MARYLINDA SANTOS DE FRANÇA

**COMPORTAMENTO DE MISTURA DE SISTEMAS CIMENTÍCIOS
MULTIFÁSICOS REATIVOS**

São Paulo

2013

MARYLINDA SANTOS DE FRANÇA

**COMPORTAMENTO DE MISTURA DE SISTEMAS CIMENTÍCIOS
MULTIFÁSICOS REATIVOS**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências.

São Paulo

2013

MARYLINDA SANTOS DE FRANÇA

**COMPORTAMENTO DE MISTURA DE SISTEMAS CIMENTÍCIOS
MULTIFÁSICOS REATIVOS**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências.

Área de Concentração:
Engenharia de Construção Civil e
Urbana

Orientador:
Prof. Dr. Rafael Giuliano Pileggi

São Paulo

2013

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de fevereiro de 2013.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

De França, Marylinda Santos

**Comportamento de mistura de sistemas cimentícios multi-fásicos reativos / M.S. De França. -- ed.rev. -- São Paulo, 2013.
141 p.**

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

1. Reologia 2. Argamassa 3. Cimento I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Construção Civil II. t.

Aos meus pais

Manoel e Elizabete.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar concluindo mais esta etapa.

À minha família por todo amor, meus pais (Manoel e Elizabete) e meus irmãos (Maryvania, Michelline e Ozair) que mesmo contrariados com minha decisão sempre me apoiaram e estiveram comigo apesar da distância.

Agradeço a Diva, Ivan, Willian e Hiago pelo acolhimento, e por terem me recebido e me tratado tão bem desde quando cheguei a esta cidade. Vocês todos são de fato, minha família querida aqui de São Paulo.

Ao meu orientador prof. Rafael G. Pileggi, por ter me aceitado no programa quando informei meu interesse em estudar reologia. Pela orientação durante a pesquisa, imprescindível ao bom andamento do trabalho e por ter compreendido ou tentado compreender minhas lágrimas e meu jeito pernambucano de ser.

Agradeço ao Fábio Alonso Cardoso pela presteza em revisar meus textos e pelo auxílio durante a pesquisa. Apesar das divergências, sempre esteve disposto a colaborar no meu trabalho.

Agradeço ao meu orientador da graduação, prof. Arnaldo Carneiro, por todo o incentivo na minha carreira desde a iniciação científica. Pela disposição em me ajudar principalmente nos momentos cruciais de dúvidas no prosseguir da caminhada.

À Prof. Maria Alba Cincotto por sua paciência em me fazer compreender os mistérios que permeiam a química dos ligantes.

Ao Prof. Vanderley John a quem respeito e admiro a franqueza e ao Prof. Sérgio Ângulo por terem aceitado participar de minha banca de qualificação, e terem contribuído com importantes considerações no prosseguimento do trabalho.

Ao Mario Takeashi, técnico do laboratório a quem sou copiosamente grata por toda sua boa vontade em todos os momentos e pelas fotografias realizadas durante o trabalho de mestrado.

À Engrácia Bartuciotti por está sempre disposta a ajudar no necessário. Ao Paulinho pela dedicação e gentileza de sempre.

Aos amigos que deixei em Pernambuco, que me confortaram nos períodos difíceis e me incentivaram a sempre ir adiante com meus sonhos. Em especial ao Roberto Omena, meu amigo querido que acompanhou tudo de perto.

Aos amigos que fiz em São Paulo. Não esperava encontrar pessoas tão companheiras como essas que conheci nesta cidade (Brunoro Giordano, Rui Barbosa, Eliane Costa, Ana Werle, Marcia Midori e Isabela Libório) muito obrigada por terem dado maior alegria ao meu viver durante este período. Agradeço, em particular, à Eliane Costa pela solicitude e amizade em todos os momentos.

Aos demais colegas do laboratório de Microestrutura, pela convivência diária e o auxílio na aprendizagem do manuseio dos equipamentos e nas técnicas de ensaio.

A todos que direta ou indiretamente marcaram esse período de minha vida, eu só tenho a agradecer. Termino esta etapa muito mais forte e destemida. E, todos aqueles acima mencionados contribuíram para meu engrandecimento tanto profissional quanto pessoal. Sem mais delongas, muito obrigada!

RESUMO

Sistemas multifásicos reativos, como as argamassas, vêm sendo bastante estudados e explorados das mais diversas formas ao longo dos anos. A mistura é uma das etapas do processamento (mistura, transporte e aplicação) desses sistemas que, devido à aparente simplicidade operacional tem sido de certa forma negligenciada. A qualidade da mistura exerce influência direta no comportamento reológico e nas propriedades no estado endurecido. Nesse contexto, os objetivos da pesquisa consistem em avaliar a influência de parâmetros que interferem no comportamento de mistura (tempo, taxa de adição de água e velocidade de mistura do equipamento), no intuito de entender o fenômeno físico envolvido, sugerindo técnicas de análise para estudá-los e propor procedimentos (sequência de introdução dos materiais) mais adequados para a mistura de argamassas em laboratório. O trabalho de pesquisa compreende duas etapas. A primeira trata da avaliação dos parâmetros que influenciam a mistura de argamassas (cimento, cal, filler e areia) com e sem aditivo dispersante (policarboxilato de sódio) e, estabelece técnicas de análise da curva de mistura, obtida no reômetro rotacional tipo planetário desenvolvido na POLI-USP. A segunda etapa estuda diferentes procedimentos de mistura de argamassas em laboratório, na Hobart, e os compara com o procedimento da ABNT NBR13276/2005. No estado fresco emprega-se a reometria rotacional (curva de mistura + ciclos de cisalhamento) e *squeeze-flow* (na segunda etapa do trabalho) para avaliação do comportamento reológico. No estado endurecido, as propriedades mecânicas são verificadas por meio de resistência à tração por compressão diametral, módulo de elasticidade dinâmico e porosidade. Os resultados obtidos na primeira etapa, indicam que a técnica empregada na análise das curvas mostra ser apropriada para avaliar o fenômeno físico envolvido na dispersão e homogeneização das partículas do sistema durante a mistura. Na segunda etapa, o estudo de diferentes procedimentos de mistura em laboratório, aponta que introduzir o líquido nos materiais sólidos, nas condições analisadas, tende a produzir sistemas mais fluidos. Dependendo da composição dos sistemas, estes podem ser mais ou menos suscetíveis ao processo de mistura. E, por fim, no estado endurecido, as propriedades avaliadas indicam que um processo de mistura

adequado conduz a resultados satisfatórios no material endurecido, com redução da porosidade e melhor desempenho do produto final.

Palavras-chave: Mistura. Reologia. Argamassas.

ABSTRACT

Multiphase reactive systems, such as mortars, have been extensively studied in many different ways over the years. The mixture is one of the processing steps (mixing, transport, application) of these systems that due to its apparent operational simplicity, has been somewhat neglected. The quality of the mixing process has a direct influence on the rheological behavior and on the properties in the hardened state. In this context, the objectives of the research are to assess the influence of experimental parameters that affect the mixing behavior (time, water addition rate and rotation speed) in order to understand the physical phenomena involved, and to develop analysis methodology and propose procedures (sequence of mixing) best suited for mixing mortar in the laboratory. The research comprises two steps; the first part is the evaluation of the influence of experimental parameters on mixing behavior of mortars (cement, lime, filler, sand) with and without additive (sodium polycarboxylate) and the establishment of a methodology to analyze the mixing curve obtained in planetary rotational rheometer developed on POLI-USP, and the second stage studies different procedures for mixing mortars in laboratory, on Hobart, and compares them with the current ABNT NBR13276/2005 standard procedure. In the fresh state rotational rheometer (mixing curve + shear cycles) and squeeze-flow (in the second stage of research) are used for rheological characterization, while mechanical properties were verified by splitting tensile strength, dynamic modulus of elasticity and porosity. The results obtained in the first step indicates that the technique employed for the analysis of the curves is suitable for evaluating the physical phenomena involved in the dispersion and homogenization of the particles during mixing. In the second step, the study of different mixing procedures in the laboratory indicates that introducing the water in the solids tends to produce more fluid systems. The mixing behavior of the systems depends on their mix design (composition). Finally, in the hardened state, properties evaluated indicated that a suitable mixing process leads to satisfactory results with reduced porosity and better final performance of the products.

Keywords: Mixing. Rheology. Mortars.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Esquema com os principais tópicos abordados na pesquisa.	06
Figura 2.1	Possíveis estados de granulação resultantes das interações entre o líquido e o sólido (GOLDSZAL; BOUSQUET, 2001).	09
Figura 2.2	Esquema das etapas de granulação IVESON et al., (2001).	11
Figura 2.3	Identificação das fases do processo de granulação na curva de consumo de energia pelo teor de líquido ou tempo, de acordo com LEUENBERGER et al. (2009).	13
Figura 2.4	Efeito do teor de umidade no tamanho do aglomerado durante o processo de granulação. As imagens mostram crescimento desprezível até cerca de 40 ml, a partir deste teor aglomerados maiores são visualizados CAVINATO et al. (2010).	14
Figura 2.5	Resultado da análise de distribuição de tamanho de partícula comparando as diferentes condições avaliadas. A curva pontilhada refere-se ao material seco. A curva 40% corresponde ao sistema com teor de umidade de 40%. E a curva 100% foi obtida após a introdução de todo o líquido CAVINATO et al. (2010).	15
Figura 2.6	Principais tipos de microestrutura envolvidos na mistura de concretos. Considerando inicialmente as partículas individualizadas que ao longo do processo vão formando aglomerados com a introdução do líquido. Esses aglomerados serão posteriormente quebrados pela ação da mistura tornando o sistema de partículas disperso com todos os constituintes homogeneizados CAZACLIU, (2008).	16
Figura 2.7	Curvas que relacionam o consumo de energia com o tempo de mistura para 12 sistemas em que o teor de água variou de 163 a 203 l/m ³ . Antes da linha de coesão o material encontra-se em um estado granular, entre as linhas de coesão e de fluidez tem-se um sistema rígido que se torna uma suspensão granular após a linha de fluidez (CAZACLIU; ROQUET, 2009).	18
Figura 2.8	Representação esquemática das camadas adsorvidas de ligação e das pontes líquidas de ligação entre duas partículas (laranja) imersas num meio líquido (azul). Azul claro – líquido de recobrimento da superfície e afastamento das partículas; Azul escuro – líquido de preenchimento entre os vazios das partículas (PILEGGI, 2001).	19

Figura 2.9	Equipamentos utilizados na mistura de argamassas. A) Betoneira de eixo inclinado; B) Vista interna da betoneira apresentando a configuração da geometria das lâminas que são fixas nas paredes internas; C) Misturador de eixo horizontal; D) Configuração do eixo central do misturador horizontal; E) Misturador de eixo duplo; F) Misturador planetário; G) Misturador contínuo de rosca. Fotos: Mário Takeashi.	23
Figura 2.10	Equipamento amplamente difundido na mistura de concretos para volumes acima de 1m ³ . A) Misturador betoneira; B) Vista Lateral do tambor com a disposição das lâminas (AMZIANE; FERRARIS; KOEHLER, 2005); C) Vista interna do tambor.	24
Figura 2.11	Curvas de mistura obtidas no reômetro rotacional. O traçado da curva dependerá das condições de processo e da natureza dos materiais a serem misturados. As setas indicadas referem-se aos eventos importantes que ocorrem durante o processo (BARBOSA, 2010).	26
Figura 2.12	(a). Curva de mistura relacionando o sinal de intensidade – I vs. saturação – S; (b) Imagens das amostras em diferentes graus de saturação associadas a cada estágio identificado na curva (MARTIN et al., 2009).	27
Figura 2.13	Curvas de mistura obtidas para diferentes composições de concretos refratários. a) Adição direta do líquido; b) Adição fracionada (PILEGGI, 2001).	29
Figura 2.14	Curvas de mistura obtidas para pastas segregadas, rígidas e fluidas respectivamente. É observada diminuição do ruído da curva nessa sequência (LOMBOIS-BURGER et al., 2006).	30
Figura 2.15	Curvas de histerese dos ciclos de cisalhamento resultante dos ensaios cíclicos (2 a 75 rpm) de diferentes composições de concretos, misturadas a) com adição direta do líquido; b) adição fracionada (PILEGGI, 2001).	32
Figura 2.16	Configuração do ensaio Squeeze-flow. A) Condição inicial do teste, em que uma amostra cilíndrica é moldada sobre uma superfície lisa; B) Condição final do teste, após o material ser comprimido entre as placas (CARDOSO, 2009).	34
Figura 2.17	Resultados de ensaios squeeze-flow aplicado em duas argamassas (E, K) misturadas manualmente, de acordo com a Norma e através da introdução da água de maneira fracionada (CARDOSO, 2009).	35
Figura 2.18	Micrografias de pastas de cimento misturadas mecanicamente. A) Imagem do material 20 minutos após a mistura; B) Seção transversal do aglomerado, 20 minutos após a mistura; C) Imagem do material 5 horas após a mistura; D) Seção transversal do aglomerado, 5 horas após a mistura (YANG; JENNINGS, 1995).	37
Figura 3.1	Estratégia para execução dos experimentos.	41
Figura 3.2	Distribuição granulométrica acumulada do sistema estudado	42

Figura 3.3	Equipamentos de vazão. A) 7,7 g/s; B) 128 g/s; C) 45,7 g/s e D) 16,4 g/s. Fotos: Mário Takeashi.	43
Figura 3.4	Esquema simplificado das variáveis avaliadas em cada parâmetro.	44
Figura 3.5	Reômetro com destaque para seus componentes: 1) Dispositivo rotacional; 2) Base e console; 3) Elevador; 4) Recipiente de ensaio; 5) Geometria de mistura. Foto: Mário Takeashi.	45
Figura 3.6	Programa de rotações do teste de ciclo de cisalhamento	46
Figura 3.7	Equipamento de ultrassom PUNDIT. Foto: Mário Takeashi.	47
Figura 3.8	Ensaio de Resistência à tração por compressão diametral em corpos de prova cilíndricos. Foto: Mário Takeashi.	48
Figura 3.9	Distribuição média de fases das argamassas (REF e DIS) no estado fresco. Agregados e Pasta (finos, água e ar). A distribuição das fases mudará de acordo com o teor de ar mensurado (Tabela 3.1). Esse exemplo considera uma média desses valores.	49
Figura 3.10	Curvas de mistura torque vs. tempo para os dois sistemas avaliados (REF e DIS) nos diferentes tempos de mistura avaliados. a) Sistemas sem dispersante – REF; b) Sistemas com dispersante - DIS.	51
Figura 3.11	Configuração gráfica do cálculo da primeira derivada utilizado nas análises da curva de mistura.	53
Figura 3.12	Curva de mistura torque suavizado vs. tempo e primeira derivada do torque vs. tempo para o sistema (REF 297s).	54
Figura 3.13	Curvas de mistura torque suavizado vs. tempo e primeira derivada do torque vs. tempo para os sistemas (REF 297s e DIS 297s).	55
Figura 3.14	Curvas de mistura torque vs. tempo, divididas em trechos. a) 1º trecho REF297s, ajuste função linear; b) 2º trecho REF297s, ajuste função potência; c) 1º trecho DIS297s, ajuste função linear; d) 2º trecho DIS297s, ajuste função polinomial grau 4.	57
Figura 3.15	Curvas de mistura torque vs. tempo para os sistemas sem dispersante – REF e com dispersante – DIS, nos tempos de mistura avaliados. a) 17s; b) 47s; c) 87s; d) 297s.	58
Figura 3.16	Curvas de Mistura e Ciclos de cisalhamento nos distintos tempos de mistura analisados para o sistema de referência – REF. a) Curva de Mistura REF 17 s; b) Ciclos de Cisalhamento após a mistura 17s; c) Curva de Mistura REF 47s; d) Ciclos de Cisalhamento após a mistura REF 47s; e) Curva de Mistura REF 87s; f) Ciclos de Cisalhamento após a mistura REF 87s; g) Curva de Mistura REF 297s; h) Ciclos de Cisalhamento após a mistura REF 297s.	60

- Figura 3.17 Curvas de Mistura e Ciclos de cisalhamento nos distintos tempos de mistura analisados para o sistema com dispersante – DIS. a) Curva de Mistura DIS 17 s; b) Ciclos de Cisalhamento após a mistura DIS 17s; c) Curva de Mistura DIS 47s; d) Ciclos de Cisalhamento após a mistura DIS 47s; e) Curva de Mistura DIS 87s; f) Ciclos de Cisalhamento após a mistura DIS 87s; g) Curva de Mistura DIS 297s; h) Ciclos de Cisalhamento após a mistura DIS 297s. 61
- Figura 3.18 Ciclos de cisalhamento. a) REF 17 s; b) DIS 17s; c) REF 47s; d) DIS 47s; e) REF 87s; f) DIS 87s; g) REF 297s; h) DIS 297s. 62
- Figura 3.19 Energia gasta no processo de mistura dos sistemas REF e DIS em cada tempo de mistura avaliado. 63
- Figura 3.20 Áreas de Histerese dos ciclos de cisalhamento dos sistemas a) REF e b) DIS, para cada tempo de mistura avaliado. 64
- Figura 3.21 Curvas que relacionam a área de histerese com a energia acumulada no início do ciclo de cisalhamento. a) REF; b) DIS. O 1º ponto da curva corresponde ao valor da energia dissipada na mistura com a área de histerese do ciclo 1. O 2º ponto refere-se à energia dissipada na mistura + a energia envolvida no ciclo 1 pela área de histerese do ciclo 2 e, por fim o 3º ponto da curva corresponde a soma dos demais pontos pela área de histerese do ciclo 3. 65
- Figura 3.22 Resultados no Estado Endurecido apresentados com os valores médios das 8 espécies de corpos de prova, para cada tempo de mistura avaliado. a) Resistência à tração por compressão diametral para os sistemas REF e DIS; b) Módulo de elasticidade dinâmico em GPa. 67
- Figura 3.23 Porosidade total avaliada pelo ensaio de Arquimedes aos 9 e 28 dias para os sistemas REF e DIS. 68
- Figura 3.24 Curvas de mistura para diferentes taxas de adição de água. O líquido foi introduzido no instante $t=0s$, e os pontos indicados em amarelo no gráfico indicam o término da introdução do líquido. a) Sistema REF; b) Sistema DIS. 70
- Figura 3.25 Curvas de mistura suavizadas e da primeira derivada nas diferentes taxas de adição. O líquido foi introduzido no instante $t=0 s$, e seu término está indicado em cada curva. O ponto de coesão corresponde ao torque máximo e o ponto de fluidez é atribuído quando o sinal da primeira derivada tende a zero. a) Sistema REF 7,7g/s; b) DIS 7,7g/s; c) REF 16,4g/s; d) DIS 16,4g/s; e) REF 7,7g/s; f) DIS 7,7g/s; g) REF 16,4g/s; h) DIS 16,4g/s. 72
- Figura 3.26 Curvas de mistura torque vs. tempo, separadas por trechos. a), b) REF 7,7 g/s; c), d) REF 16,4 g/s; e), f) REF 45,7 g/s; g), h) REF 128 g/s. 74

- Figura 3.27 Ciclos de Cisalhamento realizados após a mistura. a), b), Ciclos de cisalhamento 7,7 g/s mistura referência- REF e com dispersante - DIS; c), d) Ciclos de cisalhamento 16,40 g/s – REF, DIS; e), f) Ciclos de cisalhamento 45,70 g/s – REF, DIS; g), h) Ciclos de cisalhamento 128 g/s – REF, DIS. 76
- Figura 3.28 Energia dissipada no processo de mistura dos sistemas REF e DIS, para as diferentes taxas de adição do líquido avaliadas. Tempo de mistura igual 297s. 77
- Figura 3.29 Área de histerese dos ciclos de cisalhamento realizados após a mistura dos sistemas a) REF e b) DIS, para as diferentes taxas de adição do líquido avaliadas. 78
- Figura 3.30 Resultados no Estado Endurecido apresentados com os valores médios das 08 espécies de corpos de prova, para cada taxa de adição do líquido considerada. a) Resistência à tração por compressão diametral para os sistemas REF e DIS; b) Módulo de elasticidade dinâmico em GPa. 79
- Figura 3.31 Porosidade total avaliada pelo ensaio de Arquimedes aos 09 e 28 dias para os sistemas REF e DIS. 80
- Figura 3.32 Curvas que relacionam o número de rotações na geometria de mistura com o tempo, para as diferentes velocidades avaliadas. a) Tempo de mistura fixo em 297s, evidenciando que o número de rotações na geometria aumenta com a velocidade; b) Número de rotações fixado. 82
- Figura 3.33 Curvas de Mistura para as três velocidades avaliadas (63,3 rpm; 126,5 rpm e 253 rpm. a) Curvas de mistura fixado o tempo em 297s; b) Curvas de mistura variando o tempo. Velocidade de 63,3 rpm mistura por 600s e a velocidade de 253 rpm mistura por 150s. A curva em vermelho refere-se à velocidade de 126,5 rpm em que o tempo de mistura é igual a 297s. 83
- Figura 3.34 Curvas de mistura suavizadas e primeira derivada, para as três velocidades avaliadas (63,3 rpm; 126,5 rpm e 253 rpm). Os pontos de fluidez estão indicados e o ponto de coesão corresponde ao torque máximo atingido. 84
- Figura 3.35 Curvas de mistura separadas em trechos com o intuito de avaliar a tendência que os pontos estabelecem. a), c), e) Ajustes do primeiro trecho para as velocidades 63,3 rpm; 126,5 rpm e 253 rpm, respectivamente. b), d), f) Ajustes propostos ao segundo trecho. 86
- Figura 3.36 Curvas de Mistura e ciclos de cisalhamento para as três velocidades de mistura estudadas, com o tempo de mistura fixo em 297s. 87

Figura 3.37	Curvas de Mistura e ciclos de cisalhamento para as três velocidades de mistura estudadas. a) Curva de mistura e ciclos, velocidade = 63,3 rpm e tempo de mistura = 600s; b) Curva de mistura e ciclos, velocidade = 126,5 rpm e tempo de mistura = 297s; c) Curvas de mistura e ciclos após mistura REF 253 rpm_150s.	88
Figura 3.38	Energia dissipada durante o processo de mistura e área de histerese dos ciclos de cisalhamento – velocidade. Tempo de mistura total igual a 297s para todas as velocidades de mistura estudadas.	89
Figura 3.39	Energia dissipada durante o processo de mistura e, b) área de histerese dos ciclos de cisalhamento – velocidade. Considerando tempos de mistura distintos (velocidade 63,3 rpm mistura 600s e para a velocidade de 253 rpm mistura 150s).	90
Figura 3.40	Curvas que relacionam o torque/rpm pelo tempo de mistura 297s. Nessas condições, maiores velocidades promovem menor viscosidade na mistura.	91
Figura 3.41	Curvas que relacionam o torque/rpm suavizado com o número de rotações impostos pela geometria de mistura. A linha de coesão é traçada a partir dos pontos de torque/rpm máximo em cada velocidade de mistura.	92
Figura 3.42	Curvas que relacionam o torque/rpm suavizado com o número de rotações impostos pela geometria de mistura. A linha de fluidez é traçada a partir dos pontos de torque/rpm correspondentes ao momento em que a primeira derivada da curva tende a zero.	93
Figura 3.43	Superfície de resposta obtida ao considerar; a) o mesmo número de rotações impelidas pela geometria de mistura, nas diferentes velocidades. b) fixo o tempo de mistura em 297s. A superfície indica uma menor viscosidade com o aumento da velocidade (rpm).	95
Figura 4.1	Distribuição granulométrica acumulada dos sistemas A e B, demonstrando que, do ponto de vista da distribuição do tamanho das partículas os sistemas são semelhantes.	99
Figura 4.2	Misturador planetário de bancada HOBART. Indicando a geometria de mistura e a cuba.	100
Figura 4.3	Estratégia de execução dos experimentos no sistema REF.	103
Figura 4.4	Estratégia de execução dos experimentos para os sistemas REF, A e B.	103
Figura 4.5	Avaliação dos procedimentos de mistura via ensaio squeeze-flow sistema REF, realizado 15 minutos após a mistura. a) b) N30s 0,1 mm/s e 3,0 mm/s; c) d) Norma 0,1 mm/s e 3,0 mm/s; e) f) F50.50% 0,1 mm/s e 3,0 mm/s; g) h) F25.75%_120s 0,1 mm/s e 3,0 mm/s; i) j) F25.75%_180s 0,1 mm/s e 3,0 mm/s.	106

- Figura 4.6 Avaliação dos procedimentos de mistura via ensaio squeeze-flow 108 sistema REF, realizado 60 minutos após a mistura. a) b) N30s 0,1 mm/s e 3,0 mm/s; c) d) Norma 0,1 mm/s e 3,0 mm/s; e) f) F50.50% 0,1 mm/s e 3,0 mm/s; g) h) F25.75%_120s 0,1 mm/s e 3,0 mm/s; i) j) F25.75%_180s 0,1 mm/s e 3,0 mm/s.
- Figura 4.7 Resultados obtidos com squeeze-flow para os sistemas A e B, 110 nas velocidades de compressão avaliadas. Mistura segundo o procedimentos, Norma (curvas em verde) e F25.75%_120s (curvas em lilás). a) Sistema A, submetido à velocidade de compressão igual 0,1 mm/s; b) Sistema B, submetido à velocidade de compressão igual 0,1 mm/s; c) Sistema A, velocidade de compressão igual a 3,0 mm/s; d) Sistema B, velocidade de compressão igual 3,0 mm/s.
- Figura 4.8 Sistemas REF, A e B. a) Curvas de Mistura; b) Ciclos de 111 Cisalhamento.
- Figura 4.9 Ciclos de cisalhamento obtidos no reômetro rotacional tipo 112 planetário após mistura na batedeira planetária, obedecendo aos procedimentos de mistura propostos. a) Ciclos de cisalhamento após mistura segundo o procedimento N30s. b). Procedimento Norma; c) Procedimento F50.50%; d) Procedimento F25.75% 120s. e) Procedimento F25.75% 180s.
- Figura 4.10 Ciclos de cisalhamento obtidos no reômetro rotacional tipo 113 planetário após mistura na batedeira planetária, obedecendo aos procedimentos de mistura propostos (N30s, Norma, F50.50%, F25.75% 120s e F25.75% 180s). Curvas referentes ao primeiro ciclo de cada procedimento de mistura avaliado.
- Figura 4.11 Análise da energia dissipada na mistura dos sistemas REF, A e 114 B. a) Estimativa da energia dissipada durante a mistura; b) Área de Histerese dos ciclos de cisalhamento realizados após a mistura.
- Figura 4.12 Análise da área de histerese correspondente aos ciclos de 115 cisalhamento realizados após mistura na batedeira planetária. a) Áreas de histerese dos três ciclos efetuados para cada procedimento de mistura estudado; b) Área de Histerese do primeiro ciclo de cisalhamento após a mistura.
- Figura 4.13 Resultados no estado endurecido aos 28 dias de idade. Valores 116 médios para 10 espécies de corpos de prova, por procedimento de mistura avaliado – sistema REF. a) Resistência à tração por compressão diametral; b) Módulo de elasticidade dinâmico em GPa.

Figura 4.14 Resultados no estado endurecido aos 07 dias de idade, 117 expressos em valores médios das espécies de corpos de prova, dos sistemas REF, A e B. Procedimentos avaliados Norma e F25.75% 120s. a) Resistência à tração por compressão diametral; b) Módulo de elasticidade dinâmico em GPa; c) Porosidade Total obtida via ensaio de Arquimedes.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Teor de ar incorporado após a mistura. A relação estabelecida entre tempo de mistura e taxa de adição de água refere-se aos parâmetros similares estabelecidos nas duas condições (mesmo tempo e mesma taxa de adição de água).	49
Tabela 4.1	Teor de ar incorporado obtido após a mistura, antes dos experimentos realizados no estado fresco e antes da moldagem, para o sistema REF.	104
Tabela 4.2	Teor de ar incorporado após a mistura dos sistemas A e B.	104

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	04
1.1	OBJETIVO	06
1.2	ESTRATÉGIA DA PESQUISA	06
1.3	ARTIGOS PUBLICADOS	07
2	CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	08
2.1	INTRODUÇÃO	08
2.2	EVOLUÇÃO DA MICROESTRUTURA NO PROCESSO DE MISTURA	08
2.2.1	Evolução da Microestrutura em Sistemas Cimentícios	15
2.3	MODELO DE FUNCIONAMENTO DOS MISTURADORES	21
2.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE MISTURA	25
2.4.1	Reometria de Mistura	25
2.4.2	Influência da Mistura no Comportamento Reológico	30
2.4.2.1	<i>Ciclos de Cisalhamento</i>	31
2.4.2.2	<i>Squeeze-flow</i>	33
2.5	INFLUÊNCIA DA MISTURA NAS PROPRIEDADES DO ESTADO ENDURECIDO	36
3	PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA MISTURA	40
3.1	INTRODUÇÃO	40
3.2	PROGRAMA EXPERIMENTAL	41
3.2.1	Materiais	42
3.2.2	Procedimentos	42

3.2.2.1	<i>Tempo de Mistura</i>	42
3.2.2.2	<i>Taxa de Adição de Água</i>	43
3.2.2.3	<i>Velocidade de Mistura</i>	44
3.2.3	Métodos de Ensaio	44
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
3.3.1	Tempo de Mistura	51
3.3.1.1	<i>Curvas de Mistura e Ciclos de Cisalhamento</i>	51
3.3.1.2	<i>Energia Estimada no Processo de Mistura</i>	63
3.3.1.3	<i>Propriedades Mecânicas – Tempo de mistura</i>	66
3.3.2	Taxa de Adição de Água	70
3.3.2.1	<i>Curvas de Mistura e Ciclos de Cisalhamento</i>	70
3.3.2.2	<i>Energia Estimada no Processo de Mistura</i>	77
3.3.2.3	<i>Propriedades Mecânicas – Taxa de Adição de Água</i>	78
3.3.3	Velocidade de Mistura	81
3.3.3.1	<i>Curvas de Mistura e Ciclos de Cisalhamento</i>	81
3.3.3.2	<i>Energia Estimada no Processo de Mistura</i>	88
3.3.3.3	<i>Conceito de Viscosidade de Mistura</i>	91
3.5	CONSIDERAÇÕES DO CAPÍTULO	95
4	ESTUDO DE PROCEDIMENTOS DE MISTURA EM LABORATÓRIO	98
4.1	INTRODUÇÃO	98
4.2	PROGRAMA EXPERIMENTAL	99
4.2.1	Materiais	99
4.2.2	Experimental	100
4.2.2.1	<i>Equipamento</i>	100
4.2.2.2	<i>Procedimentos</i>	100

4.2.2.3	<i>Estado Fresco</i>	102
4.2.2.4	<i>Estado Endurecido</i>	102
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	104
4.3.1	Squeeze-flow	104
4.3.2	Curvas de Mistura e Ciclos de Cisalhamento	110
4.3.3	Energia Estimada no Processo de Mistura	114
4.3.4	Avaliação das Propriedades no Estado Endurecido	115
4.4	CONSIDERAÇÕES DO CAPÍTULO	118
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	119
5.1	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	121
6	REFERÊNCIAS	122
	APÊNDICE A	130
	APÊNDICE B	133

1

INTRODUÇÃO

A preparação dos sistemas cimentícios multifásicos envolve a mistura de seus constituintes sólidos com a água. Seja argamassa ou concreto, no Brasil, a mistura é realizada de forma manual e mecanizada. Na operação manual, não há controle da energia empregada e não corresponde aos requisitos de produtividade. Na mistura mecânica, a questão remete ao emprego dos mais diferentes equipamentos existentes no mercado e, como tal, o controle em termos de energia empregada na mistura é incipiente.

Nessa ação de misturar as partículas sólidas com a água, uma série de fenômenos ocorre na interface entre estes dois meios e que serão responsáveis pelo estado de homogeneização final do sistema. De fato, a mistura procura garantir a uniformidade dos constituintes e isso implica em considerar certos fatores que desempenham papel fundamental nessa etapa.

Tais fatores podem ser de origem intrínseca do material ou extrínseca referente ao processo. Os fatores intrínsecos estão relacionados à própria formulação do material como a distribuição de tamanho de partículas, a área de superfície específica e a presença de agentes que interferirão na molhagem dessas pelo líquido. Os aspectos extrínsecos remetem às condições inerentes ao processo tais como tipo de misturador, tempo de mistura, velocidade de agitação do sistema, taxa de adição do líquido e sequência com que os materiais são introduzidos no equipamento. A otimização destes fatores conduzirá a um processo adequado de mistura, transformando materiais de natureza distinta num sistema homogêneo.

Uma vez que as partículas finas tendem a se aglomerar quando entram em contato com a água (forças de capilaridade), além da atuação das forças de superfície – van der Waals, a eficiência de uma mistura é definida pela capacidade de distribuir uniformemente todos os constituintes no recipiente sem favorecer um ou

outro e, destruir os aglomerados formados para que a homogeneização e dispersão sejam efetivas (JÉZÉQUEL; COLLIN, 2007; PILEGGI et al., 2001). Esta etapa é fundamental na produção de argamassas e concretos, pois é o ponto de partida para a consolidação e o desenvolvimento microestrutural desses produtos, e tem impacto nas propriedades tanto no estado fresco quanto no estado endurecido. Aglomerados que não são dispersos durante a mistura podem permanecer não hidratados no tempo, tornando-se fonte potencial de defeitos microestruturais, pelo fato das partículas não estarem cobertas com o produto de hidratação (YANG; JENNINGS, 1995).

Diferentes parâmetros que podem influenciar no processo de mistura foram avaliados por estudos anteriores (JÉZÉQUEL; COLLIN, 2007; ANTUNES, 2005; FERNANDES et al., 2005; CARDOSO, 2009; ROMANO et al., 2009), tais como: o estado de dispersão e distribuição das partículas (YANG; JENNINGS, 1995), a sequência (CHEN; STRUBLE, 2009; PILEGGI et al., 2001) e o tempo de mistura (CHOPIN; DE LARRARD; CAZACLIU, 2004), as características da formulação (CARDOSO, 2009) e o tipo de misturador (AMZIANE; FERRARIS; KOEHLER, 2005; ROMANO et al., 2009). Sistemas como concretos refratários, concretos de alto desempenho (CAD) e concretos autoadensáveis (CAA) também foram avaliados quanto à sensibilidade ao procedimento de mistura (PILEGGI, 2001; CHANG; PENG, 2001; LE, 2007; CAZACLIU; ROQUET, 2009).

Os estudos acima mencionados, em suma, trataram o tema mistura como algo pontual, parte integrante do procedimento experimental sem necessariamente dar ênfase ao tema. Desse modo, este trabalho propõe estudar com maior nível de detalhamento a etapa de mistura, buscando entender os fenômenos envolvidos utilizando métodos de caracterização mais avançados e sensíveis.

Nesse contexto, este trabalho de pesquisa visa compreender o comportamento de mistura de argamassas (cimento, cal, filler, areia) com e sem aditivo dispersante (policarboxilato de sódio) utilizando para tanto técnicas de investigação específicas para avaliar os sistemas tanto no estado fresco quanto no estado endurecido, além de avaliar procedimentos de mistura de argamassas mais adequados que aquele proposto pela norma de mistura de argamassas preparadas em laboratório ABNT NBR 13276/2005.

1.1 OBJETIVO

O objetivo desta pesquisa consiste em avaliar a influência de parâmetros que interferem no comportamento de mistura (tempo, taxa de adição de água e velocidade de mistura do equipamento) no intuito de entender o fenômeno físico envolvido, sugerindo técnicas de análise para estudá-los e propor procedimentos mais adequados para a mistura em laboratório de argamassas.

1.2 ESTRATÉGIA DA PESQUISA

A estratégia adotada para entender com maior propriedade os fenômenos que ocorrem ao misturar materiais multifásicos reativos com a água, segue por duas vertentes. Uma que busca a compreensão de fatores que influenciam diretamente no processo de mistura de sistemas com e sem aditivo dispersante (policarboxilato de sódio) utilizando técnicas de reometria e outra que pode ser tratada como um estudo de caso da Norma (ABNT NBR 13276/2005 – Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Preparo de mistura e determinação do índice de consistência). Esta última consiste na avaliação de diferentes procedimentos de mistura de argamassas (N30s, F50.50%, F25.75%_120s, F25.75%_180s) e compara com o procedimento da ABNT NBR 13276/2005.

A Figura 1.1 apresenta um esquema simplificado do que se pretende analisar neste trabalho. E uma breve descrição do que será discutido em cada capítulo é colocada em seguida.

Figura 1.1. – Esquema com os principais tópicos abordados na pesquisa.

CAPÍTULO 2 – CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Este capítulo considera os elementos da revisão bibliográfica sobre o comportamento de mistura de sistemas (sólido + líquido).

CAPÍTULO 3 – PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA MISTURA

Aborda o estudo de parâmetros como tempo, taxa de adição de água e velocidade de mistura que podem influenciar na homogeneização e no desempenho final dos sistemas, utilizando as técnicas de reometria.

CAPÍTULO 4 – ESTUDO DE PROCEDIMENTOS DE MISTURA EM LABORATÓRIO

Um estudo de diferentes procedimentos de mistura é realizado e comparado com o procedimento proposto na ABNT NBR 13276/05 utilizando técnicas de caracterização específicas.

CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

O capítulo expõe uma abordagem geral com as principais considerações feitas a partir do que foi estudado no trabalho de pesquisa. E apresenta de maneira sucinta as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS

1.3 ARTIGOS PUBLICADOS

Durante o período de pesquisa foram elaborados quatro artigos referentes ao tema estudado (artigo 4 – aceito para publicação):

Artigo 1 – SBTA: Influência do Tempo de Mistura nas Propriedades Reológicas de Argamassas.

Artigo 2 – 53º IBRACON: Influência da Taxa de Adição de Água no Comportamento de Mistura de Argamassas.

Artigo 3 – REVISTA AMBIENTE CONSTRUÍDO: Avaliação do comportamento de mistura de argamassas através de reometria rotacional.

Artigo 4 – REVISTA AMBIENTE CONSTRUÍDO: Influência do procedimento de mistura em laboratório nas propriedades de argamassas.

2

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

2.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo são abordados os principais assuntos reportados pela literatura referentes ao tema em estudo – Comportamento de mistura, e que são relevantes para embasar teoricamente o trabalho de pesquisa.

A mistura, geralmente tem início com a homogeneização dos constituintes ainda anidros. Quando o líquido é introduzido no sistema, inicia o desenvolvimento e evolução da microestrutura dos aglomerados. Assim os mesmos tendem a ser formados após a adição do líquido e destruídos posteriormente pela ação da mistura, gerando esforços que podem ser estimados quantitativamente por meio de técnicas específicas.

Os equipamentos a depender da energia no cisalhamento dos materiais, contribuirão decisivamente para uma dispersão e homogeneização adequada do sistema. E, por fim considera-se que o processo de mistura necessita ser compreendido porque pode afetar além do comportamento reológico as propriedades do sistema no estado endurecido, principalmente nas idades iniciais.

2.2 EVOLUÇÃO DA MICROESTRUTURA NO PROCESSO DE MISTURA

A evolução da microestrutura durante o processo de mistura está associada à formação dos aglomerados que ocorre com a introdução do líquido. Convém mencionar a presença de aglomerados de partículas de elevada área superficial específica, no material antes da introdução do líquido. Esses aglomerados são formados devido à atuação de forças de superfície, como as forças de van der Waals.

Essa evolução da microestrutura durante o processo de mistura dos materiais cimentícios foi proposta com base no comportamento dos modelos de granulação da área de fármacos, e a mesma é descrita em função da relação água/materiais sólidos. Diferentes estados de aglomeração das partículas em função da umidade foram descritos por Goldszal e Bousquet (2001) e são apresentados a seguir (Figura 2.1).

Figura 2.1 – Possíveis estados de granulação resultantes das interações entre o líquido e o sólido (GOLDSZAL; BOUSQUET, 2001).

- Em baixo teor de umidade, as partículas individuais criam pontes líquidas umas com as outras e formam aglomerados que atingem um tamanho médio crítico- *estado pendular*;
- Quando a quantidade de líquido aumenta, o espaço entre as partículas é preenchido – *estado folicular*;
- Quando os espaços são inteiramente preenchidos pelo líquido os aglomerados tornam-se saturados – *estado de capilaridade*;
- Então, o líquido cria pontes entre os aglomerados, preenchendo a nova porosidade criada entre eles, uma vez que esta segunda porosidade é completamente preenchida, um estado de dispersão líquido sólido é obtido.

A identificação destes estados de aglomeração foi obtida pela medida do torque desenvolvido por um agitador, na mistura de uma pequena quantidade de material. O líquido é adicionado etapa por etapa em pequenas quantidades, até que o sistema atinja a estabilização. O diâmetro dos aglomerados é resultado do balanço entre as forças de captura relacionadas ao potencial de sucção capilar e as forças de quebra, pela agitação. A coesão dos aglomerados é máxima quando o sistema atinge o estado de capilaridade (GOLDSZAL; BOUSQUET, 2001).

No geral, este modelo proposto por Goldszal e Bousquet (2001), indica a ocorrência de um gradiente de umidade que ao final, seja pelo acréscimo de umidade (teor de líquido) ou pela quebra dos aglomerados, forma uma suspensão.

Iveson et al. (2001) explica os processos de granulação como uma combinação de três etapas importantes (Figura 2.2):

1. *Molhagem e nucleação*: o líquido ao entrar em contato com as partículas sólidas é distribuído e os grânulos iniciais são formados;
2. *Consolidação e crescimento*: a colisão entre os grânulos, os grânulos incorporando o pó em suspensão, ou os grânulos e o equipamento levam a compactação e crescimento deles;
3. *Atrito e quebra*: os grânulos são quebrados devido ao impacto durante o processo de mistura.

1 . Molhagem e Nucleação

2 . Consolidação e Crescimento

3 . Atrito e Quebra

Figura 2.2 – Esquema das etapas de granulação (IVESON et al., 2001).

Na etapa de molhagem e nucleação, o líquido entra em contato com as partículas sólidas e ao ser distribuído começa a formar os aglomerados. É considerada uma etapa importante no processo de granulação, mas raramente é identificada e separada das outras duas etapas (IVESON et al., 2001).

Na consolidação, o crescimento dos grânulos ocorre enquanto os materiais estão sendo misturados. Essa etapa pode começar assim que o líquido é introduzido (simultaneamente ao estágio de nucleação) e pode continuar depois que o líquido é totalmente adicionado. Durante a mistura, os grânulos são gradualmente consolidados e o aumento da saturação do líquido nos poros altera as propriedades mecânicas dos grânulos (IVESON et al., 2001).

A resistência do grânulo é controlada por três forças: capilaridade, viscosa e friccional. Estas forças são relacionadas numa maneira complexa e, a importância delas pode variar de acordo com a taxa de deformação na mistura e com as propriedades da formulação. O líquido pode também lubrificar o contato entre as partículas, reduzindo as forças friccionalas. Os grânulos colidem uns com os outros e

com o equipamento sendo consolidados. Isso reduz a porosidade, comprimindo o ar e o líquido para a superfície deles. Assim pode-se dizer que a porosidade controla a resistência dos grânulos e também é importante no mecanismo de crescimento deles (KRISTENSEN; HOLM; SCHAEFER, 1985; IVESON et al., 2001).

Outro aspecto da granulação está relacionado ao método de adição do líquido que pode afetar a distribuição de tamanho inicial e o comportamento de crescimento dos grânulos. Um aumento na taxa de adição do líquido leva a um aumento no tamanho médio dos grânulos (KNIGHT et al., 1998).

As diferentes maneiras de introduzir o líquido no material sólido podem alterar as condições de molhagem das partículas. Knight et al. (1998), estudaram o efeito de diferentes métodos de adição do líquido no processo de formação e crescimento de aglomerados no sistema (carbonato de cálcio e polietileno glicol) e concluíram que o método de adicionar o líquido afeta a distribuição de tamanho dos grânulos e o comportamento de crescimento deles.

Por fim, na etapa de atrito e quebra, considera-se que os grânulos serão deformados e quebrados se a energia de mistura aplicada externamente pelo equipamento for suficiente para que isso ocorra. Essa etapa é empregada no controle da distribuição de tamanho dos grânulos no final do processo de granulação de fármacos (IVESON et al., 2001).

Estabelecendo uma analogia entre os possíveis estados de granulação estudados por Goldszal e Bousquet (2001) com as etapas de granulação avaliadas por Iveson et al. (2001) é coerente afirmar que os estados pendular e folicular, em que são formadas as pontes líquidas entre as partículas e os vazios dos aglomerados são preenchidos, está inserido na etapa de molhagem e nucleação. O estado de capilaridade estaria atrelado à etapa de consolidação e crescimento, e o estado de dispersão remete à etapa de atrito e quebra dos aglomerados no processo de mistura.

Nessa mesma linha, o processo de granulação de pó calcário foi monitorado pela determinação do perfil de consumo de energia, e cinco fases diferentes foram propostas (LEUENBERGER et al., 2009). Estas fases apresentadas na Figura 2.3 pelos autores Leuenberger et al. (2009), estão correlacionadas com os estados de granulação esquematizados por Goldszal e Bousquet (2001), estando os mesmos interligados conforme descrição a seguir.

Figura 2.3 – Identificação das fases do processo de granulação na curva de consumo de energia pelo teor de líquido ou tempo, de acordo com LEUENBERGER et al. (2009).

Na Fase I, compreendida entre os estágios (S_1 e S_2), inicialmente as partículas estão secas (trecho constante da curva) até que o líquido comece a ser introduzido, uma vez que não há coesão suficiente entre as partículas para produzir esforços.

Fase II, estágios (S_2 e S_3). Começa a formação das pontes líquidas (estado pendular) entre as partículas.

Fase III, (S_3 e S_4). Considerada como fase do platô, em que os vazios dos espaços entre as partículas são preenchidos com o líquido (transição do estado pendular para o folicular).

Fase IV, (S_4 e S_5). Estado folicular em que os aglomerados têm alcançado o estado de capilaridade.

Fase V, ($> S_5$). Transição do estado de capilaridade para o estado de suspensão. Os vazios entre as partículas estão completamente preenchidos pelo líquido e o sistema atinge o estado de dispersão. O consumo de energia atinge seu ponto máximo.

No intuito de obter uma descrição mais precisa das fases de granulação, Cavinato et al. (2010) utilizaram a técnica de análise de imagem de amostras

coletadas em diferentes teores de umidade durante o processo de granulação de uma mistura de pó farmacêutico de natureza amorfa e cristalina, e compararam com os perfis de curva de torque e da primeira derivada do torque (Figura 2.4).

Figura 2.4 – Efeito do teor de umidade no tamanho do aglomerado durante o processo de granulação. As imagens mostram crescimento desprezível até cerca de 40 ml, a partir deste teor aglomerados maiores são visualizados CAVINATO et al. (2010).

Observando as imagens dispostas na Figura 2.4, é possível identificar o aumento do tamanho dos grânulos que ocorre depois da adição de 40% do volume do líquido, valor esse que corresponde ao mínimo verificado na curva da primeira derivada.

Para confirmar este comportamento foi realizada análise de distribuição do tamanho das partículas do sistema após adição de 40% do teor de líquido e após a adição de 100% desse teor. Constatou-se que a curva de distribuição de tamanho de partículas do material com 40% do teor de líquido apresentou pouca diferença da curva referente ao material seco, enquanto que para o sistema após a adição de

tudo o líquido, as diferenças foram mais expressivas indicando aglomerados de partículas, com tamanhos maiores (Figura 2.5).

Figura 2.5 – Resultado da análise de distribuição de tamanho de partícula comparando as diferentes condições avaliadas. A curva pontilhada refere-se ao material seco. A curva 40% corresponde ao sistema com teor de umidade de 40%. E a curva 100% foi obtida após a introdução de todo o líquido CAVINATO et al. (2010).

Os resultados dispostos na Figura 2.5, com as distribuições avaliadas nas condições de teor de umidade (0%, 40% e 100%) complementam a análise de imagens (Figura 2.4). E, confirmam a hipótese da formação dos aglomerados com a introdução do líquido, além de inferir sobre o teor mínimo de líquido para que isso ocorra. Nessas condições a maioria dos fenômenos de granulação ocorre depois de 40% de umidade. Com o aumento do teor de umidade as forças capilares entre as partículas aumentam favorecendo a formação dos aglomerados.

Após esta breve explanação dos conceitos inerentes ao desenvolvimento da microestrutura nos processos de granulação, em que as partículas frequentemente são consideradas como material inerte faz-se necessário conhecer o que se tem estudado na área de materiais cimentícios.

2.2.1 Evolução da Microestrutura em Sistemas Cimentícios

Em pastas de cimento para extrusão, o desenvolvimento da microestrutura foi investigado considerando a relação água/material sólido e um longo tempo de mistura, monitorando-se o comportamento de mistura através da evolução do torque até a pasta atingir um valor constante, que indica que está homogênea. O estado

físico da mistura foi caracterizado qualitativamente usando critérios simples tais como a rugosidade ou suavidade da superfície externa, resultando em um diagrama de consistência relacionando parâmetros da formulação (LOMBOIS-BURGER et al., 2006).

Em concretos, a descrição da evolução da microestrutura durante o processo de mistura foi estabelecida com base nos conceitos aplicados na área de granulação sendo que adaptados às condições que o sistema impõe.

Na Figura 2.6, estão apresentados os possíveis estágios dessa evolução. Essa descrição foi esquematizada após um estudo criterioso de trabalhos desenvolvidos na área de granulação e projetados para materiais cimentícios (CAZACLIU, 2008). Assim os modelos referidos acima em que foram definidas as etapas de granulação (GOLDSZAL; BOUSQUET, 2001; IVESON et al., 2001; LEUENBERGER et al., 2009; CAVINATO et al., 2010) estão, de certa forma, inseridos nesse esquema aplicado aos materiais cimentícios.

Estágios	Descrição	Microestrutura
1	Nucleação dos grânulos
2	Molhagem da areia
3	Revestimento da areia
4	Crescimento dos grânulos
5	Molhagem dos agregados maiores
6	Formação da suspensão granular
7	Destruição dos aglomerados

Figura 2.6 – Principais tipos de microestrutura envolvidos na mistura de concretos. Considerando inicialmente as partículas individualizadas que ao longo do processo vão formando aglomerados com a introdução do líquido. Esses aglomerados serão posteriormente quebrados pela ação da mistura tornando o sistema de partículas disperso com todos os constituintes homogeneizados CAZACLIU, (2008).

Quando os materiais sólidos são misturados com o líquido, uma parte deste líquido é proveniente da umidade presente na superfície dos agregados, correspondendo à primeira interação entre o líquido e o pó (cimento + filler), seria o primeiro mecanismo de mistura – *nucleação dos grânulos*.

O mecanismo de nucleação continua com as pontes líquidas sendo formadas até que todo líquido seja introduzido no sistema, e novas pontes são formadas entre os agregados dando início ao segundo mecanismo de mistura – *molhagem da areia* - algumas das pontes líquidas entre as partículas grosseiras desaparecem e novos grânulos são formados com as partículas molhadas cobertas por partículas finas, o terceiro mecanismo - *revestimento da areia*.

Os próximos três mecanismos de mistura dependem da consolidação dos grânulos submetidos ao cisalhamento induzido pela mistura. Essa etapa de consolidação comprime a água dos grânulos. No quarto mecanismo de mistura - *crescimento dos grânulos* – as pontes líquidas aglutinam o material seco ainda presente na mistura aumentando o tamanho dos grânulos. No quinto mecanismo – *molhagem dos aglomerados* – o pó seco é consumido no líquido liberado pela consolidação e vai gradualmente sendo conectado aos grânulos pelas pontes líquidas principais. No sexto mecanismo – *formação da suspensão granular* – com o cisalhamento na mistura o líquido existente preenche os vazios entre os grânulos e os agregados. Estes grânulos se desfazem gradualmente tornando a mistura fluida. Por fim, ocorre a – *destruição dos aglomerados* – o cisalhamento imposto pela mistura aos poucos decompõe os aglomerados de partículas finas unidas por uma membrana de hidrato com interior completamente seco (CAZACLIU, 2008).

Nessa mesma linha de avaliação do processo de mistura do concreto, constatou-se que, a variação do consumo de energia vs. tempo é uma ferramenta relevante para identificar estágios em que as características de mistura mudam. Desta maneira, uma correlação entre o desenvolvimento da microestrutura e o consumo de energia foi descrita (CAZACLIU; ROQUET, 2009).

Como pode ser visualizado na Figura 2.7, pela análise das curvas que relacionam o consumo de energia pelo tempo, para diferentes teores de água, foi possível estabelecer duas linhas, uma de coesão e outra de fluidez, que delimitam comportamentos que o sistema tende a desenvolver no processo de mistura (CAZACLIU; ROQUET, 2009).

Figura 2.7 – Curvas que relacionam o consumo de energia com o tempo de mistura para 12 sistemas em que o teor de água variou de 163 a 203 l/m³. Antes da linha de coesão o material encontra-se em um estado granular, entre as linhas de coesão e de fluidez tem-se um sistema rígido que se torna uma suspensão granular após a linha de fluidez (CAZACLIU; ROQUET, 2009).

Na Figura 2.7, a linha de coesão é traçada a partir dos pontos de máxima coesão para cada mistura avaliada. Estes pontos são identificados quando o consumo de energia alcança o nível máximo, após a introdução de todos os materiais no equipamento. A linha de fluidez, por sua vez, é traçada com os pontos nos quais as curvas atingem níveis estáveis de consumo de energia, indicando que após este ponto o sistema pode ser considerado homogeneizado e estável.

Estas linhas (de coesão e fluidez) delineiam comportamentos distintos que o sistema apresenta durante o processo de mistura. O primeiro comportamento corresponde à região anterior à linha de coesão, em que os materiais foram introduzidos e o sistema encontra-se num estado granular em que os aglomerados estão sendo formados. Entre as linhas de coesão e fluidez, deduz-se que o sistema ainda é considerado rígido, ou seja, os aglomerados inicialmente formados estão sendo destruídos nessa região. Após a linha de fluidez considera-se que os aglomerados já foram destruídos e o sistema está disperso e homogêneo.

A partir do disposto na Figura 2.7, pode-se inferir que o tempo de mistura é um parâmetro importante para uma homogeneização adequada do sistema. Caso o processo seja interrompido em um determinado tempo cuja mistura não tenha

atingido o estágio de fluidez, possivelmente isso acarretará numa tomada de decisão errônea no que diz respeito à introdução de mais água no sistema, por exemplo.

Seguindo raciocínio semelhante, Pileggi (2001) ao estudar a reologia de concretos refratários através de reometria rotacional, sugere um modelo simplificado de evolução da microestrutura durante o processo de mistura utilizando para tanto três partículas interagindo entre elas e correlaciona o esforço aplicado à mistura com o teor de água (Figura 2.8).

No momento em que a água é introduzida em um sistema de partículas, além dos aglomerados já presentes no material seco, outros mais são formados devido ao crescimento das forças de van der Waals e à formação de um filme líquido na superfície das mesmas, denominado camada adsorvida de ligação. Uma das funções do processo de mistura é justamente a quebra de tais aglomerados (HARNBY et al., 1985; PILEGGI, 2001).

Com relação à formação dos aglomerados, durante a mistura das partículas finas com o líquido, esse líquido ao formar um filme em torno das partículas, tende a reduzir a adesão entre elas melhorando o empacotamento na suspensão aquosa (KENDALL; STAINTON, 2001).

Figura 2.8 – Representação esquemática das camadas adsorvidas de ligação e das pontes líquidas de ligação entre duas partículas (laranja) imersas num meio líquido (azul). Azul claro – líquido de recobrimento da superfície e afastamento das partículas; Azul escuro – líquido de preenchimento entre os vazios das partículas (PILEGGI, 2001).

A quantidade de partículas recobertas pela camada de ligação vai aumentando à medida que mais água é adicionada no sistema ou até que ela seja bem distribuída, causando desta forma aumento no esforço para a mistura. A

resistência ao cisalhamento aumenta quando o teor de água alcança um valor denominado crítico o qual é capaz de formar pontes líquidas de ligação entre as partículas, que geram forças capilares de atração entre estas. Desta maneira quanto maior a área superficial, mais pontes são formadas e mais resistentes são os aglomerados gerados, o que aumenta consequentemente os esforços necessários para a mistura do sistema. Quando os vazios entre as partículas são preenchidos e suas superfícies estão recobertas diz-se que o teor crítico foi atingido. A partir deste momento se mais água for adicionada ao sistema aumentará a distância entre as partículas e diminuirá a resistência ao cisalhamento (PILEGGI, 2001).

Em concretos refratários, Pileggi et al. (2001) também avaliaram que diferentes métodos de adição do líquido influenciam no comportamento reológico do material. Nessa mesma linha Cazaciu e Legrand (2008) avaliaram o comportamento de mistura de concretos, estabeleceram critérios para a introdução do líquido no sistema. Identificaram na curva de mistura estágios em que as características de mistura mudam à medida que ocorre o molhamento das partículas e correlacionaram o momento em que o material pode ser considerado como fluido relacionando esse ponto com a mudança de regime de escoamento.

Esse conceito de estágios de mistura quando o líquido é introduzido no sistema foi em seguida aperfeiçoado por Cazaciu (2008) que levou em consideração a elevada relação água/materiais finos o que implica em estágios adicionais de mistura (molhagem dos agregados, formação da suspensão e destruição dos aglomerados) quando comparado com modelos de granulação em que se basearam os autores (VAN DEN DRIES, 2004; IVESON et al., 2001; KNIGHT et al., 1998) anteriormente mencionados.

É importante salientar que além de todo o entendimento à cerca da descrição da evolução da microestrutura no processo de mistura devem-se levar em consideração os mecanismos de hidratação, ou seja, as reações químicas do cimento com a água que ao entrarem em contato reagem primeiro dissolvendo e depois precipitando os íons em solução.

Outra questão a considerar é com relação à formulação do sistema e o tipo de equipamento que será utilizado na condução do processo de mistura. O tipo de microestrutura que é formada durante o processo de mistura pode está relacionado à energia de cisalhamento empregada pelo equipamento e à facilidade ou não do sistema ao processo, ou seja, pode haver sistemas com composições que se

adéquam mais a uma configuração de equipamento que a outra. Daí, portanto a necessidade de compreender o funcionamento dos equipamentos destinados à mistura dos sistemas cimentícios.

2.3 MODELO DE FUNCIONAMENTO DOS MISTURADORES

Há uma vasta disponibilidade de equipamentos presentes no mercado, empregados na mistura dos sistemas cimentícios. Como tal, a eficiência de cada um tende a implicar em níveis distintos de cisalhamento impostos aos materiais que estão sendo misturados. Nesse sentido a composição do material (distribuição de tamanho de partículas, área superficial específica) requererá o uso de equipamentos específicos para uma dispersão e homogeneização adequada do sistema.

Os parâmetros de eficiência de um misturador são afetados pela ordem em que os constituintes são introduzidos no recipiente de mistura, pelo tipo e capacidade do equipamento e pela energia empregada (FERRARIS, 2001).

Estão divididos basicamente em dois grandes grupos: os misturadores descontínuos e os contínuos. O primeiro faz uma mistura por vez, sendo necessários limpeza e esvaziamento completo após cada ciclo, e são os mais utilizados. O segundo produz a mistura numa taxa constante, os constituintes são colocados continuamente em um ponto do equipamento para execução da mistura obtendo a mistura pronta noutro ponto, são empregados geralmente na preparação de concretos para pavimento.

Os misturadores descontínuos podem ser distinguidos pela orientação dos eixos de rotação: horizontal ou inclinado (misturador de tambor) ou vertical. O misturador de eixo horizontal ou inclinado possui um tambor e as lâminas são fixas, enquanto que os de eixo vertical podem apresentar as lâminas ou o recipiente girando em torno do eixo.

Os misturadores de tambor possuem as lâminas presas no interior e a mistura ocorre por queda ou tombo dos materiais a cada rotação do tambor. Existem três categorias destes misturadores: *tambor não inclinado* (a orientação do tambor é fixa) – os materiais são adicionados de um lado e descarregados do outro; *tambor reverso* (da mesma forma que o anterior a orientação do eixo é fixa; a entrada e saída pode ser feita por uma mesma abertura; os caminhões betoneiras são aqui enquadrados) e *tambor inclinado* (a inclinação pode variar – betoneiras).

Para garantir uma boa homogeneização do sistema nos equipamentos de tambor inclinado é necessário que o mesmo seja posicionado o mais próximo possível da horizontal, uma vez que a mistura é produzida por tombo. Esse tipo é mais utilizado para volumes inferiores a $0,5 \text{ m}^3$.

Os misturadores de eixo vertical em geral possuem um recipiente (fixo ou rotacional) contendo os materiais a serem misturados enquanto um conjunto de lâminas ou pás gira dentro do recipiente para misturar os materiais, e uma lâmina raspa o material das paredes do recipiente. O sistema de pás é constituído de uma ou mais lâminas e, é conectado através de um eixo ao motor. Essas lâminas entram em movimento para homogeneizar os materiais e, as diferentes concepções de geometria das pás contribuirão para se obter uma melhor homogeneização (FERRARIS, 2001; LE, 2007).

É através da sequência de movimentos das pás e do cisalhamento no material que os constituintes vão se estruturando progressivamente com o tempo, tornando-se um sistema homogêneo (LE, 2007).

Como mencionados anteriormente certos sistemas carecem de equipamentos específicos para se obter uma boa homogeneização de seus constituintes. Por exemplo, materiais muito coesos ou com área superficial elevada que se aglomeram facilmente é necessário o uso de dispersores de alto cisalhamento para alcançar um bom estado de dispersão.

Avaliando a condição de mistura na dispersão de sílica ativa foram utilizados dois tipos de misturadores (um misturador rotacional com hélice naval e outro dispersor de cisalhamento forçado de alta rotação) e constatou-se que o dispersor de alta energia é mais eficiente que o misturador rotacional, apesar de que nenhum deles conseguiu desaglomerar a sílica totalmente (ROMANO et al., 2006).

Estudos em pastas de cimento foram realizados para comparar a mistura efetuada em diferentes equipamentos. Constatou-se que as pastas preparadas em equipamentos de alto cisalhamento ficaram mais dispersas e fluidas (WILLIAMS et al., 1999).

O tipo de cimento utilizado na preparação das pastas também pode influenciar na dispersão das partículas necessitando para tanto do alto cisalhamento imposto pelo equipamento a fim de que ocorra uma quebra eficiente da estrutura dos aglomerados (HODNE et al., 2000).

Em argamassas são usadas além de betoneiras (Figura 2.9 A e B) semelhantes às utilizadas para a mistura de concretos outros tipos de equipamento de eixo horizontal com um eixo central (Figura 2.9 C e D), do tipo eixo duplo (Figura 2.9 E) ou planetário (Figura 2.9 F), e misturadores contínuos de rosca (Figura 2.9 G). Há fabricantes que propõem que a mistura seja executada manual ou mecanicamente sem fazer nenhuma distinção entre esses dois tipos de procedimentos. E, geralmente seguem o proposto na norma atual de mistura de argamassas, o método de adicionar a argamassa no líquido.

Figura 2.9 – Equipamentos utilizados na mistura de argamassas. A) Betoneira de eixo inclinado; B) Vista interna da betoneira apresentando a configuração da geometria das lâminas que são fixas nas paredes internas; C) Misturador de eixo horizontal; D) Configuração do eixo central do misturador horizontal; E) Misturador de eixo duplo; F) Misturador planetário; G) Misturador contínuo de rosca. Fotos: Mário Takeashi.

De fato, entre os equipamentos apresentados na Figura 2.9 para a mistura de argamassas, pode-se dizer que o misturador planetário e o de eixo duplo sugerem uma melhor eficiência na homogeneização dos sistemas, uma vez que os mesmos apresentam configuração de lâminas que permitem movimento adequado dos materiais evitando zonas mortas – *sem mistura*.

Na betoneira, o material é misturado pela ação do próprio peso da massa dependendo, pois da inclinação do tambor. Admite-se que o misturador de eixo

horizontal homogênea o sistema melhor que a betoneira, porém não há evidências científicas que confirmem essa consideração. Sabe-se, contudo que quanto menor for a eficiência do misturador maior o tempo requerido na dispersão e homogeneização do sistema (ROMANO et al., 2009).

No caso de mistura de concretos é bem difundido o uso de betoneiras em obras para pequenos volumes ou de caminhões betoneiras em centrais dosadoras e/ou misturadoras para os chamados concretos usinados (Figura 2.10).

Figura 2.10 – Equipamento amplamente difundido na mistura de concretos para volumes acima de 1m³. A) Misturador betoneira; B) Vista Lateral do tambor com a disposição das lâminas (AMZIANE; FERRARIS; KOEHLER, 2005); C) Vista interna do tambor.

Ao pesquisar o mercado nacional de venda de concretos prontos, nota-se que há pouco ou nenhum interesse no que se refere à mistura dos materiais, esse é um dos aspectos menos explorados pelas empresas.

Sabe-se, contudo que o tipo de equipamento utilizado na mistura exerce grande influência na uniformidade do concreto (CHANG; PENG, 2001), o que justifica a importância em entender o funcionamento desses equipamentos e adequá-los aos mais variados sistemas. Isto porque a energia consumida pelo misturador é diretamente associada à resistência do material ao torque aplicado, e essas informações podem ser usadas para controlar a homogeneidade do concreto durante a mistura, além de poder comparar a capacidade de diferentes misturadores (CHOPIN et al., 2007).

Seguindo raciocínio semelhante, a influência do tipo de equipamento na mistura de concretos foi avaliada também, quanto aos aspectos de dispersão e distribuição dos materiais durante a mistura. A deformação aplicada ao material, proporcional ao número de rotações, foi constatada ser o parâmetro chave que

norteia os aspectos de dispersão e distribuição dos materiais (COLLIN; JÉZÉQUEL, 2009).

A sequência de mistura e o tipo de misturador utilizado têm menor influência na homogeneização de concretos de alto desempenho com alto teor de ligante. Para baixos teores de ligante, o efeito da sequência de mistura e do tipo de misturador na eficiência da mistura torna-se mais significativo (CHANG; PENG, 2001).

Sabe-se, contudo que cada geometria de equipamento propiciará um movimento peculiar dos materiais durante a mistura. Da mesma forma, apresentarão energia de mistura distinta.

Nesse contexto, a caracterização da eficiência de mistura é um quesito relevante para distinguir procedimentos satisfatórios as mais variadas solicitações. Nesse trabalho, será utilizado um misturador do tipo planetário que fornece um nível de cisalhamento adequado aos mais diferenciados sistemas e que consegue realizar medidas diretas desde o momento em que a água é introduzida, através da quantificação dos esforços impostos pelo material às lâminas.

2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE MISTURA

Após a explanação à cerca de diferentes modelos de equipamentos de mistura, convém salientar que há técnicas específicas que possibilitam a quantificação dos esforços produzidos durante a mistura. Essas técnicas podem ser divididas em duas categorias: uma que diz respeito à reometria (monitoramento do torque durante a mistura) e outra que é capaz de avaliar a influência da condição de mistura no comportamento reológico.

2.4.1 Reometria de Mistura

A técnica de reometria envolve a obtenção de informações inerentes à mistura desde o momento em que o líquido é colocado nos materiais sólidos compreendendo então toda a formação da microestrutura desde os instantes iniciais. Há equipamentos específicos que permitem essa quantificação, a exemplo alguns reômetros rotacionais do tipo planetário.

Através da reometria rotacional, por exemplo, em que podem ser obtidas curvas que relacionam o torque com o tempo de mistura, e a evolução dos valores

de torque pode ser mensurada desde o momento em que o líquido entra em contato com as partículas sólidas (Figura 2.11).

Desta maneira pode-se obter uma estimativa da quantificação da energia dissipada durante o processo. A expectativa é que um melhor entendimento do comportamento de mistura permita um controle mais adequado do seu processo (CAZACLIU; ROQUET, 2009).

Figura 2.11 – Curvas de mistura obtidas no reômetro rotacional. O traçado da curva dependerá das condições de processo e da natureza dos materiais a serem misturados. As setas indicadas referem-se aos eventos importantes que ocorrem durante o processo (BARBOSA, 2010).

A Figura 2.11, apresenta exemplos típicos de curvas de mistura obtidas no reômetro rotacional do tipo planetário, para uma mesma formulação. O traçado da curva é modificado de acordo com as condições do processo como a forma de adição do líquido, o tempo de mistura e a velocidade do equipamento.

A primeira seta (vermelha) indica a adição do líquido que nesse caso foi adicionado numa alta taxa. A seta amarela corresponde ao torque máximo atingido pela mistura onde os esforços são os mais elevados. Após alcançar o nível de torque máximo os esforços são diminuídos e consequentemente os valores de torque decrescem. A seta verde representa o momento em que o material pode ser

considerado disperso e homogêneo e o torque atinge praticamente um nível constante. Como o perfil da curva de mistura mudará de acordo com as condições de processo distintos procedimentos de mistura podem ser comparados quantitativamente pela análise destas.

Curvas deste tipo (Figura 2.11) foram obtidas ao analisar a mistura de bolas de vidro de diferentes diâmetros com água e diferentes estágios de desenvolvimento microestrutural no estado fresco foram observados na transição pó/pasta e comparados com o comportamento de granulação (Figura 2.12). As medidas foram obtidas em um tipo de reômetro que indica o esforço para a mistura em termos de Corrente (I) que corresponderia aos valores de torque em função da Saturação (S) (MARTIN et al., 2009).

Figura 2.12 – (a). Curva de mistura relacionando o sinal de intensidade – I vs. saturação – S ; (b) Imagens das amostras em diferentes graus de saturação associadas a cada estágio identificado na curva (MARTIN et al., 2009).

A Figura 2.12b, indica o estado de aglomeração das partículas em diferentes níveis de saturação associando às diferentes fases da mistura (Figura 2.12 a). O aumento do sinal observado na Figura 2.12a é relacionado ao aumento das forças de coesão na mistura e, são maiores quanto mais finas sejam as partículas. As imagens ilustram o estado pendular (pontes líquidas formadas nos pontos de contato), folicular (coexistência de pontes líquidas e poros preenchidos) e estado de capilaridade (poros preenchidos) e finalizando quando o sistema alcança o estado de supersaturação (MARTIN et al., 2009).

Diferentes autores se utilizaram direta ou indiretamente da técnica de reometria de mistura para caracterizar o comportamento de sistemas (sólido + líquido). Inclusive foi realizada uma associação da evolução da microestrutura com diferentes níveis de dissipação de energia na curva de consumo de energia vs. tempo de mistura (CAZACLIU, 2008). Essa análise do consumo de energia foi considerada de grande utilidade no controle da homogeneidade do concreto durante a mistura. Neste trabalho os autores relacionaram o consumo de energia com as propriedades mecânicas dos sistemas (CHOPIN et al., 2007). E, foi sugerido um método geral para caracterizar o comportamento de granulação avaliando a evolução do torque (GOLDSZAL; BOUSQUET, 2001).

Além da medida de torque e do consumo de energia para inferir sobre o comportamento de granulação dos sistemas, foram avaliadas flutuações de tensões normais no lugar de tensões médias. Aplicando transformadas de Fourier estas flutuações forneceram uma descrição qualitativa da formação e crescimento do aglomerado durante a mistura (TALU et al., 2001).

Outro aspecto relacionado à curva de mistura refere-se à análise do perfil da curva de torque em função do teor de umidade. Constatou-se que a presença de um volume mínimo de líquido requerido para aumentar o valor de torque está associada à resistência do sistema à mistura e ao início do crescimento dos grânulos (CAVINATO et al., 2010).

Em concretos refratários, o comportamento de mistura foi avaliado (Figura 2.13) comparando métodos de adição de água em uma etapa (direta) ou em duas etapas (fracionada) através de curvas que relacionam o torque com o tempo (PILEGGI, 2001).

Figura 2.13 – Curvas de mistura obtidas para diferentes composições de concretos refratários. a) Adição direta do líquido; b) Adição fracionada (PILEGGI, 2001).

Conforme visualizado na Figura (2.13), o autor concluiu que a forma de adição de água modifica o comportamento da curva de mistura, elevando os esforços no método de adição de água fracionada, nas diferentes composições de concretos refratários.

Ainda em concretos, utilizaram-se sensores de umidade para monitorar o efeito do procedimento de mistura na uniformidade do concreto, sendo este estado de homogeneidade alcançado quando o teor de umidade foi detectado constante na curva teor de umidade vs. tempo (WANG; HU, 2005).

Em pastas de cimento para extrusão, o comportamento de mistura foi monitorado através da evolução do torque (Figura 2.14) e o processo foi seguido até

que o torque no platô fosse alcançado, e concluíram que, quando o nível de ruído do torque da mistura é baixo isso sinaliza um bom estado de dispersão e homogeneidade (LOMBOIS-BURGER et al., 2006).

Figura 2.14 – Curvas de mistura obtidas para pastas segregadas, rígidas e fluidas respectivamente. É observada diminuição do ruído da curva nessa sequência (LOMBOIS-BURGER et al., 2006).

Na Figura 2.14 é observado que, para um sistema fluido os níveis de torque são mais baixos indicando que os esforços durante a mistura foram menores que aqueles verificados em sistemas rígidos ou segregados. As intensas flutuações observadas no sistema segregado podem indicar: além do elevado esforço produzido durante a mistura, representados por níveis mais altos de torque, a presença de zonas mortas representadas pelos valores de torque mais baixos.

Como mencionado anteriormente através das técnicas de reometria é possível avaliar o comportamento de mistura quantificando os esforços produzidos durante o processo, enquanto os materiais estão sendo misturados.

Assim, a curva de mistura obtida para avaliação do processo pode ser configurada levando em consideração não apenas o torque em função do tempo, mas também níveis de tensão, corrente, e consumo de energia pelo equipamento, conforme estudos de autores citados acima.

2.4.2 Influência da Mistura no Comportamento Reológico

A influência da condição de mistura no comportamento reológico pode ser verificada através das técnicas: ciclos de cisalhamento e squeeze-flow. Os materiais são misturados em um equipamento destinado à mistura e preparo, ou manualmente

e, em seguida infere-se sobre o seu comportamento submetendo amostras de análise aos ensaios, como variação da taxa de cisalhamento para obtenção de áreas de histerese e pelo método squeeze-flow.

2.4.2.1 Ciclos de Cisalhamento

Materiais cimentícios sofrem quebra estrutural durante o cisalhamento e, os dados medidos são sensíveis à história de cisalhamento da amostra, o qual inclui o teste em si (BANFILL et al., 2006).

A avaliação do comportamento reológico após a mistura pode ser realizada submetendo o sistema a ciclos de cisalhamento. E, detém-se na análise do cálculo da área de histerese, obtida entre as curvas de aceleração e desaceleração.

Esta área corresponde à energia deformacional por unidade de volume do material em qualquer tempo. Isso consiste na relação entre energia armazenada e energia dissipada no sistema durante os ciclos de cisalhamento (JAYASREE; KRISHNAN; GETTU, 2011).

Além da área de histerese, os ciclos de cisalhamento fornecem energia adicional àquela fornecida durante a mistura para a quebra de eventuais aglomerados presentes (OLIVEIRA et al., 2003). E, o efeito do cisalhamento não só orienta as partículas na suspensão como também quebra as ligações fracas entre as partículas aglomeradas (FERNÁNDEZ-ALTABLE; CASANOVA, 2006).

Desta forma, a área de histerese indica o estado de dispersão e o nível e perfil da curva de torque em função da rotação, que representa o comportamento reológico do material (PILEGGI et al., 2001).

A Figura 2.15 traz um exemplo de resultados obtidos com os ciclos de cisalhamento, na avaliação da condição de mistura (direta e fracionada) de várias composições de concretos refratários.

Figura 2.15 – Curvas de histerese dos ciclos de cisalhamento resultante dos ensaios cíclicos (2 a 75 rpm) de diferentes composições de concretos, misturadas a) com adição direta do líquido; b) adição fracionada (PILEGGI, 2001).

A influência da mistura no comportamento reológico pode ser estabelecida quando o material é submetido aos ciclos de cisalhamento (PILEGGI et al., 2001). Os autores citaram que grandes áreas de histerese (Figura 2.15 a) indicam que o processo de mistura não forneceu a energia necessária para a quebra de todos os aglomerados e, pequenas áreas de histerese (Figura 2.15 b) inferem uma alta eficiência na quebra dos aglomerados durante a mistura.

A análise da área de histerese permite, da mesma forma, avaliar a eficácia de diferentes técnicas de mistura para pastas sujeitas a aplicação controlada, primeiro aumentando e depois diminuindo a taxa de cisalhamento. Pastas que foram bem misturadas mostraram uma tendência de quebra estrutural e uma baixa viscosidade

plástica devido ao fato que o número de aglomerados na suspensão era pequeno e as partículas estavam dispersas (WILLIAMS et al., 1999).

2.4.2.2 Squeeze-flow

O método squeeze-flow indica de maneira simples o estado de homogeneização do sistema após o processo de mistura inferindo, pois sobre seu comportamento reológico. Este método consiste em comprimir uma amostra (geralmente cilíndrica) entre duas placas paralelas com velocidade controlada e força normal também controlada (ENGMANN; SERVAIS; BURBIDGE, 2005). E, evidencia desde fenômenos como segregação de fase a percolação do líquido. Em sistemas como argamassas a migração da fase líquida através do material durante o teste é um fator importante a ser considerado.

Existem evidências experimentais que comprovam que a tensão aparente de pastas de cimento submetidas a ensaios de squeeze-flow aumenta em baixa velocidade de compressão devido à drenagem do líquido através do esqueleto granular (TOUTOU; ROUSSEL; LANOS, 2005). O líquido tem tempo suficiente para mover-se, então o excesso de pressão da água no poro é dissipado aumentando a tensão de cisalhamento. Isso acontece muito menos quando as placas se movem em alta velocidade, o líquido permanece no mesmo lugar. A pressão do líquido é igual à pressão atmosférica e a deformação será maior próximo ao eixo central reduzindo a tensão efetiva (HENDRICKX, 2009).

As duas situações mencionadas acima foram provadas teoricamente através de equações que governam a migração do líquido e a deformação em condições de compressão perfeita, para baixa velocidade de compressão (SHERWOOD, 2005) e alta velocidade de compressão (SHERWOOD, 2002).

A configuração do ensaio utilizada no estudo do comportamento de mistura de sistemas cimentícios é mostrada na Figura 2.16. Com a placa superior movendo-se para baixo a velocidade constante. Essa é uma configuração assimétrica do ensaio com área de contato constante entre a amostra e as placas.

Figura 2.16 – Configuração do ensaio Squeeze-flow. A) Condição inicial do teste, em que uma amostra cilíndrica é moldada sobre uma superfície lisa; B) Condição final do teste, após o material ser comprimido entre as placas (CARDOSO, 2009).

O emprego deste ensaio squeeze-flow permite obter resultados quantitativos, através de equações diferenciais que representam, além das leis de conservação de massa e de momento, as condições de contorno inerentes as configurações de ensaio e ao movimento das partículas em fluxo radial ao serem comprimidas (ENGMANN et al., 2005). As partículas tendem a migrar radialmente, saindo de regiões de alta concentração no interior da amostra para regiões das bordas externas (RAMACHADRAN; LEIGHTON, 2010).

Nesse aspecto do movimento das partículas, sugere-se que há uma competição entre a migração do conjunto de partículas dirigidas pelo cisalhamento radial induzido, e o rearranjo delas dentro de uma microestrutura ordenada dirigida pelas interações locais (DESHPANDE; SHAPLEY, 2010).

Em argamassas, a técnica squeeze-flow foi utilizada para caracterizar diferentes formulações e obter informações importantes para compreender os fenômenos que governam o fluxo e identificar alterações decorrentes do processo de mistura (CARDOSO, 2009).

A Figura 2.17 mostra resultados obtidos com o uso da técnica squeeze-flow para avaliar procedimentos de mistura. Duas argamassas (**E**, **K**) foram misturadas manualmente e em um equipamento do tipo argamassadeira de laboratório (Hobart N50), seguindo o procedimento de acordo com a Norma (ABNT NBR 13276/2005) e através da introdução da água de modo fracionado em duas etapas, intitulado procedimento MecAF.

Basicamente dois tipos de informações são obtidos com essa técnica. A repetibilidade entre as curvas para uma mesma condição avaliada e o deslocamento atingido pelo material antes de atingir a carga máxima.

Considerando o mesmo sistema, preparado de três formas diferentes (Figura 2.17), constatou-se que a técnica squeeze-flow foi capaz de identificar diferenças

entre as mesmas. A mistura manual resultou em maiores cargas para deformar as amostras em ambos os sistemas (**E**, **K**) avaliados, apresentando inclusive maior variação entre as curvas para o mesmo procedimento de mistura. Quando a mistura foi realizada mecanicamente e de forma padronizada, os sistemas ficaram mais homogêneos e dispersos resultando em maiores deslocamentos com menor carga atingida e bem como apresentaram menor variação entre as curvas para a mesma condição de mistura avaliada (CARDOSO, 2009).

Figura 2.17 – Resultados de ensaios squeeze-flow aplicado em duas argamassas (E, K) misturadas manualmente, de acordo com a Norma e através da introdução da água de maneira fracionada (CARDOSO, 2009).

Da Figura 2.17, pode-se deduzir que quanto mais eficiente na dispersão das partículas e homogeneidade do sistema é o procedimento de mistura, menores variações ocorrerão entre as curvas do teste, e maiores deslocamentos são alcançados em menores cargas.

As técnicas de caracterização tanto de reometria como de avaliação do comportamento reológico permitem uma compreensão do comportamento do sistema no estado fresco e fornecem informações úteis à cerca do estado de dispersão e homogeneização do sistema durante e após o processo de mistura. Este entendimento é de extrema relevância, pois nesse período são tomadas as decisões que repercutirão no estado endurecido.

2.5 INFLUÊNCIA DA MISTURA NAS PROPRIEDADES DO ESTADO ENDURECIDO

Alguns trabalhos foram realizados com o intuito de investigar interferências do processo de mistura no desempenho do estado endurecido. Os principais resultados indicam que deficiências no processo de mistura podem provocar defeitos microestruturais e que a influência é mais sentida nas idades iniciais.

Os aglomerados de partículas finas de cimento que não são rompidos durante a mistura podem permanecer não hidratados por um longo período, se a estrutura interna do aglomerado estiver seca, gerando defeitos na microestrutura do material endurecido, como visualizado na Figura 2.18 (YANG; JENNINGS, 1995).

Figura 2.18 – Micrografias de pastas de cimento misturadas mecanicamente. A) Imagem do material 20 minutos após a mistura; B) Seção transversal do aglomerado, 20 minutos após a mistura; C) Imagem do material 5 horas após a mistura; D) Seção transversal do aglomerado, 5 horas após a mistura (YANG; JENNINGS, 1995).

A Figura 2.18 mostra uma mesma pasta de cimento aos 20 minutos de idade (Figura 2.18A – partículas molhadas e cobertas com produtos de hidratação e Figura 2.18B – seção transversal de um aglomerado, a superfície das partículas dentro do aglomerado está seca e limpa) e 5 horas após a mistura (Figura 2.18C – imagem com as partículas densamente cobertas com produtos de hidratação e Figura 2.18D – partículas ainda secas e não hidratadas no interior do aglomerado) indicando que esses defeitos persistem ao longo do tempo.

Foi investigado o efeito de um método de mistura em duas etapas: a) preparação prévia da pasta de cimento; b) mistura dos agregados na sequência para produzir o concreto. Comparou-se esse método com o método convencional, constatando uma melhora na resistência à compressão. Essa melhora é atribuída a uma hidratação mais eficiente do cimento, sugerindo que houve um contato mais íntimo entre as partículas de cimento e a água (REJEB, 1996).

Ainda nesse aspecto do processo de mistura em mais de uma etapa, avaliou-se a eficiência de uma técnica de mistura em que o concreto é produzido com a água adicionada em dois momentos. Primeiro 25% total da massa de água é

misturada com os agregados, em seguida é adicionado o cimento e por fim o restante da água, misturando por tempos específicos em cada uma destas etapas. E constatou que houve aumento da resistência à compressão utilizando esse novo método, além de ter aumentado os valores de micro dureza avaliados na interface pasta de cimento agregado, quando comparado com o concreto misturado pelo método convencional, nas condições avaliadas (TAMIMI, 1994).

O método convencional trata da introdução dos materiais no equipamento de mistura em uma única etapa, sem obedecer a nenhuma sequência de carregamento pré-estabelecida.

No preparo de concretos de alto desempenho, diferentes métodos de mistura foram estudados. Avaliaram as propriedades no estado fresco e endurecido e identificaram entre os métodos de mistura testados um mais eficiente e econômico para produzir o concreto de alto desempenho. Este método consistiu em adicionar todo o aditivo superplastificante na água de uma única vez, que resultou numa mistura uniforme além de ter conferido desempenho adequado no estado endurecido (CHANG; PENG, 2001).

Em argamassas, explorou-se o efeito da pré-mistura da areia com cimento ainda secos com o intuito de reduzir o teor de cimento nas composições das argamassas e concluiu-se que essa pré-mistura produziu argamassas com resistências à compressão equivalentes e em alguns casos melhores que aquelas produzidas por métodos convencionais (PLAWSKY et al., 2003).

Seguindo esta mesma linha de raciocínio, foi avaliada a eficácia de um processo pneumático de pré-mistura dos materiais secos para a produção de argamassas. Esse processo possibilitou uma distribuição uniforme das partículas, melhorando a densidade de empacotamento levando a misturas mais reprodutíveis. A resistência à compressão das argamassas produzidas foi cerca de 10% maior que aquelas produzidas em processos que empregam alto cisalhamento em misturadores rotativos, para argamassas de mesma composição (PARK et al., 2006).

Avaliou-se também a influência de mudanças na microestrutura de argamassas e pastas de cimento endurecidas após aplicação de diferentes taxas de carregamento e observou-se que materiais mais compactos, com menor quantidade de poros, apresentam um módulo de elasticidade maior e as fissuras pequenas têm mais dificuldade em se transformar em fissuras maiores. Assim, materiais

misturados inadequadamente formam estruturas porosas com resistências mais baixas que tendem a maior estado de fissuração (UCHIKAWA; HANEHARA; HIRAO, 1997).

A mistura pode também contribuir decisivamente na incorporação de ar dos sistemas no estado fresco, por exemplo, alterando as propriedades do revestimento. Desta forma, os equipamentos de mistura e a aplicação devem ser cuidadosamente escolhidos para prevenir qualquer dano ao desempenho final do revestimento (FERNANDES et al., 2005; ROMANO et al., 2009).

Através de análise microscópica em pastas de cimento endurecida houve detecção de falhas resultantes da mistura e constatou que as falhas persistiam mesmo para longos tempos de mistura (DIAMOND, 2005). E, variações nos procedimentos de mistura dentre outros fatores podem provocar alterações na microestrutura da pasta de cimento hidratada (DIAMOND, 2004).

3

PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA MISTURA

3.1 INTRODUÇÃO

No capítulo anterior foram abordados os principais tópicos reportados pela literatura à cerca do comportamento de mistura de sistemas cimentícios. Após o entendimento dessas considerações teóricas optou-se por investigar parâmetros que influenciam no comportamento de mistura e que podem ser mensurados através de técnicas de controle específicas. Assim sendo, três parâmetros (tempo, taxa de adição de água e velocidade de mistura) e dois sistemas denominados respectivamente REF (sem aditivo) e o outro DIS (com aditivo dispersante) foram considerados nesse estudo. A influência destes parâmetros no comportamento de mistura foi avaliada tanto no estado fresco por meio de reometria rotacional quanto no estado endurecido através de investigações das propriedades mecânicas.

Na análise do tempo de mistura, foram considerados quatro intervalos de tempo distintos (17, 47, 87 e 297 segundos) de modo tal que se possa identificar o que acontece com o sistema em aspectos de homogeneização e presença de aglomerados quando submetido tanto a curtos como longos tempos de mistura. O estudo deste parâmetro está indiscutivelmente associado ao fator econômico gasto de energia elétrica e produtividade nos sistemas construtivos. Uma vez reduzindo o tempo de mistura mecânica e garantindo uma homogeneização eficiente do material implicará diretamente na redução de gastos com energia elétrica e aumento da produtividade, sem comprometer o desempenho do produto.

A taxa de adição do líquido influencia na formação inicial de aglomerados que se não forem destruídos podem prejudicar o desenvolvimento da hidratação dos compostos e consequentemente o desempenho do material endurecido. Nesse

sentido, formas de introdução do líquido em que as taxas variaram entre 7,0 e 128 gramas/ segundo, foram investigadas.

No aspecto da velocidade, sabe-se que diferentes equipamentos de mistura respondem com distintos: energia de cisalhamento e impacto do material com as paredes do recipiente e com as pás. Essa interação material (sólido + líquido) e equipamento (geometria de mistura) podem ser responsáveis e contribuir de forma decisória para um processo de mistura adequado. E, exercem influência direta ou pode-se dizer que estão intimamente relacionados com os outros dois parâmetros avaliados: o tempo de mistura e a maneira de introduzir o líquido.

Assim sendo, utilizando uma mesma composição granulométrica e mantendo o mesmo rigor na execução dos experimentos foi possível observar o quanto o material pode estar suscetível a diferentes condições de processo.

3.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental está disposto de maneira tal a garantir acepção pertinente das características dos parâmetros estudados. O detalhamento experimental utilizado pode ser visualizado no esquema proposto na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Estratégia para execução dos experimentos.

3.2.1 Materiais

Uma argamassa de revestimento – DIS – com aditivo dispersante (policarboxilato de sódio) na proporção de 0,0125% com relação à massa total de sólidos e outra sem a inclusão do dispersante - REF foram dosadas em laboratório utilizando as seguintes matérias-primas: cimento CP II F-32, cal hidratada CH-III, filer calcário e agregado miúdo de areia britada. A distribuição granulométrica acumulada da argamassa pode ser visualizada na Figura 3.2. O aditivo dispersante (em pó) foi adicionado ao material seco antes da mistura. A Relação água (deionizada) materiais sólidos utilizada foi igual a 0,16.

Figura 3.2 - Distribuição granulométrica acumulada do sistema estudado.

3.2.2 Procedimentos

3.2.2.1 Tempo de Mistura

Foram investigados diferentes intervalos de tempo (17, 47, 87 e 297 segundos). Primeiro foi avaliada a curva para o tempo igual a 297s, e depois os outros tempos (17, 47 e 87s) foram estipulados de acordo com as características ou eventos importantes observados na curva completa 297s. O material sólido fora introduzido no recipiente de mistura do reômetro (Figura 3.5) e o líquido adicionado

numa vazão média de aproximadamente 128 g/s (ou em até 5s) com o equipamento empregando uma velocidade de 126,5 rpm.

3.2.2.2 *Taxa de Adição de Água*

O procedimento experimental atribuído à influência da taxa de adição de água no material sólido consistiu em verificar as vazões (7,7; 16,4; 45,7 e 128 g/s). Essas diferentes taxas foram obtidas utilizando os equipamentos de vazão presentes na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Equipamentos de vazão. A) 7,7 g/s; B) 128 g/s; C) 45,7 g/s e D) 16,4 g/s. Fotos: Mário Takeashi.

As taxas de adição de água mais baixas (7,7 g/s e 16,4 g/s) foram obtidas respectivamente com o funil de separação (Figura 3.3A) e com a utilização de dois prendedores que funcionam como redutores de vazão no canal de acesso do funil amarelo (Figura 3.3B e 3.3D). Para a taxa mais alta (128 g/s) utilizou-se o funil da (Figura 3.3B) e a taxa de 45,7 o mesmo funil com apenas um prendedor no canal de acesso (Figura 3.3C).

Nessa etapa foi considerado tempo de mistura em torno de 300s para todas as taxas de adição de água verificadas e a velocidade do equipamento mantida constante e igual a 126,5 rpm.

3.2.2.3 Velocidade de Mistura

As velocidades de mistura estudadas no sistema planetário foram (**63,3**, **126,5** e **253** rpm). Inicialmente fixou-se o tempo de mistura em 297s e o líquido adicionado de forma direta a uma taxa de 128 g/s. Posteriormente outros intervalos de tempo (600s para a rotação de 63,3 rpm e 150s para a rotação de 253 rpm) foram considerados de modo a compatibilizar a velocidade ao número de voltas impelido pelas pás do misturador.

De uma maneira mais simplificada, no esquema apresentado na (Figura 3.4) estão dispostas as variáveis empregadas para avaliação dos parâmetros.

Figura 3.4 – Esquema simplificado das variáveis avaliadas em cada parâmetro.

3.2.3 Métodos de Ensaio

Ensaio no Reômetro

Para avaliar o comportamento de mistura das argamassas no estado fresco, foi utilizado o reômetro rotacional tipo planetário (Figura 3.5) desenvolvido na (Poli-USP). Os ensaios foram realizados com a geometria de ensaio [5] acoplada no dispositivo rotacional [1] e são medidos os valores de torque necessários para girar a geometria de ensaio com haletas [5] em função da rotação empregada. Todas as operações de controle operacional, coleta e armazenamento de dados são feitas através de software de controle [2] (CARDOSO, 2009).

Figura 3.5 - Reômetro com destaque para seus componentes: 1) Dispositivo rotacional; 2) Base e console; 3) Elevador; 4) Recipiente de ensaio; 5) Geometria de mistura. Foto: Mário Takeashi.

No sistema planetário do reômetro dois movimentos distintos são empregados um de rotação imposto pela geometria de ensaio em torno de seu próprio eixo e o outro movimento de translação em torno do eixo central. Nesse sentido, o parâmetro velocidade refere-se à rotação da geometria de ensaio em torno de seu próprio eixo.

Na condução dos experimentos, amostras de 4000g dos sistemas REF e DIS foram preparadas com os materiais especificados no *item 3.2.1* e vertidas no recipiente de mistura do reômetro (Figura 3.5). A taxa de adição de água, a velocidade e o tempo de mistura foram avaliados conforme descrito acima.

Após a etapa de mistura o material foi submetido a três ciclos de cisalhamento consecutivos realizados no mesmo equipamento, a fim de caracterizá-lo reologicamente e avaliar o quão eficiente fora o processo de mistura.

O procedimento referente aos ciclos de cisalhamento consistiu em impor ao material diferentes velocidades de rotação da geometria de ensaio em torno de seu próprio eixo (6,3 a 316,3 rpm) em patamares de 5 segundos, primeiro acelerando e depois desacelerando, conforme Figura 3.6. Foram utilizados os valores de torque representativos de cada patamar para a confecção das curvas de torque vs. rotação, consideradas na análise (CARDOSO, 2009).

Figura 3.6 – Programa de rotações do teste de ciclo de cisalhamento.

Teor de Ar Incorporado

O teor de ar incorporado foi mensurado após a etapa de mistura + ciclos de cisalhamento e antes da moldagem dos corpos de prova, seguindo o procedimento estabelecido pela norma ABNT NBR 13278/2005. Por ser um método de análise que utiliza uma variação na massa como sinal analítico pode ser tratado como um método gravimétrico de mensuração do teor de ar incorporado.

Moldagem e Cura dos Corpos de Prova

Após a mistura e o teor de ar verificado, foram moldados 14 corpos de prova cilíndricos de relação altura/diâmetro em torno de (60/50 mm/mm), para avaliação no estado endurecido. A moldagem realizada em duas camadas sendo cada, submetida a 20 golpes com o soquete invertido – o mesmo soquete utilizado no ensaio de teor de ar incorporado. Em seguida a superfície é nivelada com a espátula e os corpos de prova são depositados em recipientes fechados de forma a garantir cura úmida. Por fim são levados à câmara com controle de umidade (50% +/- 4%) e temperatura (23°C +/- 2°C), retirados dos moldes após 24 horas e deixados dentro do mesmo recipiente especificado anteriormente em cura úmida, até atingir a idade especificada (09 e 28 dias) para avaliação das propriedades mecânicas.

Secagem dos Corpos de Prova

Ao atingir a idade (09 e 28 dias) estipulada para averiguar as características no estado endurecido, as espécies são retiradas do ambiente úmido e permanecem durante 5 +/- 2 dias na câmara seca. Em seguida, são levadas para estufa a uma temperatura de 50 °C por mais 5 +/- 2 dias. Após esse período de aproximadamente 10 dias de secagem as espécies são submetidas aos ensaios de módulo de elasticidade, resistência à tração por compressão diametral e porosidade.

Módulo de Elasticidade Dinâmico - MED

A avaliação do módulo de elasticidade dinâmico dos corpos de prova foi obtida segundo a norma ABNT NBR 15630/2008. O equipamento de ultrassom PUNDIT com transdutores de 20 mm de diâmetro e frequência de 200 kHz (Figura 3.7). A medida do tempo (μs) que a onda percorre a extensão longitudinal do corpo de prova foi realizada com os transdutores posicionados na região central do corpo de prova. Para diminuir ruídos durante a medida utilizou-se gel incolor semelhante ao utilizado pelos médicos no exame de USG.

Figura 3.7 – Equipamento de ultrassom PUNDIT. Foto: Mário Takeashi.

Resistência à Tração por Compressão Diametral

Os corpos de prova foram avaliados à tração por compressão diametral (ABNT NBR 7222/1994) aos 09 e 28 dias, utilizando para tanto uma prensa universal e célula de carga de 50 KN e taxa de aplicação de carga de 3927 N/min. O esquema

segue representado na Figura 3.8. Foram colocados elementos para uniformidade entre o corpo de prova e as placas superior e inferior.

Figura 3.8 – Ensaio de Resistência à tração por compressão diametral em corpos de prova cilíndricos. Foto: Mário Takeashi.

Porosidade Total

Uma vez realizado o ensaio de tração por compressão diametral, a metade de cada um dos corpos de prova é utilizada para avaliar a porosidade por Arquimedes. As espécies são pesadas para obtenção das massas secas e saturadas em água deionizada durante 24 horas e então é feito o experimento. Consistindo em pesar a massa do corpo de prova úmido e a massa dele imerso. Para a análise dos dados foi avaliada a porosidade total do sistema.

Tratamento Estatístico

Os dados obtidos através dos experimentos realizados no estado endurecido passaram por um tratamento estatístico para análise da confiabilidade. Utilizou-se para tanto o programa de análise estatística MINITAB versão 16.0.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados e discutidos em seções, por parâmetro avaliado. Primeiro serão tratados os dados no estado fresco e em seguida aqueles

no estado endurecido. No estado fresco, pode ser visualizado o modelo de distribuição de fases dos sistemas estudados em valores médios (Figura 3.9) e os teores de ar avaliados nos estados, fresco e endurecido, seguem assinalados na Tabela 3.1.

Figura 3.9 - Distribuição média de fases das argamassas (REF e DIS) no estado fresco. Agregados e Pasta (finos, água e ar). A distribuição das fases mudará de acordo com o teor de ar mensurado (Tabela 3.1). Esse exemplo considera uma média desses valores.

Tabela 3.1 – Teor de ar incorporado após a mistura. A relação estabelecida entre tempo de mistura e taxa de adição de água refere-se aos parâmetros similares estabelecidos nas duas condições (mesmo tempo e mesma taxa de adição de água).

Parâmetros		Teor de Ar (%)			
		Estado Fresco		Moldagem	
		REF	DIS	REF	DIS
Tempo de Mistura (s) Taxa = 128 g/s Velocidade= 126,5 rpm	17	2,4	3,6	4,9	6,2
	47	1,9	3,6	4,2	6,0
	87	2,0	4,1	4,2	6,4
	297	2,9	4,0	2,7	6,2
Taxa (g/s) Tempo = 297s Velocidade = 126,5 rpm	7,7	2,6	5,2	5,3	6,0
	16,4	2,1	5,3	2,2	5,8
	45,7	2,2	4,7	3,0	4,8
	128	2,9	4,0	2,7	6,2
Velocidade (rpm) Tempo = 297s Taxa= 128g/s	63,3	2,6			
	126,5	2,9			
	253	2,3			

De maneira geral, a distribuição de fases dos sistemas no estado fresco seguirá praticamente a mesma disposição que a demonstrada na Figura 3.9, e os teores de ar serão modificados de acordo com os valores dispostos na Tabela 3.1.

3.3.1 Tempo de Mistura

3.3.1.1 *Curvas de Mistura e Ciclos de Cisalhamento*

Na Figura 3.10, estão representadas as curvas de mistura sem dispersante - REF e com dispersante - DIS, nos tempos analisados. Como visualizado, as curvas apresentam uma repetibilidade adequada, indicada pela sobreposição das mesmas em ambos os sistemas avaliados. Ainda assim, foi realizado repetição dos experimentos possibilitando dessa forma a validação do método, tais resultados seguem dispostos no APÊNDICE A.

Figura 3.10 – Curvas de mistura torque vs. tempo para os dois sistemas avaliados (REF e DIS) nos diferentes tempos de mistura avaliados. a) Sistemas sem dispersante – REF; b) Sistemas com dispersante - DIS.

Nas curvas de mistura os parâmetros importantes de serem avaliados são o torque máximo atingido, torque final, tempo para atingir torque constante e a área

sob a curva. Esta última é um indicativo da energia dissipada no processo (OLIVEIRA et al., 2000; PILEGGI, 2001; PILEGGI et al., 2001; CARDOSO, 2009).

As curvas expressas na Figura 3.10 assim como nas demais figuras dessa seção, foram traçadas com os dados obtidos a partir do momento em que o líquido é introduzido no sistema, ou seja, o tempo ($T=0s$) corresponde ao início da introdução do líquido, e, coincide com a elevação dos níveis de torque, que atingem rapidamente o nível de torque máximo, nessa condição em que a taxa de adição do líquido é elevada.

O aumento desses níveis de torque ocorre em função do aumento das forças capilares. A alta taxa de adição do líquido propicia uma rápida formação e crescimento dos aglomerados. O sistema alcança um estado de saturação máxima também nos primeiros instantes de mistura, diminuindo conseqüentemente as forças capilares e a resistência dos aglomerados inicialmente formados, conduzindo assim a uma diminuição dos níveis de torque, após atingir o torque máximo (KRISTENSEN et al., 1985; KNIGHT et al., 1998; IVESON et al., 2001; PILEGGI, 2001; CAZACLIU; ROQUET, 2009).

Na análise do comportamento de mistura, propõe-se nesse trabalho suavizar as curvas obtidas no reômetro (Figura 3.10) e em seguida calcular a primeira derivada da curva suavizada. Representando assim com maior precisão (através dos picos identificados na curva da primeira derivada), os eventos ocorridos durante a mistura. O cálculo da taxa do torque (primeira derivada) pelo tempo é realizado com o auxílio do programa (ORIGIN versão 8.0) e o algoritmo utilizado nos cálculos segue descrito abaixo.

Sabe-se que a derivada de uma função é definida como:

$$f'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h}.$$

Enquanto h for suficientemente pequeno, pode-se utilizar a fórmula de diferença aproximada central:

$$f'(x_i) \approx \frac{f(x_i+h) - f(x_i-h)}{2h}.$$

Na prática, o programa utilizado (ORIGIN versão 8.0) trata os dados discretos, e calcula a derivada no ponto (P_i) levando em consideração a média da declividade entre o ponto (P_i) e os dois pontos mais próximos (P_{i-1} e P_{i+1}), conforme visualizado na Figura 3.11:

Figura 3.11 – Configuração gráfica do cálculo da primeira derivada utilizado nas análises da curva de mistura.

A função derivada dos dados discretos pode então ser escrita:

$$f'(x_i) = \frac{1}{2} \left(\frac{y_{i+1} - y_i}{x_{i+1} - x_i} + \frac{y_i - y_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} \right).$$

Através do cálculo da primeira derivada da curva torque vs. tempo, foi possível também identificar o início da estabilidade da mistura que corresponde ao ponto em que a curva da primeira derivada se aproxima do zero.

Com a identificação do torque máximo atingido na curva de mistura e do torque de início da estabilização (quando o sinal da primeira derivada passa a tender a zero), pode-se estabelecer o ponto de coesão e o ponto de fluidez para os sistemas avaliados nesta pesquisa, analogamente ao trabalho de Cazacliu e Roquet (2009).

Estas análises estão exemplificadas na Figura 3.12, que dispõe das curvas: torque suavizado vs. tempo e primeira derivada vs. tempo, para a curva de mistura completa (297s). O ponto de coesão mencionado anteriormente é indicado levando em consideração o nível de torque máximo atingido pela mistura, após toda água ser introduzida. Conforme discutido no capítulo 2 (Figura 2.7), antes do ponto de coesão o sistema é considerado um material granular e os aglomerados são ao mesmo tempo em que formados com a introdução do líquido, também destruídos pela ação da mistura. O torque máximo coincide então com o nível de coesão máximo da mistura. Entre os pontos de coesão e fluidez os níveis de torque seguem diminuindo correspondendo a etapa de destruição dos aglomerados inicialmente formados. Nesse estágio o sistema ainda não é considerado um fluido. Ao atingir o ponto de

fluidez, observa-se que a curva da primeira derivada se aproxima assintoticamente de zero indicando que a mistura tende à estabilidade a partir deste ponto.

Figura 3.12 – Curva de mistura torque suavizado vs. tempo e primeira derivada do torque vs. tempo para o sistema (REF 297s).

Quando a mistura atinge o ponto de fluidez o material pode ser considerado fluido, porém a homogeneização e dispersão do sistema continuam ao longo do tempo, reduzindo os níveis de torque na curva de mistura.

Na Figura 3.13 os dois sistemas REF e DIS, são confrontados e analisados juntos à curva da primeira derivada. O sistema com dispersante atinge o ponto máximo de coesão em tempo mais curto que o sistema de referência. Assim como o ponto de fluidez é atingido antes do sistema REF. Sabe-se que o sistema DIS é homogeneizado com maior facilidade devido às forças repulsivas inerentes ao aditivo e os eventos ocorrem mais rapidamente e com níveis de torque inferiores.

Figura 3.13 – Curvas de mistura torque suavizado vs. tempo e primeira derivada do torque vs. tempo para os sistemas (REF 297s e DIS 297s).

Da Figura 3.13 constata-se que os eventos que ocorrem antes do ponto de coesão são mais intensos no sistema DIS. Isso pode ser causado pelas interações locais entre as partículas e o líquido ou pela forma de distribuição do líquido no sistema com interferência do movimento empregado pela geometria de mistura. Pode-se levar em consideração também a questão do término de introdução do líquido, que ocorre em torno de 5s.

Nas curvas da primeira derivada (Figura 3.13), sistema DIS, o primeiro pico da curva coincide com o término da introdução do líquido, correspondendo ao pico de molhagem. Após este, a curva decresce até cruzar o eixo das abscissas cuja derivada é zero, e corresponde ao máximo da função (ponto de coesão).

Para o sistema REF, os eventos ocorrem mais lentamente, apresentando dois picos antes de atingir o ponto de máxima coesão. O primeiro pico ocorre com a introdução do líquido e imediatamente após o seu término um segundo pico de molhagem ocorre, e possivelmente estão associados à formação e crescimento dos aglomerados. Depois deste estágio os valores diminuem e cruzam o eixo da abscissa, coincidindo da mesma forma com o ponto de máxima coesão da função.

Entre os pontos de coesão e fluidez há uma inversão do sinal da derivada e os picos identificados estão associados ao processo de destruição dos aglomerados.

Para o sistema REF tem-se um pico bem definido que ocorre imediatamente após o ponto de coesão indicando aumento das forças de desaglomeração nessa região e, em seguida, é identificada uma região de menor amplitude (possivelmente as partículas se encontram mais afastadas nesse momento reduzindo os esforços na mistura) até atingir o ponto de fluidez. No sistema DIS, dois picos de amplitudes semelhantes são observados, deduzindo um processo de desaglomeração mais uniforme, com a atuação do aditivo dispersante no sistema.

Após o ponto de fluidez os níveis de torque prosseguem diminuindo e os valores da primeira derivada tendem a zero, com certa oscilação, indicando a continuidade da homogeneização no processo após o sistema ser considerado como fluido.

Outra análise da curva de mistura por trechos ajusta equações que corresponderiam ao comportamento da curva naquele intervalo. Desta maneira, a curva de mistura foi dividida em dois segmentos. O primeiro deles compreende os dados entre o tempo=0s até o torque máximo atingido e, o outro, tem início a partir do torque máximo até o tempo final de mistura.

No geral, para o primeiro trecho (REF e DIS), a curva tem comportamento descrito por uma função do tipo linear. No segundo trecho, uma função potência descreve o comportamento com ajuste mais adequado ao sistema REF, e uma função polinomial de grau 4 para o sistema DIS.

Na Figura 3.14, estão apresentados os segmentos das curvas analisadas. Os parâmetros referentes às equações de ajuste das curvas de mistura indicam que o ajuste foi realizado adequadamente com coeficiente de determinação (R^2) muito próximo a 1.

Avaliou-se também o trecho compreendido entre os pontos de coesão e fluidez. Devido à elevada taxa de adição do líquido (128g/s) considerada no estudo do parâmetro – tempo de mistura – após atingir o torque máximo, os níveis de torque decrescem linearmente até o ponto de fluidez, portanto considerou-se mais conveniente avaliar o trecho completo da curva após atingir o torque máximo.

Figura 3.14 – Curvas de mistura torque vs. tempo, divididas em trechos. a) 1º trecho REF297s, ajuste função linear; b) 2º trecho REF297s, ajuste função potência; c) 1º trecho DIS297s, ajuste função linear; d) 2º trecho DIS297s, ajuste função polinomial grau 4.

Na Figura 3.14 observa-se o ajuste feito ao conjunto de dados e as equações relacionadas. Comparando os dois sistemas REF e DIS no que diz respeito ao primeiro trecho da curva deduz-se que elas crescem linearmente até alcançar o torque máximo. Depois deste, o comportamento que a curva assume ajusta-se a uma função do tipo potência (REF) ou polinomial (DIS).

Seguindo a análise dos dados de tempo de mistura, a Figura 3.15 apresenta as curvas separadas por tempo de mistura analisado, para os dois sistemas (REF e DIS). Com essa disposição dos dados é possível identificar com maior nitidez o efeito que o aditivo dispersante proporciona na mistura. Agindo como um facilitador devido à sua propriedade eletroestérica, a presença do dispersante reduz os níveis de torque máximo e conduzem a estabilização da curva em níveis menores de torque.

Figura 3.15 – Curvas de mistura torque vs. tempo para os sistemas sem dispersante – REF e com dispersante – DIS, nos tempos de mistura avaliados. a) 17s; b) 47s; c) 87s; d) 297s.

Nas curvas apresentadas na (Figura 3.15a) o material é misturado por 17 s. Nota-se que a mistura foi interrompida no momento em que atingia o torque máximo ou até um pouco antes disso como mostra a curva REF, um forte indicativo que foram formados aglomerados, mas que o tempo de mistura não foi suficiente para destruí-los. Assim como, não foi suficiente para que o aditivo pudesse agir completamente.

À medida que o tempo de mistura aumenta tem-se uma diminuição dos níveis de torque após atingir seu máximo (Figuras 3.15b, c, d) indicando uma menor resistência ao fluxo, ou seja, os aglomerados formados inicialmente estão sendo destruídos pela ação cisalhante da mistura. A partir de 87s (Figura 3.15c) observa-se que o sistema entra no que pode ser chamado regime de fluidez estabilizando o torque a níveis constantes.

Quando o material é submetido a um tempo de mistura razoavelmente longo (297s) é possível observar a tendência à estabilização uma vez que as curvas (Figura 3.15d) alcançam níveis de torque constantes, indicando que o sistema encontra-se estável e fluido, principalmente quando o dispersante está presente.

A ação do aditivo dispersante que é percebida nas curvas DIS (Figura 3.15) indica que menores níveis de torque estão associados a uma melhor dispersão das partículas. O aditivo provoca a dispersão das partículas aglomeradas que são

predominantes na pasta e esse efeito aumenta a fluidez do sistema (COLLEPARDI, 1998). Desta maneira, o sistema adequadamente disperso oferece menor resistência ao cisalhamento, reduzindo o torque necessário para misturá-lo em uma determinada rotação (OLIVEIRA et al., 2003).

Após ser misturado, o material foi submetido a três ciclos de cisalhamento consecutivos cujas curvas estão apresentadas nas Figuras 3.16 e 3.17 para os sistemas REF e DIS, respectivamente. Essa metodologia é uma maneira de se avaliar o quanto a mistura foi eficiente além de inferir sobre o seu comportamento reológico.

Conforme é visualizado nas Figuras 3.16 e 3.17, tempos curtos de mistura (17s e 47s) não alcançam um estágio adequado de homogeneização do sistema no final da mistura implicando em áreas de histerese mais acentuadas principalmente no primeiro ciclo. À medida que se aumenta o tempo de mistura (87s e 297s) mais homogêneo e estável torna-se o sistema, reduzindo a área de histerese dos ciclos de cisalhamento.

Com esses resultados pode-se inferir sobre diferentes comportamentos que um sistema pode apresentar após a mistura. Nesta etapa em que decisões são tomadas para alcançar um estado de fluidez condizente aos requisitos de aplicação e manuseio, atenta-se para o fato que às vezes apenas um tempo de mistura maior já seria o suficiente para obter um sistema fluido e disperso.

Figura 3.16 – Curvas de Mistura e Ciclos de cisalhamento nos distintos tempos de mistura analisados para o sistema de referência – REF. a) Curva de Mistura REF 17 s; b) Ciclos de Cisalhamento após a mistura 17s; c) Curva de Mistura REF 47s; d) Ciclos de Cisalhamento após a mistura REF 47s; e) Curva de Mistura REF 87s; f) Ciclos de Cisalhamento após a mistura REF 87s; g) Curva de Mistura REF 297s; h) Ciclos de Cisalhamento após a mistura REF 297s.

Quando o aditivo, nesse caso o policarboxilato de sódio, é incluído no sistema (Figura 3.17) o que se observa é uma redução dos níveis de torque. O uso do dispersante facilita a mistura reduzindo esses níveis, porém é necessário que o material seja misturado por um tempo suficientemente acessível para que a ação do aditivo seja percebida, o que não ocorre em 17s de mistura.

Figura 3.17 – Curvas de Mistura e Ciclos de cisalhamento nos distintos tempos de mistura analisados para o sistema com dispersante – DIS. a) Curva de Mistura DIS 17 s; b) Ciclos de Cisalhamento após a mistura DIS 17s; c) Curva de Mistura DIS 47s; d) Ciclos de Cisalhamento após a mistura DIS 47s; e) Curva de Mistura DIS 87s; f) Ciclos de Cisalhamento após a mistura DIS 87s; g) Curva de Mistura DIS 297s; h) Ciclos de Cisalhamento após a mistura DIS 297s.

Para concluir esta análise do tempo de mistura, na Figura 3.18 pode-se comparar a disposição dos ciclos de cisalhamento para os dois sistemas REF e DIS.

Figura 3.18 – Ciclos de cisalhamento. a) REF 17 s; b) DIS 17s; c) REF 47s; d) DIS 47s; e) REF 87s; f) DIS 87s; g) REF 297s; h) DIS 297s.

Analisando os ciclos para os dois sistemas (REF e DIS) lado a lado nas curvas da Figura 3.18, podem-se fazer as seguintes constatações. O sistema DIS apresenta níveis de torque mais baixos que o sistema REF. O ciclo1 é responsável pelas maiores variações entre aceleração e desaceleração (área de histerese). A histerese está relacionada com a estrutura interna do material. Áreas de histerese grande indicam que o processo de mistura não obteve a energia requerida para a quebra de todos os aglomerados, então a quebra destes deve acontecer nos ciclos de cisalhamento realizados posteriormente. Quando a área de histerese é pequena e os ciclos não se diferenciam entre si, isso sinaliza que a mistura foi eficiente e os aglomerados foram destruídos já no ciclo inicial (FERNÁNDEZ-ALTABLE;

CASANOVA, 2006; PILEGGI et al., 2001). E por fim, à medida que se aumenta o tempo de mistura mais estável reologicamente se comporta o sistema. Isso é verificado já a partir de 87s de mistura.

3.3.1.2 Energia Estimada no Processo de Mistura

A energia dissipada durante o processo de mistura pode ser estimada através da área abaixo da curva torque vs. tempo (Figura 3.10). Os resultados obtidos com a integral dessas curvas torque vs. tempo estão dispostos na Figura 3.19. Consideram-se também outras formas de dissipação de energia durante o processo de mistura, na forma de calor e atrito, por exemplo, mas que serão desprezadas neste estudo.

Figura 3.19 – Energia gasta no processo de mistura dos sistemas REF e DIS em cada tempo de mistura avaliado.

Como pode ser visto na Figura 3.19, a energia de mistura segue aumentando conforme o tempo de mistura aumenta. Isso é bem justificável uma vez que, quanto maior o tempo de mistura, maior a área abaixo da curva torque vs. tempo. Com a introdução do aditivo dispersante a energia de mistura é reduzida, exceto em 17s de mistura, cujo valor foi um pouco maior, porém não muito expressivo comparando com o sistema REF. Isso pode indicar que o aditivo necessita de um tempo maior para iniciar sua atuação. Quando o sistema é submetido aos ciclos de cisalhamento (Figura 3.20) a esforço adicional fornecido por esses, reduz os valores de área de histerese nos três ciclos para o sistema DIS, até mesmo em 17s de mistura.

Outro ponto relevante é que tanto a energia envolvida na mistura como a área de histerese dos ciclos no sistema DIS é menor que a outra REF, (Figuras 3.19 e 3.20). Isso pode ser associado ao fato do policarboxilato de sódio promover a molhagem das partículas e possibilitar a homogeneização da suspensão, e por conferir forças repulsivas entre as partículas, reduzindo ou eliminando a adesão entre elas, o que provoca níveis de torque mais baixos como resposta (OLIVEIRA et al., 2003; FLATT, 2004).

Figura 3.20 – Áreas de Histerese dos ciclos de cisalhamento dos sistemas a) REF e b) DIS, para cada tempo de mistura avaliado.

Os resultados dispostos na Figura 3.20 sugerem que a dispersão continua ocorrendo durante os ciclos principalmente para 17s de mistura e, conforme fora mencionado anteriormente, o primeiro ciclo de cisalhamento reflete o estado final da mistura. Já nos ciclos de cisalhamento subsequentes (ciclo 2 e ciclo 3) variações são pouco percebidas, entre eles, indicando que o sistema tende a atingir o nível de estabilidade. Outra tendência verificada sugere que em tempos de mistura maiores as variações entre os ciclos são minimizadas.

Pela análise conjunta da energia dissipada durante a mistura e da área de histerese dos ciclos de cisalhamento (Figuras 3.19 e 3.20) pode-se dizer que, quanto mais eficiente é o processo de mistura, maior a homogeneização e a dispersão (menor o tamanho das unidades móveis, partículas ou aglomerados) do sistema, assim, durante os ciclos o material apresenta uma menor resistência ao cisalhamento imposto e um comportamento mais fluido.

Uma consideração ainda a ser feita neste aspecto de quantificação de energia dissipada no processo de mistura é correlacionar a área de histerese com a energia

acumulada na mistura e nos ciclos de cisalhamento. Na Figura 3.21 estão ilustrados os gráficos que relacionam estas duas grandezas.

No gráfico (Figura 3.21a), a área de histerese das composições segue diminuindo com a sequência dos ciclos. No primeiro ciclo de cisalhamento a diferença é bem acentuada sendo quanto menor o tempo de mistura maior esta área. Ênfase é dada a mistura de 297s, cujas áreas de histerese dos ciclos quase não variam principalmente nos dois últimos, ou seja, os ciclos mostraram que um tempo de mistura maior contribui para a homogeneidade do sistema.

Figura 3.21 - Curvas que relacionam a área de histerese com a energia acumulada no início do ciclo de cisalhamento. a) REF; b) DIS. O 1º ponto da curva corresponde ao valor da energia dissipada na mistura com a área de histerese do ciclo 1. O 2º ponto refere-se à energia dissipada na mistura + a energia envolvida no ciclo 1 pela área de histerese do ciclo 2 e, por fim o 3º ponto da curva corresponde a soma dos demais pontos pela área de histerese do ciclo 3.

Na Figura 3.21b, por sua vez, essa tendência é perceptível nos dois primeiros tempos (17s e 47s) de mistura avaliados. Em 87s de mistura observa-se uma maior linearidade entre as áreas de histerese dos ciclos de cisalhamento que as observadas em todas as outras. E, para 297s de mistura a área de histerese dos

ciclos de cisalhamento teve um leve crescimento do primeiro até o último (Figura 3.21b). Esta diferença é tão sutil que quase passa despercebida na (Figura 3.18h). Sugerindo que após o processo de mistura os ciclos de cisalhamento praticamente não sofreram mudanças indicando que o sistema já devia ter atingido um nível de estabilidade desde o fim da mistura.

Esse aumento da área de histerese verificado no sistema DIS 297s (Figura 3.17 b), sugere que o sistema, após o processo de mistura, apresentava-se suficientemente homogeneizado e estável e provavelmente outras formas de interação do material com o equipamento interferiram no sistema quando este foi submetido aos ciclos elevando, pois o nível de cisalhamento.

Por fim, pela análise da Figura 3.21 pode-se dizer que os sistemas tendem a se estabilizar com o aumento do tempo de mistura atingindo áreas de histerese cada vez mais baixas, e que o sistema com dispersante tende a se estabilizar com um nível de energia bem mais baixo que o outro sistema sem dispersante.

3.3.1.3 Propriedades Mecânicas – Tempo de Mistura

Como indicado na descrição dos procedimentos o teor de ar incorporado também fora avaliado após a mistura e antes da moldagem dos corpos de prova. Os valores obtidos em média para os sistemas REF e DIS foram 4,0% e 6,2%, respectivamente.

Analisando os dados dispostos na (Figura 3.22a), observa-se que a resistência mecânica aumenta com o tempo de mistura e que o sistema REF indica maiores valores de resistência que o sistema DIS nas duas idades avaliadas (9 e 28 dias). Isso sugere que a presença do aditivo além de ter incorporado mais ar no sistema provocou um retardo na hidratação e como o teor de água foi mantido constante para os dois sistemas ocorreu essa redução na resistência à tração por compressão diametral.

Outra constatação é que aos 28 dias a influência do tempo de mistura não demonstra ser uma variável muito expressiva, estando os valores bem próximos. As diferenças estão mais visíveis aos 09 dias de idade. Isso pode estar associado ao fato que tempos de mistura curtos não favorecem uma boa homogeneização do sistema e aglomerados de partículas secas que não foram suficientemente cobertas pelo líquido podem estar presentes. Esses aglomerados tendem a se hidratar mais

tardamente o que justificaria aos 28 dias as resistências estarem mais equiparadas e estarem maiores que aos 09 dias de idade.

Figura 3.22 – Resultados no Estado Endurecido apresentados com os valores médios das 8 espécies de corpos de prova, para cada tempo de mistura avaliado. a) Resistência à tração por compressão diametral para os sistemas REF e DIS; b) Módulo de elasticidade dinâmico em GPa.

O tempo de mistura maior (297s) não implicou em resistência mecânica mais elevada ao comparar com os resultados em 87s de mistura, exceto para o sistema REF28. Esse comportamento está de acordo com o verificado no estado fresco uma vez que a partir de 87s de mistura já se observava uma estabilização dos níveis de torque na curva de mistura indicando uma dispersão mais favorável dos materiais.

Os dados de módulo de elasticidade dinâmico (Figura 3.22b) seguem a mesma tendência do comportamento verificado na resistência mecânica (Figura 3.22a), estando, pois, correlacionados. Assim, a estrutura interna e disposição dos poros nos corpos de prova em cada tempo de mistura estudado justificam as

variações na medida da velocidade da onda que atravessa o comprimento do corpo de prova de uma extremidade a outra resultando nos valores de módulo de elasticidade obtidos.

No que diz respeito aos resultados de porosidade (Figura 3.23), as condições que propiciaram maior resistência mecânica (REF) resultaram em menor porosidade total, conforme o esperado. Da mesma forma, o sistema com dispersante – DIS, que apresentou maior teor de ar incorporado após a mistura, foi responsável por maior porosidade principalmente para os tempos de mistura (87s e 297s).

Figura 3.23 – Porosidade total avaliada pelo ensaio de Arquimedes aos 9 e 28 dias para os sistemas REF e DIS.

Na Figura 3.23 constata-se que sistemas bem homogeneizados e dispersos reduzem a porosidade do material no estado endurecido, além de apresentarem maior resistência mecânica. Nesse caso o aditivo presente nos sistemas DIS resultou em teor de ar incorporado mais elevado que gerou um pouco mais de porosidade, uma vez que o teor de água fora mantido constante em ambos os sistemas REF e DIS.

Análise Estatística – Tempo de Mistura

A análise de variância – ANOVA foi aplicada no tratamento estatístico dos dados no estado endurecido. Utilizou-se o programa de análise estatística MINITAB versão 16.0. Os resultados provindos da análise estatística estão apresentados no APÊNDICE B.

Os fatores avaliados foram: o tipo de sistema (REF e DIS), o tempo de mistura (17s; 47s, 87s e 297s). A análise confirmou o que já havia sido discutido anteriormente, que o tempo de mistura é um parâmetro que influencia nas propriedades do estado endurecido. E, a interação sistema (REF, DIS) e tempo de mistura também é significativa.

Na resistência à tração por compressão diametral o tempo é significativo aos 09 dias de idades. Aos 28 dias não exerce influência significativa, apenas o tipo de sistema (REF, DIS) que influenciou significativamente aos 28 dias. Na análise da porosidade os resultados estatísticos indicaram a influência significativa do tempo de mistura, do sistema e da interação entre eles nas idades avaliadas.

3.3.2 Taxa de Adição de Água

3.3.2.1 *Curvas de Mistura e Ciclos de Cisalhamento*

Na Figura 3.24, estão representados os gráficos das curvas de mistura sem dispersante (REF) e com dispersante (DIS), nas respectivas taxas de adição de água analisadas. O líquido é introduzido no tempo ($t=0s$) e o término de adição será diferente em cada taxa, estando os mesmos indicados nas curvas.

Figura 3.24 – Curvas de mistura para diferentes taxas de adição de água. O líquido foi introduzido no instante $t=0s$, e os pontos indicados em amarelo no gráfico indicam o término da introdução do líquido. a) Sistema REF; b) Sistema DIS.

Conforme discutido no capítulo anterior, no momento em que o líquido é adicionado os níveis de torque aumentam em função do aumento das forças capilares, até que no ponto de virada essas forças diminuem significativamente e os níveis de torque decrescem (PILEGGI, 2001; CAZACLIU; ROQUET, 2009). O

conceito de ponto de virada é atribuído ao momento em que o sistema torna-se fluido, e é definido quando a água é suficiente para recobrir a superfície das partículas, preencher os vazios entre elas e por fim afastá-las (Figura 2.8) (PILEGGI, 2001).

Nas curvas indicadas na Figura 3.24, a taxa de adição do líquido propicia diferentes comportamentos no início da curva de mistura, que estariam associados à cinética de formação dos aglomerados.

Em taxas mais baixas de adição de água (7,7 g/s e 16,4 g/s), nota-se um retardo no crescimento dos níveis de torque uma vez que a distribuição do líquido no sistema é mais lenta.

Quando as pontes líquidas são formadas o torque aumenta consideravelmente atingindo um nível de torque máximo com intensas flutuações e permanece nesta condição por certo tempo, pois ocorre uma competição entre as forças de formação dos aglomerados e as forças de quebra deles (TALU et al., 2001; GOLDSZAL; BOUSQUET, 2001).

Assim que a porosidade dos aglomerados é inteiramente preenchida pelo líquido o torque começa a variar e consequentemente diminuir seus níveis (GOLDSZAL; BOUSQUET, 2001; CAZACLIU; LEGRAND, 2008). Os sistemas levam um tempo maior para estabilizarem o torque quando o líquido é adicionado em taxas mais baixas (7,7g/s e 16,4 g/s), porque o tempo de adição do líquido é maior.

Analisando a primeira derivada da curva de mistura suavizada é possível correlacionar o estado de aglomeração do sistema durante o processo de mistura aos picos verificados no sinal da primeira derivada. Na figura 3.25 estão indicados os resultados para as taxas de adição de água verificadas.

Figura 3.25 – Curvas de mistura suavizadas e da primeira derivada nas diferentes taxas de adição. O líquido foi introduzido no instante $t=0$ s, e seu término está indicado em cada curva. O ponto de coesão corresponde ao torque máximo e o ponto de fluidez é atribuído quando o sinal da primeira derivada tende a zero. a) Sistema REF 7,7g/s; b) DIS 7,7g/s; c) REF 16,4g/s; d) DIS 16,4g/s; e) REF 7,7g/s; f) DIS 7,7g/s; g) REF 16,4g/s; h) DIS 16,4g/s.

Quando o líquido é adicionado lentamente no sistema REF, é possível que os aglomerados formados sejam mais resistentes, o que corresponderia às oscilações observadas no sinal da derivada, até atingir o ponto de coesão da mistura. A partir deste, tem-se a inversão no sinal da primeira derivada, dando início à etapa de destruição dos aglomerados efetivamente, uma vez que as flutuações também

podem estar atreladas a competição entre as forças de formação e quebra dos aglomerados. Após a introdução de todo o líquido, novos aglomerados ainda podem ser formados, porém a tendência é que eles sejam rapidamente desfeitos até alcançar o ponto de fluidez (Figura 3.25 a, c).

No sistema DIS (Figura 3.25 b, d) os eventos que ocorrem na mistura tendem a ser antecipados e os níveis de flutuação do sinal da primeira derivada são menores indicando que a presença do dispersante não impede que os aglomerados sejam formados, contudo favorece a quebra deles diminuindo os esforços na mistura.

O aumento da taxa de fluxo (45,7 g/s e 128 g/s) eleva os níveis de torque rapidamente tanto nas amostras REF quanto DIS. Isso pode estar associado à formação e ao rápido crescimento dos aglomerados favorecidos pelas elevadas taxas de adição de água, que aumentam o estado de saturação. O efeito do aumento na saturação do líquido é a redução do trabalho requerido para separar as partículas (KRISTENSEN et al., 1985). Assim, ao atingir o torque máximo o esforço pra mistura é diminuído indicando que as forças de quebra dos aglomerados superam as forças de formação deles. Assim os sistemas cujo líquido fora adicionado em alta taxa (45,7g/s e 128g/s) alcançaram um nível de torque estável bem antes que aqueles cuja taxa de adição de água foi mais baixa, uma vez que todo o líquido foi adicionado em tempos bem mais curtos. Isso foi confirmado pela análise das curvas de primeira derivada (Figura 3.25).

Um segundo pico na curva de mistura REF é observado nas taxas (7,7 g/s, 16,4g/s e 45,7g/s) após o término da adição da água, sugerindo que os aglomerados continuam sendo formados mesmo após a adição do líquido que ainda não foi totalmente distribuído no sistema. O crescimento dos aglomerados ocorre enquanto o material colide durante a mistura, e esse crescimento pode começar assim que o líquido é adicionado no material e pode continuar após sua adição (IVESON et al., 2001).

Ao comparar as curvas entre si (REF e DIS), pode-se inferir que no início da curva de mistura os níveis de torque aumentam com o aumento da saturação do material tanto no sistema de referência quanto naquele com dispersante. No entanto, ao atingir o torque máximo, é possível observar o efeito do aditivo dispersante no sistema que reduz substancialmente os níveis de torque em um tempo bem inferior ao observado no sistema de referência. Outra observação a ser

feita é que os níveis de torque final são menores no sistema DIS que no REF, indicando um maior estado de dispersão das unidades móveis no sistema com o dispersante.

Partindo pra análise das curvas de mistura por trechos, na Figura 3.26 estão dispostas as equações correspondentes à tendência que os pontos descrevem em cada segmento, para o sistema REF.

Figura 3.26 – Curvas de mistura torque vs. tempo, separadas por trechos. a), b) REF 7,7 g/s; c), d) REF 16,4 g/s; e), f) REF 45,7 g/s; g), h) REF 128 g/s.

Da Figura 3.26, observa-se que o primeiro trecho da curva comporta-se linearmente para as taxas (45,7 g/s e 128 g/s) e nas taxas baixas (7,7 g/s e 16,4 g/s) o ajuste é função polinomial grau 2. Enquanto que, o segundo trecho pode ser ajustado por uma função do tipo potência, exceto pra a taxa 7,7 g/s (Figura 3.26 b) que a tendência dos pontos descrevem uma função polinomial grau 3.

No sistema DIS, o primeiro trecho de cada curva descreve a tendência verificada em REF. No segundo trecho das curvas o ajuste é uma função polinomial de grau 4, em todas as taxas de adição de água avaliadas.

Após a mistura o material foi submetido aos ciclos de cisalhamento no mesmo equipamento. Foram realizados três ciclos de cisalhamento sucessivos (Figura 3.27) a fim de avaliar a eficiência do processo de mistura e também o comportamento reológico do material.

Figura 3.27 – Ciclos de Cisalhamento realizados após a mistura. a), b), Ciclos de cisalhamento 7,7 g/s mistura referência- REF e com dispersante - DIS; c), d) Ciclos de cisalhamento 16,40 g/s – REF, DIS; e), f) Ciclos de cisalhamento 45,70 g/s – REF, DIS; g), h) Ciclos de cisalhamento 128 g/s – REF, DIS.

Na Figura 3.27, a primeira constatação feita é que as curvas DIS, apresentam níveis de torque inferiores às curvas REF, e são pequenas as variações entre os seus ciclos, e a histerese comparada entre eles é menor indicando um sistema mais estável.

A oscilação verificada nas baixas rotações nos dois sistemas (REF e DIS) pode estar associada à distribuição do material no recipiente e até mesmo ao sinal obtido pelo equipamento durante o ensaio.

Nas curvas REF (Figura 3.27 a, c, e, g) os ciclos ficaram situados na faixa de torque (0,5 - 1,0 N.m) apresentando tensão de escoamento maior, assim como as áreas de histerese entre seus ciclos foram mais pronunciadas que aquelas do sistema DIS. Nas curvas DIS (Figura 3.27 b, d, f, h), o material exibe níveis de torque inferiores e de tensão de escoamento bem menor que o atingido no sistema REF. Sugerindo assim que o perfil reológico do sistema foi modificado pela presença do dispersante, demonstrando uma tensão de escoamento e níveis de torque inferiores indicando que o material encontra-se mais fluido.

Por fim, do ponto de vista do comportamento reológico, os resultados dos ciclos de cisalhamento Figura 3.27, sugerem que não há diferença expressiva entre as diferentes taxas de adição de água após o material ser misturado no tempo igual a 297s.

3.3.2.2 Energia Estimada no Processo de Mistura

A energia dissipada durante o processo de mistura é estimada através do cálculo da área abaixo da curva torque vs. tempo (Figura 3.24). Como pode ser visto na Figura 3.28, no sistema REF os níveis de energia estimados estiveram muito próximos. Entre as taxas de adição (7,7 g/s e 45,7 g/s) nota-se certo declínio na energia que foi dissipada, já entre as taxas (45,7 g/s e 128 g/s) praticamente não houve diferença para o sistema de referência – REF.

Figura 3.28 – Energia dissipada no processo de mistura dos sistemas REF e DIS, para as diferentes taxas de adição do líquido avaliadas. Tempo de mistura igual 297s.

No sistema DIS (Figura 3.28) os níveis de energia são menores que os indicados no sistema REF e tendem a diminuir entre as taxas (7,7 g/s e 45,7 g/s). É

verificado, contudo que a taxa 128g/s provocou um ligeiro aumento, com relação à taxa de 45,7g/s, uma vez que a curva estabilizou em um nível de torque mais elevado (Figura 3.24).

O que se percebe é que a taxa de introdução do líquido exerce maior influência nos instantes iniciais da mistura modificando o comportamento da curva. Como o tempo de mistura foi fixo (297s) para todas as taxas de adição, após o término da adição do líquido as curvas se estabilizaram praticamente no mesmo nível de torque, independente da forma com que o líquido fora introduzido, conforme os resultados da Figura 3.24. O que justificaria os valores, de energia dissipada na mistura, estarem próximos, praticamente lineares no sistema REF e no sistema DIS apresentarem esta leve flutuação, sem uma tendência bem estabelecida.

Na Figura 3.29, estão dispostas as áreas de histerese obtidas para cada ciclo de cisalhamento. Nessa análise deve-se considerar que os ciclos de cisalhamento foram obtidos após o sistema ter sido misturado por 297s.

Figura 3.29 – Área de histerese dos ciclos de cisalhamento realizados após a mistura dos sistemas a) REF e b) DIS, para as diferentes taxas de adição do líquido avaliadas.

A partir do disposto na Figura 3.29, infere-se que nestas condições de mistura as áreas de histerese obtidas em cada ciclo não seguem uma tendência bem definida de valores decrescentes. No geral a histerese verificada nos sistemas REF é maior que a do sistema DIS.

3.3.2.3 Propriedades Mecânicas – Taxa de Adição de Água.

No estudo das propriedades mecânicas, foram avaliados dados no estado endurecido aos 09 e 28 dias de idade sendo utilizadas 08 espécies de corpos de prova para cada condição estudada. Dois comportamentos distintos são observados.

No sistema REF, as diferenças de resistência são bem visíveis entre as idades avaliadas. No sistema DIS, não houve diferenças significativas entre as idades exceto para a taxa de 16,4 g/s (Figura 3.30).

Figura 3.30 – Resultados no Estado Endurecido aos 9 e 28 dias apresentados com os valores médios das 08 espécies de corpos de prova, para cada taxa de adição do líquido considerada. a) Resistência à tração por compressão diametral para os sistemas REF e DIS; b) Módulo de elasticidade dinâmico em GPa.

Aos 28 dias para o sistema REF observa-se um aumento da resistência com o aumento da taxa de adição do líquido. Entre as taxas 45,7 g/s e 128 g/s praticamente não há diferença de resistência e os valores de módulo de elasticidade seguem esta tendência. O sistema DIS oferece menor resistência à tração por compressão diametral em todas as taxas de adição de água avaliadas isso provavelmente deve está relacionado ao fato que o aditivo dispersante possibilitou

uma maior incorporação de ar durante a mistura, conforme mencionado anteriormente.

E, os sistemas mais resistentes como tal apresentaram uma menor porosidade (Figura 3.31). Numa análise geral a menor taxa de adição de água (7,7 g/s) demonstrou ser a condição mais crítica a ser adotada, uma vez que esta propiciou menor resistência no estado endurecido e maior porosidade entre as condições avaliadas.

Figura 3.31 – Porosidade total avaliada pelo ensaio de Arquimedes aos 09 e 28 dias para os sistemas REF e DIS.

Análise Estatística – Taxa de Adição do Líquido

A análise de variância foi realizada para avaliar a influência da taxa de adição do líquido nas propriedades do estado endurecido. A Tabela B2, dispõe os resultados do tratamento estatístico desta etapa (APÊNDICE B).

No que se refere à resistência à tração por compressão diametral, a taxa de adição do líquido é significativa nas primeiras idades. Aos 28 dias a influência da taxa não é considerada significativa, todavia o sistema e a interação sistema/taxa tendem a influenciar nas propriedades mecânicas nessa idade.

3.3.3 Velocidade de Mistura

3.3.3.1 *Curvas de Mistura e Ciclos de Cisalhamento*

No aspecto velocidade, três situações foram investigadas: baixa (63,3 rpm), alta (253 rpm) e uma intermediária (126,5 rpm). Essa etapa tenta associar o crescimento e a formação dos aglomerados e a posterior quebra deles durante o processo de mistura mantendo constantes a forma de adição de água (128 g/s) e o tempo de mistura (300s aproximadamente).

De maneira a compatibilizar o número de rotações impelidas pelas pás do misturador, e fornecer ao material o mesmo nível de cisalhamento nas três velocidades, diferentes tempos de mistura foram avaliados, numa etapa posterior dos experimentos.

A Figura 3.32 mostra a relação entre o número de rotações na geometria e o tempo de mistura. Quando é estipulado fixo o tempo de mistura para as três velocidades o número de rotações impostas pela geometria de mistura é diferente e, quanto menor a velocidade menor o número de rotações (Figura 3,32a).

Figura 3.32 – Curvas que relacionam o número de rotações na geometria de mistura com o tempo, para as diferentes velocidades avaliadas. a) Tempo de mistura fixo em 297s, evidenciando que o número de rotações na geometria aumenta com a velocidade; b) Número fixo de rotações.

No momento em que se fixa o número de rotações na geometria de mistura, diferentes tempos são considerados (Figura 3.32b). A relação estabelecida mostra que quanto menor a velocidade, maior o tempo de mistura deve ser considerado para compatibilizar o número de rotações na geometria.

As curvas de mistura obtidas nestas diferentes condições são visualizadas na Figura 3.33. A velocidade (253 rpm) empregada pelo equipamento induz ao rápido crescimento dos níveis de torque da curva de mistura, imediatamente após a adição do líquido. Após atingir o pico máximo da curva, segue diminuindo os níveis de torque e, passa a adquirir comportamento semelhante ao observado na curva 126,5

rpm. Esse mesmo comportamento é verificado quando o tempo de mistura é reduzido à metade, mantendo a mesma velocidade de 253 rpm (Figura 3.33b).

Figura 3.33 – Curvas de Mistura para as três velocidades avaliadas (63,3 rpm; 126,5 rpm e 253 rpm. a) Curvas de mistura fixado o tempo em 297s; b) Curvas de mistura variando o tempo. Velocidade de 63,3 rpm mistura por 600s e a velocidade de 253 rpm mistura por 150s. A curva em vermelho refere-se à velocidade de 126,5 rpm em que o tempo de mistura é igual a 297s.

A curva 63,3 rpm (Figura 3.33) é a mais peculiar das três, uma vez que o líquido é espalhado mais lentamente durante a mistura os aglomerados formados tendem a ser mais resistentes o que justificaria uma maior permanência em níveis de torque mais altos.

Essa maior resistência dos aglomerados deve conduzir a um processo de quebra mais tardio e a estabilização do sistema tem início a partir de 200s de mistura enquanto que para as outras duas velocidades mais altas (126,5 rpm e 253 rpm) a estabilização a níveis de torque constantes têm início já em 100s de mistura.

A primeira derivada da curva de mistura foi calculada, e está indicada na Figura 3.34. São identificados os pontos de coesão (torque máximo atingido na mistura) e fluidez (quando a derivada se aproxima de zero).

Figura 3.34 – Curvas de mistura suavizadas e primeira derivada, para as três velocidades avaliadas (63,3 rpm; 126,5 rpm e 253 rpm). Os pontos de fluidez estão indicados e o ponto

de coesão corresponde ao torque máximo atingido.

Da Figura 3.34 pode-se deduzir que, em baixa velocidade, a estrutura coesa e aglomerada, formada com a introdução do líquido, permanece até aproximadamente os primeiros 50s de mistura. Entre os pontos de máxima coesão e fluidez, intensas flutuações são verificadas no sinal da primeira derivada, indicando que a estrutura coesa inicialmente formada passa a ser destruída aos poucos devido à baixa velocidade de mistura imposta.

Com o aumento da velocidade os materiais são misturados mais facilmente, talvez porque os aglomerados que são formados tendem a ser destruídos rapidamente. O número de colisões é maior. Na velocidade de 126,5 rpm, é possível identificar os picos de molhagem antes do ponto de coesão máxima, enquanto que, para a velocidade de 253 rpm, o sistema atinge este ponto de máximo logo que toda a água é introduzida.

Outra questão a ser considerada remete à taxa de aquisição de dados (uma aquisição a cada segundo) e, que pode ter influenciado no comportamento inicial das curvas de mistura. Assim, na velocidade 63,3 rpm, tem-se 1,06 rotações por segundo, ou seja, cada ponto de dado corresponde a aproximadamente uma rotação da geometria, o que justificaria as intensas flutuações na curva de mistura. Na velocidade 253 rpm, tem-se 4,22 rotações por segundo na geometria, indicando que a cada um segundo de aquisição, o material foi cisalhado, pelo menos, quatro vezes pelo movimento da geometria, reduzindo os níveis de flutuação e atingindo o torque máximo em tempos mais curtos.

Ao avaliar as curvas por segmentos essas diferenças são percebidas com maior detalhe. A Figura 3.35, mostra a segmentação das curvas em dois trechos, o primeiro que considera os pontos até a curva atingir o torque máximo e, o segundo trecho que inicia a partir do torque máximo até o torque final.

O primeiro trecho da curva (Figura 3.35 c, e) é descrito por uma função linear, enquanto que, o segundo trecho (Figura 3.35 d, f) os pontos são ajustados por uma função potência, nas velocidades 126,5rpm e 253 rpm. Na velocidade 63,3 rpm, os trechos são ajustados por funções polinomiais, de grau 2 para o primeiro trecho e, grau 4 no segundo trecho.

Figura 3.35 – Curvas de mistura separadas em trechos com o intuito de avaliar a tendência que os pontos estabelecem. a), c), e) Ajustes do primeiro trecho para as velocidades 63,3 rpm; 126,5 rpm e 253 rpm, respectivamente. b), d), f) Ajustes propostos ao segundo trecho.

Na Figura 3.35b, percebe-se as intensas flutuações na curva após atingir o torque máximo, o que deduz a maior dificuldade na quebra dos aglomerados ou que essa quebra acontece mais lentamente e, em diferentes estágios ao longo do tempo, o que justifica o ajuste polinomial.

A eficiência do processo de mistura é, portanto subordinada as condições de processo tal como a velocidade de mistura. Equipamentos que podem fornecer mais energia de cisalhamento ao sistema tendem a homogeneizar os materiais mais rapidamente que aqueles que operam em baixa velocidade.

Do ponto de vista do número de revoluções que a geometria de mistura aplica no material para cada velocidade avaliada, convém salientar que, baixas velocidades, requerem maior tempo de mistura para homogeneizar os sistemas.

Analisando os ciclos de cisalhamento realizados após a mistura (Figura 3.36) verifica-se que nada mais são que o reflexo do ocorrido na mistura. Ambos ficaram situados no mesmo intervalo de torque entre (0,5 e 1,0 N.m). As maiores variações entre as curvas de aceleração e desaceleração foram verificadas quando os materiais foram misturados na velocidade de 63,3 rpm.

Figura 3.36 – Curvas de Mistura e ciclos de cisalhamento para as três velocidades de mistura estudadas, com o tempo de mistura fixo em 297s.

Na mistura a 253 rpm, os ciclos de cisalhamento praticamente não variaram entre eles indicando que o sistema fora suficientemente bem homogeneizado durante a mistura.

Analisando as velocidades para tempos de mistura diferentes (Figura 3.37) e, apresentando os resultados das curvas de mistura ao lado dos ciclos de cisalhamento, constata-se que após a mistura, os ciclos demonstraram pouca

variação entre eles estando os mesmos praticamente sobrepostos. Isso indica que os sistemas encontravam-se estáveis reologicamente após a etapa de mistura.

Na velocidade 63,3 rpm, quando um tempo de mistura maior foi considerado (Figura 3.37b), constatou-se que a curva de mistura atingiu nível de torque final menor e uma menor variação entre os ciclos de cisalhamento quando comparado com o cenário de 297s de mistura (Figura 3.36a).

Figura 3.37 – Curvas de Mistura e ciclos de cisalhamento para as três velocidades de mistura estudadas. a) Curva de mistura e ciclos, velocidade = 63,3 rpm e tempo de mistura = 600s; b) Curva de mistura e ciclos, velocidade = 126,5 rpm e tempo de mistura = 297s; c) Curvas de mistura e ciclos após mistura REF 253 rpm_ 150s.

3.3.3.2 Energia Estimada no Processo de Mistura

Na quantificação da energia dissipada no processo de mistura (Figura 3.38a) a condição de menor velocidade de mistura empregada resultou na maior energia

dissipada no processo. Nas velocidades (126,5 rpm e 253 rpm) a energia dissipada na mistura é praticamente a mesma, do ponto de vista área abaixo da curva, obtida pelo cálculo da integral.

Quanto à área de histerese dos ciclos de cisalhamento (Figura 3.38b), o primeiro ciclo geralmente é responsável por valores mais altos e os demais seguem diminuindo. Isso não foi exatamente o observado no estudo da velocidade. Em 253 rpm, houve uma inversão dos valores de histerese. Isso pode ser um indicativo que estando o sistema suficientemente homogeneizado e disperso após a mistura, a quebra estrutural durante os ciclos pode se tornar irrelevante.

Figura 3.38 – Energia dissipada durante o processo de mistura e área de histerese dos ciclos de cisalhamento – velocidade. Tempo de mistura total igual a 297s para todas as velocidades de mistura estudadas.

Os resultados dispostos na Figura 3.38 referem-se à condição em que o tempo de mistura é mantido constante (igual a 297s) nas três velocidades de mistura

estudadas. À medida que mudou o tempo de mistura (Figura 3.39a), aumentando (igual a 600s) para a velocidade mais baixa (63,3 rpm) e, diminuindo (igual a 150s) para a velocidade mais alta (253 rpm), percebeu-se que a energia dissipada na mistura fora maior quanto maior o tempo de mistura considerado. Conforme discutido anteriormente isso é justificado porque maior o tempo de mistura maior a área correspondente abaixo da curva torque vs. tempo.

Figura 3.39 – a) Energia dissipada durante o processo de mistura e, b) área de histerese dos ciclos de cisalhamento – velocidade. Considerando tempos de mistura distintos (velocidade 63,3 rpm mistura 600s e para a velocidade de 253 rpm mistura 150s).

Quanto aos ciclos de cisalhamento (Figura 3.39b) não foi observado diferença acentuada entre as histereses na condição (velocidade = 63,3 rpm; Tempo = 600s). Acredita-se, pois, que nessa velocidade mais lenta é necessário empregar um tempo maior na mistura para obter um sistema homogêneo e disperso. Na velocidade 253

rpm, (tempo = 150s), a quebra estrutural continuou durante os ciclos diminuindo a área de histerese na sequência deles.

3.3.3.3 Conceito de Viscosidade de Mistura

Com a avaliação de diferentes velocidades de mistura e a partir dos resultados obtidos até então, buscou-se analisar o conjunto de dados do ponto de vista da viscosidade.

O conceito de viscosidade introduzido nesta seção corresponde ao comportamento da mistura quando o sistema é submetido a diferentes velocidades. Dividindo-se o valor de torque da curva de mistura pela velocidade, obtêm-se então, a equivalência da viscosidade de mistura (Figura 3.40).

Figura 3.40 – Curvas que relacionam o torque/rpm pelo tempo de mistura 297s. Nessas condições, maiores velocidades promovem menor viscosidade na mistura.

As curvas dispostas na Figura 3.40 sugerem que quanto menor a velocidade imposta pelo equipamento, com maior viscosidade se comportará a mistura. Em baixas rotações, o sistema tem mais tempo para se reestruturar até o próximo ciclo. Ao ser misturado na velocidade 63,3 rpm, a geometria leva em torno de 3,6s para completar um ciclo em torno do eixo central. Em velocidades maiores (126,5 rpm e 253 rpm) esse tempo fica em torno de (1,7s e 0,8s respectivamente), deduzindo que o tempo para reestruturação é cerca de três vezes menor, reduzindo o esforço necessário à mistura.

Relacionando o torque/rpm (suavizado) com o número de rotações empregado pela geometria de mistura os pontos de coesão máxima (Figura 3.41) e de fluidez (Figura 3.42) são identificados.

Figura 3.41 – Curvas que relacionam o torque/rpm suavizado com o número de rotações impostos pela geometria de mistura. A linha de coesão é traçada a partir dos pontos de torque/rpm máximo em cada velocidade de mistura.

A Figura 3.41 mostra que os pontos de coesão nas curvas são atingidos em diferentes rotações empregadas pela geometria de mistura. Velocidades menores necessitam de mais ciclos da geometria para alcançar o ponto de máxima coesão, indicando nível de viscosidade equivalente mais acentuado. Os eventos de aglomeração provavelmente ocorrem mais lentamente em velocidades menores.

A linha de fluidez também foi avaliada, e os pontos correspondentes foram identificados quando a primeira derivada da curva tende a zero assintoticamente (Figura 3.42).

Figura 3.42 – Curvas que relacionam o torque/rpm suavizado com o número de rotações impostos pela geometria de mistura. A linha de fluidéz é traçada a partir dos pontos de torque/rpm correspondentes ao momento em que a primeira derivada da curva tende a zero.

Da Figura 3.42 pode-se inferir que em altas velocidades o material pode ser considerado como fluido em níveis menores de viscosidade equivalente que o verificado em velocidades mais baixas. Isso ocorre porque em velocidades mais altas os eventos de aglomeração e desaglomeração acontecem simultaneamente.

Assim, o líquido é introduzido e espalhado no sistema. As pontes líquidas surgem e aglomerados tendem a ser formados. O cisalhamento imposto para a destruição dos aglomerados e afastamento das partículas é reduzido quando a velocidade de mistura é baixa, pois o tempo de reestruturação do sistema é maior, indicando que os aglomerados podem formar novos clusters tornando o sistema mais viscoso.

Nesse aspecto de viscosidade de mistura outra análise considerada diz respeito à superfície de resposta que representa o comportamento do material extrapolado para diferentes velocidades impostas pelo equipamento.

A Figura 3.43a mostra a superfície obtida ao considerar o mesmo número de rotações impostas pela geometria de mistura nas diferentes velocidades. E, a Figura 3.43b apresenta a superfície de resposta considerando fixo o tempo de mistura em 297s nas velocidades de mistura avaliadas.

Observando a superfície obtida com a extrapolação dos dados para as velocidades estudadas é possível obter as curvas de viscosidade na projeção (x – rpm; z – Torque/rpm) para os diferentes pontos da curva de mistura projeção (y – Número de rotações; Z – torque/rpm). Constata-se ainda que a viscosidade de mistura seja menor com o aumento do número de rotações impelidas pela geometria (Figura 3.43).

Figura 3.43 – Superfície de resposta obtida ao considerar; a) o mesmo número de rotações impelidas pela geometria de mistura, nas diferentes velocidades. b) fixo o tempo de mistura em 297s. A superfície indica uma menor viscosidade com o aumento da velocidade (rpm).

Pode-se deduzir que a viscosidade tende a diminuir quanto maior for o número de rotações impostas pela geometria e quanto maior seja a velocidade. A mistura realizada em baixa velocidade exibe maior viscosidade. A homogeneização e dispersão dos constituintes não são tão eficientes em baixas velocidades quanto nas altas.

3.5 CONSIDERAÇÕES DO CAPÍTULO

Do estudo destes três parâmetros avaliados constatou-se que eles estão interligados e a metodologia utilizada (reometria de mistura seguida de ciclos de cisalhamento consecutivos) demonstrou ser uma valiosa ferramenta para o estudo do comportamento de mistura de sistemas cimentícios, sendo capaz de avaliar a eficiência do processo de mistura e sua associação com os comportamentos reológicos resultantes.

O comportamento reológico dos sistemas é significativamente influenciado pelo tempo de mistura e pela presença do dispersante. Em tempos curtos verificou-

se que a mistura não conseguiu romper totalmente os aglomerados formados imediatamente após a adição de água, resultando em materiais reologicamente instáveis e menos fluidos, principalmente durante a aplicação do primeiro ciclo. Nestes casos, os sistemas necessitaram da energia extra fornecida pelos ciclos de cisalhamento para homogeneização e quebra dos aglomerados ainda existentes após a etapa de mistura.

Por sua vez, um tempo de mistura maior contribuiu para uma dispersão e homogeneização do sistema adequada, produzindo uma argamassa estável e fluida. As curvas reológicas (ciclos) apresentam os menores torques iniciais (parâmetro relacionado à tensão de escoamento) e as menores inclinações (parâmetro relacionado à viscosidade) e praticamente não há variação entre os trechos de aceleração e desaceleração (baixa área de histerese) e nem entre os ciclos.

As diferentes taxas de adição de água modificaram o comportamento de mistura principalmente nos instantes iniciais. Quando a água foi adicionada em baixas taxas (7,7 g/s e 16,4 g/s) o processo de formação dos aglomerados foi mais lento o que influenciou em um maior retardo no aumento do torque, contudo o material atingiu os mais altos níveis de torque elevando o esforço da mistura.

Nas altas taxas de adição de água avaliadas (45,7 g/s e 128 g/s) o material entra no regime de fluidez em tempos mais curtos e a energia envolvida é menor, uma vez que os aglomerados formados possivelmente possuem uma rápida cinética de crescimento. Outra questão é que a rápida saturação do sistema ocorre quando o líquido é adicionado numa alta taxa, e o efeito de um aumento na saturação do líquido é a redução do trabalho requerido para separar as partículas. Isso evidencia o torque máximo ter atingido um nível mais baixo e ter diminuído em tempos mais curtos após esta etapa, nas maiores vazões.

Os ciclos de cisalhamento também indicaram que o sistema de referência (REF) apresenta níveis de torque mais elevados assim como a tensão de escoamento é maior enquanto que o sistema (DIS) comporta-se com níveis de torque mais baixos e reduzida tensão de escoamento, estando por sua vez mais fluido.

As diferentes velocidades estudadas fazem menção às características inerentes aos equipamentos de mistura associando as velocidades com distintas energias de mistura impostas por eles. Constatou-se que velocidades mais altas tendem a homogeneizar os sistemas mais rapidamente.

Na análise das curvas de mistura obtidas com a avaliação dos parâmetros, foi proposto o cálculo da primeira derivada da curva para identificar o ponto em que o material pode ser considerado como fluido. E, o conceito de viscosidade foi introduzido no estudo de diferentes velocidades.

No estado endurecido, as propriedades avaliadas indicaram que um processo de mistura adequado conduz a uma consolidação e desenvolvimento da microestrutura mais eficaz, reduzindo assim a porosidade interna e resultando num produto final com desempenho desejado às condições solicitadas.

4

ESTUDO DE PROCEDIMENTOS DE MISTURA EM LABORATÓRIO

4.1 INTRODUÇÃO

Com base na compreensão dos parâmetros que influenciam a mistura, o presente capítulo pretende analisar criticamente diferentes procedimentos de mistura e confrontá-los com o estabelecido pela norma NBR ABNT 13276/ 2005 – Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – preparo de mistura e determinação do índice de consistência.

A norma sugere que o material sólido seja colocado de modo contínuo sobre o líquido já disposto no recipiente de mistura no período de 30s antes de acionar o equipamento. Em seguida, os materiais são misturados por 60s, com interrupção após os primeiros 30s, para revolver o material das paredes e das pás, havendo indícios de falta de homogeneidade.

Esse indício de falta de homogeneidade pode está relacionado ao procedimento adotado assim como ao misturador que é empregado na condução do processo. Estudos anteriores observaram que diferenças no procedimento de mistura alteram o perfil reológico dos sistemas. Em concretos refratários, através da reometria rotacional, foi verificado que o método de adição da água influenciou no comportamento reológico e constatou-se que introduzir a água em duas etapas foi mais eficiente na homogeneização do sistema que em uma única etapa (PILEGGI *et al.*, 2001). Em argamassas, o efeito da adição fracionada do líquido no sistema foi avaliado via *squeeze-flow*, demonstrando que este procedimento foi mais eficaz que a adição direta, resultando em produtos mais fluidos com comportamento reológico mais reprodutível (ANTUNES; JOHN; PILEGGI, 2005; CARDOSO *et al.*, 2007).

Por meio das técnicas squeeze-flow e reometria rotacional (ciclos de cisalhamento), foi possível avaliar o quanto o processo de mistura foi suficientemente adequado de modo a produzir um material homogêneo e reologicamente estável ao término da mistura. Assim, as propriedades no estado endurecido também foram avaliadas para cada procedimento.

4.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL

4.2.1 Materiais

Os sistemas utilizados neste estudo foram classificados como (REF, A e B). O sistema de referência - REF é o mesmo caracterizado no *item 3.2.3* do capítulo anterior. Os sistemas A e B são argamassas industrializadas, (distribuição granulométrica acumulada Figura 4.1) e, fazem parte de um estudo adicional de verificação da sensibilidade da argamassa à mistura.

Figura 4.1 - Distribuição granulométrica acumulada dos sistemas A e B, demonstrando que, do ponto de vista da distribuição do tamanho das partículas os sistemas são semelhantes.

A relação água (deionizada)/materiais sólidos utilizada foi igual a 0,16 para o sistema REF e para os sistemas A e B esta relação foi de 0,148. Essa relação estipulada aos sistemas A e B foi baseada no teor de água sugerido pelo fabricante, por se tratar de argamassas industrializadas. Por fim, amostras de 2500 g dos sistemas descritos acima foram preparadas para a condução dos experimentos.

4.2.2 Experimental

4.2.2.1 Equipamento

Os materiais foram misturados na batedeira planetária de massas HOBART modelo N50, capacidade de 5 litros, comumente utilizada em laboratórios Figura 4.2. Com rotação em torno do eixo de 139 rpm e movimento de translação de 62 rpm aproximadamente, na velocidade baixa (velocidade 1).

Figura 4.2 – Misturador planetário de bancada HOBART. Indicando a geometria de mistura e a cuba. Foto: Mário Takeashi.

4.2.2.2 Procedimentos

Os procedimentos de Mistura propostos para melhor entender o comportamento de mistura em diferentes condições (sequência de colocação dos materiais, tempo de mistura e forma de adição de água) seguem descritos abaixo:

- a) **Norma:** Procedimento de referência segundo a norma (ABNT NBR 13276/2005). Consiste em pesar a massa de água de acordo com as indicações. Colocar a água no recipiente do misturador (argamassadeira de

bancada). Em seguida introduzir o material seco de modo contínuo, dentro de um período de 30s. Acionar o misturador na velocidade baixa, misturar por 30s e desligar o equipamento. Retirar a pá de mistura e revolver o material da superfície interna do recipiente e da pá, efetuar esta tarefa e recolocar a pá em um intervalo de 60s. Por fim, ligar o equipamento e misturar por mais 30s. Totalizando 60s de mistura.

- b) **N 30s:** Consiste em pesar a massa de água de acordo com as indicações. Colocar a água no recipiente do misturador. Em seguida introduzir o material seco de modo contínuo, dentro de um período de 30s. Acionar o misturador na velocidade baixa, misturar por 30s e desligar o equipamento.
- c) **F 50.50%:** Propõe-se a introdução do líquido em duas etapas. Primeiro o material seco é colocado no recipiente do misturador. Em seguida metade da quantidade de água é adicionada a argamassa numa vazão média de 7,7 g/s, com o misturador na velocidade baixa. Após 60s de mistura realiza-se uma pausa para revolver o material das paredes do recipiente e da pá e mistura por mais 60s, adicionando a outra metade restante de água. Nesse procedimento o tempo de mistura é igual a 120s.
- d) **F 25.75% 120s:** Consiste em introduzir todo o material seco no recipiente de mistura. Adicionar a massa de água inicial (25%) no material seco numa vazão média de 7,7 g/s (ou em até 15s) com misturador na velocidade baixa, misturando por 60s. Pausa para revolver o material das paredes do recipiente de mistura e da pá. Mistura por mais 60s adicionando o restante da água (75%) na mesma vazão média de 7,7 g/s (ou em até 35s). Tempo total de mistura igual a 120s.
- e) **F 25.75% 180s:** Procedimento de mistura semelhante ao descrito no item (d) exceto no que se refere ao tempo total de mistura que é maior. E, consiste em introduzir toda argamassa na cuba. Adicionar a massa de água inicial (25%) na argamassa numa vazão média de 7,7 g/s (ou em até 15s) com misturador na velocidade baixa, misturando por 60s. Pausa para revolver o material das paredes do recipiente de mistura e da pá. Mistura por mais 120s adicionando o restante da água (75%) na mesma vazão média de 7,7 g/s (ou em até 35s). Tempo total de mistura igual a 180s.

4.2.2.3 Estado Fresco

No estado fresco os sistemas foram caracterizados reologicamente via Squeeze-flow (réplica e tréplica) segundo a norma ABNT NBR 15839/2010, e por meio de reometria rotacional (através dos ciclos de cisalhamento), no reômetro do tipo planetário desenvolvido na POLI-USP (Figura 3.5). O teor de ar incorporado foi obtido imediatamente, após a mistura, seguindo o estabelecido na norma ABNT NBR 13278/2005.

Nos ensaios realizados no reômetro foram utilizadas amostras de 4000 g de material sólido e o líquido fora adicionado numa vazão média de 7,7 g/s mantendo o tempo de mistura igual a 120 s. Após a mistura foram realizados ciclos de cisalhamento no mesmo equipamento conforme disposto no plano experimental capítulo 3.

4.2.2.4 Estado Endurecido

Na avaliação das propriedades mecânicas, para o sistema REF foram realizados ensaios aos 28 dias de resistência à tração por compressão diametral (ABNT NBR 7222/1994) e módulo de elasticidade dinâmico (ABNT NBR 15630/2008), em corpos de prova cilíndricos. A moldagem e cura dos corpos de prova estão descritos no item *Métodos de Ensaio* do capítulo 3.

Essas mesmas propriedades foram avaliadas aos 07 dias, nos sistemas (REF, A e B) utilizando para tanto dois procedimentos de mistura escolhidos entre os propostos, e além das mesmas condições de moldagem e cura, a secagem também foi estabelecida conforme descrito no capítulo anterior.

Na Figura 4.3 pode-se visualizar o planejamento experimental desse estudo. Todos os procedimentos propostos foram testados para o sistema REF. No estado fresco o material foi submetido aos ensaios de squeeze-flow e reometria e, no estado endurecido foram avaliados: resistência mecânica e o módulo de elasticidade aos 28 dias. Observação é feita para a questão que os corpos de prova foram ensaiados úmidos, uma vez que não fora realizada secagem dos mesmos.

Figura 4.3 – Estratégia de execução dos experimentos no sistema REF.

Os resultados obtidos com essa primeira etapa de experimentos em que foram testados todos os procedimentos conduziram a uma segunda etapa em que os sistemas REF, A e B foram avaliados focando em dois procedimentos de mistura, o de referência (Norma) e o outro (F 25.75% 120s) em que o líquido é adicionado de forma fracionada. Os ensaios que foram realizados nessa etapa seguem dispostos sumarizados na Figura 4.4.

Figura 4.4 – Estratégia de execução dos experimentos para os sistemas REF, A e B.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 4.1 estão dispostos os valores obtidos de teor de ar para o sistema REF e, em seguida na Tabela 4.2 os valores dos sistemas A e B. Conforme os dados apresentados (Tabela 4.1) o teor de ar não variou muito entre os diferentes procedimentos no sistema de referência - REF.

Tabela 4.1 – Teor de ar incorporado obtido após a mistura, antes dos experimentos realizados no estado fresco e antes da moldagem, para o sistema REF.

Procedimentos	Teor de ar incorporado (%)	
	Estado Fresco	Moldagem
Norma	2,8	3,5
N 30s	3,5	4,0
F 50.50%	3,2	2,7
F 25.75%_120s	3,3	3,7
F 25.75%_180s	3,6	2,9

Observando os outros dois sistemas, é fato que o sistema A foi responsável pelo maior teor de ar incorporado (Tabela 4.2) e o procedimento de mistura F 25.75% colaborou nesse incremento nos sistemas (A e B).

Tabela 4.2 – Teor de ar incorporado após a mistura dos sistemas A e B.

Procedimentos	Teor de ar (%)	
	A	B
Norma	11,1	5,3
F 25.75%_120s	14,4	6,2

4.3.1 Squeeze-flow

Os ensaios de squeeze-flow foram realizados em dois momentos: aos 15 minutos e aos 60 minutos após a mistura. E, duas velocidades de compressão foram avaliadas 0,1 mm/s e 3,0 mm/s. Os resultados, para o sistema REF, obtidos com essa técnica podem ser observados nas Figuras 4.5 e 4.6.

Uma vez que foram realizadas réplica e tréplica dos referidos ensaios constatou-se que a técnica squeeze-flow não proporcionou uma repetibilidade

adequada dos resultados como era esperado. Possivelmente a realização de apenas três ensaios squeeze-flow para cada condição avaliada seja insuficiente para inferir sobre a repetibilidade do método.

O detalhamento da execução e configuração dos ensaios de squeeze-flow e a obtenção e tratamento dos dados pode ser encontrado no trabalho de Cardoso (2009). Aqui o enfoque dado é a percepção obtida pelo ensaio para identificar as minuciosas diferenças impostas pelos procedimentos de mistura estudados.

Figura 4.5 – Avaliação dos procedimentos de mistura via ensaio squeeze-flow sistema REF, realizado 15 minutos após a mistura. a) b) N30s 0,1 mm/s e 3,0 mm/s; c) d) Norma 0,1 mm/s e 3,0 mm/s; e) f) F50.50% 0,1 mm/s e 3,0 mm/s; g) h) F25.75%_120s 0,1 mm/s e 3,0 mm/s; i) j) F25.75%_180s 0,1 mm/s e 3,0 mm/s.

Na Figura 4.5 estão os resultados de squeeze-flow obtidos 15 minutos após a mistura. Analisando as curvas de cima para baixo, partindo do procedimento N30s em direção ao F25.75%_180s, nota-se que à medida que o sistema é mais bem misturado ele se torna mais fluido resultando em maiores deslocamentos.

Essa maior fluidez foi atingida apenas modificando o processo de mistura, uma vez que o teor de água foi mantido constante e a composição utilizada é a mesma.

Para a menor velocidade de carga aplicada (0,1 mm/s), o deslocamento atingido pelo sistema é menor possivelmente porque essa menor taxa de aplicação da carga favorece uma melhor organização das partículas no sistema permitindo que as mesmas se acomodem restringindo maiores deslocamentos.

Quando a velocidade de aplicação da carga é maior (3,0 mm/s) esse deslocamento também é maior porque as partículas tendem a se afastar mais rapidamente uma vez que não há tempo suficiente para haver segregação do líquido, assim as partículas tem maior facilidade de movimento em fluxo contínuo.

Em baixas velocidades de compressão a tendência observada é a migração do líquido, resultando em um material rígido e seco no final do teste, ou seja, tende a ocorrer separação de fases. Para velocidades mais altas as amostras ficam homogêneas, dependendo das características das argamassas (KOLENDA et al., 2003; CARDOSO, 2009).

No momento em que o sistema é avaliado aos 60 minutos após a mistura (Figura 4.6) os deslocamentos atingidos são menores que aqueles verificados aos 15 minutos, indicando um maior enrijecimento do material. Essa informação adicional tem maior importância na verificação do comportamento reológico do sistema ao longo do tempo.

Figura 4.6 – Avaliação dos procedimentos de mistura via ensaio squeeze-flow sistema REF, realizado 60 minutos após a mistura. a) b) N30s 0,1 mm/s e 3,0 mm/s; c) d) Norma 0,1 mm/s e 3,0 mm/s; e) f) F50.50% 0,1 mm/s e 3,0 mm/s; g) h) F25.75%_120s 0,1 mm/s e 3,0 mm/s; i) j) F25.75%_180s 0,1 mm/s e 3,0 mm/s.

Segundo Cardoso (2009) o comportamento da curva de squeeze-flow que traz indicativos que a mistura foi realizada adequadamente está atrelado aos deslocamentos intermediários uma vez que nesse estágio o material é capaz de suportar grandes deformações sem aumento expressivo da força necessária para o deslocamento. Das Figuras 4.5 e 4.6, pode-se dizer que os procedimentos de mistura N 30s e Norma foram os que menos permaneceram nesse estágio intermediário e atingiram a carga máxima com deformação mínima.

Isso sugere que estes procedimentos (N 30s e Norma) não conseguiram misturar eficientemente o sistema resultando numa maior interação entre as unidades móveis e gerando forças restritivas ao fluxo.

Aqueles procedimentos em que o líquido é introduzido em diferentes frações no material sólido (F 50.50% e F 25.75%) conduzem a sistemas mais fluidos. Faz-se necessário salientar, todavia que estes procedimentos foram configurados para um tempo de mistura maior e que isso tenha contribuído para um processo de mistura mais eficiente.

Para os sistemas A e B (Figura 4.7) a avaliação por squeeze-flow foi realizada 15 minutos após a etapa de mistura. O procedimento (F 25.75% 120s) proporcionou uma maior fluidez para o sistema A como pode ser visualizado em (Figura 4.7a, 4.6c). Em contraposição, o sistema B exibiu praticamente o mesmo comportamento para os dois procedimentos na velocidade 0,1 mm/s (Figura 4.7b), e na velocidade 3,0 mm/s (Figura 4.7d) houve uma maior fluidez no material misturado pelo procedimento F 25.75% 120s, porém não muito expressiva.

Figura 4.7 – Resultados obtidos com squeeze-flow para os sistemas A e B, nas velocidades de compressão avaliadas. Mistura segundo o procedimentos, Norma (curvas em verde) e F25.75%_120s (curvas em lilás). a) Sistema A, submetido à velocidade de compressão igual 0,1 mm/s; b) Sistema B, submetido à velocidade de compressão igual 0,1 mm/s; c) Sistema A, velocidade de compressão igual a 3,0 mm/s; d) Sistema B, velocidade de compressão igual 3,0 mm/s.

Outra consideração a ser feita (Figura 4.7 c), em que as curvas referentes à mistura F 25.75% 120s demonstraram uma maior oscilação sugerindo, pois, a ocorrência de altos níveis de cisalhamento interno no material como citado por Cardoso (2009).

4.3.2 Curvas de Mistura e Ciclos de Cisalhamento

O estudo de reometria foi aplicado para os sistemas REF, A e B. As curvas reométricas obtidas estão dispostas na Figura 4.8a e os respectivos ciclos de cisalhamento na Figura 4.8b. Nesse caso, os sistemas foram misturados no reômetro rotacional (Figura 3.5), seguindo procedimento em que o líquido é adicionado no material sólido de forma contínua numa taxa de adição de 7,7 g/s. Imediatamente após a mistura foram realizados os ciclos no mesmo equipamento.

Os sistemas (A e B) exibem um comportamento semelhante praticamente até os primeiros 60s de mistura (Figura 4.8a) coincidindo, de certo modo, com o fim da

adição do líquido. Após este intervalo, o sistema B, tende a estabilizar os níveis de torque e, o sistema A, segue diminuindo estes níveis até o final da mistura. Quanto ao sistema REF, este atinge níveis de torque mais elevados e o torque final situa-se em níveis intermediários entre os sistemas A e B.

Figura 4.8 – Sistemas REF, A e B. a) Curvas de Mistura; b) Ciclos de Cisalhamento.

Ao término dos 120s de mistura (Figura 4.8a) o sistema A atingiu torque final bem menor que os sistemas REF e B, consequentemente os ciclos de cisalhamento (Figura 4.8b) do sistema A, ficaram situados em níveis de torque inferiores aqueles evidenciados em REF e B.

As diferenças entre aceleração e desaceleração não foram muito pronunciadas nos ciclos de cisalhamento do sistema B. Nos sistemas REF e A, estas diferenças também foram pequenas exceto para o primeiro ciclo que

apresentou área de histerese mais evidente. Talvez isso indique que dependendo da composição/formulação do sistema eles podem ser mais ou menos susceptíveis ao processo de mistura.

Outra metodologia que foi utilizada na avaliação do comportamento de mistura consistiu em preparar o sistema nesse caso, o sistema REF, conforme os procedimentos dispostos no plano experimental e, após a mistura na batedeira planetária (Figura 4.2) o material foi submetido aos ciclos de cisalhamento no reômetro rotacional.

Assim, os procedimentos propostos no estudo deste capítulo foram avaliados por meio de duas técnicas de caracterização indireta, uma por squeeze-flow (seção 4.4) e a outra por meio dos ciclos de cisalhamento, conforme resultados expressos na Figura 4.9.

Figura 4.9 – Ciclos de cisalhamento obtidos no reômetro rotacional tipo planetário após mistura na batedeira planetária, obedecendo aos procedimentos de mistura propostos. a) Ciclos de cisalhamento após mistura segundo o procedimento N30s. b). Procedimento Norma; c) Procedimento F50.50%; d) Procedimento F25.75% 120s. e) Procedimento F25.75% 180s.

Os resultados obtidos com os ciclos de cisalhamento dispostos na Figura 4.9, confirmam a hipótese de que quão melhor misturado houver o sistema mais fluido ele estará após o seu preparo. Isso é indicado nas curvas dos ciclos de cisalhamento quando estão situados em níveis de torque mais baixo e quando as variações entre as curvas de aceleração e desaceleração são minimizadas.

Outra forma de visualizar isso é através da observação do primeiro ciclo. A Figura 4.10, apresenta as curvas do ciclo1 para cada procedimento de mistura estudado.

Figura 4.10 – Ciclos de cisalhamento obtidos no reômetro rotacional tipo planetário após mistura na bateadeira planetária, obedecendo aos procedimentos de mistura propostos (N30s, Norma, F50.50%, F25.75% 120s e F25.75% 180s). Curvas referentes ao primeiro ciclo de cada procedimento de mistura avaliado.

Da Figura 4.10, constata-se que a curva referente ao procedimento N30s é responsável pela maior variação entre os trechos de aceleração e desaceleração, além do fato de está situado em um nível de torque mais elevado, indicando que o sistema não foi bem homogeneizado durante a etapa da mistura. O mesmo é verificado no procedimento da Norma apenas com uma diminuição do nível de torque no trecho de aceleração.

Por fim, os procedimentos em que a água é adicionada no material sólido de forma fracionada tendem a resultar em sistemas mais fluidos e homogeneizados após a mistura. E as variações entre os trechos de aceleração e desaceleração são

menores, enfatizando a hipótese de que simples modificações no procedimento de mistura resultam em sistemas mais estáveis reologicamente.

4.3.3 Energia Estimada no processo de mistura

A estimativa da energia dissipada no processo de mistura e da área de histerese dos ciclos de cisalhamento segue nos gráficos dispostos na Figura 4.11. O sistema REF conduziu a um valor maior de energia dissipada, durante a mistura, que os sistemas A e B.

No que diz respeito à área de histerese dos ciclos de cisalhamento ela tende a diminuir com a sequência dos ciclos estando o último deles indicando praticamente a mesma área de histerese (Figura 4.11b), para os sistemas A e B.

O sistema REF, responsável pelo maior valor de energia dissipada na mistura (Figura 4.11a) teve os valores de área de histerese intermediários aos sistemas A e B, no ciclo1 e no ciclo2. Seguindo a tendência estabelecida no final da mistura, cujo sistema REF resultou em um nível de torque entre os outros dois sistemas.

Figura 4.11 – Análise da energia dissipada na mistura dos sistemas REF, A e B. a) Estimativa da energia dissipada durante a mistura; b) Área de Histerese dos ciclos de cisalhamento realizados após a mistura.

No ciclo3, houve uma diminuição significativa da área de histerese do sistema A. Isso indica que para este sistema, a mistura não foi suficiente para homogeneizá-lo adequadamente, e, a sequência de ciclos possibilitou a execução dessa tarefa efetivamente. Outro ponto a ser levado em consideração, é quanto à composição desse sistema, que apresenta elevado teor de ar incorporado após a mistura.

É provável, que a formulação do sistema A, contenha aditivos que conduzem a comportamentos distintos quando o material é submetido ao cisalhamento imposto

pela mistura, de quando ele está em repouso. Assim sendo, apesar do menor nível de torque final na mistura, quando realizados os ciclos o sistema apresentou maior resistência ao fluxo, induzindo a uma área de histerese bem maior no ciclo1.

Os dados de área de histerese correspondente aos ciclos de cisalhamento, realizados após mistura na batedeira planetária, seguindo os diferentes procedimentos, são apresentados na Figura 4.12. Como a área de histerese compreende a área entre os trechos de aceleração e desaceleração, os resultados confirmam a análise descrita acima, com a disposição das curvas das Figuras 4.9 e 4.10.

Figura 4.12 – Análise da área de histerese correspondente aos ciclos de cisalhamento realizados após mistura na batedeira planetária. a) Áreas de histerese dos três ciclos efetuados para cada procedimento de mistura estudado; b) Área de Histerese do primeiro ciclo de cisalhamento após a mistura.

Os procedimentos que não favoreceram a homogeneização adequada do sistema durante a mistura, conduziram a valores de áreas de histerese elevados. Isso é mais evidenciado no primeiro ciclo de cisalhamento, uma vez que a homogeneização e dispersão das unidades móveis continuam durante a aplicação destes ciclos.

4.3.4 Avaliação das Propriedades no Estado Endurecido

Na Figura 4.13 encontram-se os resultados médios de resistência à tração por compressão diametral e de módulo de elasticidade dinâmico aos 28 dias de idade. Os procedimentos de mistura que proporcionaram maior resistência mecânica foram (F 50.50% e F 25.75% 120s) seguindo, pois, o comportamento identificado na avaliação do estado fresco. Esses dois procedimentos em que o líquido é adicionado

no material sólido numa baixa taxa de adição promoveram maior fluidez e melhor desempenho no estado endurecido.

Figura 4.13 – Resultados no estado endurecido aos 28 dias de idade. Valores médios para 10 espécies de corpos de prova, por procedimento de mistura avaliado – sistema REF. a) Resistência à tração por compressão diametral; b) Módulo de elasticidade dinâmico em GPa.

Para a condição (F 25.75% 180s) a resistência mecânica não acompanhou a tendência verificada em (F 50.50% e F 25.75% 120s), isso pode está associado ao maior tempo de mistura envolvido (180s) ou até mesmo à execução mal conduzida de algum experimento.

Em linhas gerais, a Figura 4.13 sugere que procedimentos de mistura que favorecem uma homogeneização e dispersão mais adequada do sistema no estado fresco conduzem a melhores resultados de desempenho mecânico no estado endurecido.

Assim, pode-se afirmar que, modificações realizadas no procedimento, referentes às condições de preparo, como sequência de introdução de materiais, forma de adição do líquido e tempo de mistura, propiciam maior fluidez e melhoram as propriedades mecânicas, sem necessariamente modificar o teor de água ou ligante.

Cabe salientar que, outras avaliações no estado endurecido, a exemplo, aderência e durabilidade devem ser levadas em consideração, mas não fazem parte do escopo deste trabalho.

Partindo para a análise, ainda no estado endurecido, da segunda etapa dos experimentos, focado nos procedimentos (Norma e F25.75% 120s) os sistemas (REF, A e B) foram avaliados aos 7 dias de idade. Utilizou-se para tanto um total entre 10 e 15 espécies de corpos de prova em cada condição estudada observando

o processo de secagem estabelecido no capítulo 3. Os resultados expressos em valores médios, das propriedades mecânicas avaliadas, seguem dispostos na Figura 4.14.

Figura 4.14 – Resultados no estado endurecido aos 07 dias de idade, expressos em valores médios dos corpos de prova, dos sistemas REF, A e B. Procedimentos avaliados Norma e F25.75% 120s. a) Resistência à tração por compressão diametral; b) Módulo de elasticidade dinâmico em GPa; c) Porosidade Total obtida via ensaio de Arquimedes.

Analisando as propriedades mecânicas dos sistemas REF, A e B (Figura 4.14) constatou-se no sistema A, um menor valor de resistência à tração por compressão diametral e praticamente nenhuma diferença entre os procedimentos de mistura analisados. No que se refere ao módulo de elasticidade o procedimento Norma implicou em valor pouco maior, nesse sistema A. E, quanto a porosidade, o procedimento F25.75% 120s, contribuiu no aumento desta propriedade, uma vez que tal procedimento elevou o teor de ar incorporado após a mistura, conforme disposto na Tabela 4.2.

Em concretos, foi observado que a resistência mecânica é reduzida se a quantidade de ar tornar excessiva (ANSARI, 1990). Nos sistemas estudados constatou-se, da mesma forma, menores resistências para aquele que teve maior teor de ar incorporado.

O procedimento (F 25.75% 120s) demonstrou ter sido mais eficiente, em termos de resistência à tração por compressão diametral, para os sistemas REF e B, talvez isso tenha ocorrido porque nesses sistemas o teor de ar incorporado não fora tão expressivo quanto em A. No que diz respeito ao módulo de elasticidade e porosidade total os resultados avaliados para os dois procedimentos (Norma e F25.75% 120s) não mostraram diferenças expressivas nos sistemas REF e B.

Análise Estatística

Os dados obtidos no estado endurecido também foram tratados estatisticamente utilizando o programa (MINITAB versão 16.0), e os resultados seguem dispostos no APÊNDICE B. Constatou-se que os procedimentos de mistura influenciam significativamente nas propriedades do material endurecido nestas condições avaliadas ($P < 0,05$).

4.4 CONSIDERAÇÕES DO CAPÍTULO

Por meio das diferentes técnicas empregadas constatou-se que introduzir o líquido no material sólido nas condições citadas anteriormente tende a produzir sistemas com maior fluidez e melhor desempenho mecânico que aqueles preparados pelo procedimento da ABNT NBR 13276/2005.

Os sistemas por serem complexos demasiadamente em sua composição legitimam a proposição de que podem ser mais ou menos susceptíveis ao processo de mistura. E isso tem sido evidenciado nos resultados obtidos uma vez que um tipo de procedimento demonstrou-se mais adequado para um sistema que para outro.

Convém salientar que um processo de mistura adequado permitiria reduzir o teor de água para uma mesma trabalhabilidade, quando a tendência comum é introduzir mais água para atingir a consistência adequada no sistema, prejudicando o desempenho do material endurecido.

5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Mistura de partículas sólidas com água é um processo complexo que pode ser afetado por uma série de fatores. A compreensão da natureza dos fenômenos físicos de aglomeração e desaglomeração das unidades móveis, que ocorrem durante a mistura, foi estudada neste trabalho de pesquisa. E, as seguintes considerações são colocadas:

- Do estudo dos três parâmetros – tempo de mistura, taxa de adição de água e velocidade do equipamento – avaliados, constatou-se que eles estão interligados e a metodologia utilizada (reometria de mistura seguida de ciclos de cisalhamento consecutivos), demonstrou ser uma valiosa ferramenta para o estudo do comportamento de mistura de sistemas cimentícios.
- Na análise das curvas de mistura obtidas com a avaliação dos parâmetros, calculou-se a primeira derivada da curva para identificar o ponto em que o material pode ser considerado como fluido atribuído ao momento em que a curva da primeira derivada tende assintoticamente a zero.
- A curva de mistura foi dividida em trechos, correspondentes a eventos importantes que ocorrem durante a mistura. O primeiro trecho da curva compreende os dados desde o início da introdução da água no sistema até a curva atingir torque máximo. No segundo trecho, a partir do torque máximo até o torque final, a curva descreve um comportamento que melhor se ajusta a uma função potência ou polinomial dependendo dos parâmetros avaliados.
- Ao avaliar a mistura em diferentes tempos, observou-se que em tempos curtos o sistema não está suficientemente homogêneo, o que justifica grandes áreas de histerese verificadas nos ciclos de cisalhamento. Para tempos de mistura mais longos, a homogeneização e dispersão das partículas durante a mistura é mais eficiente, resultando em áreas de histerese menores.

- As distintas taxas de adição da água ao material sólido, resultaram em mudanças no comportamento da curva de mistura, principalmente nos instantes iniciais. O processo de formação dos aglomerados foi mais lento nas taxas (7,7 g/s e 16,4 g/s) o que influenciou em um maior retardo no aumento do torque, contudo o material atingiu os mais altos níveis de torque elevando o esforço da mistura. Nas altas taxas de adição de água avaliadas (45,7 g/s e 128 g/s), o material entra no regime de fluidez em tempos mais curtos e a energia envolvida é menor, uma vez que os aglomerados formados possivelmente possuem uma rápida cinética de crescimento.
- No parâmetro velocidade de mistura, constatou-se que velocidades mais altas tendem a homogeneizar o sistema mais rapidamente.
- Em baixas velocidades os eventos de aglomeração ocorrem mais lentamente aumentando a viscosidade aparente da mistura.
- Nesse estudo foi introduzido o conceito de viscosidade de mistura (torque / velocidade) e, superfícies de resposta foram criadas considerando o intervalo entre as velocidades. Os resultados indicaram que para velocidades mais baixas a viscosidade da mistura é mais alta o material tem mais tempo de reestruturar-se até o próximo cisalhamento da geometria.
- No estado endurecido, as propriedades avaliadas indicaram que um processo de mistura adequado, conduz a resultados satisfatórios do material endurecido;
- Na segunda etapa do estudo, por meio das diferentes técnicas empregadas, constatou-se que introduzir o líquido no material sólido, tende a produzir sistemas com maior fluidez e melhor desempenho mecânico que aqueles preparados pelo procedimento da ABNT NBR 13276/2005;
- Os sistemas por serem complexos demasiadamente em sua composição, legitimam a proposição, de que podem ser mais ou menos suscetíveis ao processo de mistura. E isso foi evidenciado nos resultados obtidos, uma vez que um tipo de procedimento demonstrou-se mais adequado para um sistema que para outro.
- Por fim, convém salientar que um processo de mistura adequado permite reduzir o teor de água para uma mesma *trabalhabilidade*, quando a tendência comum é introduzir mais água para atingir a consistência adequada no sistema, prejudicando o desempenho do material quando endurecido.

5.1 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

As possibilidades que o trabalho de pesquisa oferece na continuidade do tema, são múltiplas. De tal modo, perspectivas para trabalhos futuros são mencionadas a seguir:

- Avaliar diferentes sistemas quanto à sensibilidade à condição de preparo.
- Introduzir um modelo matemático que simule o comportamento das curvas squeeze-flow e que auxilie a interpretar os resultados obtidos com esta técnica de caracterização do comportamento reológico.
- Avaliar a durabilidade de sistemas submetidos a diferentes condições de mistura.
- Estudar o comportamento de mistura de sistemas com fibras.

6

REFERÊNCIAS

AMZIANE, S; FERRARIS, C. F.; KOEHLER, E. P. **Measurement of Workability of Fresh Concrete Using a Mixing Truck**. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, v. 110, p 55-66, 2005.

ANSARI, F. **A new method for assessment of air voids in plastic concrete**. Cement and Concrete Research, v. 20, p 901-909, 1990.

ANTUNES, R.; JOHN, V. M.; PILEGGI, R. G. **Influência da Sequência de Mistura nas Propriedades Reológicas de Argamassas Avaliadas por Squeeze-flow**. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DE ARGAMASSAS, 1.; INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MORTARS TECHNOLOGY, 6., 2005, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: ANTAC, 2005.

ANTUNES, R. **Influência da Reologia e da Energia de Impacto na Resistência de Aderência de Revestimentos de Argamassa**. São Paulo, 2005. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Departamento de Engenharia Civil.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7222**: argamassa e concreto – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13276**: argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Preparo da mistura e determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13278**: argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15630**: argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação de onda ultra-sônica. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15839**: argamassa de assentamento e revestimento de paredes e tetos – Caracterização reológica pelo método squeeze-flow. Rio de Janeiro, 2010.

BANFILL, P. F. G.; STARRS, G.; DERRUAU, G.; McCARTER, W. J.; CHRISP, T. M. **Rheology of low carbon fibre content reinforced cement mortar**. Cement & Concrete Composites, v. 28, p. 773 – 780, 2006.

BARBOSA, W. S. **Alteração do Comportamento Reológico da Suspensão Cimentícia Aplicada sobre Substratos Porosos**. São Paulo, 2010. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Departamento de Engenharia Civil.

BEITZEL, H. **Gesetzmässigkeiten zur optimierung von betonmischern**. Thèse de Docteur Ingenieur Universität Karlsruhe N.O. Wieler Rheinland-pfalz, 1981.

CARDOSO, F. A. **Método de Formulação de Argamassas de Revestimento Baseado em Distribuição Granulométrica e Comportamento Reológico**. São Paulo, 2009. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Departamento de Engenharia Civil.

CARDOSO, F. A.; CAMPORA, F. L.; PILEGGI, R. G.; JOHN, V. M. **Influência do Tipo de Mistura no Comportamento Reológico de Argamassas Avaliado por Squeeze-flow**. In: VII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS, Recife, PE. ANTAC, 2007.

CAVINATO, M.; BRESCIANI, M.; MACHIN, M.; BELLAZZI, G.; CANU, P.; SANTOMASO, A. **The development of a novel formulation map for the optimization of high shear wet granulation**. Chemical Engineering Journal, v. 164, p. 350 - 358, 2010.

CAZACLIU, B. **In-mixer measurements for describing mixture evolution during concrete mixing**. Chemical Engineering Research and Design, v. 86, p. 1423 - 1433, 2008.

CAZACLIU, B; LEGRAND, J. **Characterization of the granular-to-fluid state process during mixing by power evolution in a planetary concrete mixer.** Chemical Engineering Science, v. 63, p. 4617 - 4630, 2008.

CAZACLIU, B; ROQUET, N. **Concrete mixing kinetics by means of power measurement.** Cement and Concrete Research, v. 39, p. 182 - 194, 2009.

CHANG, P.-K.; PENG, Y.-N. **Influence of mixing techniques on properties of high performance concrete.** Cement and Concrete Research, v. 31, p. 87 - 95, 2001.

CHEN, C.; STRUBLE, L. J. **Influence of mixing sequence on cement-admixture interaction.** ACI Materials Journal, v. 106, p. 503 - 508, 2009.

CHARONNAT, Y. **Fabrication du béton hydraulique.** Technique de l'ingénieur, traité Construction, C 2 225, 1999.

CHOPIN, D; CAZACLIU, B; LARRARD, F; SCHELL, R. **Monitoring of concrete homogenization with the power consumption curve.** Materials and Structures, v. 40, p. 897-907, 2007.

CHOPIN, D; LARRARD F; CAZACLIU, B. **Why do HPC and SCC require a longer mixing time?** Cement and Concrete Research, v. 34, p. 2237-2243, 2004.

COLLEPARDI, M. **Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete.** Cement and Concrete Composites, v. 20, p. 103-112, 1998.

COLLIN, V; JÉZÉQUEL, P.H. **Mixing of concrete or mortar: Distributive aspects.** Cement and Concrete Research, v. XXX, p. XXX-XXX, 2009

DESHPANDE, K. V.; SHAPLEY, N. C. **Particle migration in oscillatory torsional flows of concentrated suspensions.** Journal of Rheology, v. 54(3), p. 663 – 686, 2010.

DIAMOND, S. **The microstructure of cement paste and concrete – a visual primer.** Cement and Concrete Composites, v. 26, p. 919 – 933, 2004.

DIAMOND, S. **The patch microstructure in concrete: effect of mixing time.** Cement and Concrete Research, v. 35, p. 1014 – 1016, 2005.

ENGMANN, J.; SERVAIS, C.; BURBIDGE, A. S. **Squeeze flow theory and applications: A review**. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, v. 132, p. 1 – 27, 2005.

FLATT, R. J.; MARTYS, N. S.; BERGSTRÖM, L. **The Rheology of Cementitious Materials**. Materials Research Society Bulletin, v. 29, N°5, p. 314-318, 2004.

FERNANDES, V.; SILVA, L.; FERREIRA, V.M.; LABRINCHA, J.A. **Evaluation of mixing and application process parameters of single-coat mortars**. Cement and Concrete Research, v.35, p. 836 – 841, 2005.

FERNÁNDEZ-ALTABLE, V; CASANOVA, I. **Influence of mixing sequence and superplasticiser dosage on the rheological response of cement pastes at different temperatures**. Cement and Concrete Research, v. 36, p. 1222 - 1230, 2006.

FERRARIS, C. F. **Concrete Mixing Methods and Concrete Mixers: state of the art**. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, v. 106, n. 2, p. 391 - 399, 2001.

GOLDSZAL, A; BOUSQUET, J. **Wet agglomeration of powders: from physics toward process optimization**. Powder Technology, v. 117, p. 221 - 231, 2001.

HARNBY, N; EDWARDS, M.F.; NIENOW, A.W. **Mixing in the Process Industries**. Ed. Butterworths, 1985, 375p.

HENDRICKX, R. **The adequate measurement of the workability of masonry mortar**. Belgium, 2009. Ph. D. These, Katholieke Universiteit Leuven – Faculty of Engineering.

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

IVESON, S. M.; LITSTER, J. D.; HAPGOOD, K.; ENNIS, B.J. **Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review**. Powder Technology, v. 117, p. 3 – 39, 2001.

JAYASREE, C.; KRISHNAN, J. M.; GETTU, R. **Influence of superplasticizer on the non-Newtonian characteristics of cement paste.** Materials and Structures, v. 44, p. 929 - 942, 2011.

JÉZÉQUEL, P.H.; COLLIN, V. **Mixing of concrete or mortar: Dispersive aspects.** Cement and Concrete Research, v. 37, p. 1321-1333, 2007.

KENDALL, K.; STAINTON, C. **Adhesion and aggregation of fine particles.** Powder Technology, v. 121, p. 223 – 229, 2001.

KHOKHAR, M.I.A; ROZIERE, E.; TURCRY, P.; GRONDIN, F.; LOUKILI, A. **Mix design of concrete with high content of mineral additions: Optimization to improve early age strength.** Cement & Concrete Composites, v. 32, p. 377 – 385, 2010.

KNIGHT, P. C.; INSTONE, T.; PEARSON, J.M.K.; HOUNSLOW, M.J. **An investigation into the kinetics of liquid distribution and growth in high shear mixer agglomeration.** Powder Technology, v. 97, p. 246 – 257, 1998.

KOLENDA, F.; RETANA, P.; RACINEUX, G.; POITOU, A. **Identification of rheological parameters by the squeezing test.** Powder Technology, v. 130, p. 56 – 62, 2003.

KRISTENSEN, H. G.; HOLM, P.; SCHAEFER, T. **Mechanical Properties of Moist Agglomerates in Relation to Granulation Mechanisms. Part I: deformability of Moist, Densified Agglomerates.** Powder Technology, v. 44, p. 227 – 237, 1985.

LE, D.-L. **Amélioration de la régularité de la production du béton,** 2007. Ph.D. Thesis, ENPC.

LEUENBERGER, H.; PUCHKOV, M.; KRAUSBAUER, E.; BETZ, G. **Manufacturing pharmaceutical granules: Is the granulation end-point a myth?.** Powder Technology, v. 189, p. 141 – 148, 2009.

LOMBOIS-BURGER, H.; COLOMBET, P.; HALARY, J. L.; VAN DAMME, H. **Kneading and extrusion of dense polymer – cement pastes.** Cement and Concrete Research, v. 36, p. 2086 – 2097, 2006.

MARTIN, M.; RENAULT, M.; JEZEQUEL, P. H.; GARCIA, E. **Mixability and particle size distribution criteria – study on model materials**. Powder Technology, v. 190, p. 36 – 40, 2009.

OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; MENEGAZZO, B. A.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e comportamento reológico de concretos refratários ultra-baixo teor de cimento no sistema Al_2O_3 -SiC-SiO₂-C**. Cerâmica, v.49, p. 17-22, 2003.

OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas – princípios e aplicações em processamento cerâmico**. Fazendo Arte Editorial, 2000. 195 p.

PARK, K. B.; PLAWSKY, J. L.; LITTMAN, H.; PACCIONE, J. D. **Mortar properties obtained by dry premixing of cementitious materials and sand in a spout-fluid bed mixer**. Cement and Concrete Research, v. 36, p. 728 – 734, 2006.

PILEGGI, R. G.; STUDART, A. R.; PANDOLFELLI, V. C.; GALLO, J. **How Mixing Affects the Rheology of Refractory Castables**, PART 1, PART 2. American Ceramic Society Bulletin, USA, v. 80, n. 6, p. 27 – 42, 2001.

PILEGGI, R.G. **Ferramentas para o estudo e desenvolvimento de concretos refratários**. São Carlos, 2001. 187p Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.

PLAWSKY, J. L.; JOVANOVIĆ, S.; LITTMAN, H.; HOVER, K. C.; GEROLIMATOS, S.; DOUGLAS, K. **Exploring the effect of dry premixing of sand and cement on the mechanical properties of mortar**. Cement and Concrete Research, v. 33, p. 255 – 264, 2003.

POPE, A.; JENNINGS, H. M. **The influence of mixing on the microstructure of the cement paste/aggregate interfacial zone and on the strength of mortar**. Journal of Materials Science, v. 27, p. 6452-6462, 1992.

RAMACHANDRAN, A.; LEIGHTON, D. T. Jr. **Particle migration in concentrated suspensions undergoing squeeze flow**. Journal of Rheology, v. 54(3), p. 563 – 589, 2010.

REJEB, S. K. **Improving compressive strength of concrete by a two-step mixing method**. Cement and Concrete Research, v. 26, p. 585 – 592, 1996.

ROMANO, R. C. O.; MENDES, T. M.; JOHN, V. M.; PILEGGI, R. G. **Influência da Condição de Mistura na Dispersão de Sílica Ativa.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17, Foz do Iguaçu, PR, 2006.

ROMANO, R. C. O.; SCHREURS, H.; SILVA, F. B.; CARDOSO, F. A.; BARROS, M. M. S. B.; PILEGGI, R. G.; JOHN, V. M. **Sensibilidade de Argamassas de Revestimento ao Procedimento de Mistura.** In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS, 8., Curitiba, PR. **Anais...** Curitiba: Antac, 2009.

ROMANO, R. C. O.; SCHREURS, H.; SILVA, F. B.; CARDOSO, F. A.; BARROS, M. M. S. B.; JOHN, V. M.; PILEGGI, R. G. **Impacto do tipo de misturador e do tempo de mistura nas propriedades de argamassas industrializadas.** Ambiente Construído, Porto Alegre, 9, 4, p. 109 – 118, 2009.

SHERWOOD, J.D. **Liquid–solid relative motion during squeeze flow of pastes.** Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, v. 104, p. 1 – 32, 2002.

SHERWOOD, J.D. **Liquid–solid relative motion during slow squeeze flow of pastes.** Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, v. 128, p. 163 – 171, 2005.

SPIEGEL, M. R. **Estatística: resumo da teoria.** Ed. MCGRAW-HILL, 1977, 580p.

TALU, I.; TARDOS, G. I.; van OMMEN, J. R. **Use of stress fluctuations to monitor wet granulation of powders.** Powder Technology, v. 117, p. 149 - 162, 2001.

TAMIMI, A. K. **The effects of a new mixing technique on the properties of the cement paste-aggregate interface.** Cement and Concrete Research, v. 24, p. 1299 – 1304, 1994.

TOUTOU, Z.; ROUSSEL, N.; LANOS, C. **The squeezing test: a tool to identify firm cement-based material's rheological behaviour and evaluate their extrusion ability.** Cement and Concrete Research, v. 35, p. 1891 – 1899, 2005.

UCHIKAWA, H.; HANEHARA, S.; HIRAO, H. **Influence of microstructural change under stress on the strength – related properties of hardened cement mortar and pastes.** Advanced Cement Based Materials, v. 6, p. 87 – 98, 1997.

VAN DEN DRIES, K. **The paradox of high shear granulation; the formation of non-homogeneous granules.** Netherlands, 2004. PhD Thesis – Utrecht University.

YAMMINE, J; CHAOUICHE, M; GUERINET, M; MORANVILLE, M; ROUSSEL, N.. **From ordinary concrete to self compacting concrete: A transition between frictional and hydrodynamic interactions.** Cement and Concrete Research, v. 38, p. 890 – 896, 2008.

YANG, M.; JENNINGS, H. M. **Influences of Mixing Methods on the Microstructure and Rheological Behavior of Cement Paste.** Advanced Cement Based Materials, v. 2, p. 70-78, 1995.

WANG, K.; HU, J. **Use of a Moisture Sensor for Monitoring the Effect of Mixing Procedure on Uniformity of Concrete Mixtures.** Journal of Advanced Concrete Technology, v. 3, p. 371 – 384, 2005.

WILLIAMS, D.A.; SAAK, A.; JENNINGS, H. M. **The influence of mixing on the rheology of fresh cement paste.** Cement and Concrete Research, v.29, p. 1491-1496, 1999.

APÊNDICE A

Curvas de Mistura – Validação do Método indicando as repetições realizadas. As curvas foram obtidas nos experimentos no estado fresco e para avaliação no estado endurecido.

A1 – Curvas de Mistura sistema REF nos tempos de mistura avaliados (17s, 47s, 87s e 297s). As repetições realizadas foram obtidas com a mistura realizada para a moldagem e estão indicadas no gráfico com a letra M.

A2 – Curvas de Mistura sistema REF agrupadas por tempo de mistura estudado (17s, 47s, 87s e 297s). As repetições realizadas foram obtidas com a mistura realizada para a moldagem e estão indicadas no gráfico com a letra M.

A3 – Curvas de Mistura a) REF; b) DIS. Taxa de adição de água. As repetições realizadas foram obtidas com a mistura realizada para a moldagem – M.

A4 – Curvas de Mistura sistema REF. Taxa de adição de água. As repetições realizadas foram obtidas com a mistura realizada para a moldagem – M.

A5 – Curvas de Mistura sistema DIS. Taxa de adição de água.

APÊNDICE B

Análise de variância – ANOVA

A análise de variância – ANOVA foi aplicada no tratamento estatístico dos dados no estado endurecido. Utilizou-se o programa de análise estatística MINITAB versão 16.0.

Na análise de variância – ANOVA, parte-se da hipótese que não há diferença significativa entre as médias – hipótese nula (h_0), ou seja, quaisquer diferenças observadas são devidas meramente a flutuações das amostras da mesma população (SPIEGEL, 1977). Se $P > 0,05$, a hipótese nula é verdadeira, as médias são iguais. Se $P < 0,05$, a hipótese nula é rejeitada, há diferença significativa entre as médias, ao nível de confiança de 95%.

Análise Estatística – Tempo de Mistura

Os resultados provindos da análise estatística estão apresentados na Tabela B1. As análises de resíduos para verificar se o modelo fora adequado assim como os gráficos *Box Plots* gerados estão dispostos abaixo. Para os demais parâmetros avaliados tanto a tabela ANOVA quanto a análise de resíduos serão apresentadas a seguir.

Tabela B1 – Análise de variância do tempo de mistura aos 09 e 28 dias. Propriedades avaliadas: Resistência à Tração por compressão diametral, módulo de elasticidade dinâmico e porosidade total.

Resistência à Tração por Compressão Diametral - 9 dias				
Fonte	G. L.	F	P	h_0
Sistema	1	0,06	0,811	
Tempo	3	4,48	0,008	Significativo
Sistema * Tempo	3	2,00	0,127	
Erro	48			
Total	55			

Módulo de Elasticidade Dinâmico - 9 dias				
Fonte	G. L.	F	P	h_0
Sistema	1	0,50	0,485	
Tempo	3	9,28	0,000	Significativo
Sistema * Tempo	3	12,91	0,000	Significativo
Erro	48			
Total	55			

Porosidade Total - 9 dias				
Fonte	G. L.	F	P	h_0
Sistema	1	80,90	0,000	Significativo
Tempo	3	7,70	0,000	Significativo
Sistema * Tempo	3	21,07	0,000	Significativo
Erro	48			
Total	55			

G. L. – Graus de Liberdade

F – F- estatística

P – P-valor

Resistência à Tração por Compressão Diametral - 28 dias				
Fonte	G. L.	F	P	h_0
Sistema	1	6,03	0,018	Significativo
Tempo	3	1,27	0,296	
Sistema * Tempo	3	1,15	0,339	
Erro	48			
Total	55			

Módulo de Elasticidade Dinâmico - 28 dias				
Fonte	G. L.	F	P	h_0
Sistema	1	5,04	0,029	Significativo
Tempo	3	14,18	0,000	Significativo
Sistema * Tempo	3	2,12	0,110	
Erro	48			
Total	55			

Porosidade Total - 28 dias				
Fonte	G. L.	F	P	h_0
Sistema	1	20,46	0,000	Significativo
Tempo	3	14,56	0,000	Significativo
Sistema * Tempo	3	7,75	0,000	Significativo
Erro	48			
Total	55			

Análise Estatística – Taxa de Adição do Líquido

A análise de variância foi realizada para avaliar a influência da taxa de adição do líquido nas propriedades do estado endurecido (resistência à tração por compressão diametral, módulo de elasticidade dinâmico e porosidade total). A Tabela B2, dispõe os resultados do tratamento estatístico realizado nesta etapa. Foram utilizados sete corpos de prova para cada condição avaliada.

Tabela B2 – Análise de variância do taxa de adição do líquido aos 09 e 28 dias, para os sistemas REF e DIS. Propriedades avaliadas: Resistência à Tração por compressão diametral, módulo de elasticidade dinâmico e porosidade total.

Resistência à Tração por Compressão Diametral - 9 dias				
Fonte	G. L.	F	P	h_0
Sistema	1	3,08	0,086	
Taxa	3	5,22	0,003	Significativo
Sistema * Taxa	3	0,17	0,914	
Erro	48			
Total	55			

Resistência à Tração por Compressão Diametral - 28 dias				
Fonte	G. L.	F	P	h_0
Sistema	1	19,68	0,000	Significativo
Taxa	3	1,97	0,131	
Sistema * Taxa	3	2,92	0,044	Significativo
Erro	48			
Total	55			

Módulo de Elasticidade Dinâmico - 9 dias				
Fonte	G. L.	F	P	h_0
Sistema	1	53,24	0,000	Significativo
Taxa	3	7,80	0,000	Significativo
Sistema * Taxa	3	6,87	0,001	Significativo
Erro	48			
Total	55			

Módulo de Elasticidade Dinâmico - 28 dias				
Fonte	G. L.	F	P	h_0
Sistema	1	19,77	0,000	Significativo
Taxa	3	4,36	0,009	Significativo
Sistema * Taxa	3	3,17	0,033	Significativo
Erro	48			
Total	55			

Porosidade Total - 9 dias				
Fonte	G. L.	F	P	h_0
Sistema	1	253,99	0,000	Significativo
Taxa	3	21,19	0,000	Significativo
Sistema * Taxa	3	21,58	0,000	Significativo
Erro	48			
Total	55			

Porosidade Total - 28 dias				
Fonte	G. L.	F	P	h_0
Sistema	1	88,43	0,000	Significativo
Taxa	3	6,01	0,001	Significativo
Sistema * Taxa	3	7,45	0,000	Significativo
Erro	48			
Total	55			

G. L. – Graus de Liberdade; F – F- estatística; P – P-valor.

Análise Estatística – Procedimentos de Mistura em Laboratório

Na Tabela B3 encontra-se a análise de variância aplicada ao estudo dos procedimentos para o sistema REF, avaliado aos 28 dias. E, na Tabela B4 a análise aplicada aos sistemas (A, B e REF) para os procedimentos (Norma e F25.75%_120s) aos sete dias de idade. Na análise estatística foi considerada a população de dez corpos de prova em cada condição avaliada, os gráficos Box plots gerados a partir da análise estão dispostos abaixo.

Tabela B3 – Análise de variância dos procedimentos de mistura sistema REF, avaliados aos 28 dias de idade. Propriedades avaliadas: resistência à tração por compressão diametral, módulo de elasticidade dinâmico.

Resistência à Tração por Compressão Diametral - 28 dias

Fonte	G. L.	F	P	h_0
Procedimento	4	3,01	0,028	Significativo
Erro	45			
Total	49			

Módulo de Elasticidade Dinâmico - 28 dias

Fonte	G. L.	F	P	h_0
Procedimento	4	5,24	0,001	Significativo
Erro	45			
Total	49			

Tabela B4 – Análise de variância dos procedimentos (Norma, F25.75%_120s) sistemas (REF, A, B), avaliados aos 7 dias de idade. Propriedades avaliadas: resistência à tração por compressão diametral, módulo de elasticidade dinâmico, porosidade.

Resistência à Tração por Compressão Diametral - 7 dias

Fonte	G. L.	F	P	h_0
Sistemas	2	216,28	0,000	Significativo
Procedimentos	1	6,96	0,011	Significativo
Sistemas * Procedimentos	2	7,11	0,002	Significativo
Erro	54			
Total	59			

Módulo de Elasticidade Dinâmico - 7 dias

Fonte	G. L.	F	P	h_0
Sistemas	2	1220,87	0,000	Significativo
Procedimentos	1	19,93	0,000	Significativo
Sistemas * Procedimentos	2	14,13	0,000	Significativo
Erro	54			
Total	59			

Porosidade Total - 7 dias

Fonte	G. L.	F	P	h_0
Sistemas	2	2381,19	0,000	Significativo
Procedimentos	1	224,38	0,000	Significativo
Sistemas * Procedimentos	2	84,78	0,000	Significativo
Erro	54			
Total	59			

Análise de Resíduos

A análise de resíduo, dada ao tratamento estatístico, empregado na avaliação das propriedades no estado endurecido (resistência à tração por compressão diametral, módulo de elasticidade dinâmico e porosidade) segue exemplificada abaixo (Figura B1). Para cada propriedade avaliada é obtida uma análise de resíduo semelhante.

Figura B1 – Exemplo de Análise de Resíduos do tratamento estatístico. Módulo de elasticidade avaliado aos 09 dias.

Os gráficos *Box Plots* informam a variabilidade e simetria dos dados. As diferenças nas tendências centrais dos grupos são representadas pelo posicionamento do traço central na caixa. O tamanho da caixa representa a variabilidade entre os conjuntos e, os pontos discrepantes (*), são identificados em relação à tendência central e variabilidade do grupo ao qual pertence.

Figura B2 – Box Plot Tempo de Mistura. Resistência à tração por compressão diametral, módulo de elasticidade dinâmico e porosidade total, avaliado aos 09 e 28 dias de idade.

Figura B3 – Box Plot Taxa de adição de água. Resistência à tração por compressão diametral, módulo de elasticidade dinâmico e porosidade total, avaliado aos 09 e 28 dias de idade.

Figura B4 – Box Plot procedimentos de mistura sistema REF, 28 dias de idade.

Figura B5 – Box Plot procedimentos de mistura (Norma, F25.75%_120s) sistemas (REF, A, B), sete dias de idade.