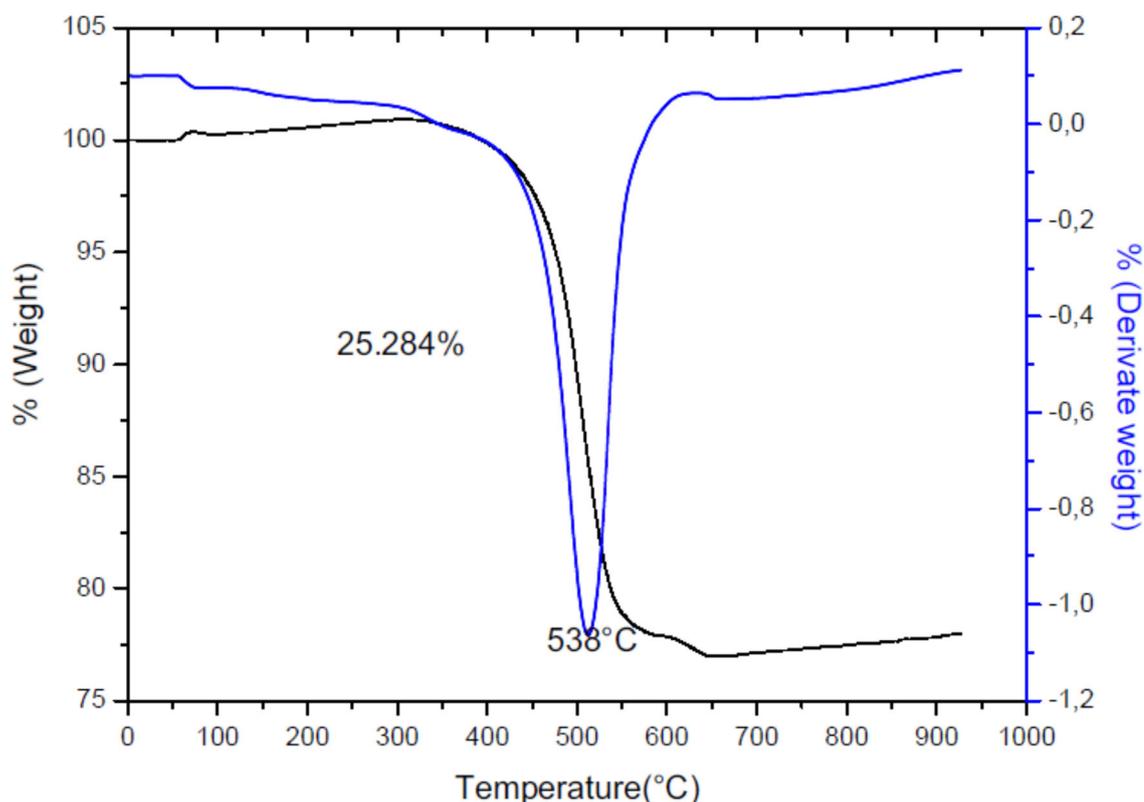


Figura 5.2 - Análise termogravimétrica do lote CNT00117.

A curva de DTG, representada pela linha azul, indica que a perda de massa ocorreu em um pico, 538 °C aproximadamente. Este resultado e a largura do pico configuram uma homogeneidade dos NTC, quando comparado com o lote CNPP1-0116. Os resultados revelam que a principal diferença entre os dois lotes utilizados está no percentual de rendimento médio de NTC/NFC presente em massa de clínquer produzido, sendo 10,5% para lote CNPP1-0116 e 25% para o lote CNT00117.

A Figura 5.3 apresenta as imagens de MEV dos NTC/NFC crescidos sobre o clínquer de cimento Portland dos lotes CNPP1-0116 (Figura 5.3a) e CNT00117 (Figura 5.3b). Já a Figura 5.4 mostram imagens de MET dos NTC/NFC crescidos sobre o clínquer de cimento Portland referentes aos lotes CNPP1-0116 (Figura 5.4a) e CNT00117 (Figura 5.4b).

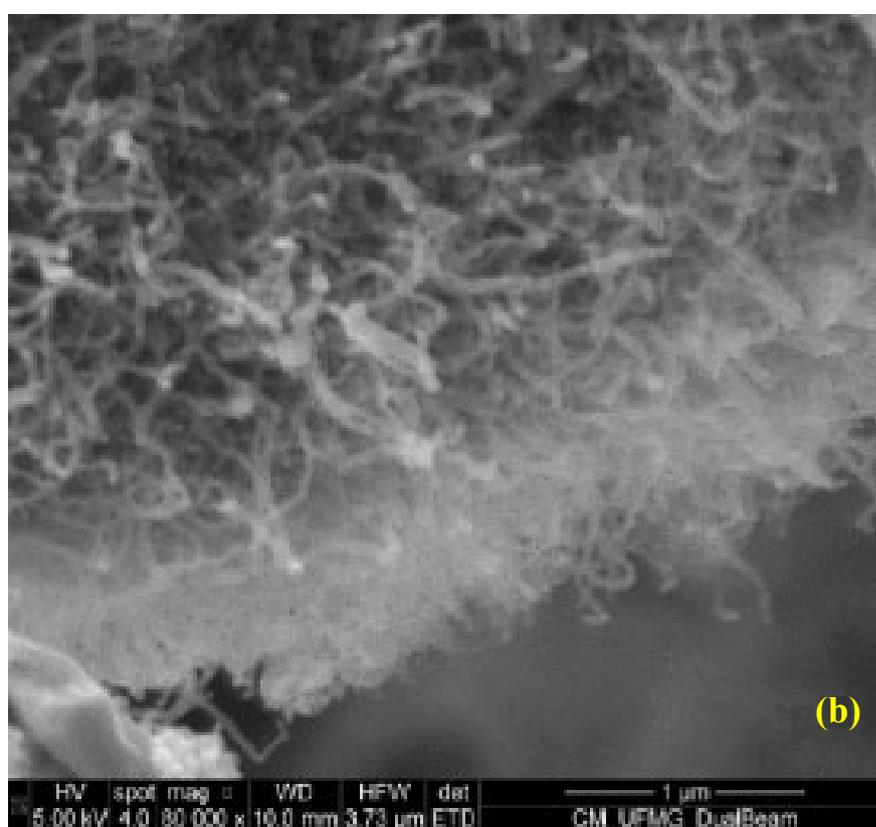
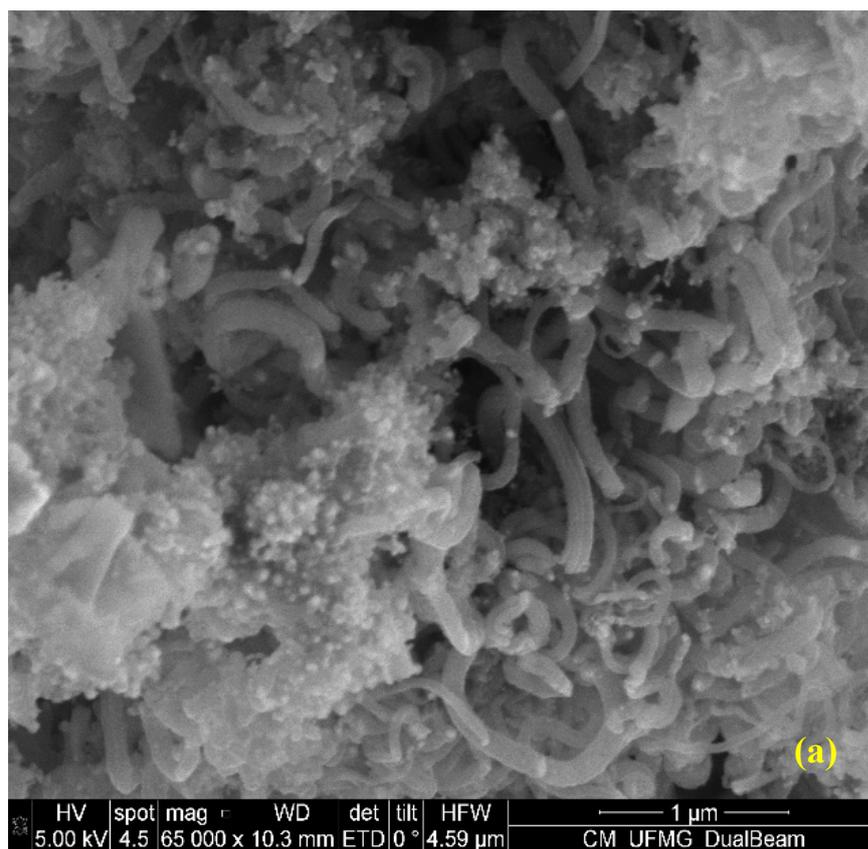


Figura 5.3 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do clínquer nanoestruturado: (a) imagem do clínquer lote CNPP1-0116 ampliada 65.000X. (b) imagem do clínquer lote CNT00117 ampliada 80.000X.

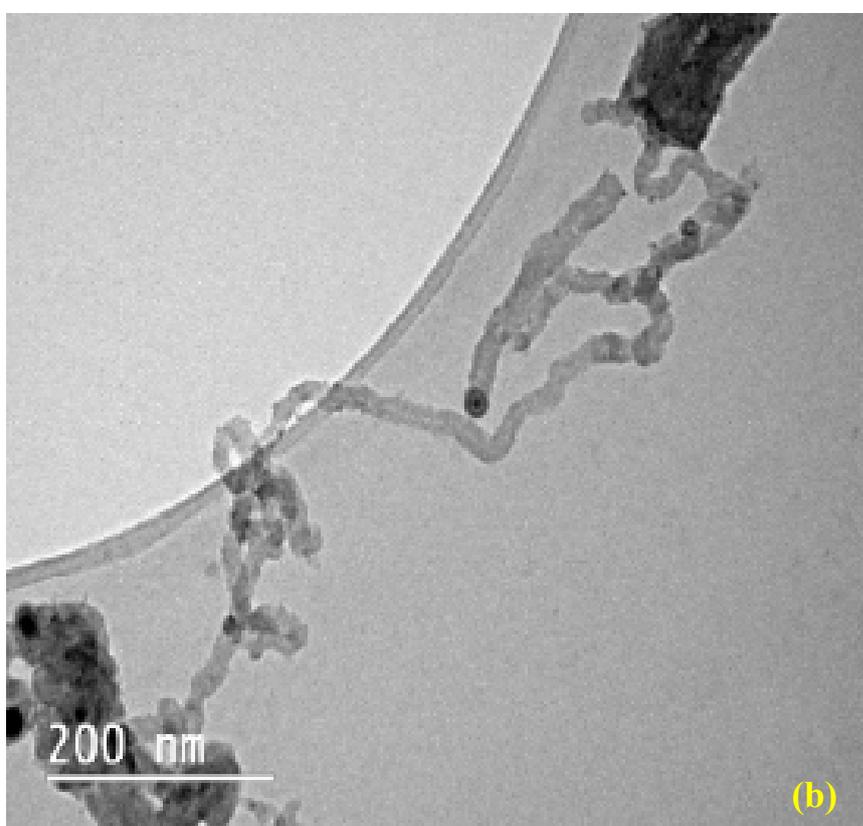
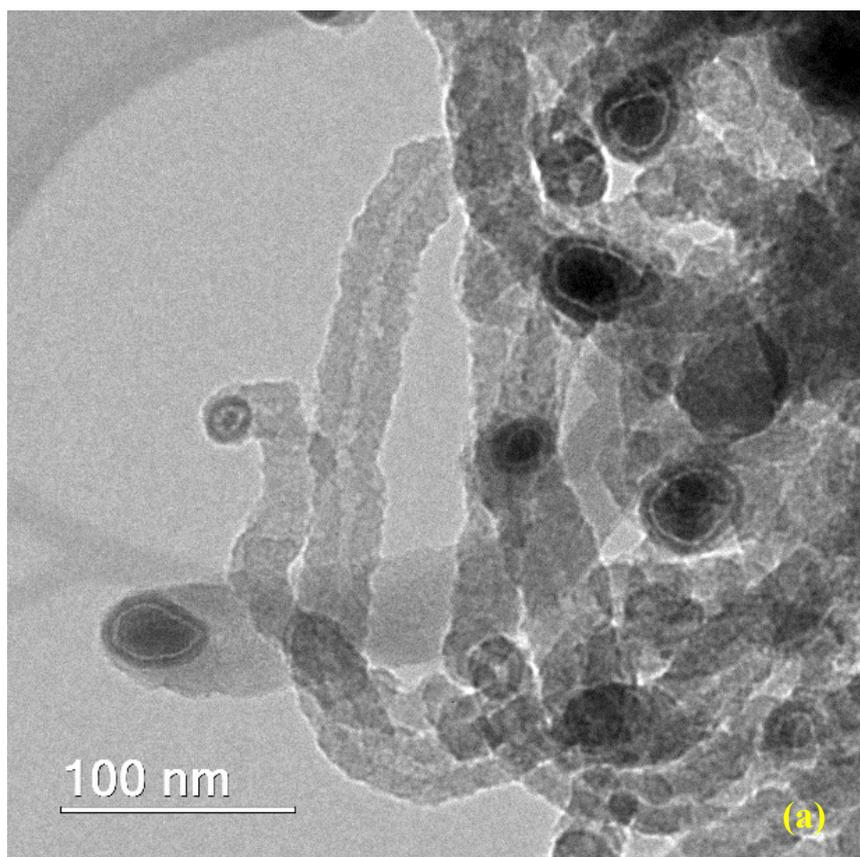


Figura 5.4 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do clínquer nanoestruturado: (a) imagem do clínquer lote CNPP1-0116, escala 100 nm. (b) imagem do clínquer lote CNT00117, escala 200 nm.

Pode-se observar nas imagens de MEV (Figura 5.3) que há uma homogeneidade na distribuição dos NTC/NFC crescidos sobre o clínquer, principalmente no lote CNT00117 (Figura 5.3b). Também fica evidente que o CNPP1-0116 (Figura 5.3a) possui menor quantidade de NTC/NFC, crescidos em massa de clínquer no processo de síntese, quando comparado com o lote CNT00117 (Figura 5.3b). Resultados que corroboram com os rendimentos calculados e apresentados pelas análises termogravimétricas.

As imagens de transmissão (Figura 5.4) mostram a estrutura interna dos NTC/NFC crescidos sobre o clínquer, quanto a estrutura formada e o diâmetro obtido. Os diâmetros de NTC/NFC crescidos sobre o clínquer de ambos está entre 20 e 50 *nm*, sendo a média de 25 *nm*.

Os resultados das análises de MEV e MET revelam que a síntese de NTC/NFC em clínquer de cimento Portland, produzem materiais bem dispersos e com defeitos estruturais proporcionando aos NTC/NFC um caráter hidrofílico. Esses defeitos permitem que a água seja efetivamente adsorvida na superfície do NTC, gerando produtos de hidratação, como o gel $C - S - H$ ou $Ca(OH)_2$. A reação química entre os produtos de hidratação e parte hidrofílica dos NTC/NFC, alteram a reologia do sistema devido ao fortalecimento da área interfacial em torno dos NTC/NFC (KANG; *et al.*, 2015).

5.3 Resultados do comportamento reológico

O objetivo deste trabalho foi verificar se a presença dos NTC/NFC iria alterar significativamente o comportamento reológico das pastas de cimento Portland.

Embora vários pesquisadores tenham estudado as alterações reológicas da adição de NTC/NFC nos materiais à base de cimento, ainda não há consenso sobre os efeitos de tal incorporação (RASHAD, 2017). De acordo com Senff *et al.* (2012), Wang *et al.* (2015); Kang *et al.* (2015), Ouyang *et al.* (2016), Nadiv *et al.* (2016), Wang (2017) e Jiang *et al.* (2018), a adição de NTC/NFC em materiais cimentícios pode modificar os parâmetros reológicos de duas maneiras:

- 1- O tamanho reduzido dos NTC/NFC em relação os grãos de cimento, pode possibilitar um comportamento de efeito *filler*, preenchendo os “nano” espaços existentes entre as partículas e, conseqüentemente, aumentar a coesão relativa do compósito. Tal efeito resulta no aumento do limite de escoamento (**LE**) e viscosidade plástica (**VP**) devido a maior probabilidade de choque e conseqüente atrito entre as partículas. Ademais, ainda causando o efeito de aumento do **LE** e **VP**, os NTC/NFC podem auxiliar no aumento do número de ligações químicas, devido a uma maior proximidade entre os as partículas do sistema.

- 2- A grande área superficial dos NTC/NFC (maior do que a elevada área superficial específica do cimento), bem como os defeitos estruturais que dão um caráter hidrofílico aos NTC/NFC, podem provocar a adsorção da água de mistura e gerar produtos de hidratação, como o gel $C - S - H$ ou $Ca(OH)_2$. A reação química entre os produtos de hidratação e a parte hidrofílica dos NTC/NFC, causa uma diminuição da água relativa à trabalhabilidade e, assim, aumenta a viscosidade plástica (**VP**) e o limite de escoamento (**LE**), visto que as partículas possuiriam uma maior dificuldade de movimento. De forma oposta, caso haja o efeito filler supracitado, a água adsorvida que não reagiu quimicamente no processo de hidratação, se desprende da superfície dos NTC/NFC e gera uma maior disponibilidade de água livre resultando na diminuição da **VP** e do **LE**, uma vez que possivelmente ocorreria maior quantidade de água para lubrificar o meio, gerando uma redução de ambos parâmetros reológicos.

Visto que existem diferentes possibilidades de resposta devido aos efeitos da adição de NTC/NFC em materiais cimentícios, as possíveis disparidades no comportamento reológico das pastas poderão ocorrer em função dos eventos supracitados.

5.3.1 Cimento CP-III-40 RS

5.3.1.1 Mini-Slump de Kantro

Os raios médios de espalhamento obtidos pelo *mini-slump* de Kantro e as análises estatísticas para pastas produzidas com cimento Portland CPIII-40 RS com relações a/c iguais a 0,4 e 0,5 estão apresentados na Tabela 5.4. Os dados de origem dessas análises estão mostrados nos Apêndices A e B. O gráfico apresentado na Figura 5.1 mostra o comportamento reológico dessas pastas ao longo do tempo.

Tabela 5.4 – Resultados das pastas de cimento Portland CPIII-40 RS com relação a/c iguais a 0,4 e 0,5.

Pastas de cimento	Resultados a/c = 0,4			Resultados a/c = 0,5		
	30 min	60 min	90 min	30 min	60 min	90 min
Ref. – raio médio (mm)	24,25	23,94	22,13	40,69	39,00	37,44
Desvio Padrão (mm)	0,29	0,31	2,10	0,55	1,34	1,09
Coeficiente de Variação (%)	1,19	1,31	9,48	1,36	3,43	2,90
0.30NTC10.5 – raio médio (mm)	22,56*	21,88*	20,50	40,88	38,38	37,88
Desvio Padrão (mm)	0,90	0,52	0,58	0,63	1,05	1,18
Coeficiente de Variação (%)	3,98	2,38	2,82	1,54	2,74	3,12
Varição em relação a Ref. (%)	-6,96	-8,62	-7,34	0,46	-1,60	1,17
0.15NTC10.5 – raio médio (mm)	23,33*	21,75*	20,50	41,13	39,94	38,44
Desvio Padrão (mm)	0,12	0,35	0,35	0,25	0,63	0,83
Coeficiente de Variação (%)	0,51%	1,63%	1,72%	0,61%	1,56%	2,15%
Varição em relação a Ref. (%)	-3,78	-9,14	-7,34	1,08	2,40	2,67
0.30NTC25.0 – raio médio (mm)	23,13*	22,19*	20,50	42,00	38,50	36,94
Desvio Padrão (mm)	0,48	0,24	0,35	1,51	0,41	1,01
Coeficiente de Variação (%)	2,07	1,08	1,72	3,60	1,06	2,73
Varição em relação a Ref. (%)	-4,64	-7,31	-7,34	3,23	-1,28	-1,34
0.15NTC25.0 – raio médio (mm)	24,06	23,13	21,94	41,63	39,94	37,81
Desvio Padrão (mm)	0,94	1,33	1,14	1,75	1,97	2,35
Coeficiente de Variação (%)	3,92	5,75	5,21	4,20	4,94	6,21
Varição em relação a Ref. (%)	-0,77	-3,39	-0,85	2,30	2,40	1,00

* Valor estatisticamente diferente em relação à referência para *t-student* $p < 0,05$.

A média dos raios médios das pastas com relação a/c igual a 0,4 apresentou uma redução de aproximadamente 4% em função do tempo. Já as pastas com relação a/c igual a 0,5 tiveram uma redução média dos raios médios em torno de 5%. Esses resultados mostram os efeitos da perda de mobilidade das partículas (enrijecimento) em função da hidratação da pasta, ou seja, a diminuição de abertura do raio médio ao longo do tempo. Foi observado também um aumento de aproximadamente 76% no espalhamento das pastas em função do aumento da relação a/c: quanto maior a relação de a/c maior será a água para a trabalhabilidade do sistema e, conseqüentemente, maior será o valor do raio médio e fluidez da pasta.

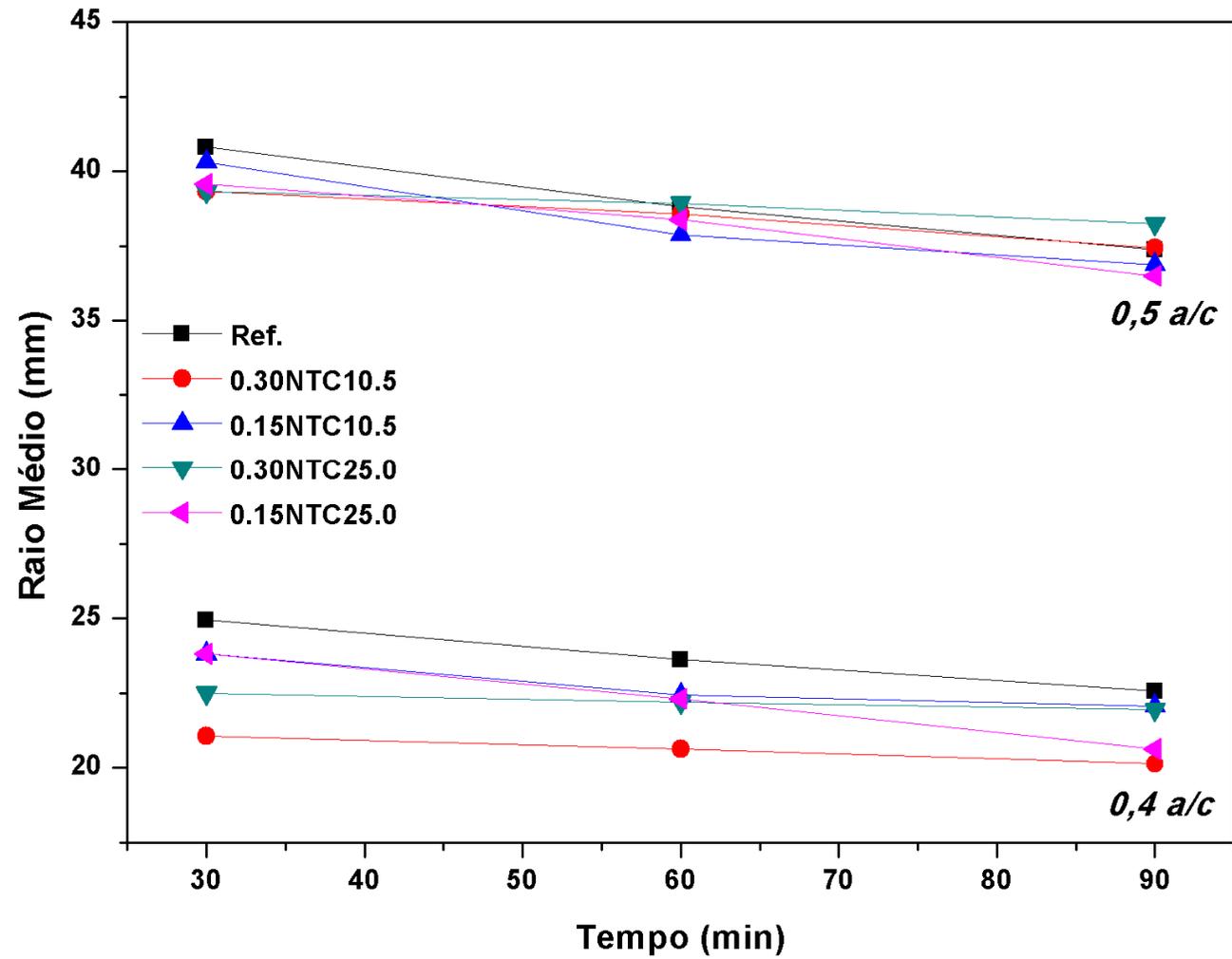


Figura 5.5 - Comportamento reológico ao longo do tempo das pastas produzidas com cimento CPIII-40 RS e relação a/c de 0,4 e 0,5.

O efeito dos NTC/NFC na fluidez e na trabalhabilidade das pastas de cimento, em diferentes tempos de hidratação, quanto ao teor e rendimento de NTC/NFC é mostrado na Figura 5.5.

A fluidez inicial (30 *min*), das pastas 0.30NTC10.5, 0.15NTC10.5 e 0.30NTC25.0 com relação a/c igual a 0,4, diminuiu em 6,96%, 3,78% e 4,64% em relação à pasta de referência, respectivamente. No tempo de 60 *min*, a maior variação encontrada foi na amostra de 0,15NTC10,5, apresentando redução de 9,14% no raio médio de espalhamento, seguida das amostras 0.30NTC10.5 e 0.30NTC25.0 com redução de 8,62% e 7,31% respectivamente. Conforme análise por *t-student*, estes resultados são considerados estatisticamente diferentes em relação à referência.

Já no tempo de 90 *min*, o raio médio de espalhamento reduziu na faixa de 0,8 a 7% em relação à referência. A redução máxima em 7,34% foi estabelecida para as pastas 0.30NTC10.5, 0.15NTC10.5 e 0.30NTC25.0. Todas as pastas, no tempo de 90 *min*, apresentaram médias equivalentes estatisticamente a pasta de referência, ou seja, as diferenças não são significativas.

A diminuição na trabalhabilidade e fluidez observada pela redução do raio médio de espalhamento das pastas principalmente com relação a/c igual a 0,4. Esse fato possivelmente ocorreu porque os NTC/NFC preencheram os “nano” vazios existentes entre as partículas, a proximidade entre os grãos auxilia no aumento do número de ligações químicas e conseqüentemente na coesão relativa do compósito (SEFFF *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2015; KANG; *et al.*, 2015; OUYANG *et al.*, 2016; NADIV *et al.*, 2016, WANG, 2017, JIANG *et al.*, 2018). Essa ocorrência foi observada nas amostras com maior incorporação de clínquer nanoestruturado (0.30NTC10.5 > 0.15NTC10.5 > 0.30NTC25.0). Tais resultados também corroboram com o fato de que síntese de NTC/NFC em clínquer de cimento Portland, produzem materiais com caráter hidrofílico, conforme observado nas imagens de MEV e MET (item 5.2), possibilitando interações química e física com a matriz cimentícia.

Foi observado um comportamento mais homogêneo na fluidez das pastas de cimento com relação a/c igual a 0,5, com a presença dos NTC/NFC devido a maior

quantidade de água livre do sistema. A Figura 5.5 mostra que no tempo de 30 *min*, todas as pastas nanoestruturadas aumentaram a fluidez em relação à referência. Nos outros tempos de hidratação, apenas as pastas 0.30NTC10.5 (em 60 *min*) e 0.3NTC25.0 (em 60 e 90 *min*) apresentaram redução na fluidez, evidenciada pela redução do raio médio de espalhamento.

A relação a/c igual a 0,5 proporciona uma maior disponibilidade de água livre no sistema e maior fluidez, uma vez que possivelmente ocorre maior quantidade de água para lubrificar o meio (JIANG *et al.*, 2018). Esse comportamento pode ser evidenciado pelo aumento do raio médio de espalhamento em relação às pastas com relação a/c igual a 0,4. Tal fato indica que, quanto maior a quantidade de água livre, menor será a sua viscosidade e conseqüentemente maior será a fluidez e o raio médio de espalhamento. Estes resultados corroboram com os obtidos por Collins *et al.* (2012) e Tan *et al.* (2017).

Na relação a/c igual a 0,5, as pastas com NTC/NFC apresentaram variações das médias dos raios médios menores que 4% em relação à referência e, estatisticamente todas as médias das pastas nanoestruturadas para tal relação a/c são equivalentes a amostra de referência.

No que diz respeito a dispersão dos dados coletados, os coeficientes de variação obtidos, seja para a relação a/c 0,4 ou 0,5, foram menores de 10%, denotando uma homogeneidade os resultados.

O efeito dos teores e rendimentos dos NTC/NFC na reologia das pastas em relação à referência fica mais evidente nas pastas com relação a/c igual a 0,4. As pastas com maiores concentrações de clínquer nanoestruturado (0.30NTC10.5 > 0.30NTC25.0 e 0.15NTC10.5 > 0.15NTC25.0), apresentaram uma redução mais acentuada do raio de espalhamento. Este comportamento não ficou tão claro nas pastas com a/c igual a 0,5 devido a maior disponibilidade de água livre do sistema.

5.3.1.2 Reometria Rotacional de Fluxo

As Figuras 5.6 a 5.8 apresentam o trecho descendente das curvas de fluxo mais representativas da tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento das pastas produzidas com cimento Portland CP-III-40 RS, nos tempos de 30, 60 e 90 *min* após o início da mistura.

A curva de fluxo mais representativa é aquela que mais se aproxima da curva média das réplicas do ensaio. Independentemente do tempo, a análise dos resultados mostra a diferença significativa das curvas descendentes de fluxo em função da relação *a/c*: a menor relação *a/c* (0,4) proporciona maiores tensões de cisalhamento para uma mesma taxa de cisalhamento. As curvas de fluxo, trecho ascendente e descendente da relação *a/c* igual a 0,4, estão disponíveis no Apêndice C.

Para a relação *a/c* igual a 0,4, observa-se um maior efeito da presença dos NTC/NFC na reologia das pastas em relação à pasta de referência: quanto maior o teor adicionado de NTC/NFC e o tempo, maiores são os valores da tensão de cisalhamento em relação à pasta de referência, para uma mesma taxa de cisalhamento.

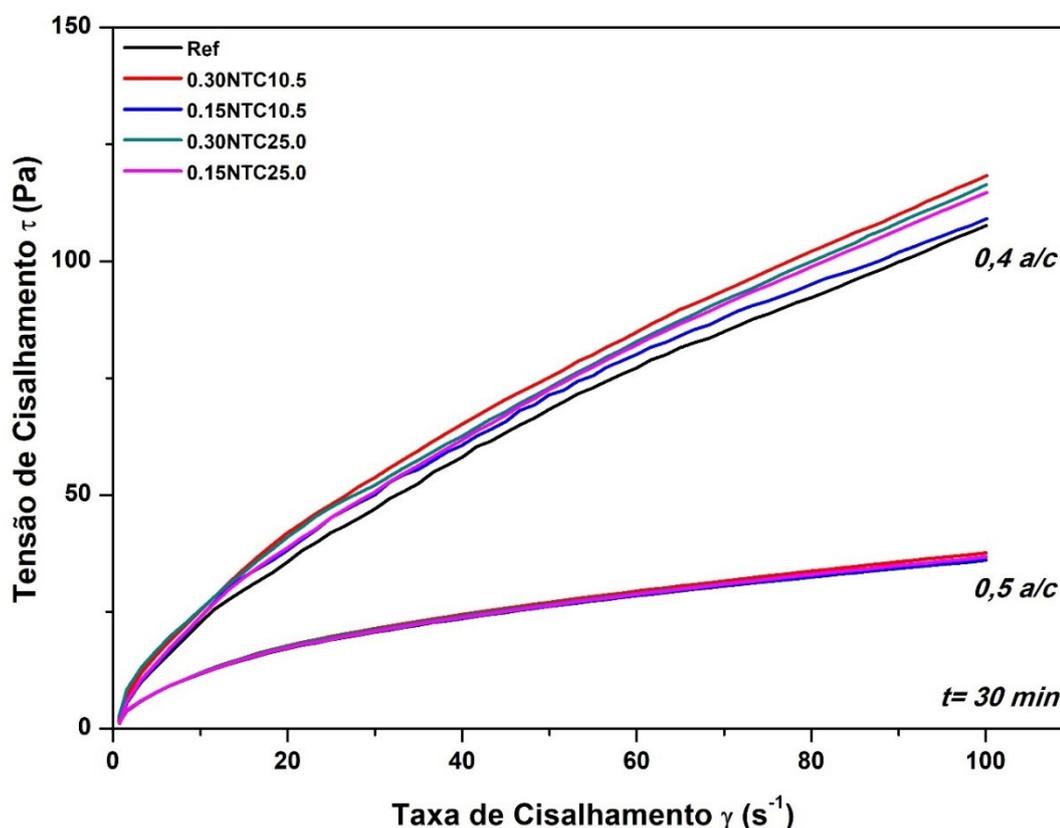


Figura 5.6 - Curvas descendentes de fluxo representativas no tempo de 30 *min*.

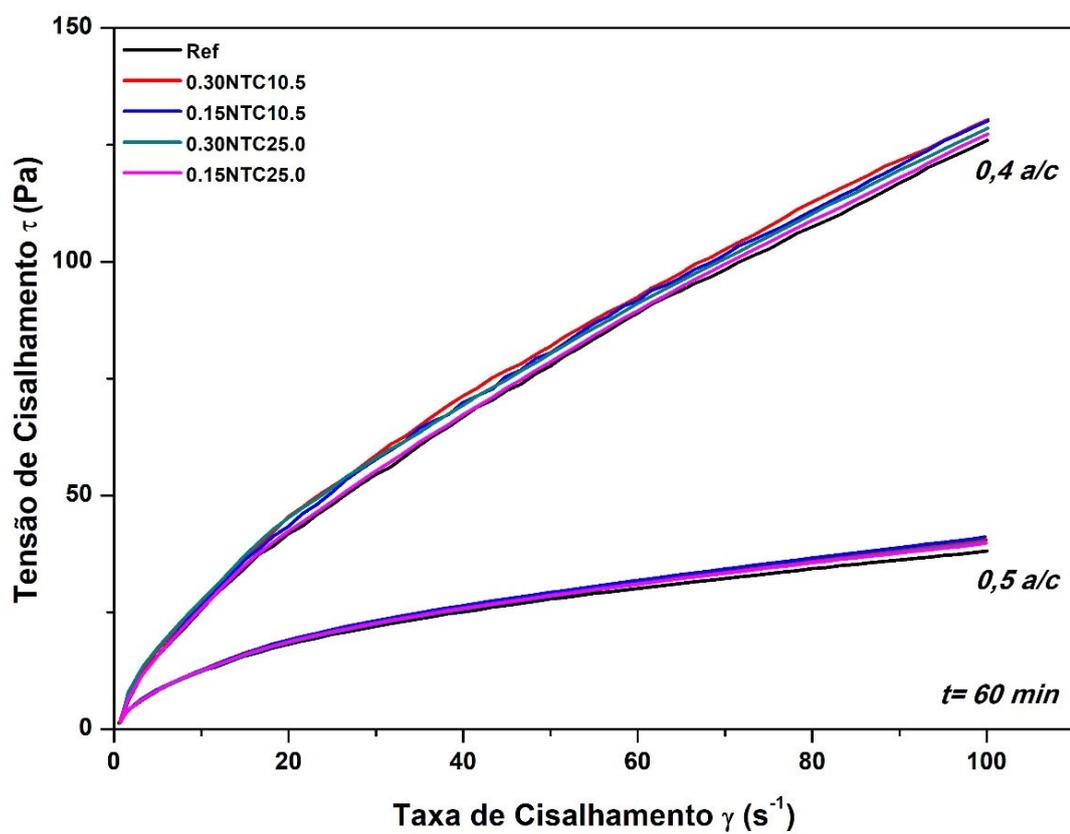


Figura 5.7 - Curvas descendentes de fluxo representativas no tempo de 60 min.

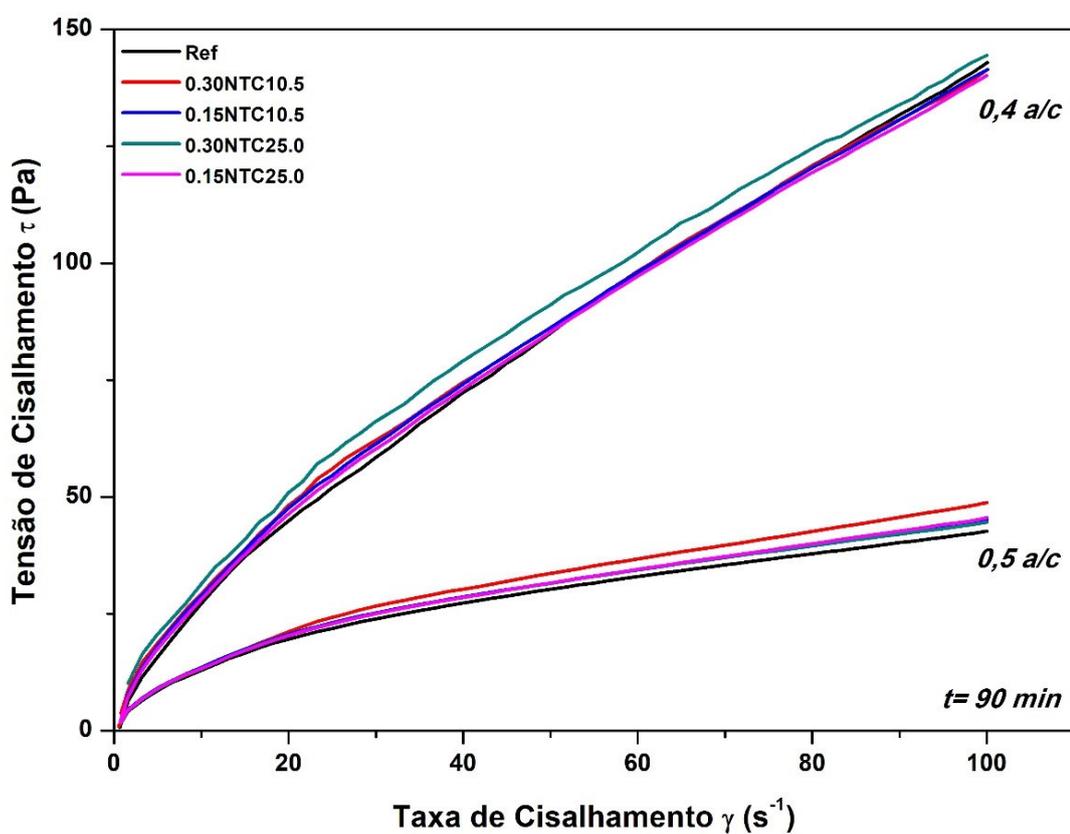


Figura 5.8 - Curvas descendentes de fluxo representativas no tempo de 90 min.

Os valores do limite de escoamento (LE), determinados pelo modelo de Bingham e modelo de Bingham modificado, são apresentados nas Tabelas 5.5 e 5.6 respectivamente, calculados a partir do trecho descendente da curva de fluxo (conforme item 4.3). Nas Tabelas também são apresentadas as análises estatísticas correspondentes as pastas produzidas com cimento CPIII-40 RS. Os gráficos apresentados na Figura 5.9 e 5.10, mostram a variação de tal parâmetro, dessas pastas ao longo do tempo.

Tabela 5.5 – Dados estatísticos do LE ajustados ao modelo de Bingham das pastas produzidas com cimento Portland CPIII-40 RS e fator a/c igual a 0,4 e 0,5.

Pastas de cimento	Resultados a/c 0,4			Resultados a/c 0,5		
	30 min	60 min	90 min	30 min	60 min	90 min
Ref. - τ_0 (Pa)	18,08	19,64	19,75	11,90	12,56	13,30
Desvio Padrão (Pa)	1,24	1,40	1,53	0,13	0,65	0,78
Coefficiente de Variação (%)	6,83	7,13	7,75	1,07	5,16	5,90
0.30NTC10.5 - τ_0 (Pa)	21,26*	22,86*	23,16*	12,21	13,03	13,79
Desvio Padrão (Pa)	1,81	1,35	1,80	0,27	0,25	0,12
Coefficiente de Variação (%)	8,51	5,90	7,76	2,22	1,92	0,89
Varição em relação a Ref. (%)	17,60	16,40	17,26	2,54	3,71	3,68
0.15NTC10.5 - τ_0 (Pa)	20,78*	21,50	22,42*	12,08	12,89	13,83
Desvio Padrão (Pa)	1,12	0,93	1,06	0,20	0,47	0,36
Coefficiente de Variação (%)	5,38	4,30	4,75	1,66	3,62	2,64
Varição em relação a Ref. (%)	14,93	9,49	13,52	1,47	2,57	4,02
0.30NTC25.0 - τ_0 (Pa)	21,23*	23,37*	26,36*	12,21	12,53	13,84
Desvio Padrão (Pa)	0,98	0,71	1,83	0,22	0,25	0,17
Coefficiente de Variação (%)	4,62	3,03	6,96	1,82	1,98	1,21
Varição em relação a Ref. (%)	17,44	19,00	33,45	2,62	-0,24	4,06
0.15NTC25.0 - τ_0 (Pa)	19,46	20,53	21,61	11,89	12,84	13,52
Desvio Padrão (Pa)	0,25	0,42	0,42	0,13	0,21	0,04
Coefficiente de Variação (%)	0,73	0,90	1,93	1,12	1,60	0,27
Varição em relação a Ref. (%)	7,60	4,52	9,42	-0,12	2,16	1,67

* Valor estatisticamente diferente em relação à referência para t -student $p < 0,05$.

Tabela 5.6 – Dados estatísticos do **LE** ajustados ao modelo de Bingham modificado das pastas produzidas com cimento Portland CPIII-40 RS e fator a/c igual a 0,4 e 0,5.

Pastas de cimento	Resultados a/c 0,4			Resultados a/c 0,5		
	30 min	60 min	90 min	30 min	60 min	90 min
Ref. - τ_0 (Pa)	10,20	11,71	12,51	8,31	8,63	9,33
Desvio Padrão (Pa)	0,92	0,29	0,52	0,12	0,44	0,56
Coeficiente de Variação (%)	9,00	2,50	4,19	1,48	5,14	6,05
0.30NTC10.5 - τ_0 (Pa)	12,36*	13,06*	14,92*	8,39	8,89	9,27
Desvio Padrão (Pa)	1,12	1,03	1,37	0,12	0,09	0,16
Coeficiente de Variação (%)	9,08	7,92	9,17	1,44	1,04	1,69
Varição em relação a Ref. (%)	21,22	11,51	19,28	1,00	2,95	-0,66
0.15NTC10.5 - τ_0 (Pa)	11,44	12,96*	14,92*	8,41	8,87	9,68
Desvio Padrão (Pa)	0,58	0,44	0,54	0,11	0,34	0,24
Coeficiente de Variação (%)	5,06	3,36	3,63	1,28	3,81	2,48
Varição em relação a Ref. (%)	12,20	10,71	19,24	1,19	2,73	3,77
0.30NTC25.0 - τ_0 (Pa)	13,23*	15,00*	17,52*	8,42	8,61	9,33
Desvio Padrão (Pa)	0,52	1,40	1,03	0,08	0,17	0,06
Coeficiente de Variação (%)	3,96	9,32	5,88	0,92	2,02	0,67
Varição em relação a Ref. (%)	29,79	28,09	40,05	1,32	-0,30	-0,73
0.15NTC25.0 - τ_0 (Pa)	10,94	12,18	13,85*	8,34	8,78	9,43
Desvio Padrão (Pa)	0,10	0,32	0,29	0,11	0,12	0,02
Coeficiente de Variação (%)	0,88	2,61	2,07	1,27	1,35	0,18
Varição em relação a Ref. (%)	7,31	4,00	10,71	0,41	1,71	1,08

* Valor estatisticamente diferente em relação à referência para *t-student* $p < 0,05$.

As curvas do **LE** calculadas pelo modelo de Bingham e Bingham modificado, Figuras 5.9 e 5.10 respectivamente, revelam a perda de plasticidade das pastas de cimento Portland CPIII-40 RS ao longo do tempo, independentemente da relação a/c: as reações de hidratação provocam o enrijecimento das pastas e promovem um aumento nos valores parâmetros reológicos, tanto para a referência, quanto para as amostras com NTC/NFC.

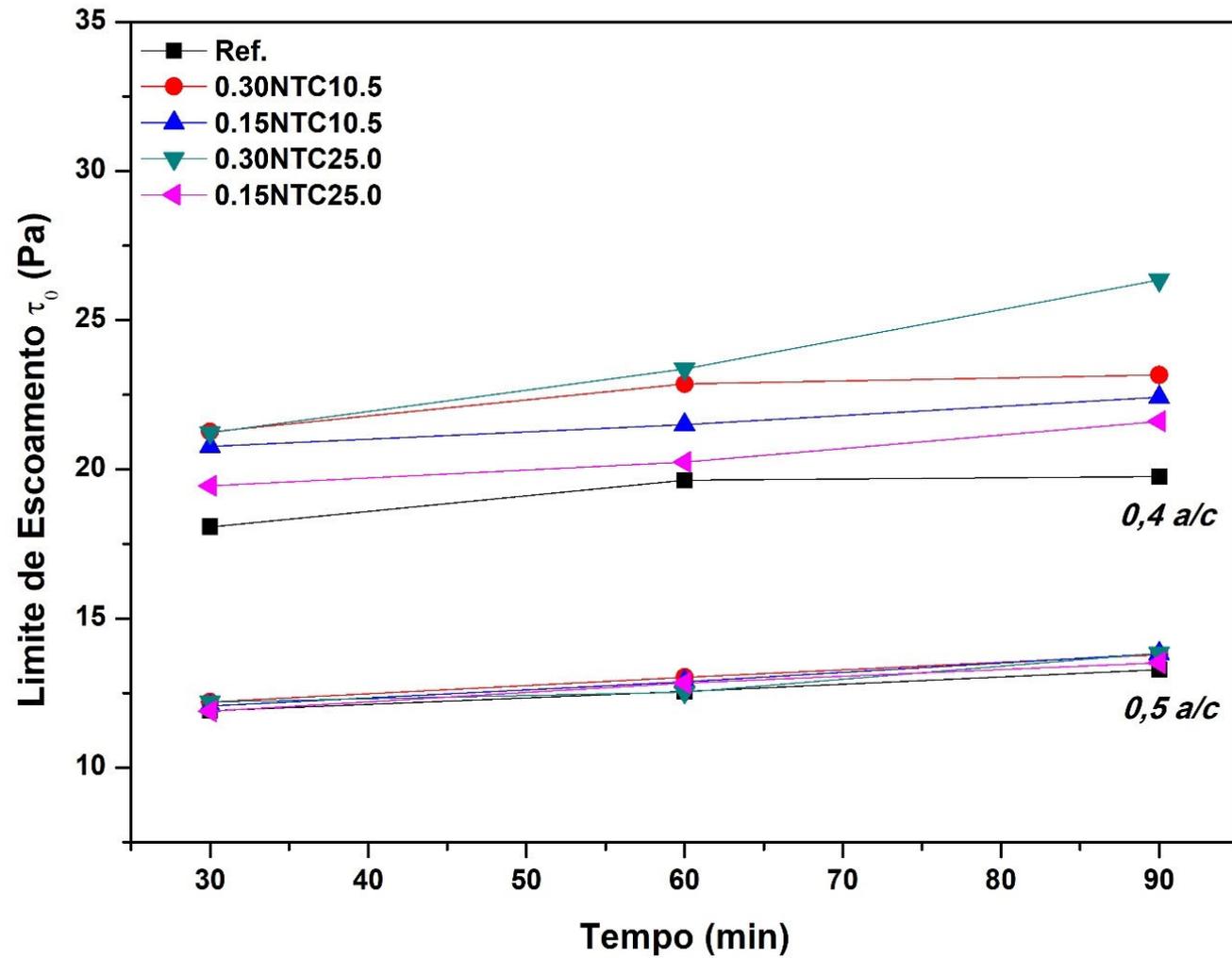


Figura 5.9 - Limite de escoamento ajustado ao modelo de Bingham nos tempos de 30 min, 60 min e 90 min.

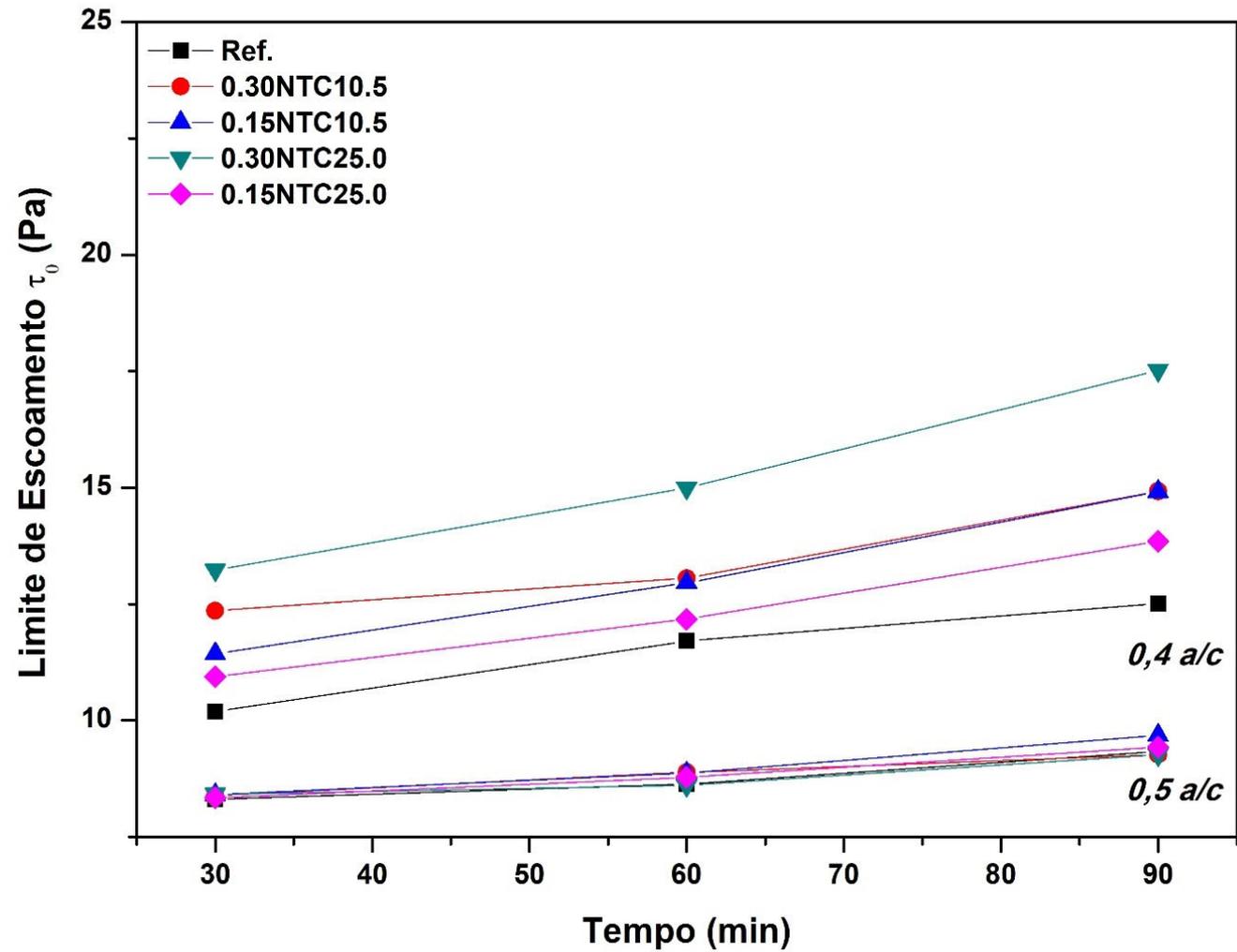


Figura 5.10 - Limite de Escoamento ajustado ao modelo de Bingham modificado nos tempos de 30 min, 60 min e 90 min

Os resultados revelam que, os valores de **LE** obtidos pelo modelo de Bingham foram maiores do que os calculados pelos modelos de Bingham modificado. Resultado conforme o esperado, pois o modelo de Bingham calcula tal parâmetro, matematicamente, considerando uma deformação linear do fluido. Ao contrário do modelo de Bingham modificado que calcula essa deformação por um polinômio de segundo grau (REHMAN *et al.*, 2017). Para os dois modelos reológicos, os valores do **LE** aumentaram com o aumento da porcentagem de NTC/NFC na matriz de cimento.

O **LE** das pastas de cimento com NTC/NFC para a relação a/c igual a 0,4, aumentou na faixa de 4 a 40% em comparação com a amostra de referência sem NTC/NFC. As pastas com maiores quantidades de clínquer nanoestruturado (0.30NTC10.5 > 0.30NTC25.0 e 0.15NTC10.5 > 0.15NTC25.0), apresentaram maiores variações do **LE** em relação à pasta de referência, independentemente do tempo. Estatisticamente, esses resultados são significativamente maiores indicando um comportamento e efeito *filler* e que, a parte hidrofílica dos NTC/NFC, gerada pelos defeitos estruturais identificados nas imagens de MET (item 5.2), tiveram reações químicas com os produtos de hidratação devido a uma maior proximidade entre os grãos e menor quantidade de água livre (SEFFF *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2015; KANG; *et al.*, 2015; OUYANG *et al.*, 2016; NADIV *et al.*, 2016, WANG, 2017, JIANG *et al.*, 2018).

Com o aumento da relação a/c em 25% (de 0,4 para 0,5), observou-se que os resultados de **LE** foram mais homogêneos com variações na faixa de -0,7 a 4% em relação à referência. A maior quantidade de água livre pode ter proporcionado uma menor tensão cisalhante do sistema (JIANG *et al.*, 2018). Todos os valores apresentados para a relação a/c igual a 0,5 são considerados estatisticamente equivalentes à referência, conforme teste *t-student*.

Esses resultados revelam que para relações a/c superiores a 0,4, a adição de NTC/NFC não modifica significativamente os valores de **LE** ajustados ao modelo de Bingham e modelo de Bingham modificado. O mesmo comportamento foi evidenciado na metodologia do *mini-slump* de Kantro.

Os valores da viscosidade plástica (**VP**), determinados pelo modelo de Bingham e modelo de Bingham modificado, são apresentados nas Tabelas 5.8 e 5.8 respectivamente, calculados a partir do trecho descendente da curva de fluxo. As tabelas também apresentam as análises estatísticas correspondentes as pastas produzidas com cimento CIII-40 RS. Os gráficos apresentados na Figura 5.11 e 5.12, mostram a variação de tal parâmetro, dessas pastas ao longo do tempo.

Tabela 5.7 – Dados estatísticos da **VP** ajustados ao modelo de Bingham das pastas produzidas com cimento Portland CIII-40 RS e fator a/c igual a 0,4 e 0,5.

Pastas de cimento	Resultados a/c 0,4			Resultados a/c 0,5		
	30 min	60 min	90 min	30 min	60 min	90 min
Ref. - μ (Pa.s)	0,99	1,09	1,24	0,27	0,29	0,34
Desvio Padrão (Pa.s)	0,06	0,06	0,04	0,01	0,02	0,02
Coefficiente de Variação (%)	5,72	5,79	2,91	2,38	6,22	5,69
0.30NTC10.5 - μ (Pa.s)	1,01	1,12	1,21	0,27	0,30	0,35
Desvio Padrão (Pa.s)	0,05	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02
Coefficiente de Variação (%)	4,64	2,10	1,36	4,81	4,09	4,35
Varição em relação a Ref. (%)	1,91	3,22	-1,90	2,94	2,41	2,87
0.15NTC10.5 - μ (Pa.s)	0,98	1,11	1,23	0,26	0,30	0,33
Desvio Padrão (Pa.s)	0,07	0,05	0,02	0,00	0,00	0,00
Coefficiente de Variação (%)	6,97	4,43	1,94	1,68	0,77	1,19
Varição em relação a Ref. (%)	-0,88	2,15	-0,90	-2,30	1,72	-1,74
0.30NTC25.0 - μ (Pa.s)	0,96	1,12	1,23	0,26	0,29	0,32
Desvio Padrão (Pa.s)	0,02	0,02	0,04	0,00	0,00	0,00
Coefficiente de Variação (%)	2,39	1,99	2,95	0,70	0,77	1,14
Varição em relação a Ref. (%)	-3,50	2,54	-0,83	-1,03	-0,29	-3,16
0.15NTC25.0 - μ (Pa.s)	1,00	1,11	1,22	0,26	0,29	0,34
Desvio Padrão (Pa.s)	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00
Coefficiente de Variação (%)	0,15	0,97	0,20	2,64	1,41	0,01
Varição em relação a Ref. (%)	0,54	1,47	-1,19	-1,62	-2,26	0,06

* Valor estatisticamente diferente em relação à referência para *t-student* $p < 0,05$.

Tabela 5.8 – Dados estatísticos da **VP** ajustados ao modelo de Bingham modificado das pastas produzidas com cimento Portland CPIII-40 RS e fator a/c igual a 0,4 e 0,5.

Pastas de cimento	Resultados a/c 0,4			Resultados a/c 0,5		
	30 min	60 min	90 min	30 min	60 min	90 min
Ref. - μ (Pa.s)	1,39	1,49	1,61	0,45	0,50	0,54
Desvio Padrão (Pa.s)	0,0238	0,0258	0,0912	0,0094	0,0224	0,0233
Coefficiente de Variação (%)	1,70	1,73	5,68	2,09	4,51	4,32
0.30NTC10.5 - μ (Pa.s)	1,47*	1,62	1,64	0,47	0,51	0,58
Desvio Padrão (Pa.s)	0,0245	0,1223	0,0388	0,0207	0,0204	0,0213
Coefficiente de Variação (%)	1,67	7,53	2,37	4,43	3,97	3,70
Varição em relação a Ref. (%)	5,09	8,74	1,84	4,23	3,62	7,01
0.150NTC10.5 - μ (Pa.s)	1,46*	1,55	1,61	0,45	0,51	0,54
Desvio Padrão (Pa.s)	0,0295	0,0670	0,0498	0,0086	0,0080	0,0027
Coefficiente de Variação (%)	2,02	4,33	3,09	1,93	1,57	0,49
Varição em relação a Ref. (%)	4,70	3,66	0,27	-0,50	2,10	0,65
0.30NTC25.0 - μ (Pa.s)	1,37	1,54	1,68	0,46	0,50	0,56
Desvio Padrão (Pa.s)	0,0657	0,0320	0,0600	0,0057	0,0013	0,0079
Coefficiente de Variação (%)	4,81	2,07	3,57	1,24	0,25	1,41
Varição em relação a Ref. (%)	-2,05	3,37	4,57	1,69	0,09	3,81
0.15NTC25.0 - μ (Pa.s)	1,43*	1,52	1,62	0,44	0,50	0,54
Desvio Padrão (Pa.s)	0,0054	0,0155	0,0040	0,0090	0,0007	0,0011
Coefficiente de Variação (%)	0,38	1,02	0,24	2,03	0,14	0,20
Varição em relação a Ref. (%)	2,69	1,55	0,94	-1,51	-0,06	1,19

* Valor estatisticamente diferente em relação à referência para *t-student* $p < 0,05$.

Os resultados apresentados na Tabela 5.7 indicam que, independente da relação a/c e tempo de análise, a adição de NTC/NFC não influenciou na **VP** das pastas ajustados pelo modelo de Bingham. Já no modelo de Bingham modificado, apresentado na Tabela 5.8, os resultados mostram que, as pastas com maiores teores de clínquer nanoestruturado apresentaram variações significativas estatisticamente, apenas no tempo de 30 min.

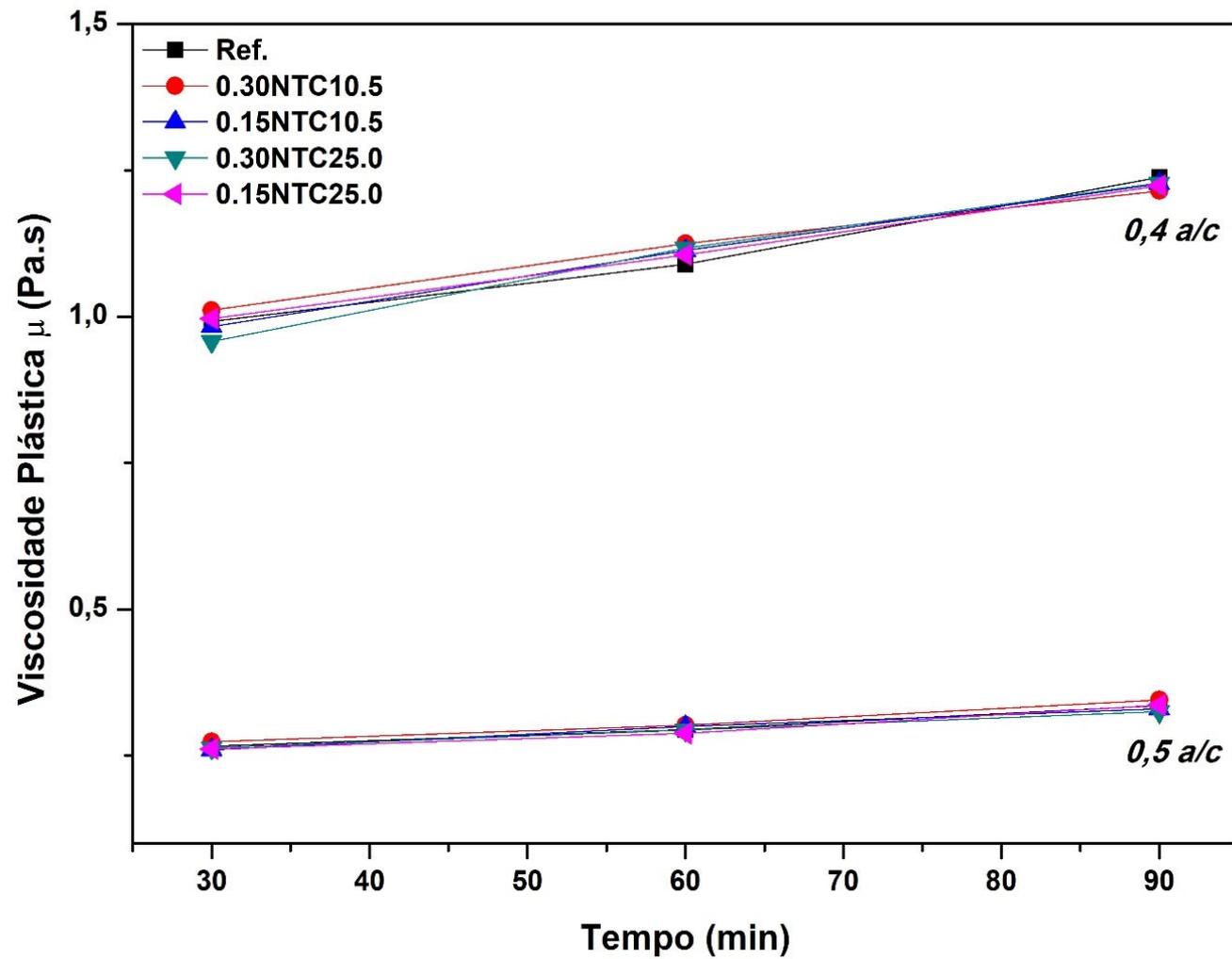


Figura 5.11 - Viscosidade plástica ajustada ao modelo de Bingham nos tempos de 30 min, 60 min e 90 min

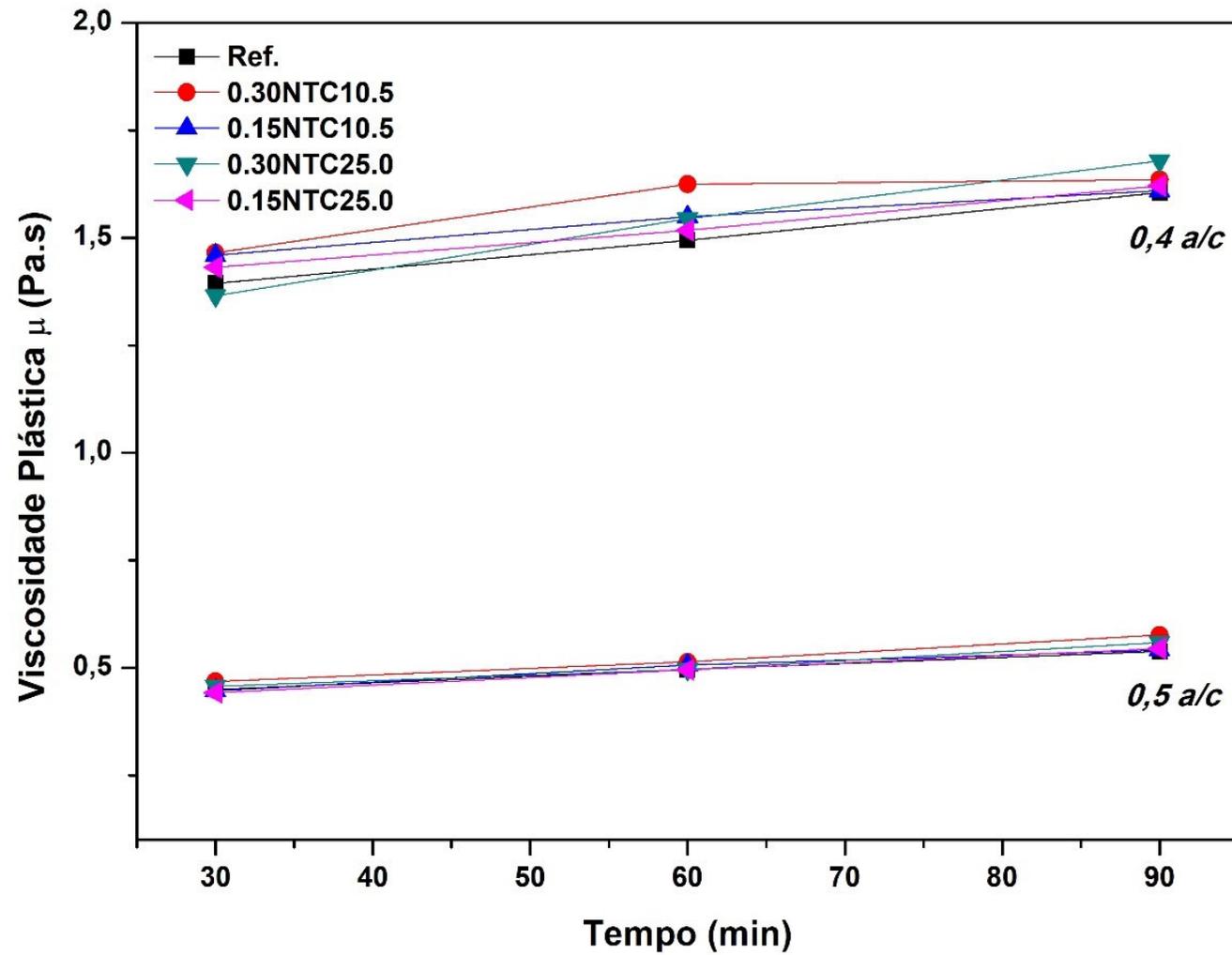


Figura 5.12 - Viscosidade plástica ajustada ao modelo de Bingham modificado nos tempos de 30 min, 60 min e 90 min.

Os resultados mostram, os valores da **VP** obtidos pelo modelo de Bingham modificado foram maiores do que os calculados pelos modelos de Bingham. Resultado de acordo com o esperado, pois o modelo de Bingham modificado se encaixa melhor na porção não linear da curva de deformação do fluido (REHMAN *et al.*, 2017).

Além disso, a relação direta entre os NTC/NFC e a **VP**, foi observada uma vez que esse parâmetro reológico aumentou devido a maior quantidade NTC/NFC incorporados nas pastas de cimento CPIII-40 RS. Porém, o aumento na **VP** das pastas nanoestruturadas em relação a referência, foi menor que 10%, diferentemente do aumento observado no **LE** que chegou em até 40%.

Os NTC/NCF provocaram variações na **VP** das pastas com relação a/c igual 0,4 na faixa de -3,5 a 9%, em relação à referência. Com o aumento de 25% da relação a/c (0,4 para 0,5), observou-se que as variações dos resultados estão aproximadamente na mesma faixa dos resultados para a relação a/c igual a 0,4, em torno de -3,16 a 7% em relação à referência. Os resultados que são estatisticamente considerados diferentes, com **VP** maiores do que a referência, foram obtidos pelo modelo de Bingham modificado no tempo de 30 *min* para as pastas 0.30NTC10.5 (aumento de 5,09%), 0.15NTC10.5 (aumento de 4,70%) e 0.15NTC25.0 (aumento de 2,69%).

Os resultados da **VP** das pastas com NTC/NFC estão de acordo com Rehman *et al.* (2017) e Shang *et al.* (2015), que identificaram o aumento da **VP** com o aumento de nanomateriais adicionados nas pastas de cimento, indicando um comportamento de efeito *filler* (SEFFF *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2015; OUYANG *et al.*, 2016; NADIV *et al.*, 2016, WANG, 2017, JIANG *et al.*, 2018). Porém nos resultados nas Tabelas 5.7 e 5.8, também foi observada uma redução da **VP** na relação a/c igual a 0,4. Shang *et al.* (2015) também identificou que a viscosidade é um parâmetro dependente da taxa de cisalhamento, ou seja, para a alta taxa de cisalhamento, há uma redução da viscosidade. A taxa de cisalhamento aplicada pode ter quebrado os aglomerados na pasta, proporcionado a redução da viscosidade. Esse fato associado o efeito de adsorção de água supracitado,

também pode ter contribuído para a redução da **VP** das pastas nanoestruturadas (KANG; *et al.*, 2015).

Em todos os resultados de **LE** e **VP** apresentados, foi observado uma redução desses parâmetros das pastas, nanoestruturada e referência, em torno de 40% e 70% respectivamente em decorrência do aumento da relação a/c de 25% (de 0,4 para 0,5). Isso ocorreu porque o aumento da relação de a/c levou a uma melhor lubrificação do sistema devido a maior quantidade de água livre disponível. Consequentemente a espessura da película de água em torno das partículas sólidas aumentou, provocando assim, a diminuição da força de atrito entre as partículas de cimento (JIANG *et al.*, 2018). No que diz respeito a dispersão dos dados coletados, os coeficientes de variação obtidos para o **LE** e a **VP**, independente da relação a/c, foram menores de 10%, indicando uma homogeneidade os resultados.

O efeito dos teores e rendimentos dos NTC/NFC na reologia das pastas em relação à referência fica mais evidente nas pastas com relação a/c igual a 0,4. As pastas com maiores concentrações de clínquer nanoestruturado (0.30NTC10.5 > 0.30NTC25.0 e 0.15NTC10.5 > 0.15NTC25.0), apresentaram um aumento nos valores do **LE** e da **VP**. Este comportamento não ficou tão claro nas pastas com a/c igual a 0,5.

De acordo com Rehman *et al.* (2017), a capacidade de qualquer modelo analítico coincidir com precisão a regressão não-linear em baixa taxa de cisalhamento definirá a sua precisão. Tal capacidade muda de acordo com cada expressão matemática e, os parâmetros reológicos calculados, especialmente o **LE**, podem oferecer valores diferentes para modelos diferentes.

As Figuras 5.13 a 5.20 apresentam os parâmetros reológicos das pastas com relação a/c igual a 0,4 e 0,5: o trecho descendente das curvas de fluxo da relação tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento, o ajuste das curvas de fluxo pelo modelo de Bingham e Bingham modificado, bem como as equações com os parâmetros reológicos obtidos e o coeficiente de correlação de ajuste aos dois modelos.

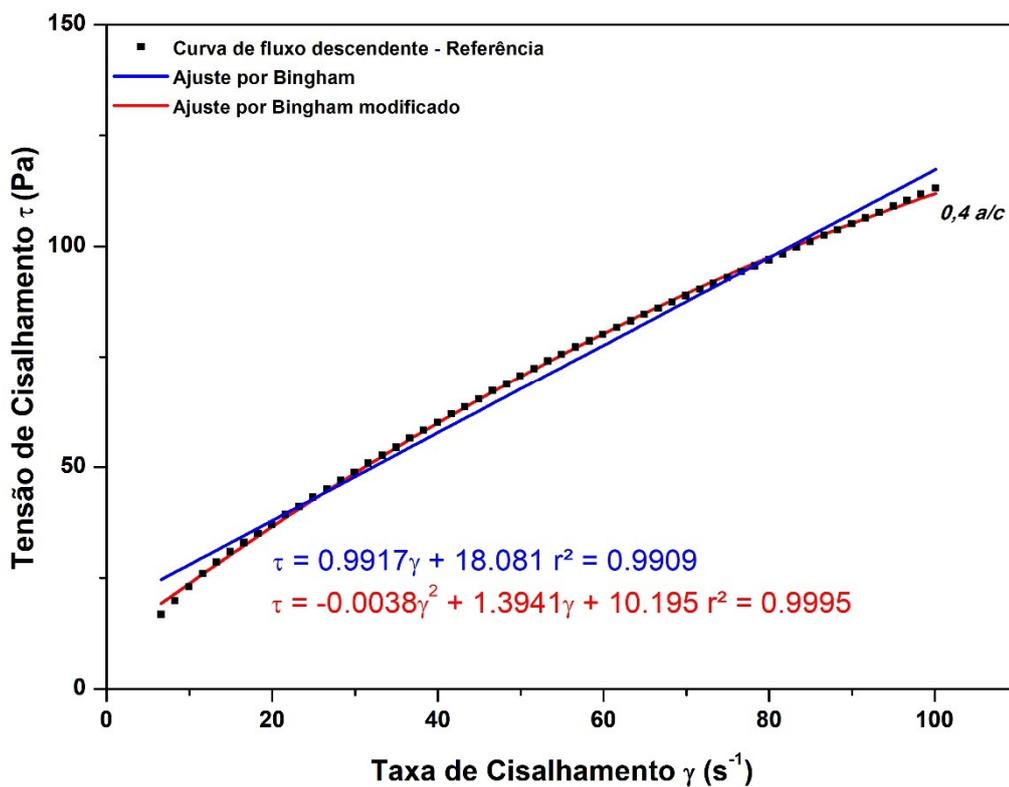


Figura 5.13 – Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta referência, a/c 0,4 e tempo de 30 min.

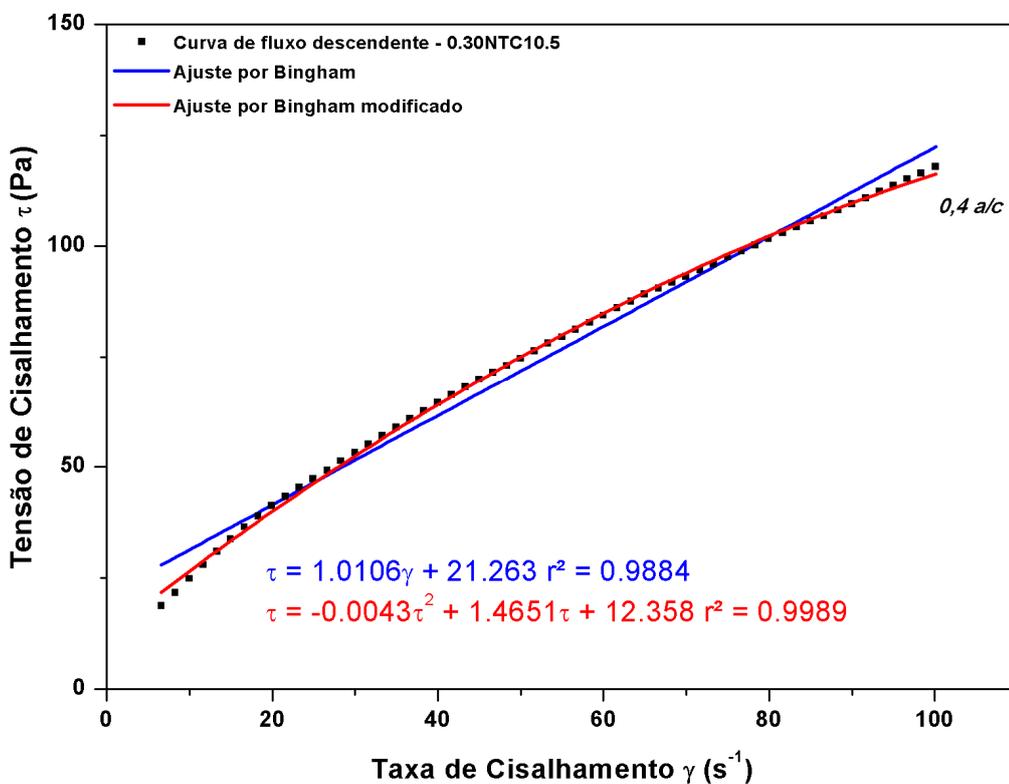


Figura 5.14 – Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.30NTC10.5, a/c 0,4 e tempo de 30 min.

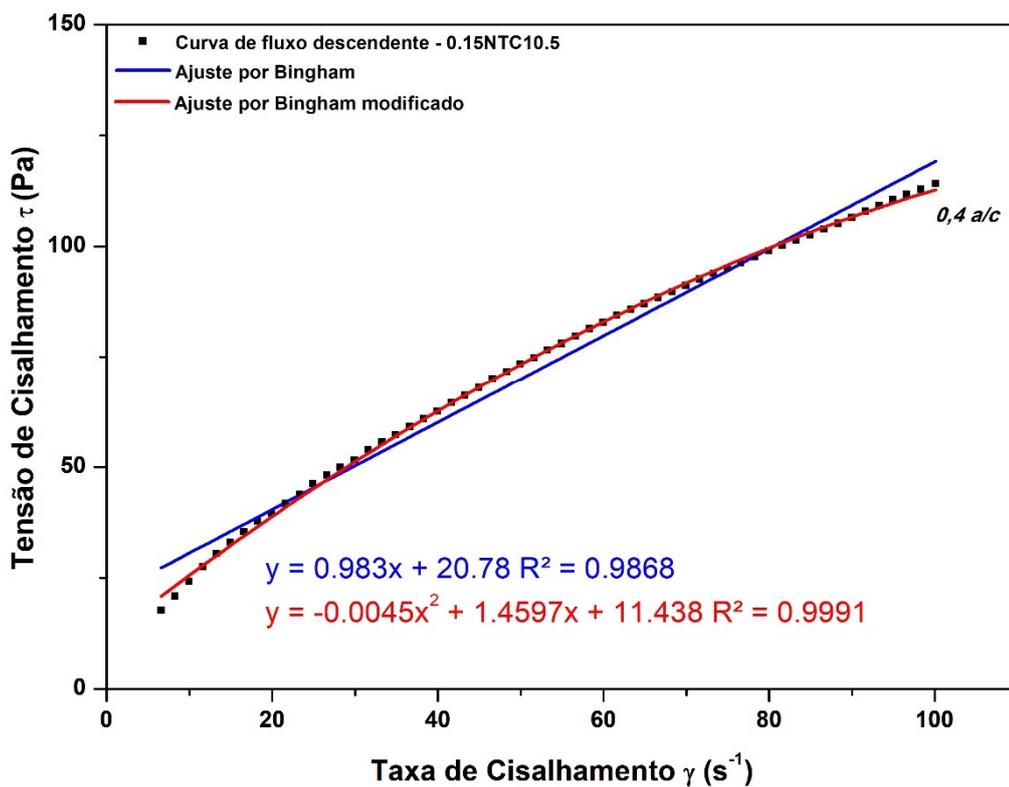


Figura 5.15 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.15NTC10.5, a/c 0,4 e tempo de 30 min.

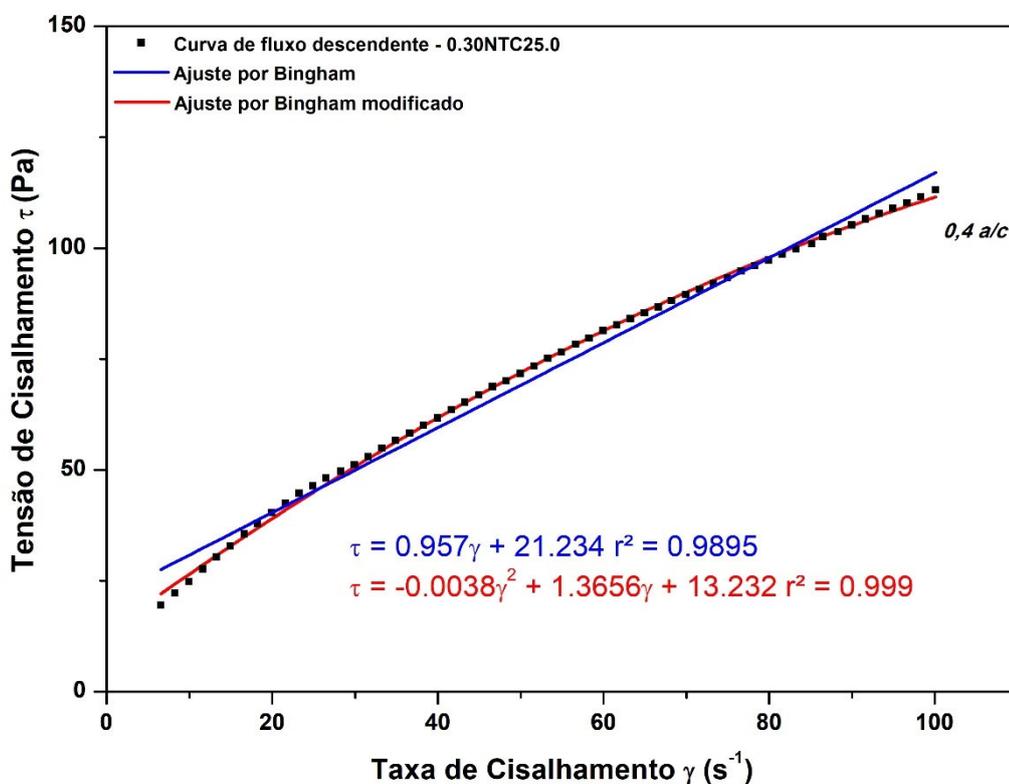


Figura 5.16 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.30NTC25.0, a/c 0,4 e tempo de 30 min.

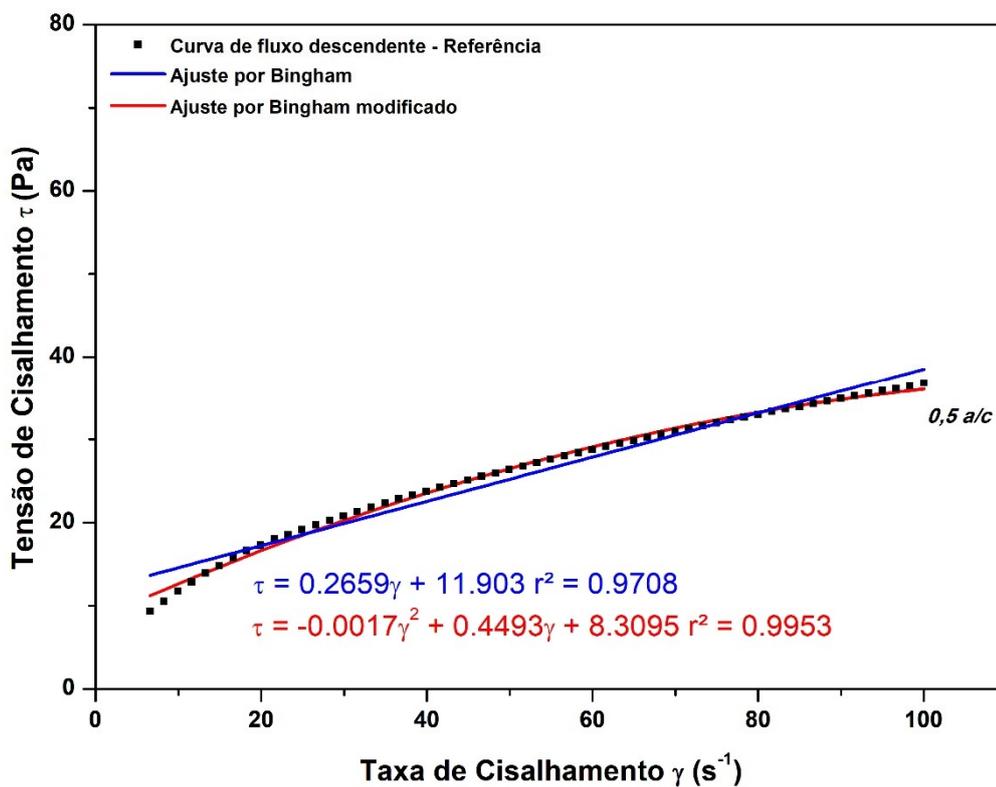


Figura 5.17 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta referência, a/c 0,5 e tempo de 30 min.

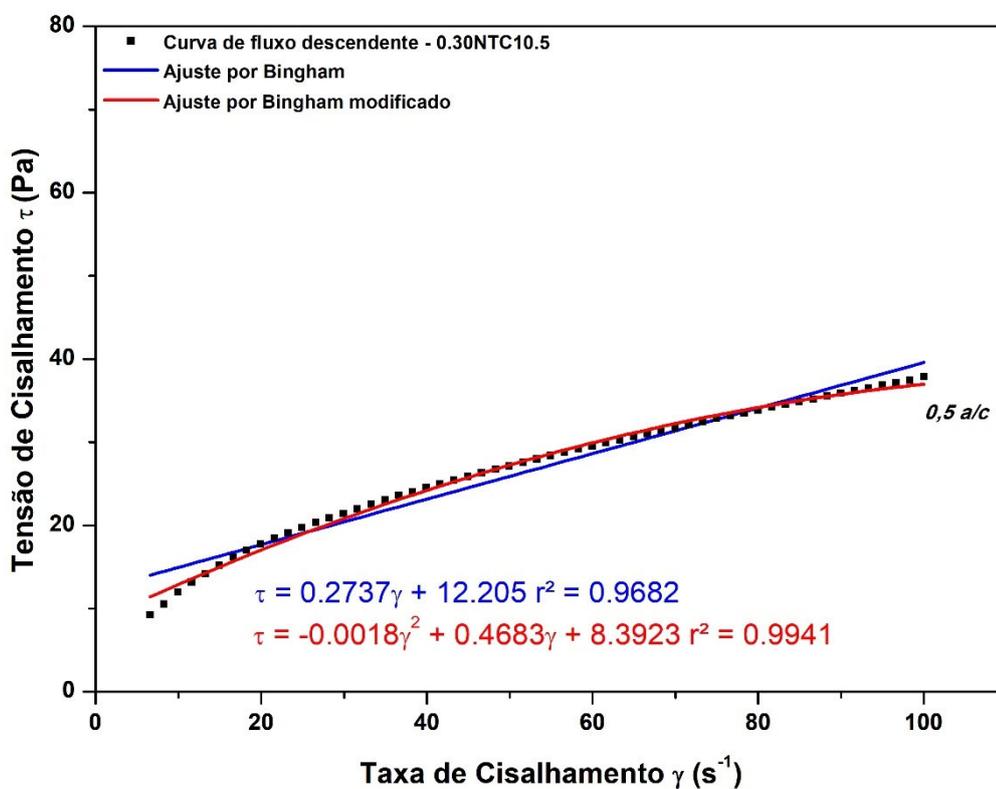


Figura 5.18 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.30NTC10.5, a/c 0,5 e tempo de 30 min

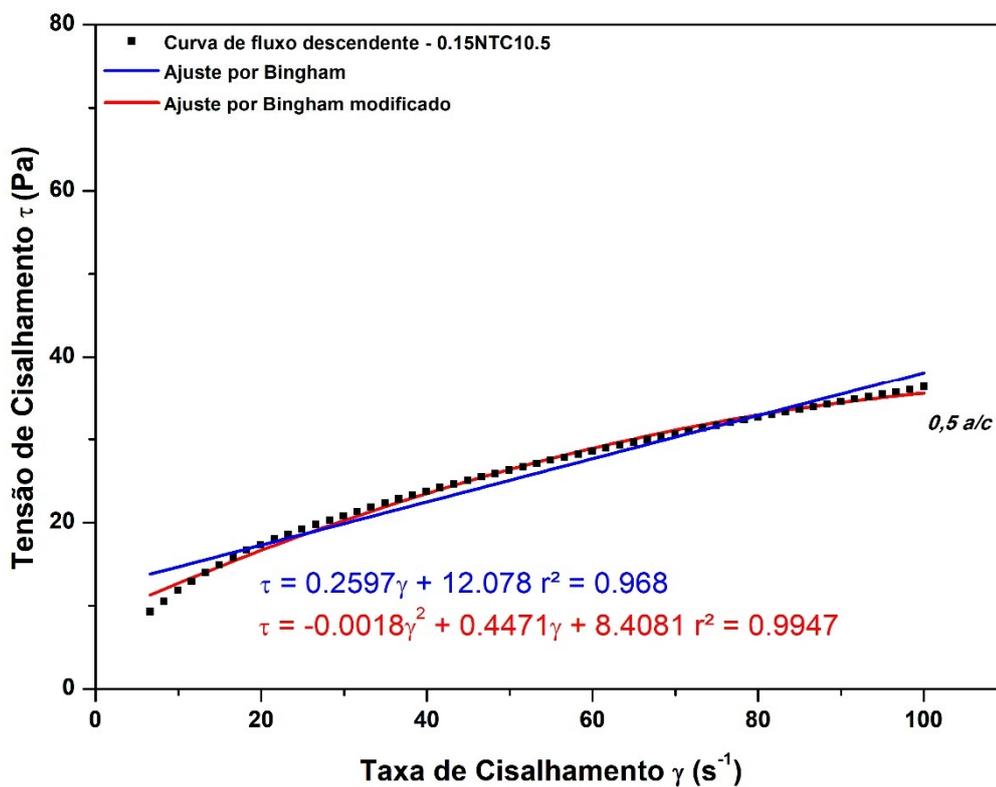


Figura 5.19 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.15NTC10.5, a/c 0,5 e tempo de 30 min.

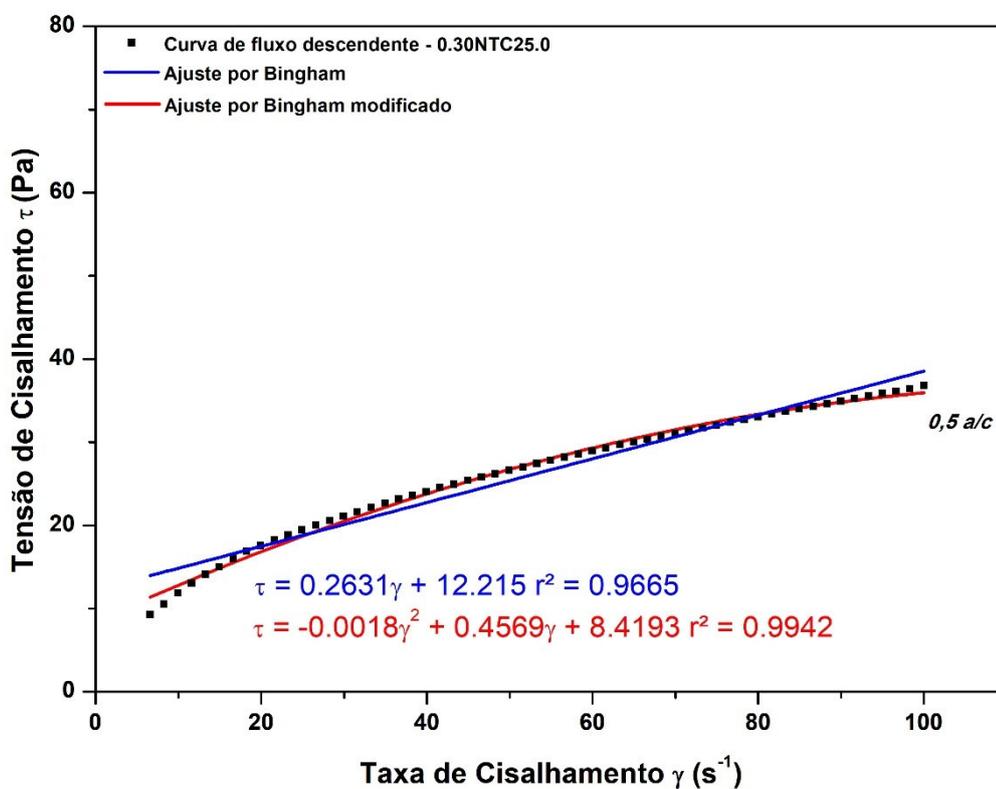


Figura 5.20 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.30NTC25.0, a/c 0,5 e tempo de 30 min.

Diante dos resultados ficou evidente a diferença de valores dos parâmetros reológicos entre os modelos de Bingham e Bingham modificado, porém os resultados seguem a mesma tendência. Isto ocorreu porque o modelo de Bingham não se encaixa na porção não-linear da curva de fluxo em baixa taxa de cisalhamento (REHMAN et al., 2017). Segundo Castro (2007) e Lima (2007), o modelo que melhor se ajusta à curva de cisalhamento, ou seja, o modelo que permite obter o maior valor do coeficiente de correlação (mais próximos de 1) representa melhor a natureza reológica da pasta.

Com base na observação dos valores do coeficiente de correlação (r^2) representados nas Figuras 5.13 a 5.20, os dois modelos utilizados descreveram bem o comportamento reológico das pastas de cimento CIII-40 RS independente da relação a/c. Porém, o modelo de Bingham modificado apresentou uma melhor descrição do comportamento de todas as pastas, com o coeficiente de correlação mais próximo de 1.

5.3.1.3 Comparativo entre os métodos

O *mini-slump*, na prática, pode ser associado ao ensaio de abatimento de tronco de cone, que é utilizado para determinar a trabalhabilidade de concreto. Sabe-se que diferentes concretos podem apresentar um mesmo valor de abatimento, porém com comportamentos reológicos distintos. Em tal ensaio, pode-se verificar se o **LE** atende as variações desejadas, porém a **VP** que não é medida, pode ser relativamente alta e o concreto pode apresentar dificuldade de ser moldado sob uma mesma vibração (CASTRO, 2007). O *mini-slump* registrou mudanças significativas no comportamento reológico das pastas, porém forneceu apenas um único valor, por isso foi necessário associar o *mini-slump* com a reometria rotacional.

Os resultados dos ensaios de *mini-slump* e reometria rotacional de fluxo para o cimento Portland CIII-40 RS mostraram que a incorporação de NTC/NFC diminuiu a fluidez da pasta, alterando a sua reologia. O clínquer nanoestruturado com menor rendimento (0.30NTC10.5 e 0.15NTC10.5), possui um menor percentual de NTC/NFC presente na massa total de material produzido. Isso significa que, as

pastas 0.30NTC10.5 e 0.15NTC10.5, possuem maior concentração de clínquer nanoestruturado, em relação as pastas 0.30NTC25.0 e 0.15NT25.0. Por isso, os efeitos dos teores e rendimentos de NTC/NFC sobre os parâmetros reológicos das pastas de cimento indicaram que as pastas com maiores concentrações de clínquer nanoestruturado: $0.30NTC10.5 > 0.30NTC25.0$ e $0.15NTC10.5 > 0.15NTC25.0$, apresentaram maiores variações no comportamento reológico, observadas pelo menor raio de espalhamento das pastas (*mini-slump*) e maior o **LE** e **VP**, principalmente para relação a/c igual a 0,4.

O aumento desses valores de **LE** e **VP** das pastas, para todas as concentrações de NTC/NFC em relação à pasta de referência, corrobora com os resultados encontrados no método de único ponto (*mini-slump*), que tiveram a redução do raio médio de espalhamento. Tal ocorrência indica um comportamento de efeito *filler* supracitado, devido ao preenchimento dos “nano” vazios, fato que possibilitou o travamento mecânico dos NTC/NFC limitando o movimento da partícula e, conseqüentemente, aumentou a tensão cisalhante do sistema (SEFF *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2015; OUYANG *et al.*, 2016; NADIV *et al.*, 2016, WANG, 2017, JIANG *et al.*, 2018). Esse comportamento, foi mais evidente nas amostras com relação a/c igual a 0,4, independente do teor de NTC/NFC, do que na relação a/c igual a 0,5, que por sua vez, também apresentou essa ocorrência.

De forma oposta ao comportamento de efeito *filler*, os NTC/NFC também provocaram o efeito de adsorção de água do sistema, na relação a/c igual a 0,4, diminuindo os valores do **LE** e principalmente na **VP** em relação à referência. Esse fato não foi observado no *mini-slump*. Ao que parece grande área superficial dos NTC/NFC, em relação à área superficial específica do cimento, provocou adsorção de mistura, causando um aumento da água relativa à trabalhabilidade e redução dos parâmetros reológicos (SEFF *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2015; OUYANG *et al.*, 2016; NADIV *et al.*, 2016, WANG, 2017, JIANG *et al.*, 2018). Esse efeito de adsorção, confirmam que os NTC/NFC possuem um caráter hidrofílico devido aos defeitos identificados pelas imagens de microscopia, item 5.2, e reafirma que existe uma reação química entre os produtos de hidratação e parte hidrofílica dos NTC/NFC, alterando a reologia do sistema (KANG; *et al.*, 2015).

O cimento CIII-40 RS, segundo a ABNT NBR 16697 (2018), possui uma elevada quantidade de escória, 35% a 75% (mínimo de 60% para ser RS), em sua composição e conseqüentemente uma menor quantidade de clínquer, o que torna o sistema menos reativo. Porém a alteração da fluidez das pastas sob o efeito dos NTC/NFC (menor raio de espalhamento e maior **LE** e **VP**), mostraram um sistema reativo e sugerem o seguinte: as nanoestruturas podem ter atuado como pontos de nucleação, promovendo ainda mais a hidratação do cimento devido ao seu caráter hidrofílico e sua alta relação entre área superficial e volume (SANCHEZ e SOBOLEV, 2010; KANG; *et al.*, 2015). Outro fator que pode ter tornado o sistema mais reativo foi o acréscimo de clínquer que aumentou o teor de C_3A no sistema (CASTRO, 2007). Um maior aumento dos parâmetros reológicos foi verificado para as misturas com a incorporação de clínquer nanoestruturado, independente do teor e rendimento.

Os resultados que corroboram o estudo realizado por Benedetti (2018), indicando que o sistema fica mais reativo com a incorporação de clínquer nanoestruturado em que as pastas de cimento Portland CIII-40 RS nanoestruturadas e relação *a/c* igual a 0,4 apresentaram diferenças significativas sobre o calor acumulado: nas primeiras 24 horas as pastas com 0,1% e 0,3% tiveram um aumento de 1,6 e 2,9 vezes, respectivamente, em relação à referência para tal propriedade. No final das 72 horas houve um aumento de 2,7 vezes no calor acumulado somente para as pastas fabricadas 0,3% de clínquer nanoestruturado.

Na prática, a redução do raio de espalhamento das pastas nano estruturadas, associada ao aumento do **LE** e **VP** nos resultados aqui apresentados indicam que, um concreto com NTC/NFC necessitará de uma maior taxa de cisalhamento para diminuir a sua resistência ao escoamento. Isso significa que, a energia de mistura para a fabricação de um concreto nanoestruturado (misturador da usina) e para o transporte do concreto até o local da construção (caminhão-betoneira), precisa ser alta e, conseqüentemente, será necessária também uma maior taxa de bombeamento (CASTRO, 2007).

5.3.2 Cimento CPV-ARI

5.3.2.1 Mini-Slump de Kantro

Os raios médios de espalhamento obtidos pelo *mini-slump* de Kantro e as análises estatísticas para pastas produzidas com cimento Portland CPV ARI com relações a/c iguais a 0,4, e 0,5 estão apresentados na Tabela 5.9. Os resultados de origem dessas análises estão disponíveis nos Apêndices A e B. A Figura 5.21 apresenta o gráfico com o comportamento reológico dessas pastas ao longo do tempo.

Tabela 5.9 – Resultados das pastas de cimento Portland CPV-ARI com fator a/c igual a 0,4 e 0,5.

Pastas de cimento	Resultados a/c = 0,4			Resultados a/c = 0,5		
	30 min	60 min	90 min	30 min	60 min	90 min
Ref. - raio médio (mm)	24,94	23,63	22,56	40,81	38,81	37,38
Desvio Padrão (mm)	1,39	1,16	0,72	0,55	0,31	0,66
Coeficiente de Variação (%)	5,57	4,93	3,18	1,36	0,81	1,77
0.30NTC10.5 - raio médio (mm)	21,06*	20,63*	20,13*	40,31	37,88	36,88
Desvio Padrão (mm)	0,66	0,32	0,32	0,69	1,48	0,52
Coeficiente de Variação (%)	3,12	1,56	1,60	1,71	3,91	1,41
Varição em relação a Ref. (%)	-15,54	-12,70	-10,80	-1,23	-1,78	-1,34
0.15NTC10.5 - raio médio (mm)	23,81	22,44	22,06	39,31	38,56	37,44
Desvio Padrão (mm)	0,43	0,55	0,43	1,48	1,11	1,13
Coeficiente de Variação (%)	1,79	2,47	1,94	3,76	2,87	3,01
Varição em relação a Ref. (%)	-4,51	-5,03	-2,22	-3,68	-0,64	0,17
0.30NTC25.0 - raio médio (mm)	22,50*	22,19*	21,94	39,31	38,94	38,25
Desvio Padrão (mm)	0,46	0,38	0,43	2,31	2,62	3,02
Coeficiente de Variação (%)	2,03	1,69	1,95	5,88	6,72	7,90
Varição em relação a Ref. (%)	-9,77	-6,08	-2,77	-3,68	2,81	2,34
0.15NTC25.0 - raio médio (mm)	23,81	22,31	20,63*	39,56	38,38	36,50
Desvio Padrão (mm)	0,66	0,99	0,78	2,09	1,36	0,74
Coeficiente de Variação (%)	2,76	4,42	3,77	5,27	3,55	2,02
Varição em relação a Ref. (%)	-4,51	-5,56	-8,59	-3,06	-1,44	-2,34

* Valor estatisticamente diferente em relação à referência para *t-student* $p < 0,05$.

Analisando o efeito do enrijecimento das pastas nos diferentes tempos de hidratação, as pastas com relação a/c igual a 0,4 apresentaram uma redução de aproximadamente 3% do raio médio em função do tempo. Já as pastas com relação a/c igual a 0,5 apresentaram uma redução 3% no raio médio de espalhamento. O aumento no espalhamento das pastas, em função do aumento da relação a/c em 25%, foi de aproximadamente 74%.

O efeito dos NTC/NFC na fluidez e trabalhabilidade das pastas em diferentes tempos de hidratação é mostrado na Figura 5.21. A fluidez inicial de todas as pastas com NTC/NFC e relação a/c igual a 0,4, diminuiu em relação à referência exibindo, conseqüentemente, menor raio médio de espalhamento.

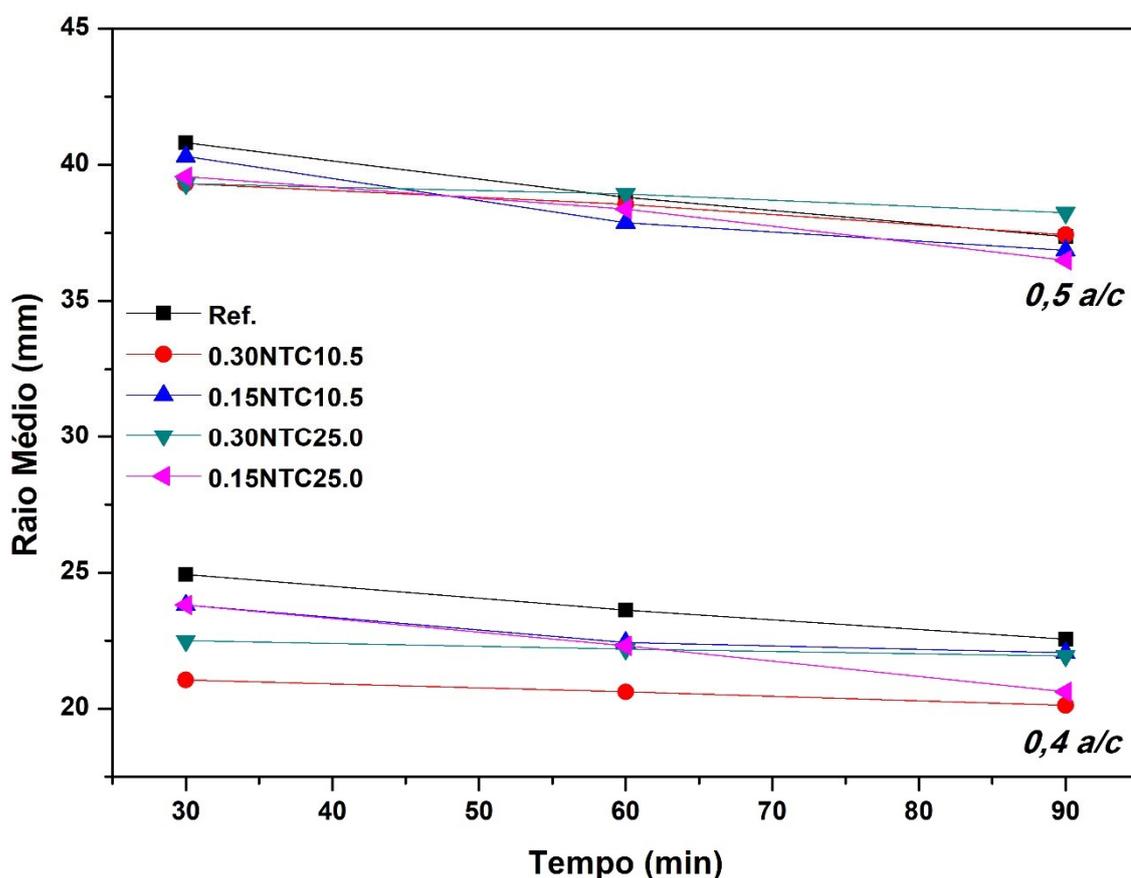


Figura 5.21 - Comportamento reológico ao longo do tempo das pastas produzidas com cimento CPV ARI e relação a/c de 0,4 e 0,5.

Assim como observado nos resultados do cimento Portland CPIII-40 RS, item 5.3.1.1, a incorporação de NTC/NFC provocou alterações na reologia das pastas

que podem ser evidenciadas pela redução dos raios médios em relação à referência. Conforme o teste de hipótese, as pastas com maior quantidade de clínquer nanoestruturado tiveram maiores interferências: pasta 0.30NTC10.5, 0.30NTC25.0.

As pastas com relação a/c igual a 0,5, apresentaram variações das médias dos raios médios menores que 4% em relação a pasta de referência, indicando um comportamento mais homogêneo causado pelo aumento da água relativa à trabalhabilidade. Este mesmo comportamento foi observado nas pastas com o cimento CIII-40 RS.

O efeito dos NTC/NFC na fluidez das pastas de cimento, em diferentes tempos de hidratação, não foi muito evidente devido a maior quantidade de água livre no sistema. Estatisticamente as médias das pastas com NTC/NFC para a relação a/c igual a 0,5 são equivalentes a amostra de referência. Dessa forma, é possível inferir que para uma relação água cimento superior a 0,4 a adição de NTC/NFC não modifica, de maneira significativa, o comportamento reológico da matriz cimentícia obtido pela metodologia do *mini-slump* de Kantro.

A redução do raio médio de espalhamento das pastas nas duas relações de água para cimento, corroboram com o comportamento de efeito *filler* supracitado (SENFF *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2015; OUYANG *et al.*, 2016; NADIV *et al.*, 2016, WANG, 2017, JIANG *et al.*, 2018) e também, evidenciam que a o acréscimo de C_3A no sistema através da adição de clínquer nanoestruturado, maior do que o cimento CIII-40 RS, modificou a cinética de hidratação do cimento CPV-ARI conforme evidenciado no estudo de Benedetti (2018).

Para efeito comparativo, a Tabela 5.10 apresenta resultados das alterações reológicas causadas pela incorporação de nanomateriais, por meio de mistura física, utilizando o método de *mini-slump*.

5.10 – Resultados do comportamento reológico medidos pelo *mini-slump*, em pastas nanoestruturadas.

Autores	Cimento	Relação a/c	Nanomaterial	Resultado
Wang <i>et al.</i> (2017)	*Cimento Portland PI 42.5R	0,3 + SP de policarboxilato	0,01% e 0,03% óxido de grafeno (OG)	a fluidez das pastas foi reduzida em 13,2% (0,01% OG) e 32,1% (0,03% OG).
Collins <i>et al.</i> (2012)	**Cimento Portland comum (OPC)	0,4 e 0,5 + aditivos à base de policarboxilato ³ # 2 e lignosulfonato	0,5% NTC	Redução no espalhamento da pasta de 19,5% (a/c 0,4) e 14,5% (a/c 0,5).
ZOU <i>et al.</i> , (2015)	**Cimento Portland comum (OPC)	0,4	0,038% e 0,075% NTC funcionalizados com grupo carboxila (COOH)	A trabalhabilidade das pastas foi afetada. O sistema só melhorou efetivamente a trabalhabilidade após a adição do superplastificante.

*Cimento Portland de grau puro semelhante ao CPV-ARI;

** OPC - Ordinary Portland Cement.

Os resultados obtidos nesta dissertação, para as pastas com NTC/NFC, são proporcionalmente inferiores aos apresentados na Tabela 5.10. Esse fato evidencia que a utilização de NTC/NFC, sintetizados diretamente sobre o clínquer, proporciona menor interferência na fluidez e trabalhabilidade das pastas em relação à incorporação de NTC/NFC por meio de mistura física.

Os coeficientes de variação obtidos, seja para a relação a/c 0,4 ou 0,5, foram menores que 8% indicando uma homogeneidade dos resultados.

Ferraris *et al.* (2001) denotaram que em um teste de *mini-slump*, a pasta só irá fluir se a tensão devida ao peso da pasta de cimento contida no cone for suficientemente alta, ou seja, maior do que o limite de escoamento da pasta de cimento. O raio mínimo que pode ser medido no *mini-slump* é de 19 mm, correspondendo ao raio do fundo do cone (diâmetro igual a 38 mm). Os resultados para as duas relações a/c, tanto para as pastas de cimento Portland CP-III-40 RS quanto para as pastas de cimento Portland CPV-ARI, estão de acordo com Ferraris *et al.* (2001).

³ O aditivo foi identificado na pesquisa como # 2. As diferenças entre os dois aditivos são: (i) peso molecular (PM) e distribuição de PM; (ii) a natureza da cadeia (linear ou ramificada); (iii) nível de funcionalização e se as funcionalidades do carboxilato polar livre estão presentes.

5.3.2.2 Reometria rotacional de fluxo

As Figuras 5.22 a 5.24 apresentam o trecho descendente das curvas de fluxo mais representativas da tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento das pastas produzidas com cimento Portland CPIII-40 RS. A análise desses resultados indica que, para uma menor relação a/c maiores são as tensões de cisalhamento para uma mesma taxa de cisalhamento. As curvas de fluxo, relação a/c igual a 0,4, estão disponíveis no Apêndice D.

Na relação a/c igual a 0,4 fica evidente um maior efeito da presença dos NTC/NFC na reologia das pastas em relação à pasta de referência: quanto menor o teor adicionado de NTC/NFC, menor é a diferença nos valores da tensão de cisalhamento em relação à pasta de referência para uma mesma taxa de cisalhamento. Tal efeito é menor nas pastas produzidas com relação a/c igual a 0,5. Também é perceptível que as curvas de fluxo são mais inclinadas, quando comparadas com as curvas do cimento CPIII-40 RS.

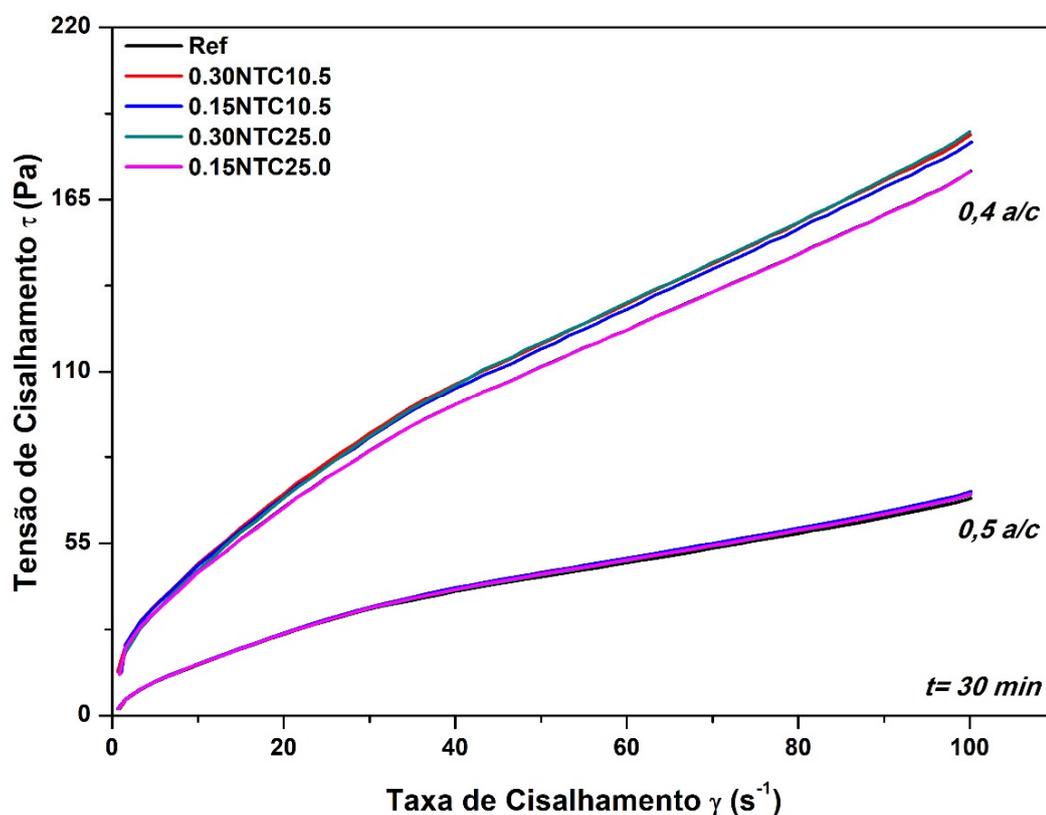


Figura 5.22 - Curvas descendentes de fluxo representativas no tempo de 30 min

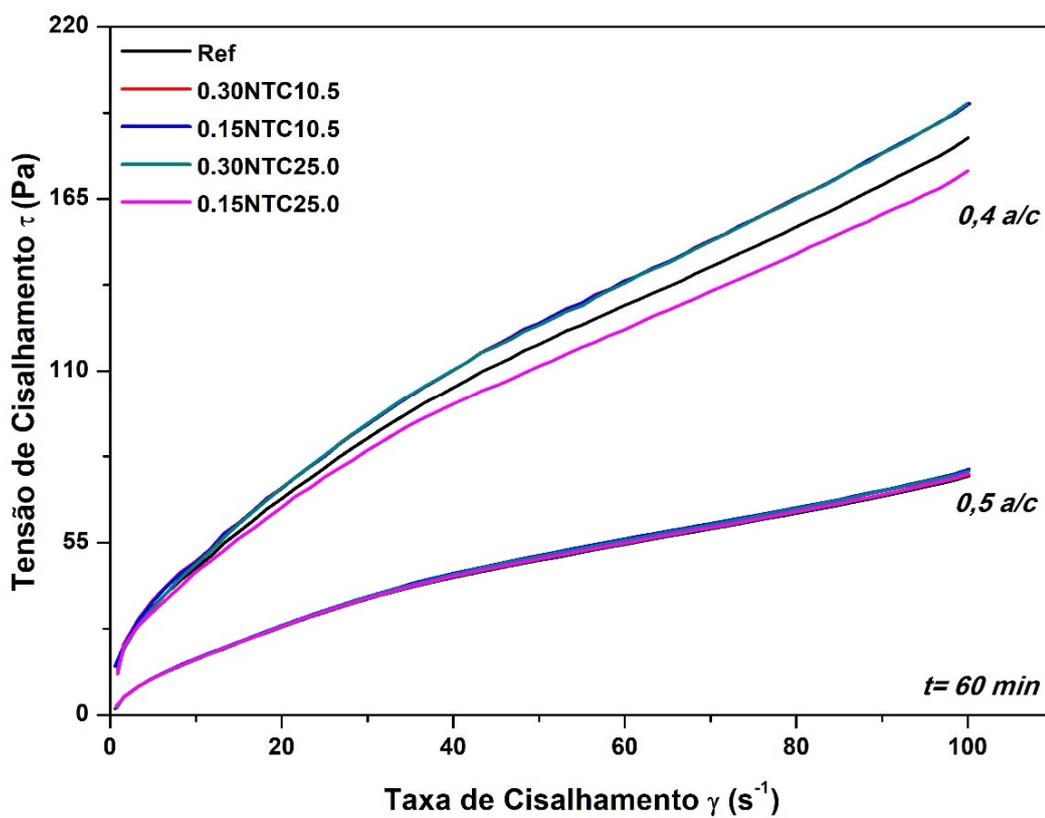


Figura 5.23 - Curvas descendentes de fluxo representativas no tempo de 60 min

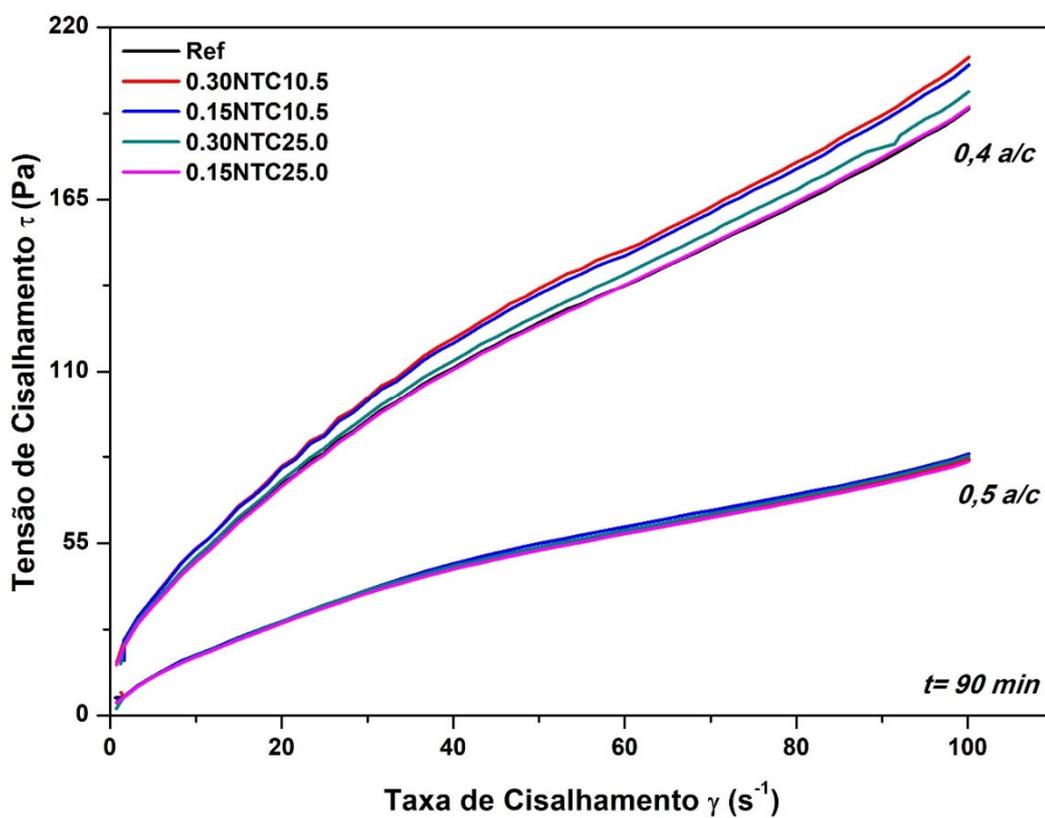


Figura 5.24 - Curvas descendentes de fluxo representativas no tempo de 90 min

Os efeitos dos NTC/NFC no limite de escoamento (**LE**) das pastas de cimento, ajustado ao modelo de Bingham e Bingham modificado, bem como as análises estatísticas correspondentes para as pastas produzidas com cimento Portland CPV-ARI, com relações a/c iguais a 0,4, e 0,5 nos tempos de 30, 60 e 90 *min* estão apresentados nas Tabela 5.11 e 5.12 respectivamente. Os gráficos apresentados na Figura 5.25 e 5.26, mostram a variação de **LE** dessas pastas ao longo do tempo.

Tabela 5.11 – Dados estatísticos do **LE** ajustados ao modelo de Bingham das pastas produzidas com cimento Portland CPV-ARI e fator a/c igual a 0,4 e 0,5

Pastas de cimento	Resultados a/c 0,4			Resultados a/c 0,5		
	30 <i>min</i>	60 <i>min</i>	90 <i>min</i>	30 <i>min</i>	60 <i>min</i>	90 <i>min</i>
Ref. - τ_0 (Pa)	40,20	41,15	44,35	15,19	16,59	17,83
Desvio Padrão (Pa)	0,92	0,43	0,90	0,45	0,57	0,55
Coefficiente de Variação (%)	2,29	1,04	2,03	2,94	3,45	3,09
0.30NTC10.5 - τ_0 (Pa)	42,32*	42,83*	47,53*	15,35	16,76	17,74
Desvio Padrão (Pa)	0,47	0,18	0,18	0,30	0,59	1,25
Coefficiente de Variação (%)	1,11	0,42	0,39	1,98	3,53	7,06
Varição em relação a Ref. (%)	5,27	4,09	7,16	1,05	0,97	-0,47
0.15NTC10.5 - τ_0 (Pa)	41,57*	42,53*	47,20*	15,33	16,77	17,93
Desvio Padrão (Pa)	0,23	0,13	0,09	0,05	0,01	0,07
Coefficiente de Variação (%)	0,56	0,30	0,20	0,30	0,07	0,38
Varição em relação a Ref. (%)	3,41	3,37	6,43	0,89	1,05	0,55
0.30NTC25.0 - τ_0 (Pa)	40,54	42,17*	44,54	15,15	16,74	17,64
Desvio Padrão (Pa)	0,15	0,12	0,16	0,05	0,03	0,12
Coefficiente de Variação (%)	0,36	0,29	0,36	0,32	0,20	0,66
Varição em relação a Ref. (%)	0,83	2,48	0,43	-0,28	0,87	-1,08
0.15NTC25.0 - τ_0 (Pa)	39,78	41,19	43,38	15,20	16,46	17,32
Desvio Padrão (Pa)	0,35	1,09	0,20	0,05	0,18	0,26
Coefficiente de Variação (%)	0,88	2,65	0,45	0,35	1,07	1,48
Varição em relação a Ref. (%)	-1,04	0,11	-2,18	0,06	-0,79	-2,83

* Valor estatisticamente diferente em relação à referência para *t-student* $p < 0,05$.

Tabela 5.12 – Dados estatísticos do **LE** ajustados ao modelo de Bingham modificado das pastas produzidas com cimento Portland CP V ARI e fator a/c igual a 0,4 e 0,5.

Pastas de cimento	Resultados a/c 0,4			Resultados a/c 0,5		
	30 min	60 min	90 min	30 min	60 min	90 min
Ref. - τ_0 (Pa)	30,31	30,29	32,16	10,16	10,41	10,33
Desvio Padrão (Pa)	0,7543	0,3689	0,0507	0,1057	0,1918	0,0600
Coeficiente de Variação (%)	2,49	1,22	0,16	1,04	1,84	0,58
0.30NTC10.5 - τ_0 (Pa)	31,82*	31,37*	33,76*	10,20	10,35	10,38
Desvio Padrão (Pa)	0,3796	0,1963	0,0448	0,0620	0,2557	0,2214
Coeficiente de Variação (%)	1,19	0,63	0,13	0,61	2,47	2,13
Varição em relação a Ref. (%)	4,98	3,56	4,98	0,41	-0,61	0,51
0.15NTC10.5 - τ_0 (Pa)	31,44*	31,01*	33,85*	10,23	10,27	10,37
Desvio Padrão (Pa)	0,1535	0,1626	0,0214	0,0040	0,0592	0,0256
Coeficiente de Variação (%)	0,49	0,52	0,06	0,04	0,58	0,25
Varição em relação a Ref. (%)	3,72	2,39	5,25	0,73	-1,39	0,39
0.30NTC25.0 - τ_0 (Pa)	29,35*	30,32	32,12	10,27	10,32	10,61*
Desvio Padrão (Pa)	0,0976	0,0590	0,1447	0,0075	0,0412	0,0726
Coeficiente de Variação (%)	0,33	0,19	0,45	0,07	0,40	0,68
Varição em relação a Ref. (%)	-3,18	0,10	-0,12	1,09	-0,90	2,76
0.15NTC25.0 - τ_0 (Pa)	29,02*	29,66	31,40*	10,22	10,34	10,50*
Desvio Padrão (Pa)	0,6210	1,0637	0,2039	0,0037	0,0657	0,0359
Coeficiente de Variação (%)	2,14	3,59	0,65	0,04	0,64	0,34
Varição em relação a Ref. (%)	-4,24	-2,09	-2,35	0,59	-0,66	1,67

* Valor estatisticamente diferente em relação à referência para *t-student* $p < 0,05$.

A análise dos resultados e da curva do **LE** permitiu verificar o enrijecimento das pastas de cimento ao longo do tempo tanto para a referência, quanto para as amostras com NTC/NFC independentemente da relação a/c: as reações de hidratação provocam a perda de plasticidade das pastas promovendo um aumento no valor do **LE** ao longo do tempo.

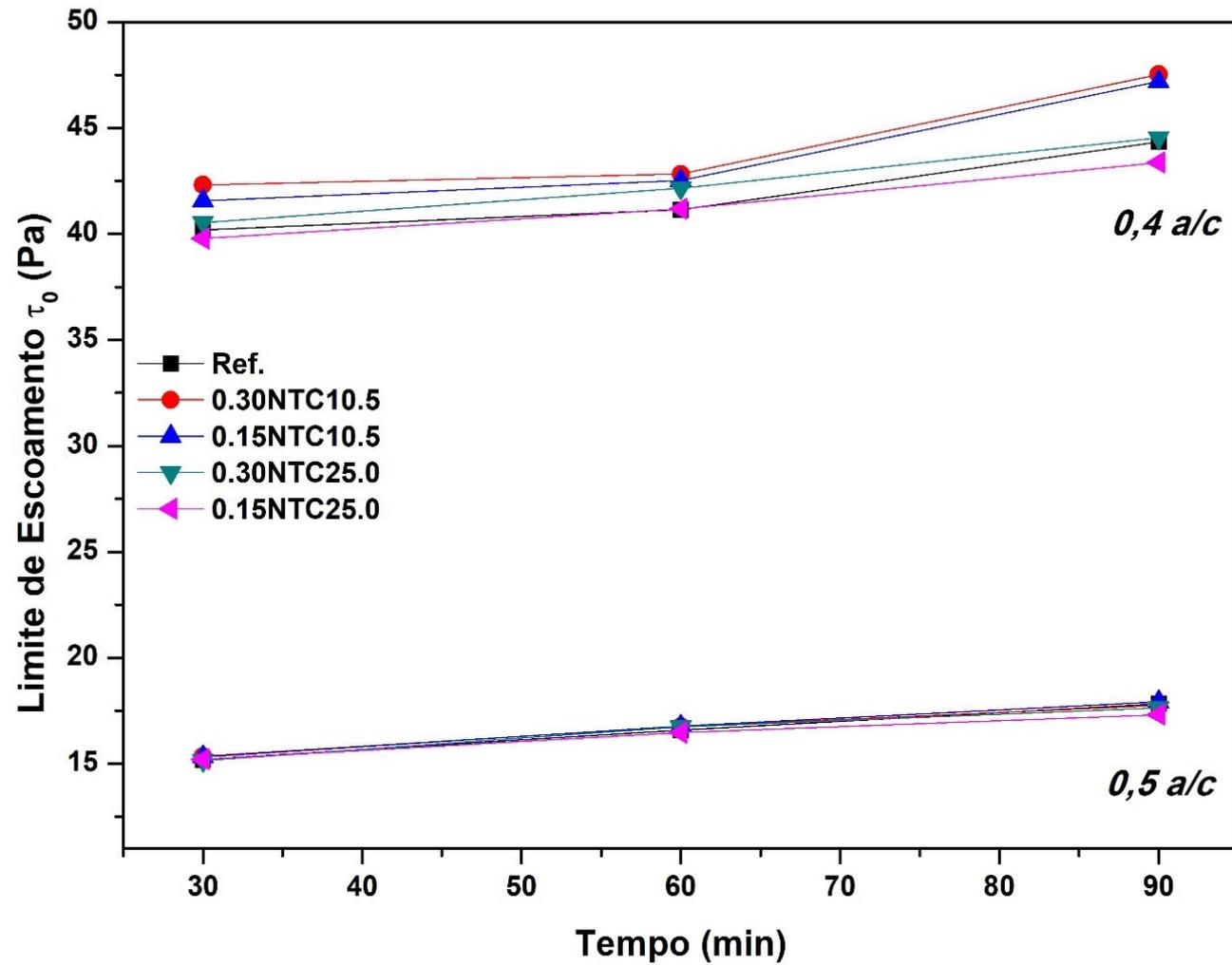


Figura 5.25 - Limite de escoamento ajustado ao modelo de Bingham nos tempos de 30 *min*, 60 *min* e 90 *min*.

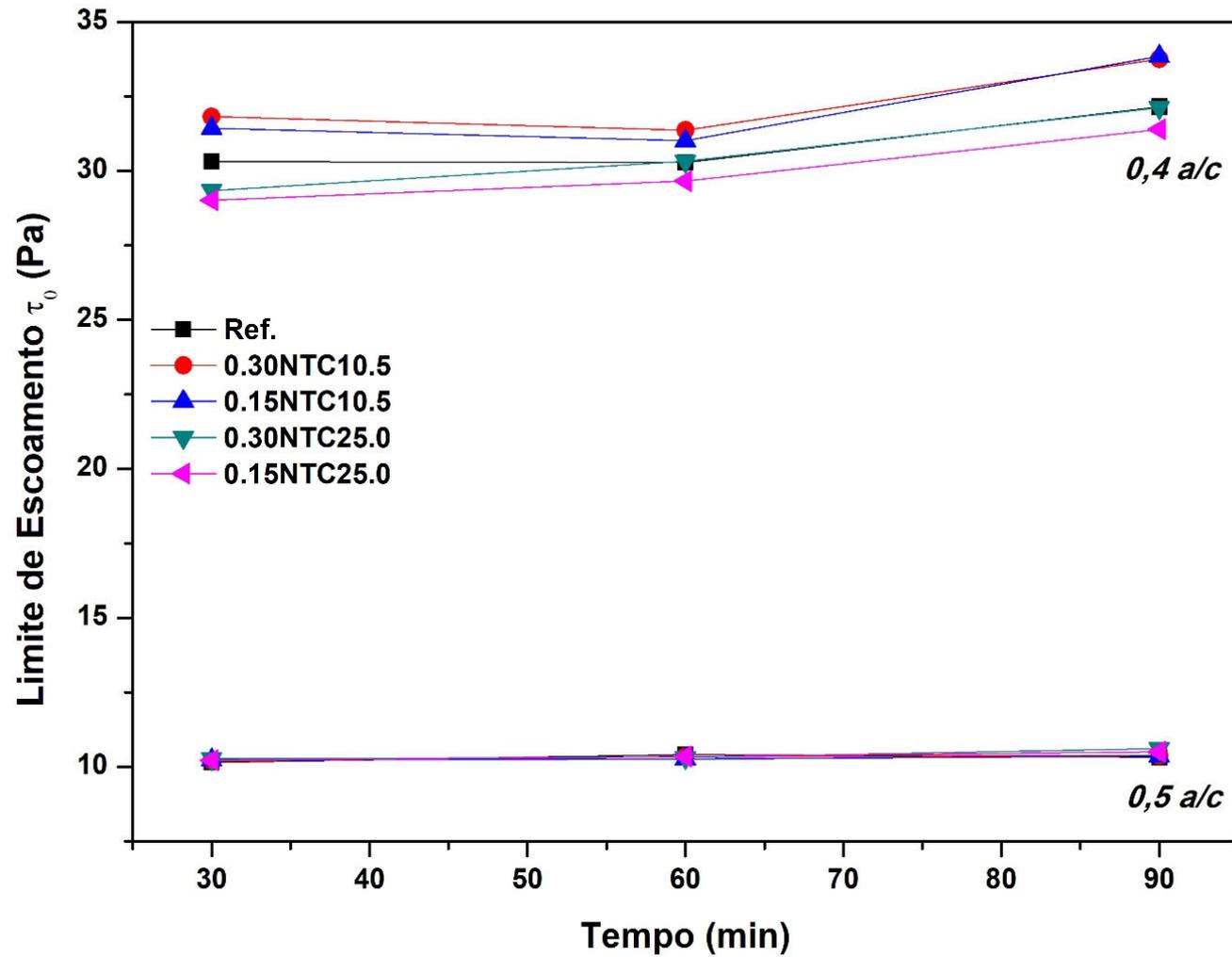


Figura 5.26 - Limite de escoamento ajustado ao modelo de Bingham modificado nos tempos de 30 min, 60 min e 90 min

Os valores de **LE** obtidos pelo modelo de Bingham foram maiores do que os calculados pelos modelos de Bingham modificado. O mesmo comportamento foi observado nos resultados do cimento CPIII-40 RS e estão de acordo com Rehman *et al.* (2017).

Os resultados revelam que, para os dois modelos reológicos, os valores do **LE** apresentaram variações com a incorporação de NTC/NFC na matriz de cimento. O **LE** das pastas de cimento com NTC/NFC para a relação a/c igual a 0,4 variou de -4,5 a 8% para as pastas nanoestruturadas em comparação com a amostra de referência sem NTC/NFC.

Nota-se pelos resultados que o **LE** das pastas com o cimento Portland CPV-ARI, foi maior em relação ao cimento CPIII-40 RS, indicando que ocorreu uma alteração na cinética de hidratação do cimento. A diferença no comportamento reológico observado entre os dois tipos de cimento pode ser explicada pelo fato de que, o cimento CPV-ARI possui uma maior quantidade de C_3A em sua composição, uma maior quantidade de produtos hidratados será formada nas misturas produzidas com esses cimentos do que com o CPIII-40 RS. Esse fato resulta em maiores reduções da trabalhabilidade das misturas com cimento CPV-ARI ao longo do tempo (CASTRO, 2007; ABNT NBR 16697, 2018).

Ademais, a incorporação de clínquer nanoestruturado aumentou o teor de C_3A no sistema (CASTRO, 2007). Todos esses fatos corroboram com a ideia de que a finura, a composição química do cimento e a adição de NTC/NFC, provocam alteração na reologia dos materiais cimentícios (CASTRO, 2007; SKRIPKIUNAS *et al.*, 2018). Essa alteração também foi identificada nos resultados apresentados no item 5.1 deste trabalho, em que o cimento CPV-ARI possui tempos inicial e final de pega mais rápidos do que o CPIII-40 RS. Da mesma maneira, no estudo apresentado por Benedetti (2018), os perfis térmicos das pastas fabricadas com o cimento CPV-ARI são aproximadamente o dobro dos perfis térmicos de todas as pastas fabricadas com CPIII-40 RS.

Ainda segundo Benedetti (2018), o efeito da incorporação de NTC/NFC nos perfis térmicos das pastas com CPIII-40 RS e CPV-ARI não foi significativo. As pastas de

cimento Portland CPV-ARI nanoestruturadas não apresentaram diferenças significativas sobre o calor acumulado até as 72 horas de hidratação, já os resultados para as pastas de cimento Portland CP-III-40 RS, tal efeito foi melhor identificado.

Conforme análise estatística de *t-student*, todas as pastas que apresentaram alguns valores de **LE** estatisticamente diferentes em relação à referência, porém, essa ocorrência foi mais presente nas pastas com relação a/c igual a 0,4, tanto no modelo de Bingham, quando no modelo de Bingham modificado, principalmente nas pastas com maiores adições de NTC/NFC: 0.30NTC10.5, 0.15NTC10.5 e 0.30NTC25.0. Porém todas as variações foram menores que 10%, o que indica que não são significativas. Foi observado um comportamento de efeito *filler* nas pastas com maiores concentrações de clínquer nanoestruturado e um comportamento de adsorção de água nas outras pastas (SEFF *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2015; KANG; *et al.*, 2015; OUYANG *et al.*, 2016; NADIV *et al.*, 2016, WANG, 2017, JIANG *et al.*, 2018)

Quando se aumentou a relação a/c em 25% (de 0,4 para 0,5), os resultados do **LE** das pastas nanoestruturadas tiveram menores variações em relação a referência: de -3 a 3%. Ao que parece, a maior quantidade de água livre do sistema proporcionou uma menor área de contato entre os NTC/NFC e a pasta. Esse fato impediu o travamento mecânico dos NTC/NFC e provocou um melhor movimento da partícula reduzindo assim a tensão cisalhante (JIANG *et al.*, 2018).

A viscosidade plástica (**VP**) ajustada ao modelo de Bingham e Bingham modificado obtido do processamento das curvas de fluxo no trecho descendente e as análises estatísticas correspondentes para as pastas produzidas com cimento Portland CPV-ARI estão apresentadas nas Tabelas 5.13 e 5.14 respectivamente. Os gráficos apresentados nas Figuras 5.27 e 5.28, mostram a variação de **VP** dessas pastas ao longo do tempo.

Tabela 5.13 – Dados estatísticos da **VP** ajustados ao modelo de Bingham das pastas produzidas com cimento Portland **CPV-ARI** e fator a/c igual a 0,4 e 0,5.

Pastas de cimento	Resultados a/c 0,4			Resultados a/c 0,5		
	30 min	60 min	90 min	30 min	60 min	90 min
Ref. - μ (Pa.s)	1,38	1,46	1,51	0,56	0,61	0,66
Desvio Padrão (Pa.s)	0,04	0,00	0,06	0,03	0,01	0,00
Coeficiente de Variação (%)	2,79	0,28	4,18	4,64	1,54	0,62
0.30NTC10.5 - μ (Pa.s)	1,46*	1,55*	1,65*	0,57	0,61	0,66
Desvio Padrão (Pa.s)	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,04
Coeficiente de Variação (%)	0,74	0,10	0,88	4,19	2,29	6,25
Varição em relação a Ref. (%)	5,61	6,51	9,30	0,88	0,01	0,88
0.15NTC10.5 - μ (Pa.s)	1,44*	1,56*	1,63*	0,57	0,62	0,67*
Desvio Padrão (Pa.s)	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
Coeficiente de Variação (%)	0,38	0,07	0,47	0,18	1,10	0,09
Varição em relação a Ref. (%)	4,17	6,69	7,56	0,66	1,44	2,32
0.30NTC25.0 - μ (Pa.s)	1,49	1,56*	1,57	0,56	0,63	0,67*
Desvio Padrão (Pa.s)	0,01	0,01	0,01	0,00	0,000	0,000
Coeficiente de Variação (%)	0,42	0,44	0,44	0,34	0,31	0,35
Varição em relação a Ref. (%)	7,56	7,00	3,89	-0,93	1,90	1,14
0.15NTC25.0 - μ (Pa.s)	1,43	1,52*	1,53	0,56	0,62	0,65
Desvio Padrão (Pa.s)	0,01	0,01	0,01	0,001	0,01	0,01
Coeficiente de Variação (%)	0,44	0,45	0,45	0,35	1,07	1,18
Varição em relação a Ref. (%)	3,64	4,39	1,55	-0,64	0,49	-0,62

* Valor estatisticamente diferente em relação à referência para *t-student* $p < 0,05$.

Tabela 5.14 – Dados estatísticos da VP ajustados ao modelo de Bingham modificado das pastas produzidas com cimento Portland CP V ARI e fator a/c igual a 0,4 e 0,5.

Pastas de cimento	Resultados a/c 0,4			Resultados a/c 0,5		
	30 min	60 min	90 min	30 min	60 min	90 min
Ref. - μ (Pa.s)	1,89	2,01	2,13	0,82	0,93	1,04
Desvio Padrão (Pa.s)	0,0470	0,0018	0,1117	0,0459	0,0203	0,0332
Coeficiente de Variação (%)	2,49	0,09	5,24	5,59	2,18	3,19
0.30NTC10.5 - μ (Pa.s)	2,00*	2,14*	2,35*	0,83	0,94	1,04
Desvio Padrão (Pa.s)	0,0169	0,0025	0,0262	0,0397	0,0287	0,0936
Coeficiente de Variação (%)	0,85	0,11	1,11	4,77	3,05	9,00
Varição em relação a Ref. (%)	5,72	6,25	10,35	1,34	1,24	-0,12
0.15NTC10.5 - μ (Pa.s)	1,96*	2,14*	2,31*	0,83	0,95	1,06
Desvio Padrão (Pa.s)	0,0095	0,0028	0,0135	0,0036	0,0101	0,0054
Coeficiente de Variação (%)	0,48	0,13	0,58	0,43	1,06	0,51
Varição em relação a Ref. (%)	3,72	6,52	8,13	0,84	2,70	1,75
0.30NTC25.0 - μ (Pa.s)	2,06*	2,17*	2,20	0,81	0,95	1,02
Desvio Padrão (Pa.s)	0,0087	0,0131	0,0080	0,0048	0,0032	0,0119
Coeficiente de Variação (%)	0,42	0,60	0,36	0,59	0,33	1,16
Varição em relação a Ref. (%)	9,04	7,57	3,25	-1,59	2,57	-1,61
0.15NTC25.0 - μ (Pa.s)	1,98	2,11*	2,15	0,81	0,93	1,00
Desvio Padrão (Pa.s)	0,0882	0,0175	0,0149	0,0045	0,0187	0,0221
Coeficiente de Variação (%)	4,45	0,83	0,70	0,55	2,01	2,20
Varição em relação a Ref. (%)	5,00	4,91	0,58	-0,75	0,00	-3,69

* Valor estatisticamente diferente em relação à referência para *t-student* $p < 0,05$.

A partir dos resultados apresentados nas Figuras 5.27 e 5.28, é possível verificar o aumento da **VP**, em função do tempo, tanto para a referência, quanto para as amostras com NTC/NFC, indicando a perda de consistência das pastas de cimento Portland CPV-ARI.

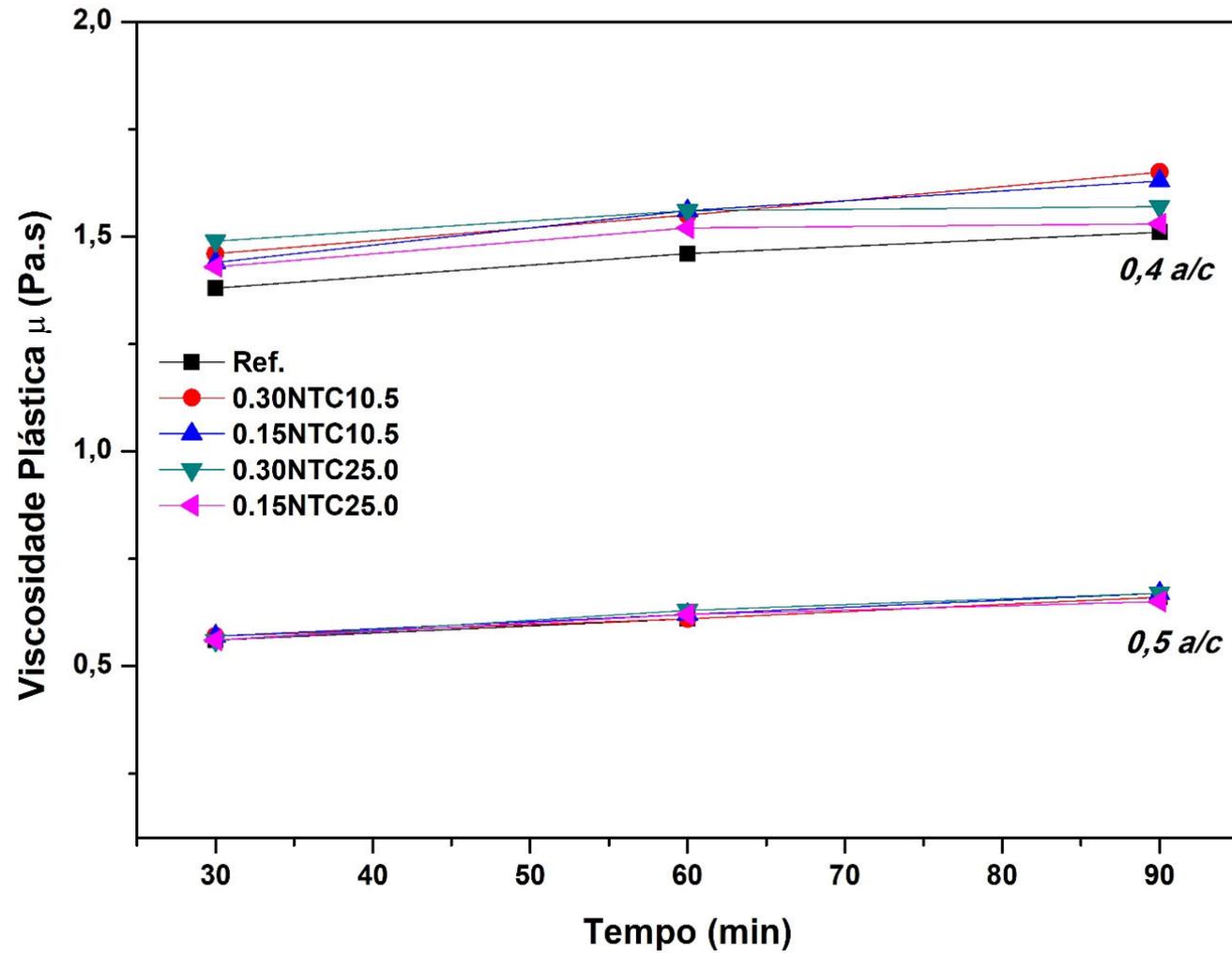


Figura 5.27 - Viscosidade plástica ajustada ao modelo de Bingham nos tempos de 30 min, 60 min e 90 min.

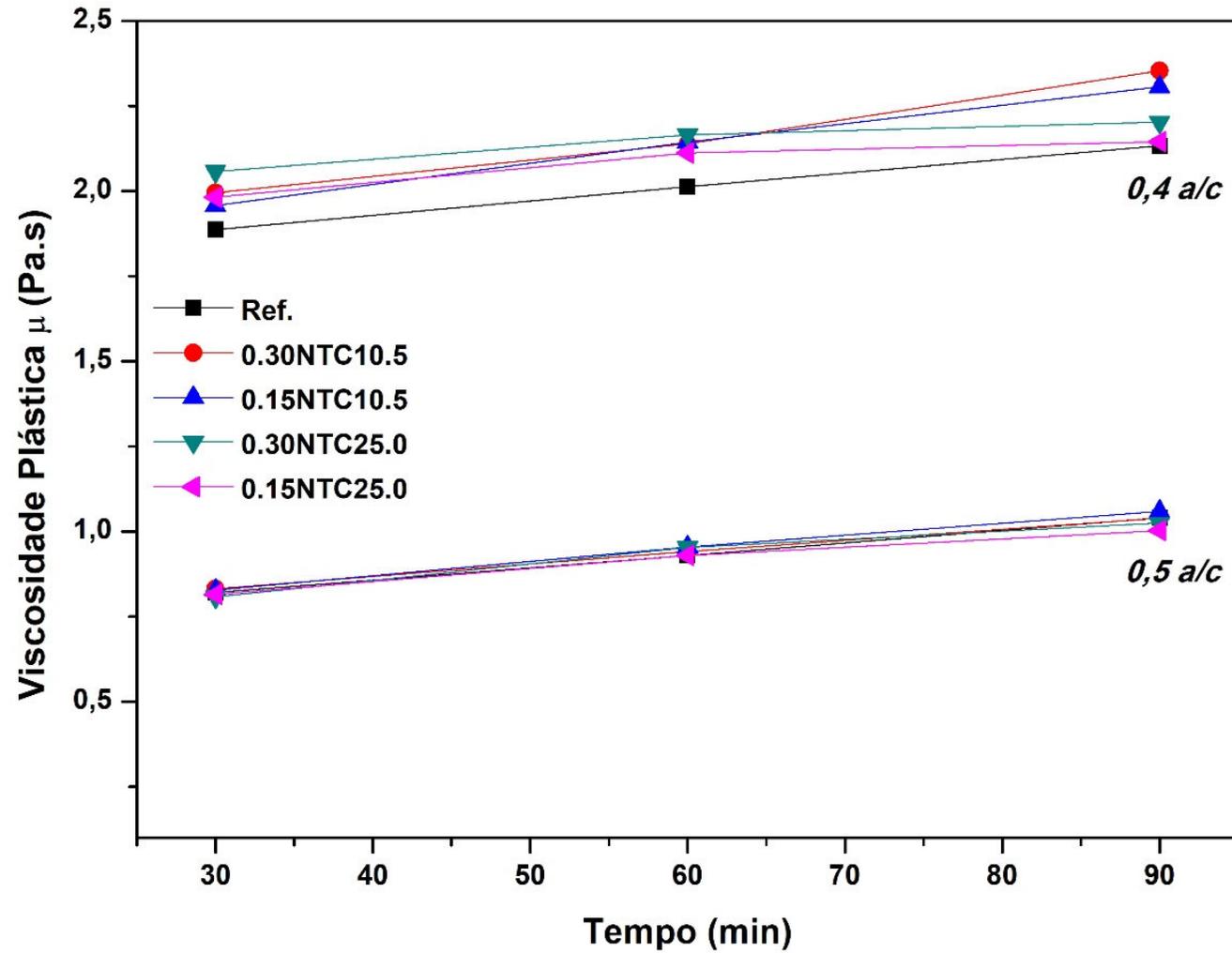


Figura 5.28 - Viscosidade plástica ajustada ao modelo de Bingham modificado nos tempos de 30 min, 60 min e 90 min.

Os resultados da **VP** obtidos pelo modelo de Bingham foram maiores do que os calculados pelos modelos de Bingham modificado. Esse comportamento também foi observado nos resultados do cimento CIII-40 RS (REHMAN *et al.*, 2017).

Os resultados apresentados nas Tabelas 5.13 e 5.14 mostram que a incorporação de NTC/NFC provocaram maiores interferências na reologia do cimento CPV-ARI do que no cimento CIII-40 RS, devido a composição química (uma maior quantidade de C_3A) e finura, conforme referido nos resultados do **LE** (CASTRO, 2007; SKRIPKIUNAS *et al.*, 2018).

Observou-se aumento na **VP** das pastas com relação a/c igual a 0,4, em relação à referência, na faixa de 0,5 e 10%. O aumento máximo da **VP** de 10,35% foi estabelecido para a pasta 0.30NTC10.5 no tempo de 90 *min*. Todas as concentrações de NTC/NFC, apresentaram resultados que são estatisticamente considerados maiores conforme análise *t-student*, independente do tempo, indicando um comportamento de efeito *filler* (SENFF *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2015; OUYANG *et al.*, 2016; NADIV *et al.*, 2016, WANG, 2017, JIANG *et al.*, 2018), diferentemente do ocorrido no cimento CIII-40 RS que também apresentou o efeito de adsorção de água (KANG; *et al.*, 2015)

Os resultados de **VP** para a relação a/c igual a 0,5 (aumento de 25%) provocaram menores variações, em função da maior quantidade de água do sistema, com variações na faixa de - 3 a 2% em relação à referência. As pastas que apresentaram resultados de **VP** considerados estatisticamente diferentes à referência, pela análise *t-student*, foram: 0.15NTC10.5 e 0.30NTC25.0 apenas em 90 *min*, para o modelo de Bingham. Já no modelo de Bingham modificado, todos os valores apresentados são considerados estatisticamente equivalentes à referência, conforme teste *t-student*.

Para efeito comparativo, a Tabela 5.15 apresenta resultados das alterações reológicas causadas pela incorporação de nanomateriais, por meio de mistura física e *in situ*, analisadas por reometria rotacional de fluxo.

5.15 – Resultados do comportamento reológico medidos por reometria rotacional, em pastas nanoestruturadas.

Autores	Cimento	Relação a/c	Nanomaterial	Resultado
Souza (2015)	CPV-ARI	0,4 + 0,4% de aditivo dispersante	0,1 e 0,3% NTC/NFC (<i>in situ</i>)	Bingham: Os ensaios realizados no viscosímetro. Os resultados não tiveram alterações significativas na reologia das pastas nanoestruturadas em relação à referência.
Wang <i>et al.</i> (2016) e Wang <i>et al.</i> (2017)	*Cimento Portland PI 42.5R	0,3 + SP de policarboxilato	0,01% e 0,03% óxido de grafeno (OG) (<i>mistura física</i>)	Bingham modificado: a VP (aumento em torno de 400%) e o LE (aumento em torno de 1000%)
Rehman <i>et al.</i> (2017)	**Cimento Portland comum (OPC)	0,4	0,03, 0,05 e 0,10% nanoplatelets de grafeno (<i>mistura física</i>)	Bingham e Bingham modificado: o LE e a VP aumentaram (na faixa de 20% e 30% respectivamente) com o aumento do percentual de grafeno nas pastas.
Jiang <i>et al.</i> (2018)	*Cimento Portland PI 42.5R	0,18, 0,2, 0,22 e 0,24	0,01%, 0,5% e 1,0%: estruturas nano (SiO_2 , TiO_2 , NTC, NFC) e micro (fibras de carbono - FC) (<i>mistura física</i>)	Bingham modificado: o As pastas com adição de 0,5% de NTC aumentaram o LE em até 50 vezes e a VP em até 13 vezes.
Skripkiunas <i>et al.</i> (2018)	*Cimento Portland PI 42.5R	0,4	0,25% de NTC (<i>mistura física</i>)	O LE diminuiu 30,7% e a VP aumentou em 29,6% em comparação com a amostra de referência

*Cimento Portland de grau puro semelhante ao CPV-ARI;

** OPC - Ordinary Portland Cement.

Os resultados das pesquisas apresentadas na Tabela 5.15, envolvendo mistura física de nanomateriais, são bem distintos a esta dissertação, bem como as alterações reológicas são maiores. Esse fato sugere que o emprego de NTC/NFC, crescidos diretamente sobre o clínquer, nos materiais cimentícios provoca pouca interferência na reologia e cinética de hidratação do sistema e deve ser melhor explorado.

Em todos os resultados de **LE** e **VP**, foi observado uma redução desses parâmetros para todas as pastas, nanoestruturada e referência, em torno de 70% e 60% respectivamente em decorrência do aumento da relação a/c de 25% (0,4 para 0,5).

Esse fato indica que ocorreu uma melhor ação de lubrificação do sistema devido a maior quantidade de água livre e diminuiu a força de atrito entre as partículas de cimento (JIANG *et al.*, 2018).

No que diz respeito a dispersão dos dados coletados, os coeficientes de variação obtidos para o **LE** e a **VP**, tanto para a relação a/c 0,4 quanto para a relação 0,5, foram menores de 10%, indicando uma homogeneidade os resultados.

As Figuras 5.29 a 5.36 apresentam os parâmetros reológicos das pastas com relação a/c igual a 0,4 e 0,5: o trecho descendente das curvas de fluxo da relação tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento, o ajuste das curvas de fluxo pelo modelo de Bingham e Bingham modificado, bem como as equações com os parâmetros reológicos obtidos e o coeficiente de correlação de ajuste aos dois modelos.

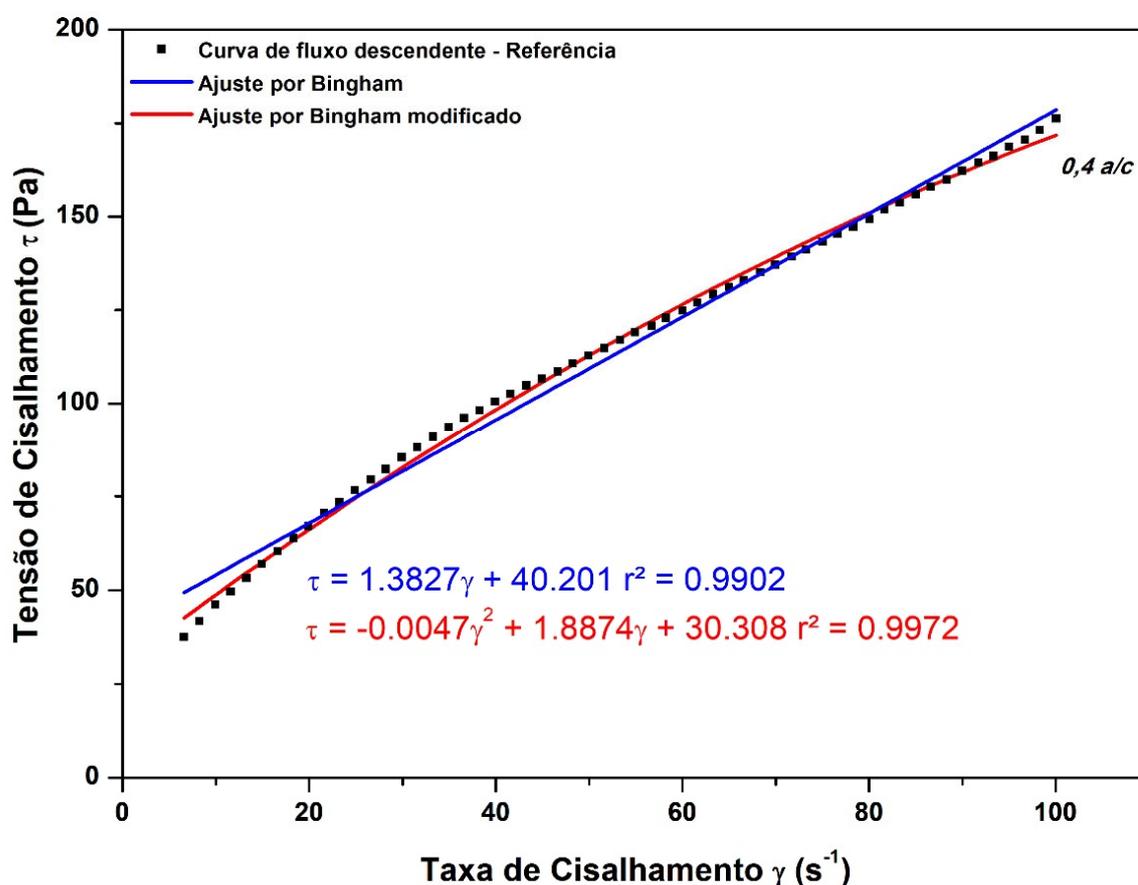


Figura 5.29 – Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta referência, a/c 0,4, tempo de 30 min.

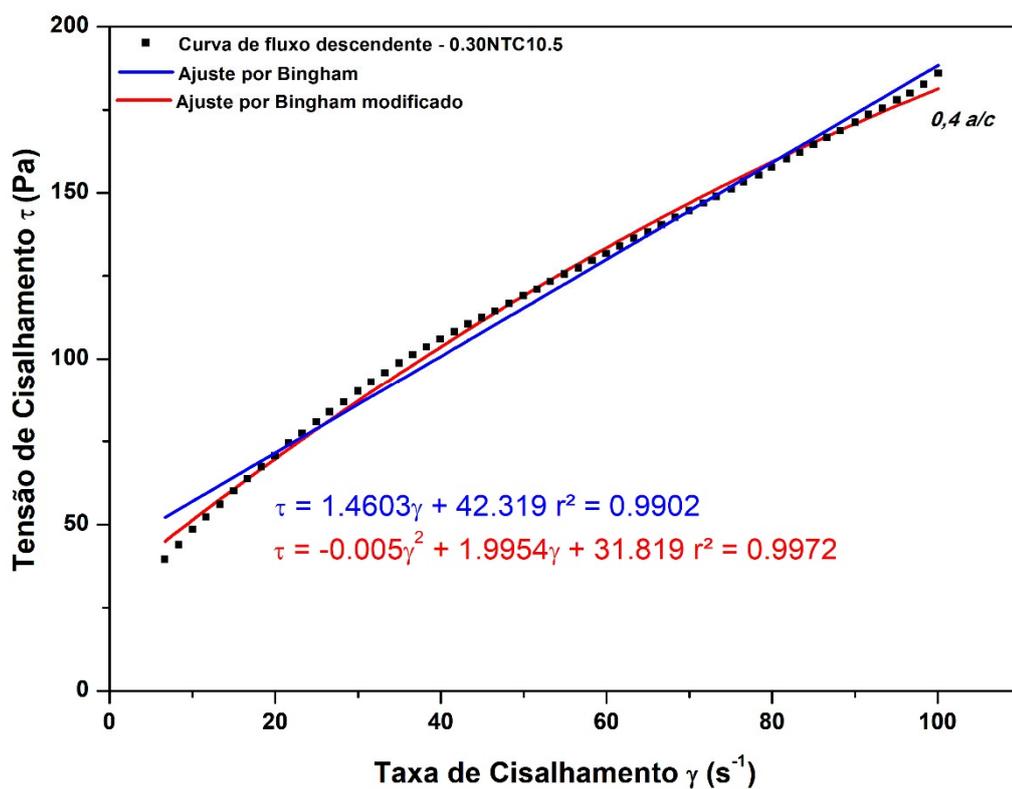


Figura 5.30 – Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.30NTC10.5, a/c 0,4, tempo de 30 min.

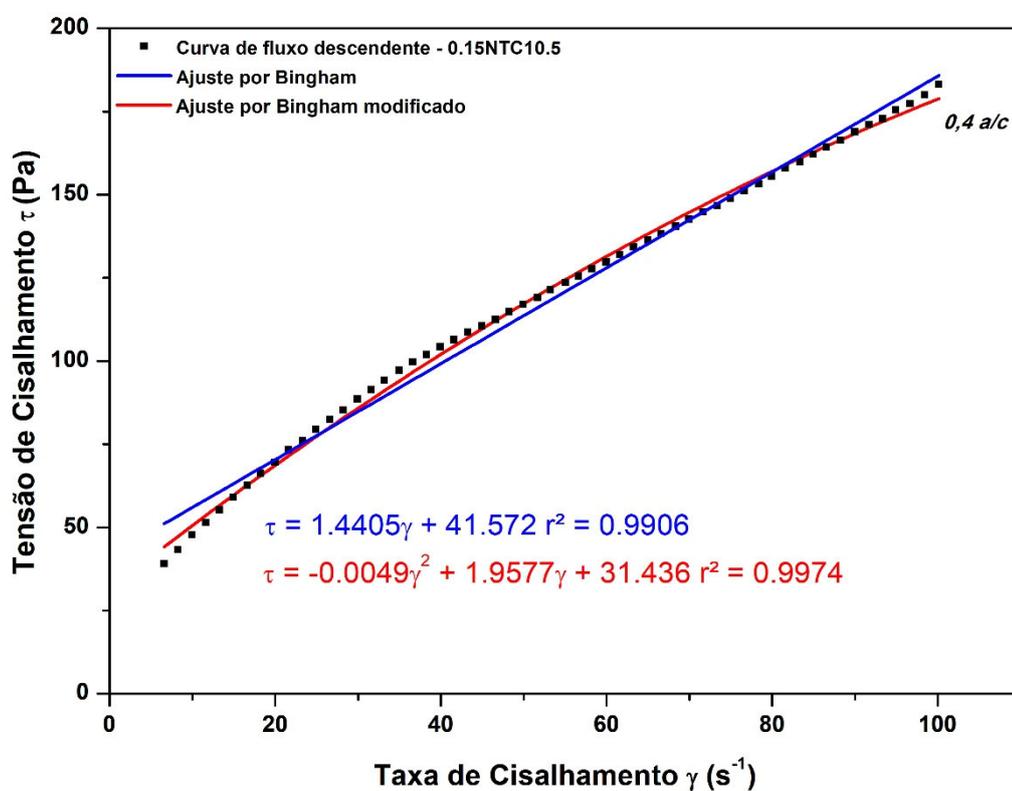


Figura 5.31 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.15NTC10.5, a/c 0,4, tempo de 30 min.

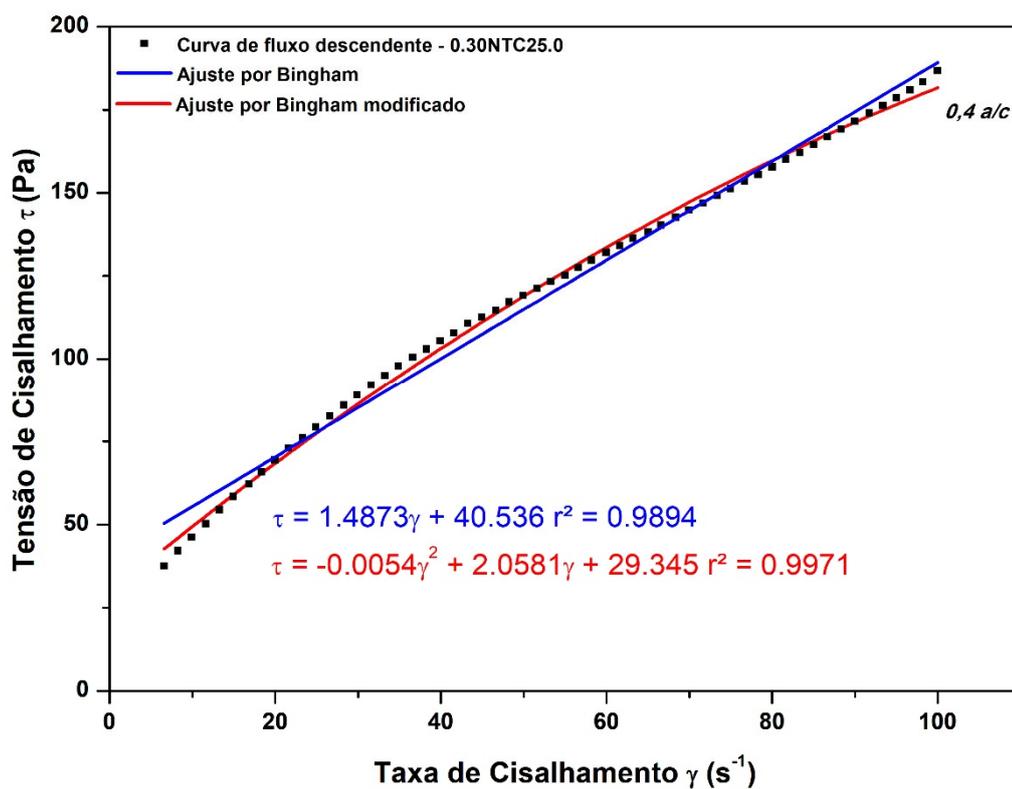


Figura 5.32 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.30NTC25.0, a/c 0,4, tempo de 30 min.

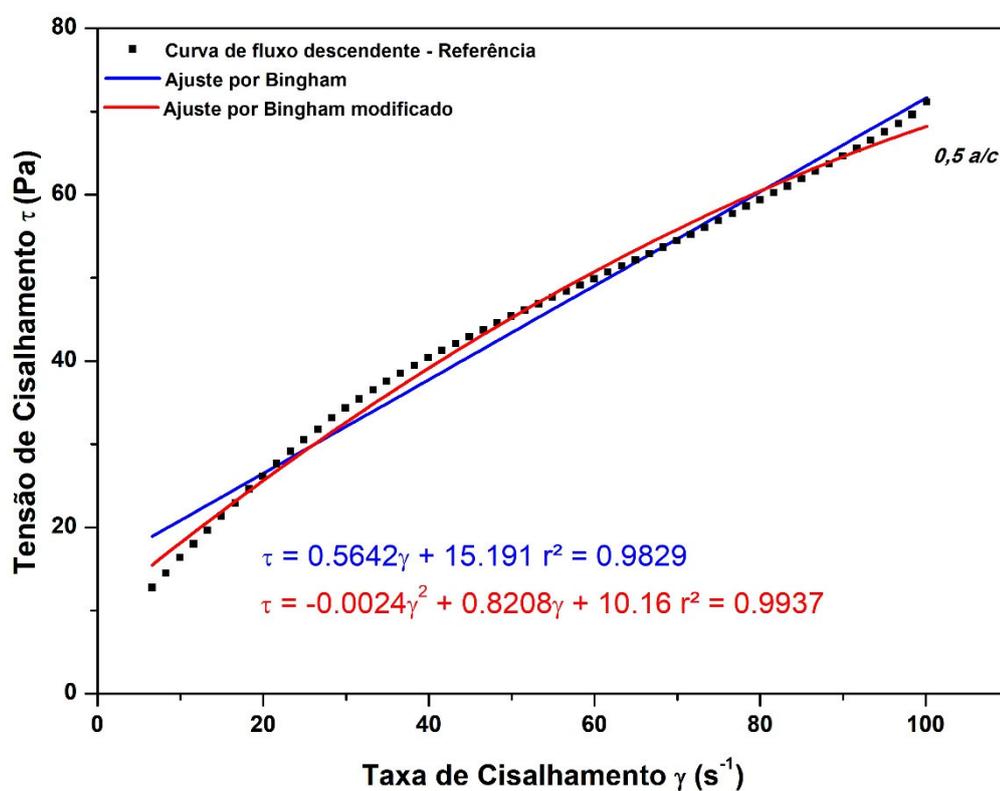


Figura 5.33 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta referência, a/c 0,5, tempo de 30 min

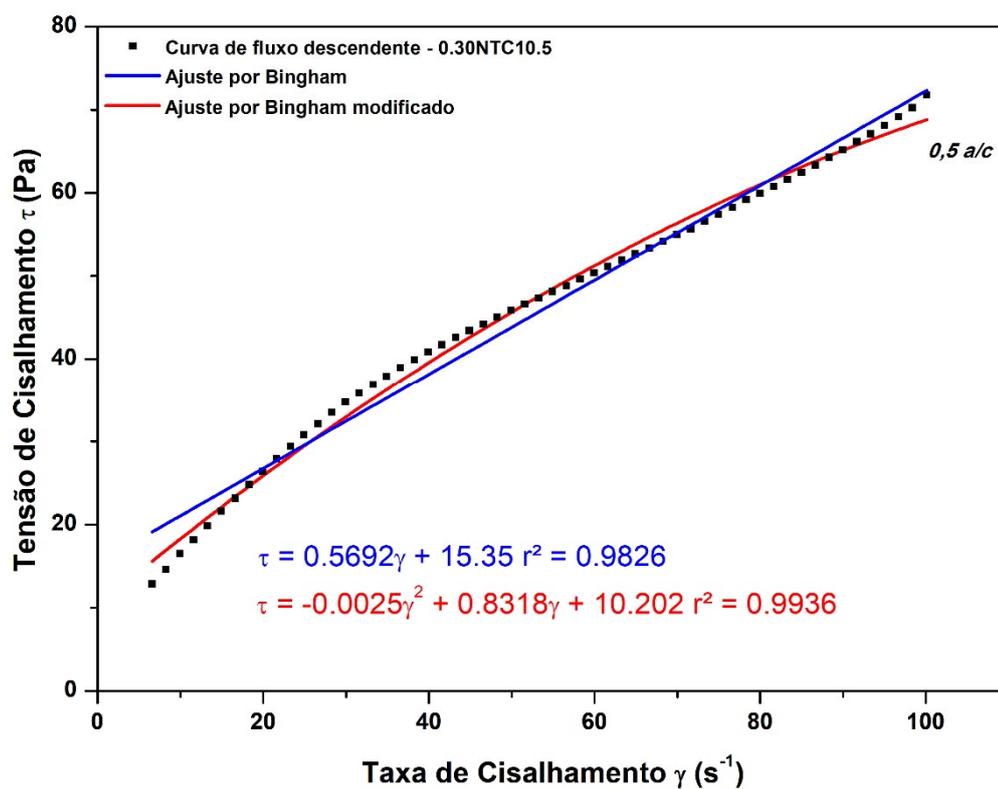


Figura 5.34 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.30NTC10.5, a/c 0,5, tempo de 30 min

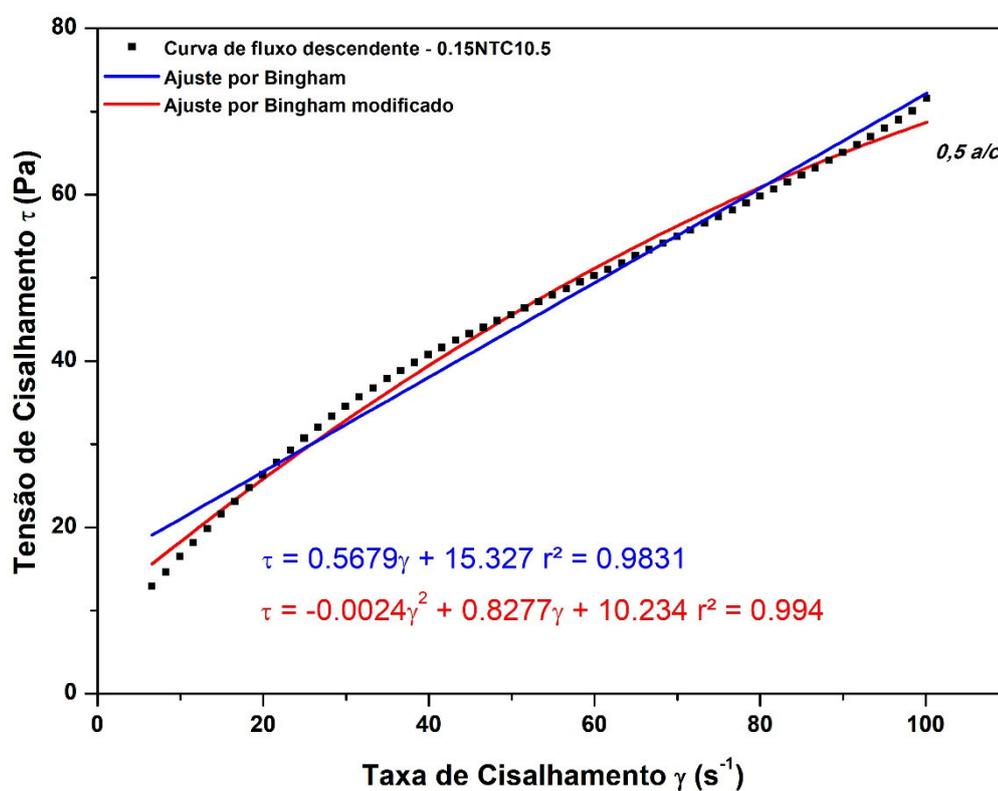


Figura 5.35 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.15NTC10.5, a/c 0,5, tempo de 30 min.

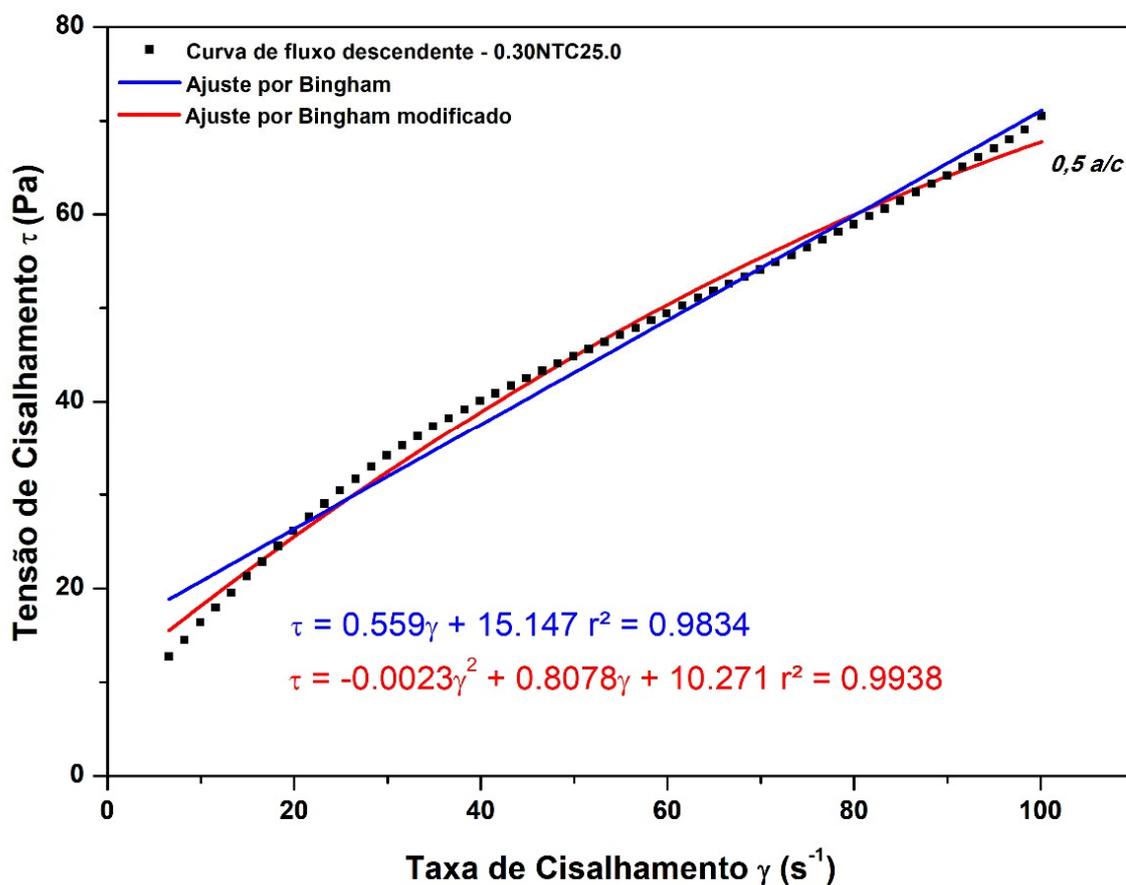


Figura 5.36 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.30NTC25.0, a/c 0,5, tempo de 30 min.

Diante dos gráficos apresentados nas Figuras 5.29 a 5.36 é evidente a diferença nos valores dos parâmetros reológicos ajustados pelos modelos de Bingham e Bingham modificado, da mesma maneira que ocorreu no estudo de Rehman *et al.* (2017) e nos resultados para o cimento CPIII-40 RS no item 5.3.1.2.

Com base na observação dos valores do coeficiente de correlação (r^2), o modelo de Bingham modificado evidenciou uma melhor descrição do comportamento das pastas de cimento CPV-ARI, independente da relação a/c, com o coeficiente de correlação mais próximo de 1 em todos os casos (CASTRO, 2007; LIMA, 2007).

5.3.2.3 Comparativo entre os métodos

Os resultados dos ensaios de *mini-slump* e reometria rotacional de fluxo para o cimento Portland CPV-ARI mostraram que a incorporação de NTC/NFC reduz a fluidez da pasta e, conseqüentemente, altera a reologia do sistema. Em todos os resultados, o efeito da adição dos NTC/NFC na reologia foi mais perceptível nas pastas com relação a/c igual a 0,4 do que nas pastas com relação a/c igual a 0,5. O mesmo comportamento foi observado nos resultados do cimento Portland CPIII-40 RS. Assim como observado nos resultados para o cimento CPIII-40 RS, a análise reológica do cimento CPV-ARI mostrou que as pastas com maiores concentrações de clínquer nanoestruturado (0.30NTC10.5 > 0.30NTC25.0 e 0.15NTC10.5 > 0.15NTC25.0), apresentaram uma redução mais acentuada no raio de espalhamento (*mini-slump*) e aumentou os valores do limite de escoamento (**LE**) e viscosidade plástica (**VP**), principalmente na relação a/c igual a 0,4.

A reometria rotacional de fluxo mostrou-se muito mais sensível do que o método de ponto único (*mini-slump*) para identificar as alterações reológicas pela incorporação de NTC/NFC nas pastas, bem como a mudança na cinética de hidratação devido ao tipo de cimento utilizado. Os resultados do **LE** e **VP** para o cimento CPV-ARI foram quase o dobro dos resultados dos mesmos parâmetros para o cimento CPIII-40 RS. Esses resultados estão de acordo com o estudo de Benedetti (2018), em que os perfis térmicos apresentados, de todas as pastas fabricadas com o cimento CPV-ARI são aproximadamente o dobro dos perfis térmicos de todas as pastas fabricadas com CPIII-40 RS.

Conforme já explicado, a diferença no comportamento reológico pode ter ocorrido devido a maior quantidade de C_3A presente na composição química do cimento CPV-ARI, do que no cimento CPIII-40 RS (CASTRO, 2007; ABNT NBR 16697 2018), juntamente com o aumento do teor de C_3A no cimento CPV-ARI devido a com a incorporação de clínquer nanoestruturado. A finura do cimento também interfere na reologia promovendo um sistema mais reativo (CASTRO, 2007; SKRIPKIUNAS et al., 2018). Essas alterações reológicas também foram identificadas no tempo inicial e final de pega (item 5.1), em que o cimento CPV-ARI apresentou resultados mais rápidos do que o CPIII-40 RS.

Os resultados para as pastas com menor relação a/c (0,4) apresentaram um comportamento de efeito *filler* supracitado: no *mini-slump*, promoveu redução do raio médio de espalhamento das pastas e no reômetro, o **LE** e **VP** das pastas aumentaram nas maiores concentrações de NTC/NFC (SEFFF *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2015; OUYANG *et al.*, 2016; NADIV *et al.*, 2016, WANG, 2017, JIANG *et al.*, 2018). Também foi observado o efeito de adsorção de água, apenas nos resultados do **LE** e **VP**, indicando mais uma vez que os defeitos estruturais dos NTC/NFC, observadas nas imagens de microscopia apresentadas no item 5.2, deram um caráter hidrofílico aos nanomateriais. A água adsorvida que não reagiu quimicamente no processo de hidratação, se despreendeu da superfície dos NTC/NFC e gerou uma maior disponibilidade de água livre resultando na diminuição da **VP** e do **LE** (KANG; *et al.*, 2015).

A adição de NTC/NFC não modificou, de maneira significativa, o comportamento reológico da matriz cimentícia obtido pela metodologia do *mini-slump* de Kantro e reometria rotacional de fluxo para a relação a/c igual a 0,5. Isso ocorreu porque o aumento de 25% da relação de a/c, pode ter provocado uma maior quantidade de água livre disponível no sistema. Dado que a espessura da película de água em torno das partículas sólidas aumentou e a força de atrito entre elas diminuiu possibilitando uma maior facilidade de movimento, os NTC/NFC ficaram sem travamento mecânico e não provocaram modificações reológicas no sistema (JIANG *et al.*, 2018).

Na prática, o cimento CPV-ARI precisará de uma energia de mistura para a fabricação e transporte (taxa de cisalhamento) de um concreto nanoestruturado ou não, bem como de uma taxa de bombeamento, muito maior do que as utilizadas em um concreto fabricado com cimento CPIII-40 RS.

5.3.3 Cimento Classe G

5.3.3.1 Mini-Slump de Kantro

A formulação dessas pastas foi baseada no PROCELAB (2005), para a pasta padrão, a massa específica é considerada como 1,9 g/cm³ (15,8 lb/gal) em conjunto

com uma relação água/material cimentício de 0,44. Os raios médios de espalhamento obtidos pelo *mini-slump* de Kanro e as análises estatísticas para pastas produzidas com cimento Classe G estão apresentados na Tabela 5.16. Os dados de origem dessas análises estão mostrados nos Apêndices A e B. O gráfico apresentado na Figura 5.7 mostra o comportamento reológico dessas pastas ao longo do tempo.

Tabela 5.16 - Resultados das pastas de cimento Portland Classe G com fator a/c igual a 0,44.

Pastas de cimento	Média dos raios médios		
	30 min	60 min	90 min
Ref. - raio médio (mm)	38,69	38,00	37,00
Desvio Padrão (mm)	0,77	0,29	0,20
Coeficiente de Variação (%)	2,00	0,76	0,55
0.30NTC10.5 - raio médio (mm)	39,44	38,25	37,56
Desvio Padrão (mm)	0,24	0,61	0,52
Coeficiente de Variação (%)	0,61	1,60	1,37
Variação em relação a Ref. (%)	1,94	0,66	1,52
0.15NTC10.5 - raio médio (mm)	39,81	38,19	37,56
Desvio Padrão (mm)	0,55	0,85	1,43
Coeficiente de Variação (%)	1,39	2,23	3,82
Variação em relação a Ref. (%)	2,91	0,49	1,52
0.30NTC25.0 - raio médio (mm)	38,75	37,75	37,19
Desvio Padrão (mm)	1,51	1,43	1,20
Coeficiente de Variação (%)	3,91	3,79	3,22
Variação em relação a Ref. (%)	0,16	-0,66	0,51
0.15NTC25.0 - raio médio (mm)	39,63	38,38	37,27
Desvio Padrão (mm)	0,14	0,14	0,36
Coeficiente de Variação (%)	0,36	0,38	0,95
Variação em relação a Ref. (%)	2,42	0,99	0,73

* Valor estatisticamente diferente em relação à referência para t-student $p < 0,05$.

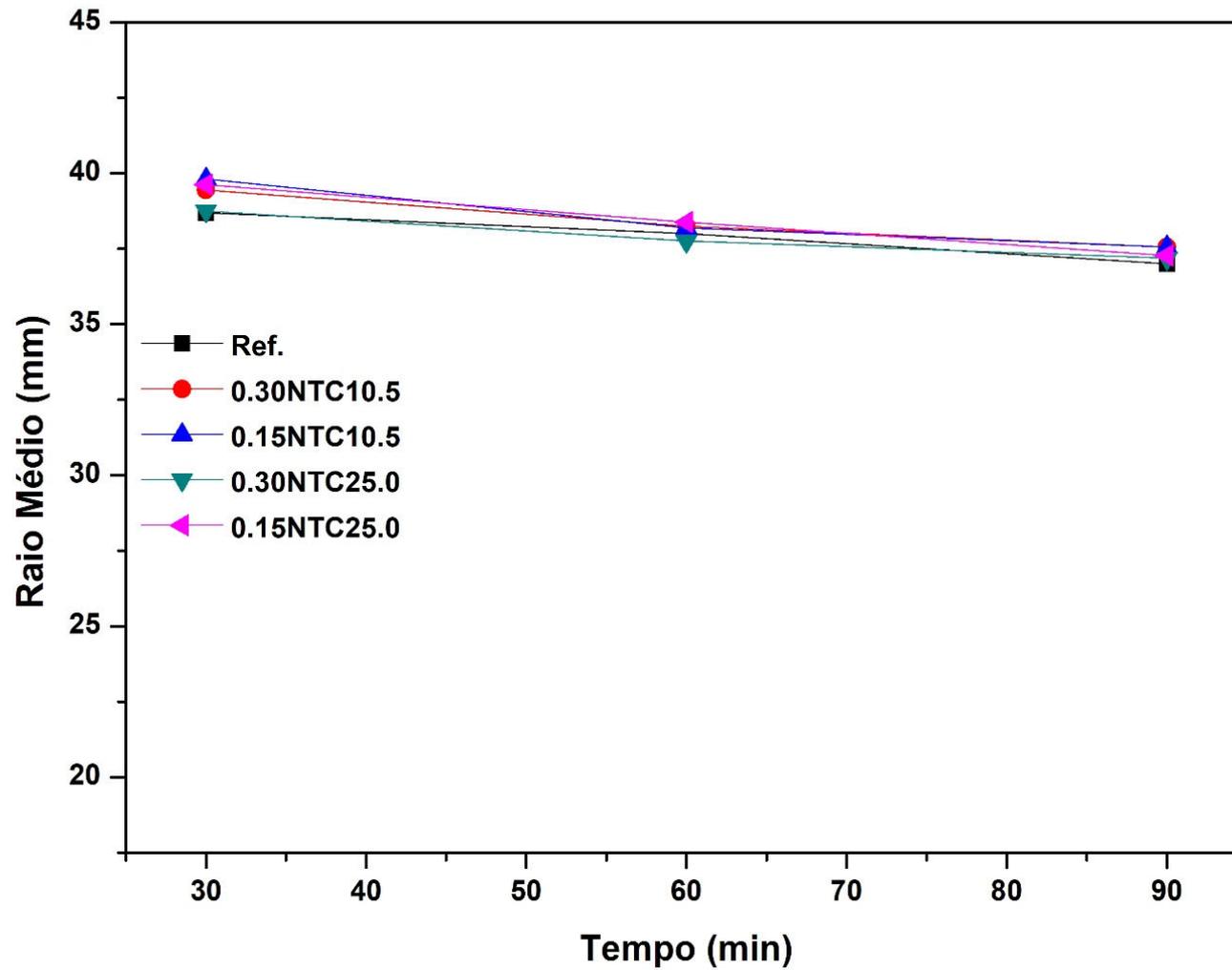


Figura 5.37 - Comportamento reológico ao longo do tempo das pastas produzidas com cimento Classe G e relação a/c de 0,44.

Da análise dos resultados mostrados na Figura 5.7 foi possível avaliar o perfil reológico do cimento Classe G, bem como, avaliar a perda de plasticidade das pastas e as alterações na trabalhabilidade pela incorporação de NTC/NFC no decurso do ensaio. As médias dos raios médios de espalhamento reduziram em torno de 4% função do tempo, indicando o enrijecimento das pastas de referência e nanoestruturadas.

Os resultados de *mini-slump* de Kantro para o cimento Classe G foram mais semelhantes aos do cimento CPV-ARI com relação a/c igual a 0,5. Esse fato corrobora com os resultados obtidos na caracterização dos cimentos, item 5.1, em que o cimento Classe G apresentou composição química semelhante ao cimento CPV-ARI, cimento que possui mais C_3A e CaO , e características físicas semelhantes ao CPIII-040 RS, cimento que possui escória e maior quantidade de SiO_2 e Al_2O_3 (ABNT NBR 16697, 2018).

O espalhamento das pastas ficou bem homogêneo e a variação dos raios médios das pastas com NTC em relação a referência apresentou resultados menores que 3,6% em relação à referência. Todas as amostras com NTC/NFC tiveram um aumento no raio de espalhamento em relação a referência em até 2,91% nos tempos de 30 *min*, 60 *min*, 90 *min*, exceto a pasta 0.30NTC25.0 que apresentou no tempo de 60 *min* uma redução de 0,66% do raio médio em relação a referência, indicando o efeito de adsorção de água (KANG; *et al.*, 2015).

Na análise de *t-student*, as médias do raio médio de espalhamento nos diferentes períodos de hidratação são estatisticamente equivalentes. Os resultados reafirmam o fato de que adição de NTC/NFC em pastas com relação a/c superior a 0,4 não tem diferenças significativas no comportamento reológico da matriz cimentícia pela metodologia do *mini-slump* de Kantro. Os coeficientes de variação obtidos, seja para a relação a/c 0,4 ou 0,5, foram menores que 10% indicando uma homogeneidade os resultados.

5.3.3.2 Reometria rotacional de fluxo

Conforme descrito no item 4.4.2, a medição realizada no reômetro rotacional *Rheotest RN 4.1* com cilindros coaxiais, ocorreu por meio do atrito intrínseco das camadas de pasta de cimento entre o porta-amostra e o *spindle*.

Os dados foram registrados no momento em que o *spindle* iniciou a rotação. Os valores da taxa de cisalhamento e da tensão de cisalhamento do trecho descendente das curvas de fluxo foram ajustados ao modelo de Bingham e de Bingham modificado, para se obter o limite de escoamento (**LE**) e viscosidade plástica (**VP**) das pastas de cimento.

A Figura 5.38 apresenta o trecho descendente das curvas de fluxo mais representativas da tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento das pastas produzidas com cimento Portland Classe G, no tempo de 30 *min* após o início da mistura. A curva de fluxo mais representativa é aquela que mais se aproxima da curva média das réplicas do ensaio.

Observa-se no gráfico (Figura 5.38) um maior efeito da presença do clínquer nanoestruturado na reologia das pastas em relação à pasta de referência: as pastas com maior teor de clínquer nanoestruturado (0.30NTC10.5 e 0.15NTC10.5), apresentaram maiores valores da tensão de cisalhamento em relação à pasta de referência para uma mesma taxa de cisalhamento. Já as pastas com menor teor (0.30NTC25.0 e 0.15NTC25.0) apresentaram comportamento reológico semelhante à referência.

Também fica evidente que a tensão de cisalhamento para o cimento Classe G com relação a/c igual a 0,44 ficou entre a tensão cisalhante do cimento CP-III-40 RS e o cimento CPV-ARI das relações de a/c iguais a 0,4 e 0,5.

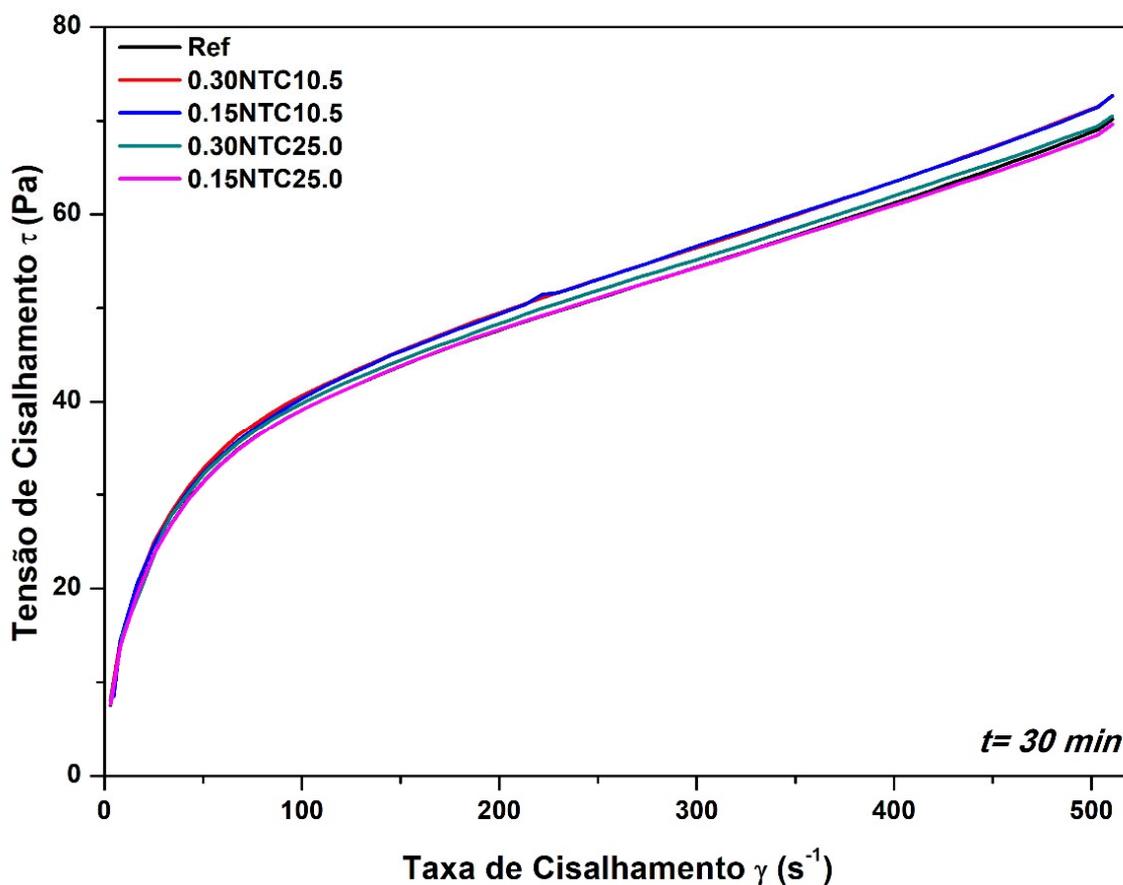


Figura 5.38 - Curvas descendentes de fluxo representativas para as pastas no tempo de 30 min

O limite de escoamento (**LE**) e a viscosidade plástica (**VP**) ajustados aos modelos de Bingham e Bingham modificado estão apresentados na Tabela 5.17. Os resultados foram obtidos pelo processamento das curvas de fluxo no trecho descendente. Também são apresentados na Tabela 5.17 as análises estatísticas correspondentes para as pastas produzidas com cimento Classe G. As curvas de fluxo que deram origem a essas análises estão mostradas no Apêndice E.

A análise dos resultados revela um pequeno aumento do **LE** e **VP** das pastas contendo NTC/NFC em relação à pasta de referência, independentemente do modelo matemático utilizado: Bingham ou Bingham modificado. O aumento máximo no **LE** de 3,62% foi observado para a pasta 0.30NTC10.5, tanto no modelo de Bingham, quando no modelo de Bingham modificado. Já na **VP**, o aumento máximo de 5,44% ocorreu na pasta 0.15NTC10.5, valor obtido pelo modelo de Bingham

modificado. Porém, as variações em relação à pasta de referência foram sempre menores que 6%.

Tabela 5.17 – Dados estatísticos do limite de escoamento (**LE**) e viscosidade plástica (**VP**) ajustados aos modelos de Bingham e Bingham modificado das pastas produzidas com cimento Portland Classe G.

Pastas de cimento	LE Bingham	LE Bingham Modificado	VP Bingham	VP Bingham Modificado
	30 min	30 min	30 min	30 min
Ref.	28,17 (<i>Pa</i>)	23,27 (<i>Pa</i>)	0,085 (<i>Pa.s</i>)	0,140 (<i>Pa.s</i>)
Desvio Padrão	0,6934 (<i>Pa</i>)	0,5658 (<i>Pa</i>)	0,0008 (<i>Pa.s</i>)	0,0023 (<i>Pa.s</i>)
Coefficiente de Variação (%)	2,46	2,43	0,96	1,62
0.30NTC10.5	29,19 (<i>Pa</i>)	24,11 (<i>Pa</i>)	0,087 (<i>Pa.s</i>)	0,145 (<i>Pa.s</i>)
Desvio Padrão	0,8027 (<i>Pa</i>)	0,6649 (<i>Pa</i>)	0,0023 (<i>Pa.s</i>)	0,0039 (<i>Pa.s</i>)
Coefficiente de Variação (%)	2,75	2,76	2,70	2,71
Varição em relação a Ref. (%)	3,62	3,62	2,50	2,94
0.15NTC10.5	29,03 (<i>Pa</i>)	23,66 (<i>Pa</i>)	0,087* (<i>Pa.s</i>)	0,148 (<i>Pa.s</i>)
Desvio Padrão	0,2065 (<i>Pa</i>)	0,5191 (<i>Pa</i>)	0,0016 (<i>Pa.s</i>)	0,0065 (<i>Pa.s</i>)
Coefficiente de Variação (%)	0,71	2,19	1,86	4,40
Varição em relação a Ref. (%)	3,07	1,65	3,03	5,44
0.30NTC25.0	29,07 (<i>Pa</i>)	24,08 (<i>Pa</i>)	0,084 (<i>Pa.s</i>)	0,141 (<i>Pa.s</i>)
Desvio Padrão	0,3400 (<i>Pa</i>)	0,4929 (<i>Pa</i>)	0,0008 (<i>Pa.s</i>)	0,0027 (<i>Pa.s</i>)
Coefficiente de Variação (%)	1,17	2,05	1,00	1,93
Varição em relação a Ref. (%)	3,20	3,46	0,84	0,06
0.15NTC25.0	28,29 (<i>Pa</i>)	23,03 (<i>Pa</i>)	0,084 (<i>Pa.s</i>)	0,144 (<i>Pa.s</i>)
Desvio Padrão	0,4229 (<i>Pa</i>)	0,3739 (<i>Pa</i>)	0,0010 (<i>Pa.s</i>)	0,0018 (<i>Pa.s</i>)
Coefficiente de Variação (%)	1,49	1,62	1,20	1,23
Varição em relação a Ref. (%)	0,43	1,04	0,86	2,42

* Valor estatisticamente diferente em relação à referência para *t-student* $p < 0,05$.

Conforme a análise *t-student*, somente a pasta 0.15NTC10.5 apresentou valor considerado estatisticamente diferente em relação à referência: um aumento de

3,03% na **VP** no modelo de Bingham. Em todos os outros casos, os valores de **LE** e **VP** das pastas com NTC/NFC foram estatisticamente equivalentes aos da pasta de referência, independentemente do teor de NTC e do modelo matemático utilizado. Dessa forma a presença dos NTC/NFC não alterou a reologia das pastas de cimento. Vale lembrar que nenhum tipo de aditivo foi utilizado neste estudo para dispersão dos NTC/NFC.

Para efeito comparativo, a Tabela 5.18 apresenta resultados das alterações reológicas causadas pela incorporação de nanomateriais no cimento Classe G, analisadas por reometria rotacional de fluxo.

5.18 – Resultados do comportamento reológico medidos por reometria rotacional, em pastas nanoestruturadas.

Autores	Relação a/c	Nanomaterial	Resultado
Santra <i>et al.</i> (2012)	Pasta padrão +0,5% de aditivo dispersante	0,2% (mistura física)	Alterações significativas na trabalhabilidade de pastas para cimentação de poços de petróleo. Enfatizaram a importância de estabelecer a dosagem ideal dessas nanopartículas indicando adições menores que 0,3%, por peso de cimento em pastas
Paula (2014)	Pasta padrão	0,1% de NTC/NFC (<i>in situ</i>)	Modelo de Bingham e viscosímetro: O LE reduziu em 10% e a VP aumento 30% em relação à referência. A autora concluiu que a incorporação de NTC/NFC não teve interferência significativa nos parâmetros reológicos das pastas.

*Cimento Portland de grau puro semelhante ao CPV-ARI;

** OPC - Ordinary Portland Cement.

Os resultados desta dissertação, diferem dos obtidos por Santra *et al.* (2012) que revelam perda de trabalhabilidade de pastas para cimentação de poços de petróleo na presença de NTC. Os valores encontrados nesse caso também diferem dos obtidos por Paula (2014) onde foi necessário o emprego de aditivos para garantir a mesma trabalhabilidade de pastas de cimento Classe G contendo NTC. Essas diferenças de comportamento reológico revelam que o processo de síntese continua em forno rotativo dos NTC sobre o clínquer parece dispersar melhor os nanotubos na matriz cimentícia tanto em relação à mistura física quanto à síntese em forno estacionário.

Em relação ao presente estudo, os resultados das pesquisas apresentadas por outros autores envolvendo ensaios em viscosímetro são bem semelhantes. Esse fato sugere que o emprego de reômetro rotacional pode possibilitar resultados mais precisos e reais no que se refere ao estudo do comportamento reológico de pastas cimentícias para poços de petróleo.

As Figuras 5.39 a 5.42 apresentam os parâmetros reológicos das pastas de cimento Classe G: o trecho descendente das curvas de fluxo da relação tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento, o ajuste das curvas de fluxo pelo modelo de Bingham e Bingham modificado, bem como as equações com os parâmetros reológicos obtidos e o coeficiente de correlação de ajuste aos dois modelos.

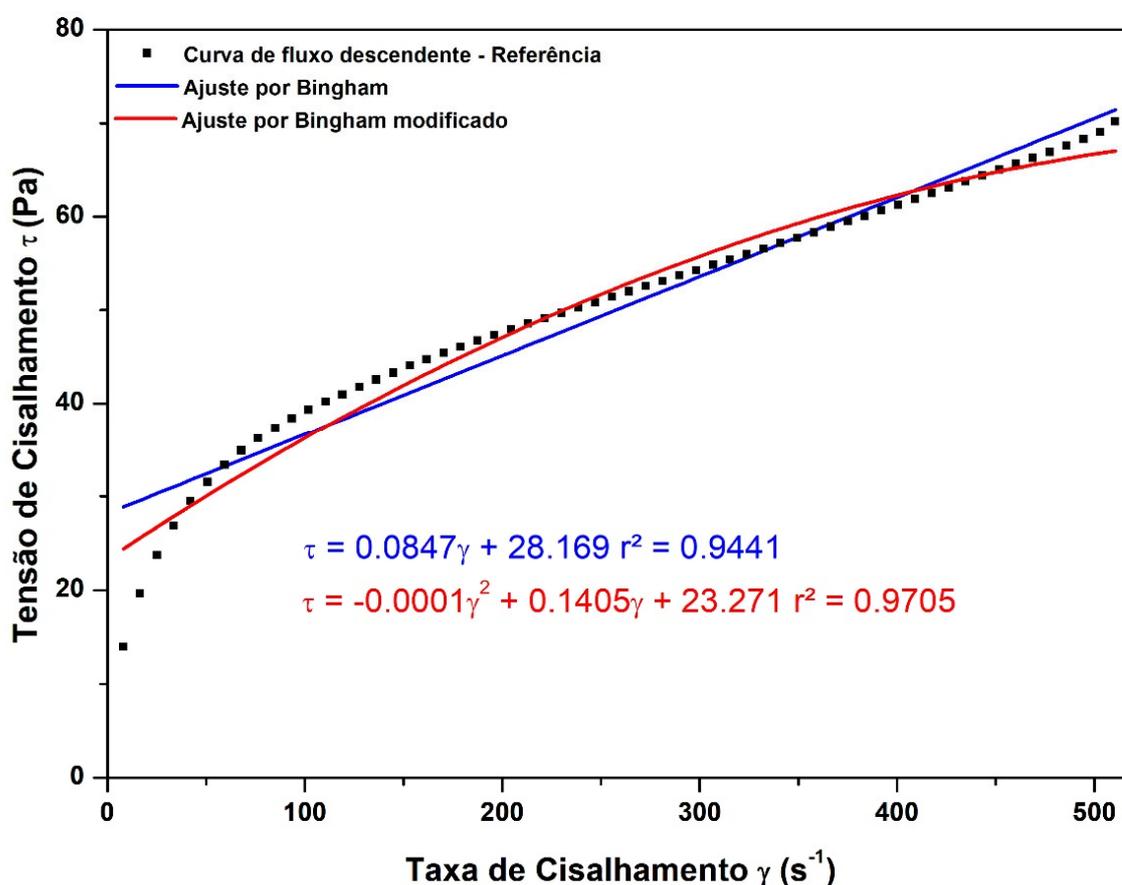


Figura 5.39 – Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta referência e tempo de 30 min.

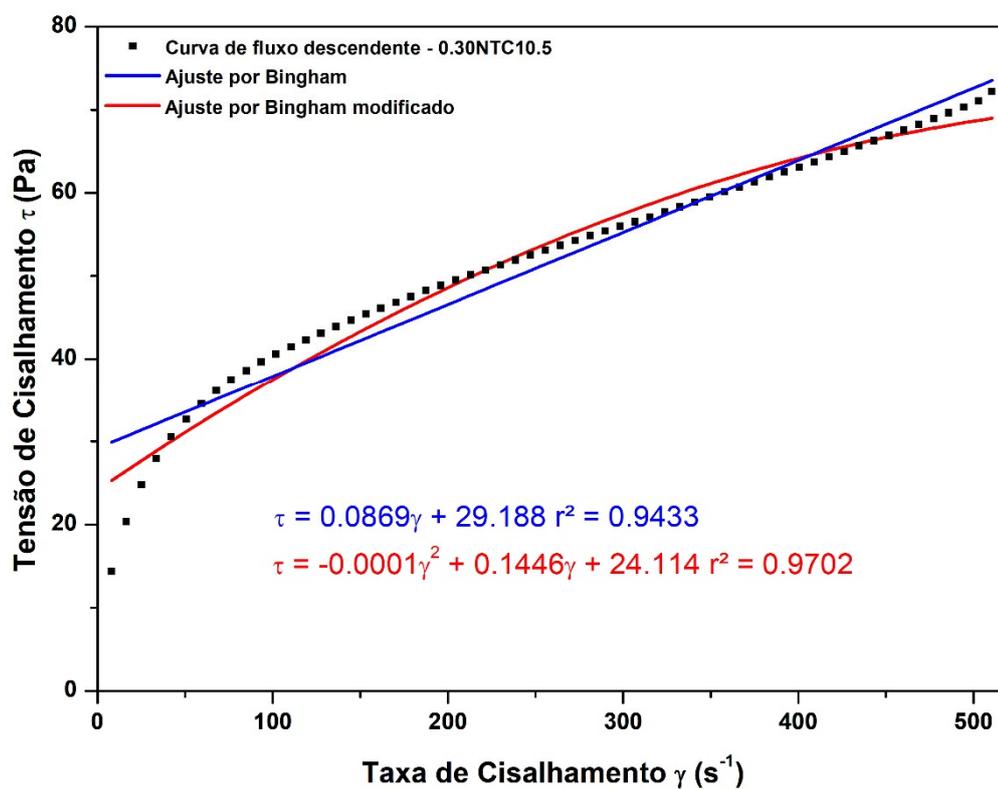


Figura 5.40 – Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.30NTC10.5 e tempo de 30 min.

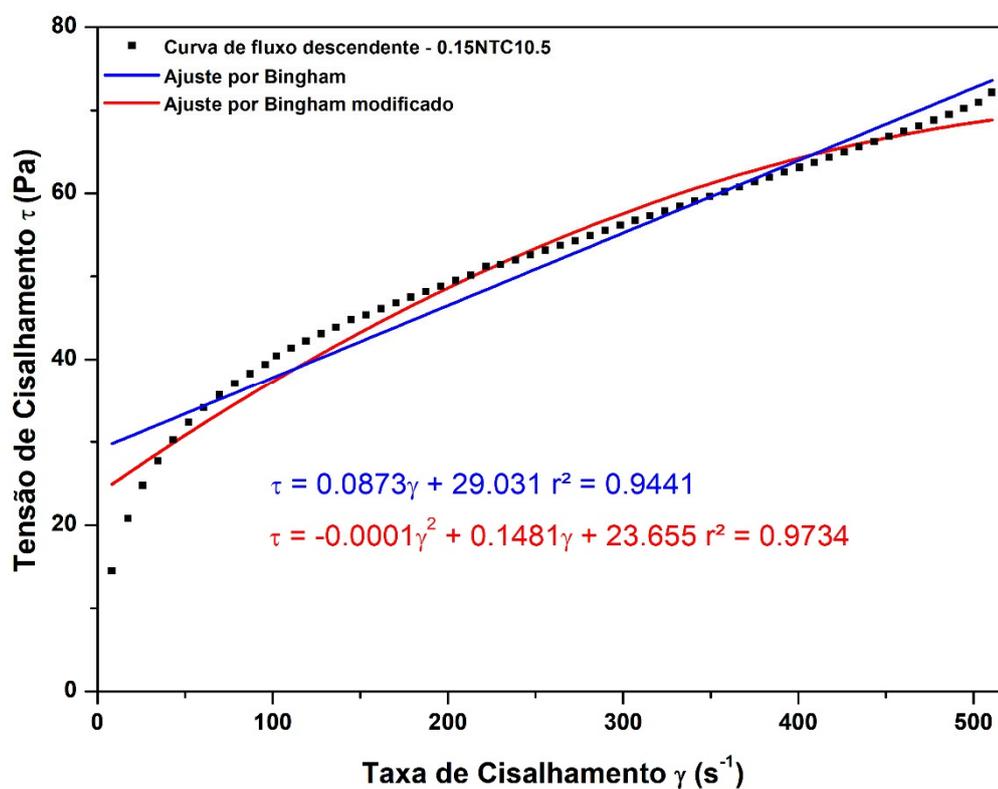


Figura 5.41 – Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.15NTC10.5 e tempo de 30 min.

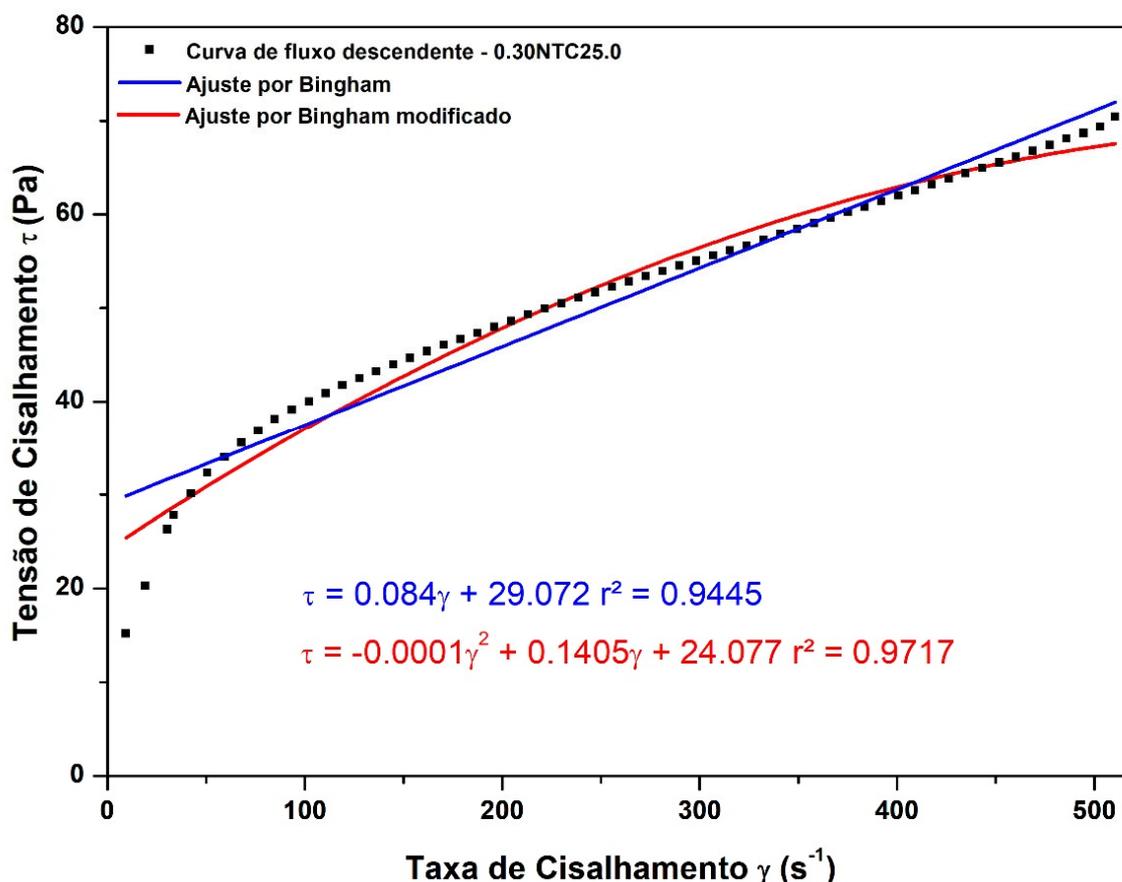


Figura 5.42 - Parâmetros reológicos ajustados por Bingham x Bingham modificado: curva descendente da pasta 0.30NTC25.0 e tempo de 30 min.

Conforme o esperado, o Bingham modificado se encaixou melhor parte não linear da curva de fluxo em baixa taxa de cisalhamento e está de acordo com o estudo de Rehman *et al.* (2017). Com base na observação dos valores do coeficiente de correlação (r^2), representados nas Figuras 5.39 a 5.42, os dois modelos utilizados descreveram bem o comportamento reológico das pastas de cimento Classe G. O modelo matemático utilizado no setor petrolífero para tal finalidade é o modelo de Bingham, conforme PROCELAB (2005). Porém, os resultados obtidos nesta dissertação mostraram que o modelo de Bingham modificado apresentou uma melhor descrição do comportamento das pastas, com o coeficiente de correlação mais próximo de 1 em todos os casos (CASTRO, 2007; LIMA, 2007).

A Tabela 5.16 apresenta os valores obtidos para o gel inicial (G_i) e gel final (G_f) para as pastas. A medição dos géis foi realizada conforme descrito em 4.4.2 e PROCELAB (2005).

Tabela 5.19 – Resultados de Gel Inicial e Gel Final para as pastas de cimento Classe G.

Pastas	Gel inicial (G_i)	Gel Final (G_f)
Ref. - (Pa)	9,94	10,46
0.30NTC10.5 - (Pa)	10,58	10,94
Varição em relação a Ref. (%)	6,39	4,67
0.15NTC10.5 - (Pa)	10,51	10,25
Varição em relação a Ref. (%)	5,74	1,99
0.30NTC25.0 - (Pa)	9,64	9,72
Varição em relação a Ref. (%)	3,04	7,03
0.15NTC25.0 - (Pa)	9,31	9,71
Varição em relação a Ref. (%)	6,33	7,11

A pasta 0.30NTC15.0 apresentou maior variação de gel inicial (G_i) e gel final (G_f) em relação a referência: aumento de 6,36 e 4,67%. As outras pastas tiveram variações menores que 6,2% em todos os tempos. Ambas as pastas tiveram valores de G_i e G_f praticamente iguais. Os resultados estão de acordo com os obtidos por PAULA, 2014, que obteve um aumento de 18% no valor do G_f para a pasta com 0,1%, uma redução de 11% no G_f das pastas com 0,1% de NTC e 0,2% de dispersante.

Os resultados revelam que a incorporação de NTC nas pastas não alteraram significativamente os parâmetros de gel inicial e gel final. Na prática, durante o processo de cimentação de poços de petróleo, a taxa de cisalhamento que precisa ser aplicada no cimento Classe G nanoestruturado, após uma possível parada, pode ser próxima, ou talvez a mesma, do cimento sem NTC/NFC.

5.3.3.3 Comparativo entre os métodos

Os resultados dos ensaios de *mini-slump* e reometria rotacional de fluxo para o cimento Portland Classe G mostraram que a incorporação de NTC/NFC não alterou significativamente a reologia da pasta padrão, utilizada em cimentação de poços de petróleo. O mesmo comportamento foi observado nos resultados do cimento Portland CPIII-40 RS e CPV-ARI com relação a/c igual a 0,5.

As maiores concentrações de clínquer nanoestruturado ($0.30\text{NTC}10.5 > 0.30\text{NTC}25.0$ e $0.15\text{NTC}10.5 > 0.15\text{NTC}25.0$), apresentaram maiores variações no raio de espalhamento (*mini-slump*) e nos valores do **LE** e **VP**. No *mini-slump*, os resultados mostraram um sistema mais fluido (maior raio médio de espalhamento), ao contrário dos resultados obtidos pela reometria rotacional de fluxo. Isso indica que, realmente, a sensibilidade do *mini-slump* é restrita para baixas relações de a/c.

Foi observado nos resultados, tanto o comportamento de efeito *filler*, quanto o comportamento de adsorção de água (SENFF *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2015; OUYANG *et al.*, 2016; NADIV *et al.*, 2016, WANG, 2017, JIANG *et al.*, 2018), indicando que os NTC/NFC crescidos pelo método *in situ* são estruturas com baixo caráter hidrofóbico, devido aos defeitos estruturais identificados nas imagens de MET no item 5.2 (KANG; *et al.*, 2015).

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO ESTUDO

O efeito da incorporação de NTC/NFC no comportamento reológico das pastas de cimento no estado fresco foram investigados neste trabalho e as seguintes conclusões foram tiradas:

- I. A caracterização permitiu verificar que os cimentos CPIII-40 RS e CPV-ARI estão em conformidade com as exigências normativas específicas, inclusive em relação ao tempo de pega inicial e final da pasta com NTC/NFC. Os resultados indicaram que os NTC/NFC promovem alterações nesses tempos, alterando a cinética de hidratação do sistema, porém, as alterações estão dentro dos limites normativos especificados (ABNT NBR 16697, 2018). O efeito é mais evidente no cimento CPIII-40 RS, que ficou mais reativo após a adição dos NTC/NFC e devido ao aumento de C_3A do sistema, presente no clínquer nanoestruturado. Mesmo assim, os resultados reológicos obtidos, mostraram que o cimento CPV-ARI é o mais reativo entre os três cimentos analisados, devido a sua composição química (maior quantidade de C_3A), finura e a incorporação de clínquer nanoestruturado (CASTRO, 2007; SKRIPKIUNAS et al., 2018).
- II. As análises químicas realizadas no cimento Portland Classe G indicaram que os valores encontrados estão em conformidade com os valores especificados pela norma NBR 9831 (2008). Também foi possível verificar que esse cimento apresenta distribuição granulométrica (resíduo na peneira $75 \mu m$ igual a 0,89%) semelhante com o cimento Portland CPIII-40 RS (resíduo na peneira $75 \mu m$ igual a 0,467 %). Já suas características químicas são similares com o cimento Portland CPV-ARI.
- III. As análises termogravimétricas realizadas no clínquer nanoestruturado, permitiram verificar o rendimento de NTC/NFC obtido no processo de síntese *in situ* pelo método de CVD. Dois rendimentos foram observados, 10,5% (lote CNPP1-0116) e 25,0% (lote CNT00117) em massa de clínquer, estes resultados indicam que CNPP1-0116 tem menor quantidade de NTC/NFC do que o lote CNT00117.

- IV. As análises morfológicas realizadas no clínquer nanoestruturado, pelas técnicas de microscopia, permitiram verificar que os NTC/NFC recobriram a partícula de clínquer e a distribuição está bem homogênea. Em relação à estrutura formada, as imagens de MEV e MET mostraram que processo *in situ* produz NTC/NFC com defeitos, fator importante que reduziu o caráter hidrofóbico dos nanomateriais e possibilitou melhor interação com a matriz cimentícia, porém alterou a reologia do sistema (KANG; *et al.*, 2015).
- V. Os resultados revelaram que o *mini-slump* é uma ferramenta sensível para registrar mudanças na fluidez e trabalhabilidade das pastas pela incorporação de NTC/NFC. É uma técnica de baixo custo, simples e proporciona rápidas análises. Foi possível observar que, a medida em que as reações de hidratação das pastas evoluem, a fluidez e trabalhabilidade das pastas reduzem ao longo do tempo, indicando o enrijecimento das pastas de cimento convencionais e nanoestruturadas. Fatos evidenciados pela redução do raio de espalhamento nos diferentes períodos de hidratação, aproximadamente 5% para os 3 tipos de cimento: raio médio em 30 *min* foi maior do que o raio médio em 60 *min* que, por sua vez, era maior do que o raio médio em 90 *min*. A fluidez das pastas aumentou em torno de 75% em função da maior relação a/c, independente do teor e rendimento de NTC/NFC adicionado.
- VI. A redução do raio médio de espalhamento nas pastas contendo NTC/NFC para a relação a/c igual a 0,4, independentemente do teor adicionado, nas pastas CPIII-40 RS e CPV-ARI indicam o comportamento similar ao de efeito *filler* (SEFFF *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2015; OUYANG *et al.*, 2016; NADIV *et al.*, 2016, WANG, 2017, JIANG *et al.*, 2018). Com o aumento da relação a/c em 25% (de 0,4 para 0,5), conseqüentemente aumentou a água livre do sistema. Como os NTC/NFC ficaram mais dispersos, não ocorreu o travamento mecânico deles, que tiveram assim, uma maior facilidade de movimento.

- VII. Ainda sobre o mini-slump, a análise estatística dos resultados feita por meio do teste de hipótese (*t-student*) indicou que adição de NTC/NFC em pastas com relação a/c superior a 0,4 (0,44 e 0,5) não promoveram diferenças significativas no comportamento reológico da matriz cimentícia. O efeito da incorporação dos NTC/NFC na reologia é mais perceptível nas pastas com relação a/c igual a 0,4. As pastas com maiores concentrações de clínquer nanoestruturado (0.30NTC10.5 > 0.30NTC25.0 e 0.15NTC10.5 > 0.15NTC25.0), apresentaram uma maior diminuição do raio de espalhamento. Todos os coeficientes de variação obtidos foram menores que 10% indicando uma homogeneidade os resultados. Todos os resultados dos raios médios foram maiores que 19 mm, medida que corresponde ao raio do fundo do cone, indicando conformidade das medições (Ferraris et al. 2001).
- VIII. Na caracterização reológica por meio da reometria rotacional de fluxo foi possível verificar que, a tensão de escoamento das amostras das pastas de cimento Portland CPIII-40 RS, CPV-ARI e Classe G apresentou alteração pela quantidade de NTC/NFC incorporado. As pastas com maiores concentrações de clínquer nanoestruturado (0.30NTC10.5 > 0.30NTC25.0 e 0.15NTC10.5 > 0.15NTC25.0), apresentaram maiores valores para a tensão, sob uma mesma taxa de cisalhamento, mesmo comportamento observado nos ensaios de *mini-slump* (observado através da redução no raio médio de espalhamento). Tais resultados indicam que determinação do comportamento reológico através do *mini-slump* e reometria rotacional de fluxo são coerentes.
- IX. Os parâmetros reológicos aumentaram à medida em que as reações de hidratação das pastas evoluíram: o limite de escoamento (**LE**) e a viscosidade plástica (**VP**) aumentaram em até 10% ao longo do tempo, indicando a perda de plasticidade das pastas de cimento Portland convencionais e nanoestruturadas. Ficou evidente uma redução destes parâmetros em decorrência do aumento da relação a/c: o **LE** diminuiu cerca de 30 a 70% e a **VP** cerca de 60 a 70%. Estes comportamentos foram

evidentes tanto no modelo de Bingham, quanto no modelo de Bingham modificado.

- X. O efeito crescente do **LE** e da **VP** nas pastas de cimento com maiores quantidades de clínquer nanoestruturado ($0.30\text{NTC}10.5 > 0.30\text{NTC}25.0$ e $0.15\text{NTC}10.5 > 0.15\text{NTC}25.0$), pode ser atribuído à característica nanométrica dos NTC/NFC que é muito menor do que as partículas de cimento Portland e possivelmente possibilitaram o comportamento de efeito *filler*. Os NTC/NFC reduziram os “nano” espaços vazios das pastas e conseqüentemente aumentaram a probabilidade de colisão as partículas. Outro fator que pode ser atribuído a tal ocorrência é a área superficial específica elevada dos NTC/NFC que necessitam de uma maior quantidade de água para cobrir e molhar a superfície das partículas. Como resultado, a água de lubrificação na pasta de cimento reduziu de modo que a força de atrito entre as mesmas aumentou, conseqüentemente, ambos os parâmetros reológicos aumentaram. A análise destes resultados feita por meio do teste de hipótese (*t-student*) indicou que a influência dos teores e rendimentos de NTC/NFC incorporados às pastas produzidas com os cimentos Portland CPIII-40 RS, CPV-ARI e Classe G é mais perceptível quando a relação a/c igual a 0,4.
- XI. Ainda sobre a caracterização reológica das pastas convencionais e nanoestruturadas, através da reometria foi observado que, para uma relação a/c superior a 0,4 (0,44 e 0,5) o efeito dos teores e rendimentos de NTC/NFC no comportamento reológico da matriz cimentícia é mais perceptível do que no *mini-slump*. Entretanto, conforme as análises *t-student*, tais pastas não apresentaram diferenças significativas em relação à referência. Foi evidenciado, assim como nos resultados obtidos pelo *mini-slump*, que os NTC/NFC provocaram um aumento de ambos os parâmetros reológicos.
- XII. Os efeitos dos teores e rendimentos de NTC sobre os parâmetros reológicos das pastas de cimento indicaram que as pastas com maiores concentrações de clínquer nanoestruturado: $0.30\text{NTC}10.5 > 0.30\text{NTC}25.0$ e $0.15\text{NTC}10.5 > 0.15\text{NTC}25.0$, apresentaram maiores variações no comportamento

reológico, para relação a/c igual a 0,4. A maior alteração foi observada para a pasta de cimento CPIII-40 RS 0.30NTC10.5%, com um aumento de 17,60% no **LE** no tempo de 30 *min* de hidratação. Este resultado quando comparado com a literatura aqui apresentada, indica que, a utilização de ambos os teores de NTC/NFC crescidos em clínquer de cimento Portland não alteraram significativamente o comportamento reológico das pastas de cimento.

- XIII. No que diz respeito a dispersão dos dados coletados, todos os coeficientes de variação obtidos para o *mini-slump* e reômetro, tanto para a relação a/c 0,4 quanto para a relação 0,5, foram menores de 10%, indicando uma homogeneidade os resultados.
- XIV. Por meio do modelo de Bingham e Bingham modificado foi possível ajustar as curvas de fluxo das pastas de cimento convencionais e nanoestruturadas. Foi observada uma diferença nos resultados entre os dois modelos, porque o perfil reológico da pasta cimentícia não apresenta comportamento linear. De acordo com os resultados obtidos, o modelo de Bingham modificado se mostrou mais apropriado para descrever o comportamento reológico de todas as pastas estudada por dois motivos: 1) ele se encaixa na porção não-linear da curva de fluxo em baixa taxa de cisalhamento. 2) o ajuste das curvas apresentou maiores valores para o coeficiente de regressão (r^2). Um valor alto de r^2 , mais próximo de 1, significa que os resultados da regressão estão bem correlacionados com a curva de fluxo.
- XV. Os resultados mostraram que a incorporação de NTC/NFC nos três cimentos utilizados, altera a reologia do sistema. O cimento CPIII-40 RS ficou mais reativo sob o efeito do clínquer nanoestruturado, indicando que os NTC/NFC sintetizados pelo método *in situ* são estruturas com caráter hidrofílico e promoveram uma reação química com os produtos de hidratação, (KANG; *et al.*, 2015). A mesma interferência foi observada para os cimentos CPV-ARI e Classe G, que tiveram sua reologia alterada em função dos NTC/NFC e o acréscimo de clínquer que aumentou o teor de C_3A no sistema. Um maior aumento dos parâmetros reológicos foi verificado para as misturas com a

incorporação de clínquer nanoestruturado, nos três cimentos utilizados. Os resultados estão de acordo com o estudo realizado por Benedetti (2018), indicando que o sistema fica mais reativo com a incorporação de clínquer nanoestruturado.

- XVI. As alterações reológicas apresentadas nesta dissertação são inferiores aos resultados reportados na literatura que aborda o mesmo assunto, indicando que, a incorporação de NTC/NFC crescidos em clínquer de cimento Portland não provocam alterações significativas no comportamento reológico das pastas de cimento.

De acordo com resultados obtidos, as seguintes sugestões são apresentadas como propostas de continuidade deste estudo:

- Avaliar o efeito da energia de mistura sobre o comportamento reológico das pastas de cimento com NTC/NFC crescidos em clínquer por processo contínuo.
- Comparar o comportamento reológico de pastas de cimento com NTC/NFC crescidos em clínquer por processo contínuo utilizando dois métodos de ensaio de fluxo: rampa de cisalhamento e passo. Verificar qual método permite melhor caracterização.
- Correlacionar os parâmetros reológicos obtidos através da reometria rotacional, limite de escoamento e viscosidade plástica, com a fluidez (propagação do mini-slump) por ajuste matemático.
- Avaliar o comportamento reológico de pastas de cimento com NTC/NFC crescidos em clínquer por processo contínuo utilizando a metodologia oscilatória e *squeeze-flow* (compressão axial de uma amostra cilíndrica entre duas placas paralelas).

- Avaliar a influência de aditivos na reologia do sistema cimentício nanoestruturado;
- Avaliar a influência dos NTC/NFC na retração plástica de pastas de cimento.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 16697. Cimento Portland - Requisitos. **ABNT NBR**, 2018.

ABNT NBR 7212. Execução de concreto dosado em central-Procedimento. **ABNT NBR**, p. 1–16, 2012.

ABNT NBR 9831. Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos - Requisitos e métodos de ensaio. **ABNT NBR**, p. 1–36, 2008.

ABNT NBR NM 43. Cimento portland - Determinação da pasta de consistência normal. **ABNT NBR**, p. 1–8, 2003.

ASTM C 143. Standard Test Method for Slump of Hydraulic-Cement Concrete. **Annual Book of ASTM Standards Volume 04.02**, v. i, p. 1–3, 2012.

ASTM C1611. Standard Test Method for Slump Flow of Self-Consolidating Concrete. **Annual Book of ASTM Standards Volume 04.02**, v. i, p. 1–6, 2009.

ATZENI, C.; MASSIDDA, L.; SANNA, U. Comparison between rheological models for Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 15, n. c, p. 511–519, 1985.

BANFILL, P. F. G. The rheology of fresh cement and concrete-a review. In: 11th International Cement Chemistry Congress, **Anais...Durban**, South Africa: May, 2003. p. 50–62, 2003.

BANFILL, P. F. G. RHEOLOGY OF FRESH CEMENT AND CONCRETE. **The British Society of Rheology**, v. 1, n. 1, p. 61–130, 2006.

BENEDETTI, A. **Avaliação da temperatura gerada pelo calor de hidratação de pastas de cimento Portland com nanotubos de carbono**. 2018. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. p. 161, 2018.

BETHUNE, D. S.; KLANG, C. H.; DE VRIES, M. S.; GORMAN, G.; SAVOY, R.; VAZQUEZ, J.; BEYERS, R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 605–607, 1993.

BETIOLI, A. M.; JOHN, V. M.; JEAN, P.; GLEIZE, P.; PILEGGI, R. G. Caracterização reológica de pasta cimentícia: associação de técnicas complementares. **Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído**, v. 9, n. 4, p. 37–48, 2009.

BHUSHAN, B. **Springer Handbook of Nano-technology**. 2ª ed. Ohio: Ohio State University, Springer, 2007.

BOUVET, A.; GHORBEL, E.; BENNACER, R. The mini-conical slump flow test: Analysis and numerical study. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 10, p. 1517–1523, 2010.

CASCUDO, O.; CARASEK, H. **Durabilidade do Concreto: Bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente**. 1ª ed. São Paulo: IBRACON, v. I, 615p, 2014.

CASTRO, A. L. **Aplicação de conceitos reológicos na tecnologia dos concretos de alto desempenho**. 2007. Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo. p. 302, São Carlos, 2007.

CASTRO, A. L.; LIBORIO, J. **A importância da avaliação reológica de pastas com e sem sílica ativa para produção de concretos estruturais com cimento Portland para obras marítimas**. Disponível em: <http://www.semengo.furg.br/2004/02_2004.pdf>.

CASTRO, A. L.; LIBORIO, J.; PANDOLFELLI, V. C. Desempenho de concretos avançados para a construção civil, for mulados a partir do método de dosagem computacional (Performance of advanced concretes for building site designed by computing mix proportion technique). **Cerâmica**, v. 55, n. 335, p. 233–251, 2009.

CASTRO, A. L.; LIBORIO, J.; PANDOLFELLI, V. C. Reologia de concretos de alto desempenho aplicados na construção civil - Revisão. **Cerâmica**, v. 57, n. 341, p. 63–75, 2011.

COLLINS, F.; LAMBERT, J.; DUAN, W. H. The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube-OPC paste mixtures. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 2, p. 201–207, 2012.

COLLINS, P. G.; AVOURIS, P. Nanotubes for electronics. **Scientific American**, v. 283, n. 6, p. 62–69, 2000.

DIAS, A. **Comportamento de cimento Portland fabricado com micro e nanoestruturas de carbono sítetizadas diretamente sobre escória de alto-forno**. 2017. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. p. 100, 2017.

ESAWI, A. M. K.; FARAG, M. M. Carbon nanotube reinforced composites: Potential and current challenges. **Materials and Design**, v. 28, n. 9, p. 2394–2401, 2007.

FERRARIS, C. F.; OBLA, K. H.; HILL, R. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 2, p. 245–255, 2001.

FERRO, G.; TULLIANI, J.; MUSSO, S. **Carbon nanotubes cement composites**. Disponível em: <<http://www.gruppofrattura.it/ocs/index.php/cigf/igf21/paper/view/1025>>.

FIGUEIREDO, S. C. **Notas de Aula da Disciplina Materiais de Construção do curso de Engenharia Civil**: Belo Horizonte: Centro Universitário de Belo Horizonte. 2014. [s.l: s.n.].

GAO, J.; FOURIE, A. Spread is better: An investigation of the mini-slump test. **Minerals Engineering**, v. 71, p. 120–132, 2015.

GHAHARPOUR, F.; BAHARI, A.; ABBASI, M.; ASHKARAN, A. A. Parametric investigation of CNT deposition on cement by CVD process. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 523–535, 2016.

IBRAHIM, K. S. Carbon nanotubes-properties and applications: a review. **Carbon letters**, v. 14, n. 3, p. 131–144, 2013.

IJIMA, S. Helicoidal microtúbulos de carbono grafitico. **Nature**, v. 353, p. 56–58, 1991.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 603–605, 1993.

JARNY, S.; ROUSSEL, N.; RODTS, S.; BERTRAND, F.; LE ROY, R.; COUSSOT, P. Rheological behavior of cement pastes from MRI velocimetry. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 10, p. 1873–1881, 2005.

JIANG, S.; SHAN, B.; OUYANG, J.; ZHANG, W.; YU, X.; LI, P.; HAN, B. Rheological properties of cementitious composites with nano/fiber fillers. **Construction and Building Materials**, v. 158, p. 786–800, 2018.

KANG, S.; SEO, J.; PARK, S. The Characteristics of CNT / Cement Composites with Acid-Treated MWCNTs. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, p. 1–9, 2015.

KANTRO, D. L. Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste - A Miniature Slump Test. **Cement, Concrete, and Aggregates**, v. 2, n. 2, p. 95–102, 1980.

KIM, H. K.; NAM, I. W.; LEE, H. K. Enhanced effect of carbon nanotube on mechanical and electrical properties of cement composites by incorporation of silica fume. **Composite Structures**, v. 107, p. 60–69, 2014.

KONSTA-GDOUTOS, M. S.; METAXA, Z. S.; SHAH, S. P. Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube / cement nanocomposites. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 2, p. 110–115, 2010a.

KONSTA-GDOUTOS, M. S.; METAXA, Z. S.; SHAH, S. P. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 7, p. 1052–1059, 2010b.

KUMAR, M.; ANDO, Y. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, n. 6, p. 3739–3758, 2010.

LADEIRA, L. **Resistência à tração e à carbonatação de argamassas fabricadas com nanotubos de carbono sintetizados diretamente sobre o clínquer**. 2017. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. p. 123, 2017.

LADEIRA, L. O.; SILVA, E. E.; LACERDA, R. G.; OLIVEIRA, S.; FERLAUTO, A. S.; LORENCON, E.; AVILA, E. S. Large scale production of carbon nanotubes in portland cement. v. 1, p. 19, 2009.

LADEIRA, L. O.; SILVA, E. E.; LACERDA, R. G.; OLIVEIRA, S.; FERLAUTO, A. S.; LORENCON, E.; AVILA, E. S. Large scale production of carbon nanotubes in portland cement. v. 2, p. 19, 2015.

LIMA, F. M. **Avaliação do Comportamento Reológico de Pastas de Cimento para Poços de Petróleo com adição de Plastificantes**. 2007. Dissertação de

Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. p. 140, Natal, 2007.

LUDVIG, P. **Synthesis and characterization of Portland cement manufactured with carbon nanotubes**. 2012. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. p. 215, 2012.

LUDVIG, P.; CALIXTO, J. M.; LADEIRA, L. O.; GASPAR, I. C. P. Using converter dust to produce low cost cementitious composites by in situ carbon nanotube and nanofiber synthesis. **Materials**, v. 4, n. 3, p. 575–584, 2010.

LUDVIG, P.; LADEIRA, L. O.; CALIXTO, J. M.; GASPAR, I. C.; MELO, V. S. In-situ Synthesis of Multiwall Carbon Nanotubes on Portland Cement Clinker. In: 11th International Conference on Advanced Materials, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Rio de Janeiro, Brasil: 20-25 of September, 2009., 2009.

MAKAR, J. M.; BEAUDOIN, J. J. Carbon nanotubes and their application in the construction industry. In: 1st International Symposium on Nanotechnology in Construction, **Anais...** Paisley, Scotland: Royal Society of Chemistry, 22-25 of June, 2003. p. 331-341, 2003.

MAKAR, J. M.; CHAN, G. W. Growth of cement hydration products on single-walled carbon nanotubes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 6, p. 1303–1310, 2009.

MAKAR, J. M.; MARGESON, J.; LUH, J. Carbon nanotube/cement composites - early results and potential applications. In: 3rd International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications, **Anais...** Vancouver, Canadá: 22-24 of August, 2005. p. 1-10, 2005.

MEBROUKI, A.; BELAS, N.; BENDANI, K.; BOUHAMOU, N. A self-compacting cement paste formulation using mixture design. **Journal of Applied Sciences**, v. 9, n. 23, p. 4127–4136, 2009.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 3ª ed. São Paulo: IBRACON, v. I, 674 p, 2008.

MIRANDA, C. **Pastas de cimento de alta compacidade para poços de petróleo - Processo de formulação, propriedades reológicas, resistência mecânica e química**. 2008. Tese de Doutorado - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro. p. 290, 2008.

MORAIS, J. F. DE. **APLICAÇÕES DA NANOTECNOLOGIA NA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO: Análise Experimental em Produtos Cimentícios com Nanotubos de Carbono**. 2012. Tese de Doutorado - Universidade Federal Fluminense, Niterói. p. 186, 2012.

NADIV, R.; VASILYEV, G.; SHTEIN, M.; PELED, A.; ZUSSMAN, E.; REGEV, O. The multiple roles of a dispersant in nanocomposite systems. **Composites Science and Technology**, v. 133, p. 192–199, 2016.

NASIBULIN, A. G.; KOLTSOVA, T.; NASIBULINA, L. I.; ANOSHKIN, I. V.; SEMENCHA, A.; TOLOCHKO, O. V.; KAUPPINEN, E. I. A novel approach to composite preparation by direct synthesis of carbon nanomaterial on matrix or filler particles. **Acta Materialia**, v. 61, n. 6, p. 1862–1871, 2013.

NASIBULIN, A. G.; SHANDAKOV, S. D.; NASIBULINA, L. I.; CWIRZEN, A.; MUDIMELA, P. R.; HABERMEHL-CWIRZEN, K.; GRISHIN, D. A.; GAVRILOV, Y. V.; MALM, J. E. M.; TAPPER, U.; TIAN, Y.; PENTTALA, V.; KARPPINEN, M. J.; KAUPPINEN, E. I. A novel cement-based hybrid material. **New Journal of Physics**, v. 11, 2009.

NOCHAIYA, T.; CHAIPANICH, A. Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 6, p. 1941–1945, 2011.

OUYANG, J.; HAN, B.; CAO, Y.; ZHOU, W.; LI, W.; SHAH, S. P. The role and interaction of superplasticizer and emulsifier in fresh cement asphalt emulsion paste through rheology study. **Construction and Building Materials**, v. 125, p. 643–653, 2016.

PAPO, A. Rheological models for cement pastes. **Materials and Structures**, v. 21, n. 1, p. 41–46, 1988.

PASHIAS, N.; BOGER, D. V.; SUMMERS, J.; GLENISTER, D. J. A fifty cent rheometer for yield stress measurement. **Journal of Rheology**, v. 40, n. 6, p. 1179–1189, 1996.

PAULA, J. N. **Comportamento reológico e mecânico de pastas de cimento fabricado com nanotubos de carbono crescidos em clínquer para poços de petróleo**. 2014. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. p. 131, 2014.

PROCELAB. Procedimentos e Métodos de Laboratório destinados à Cimentação de Poços Petrolíferos. **Petrobras**, 2005.

RAO, C. N.; SATISHKUMAR, B. C.; GOVINDARAJ, A.; NATH, M. Nanotubes. **Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry**, v. 2, n. 2, p. 78–105, 2001.

RASHAD, A. M. Effect of carbon nanotubes (CNTs) on the properties of traditional cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 153, p. 81–101, 2017.

RAUCCI, J. S.; CECEL, R. T.; ROMANO, R. C. O.; PILEGGI, R. G.; JOHN, V. M. Effect of mixing method on the mini-slump spread of Portland cement pastes. **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**, v. 11, n. 7, p. 410–420, 2018.

REHMAN, S. K. U.; IBRAHIM, Z.; MEMON, S. A.; JAVED, M. F.; KHUSHNOOD, R. A. A sustainable graphene based cement composite. **Sustainability (Switzerland)**, v. 9, n. 7, p. 1–20, 2017.

REZENDE, M. L. de S.; NASCIMENTO, J. W. B.; NEVES, G. de A.; SILVA, F. L. H.; LEAL, A. F.; FERREIRA, H. C. Uso de metacaulim em concreto seco: uma abordagem por superfície de resposta. **Ambiente Construído**, v. 12, n. 3, p. 135–146, 2012.

RICARDO, Y. A. R.; PONTIN, R. R.; OLIVEIRA, E. F.; BARBOSA, A. H. R. T.; FIALHO, P. F. A economia e a reutilizacao de materiais em pecas pre fabricadas com cimento CPIII com cura a vapor em relacao ao CPV-ARI. **ESFERA**

ACADÊMICA TECNOLOGIA, v. 1, n. 2, p. 6–17, 2016.

ROCHA, V. V.; LUDVIG, P. Preparação e caracterização de nanocompósitos com nanotubos de carbono dispersos em surfactantes. **The Journal of Engineering and Exact Sciences - JCEC**, v. 03, n. 08, p. 1097–1105, 2017.

ROUSSEL, N.; STEFANI, C.; LEROY, R. From mini-cone test to Abrams cone test : measurement of cement-based materials yield stress using slump tests. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 817–822, 2005.

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

SANTRA, A. K.; BOUL, P.; PANG, X. Influence of Nanomaterials in Oilwell Cement Hydration and Mechanical Properties. **SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition**, p. 1–13, 2012.

SATO, V. Y.; AZOLIN, L. G.; TEIXEIRA, J. E. S. L.; VIEIRA, G. L.; TRISTÃO, F. A.; DIETRICH, Y. Aplicação dos Conceitos de Reologia no Estudo de Pastas Cimentícias. **Ibracon**, n. 1, p. 1–14, 2013.

SCHRAMM, G. **Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos**. 2ª ed. São Paulo: Artliber, 232 p, 2006.

SEFFF, L.; HOTZA, D.; LUCAS, S.; FERREIRA, V. M.; LABRINCHA, J. A. Effect of nano-SiO₂ and nano-TiO₂ addition on the rheological behavior and the hardened properties of cement mortars. **Materials Science and Engineering A**, v. 532, p. 354–361, 2012.

SEFFF, L.; HOTZAI, D.; REPETTEIII, W. . Comportamento reológico de pastas de cimento com adição de sílica ativa, nanossílica e dispersante policarboxílico. **Revista Metéria**, v. 15, n. 1, p. 12–20, 2010.

SHANG, Y.; ZHANG, D.; YANG, C.; LIU, Y.; LIU, Y. Effect of graphene oxide on the rheological properties of cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 96, p. 20–28, 2015.

SKRIPKIUNAS, G.; KARPOVA, E.; BARAUSKAS, I.; BENDORAITIENE, J.; YAKOVLEV, G. Rheological Properties of Cement Pastes with Multiwalled Carbon Nanotubes. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2018, p. 1–13, 2018.

SOBOLKINA, A.; MECHTCHERINE, V.; KHAVRUS, V.; MAIER, D.; MENDE, M.; RITSCHHEL, M.; LEONHARDT, A. Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 10, p. 1104–1113, 2012.

SOUZA, T. C. C. **Síntese contínua e caracterização de cimento Portland fabricado com nanotubos de carbono**. 2015. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. p.184, 2015.

SUN, S.; YU, X.; HAN, B.; OU, J. In situ growth of carbon nanotubes/carbon nanofibers on cement/mineral admixture particles: A review. **Construction and Building Materials**, v. 49, p. 835–840, 2013.

TAN, Z.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L. Reproducible mini-slump test procedure for measuring the yield stress of cementitious pastes. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 50, n. 6, p. 1–12, 2017.

TATTERSALL, G. H. **Workability and Quality Control of Concrete**. 1^a ed. Boston: Taylor & Francis, 236p, 1991.

THOMAZ, E. **Hidratação do Cimento Portland**: Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia. 2011. [s.l: s.n.].

THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 13, p. 1899–1912, 2001.

WANG, Q.; CUI, X.; WANG, J.; LI, S.; LV, C.; DONG, Y. Effect of fly ash on rheological properties of graphene oxide cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 138, p. 35–44, 2017.

WANG, Q.; WANG, J.; LU, C. X.; CUI, X. Y.; LI, S. Y.; WANG, X. Rheological behavior of fresh cement pastes with a graphene oxide additive. **Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials**, v. 31, n. 6, p. 574–584, 2016. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5805\(16\)60033-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5805(16)60033-1)>.

WANG, X. **Effects of nanoparticles on the properties of cement-based materials by**. 2017. Iowa State University, 2017.

WANG, X.; WANG, K.; TANESI, J.; ARDANI, A. Effects of Nanomaterials on the Hydration Kinetics and Rheology of Portland Cement Pastes. **Advances in Civil Engineering Materials**, v. 3, n. 2, p. 20140021, 2015.

XU, S.; LIU, J.; LI, Q. Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 76, p. 16–23, 2015.

ZOU, B.; CHEN, S. J.; KORAYEM, A. H.; COLLINS, F.; WANG, C. M.; DUAN, W. H. Effect of ultrasonication energy on engineering properties of carbon nanotube reinforced cement pastes. **Carbon**, v. 85, n. April 2015, p. 212–220, 2015.

8 APÊNDICE

APÊNDICE A – DADOS MINI-SLUMP DE KANTRO

Raio Médio (mm)		Resultados a/c = 0,4			Resultados a/c = 0,5		
		30	60	90	30	60	90
Ref.	Amostra 1	24.00	24.00	23.00	40.50	37.75	36.50
	Amostra 2	24.50	24.25	23.50	40.25	38.00	36.50
	Amostra 3	24.50	24.00	19.00	41.50	40.50	38.50
	Amostra 4	24.00	23.50	23.00	40.50	39.75	38.25
0.30NTC10.5	Amostra 1	23.00	21.75	20.00	41.00	38.50	37.75
	Amostra 2	22.75	22.50	21.00	40.00	38.00	36.25
	Amostra 3	23.25	22.00	21.00	41.00	37.25	38.75
	Amostra 4	21.25	21.25	20.00	41.50	39.75	38.75
0.15NTC10.5	Amostra 1	23.33	21.75	20.50	41.50	40.75	39.00
	Amostra 2	23.50	21.25	20.25	41.00	39.25	37.50
	Amostra 3	23.25	22.00	21.00	41.00	40.00	39.25
	Amostra 4	23.25	22.00	20.25	41.00	39.75	38.00
0.30NTC25.0	Amostra 1	23.00	22.00	20.50	39.75	38.00	35.50
	Amostra 2	22.50	22.00	20.25	42.75	38.50	37.75
	Amostra 3	23.50	22.25	21.00	42.50	38.50	37.50
	Amostra 4	23.50	22.50	20.25	43.00	39.00	37.00
0.15NTC25.0	Amostra 1	22.75	21.50	20.75	40.75	39.00	36.75
	Amostra 2	24.25	23.25	23.25	40.75	39.75	37.25
	Amostra 3	25.00	24.75	22.50	44.25	42.75	41.25
	Amostra 4	24.25	23.00	21.25	40.75	38.25	36.00

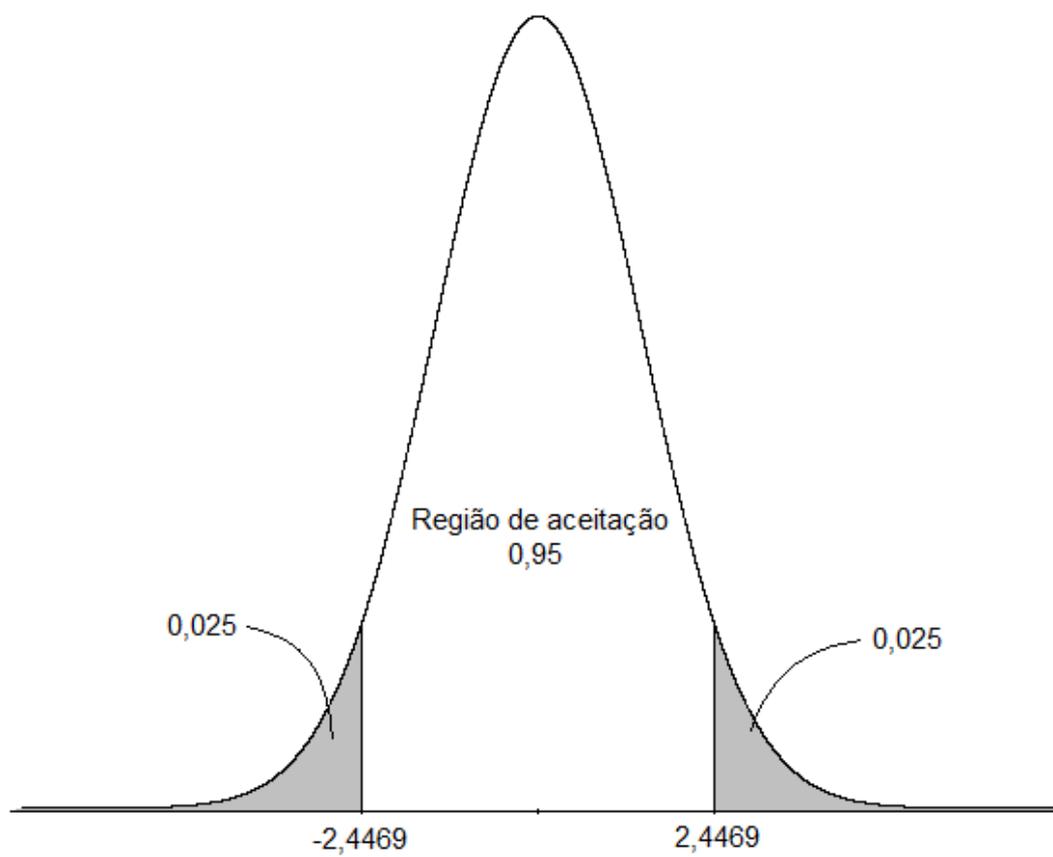
Figura A.1 – Raios médios determinados pela média do espalhamento, após a remoção do molde *mini-slump* para a pasta de cimento Portland CP-III-40 RS.

Raio Médio (mm)		Resultados a/c = 0,4			Resultados a/c = 0,5		
		30	60	90	30	60	90
Ref.	Amostra 1	23.00	22.50	22.00	40.50	38.50	36.50
	Amostra 2	25.00	22.75	22.00	41.00	39.25	37.25
	Amostra 3	26.25	24.50	22.75	40.25	38.75	37.75
	Amostra 4	25.50	24.75	23.50	41.50	38.75	38.00
0.30NTC10.5	Amostra 1	20.50	20.25	20.25	41.50	39.75	38.75
	Amostra 2	20.50	20.75	19.75	38.25	39.25	38.00
	Amostra 3	21.75	20.50	20.00	38.75	37.50	36.50
	Amostra 4	21.50	21.00	20.50	38.75	37.75	36.50
0.15NTC10.5	Amostra 1	24.00	22.25	21.50	41.00	38.00	37.00
	Amostra 2	24.25	22.75	22.25	40.75	39.00	37.50
	Amostra 3	23.25	21.75	22.00	39.50	35.75	36.25
	Amostra 4	23.75	23.00	22.50	40.00	38.75	36.75
0.30NTC25.0	Amostra 1	22.25	22.00	21.50	37.75	37.50	36.50
	Amostra 2	23.00	22.50	22.50	42.75	42.75	42.75
	Amostra 3	22.00	21.75	22.00	38.50	38.50	37.25
	Amostra 4	22.75	22.50	21.75	38.25	37.00	36.50
0.15NTC25.0	Amostra 1	23.25	21.50	20.00	37.00	36.50	35.75
	Amostra 2	23.75	22.75	20.25	41.50	39.50	37.50
	Amostra 3	23.50	21.50	20.50	41.00	39.25	36.50
	Amostra 4	24.75	23.50	21.75	38.75	38.25	36.25

Figura A.2 – Raios médios determinados pela média do espalhamento, após a remoção do molde *mini-slump* para a pasta de cimento Portland CPV-ARI.

Raio Médio (mm)		Resultados a/c = 0,44		
		30	60	90
Ref.	Amostra 1	38.00	38.25	37.25
	Amostra 2	38.25	38.25	36.75
	Amostra 3	38.75	37.75	37.00
	Amostra 4	39.75	37.75	37.00
0.30NTC10.5	Amostra 1	39.50	38.25	38.25
	Amostra 2	39.75	37.50	37.50
	Amostra 3	39.25	38.25	37.50
	Amostra 4	39.25	39.00	37.00
0.15NTC10.5	Amostra 1	40.00	38.25	37.75
	Amostra 2	39.50	37.00	35.50
	Amostra 3	40.50	39.00	38.75
	Amostra 4	39.25	38.50	38.25
0.30NTC25.0	Amostra 1	36.75	35.75	35.75
	Amostra 2	38.50	37.75	36.75
	Amostra 3	39.50	38.50	37.75
	Amostra 4	40.25	39.00	38.50
0.15NTC25.0	Amostra 1	39.75	38.50	37.33
	Amostra 2	39.75	38.50	37.00
	Amostra 3	39.50	38.25	37.75
	Amostra 4	39.50	38.25	37.00

Figura A.4 – Raios médios determinados pela média do espalhamento, após a remoção do molde *mini-slump* para a pasta de cimento Portland Classe G.

APÊNDICE B – TESTE T-STUDENT MINI-SLUMP DE KANTRO

Análise t-student 30 min - Cimento CIII-40 RS - a/c 0,4				
	<i>0.30NTC10.5</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	22.56	24.25		
Variância	0.8073	0.0833	Hipótese Nula (H_0)	= Média ₁ - Média ₂ = 0
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= Média ₁ \neq Média ₂
Variância agrupada	0.4453			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		t-Statistic < $-\alpha/2$	
t-Statistic	-3.5762			-3.5762 < -2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.0058			(H_0) = Rejeitada
t crítico uni-caudal	1.9432			(H_a) = Aceita
P(T<=t) bi-caudal	0.0117			0.30NTC10.5 \neq Ref.
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
<hr/>				
	<i>0.15NTC10.5</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	23.33	24.25		
Variância	0.0139	0.0833	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	0.0486			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		t-Statistic < $-\alpha/2$	
t-Statistic	-5.8797			-5.8797 < -2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.0005			(H_0) = Rejeitada
t crítico uni-caudal	1.9432			(H_a) = Aceita
P(T<=t) bi-caudal	0.0011			0.15NTC10.5 \neq Ref.
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
<hr/>				
	<i>0.30NTC25.0</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	23.13	24.25		
Variância	0.2292	0.0833	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	0.1563			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		t-Statistic < $-\alpha/2$	
t-Statistic	-4.0249			-4.0249 < -2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.0035			(H_0) = Rejeitada
t crítico uni-caudal	1.9432			(H_a) = Aceita
P(T<=t) bi-caudal	0.0069			0.30NTC25.0 \neq Ref.
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
<hr/>				
	<i>0.15NTC25.0</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	24.06	24.25		
Variância	0.8906	0.0833	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	0.4870			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
t-Statistic	-0.3800			-2.4469 < -0.38 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.3585			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.15NTC25.0 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.7170			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		

Análise t-student 60 min - Cimento CPIII-40 RS - a/c 0,4				
	<i>0.30NTC10.5</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	21.88	23.94		
Variância	0.2708	0.0990	Hipótese Nula (H_0)	= Média ₁ - Média ₂ = 0
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= Média ₁ \neq Média ₂
Variância agrupada	0.1849			
Hipótese da diferença de média	0			
Grau de liberdade	6			
Stat t	-6.7834		Resultados	
P(T<=t) uni-caudal	0.0003		t-Statistic < $-\alpha/2$	
t crítico uni-caudal	1.9432			-6.7834 < -2.4469
P(T<=t) bi-caudal	0.0005			(H_0) = Rejeitada
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		(H_a) = Aceita
				0.30NTC10.5 \neq Ref.
	<i>0.15NTC10.5</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	21.75	23.94		
Variância	0.1250	0.0990	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	0.1120			
Hipótese da diferença de média	0			
Grau de liberdade	6			
t-Statistic	-5.8797		Resultados	
P(T<=t) uni-caudal	0.0005		t-Statistic < $-\alpha/2$	
t crítico uni-caudal	1.9432			-5.8797 < -2.4469
P(T<=t) bi-caudal	0.0011			(H_0) = Rejeitada
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		(H_a) = Aceita
				0.15NTC10.5 \neq Ref.
	<i>0.30NTC25.0</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	22.19	23.94		
Variância	0.0573	0.0990	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	0.0781			
Hipótese da diferença de média	0			
Grau de liberdade	6			
Stat t	-8.8544		Resultados	
P(T<=t) uni-caudal	0.0001		t-Statistic < $-\alpha/2$	
t crítico uni-caudal	1.9432			-8.8544 < -2.4469
P(T<=t) bi-caudal	0.0001			(H_0) = Rejeitada
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		(H_a) = Aceita
				0.30NTC25.0 \neq Ref.
	<i>0.15NTC25.0</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	23.13	23.94		
Variância	1.7708	0.0990	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	0.9349			
Hipótese da diferença de média	0			
Grau de liberdade	6			
Stat t	-1.1884		Resultados	
P(T<=t) uni-caudal	0.1398		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
t crítico uni-caudal	1.9432			-2.4469 < -1.1884 < 2.4469
P(T<=t) bi-caudal	0.2796			(H_0) = Aceita
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		0.15NTC25.0 = Ref.

Análise t-student 90 min - Cimento CPIII-40 RS - a/c 0,4				
	<i>0.30NTC10.5</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	20.50	22.13		
Variância	0.3333	4.3958	Hipótese Nula (H_0)	= Média ₁ - Média ₂ = 0
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= Média ₁ ≠ Média ₂
Variância agrupada	2.3646			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
Stat t	-1.4945			-2.4469 < -1.4945 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.0928			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.30NTC10.5 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.1857			
t crítico bi-caudal	-2.4469			
	<i>0.15NTC10.5</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	20.50	22.13		
Variância	0.1250	4.3958	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 > 0$
Variância agrupada	2.2604			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
Stat t	-1.5285			-2.4469 < -1.5285 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.0886			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.15NTC10.5 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.1772			
t crítico bi-caudal	-2.4469			
	<i>0.30NTC25.0</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	20.50	22.13		
Variância	0.1250	4.3958	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 > 0$
Variância agrupada	2.2604			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
Stat t	-1.5285			-2.4469 < -1.5285 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.0886			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.30NTC25.0 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.1772			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.15NTC25.0</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	21.94	22.13		
Variância	1.3073	4.3958	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 > 0$
Variância agrupada	2.8516			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
Stat t	-0.1570			-2.4469 < -0.1570 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.4402			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.15NTC25.0 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.8804			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		

Análise t-Student 30 min - Cimento CIII-40 RS - a/c 0,5				
	<i>0.3NTC10.5</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	40.88	40.69		
Variância	0.3958	0.3073	Hipótese Nula (H_0)	= Média ₁ - Média ₂ = 0
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= Média ₁ \neq Média ₂
Variância agrupada	0.3516			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
Stat t	0.4472			-2.4469 < 0.4472 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.3352			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.3NTC10.5 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.6704			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.15NTC10.5</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	41.13	40.69		
Variância	0.0625	0.3073	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	0.1849			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
t-Statistic	1.4389			-2.4469 < 1.4389 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.1001			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.15NTC10.5 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.2002			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.3NTC25.0</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	42.00	40.69		
Variância	2.2917	0.3073	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	1.2995			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
t-Statistic	1.6283			-2.4469 < 1.6283 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.0773			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.3NTC25.0 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.1546			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.15NTC25.0</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	41.63	40.69		
Variância	3.0625	0.3073	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	1.6849			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
t-Statistic	1.0214			-2.4469 < 1.0214 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.1732			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.15NTC25.0 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.3465			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		

Análise t-Student 60 min - Cimento CIII-40 RS - a/c 0,5				
	<i>0.30NTC10.5</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	38.38	39.00		
Variância	1.1042	1.7917	Hipótese Nula (H_0)	= Média ₁ - Média ₂ = 0
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= Média ₁ \neq Média ₂
Variância agrupada	1.4479			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
Stat t	-0.7346			-2.4469 < -0.7346 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.2452			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.30NTC10.5 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.4903			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.15NTC10.5</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	39.94	39.00		
Variância	0.3906	1.7917	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	1.0911			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
t-Statistic	1.2692			-2.4469 < 1.2692 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.1257			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.15NTC10.5 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.2514			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.30NTC25.0</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	38.50	39.00		
Variância	0.1667	1.7917	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	0.9792			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
Stat t	-0.7146			-2.4469 < -0.7146 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.2509			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.30NTC25.0 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.5017			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.15NTC25.0</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	39.94	39.00		
Variância	3.8906	1.7917	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	2.8411			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
Stat t	0.7866			-2.4469 < 0.7866 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.2307			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.15NTC25.0 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.4615			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		

Análise t-Student 90 min - Cimento CIII-40 RS - a/c 0,5				
	<i>0.30NTC10.5</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	37.88	37.44		
Variância	1.3958	1.1823	Hipótese Nula (H_0)	= Média ₁ - Média ₂ = 0
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= Média ₁ \neq Média ₂
Variância agrupada	1.2891			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
Stat t	0.5449			-2.4469 < 0.5449 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.3027			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.30NTC10.5 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.6054			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.15NTC10.5</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	38.44	37.44		
Variância	0.6823	1.1823	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	0.9323			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
Stat t	1.4647			-2.4469 < 1.4647 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.0967			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.15NTC10.5 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.1934			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.30NTC25.0</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	36.94	37.44		
Variância	1.0156	1.1823	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	1.0990			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
Stat t	-0.6745			-2.4469 < -0.6745 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.2626			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.30NTC25.0 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.5251			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.15NTC25.0</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	37.81	37.44		
Variância	5.5156	1.1823	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	3.3490			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
Stat t	0.2898			-2.4469 < 0.2898 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.3909			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.15NTC25.0 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.7817			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		

Análise t-Student 30 min - Cimento CPV-ARI - a/c 0,4				
	<i>0.30NTC10.5</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	23.81	24.94		
Variância	0.1823	1.9323	Hipótese Nula (H_0)	= Média ₁ - Média ₂ = 0
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= Média ₁ \neq Média ₂
Variância agrupada	1.0573			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
t-Statistic	-1.5473			-2.4469 < -1.5473 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.0864			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.30NTC10.5 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.1728			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.15NTC10.5</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	21.06	24.94		
Variância	0.4323	1.9323	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	1.1823			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		t-Statistic < $-\alpha/2$	
t-Statistic	-5.0399			-5.0399 < -2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.0012			(H_0) = Rejeitada
t crítico uni-caudal	1.9432			(H_a) = Aceita
P(T<=t) bi-caudal	0.0024			0.15NTC10.5 \neq Ref.
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.30NTC25.0</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	22.50	24.94		
Variância	0.2083	1.9323	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	1.0703			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		t-Statistic < $-\alpha/2$	
t-Statistic	-3.3320			-3.3320 < -2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.0079			(H_0) = Rejeitada
t crítico uni-caudal	1.9432			(H_a) = Aceita
P(T<=t) bi-caudal	0.0158			0.30NTC25.0 \neq Ref.
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.15NTC25.0</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	23.81	24.94		
Variância	0.4323	1.9323	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	1.1823			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
t-Statistic	-1.4632			-2.4469 < -1.4632 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.0969			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.15NTC25.0 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.1937			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		

Análise t-Student 60 min - Cimento CPV-ARI - a/c 0,4				
	<i>0.30NTC10.5</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	22.44	23.63		
Variância	0.3073	1.3542	Hipótese Nula (H_0)	= Média ₁ - Média ₂ = 0
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= Média ₁ \neq Média ₂
Variância agrupada	0.8307			
Hipótese da diferença de média	0			
Grau de liberdade	6			
Stat t	-1.8425		Resultados	
P(T<=t) uni-caudal	0.0575		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
t crítico uni-caudal	1.9432			
P(T<=t) bi-caudal	0.1150			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.15NTC10.5</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	20.63	23.63		
Variância	0.1042	1.3542	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	0.7292			
Hipótese da diferença de média	0			
Grau de liberdade	6			
t-Statistic	-4.9685		Resultados	
P(T<=t) uni-caudal	0.0013		t-Statistic < $-\alpha/2$	
t crítico uni-caudal	1.9432			
P(T<=t) bi-caudal	0.0025			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.30NTC25.0</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	22.19	23.63		
Variância	0.0573	1.3542	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	0.0781			
Hipótese da diferença de média	0			
Grau de liberdade	6			
Stat t	-8.8544		Resultados	
P(T<=t) uni-caudal	0.0001		t-Statistic < $-\alpha/2$	
t crítico uni-caudal	1.9432			
P(T<=t) bi-caudal	0.0001			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.15NTC25.0</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	22.31	23.63		
Variância	0.9740	1.3542	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	1.1641			
Hipótese da diferença de média	0			
Grau de liberdade	6			
Stat t	-1.7204		Resultados	
P(T<=t) uni-caudal	0.0681		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
t crítico uni-caudal	1.9432			
P(T<=t) bi-caudal	0.1362			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		

Análise t-Student 90 min - Cimento CPV-ARI - a/c 0,4				
	<i>0.30NTC10.5</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	22.06	22.56		
Variância	0.1823	0.5156	Hipótese Nula (H_0)	= Média ₁ - Média ₂ = 0
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= Média ₁ \neq Média ₂
Variância agrupada	0.3490			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
Stat t	-1.1970			-2.4469 < -1.1970 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.1382			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.30NTC10.5 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.2764			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.15NTC10.5</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	20.13	22.56		
Variância	0.1042	0.5156	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	0.3099			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		t-Statistic < $-\alpha/2$	
Stat t	-6.1923			-6.1923 < -2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.0004			(H_0) = Rejeitada
t crítico uni-caudal	1.9432			(H_a) = Aceita
P(T<=t) bi-caudal	0.0008			0.15NTC10.5 \neq Ref.
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.30NTC25.0</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	21.94	22.56		
Variância	0.1823	0.5156	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	0.3490			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
Stat t	-1.4963			-2.4469 < -1.4963 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.0926			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.30NTC25.0 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.1852			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.15NTC25.0</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	20.63	22.56		
Variância	0.6042	0.5156	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	0.5599			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		t-Statistic < $-\alpha/2$	
Stat t	-3.6619			-3.6619 < -2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.0053			(H_0) = Rejeitada
t crítico uni-caudal	1.9432			(H_a) = Aceita
P(T<=t) bi-caudal	0.0106			0.15NTC25.0 \neq Ref.
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		

Análise t-Student 30 min - Cimento CPV-ARI - a/c 0,5				
	<i>0.30NTC10.5</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	39.31	40.81		
Variância	2.1823	0.3073	Hipótese Nula (H_0)	= Média ₁ - Média ₂ = 0
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= Média ₁ ≠ Média ₂
Variância agrupada	1.2448			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
t-Statistic	-1.9013			-2.4469 < -1.9013 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.0530			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.30NTC10.5 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.1060			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.15NTC10.5</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	40.31	40.81		
Variância	0.4740	0.3073	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	0.3906			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
t-Statistic	-1.1314			-2.4469 < -1.1314 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.1505			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.15NTC10.5 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.3011			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.30NTC25.0</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	39.31	40.81		
Variância	5.3490	0.3073	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	2.8281			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
t-Statistic	-1.2614			-2.4469 < -1.2614 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.1270			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.30NTC25.0 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.2540			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.15NTC25.0</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	39.56	40.81		
Variância	4.3490	0.3073	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	2.3281			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
t-Statistic	-1.1586			-2.4469 < -1.1586 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.1453			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.15NTC25.0 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.2907			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		

Análise t-Student 60 min - Cimento CPV-ARI - a/c 0,5				
	<i>0.30NTC10.5</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	38.56	38.81		
Variância	1.2240	0.0990	Hipótese Nula (H_0)	= Média ₁ - Média ₂ = 0
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= Média ₁ \neq Média ₂
Variância agrupada	0.6615			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
Stat t	-0.4347			-2.4469 < -0.4347 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.3395			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.15NTC10.5 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.6790			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.15NTC10.5</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	37.88	38.81		
Variância	2.1875	0.0990	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	1.1432			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
t-Statistic	-1.2400			-2.4469 < -1.2400 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.1306			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.15NTC10.5 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.2613			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.30NTC25.0</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	38.94	38.81		
Variância	6.8490	0.0990	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	3.4740			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
Stat t	0.0948			-2.4469 < 0.0948 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.4638			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.15NTC10.5 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.9275			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.15NTC25.0</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	38.38	38.81		
Variância	1.8542	0.0990	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	0.9766			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
Stat t	-0.6261			-2.4469 < -0.6261 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.2772			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.15NTC25.0 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.5543			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		

Análise t-Student 90 min - Cimento CPV-ARI - a/c 0,5				
	<i>0.30NTC10.5</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	37.44	37.38		
Variância	1.2656	0.4375	Hipótese Nula (H_0)	= Média ₁ - Média ₂ = 0
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= Média ₁ ≠ Média ₂
Variância agrupada	0.8516			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
Stat t	0.0958			-2.4469 < 0.0958 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.4634			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.15NTC10.5 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.9268			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.15NTC10.5</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	36.88	37.38		
Variância	0.2708	0.4375	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	0.3542			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
Stat t	-1.1882			-2.4469 < -1.1882 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.1398			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.15NTC10.5 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.2797			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.30NTC25.0</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	38.25	37.38		
Variância	9.1250	0.4375	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	4.7813			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
Stat t	0.5659			-2.4469 < 0.5659 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.2960			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.30NTC25.0 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.5920			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	<i>0.15NTC25.0</i>	<i>Ref.</i>	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	36.50	37.38		
Variância	0.5417	0.4375	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	0.4896			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
Stat t	-1.7685			-2.4469 < -1.7685 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.0637			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.15NTC25.0 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.1274			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		

Análise t-Student 30 min - Cimento Classe G - a/c 0,44

	0.30NTC10.5	Ref.	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	39.44	38.69		
Variância	0.0573	0.5990	Hipótese Nula (H_0)	= Média ₁ - Média ₂ = 0
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= Média ₁ ≠ Média ₂
Variância agrupada	0.3281			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
t-Statistic	1.8516			-2.4469 < 1.8516 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.0568			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.30NTC10.5 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.1135			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		

	0.15NTC10.5	Ref.	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	39.81	38.69		
Variância	0.3073	0.5990	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	0.4531			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
t-Statistic	2.3635			-2.4469 < 2.3635 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.0280			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.15NTC10.5 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.0560			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		

	0.30NTC25.0	Ref.	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	38.75	38.69		
Variância	2.2917	0.5990	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	1.4453			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
t-Statistic	0.0735			-2.4469 < 0.0735 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.4719			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.30NTC25.0 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.9438			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		

	0.15NTC25.0	Ref.	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	39.63	38.69		
Variância	0.0208	0.5990	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	0.3099			
Hipótese da diferença de média	0		Resultados	
Grau de liberdade	6		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
t-Statistic	2.3817			-2.4469 < 2.3817 < 2.4469
P(T<=t) uni-caudal	0.0273			(H_0) = Aceita
t crítico uni-caudal	1.9432			0.15NTC25.0 = Ref.
P(T<=t) bi-caudal	0.0546			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		

Análise t-Student 60 min - Cimento Classe G - a/c 0,44

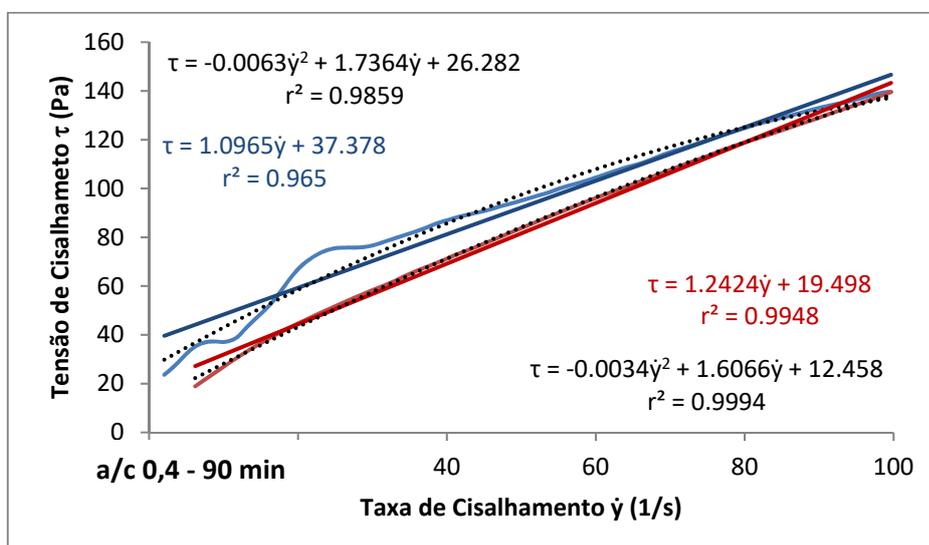
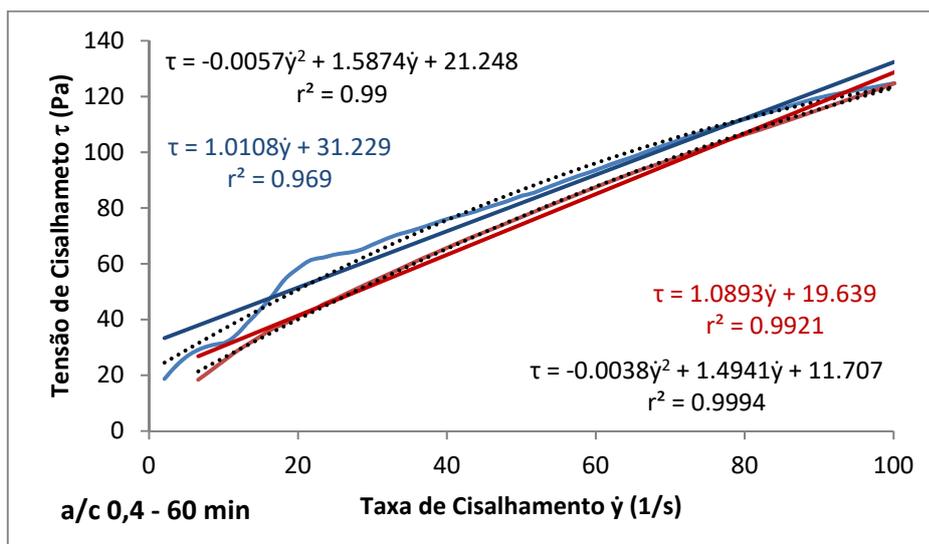
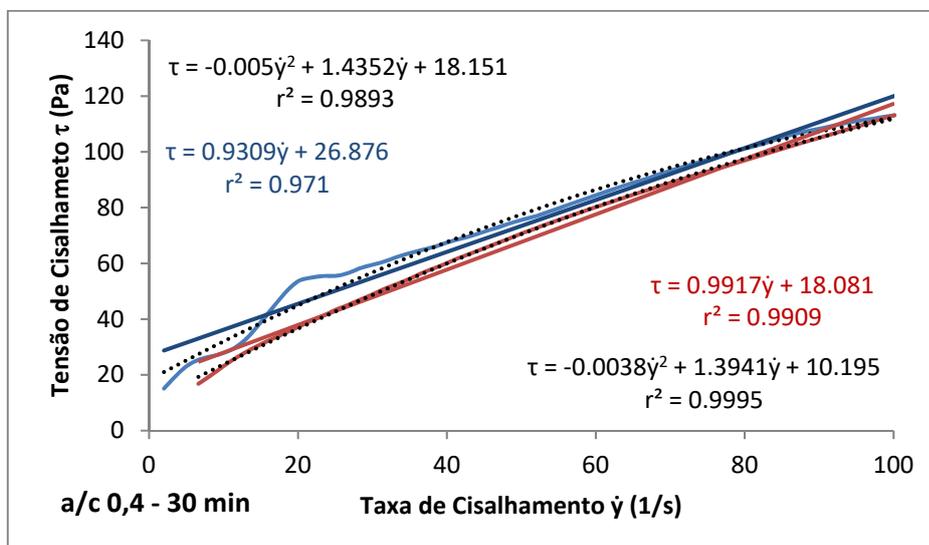
	0.30NTC10.5	Ref.	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	38.25	38.00		
Variância	0.3750	0.0833	Hipótese Nula (H_0)	= Média ₁ - Média ₂ = 0
Observações	4	4.00	Hipótese Alternativa (H_a)	= Média ₁ ≠ Média ₂
Variância agrupada	0.2292			
Hipótese da diferença de média	0			
Grau de liberdade	6			
Stat t	0.7385		Resultados	
P(T<=t) uni-caudal	0.2440		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
t crítico uni-caudal	1.9432			
P(T<=t) bi-caudal	0.4881			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	0.15NTC10.5	Ref.	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	38.19	38.00		
Variância	0.7240	0.0833	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4.00	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	0.4036			
Hipótese da diferença de média	0			
Grau de liberdade	6			
t-Statistic	0.4174		Resultados	
P(T<=t) uni-caudal	0.3455		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
t crítico uni-caudal	1.9432			
P(T<=t) bi-caudal	0.6909			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	0.30NTC25.0	Ref.	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	37.75	38.00		
Variância	2.0417	0.0833	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4.00	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	1.0625			
Hipótese da diferença de média	0			
Grau de liberdade	6			
Stat t	-0.3430		Resultados	
P(T<=t) uni-caudal	0.3716		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
t crítico uni-caudal	1.9432			
P(T<=t) bi-caudal	0.7433			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		
	0.15NTC25.0	Ref.	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	38.38	38.00		
Variância	0.0208	0.0833	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4.00	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	0.0521			
Hipótese da diferença de média	0			
Grau de liberdade	6			
Stat t	2.3238		Resultados	
P(T<=t) uni-caudal	0.0296		$-\alpha/2 < t\text{-Statistic} < \alpha/2$	
t crítico uni-caudal	1.9432			
P(T<=t) bi-caudal	0.0591			
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		

Análise t-Student 90 min - Cimento Classe G - a/c 0,44

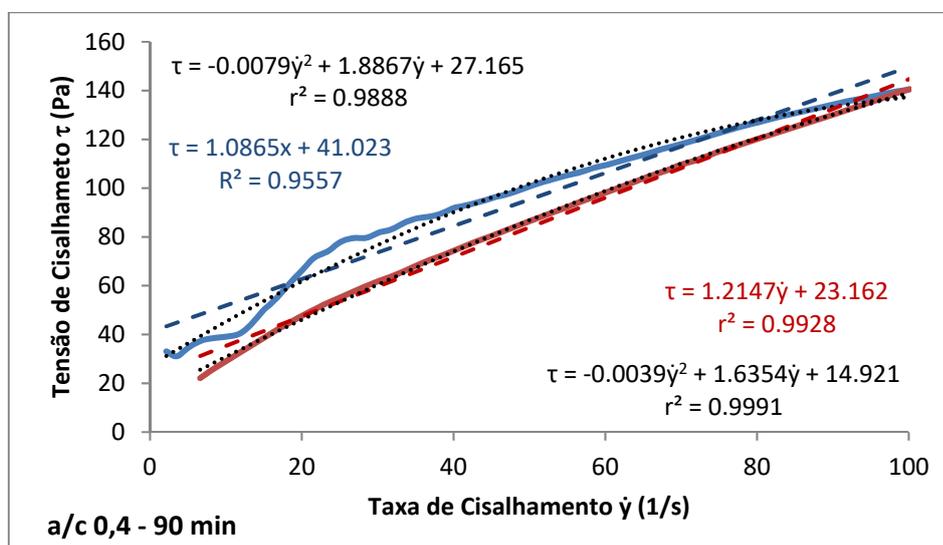
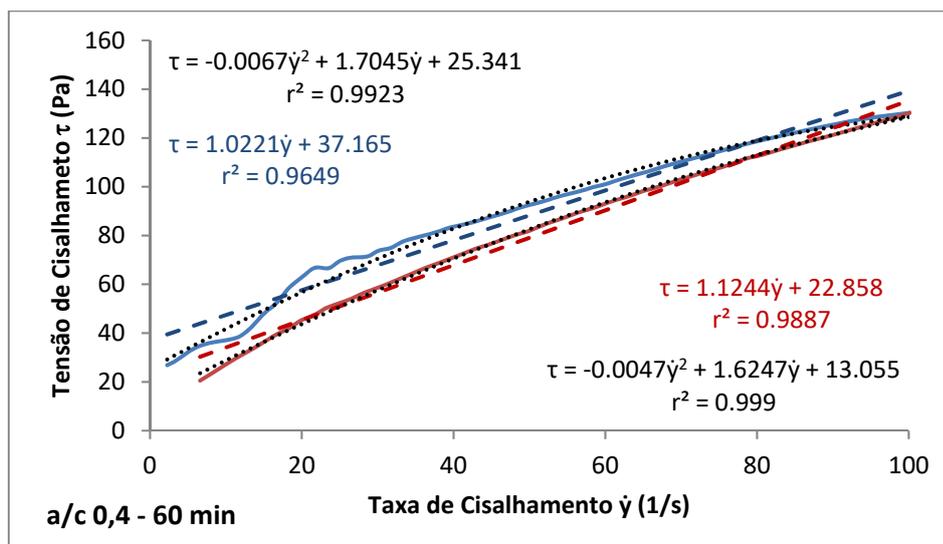
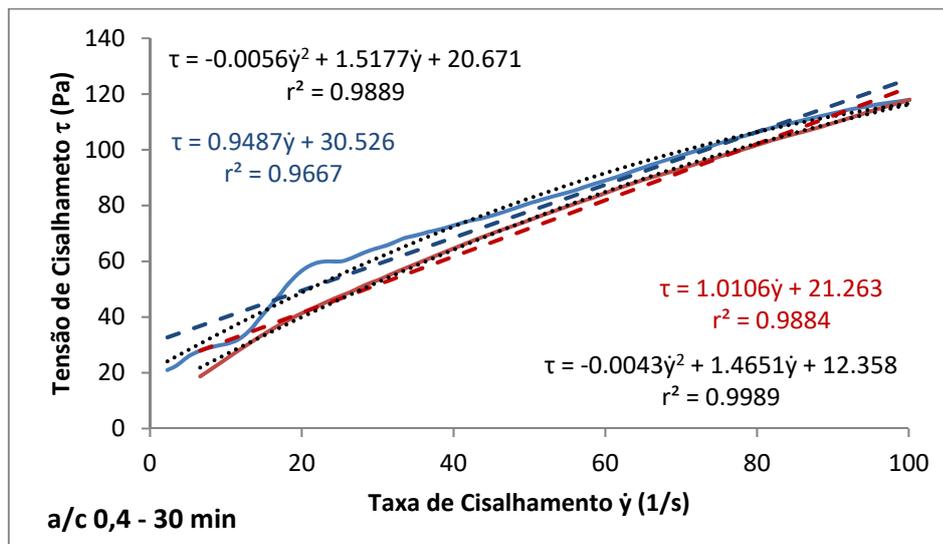
	0.30NTC10.5	Ref.	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	37.56	37.00		
Variância	0.2656	0.0417	Hipótese Nula (H_0)	= Média ₁ - Média ₂ = 0
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= Média ₁ ≠ Média ₂
Variância agrupada	0.1536			
Hipótese da diferença de média	0			
Grau de liberdade	6			
Stat t	2.0294		Resultados	
P(T<=t) uni-caudal	0.0444		- $\alpha/2 < t$ -Statistic $< \alpha/2$	
t crítico uni-caudal	1.9432			-2.4469 < 2.0294 < 2.4469
P(T<=t) bi-caudal	0.0887			(H_0) = Aceita
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		0.30NTC10.5 = Ref.
	0.15NTC10.5	Ref.	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	37.56	37.00		
Variância	2.0573	0.0417	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	1.0495			
Hipótese da diferença de média	0			
Grau de liberdade	6			
Stat t	0.7765		Resultados	
P(T<=t) uni-caudal	0.2335		- $\alpha/2 < t$ -Statistic $< \alpha/2$	
t crítico uni-caudal	1.9432			-2.4469 < 0.77654 < 2.4469
P(T<=t) bi-caudal	0.4669			(H_0) = Aceita
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		0.15NTC10.5 = Ref.
	0.30NTC25.0	Ref.	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	37.19	37.00		
Variância	1.4323	0.0417	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	0.7370			
Hipótese da diferença de média	0			
Grau de liberdade	6			
Stat t	0.3089		Resultados	
P(T<=t) uni-caudal	0.3839		- $\alpha/2 < t$ -Statistic $< \alpha/2$	
t crítico uni-caudal	1.9432			-2.4469 < 0.3089 < 2.4469
P(T<=t) bi-caudal	0.7679			(H_0) = Aceita
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		0.30NTC25.0 = Ref.
	0.15NTC25.0	Ref.	Nível de significância 95%	$\alpha = 0,05$
Média	37.27	37.00		
Variância	0.1264	0.0417	Hipótese Nula (H_0)	= $\mu_1 - \mu_2 = 0$
Observações	4	4	Hipótese Alternativa (H_a)	= $\mu_1 - \mu_2 < 0$
Variância agrupada	0.0840			
Hipótese da diferença de média	0			
Grau de liberdade	6			
Stat t	1.3111		Resultados	
P(T<=t) uni-caudal	0.1189		- $\alpha/2 < t$ -Statistic $< \alpha/2$	
t crítico uni-caudal	1.9432			-2.4469 < 1.3111 < 2.4469
P(T<=t) bi-caudal	0.2378			(H_0) = Aceita
t crítico bi-caudal	-2.4469	2.4469		0.15NTC25.0 = Ref.

APÊNDICE C – CURVAS DE FLUXO: CPIII-40 RS

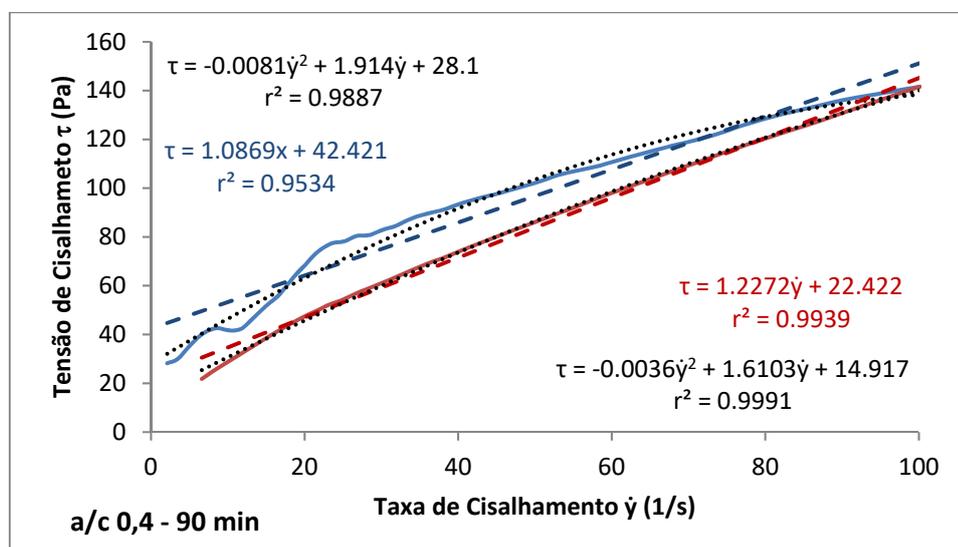
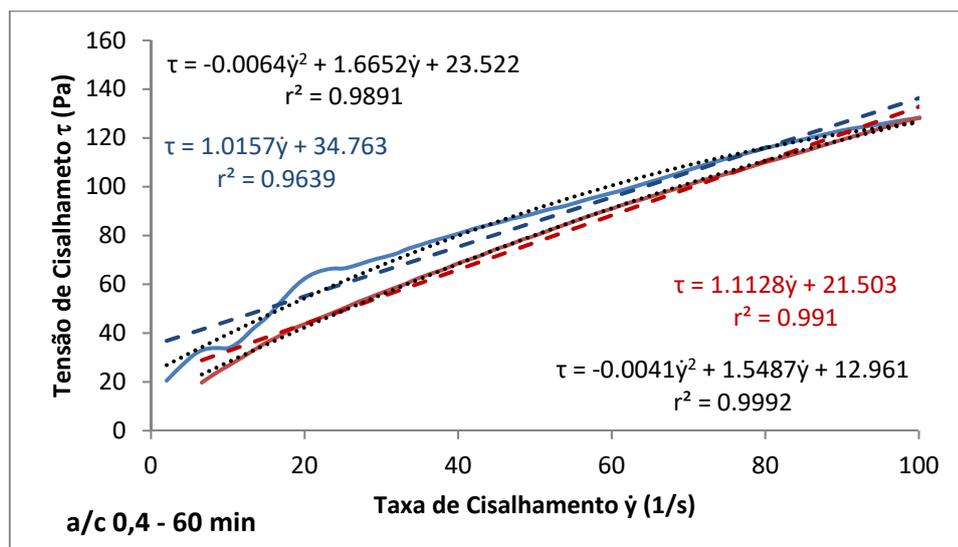
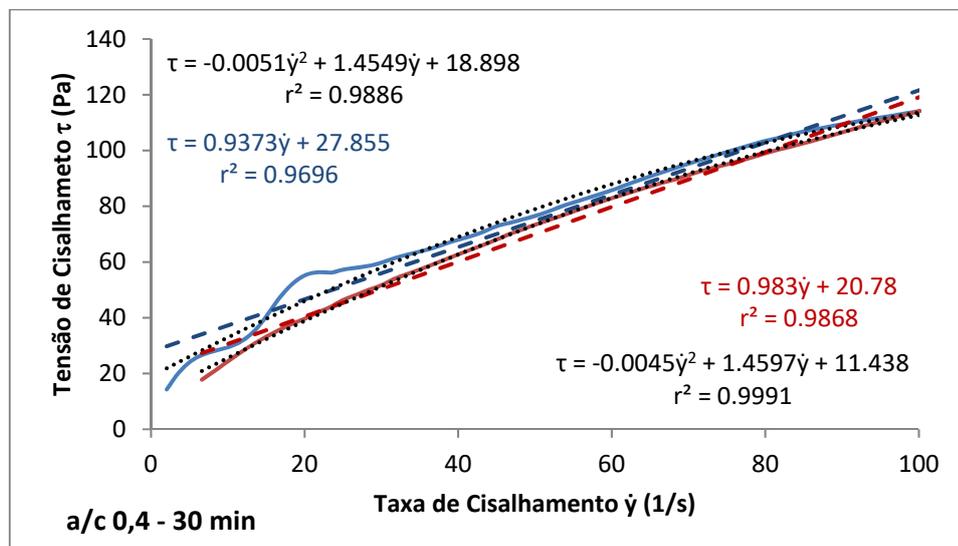
Pasta CPV_Ref. – Sem NTC/NFC



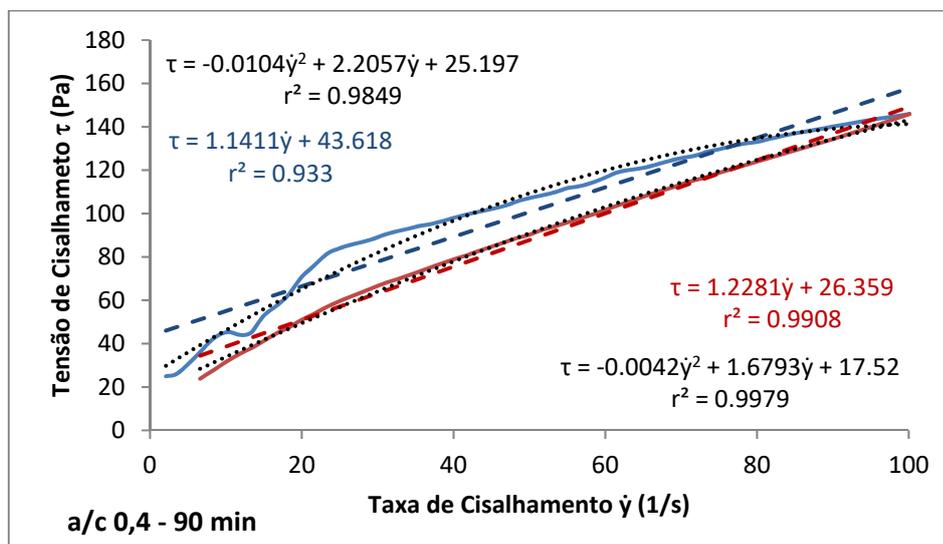
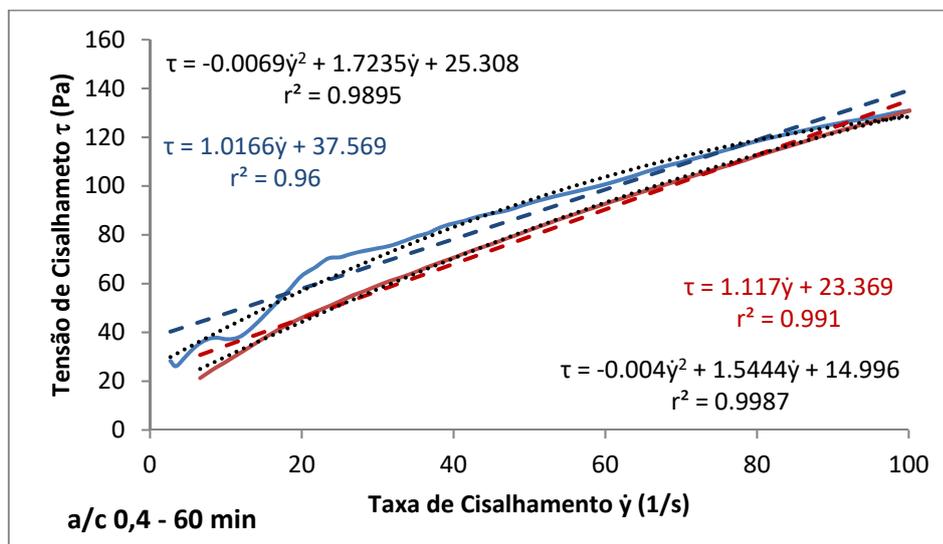
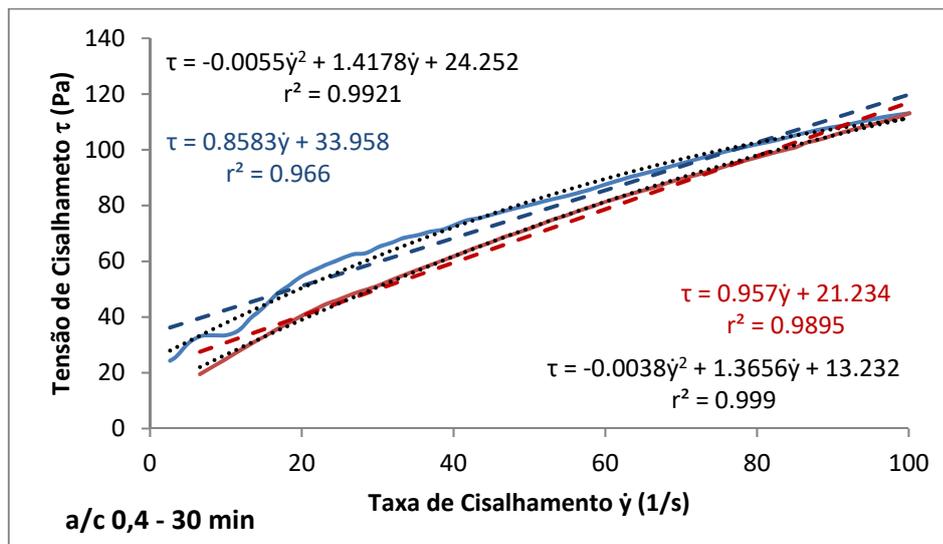
Pasta CPIII_0.30NTC10.5



CPIII_0.15NTC10.5

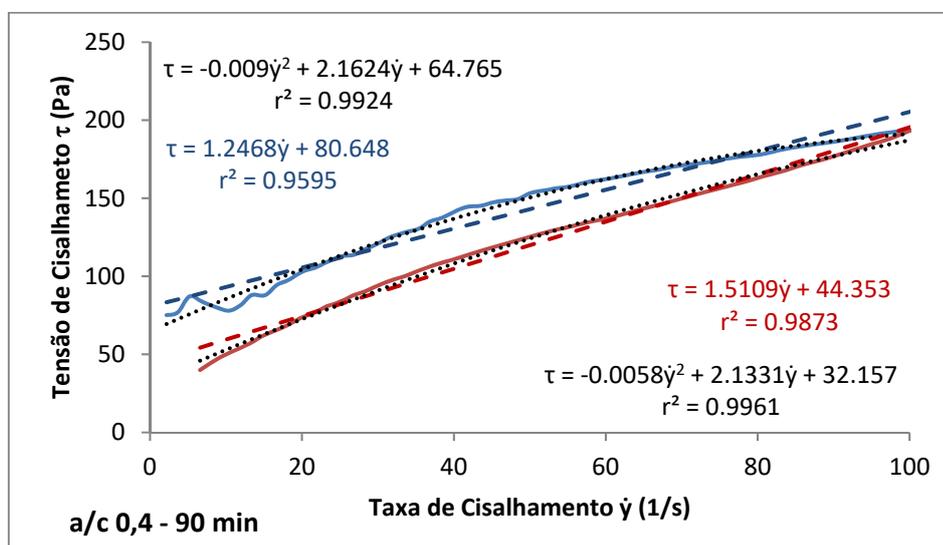
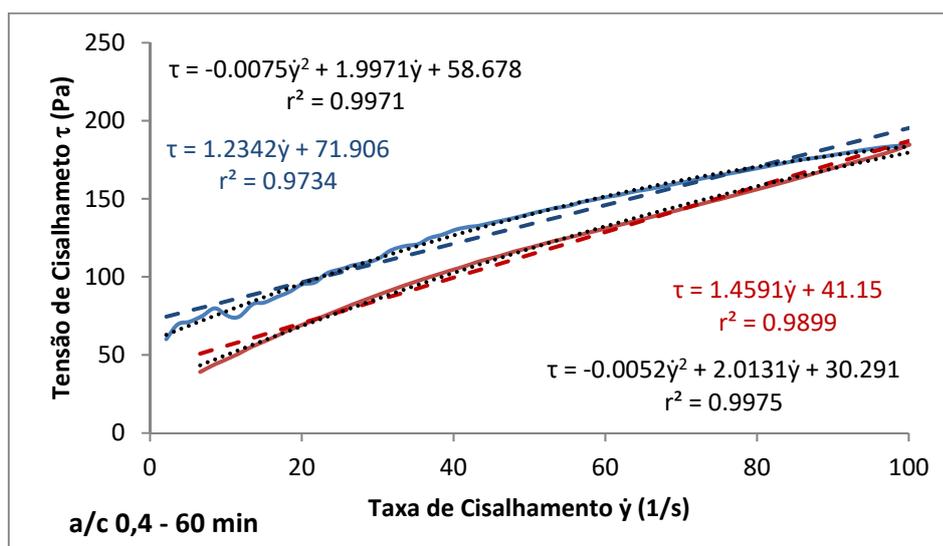
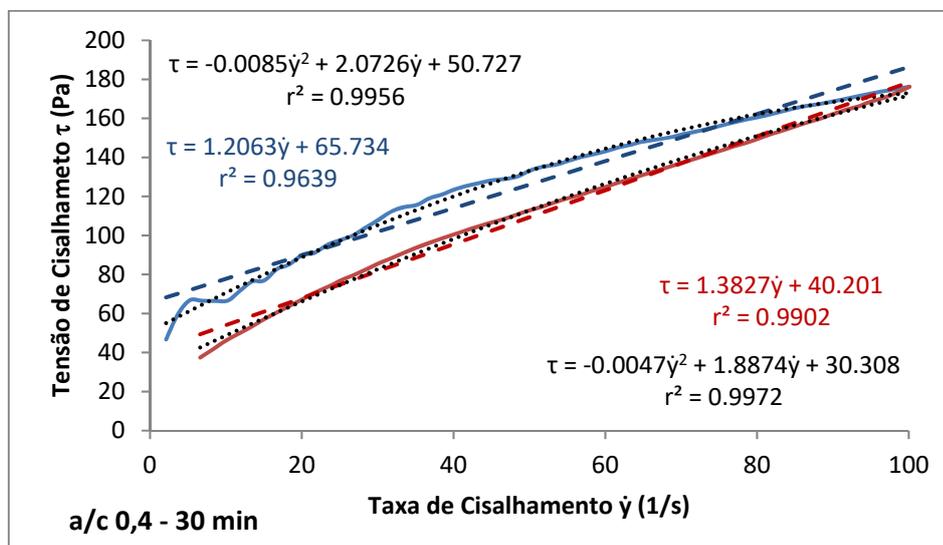


CPIII_0.30NTC25.0

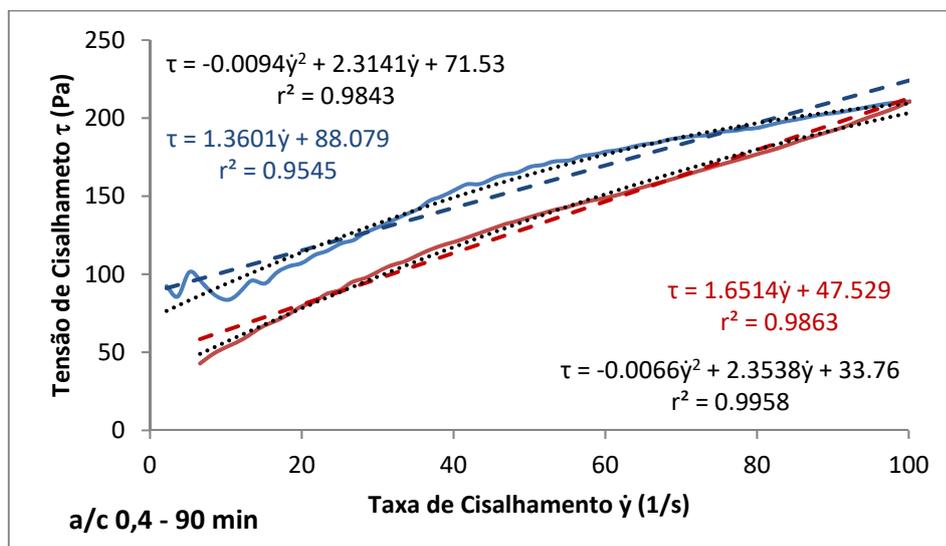
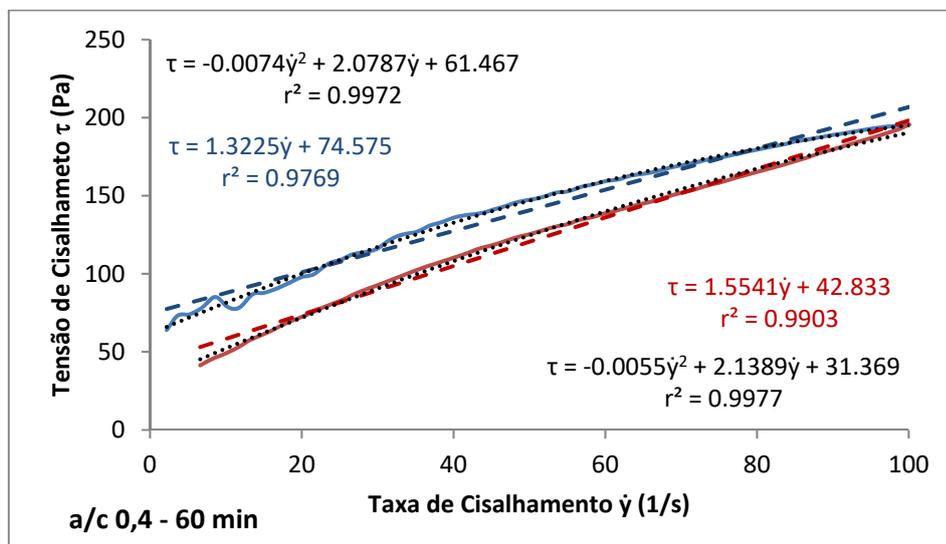
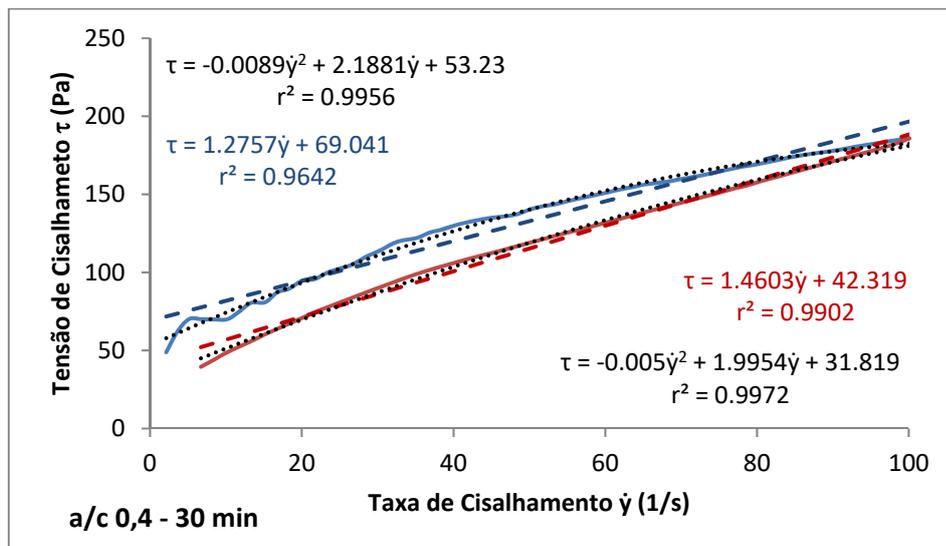


APÊNDICE D – CURVAS DE FLUXO: CPV-ARI

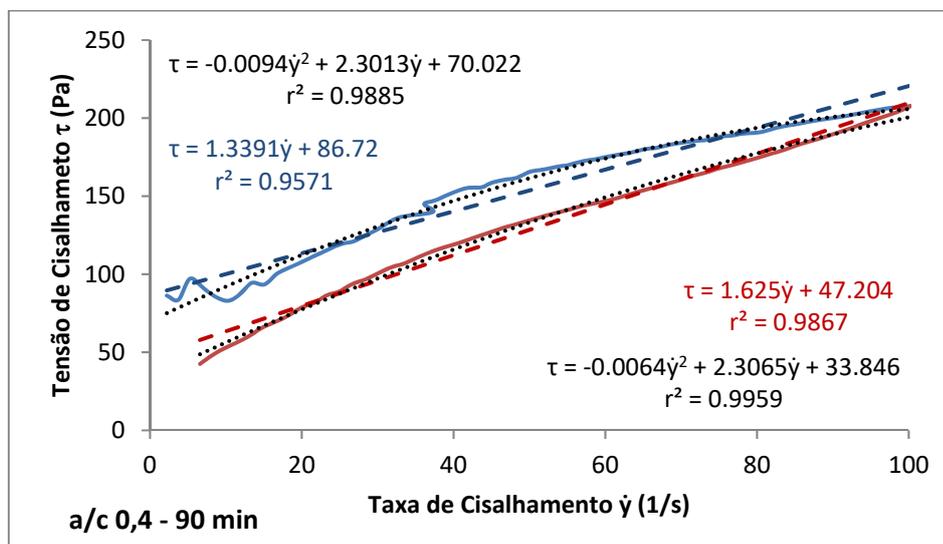
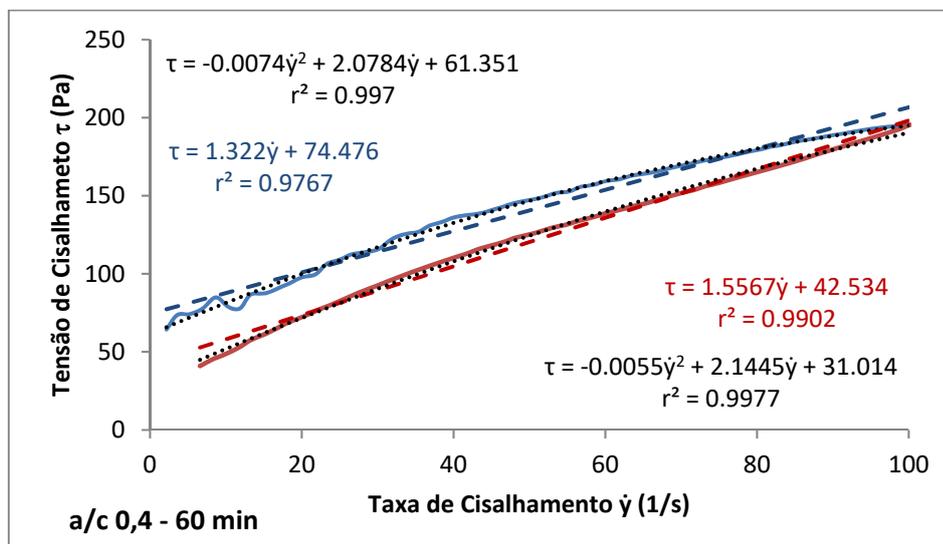
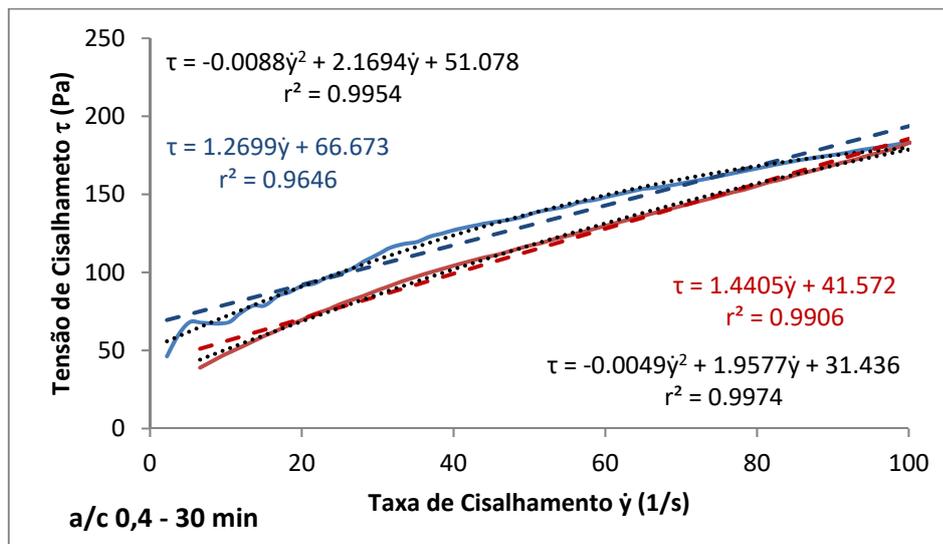
Pasta CPV_Ref. – Sem NTC/NFC



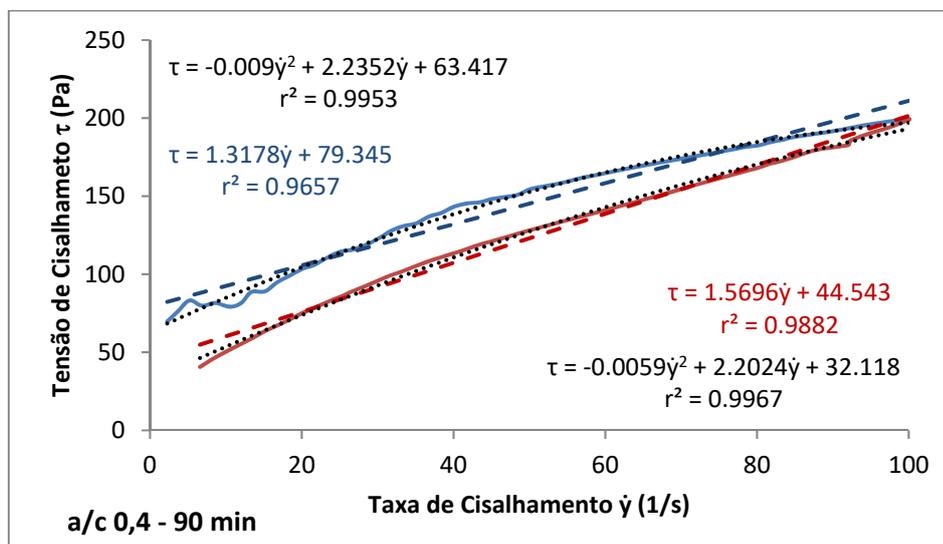
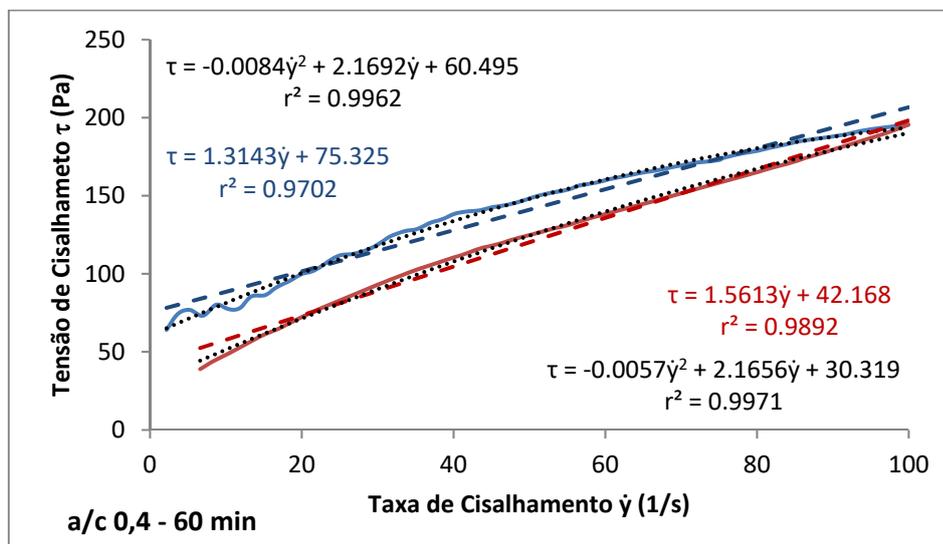
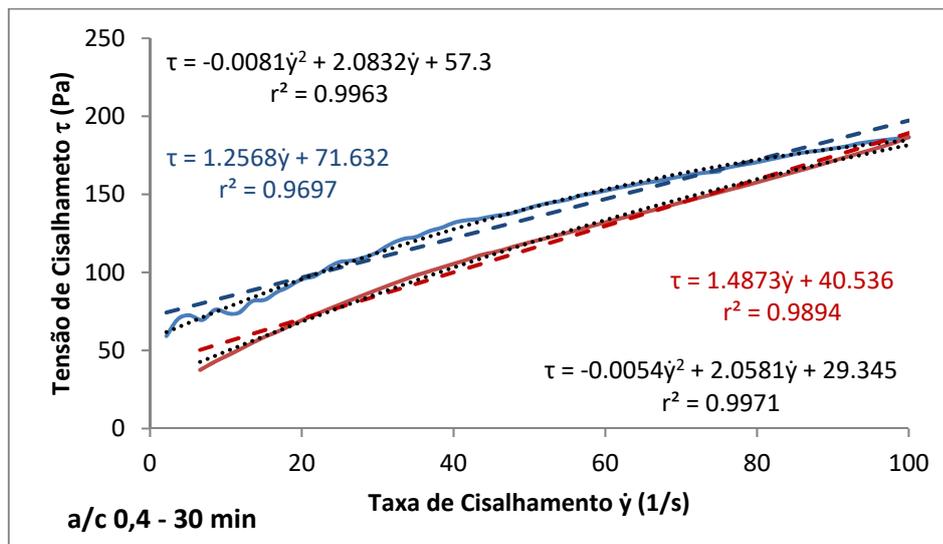
Pasta CPV_0.30NTC10.5



Pasta CPV_0.15NTC10.5

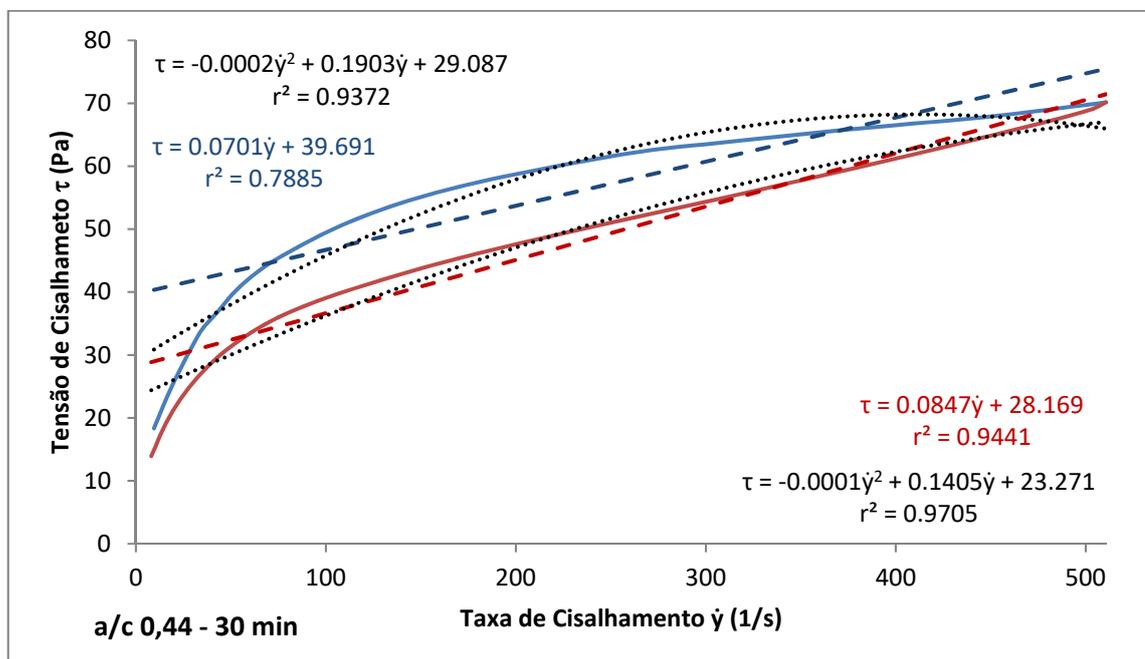


Pasta CPV_0.30NTC25.0

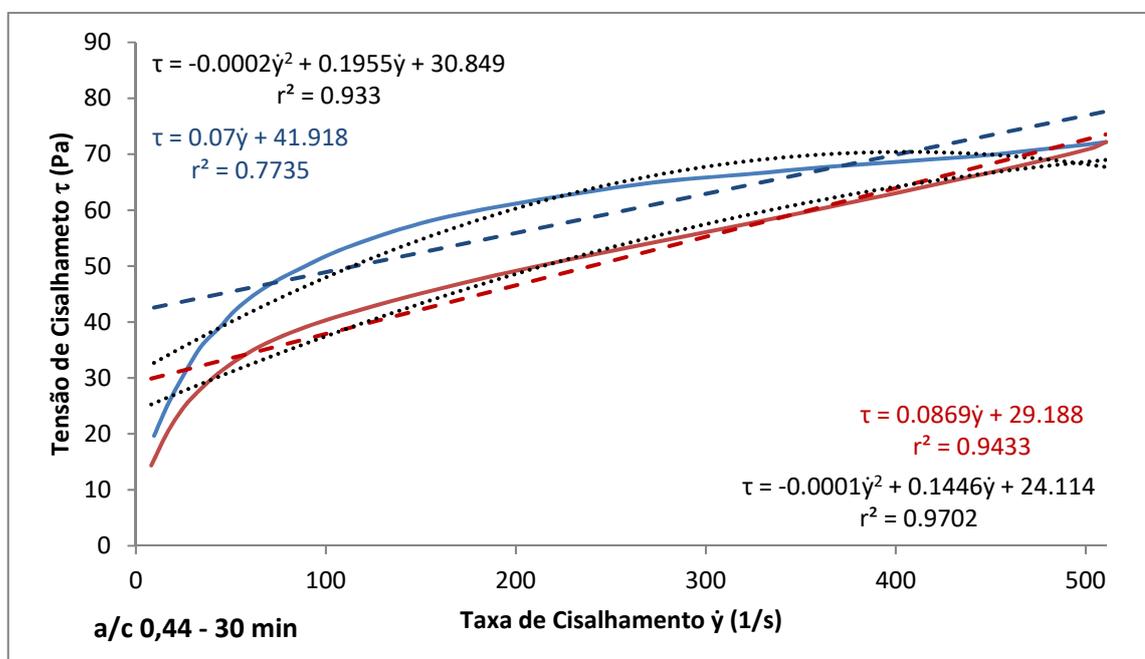


APÊNDICE E – CURVAS DE FLUXO: CLASSE G

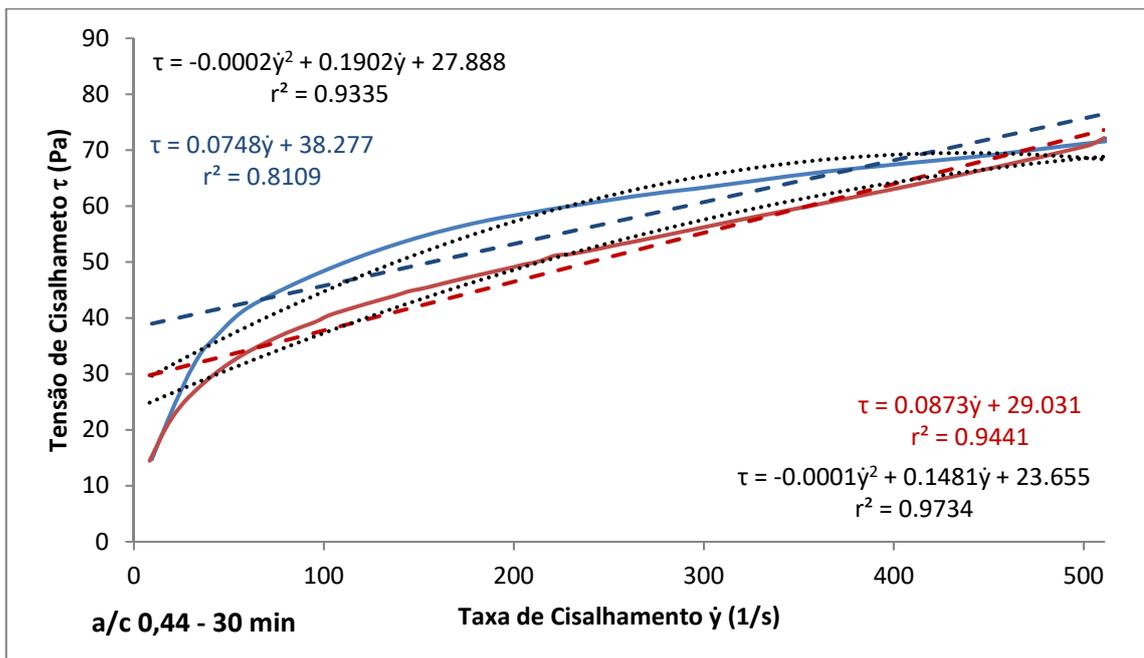
Pasta Classe G_Ref. – Sem NTC/NFC



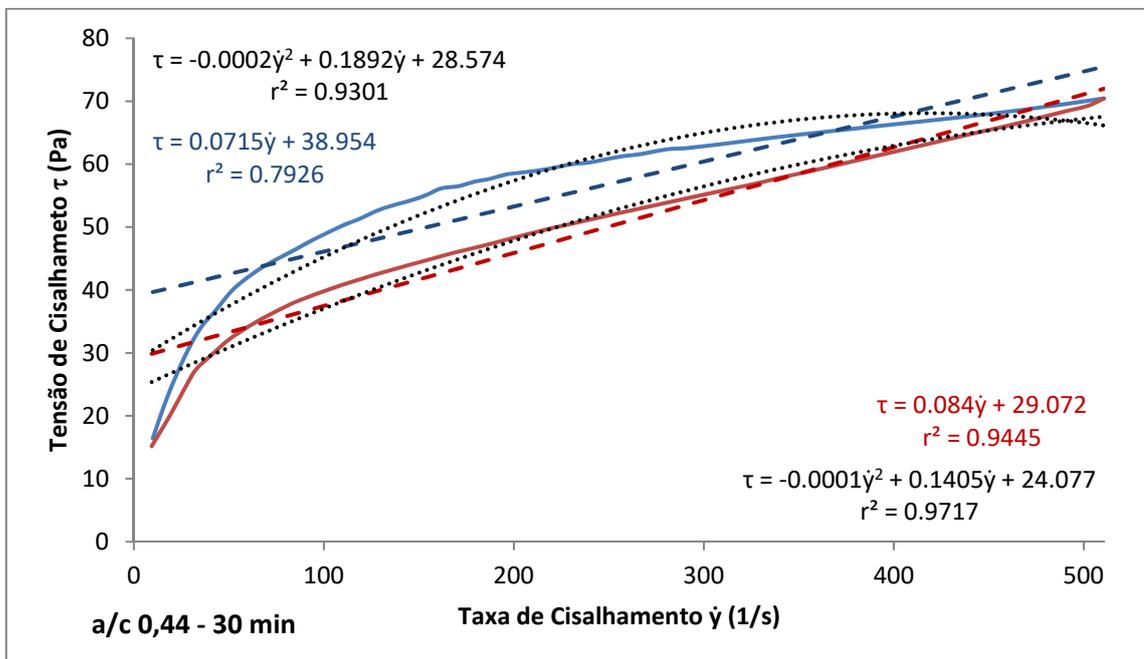
Pasta Classe G_0.30NTC10.5



Pasta Classe G_0.15NTC10.5



Pasta Classe G_0.30NTC25.0



9 ANEXO

ANEXO I – CARACTERIZAÇÃO CLÍNQUER PURO

4.1 Caracterização e preparo dos materiais utilizados na síntese

4.1.1 Clínquer de cimento Portland

O clínquer de cimento Portland utilizado na síntese foi fornecido pela empresa InterCement®, diretamente da unidade de Pedro Leopoldo – MG. As composições das fases existentes no material foram avaliadas através da técnica de Difração de raios X, com o equipamento Rigaku Geigerflex 2037, localizado no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG. Utilizou-se a diferença de potencial de 40 V e corrente de 35 A. A amostra foi avaliada com ângulos entre 10 e 100 °, com passo de 0,026 °.

A Figura 4-2 apresenta o difratograma do clínquer puro (Am003) com a identificação das fases presentes. A análise semi-quantitativa das fases foi realizada com auxílio do software *Match!*, *Crystal Impact™*.

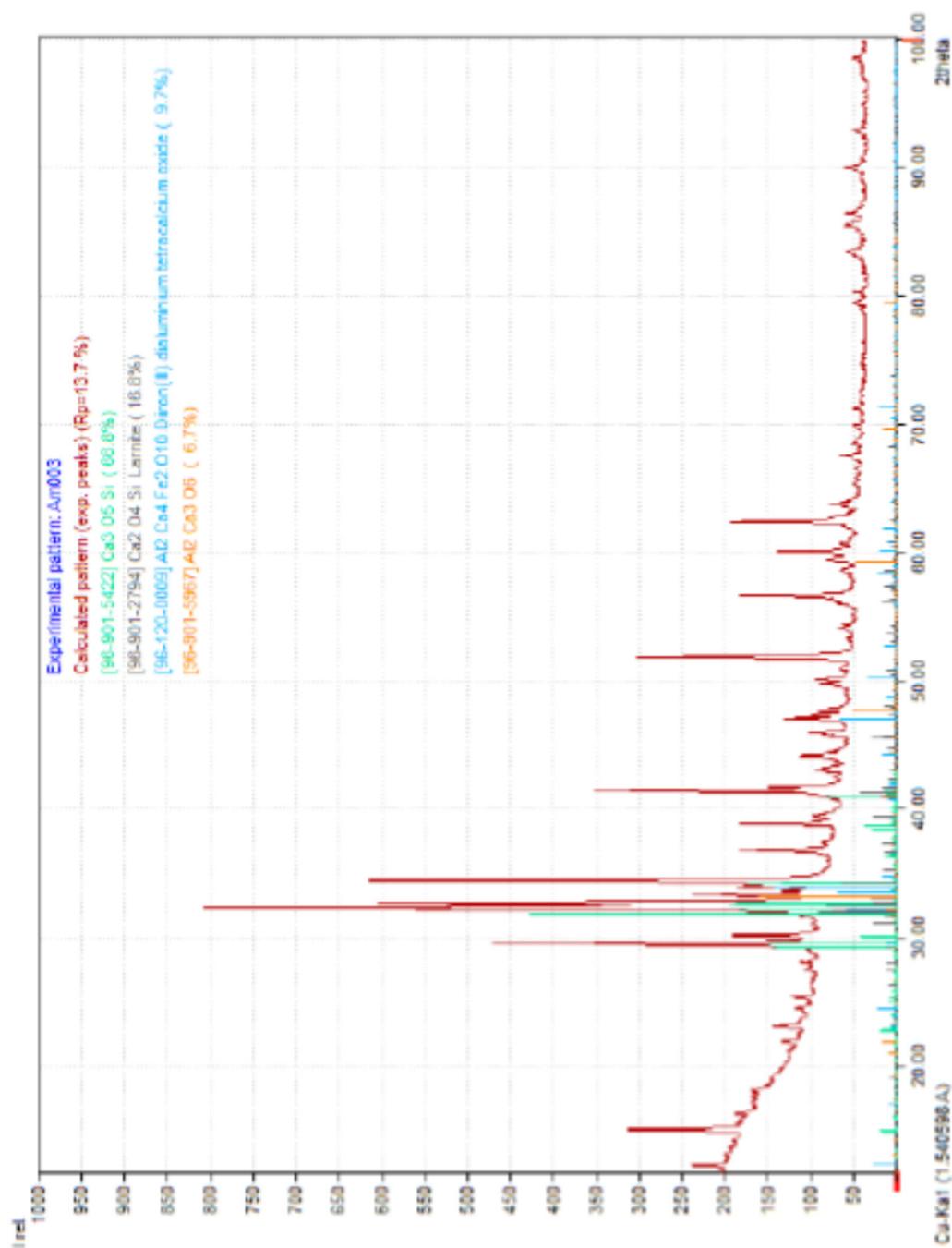


Figura 4-2 – Difratoograma do clínquer puro com identificação das fases existentes na amostra.

A Tabela 4-1 apresenta os resultados obtidos em termos de porcentagem de óxidos presentes na amostra. Os dados foram obtidos por fluorescência de raios X, análise realizada nos laboratórios da unidade de Pedro Leopoldo da InterCement®. A Tabela 4-2 apresenta a estimativa percentual das fases existente na amostra, conforme análise semi-qualitativa.

Tabela 4-1 – Valores aproximados de óxidos na amostra de clínquer utilizada

Óxido	Quantidade (%)
SiO ₂	18,32
Al ₂ O ₃	4,10
Fe ₂ O ₃	4,81
CaO (total)	59,81
MgO	2,26
SO ₃	0,02
K ₂ O	0,19
Na ₂ O	0,42
CaO (livre)	0,86

Tabela 4-2 – Percentuais estimados das fases na amostra de clínquer utilizada

Fase	%
C ₃ S	66,8
C ₂ S	16,8
C ₄ AF	9,7
C ₃ A	6,7

Como forma de avaliar a estabilidade química do material, quando colocado em temperaturas condizentes com as utilizadas na síntese, uma análise termogravimétrica foi realizada. O processo foi realizado utilizando-se do

equipamento *TGA Thermal Analysis Q500 – TA Instruments*, localizado no Laboratório de Materiais do Departamento de Química da UFMG. Adotou-se a rampa de subida de temperatura de 10 °C, até a temperatura final de 800 °C e com o uso de ar sintético. A Figura 4-3 apresenta os resultados de perda de massa (linhas em verde) e a derivada da perda de massa (linhas em azul).

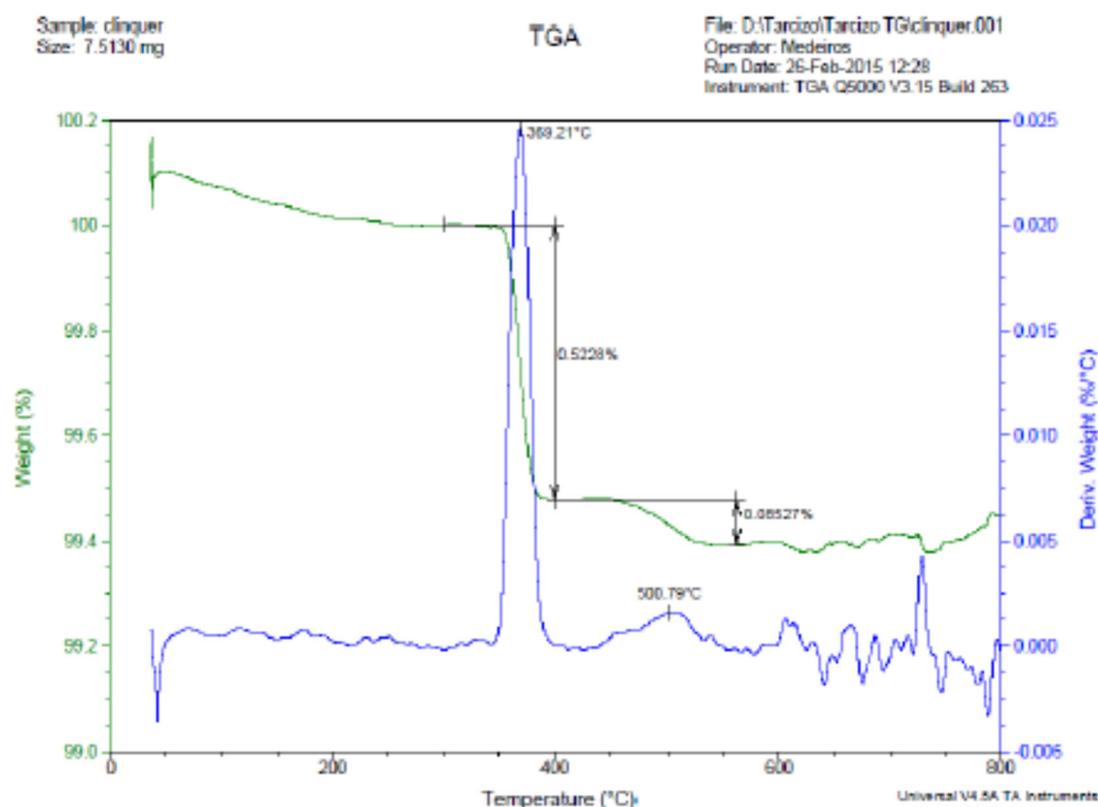


Figura 4-3 – Curva de perda de massa do clínquer por análise termogravimétrica.

Conforme Ramachandran e Beaudoin (2001), no clínquer, em temperaturas entre 100 e 200 °C, ocorre apenas a saída de água livre interlamelar e entre 500 e 650 °C a perda de água de constituição. Desta forma, o pico de temperatura de 369 °C, apresentado na Figura 4-3, pode estar associado apenas à perda de uma pequena quantidade de água (aproximadamente 0,5 %) de parte do material. Já o pico de 501 °C pode estar associado à água de constituição de uma porção hidratada da amostra, no entanto, a perda de massa (aproximadamente 0,08%) não é significativa.