



INFLUÊNCIA DE COPOLÍMEROS DE ESTIRENO-BUTADIENO E DE FIBRAS DE
WOLLASTONITA NA HIDRATAÇÃO, REOLOGIA E COMPORTAMENTO MECÂNICO
A ALTAS TEMPERATURAS DE PASTAS DÚCTEIS DE CIMENTO PORTLAND

Fabício de Campos Vitorino

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Orientador(es): Romildo Dias Toledo Filho
Jo Dweck

Rio de Janeiro
Maio de 2017

INFLUÊNCIA DE COPOLÍMEROS DE ESTIRENO-BUTADIENO E DE FIBRAS DE
WOLLASTONITA NA HIDRATAÇÃO, REOLOGIA E COMPORTAMENTO MECÂNICO
A ALTAS TEMPERATURAS DE PASTAS DÚCTEIS DE CIMENTO PORTLAND

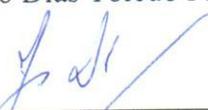
Fabício de Campos Vitorino

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

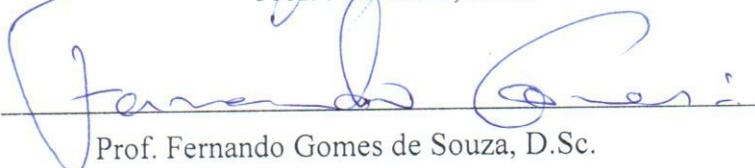
Examinada por:



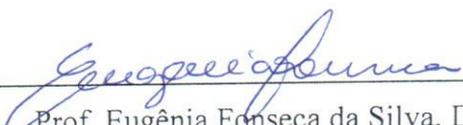
Prof. Romildo Dias Toledo Filho, D.Sc.



Prof. Jo Dweck, D.Sc.



Prof. Fernando Gomes de Souza, D.Sc.



Prof. Eugênia Fonseca da Silva, D.Sc.



Prof. Mauro Mitsuuchi Tashima, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2017

Vitorino, Fabrício de Campos

Influência de Copolímeros de Estireno-Butadieno e de Fibras de Wollastonita na Hidratação, Reologia e Comportamento Mecânico a Altas Temperaturas de Pastas Dúcteis de Cimento Portland / Romildo Dias Toledo Filho. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XIII, 142 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Romildo Dias Toledo Filho

Jo Dweck

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 122-135.

1. Materiais cimentícios. 2. Estireno-Butadieno. 3. Wollastonita. 4. Reologia. 5. Hidratação. 6. Comportamento mecânico. 7. Altas temperaturas. 8. Poços petrolíferos. 9. Injeção de vapor cíclico. I. Toledo Filho, Romildo Dias *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus pela força que tem me dado todos esses anos e pelos que ainda estão por vir, para seguir contribuindo nesta profissão, que tanto me entusiasma.

Gostaria de agradecer a minha família pelo apoio moral.

Ao Professor Romildo Toledo por me aceitar como seu aluno e me dar todo o suporte e atenção para o pleno desenvolvimento desta pesquisa e pela amizade ao que cultivamos desde quando eu era seu aluno de mestrado.

Sou muito grato pela co-orientação do Professor Jo Dweck, que me trouxe de volta a minhas bases químicas e agregou de forma fenomenal seus conhecimentos a esta pesquisa.

Um muito obrigado ao Professor Liberato Ferrara, pelas discussões de alto nível acerca das propriedades reológicas de materiais cimentícios e pelo suporte na Politécnica de Milão.

Obrigado a Professora Analia Vazquez por me dar as bases do entendimento das propriedades dos copolímeros utilizados nesta tese.

A todo o corpo técnico do NUMATS/LabEst pelo apoio técnico profissional e especializado.

E por fim, agradeço a todos os amigos e colegas que estiveram comigo nesta caminhada alegrando meus dias. Em especial, aos meus amigos mais próximos Chaiene, Marcele, Otávio, Renato, Samantha, Saulo, Thiago e Willians que além de me alegrarem também me repreendiam nos momentos em que fui displicente.

*Quanto mais conhecimento adquiro sobre o
universo, mais me impressiono com o
perfeccionismo do seu Criador.*

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

INFLUÊNCIA DE COPOLÍMEROS DE ESTIRENO-BUTADIENO E DE FIBRAS DE WOLLASTONITA NA HIDRATAÇÃO, REOLOGIA E COMPORTAMENTO MECÂNICO À ALTAS TEMPERATURAS DE PASTAS DÚCTEIS DE CIMENTO PORTLAND

Fabício de Campos Vitorino

Maio/2017

Orientadores: Romildo Dias Toledo Filho

Jo Dweck

Programa: Engenharia Civil

A presente tese tem por objetivo avaliar o comportamento reológico, a hidratação e o comportamento mecânico de pastas de cimento dúcteis, desenvolvidas para suportar temperaturas de até 300°C. Visando aumentar a estabilidade térmica das pastas, alto teor de sílica ativa foi utilizado. Para agregar aumento de resistência e da capacidade de deformação teores de até 36,1% de dois tipos de wollastonita foram avaliados. Látex de copolímeros SBR e SBR carboxilado (XSBR) foi utilizado em teores que variaram entre 2,1 e 5,9%, com o objetivo de se reduzir o módulo de elasticidade e aumentar a capacidade de deformação das pastas. Uma metodologia de ensaio reológico foi empregada na avaliação da tixotropia e dos parâmetros reológicos fundamentais das pastas com poliméricas e com wollastonita. A influência dos componentes da mistura na hidratação do cimento foi estudada pelas técnicas de calorimetria isotérmica, termogravimetria e difração de raios-X. Por fim, o comportamento mecânico das pastas foi investigado sob compressão e ensaios de tração. Os resultados mostraram que as adições dos copolímeros e das wollastonitas às pastas cimentícias, levaram a comportamentos reológicos aceitáveis, influenciaram de forma significativa à cinética e os produtos formados na hidratação do cimento e agregaram maior resistência térmica, resistência mecânica, ductilidade e redução do módulo de elasticidade das pastas de cimento.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

THE INFLUENCE OF STYRENE-BUTADIENE AND WOLLASTONITE FIBERS
ON DUCTILE PORLAND CEMENT PASTE HYDRATION, RHEOLOGY AND
HIGH TEMPERATURE MECHANICAL BEHAVIOUR

Fabício de Campos Vitorino

May/2017

Advisors: Romildo Dias Toledo Filho

Jo Dweck

Department: Civil engineering

The present thesis focuses on the evaluation of rheological behavior, the hydration and the mechanical behavior of ductile cement paste, developed to withstand temperatures up to 300°C. Aiming to enhance pastes thermal stability, high silica fume content was employed. To achieve higher stress and strain capacity, contents up to 36,1% of two types of wollastonite were used. SBR and carboxylated SBR (XSBR) latex copolymers were used in contents ranging from 2.1 to 5.9% to attain lower elastic modulus and increase strain capacity of the pastes. A tailored rheology protocol was employed to follow the structure rebuilding energy and fundamental rheological parameters of the polymeric and wollastonite pastes. The influence of each mixture components on the cement hydration was studied by isothermal induction calorimetry, thermal analysis and X-ray diffraction. Later, the mechanical behavior of the pastes was investigated under compression and tensile tests. The results show that, the additions of the copolymers and wollastonites to cement pastes, led to acceptable rheological behavior, significantly influenced the cement hydration kinetic and formed products, and lead to enhanced thermal stability, higher strength capacities, ductility and lower elastic modulus of the cement pastes.

SUMÁRIO

1	Introdução, Relevância do Tema e Objetivos.....	1
1.1	Objetivos	3
1.2	Estrutura da tese.....	5
2	Revisão Bibliográfica.....	7
2.1	Cimentação de Poços Petrolíferos	7
2.1.1	Utilização de pastas tixotrópicas	7
2.2	Poços submetidos a injeções de vapor	8
2.3	Pastas Modificadas com Polímeros SBR.....	9
2.3.1	Princípios da modificação de pastas com polímeros	9
2.3.2	Hidratação de materiais cimentícios contendo copolímero SBR	11
2.3.3	Comportamento reológico de materiais cimentícios contendo SBR.....	12
2.3.4	Propriedades mecânicas de materiais cimentícios contendo SBR	13
2.4	Pastas Reforçadas com Microfibras de Wollastonita	13
2.4.1	Princípios da incorporação de fibras a matrizes cimentícias	13
2.4.2	Processos de hidratação de pastas com microfibras de wollastonita.....	14
2.4.3	Comportamento reológico de pastas cimentícias reforçadas com wollastonita.....	14
2.4.4	Comportamento mecânico de matrizes cimentícias reforçadas com microfibras de wollastonita.....	14
2.5	Efeito de altas temperaturas em pastas cimentícias	15
2.5.1	Uso de materiais pozolânicos em materiais cimentícios submetidos a altas temperaturas.....	15
2.5.2	Uso de polímero SBR em materiais cimentícios submetidos à altas temperaturas.....	16
2.5.3	Uso de microfibras de wollastonita em materiais cimentícios submetidos a altas temperaturas.....	16

3	Dosagem, Mistura e Cura das Pastas	18
3.1	Programa Experimental.....	18
3.2	Dosagem das pastas	19
3.2.1	Dosagem das pastas com SBR e XSBR da família de pastas SCCA	19
3.2.2	Dosagem das pastas com SBR, XSBR e SP da família de pastas SCCS..	22
3.2.3	Dosagem das pastas com SBR e XSBR da família de pastas SCCM.....	22
3.2.4	Dosagem das pastas com wollastonita da família de pastas SCCA	23
3.2.5	Dosagem das pastas com wollastonita da família de pastas SCCS	23
3.2.6	Dosagem da pasta Híbrida da família de pastas SCCA	23
3.3	Mistura das pastas.....	24
3.3.1	Mistura das pastas para os ensaios reológicos realizados na POLIMI.	24
3.4	Cura das pastas	26
4	Metodologia Experimental	27
4.1	Determinação do espalhamento ao longo do tempo	27
4.2	Ensaio de reologia utilizando o reômetro rotacional modular de palhetas Haake Mars III.....	27
4.2.1	Determinação do grau de tixotropia	29
4.3	Calorimetria isotérmica	30
4.3.1	Calorimetria isotérmica no estudo da hidratação das pastas contendo copolímeros e wollastonitas nas primeiras etapas de cura	32
4.4	Análises termogravimétricas	32
4.5	Análises de difração de raios-X.....	34
4.6	Espectroscopia de infravermelho.....	34
4.7	Distribuição granulométrica	35
4.8	Aquecimento das amostras para ensaios mecânicos à temperatura ambiente para as pastas SCCA.....	35
4.9	Ensaio de compressão axial.....	35

4.10	Ensaio de tração por compressão diametral.....	35
4.11	Ensaio de tração direta.....	36
4.12	Determinação do índice de vazios.....	37
4.13	Permeabilidade a gás nitrogênio das pastas.....	37
5	Caracterização dos Materiais	38
5.1	Cimento Portland classe G	38
5.2	Sílica ativa	40
5.3	Aditivo superplastificante	42
5.4	Copolímeros	43
5.5	Wollastonitas	44
6	Influência da Adição dos SBR e Wollastonitas no Comportamento Reológico das Pastas SCCA.....	48
6.1	Resultados e discussões: pastas poliméricas	48
6.1.1	Resultados de ensaio de espalhamento	48
6.1.2	Reologia das pastas obtida por reômetro	49
6.1.3	Correlações entre a reologia das pastas e os estágios iniciais de hidratação medidos por calorimetria isotérmica	54
6.2	Resultados e discussões: pastas com wollastonita.....	57
6.2.1	Resultados de ensaio de espalhamento	57
6.2.2	Reologia das pastas obtida por reômetro	58
6.2.3	Correlações entre reologia e calorimetria isotérmica	63
6.3	Conclusões parciais.....	64
7	Hidratação das Pastas Contendo Copolímeros e Wollastonitas nas Primeiras Etapas de Cura	66
7.1	Resultados e discussões: pastas poliméricas	66
7.1.1	Sistemas cimentícios de complexidade simples (SCCS).....	66
7.1.2	Sistemas cimentícios de complexidade média (SCCM)	69

7.1.3	Sistemas cimentícios de complexidade alta (SCCA).....	71
7.2	Resultados e discussões: pastas com wollastonita.....	78
7.2.1	Sistemas cimentícios de complexidade simples (SCCS).....	78
7.2.2	Sistemas cimentícios de complexidade alta (SCCA).....	79
7.3	Conclusões parciais.....	81
8	Hidratação das Pastas Contendo Copolímeros e Wollastonitas a Partir de 24 Horas de Cura	83
8.1	Resultados e discussões das pastas com copolímeros.....	83
8.1.1	Sistemas cimentícios de complexidade simples (SCCS).....	83
8.1.2	Influência da sílica ativa	88
8.1.3	Sistemas cimentícios de complexidade alta (SCCA).....	91
8.2	Resultados e discussões pastas com wollastonita.....	95
8.2.1	Sistemas cimentícios de complexidade alta (SCCA).....	95
8.3	Conclusões parciais.....	99
9	Influência dos Teores de Copolímeros e Wollastonitas no Comportamento Físico e Mecânico das Pastas da Família SCCA Antes e Após Submetidas a Altas Temperaturas (300°C).....	101
9.1	Resultados e discussões pastas poliméricas	101
9.1.1	Compressão uniaxial.....	101
9.1.2	Tração por compressão diametral.....	105
9.1.3	Tração direta.....	107
9.2	Resultados e discussões pastas com wollastonita.....	110
9.2.1	Compressão uniaxial.....	110
9.2.2	Tração por compressão diametral.....	113
9.2.3	Tração direta.....	114
9.3	Conclusões parciais.....	117
10	Conclusões Gerais	119

11	Propostas para Trabalhos Futuros	121
12	Bibliografia	122
	Anexos.....	136

LISTA DE ABREVIATURAS

CH – Hidróxido de cálcio ou Portlandita.

CP – Pasta cimentícia de referência da família SCCS.

CP-17.1WN – Pasta cimentícia com 17,1% de WN da família SCCS.

CP-17.1WO – Pasta cimentícia com 17,1% de WO da família SCCS.

CP-4.4S – Pasta cimentícia com 4,4% de SBR da família SCCS.

CP-4.4X – Pasta cimentícia com 4,4% de XSBR da família SCCS.

CP-SP – Pasta cimentícia com 4,2% de superplastificante da família SCCS.

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado.

DTG – Derivada da termogravimetria.

NBR – Associação brasileira de normas técnicas-Norma brasileira regulamentadora.

P0 – Pasta cimentícia de referência da família SCCS.

P0-0SP – Pasta cimentícia de referência da família SCCM.

P17.1WN – Pasta cimentícia com 17,1% de WN da família SCCA.

P17.1WO – Pasta cimentícia com 17,1% de WO da família SCCA.

P2.5S – Pasta cimentícia com 2,5% de SBR da família SCCA.

P2.5X – Pasta cimentícia com 2,5% de XSBR da família SCCA.

P26.4WN – Pasta cimentícia com 26,4% de WN da família SCCA.

P26.4WO – Pasta cimentícia com 26,4% de WO da família SCCA.

P36.1WN – Pasta cimentícia com 36,1% de WN da família SCCA.

P36.1WO – Pasta cimentícia com 36,1% de WO da família SCCA.

P4.4S – Pasta cimentícia com 4,4% de SBR da família SCCA.

P4.4X – Pasta cimentícia com 4,4% de XSBR da família SCCA.

P5.9S – Pasta cimentícia com 5,9% de SBR da família SCCA.

P5.9S-0SP – Pasta cimentícia com 5,9% de SBR da família SCCM.

P5.9X – Pasta cimentícia com 5,9% de XSBR da família SCCA.

P5.9X-0SP – Pasta cimentícia com 5,9% de XSBR da família SCCM.

PDF2 – Base de dados de difração de pós.

PHB – Pasta híbrida contendo 36,1% de WO e 5,9% de XSBR.

SBR – Copolímero de Estireno-Butadieno.

SCCA – Sistema cimentício de complexidade alta.

SCCM – Sistema cimentício de complexidade média.

SCCS – Sistemas cimentícios de complexidade simples.

SP – Superplastificante a base de naftaleno fornecido pela Anhortec.

TG – Termogravimetria.

TP – Tempo decorrido deste desde o primeiro contato do cimento com a água.

WN – Wollastonita de uso internacional fornecido pela NYCO.

WO – Wollastonita de uso nacional fornecido pela Energyarc S.A.

XSBR – Copolímero de Estireno-Butadieno carboxilado.

I INTRODUÇÃO, RELEVÂNCIA DO TEMA E OBJETIVOS

A exploração de petróleo e gás vem se tornando um desafio de engenharia cada dia maior devido tanto a necessidade de se obter hidrocarbonetos em zonas cada vez mais profundas quanto de se recuperar as frações mais pesadas do petróleo. Para explorar essas frações mais pesadas é necessário a implementação de técnicas mais avançadas de estimulação, sendo uma das mais utilizadas a injeção de vapor cíclico. Esta técnica consiste basicamente na injeção de vapores a altas temperaturas (cerca de 250°C) na zona produtora, por períodos alternados de tempo, que leva a diminuição da viscosidade do petróleo e aumento da pressão interna do poço, desta forma facilitando seu bombeamento para a superfície [1,2].

Como consequência, esta técnica pode provocar o fenômeno de retrogressão de resistência dos materiais cimentícios da bainha de cimento devido as altas temperaturas [3], gerar tensões radiais devido aos gradientes térmicos e a expansão da tubulação de aço e a formação de micro anulares entre a bainha de cimento e a tubulação de aço, devido a retração da tubulação quando a temperatura do poço diminui [4,5]. Todos estes fatores podem levar a criação de micro anulares entre a região cimentada e a tubulação e/ou formação rochosa e a fissuração da bainha de cimentação.

A bainha de cimentação é a região cimentada entre as tubulações de aço e a formação rochosa, cuja a finalidade é, dentre outras, dar suporte mecânico a formação rochosa e a tubulação de aço e garantir o isolamento hidráulico das diferentes regiões do poço. A bainha de cimentação é realizada na operação primária, onde a técnica principal consiste no bombeamento de pasta de cimento, através da tubulação de aço. Quando a pasta de cimento chega ao fundo do poço, ela flui através do espaço anular entre a tubulação e a formação rochosa, onde endurece formando a bainha cimentante [6,7]. As regiões onde a cimentação ocorrem podem variar de profundidade, indo desde 500 metros de profundidade em poços rasos de superfície, a até mais de 5000 metros, em casos de poços em alto mar, como é o caso do pré-sal por exemplo [8,9].

A formação de microanulares e a presença de fissuras na bainha de cimentação pode resultar na perda de isolamento hidráulico, que pode levar a um aumento da razão água/óleo e a necessidade de se realizar operações secundárias de cimentação, que é um inconveniente operacional altamente dispendioso [5,10,11]. Em casos mais extremos, falhas na cimentação primária pode levar até mesmo ao abandono do poço [1,2,4,5].

Uma das soluções mais eficientes para mitigar este problema é a utilização de pastas de cimento com alta capacidade de deformação e baixo módulo de elasticidade. Recomenda-se ainda que as pastas devam ser formuladas com altas concentrações de materiais pozolânicos, onde foi visto em outros estudos que após submetidas a altas temperaturas por tempos prolongados tiveram quedas de resistência menos acentuadas [3,12,13]. A maior estabilidade de materiais cimentícios contendo alto teor de pozolanas sob altas temperaturas está no fato de que o C-S-H formado em suas reações possui uma relação Ca/Si menor que 1 [14,15] e quando está fase é submetida a altas temperaturas, são convertidas para fases mais estáveis como xonotlita, truscottita e tobermorita [16]. No entanto, se o teor de sílica ativa não for suficientemente alto, CaO livre formado da decomposição dos produtos hidratados do cimento, pode se reidratar levando a formação de Ca(OH)_2 que é um produto expansivo que pode levar a fissuração do material [17]. Pastas cimentícias normais, sem adições de materiais pozolânicos, a relação Ca/Si será alta o suficiente para levar a formação de materiais de baixa estabilidade térmica como o $\alpha\text{C}_2\text{S}$ hidratado e a Jaffeíta, e CaO livre que provocam o aumento da porosidade das pastas [18]. Além disso, para suportar as deformações impostas, os materiais cimentícios utilizados, quando endurecidos, devem formar bainhas cimentantes resistentes, de baixo módulo de elasticidade e alta capacidade de deformação [4,5].

Materiais compósitos a base de cimento Portland e polímeros são conhecidos por apresentarem como característica, elevada capacidade de deformação, reduzido módulo de elasticidade e maior durabilidade frente a ataques químicos [19,20] o que os tornam um excelente opção no design de formulações para casos onde se requer estes tipos de propriedades. No caso de poços submetidos a injeção de vapores cíclicos por exemplo, o copolímero SBR é uma excelente opção, devido a suas características de borracha que agrega maior capacidade de deformação e redução do módulo de elasticidade e principalmente por ser estável até uma temperatura de 300°C [21,22]. O copolímero SBR é a borracha sintética mais difundida no mundo, foi sintetizada pela primeira vez em 1930 na Alemanha e hoje em dia pode ser encontrada nos pneus de carros, solas de calçados e em partes internas de veículos. Sua molécula possui os monômeros de estireno e de butadieno em proporções variáveis, e há ainda uma versão com um grupamento carboxílico em sua estrutura, comumente denominado como XSBR [22,23].

No entanto, como já é de conhecimento, as reações de hidratação de cimentos Portland são bastante complexas por si só, onde diversas reações químicas e físicas ocorrem simultaneamente, interferindo umas nas outras [14,17]. Isto leva a diferentes taxas de formação

de etringita, silicatos de cálcio hidratado e hidróxido de cálcio [14,17,24]. Estas intrincadas reações podem se tornar ainda mais complexas uma vez que se adicionam aditivos químicos ou materiais cimentícios suplementares. Tais materiais podem tanto acelerar ou retardar as reações quanto levar a formação de novas fases [25–28]. A presença de SBR numa matriz cimentícia, por exemplo, pode aumentar a estabilidade e a formação de etringita até determinado teor e após um máximo, pode restringir sua formação [26,29]. Hidróxido de cálcio também tanto pode ser restringido ou favorecido dependendo do teor de SBR presente na mistura [21,26,29,30].

1.1 OBJETIVOS

O principal objetivo desta tese é o desenvolvimento de pastas cimentícias com baixo módulo de elasticidade e alta capacidade de deformação que sejam capazes de resistir a temperaturas de até 300°C. Para tanto, uma pasta de referência foi formulada com teor em excesso de sílica ativa (32% em relação a massa de cimento), visando-se garantir a total conversão do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formado em mais C-S-H de baixa relação Ca/Si. Além disso, este teor garante um empacotamento máximo de partículas otimizado, de acordo com a dosagem científica utilizada.

Como objetivo secundário, busca-se reduzir o módulo de elasticidade e o aumento da capacidade de deformação da pasta de referência. Para isso, dois copolímeros de estireno-butadieno (SBR) serão utilizados na presente pesquisa, sendo os látices de SBR regular e o SBR contendo o grupamento carboxila em sua cadeia (XSBR). Esses copolímeros foram escolhidos devido a sua estabilidade térmica na temperatura almejada [21,22,31] e no caso do XSBR espera-se uma maior interação entre o grupo carboxílico e as fases inorgânicas do cimento que poderão agregar maior capacidade de deformação do material [23,32,33]. Em estudos prévios, foi utilizado a versão em pó do SBR, no entanto foi necessário fazer a moagem do material até que atingisse o tamanho média de partículas semelhante ao do cimento, visando assim, minimizar seu impacto negativo na reologia e na segregação deste material no estado fresco [21]. Portanto, na presente tese será utilizado a forma em látex, já que este possui tamanho de partículas adequado e não sofre problemas de segregação, eliminando assim a necessidade da etapa de moagem do material. Serão utilizados os teores (relação a massa de cimento) de 2,5, 4,4 e 5,9% nas misturas. Estes teores foram escolhidos pois foi visto em estudos anteriores que estes teores se mostraram eficientes para o aumento da capacidade de deformação e redução do módulo de elasticidade sem impactar negativamente na hidratação nem no comportamento mecânico e reológico das pastas estudadas [21].

Ainda como objetivo secundário, será utilizado as microfibras minerais de wollastonita com o intuito de se aumentar a resistência mecânica e a capacidade de deformação das pastas [21,34,35]. Em estudos prévios, foi visto que as frações volumétricas de 2,5, 5, 7,5 %, foram capazes de aumentar a resistência à compressão e à tração de pastas cimentícias sem impactar negativamente nas propriedades reológica das pastas [21,36]. Além disso, foi mostrado em estudos prévios que a wollastonita levou a um refinamento da estrutura de poros de pastas cimentícias que a continha [21,37]. Na presente tese dois tipos de wollastonitas serão utilizados: a wollastonita WO produzida pela empresa nacional JG Energyarc e a wollastonita WN produzida pela empresa internacional NYCO. A principal diferença entre esses materiais é que a wollastonita WO apresenta maior quantidade de contaminantes como carbonatos e outros materiais amorfos, comparados a wollastonita WN.

Como objetivo específico desta tese, buscar-se-á compreender as reações de hidratação das pastas desenvolvidas nas primeiras idades, para tal, a técnicas de calorimetria isotérmica será empregada. Para as idades posteriores, será utilizada a técnica de termogravimetria, já que está permite uma quantificação aprimorada das fases formadas. Para se melhor definir as fases cristalinas formadas, também será empregada a técnica de difração de raios X.

Ainda como objetivo específico, estudar-se-á o comportamento reológico das pastas, conjugando-se as técnicas de mini slump, reologia e calorimetria isotérmica. O ensaio de mini slump será realizado com o auxílio de uma câmera de vídeo, sendo com isso possível avaliar o espalhamento das pastas ao longo do tempo. O ensaio de reologia será realizado em um reômetro Haak Mars III, que permite determinar a viscosidade plástica, limite de escoamento e a tixotropia das pastas ao longo do tempo de hidratação (até 65 min). A calorimetria isotérmica permitirá verificar o quanto os processos de hidratação que ocorrem na fase fluída influenciarão no comportamento reológico das pastas.

Outro objetivo específico será a determinação das propriedades mecânicas das pastas de cimento contendo os diferentes teores de SBR e de wollastonita antes e após a submissão das pastas à 300°C em ensaios a temperaturas residuais à temperatura ambiente. Para isso, serão realizados ensaios de compressão axial, tração direta e tração por compressão diametral. Os ensaios serão realizados nas pastas logo após o período de cura das mesmas e também após resfriadas após submetê-las a uma temperatura de 300°C por 24 horas em forno mufla. Com isso será possível obter as leis constitutivas das pastas antes e após a exposição das mesmas a altas temperaturas.

Por fim, como objetivo secundário, uma pasta híbrida contendo o melhor teor do melhor copolímero e o melhor teor da melhor wollastonita estudada será caracterizada mecanicamente antes e após exposição à temperatura de 300°C, buscando assim uma pasta com as melhores características dos materiais utilizados.

1.2 ESTRUTURA DA TESE

Esta tese foi organizada em 11 capítulos. A ordem de apresentação e o conteúdo abordado em cada capítulo são os que seguem:

1- Introdução, Relevância do Tema e Objetivos: Neste capítulo será apresentada a parte introdutória da tese, as principais contribuições do estudo para a área de conhecimento e os objetivos gerais da tese.

2- Revisão Bibliográfica: Aqui serão apresentados um overview sobre as condições de um poço petrolífero submetido a injeção de vapores cíclicos e as propriedades buscadas para as bainhas de cimento nestes ambientes. Será apresentado também, os estudos mais recentes relacionados a hidratação, propriedades reológicas e propriedades mecânicas de materiais cimentícios com adições de copolímeros de estireno-butadieno e wollastonita. Encontra-se também, trabalhos relacionados as propriedades mecânicas sobre altas temperaturas destes mesmos materiais.

3- Dosagem, Mistura e Cura das Pastas: A apresentação dos métodos de dosagem das famílias de pastas SCCS, SCCM e SCCA, o procedimento de mistura e o processo de cura destas pastas se encontram neste capítulo.

4- Metodologia Experimental: Neste capítulo, serão descritas as técnicas utilizadas para a caracterização dos materiais e o estudo das propriedades das pastas desta tese.

5- Caracterização dos Materiais: A apresentação detalhada dos materiais utilizados nesta pesquisa, bem como uma extensa caracterização de suas propriedades de partida, será apresentada nesta parte.

6- Influência da adição dos SBR e Wollastonitas no Comportamento Reológico das Pastas SCCA: Neste capítulo, o comportamento reológico das pastas será estudado através de um protocolo moderno e analítico. Apresenta as correlações das propriedade obtidas nos ensaios de campo (ensaio de espalhamento) e as propriedades reológicas. Apresenta também as relações entre as propriedades reológicas e as reações de hidratação do cimento obtidas por calorimetria isotérmica.

7- Hidratação das Pastas Contendo Copolímeros e Wollastonitas nas Primeiras Etapas de Cura: Neste capítulo será apresentada a cinética de hidratação nas primeiras idades das pastas poliméricas das famílias SCCS, SCCM e SCCA e das pastas contendo as wollastonitas da família SCCA. Os resultados obtidos foram correlacionados com os resultados de viscosidade das pastas.

8- Hidratação das Pastas Contendo Copolímeros e Wollastonitas a Partir de 24 Horas de Cura: Neste tópico, será apresentado o estudo sobre a hidratação das pastas bem como a quantificação dos produtos formados, pelas técnicas de termogravimetria e difração de raios-X. A influência dos produtos adicionados ao longo dos tempos de cura será avaliado.

9- Influência dos Teores de Copolímeros e Wollastonitas no Comportamento Físico e Mecânico das Pastas da Família SCCA Antes e Após Submetidas a altas Temperaturas (300°C): Neste capítulo serão apresentados os resultados dos estudos mecânicos das pastas contendo os copolímeros e wollastonitas e seus teores. As propriedades mecânicas residuais ensaiadas a temperatura ambiente após submissão das pastas à 300°C serão apresentadas. A relação entre a porosidade e a permeabilidade à gás nitrogênio com as propriedades mecânicas das pastas, também é apresentada neste capítulo.

10- Conclusões Gerais: As conclusões gerais da tese e os objetivos alcançados e o que pode ser melhorado estará presente neste capítulo.

11- Bibliografia: Este capítulo traz a lista das referências bibliográficas utilizadas na estruturação do conhecimento desta tese.

Anexos: Neste item se encontram figuras anexas que entraram no corpo principal do texto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CIMENTAÇÃO DE POÇOS PETROLÍFEROS

A cimentação de poços petrolíferos é uma etapa vital no processo de exploração de petróleo. No entanto, esta etapa alcança novos desafios com a necessidade de se cimentar região cada vez mais profundas, que podem chegar a mais de 5000 metros, como é o caso dos poços na zona do pré-sal. Além de terem que se manter fluídas por longas distâncias, estas pastas também precisam percorrer regiões com temperaturas superiores a 70°C [6,8,38].

O processo de cimentação de poços petrolíferos consiste basicamente em se bombear pastas cimentícias através da tubulação de aço até que atinjam o fundo do poço e flua através do espaço anular entre a tubulação de aço e a formação rochosa [6]. A cimentação tem como principais objetivos suportar as cargas axiais das tubulações advindas das movimentações das mesmas durante as operações, dar estabilidade entre tubulação e formação, impedir movimentação de fluidos entre as formações, proteger as tubulações de corrosões, prevenir *blowouts*¹, dentre outros [7].

Antes das operações de cimentação, algumas considerações sobre o poço devem ser levadas em conta, tais como: a profundidade e tamanho do poço; o tipo de poço e as condições das formações (se a formação é fraturada ou não). Com base nestas considerações, pode-se planejar qual o tipo de pasta a ser empregada no poço, o regime de bombeamento e as características reológicas das pastas. As condições do poço (temperatura, pressões, presença de agentes corrosivos e etc.) permitem especificar os tipos de aditivos químicos especiais que deverão ser utilizados. Com esses dados em mãos é possível se projetar a pasta mais adequada para cada situação [7].

2.1.1 Utilização de pastas tixotrópicas

Por exemplo, existem os casos em que a formação é fraturada e ocorre a perda de pasta de cimento para a formação, onde a utilização de uma pasta com alto grau de tixotropia se torna uma ótima opção para a resolução do problema. Isto ocorre porque, este tipo de pasta, quando em repouso, recuperam sua estrutura rapidamente e precisam de uma energia muito maior para serem colocadas em movimento novamente, desta forma, impedindo que a pasta migre através

¹ Fluxo descontrolado de fluidos da formação para a superfície, em virtude do desbalanceamento entre a pressão hidrostática da lama de perfuração ou fluido de completação e a pressão da formação

da formação [7,39]. Pastas tixotrópicas também podem ser utilizadas em casos de um abandono de poço, onde é necessário injetar cimento dentro do poço, com o objetivo de cimentar todo o poço (formando um plugue de cimento). No entanto, pode ocorrer da pasta de cimento fluir de volta para a superfície, e mais uma vez, uma pasta altamente tixotrópica pode selar o movimento do fluido para a superfície [7,39].

2.2 POÇOS SUBMETIDOS A INJEÇÕES DE VAPOR

A técnica de injeção de vapor é bastante eficiente na recuperação de reservatórios de óleos pesados. Esta técnica consiste basicamente na aplicação de vapor à altas temperaturas, geralmente na faixa de 200 à 350°C na zona produtora. Devido à alta temperatura ocorrerá uma drástica redução da viscosidade do petróleo, aliado a alta pressão gerada no poço, e o transporte do óleo até a superfície será facilitado [2,40]. A técnica de injeção de vapor pode ser dividida em diversas variantes, a depender da especificidade de cada poço. As principais variantes são: Injeção de vapor alternado, Injeção de vapor contínua, injeção de vapor cíclico, injeção de vapor por drenagem gravitacional, extração de petróleo assistida por vapores de solventes [40,41]. Todavia, a técnica mais usual é a de injeção de vapor cíclico, por ser a de melhor custo benefício para recuperação de óleos pesados em reservatórios depletados.

No entanto, esta técnica submete a bainha de cimentação a estados de tensões, causados pelos diferenciais de temperatura e pressões dentro do poço, que podem acarretar em fissurações na bainha de cimentação ou formação de micro anulares. A ocorrência de tais eventos pode levar a incrementos na razão gás-óleo e/ou água-óleo, comunicação entre zonas e/ou ao total colapso do poço [5,10,11,40]. Dependendo da intensidade, a exploração do poço pode se tornar inviável tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental.

Goodwin *et.al.* [4] analisaram as principais causas que levam a bainha de cimento a perda de integridade em poços submetidos a injeções de vapor cíclico. Foi identificado que a aplicação do vapor gera um elevado gradiente de temperatura no revestimento. Este gradiente induz a expansão térmica, que acarreta em elevadas tensões na bainha de cimento. Outros trabalhos também identificaram que as tensões tangenciais de tração causadas pela expansão do tubo de revestimento, são as principais causas da perda da integridade da bainha de cimento [5].

Em um estudo realizado por DeBruijn *et.al.* [42] foi verificado que a utilização de pastas flexíveis, com baixo módulo de elasticidade, se mostrou mais eficiente em condições de poços

submetidos à técnica de injeção de vapor que pastas convencionais. Verificou-se que, mesmo tendo resistência mecânica inferior as das pastas convencionais, sua maior capacidade de deformação agregou maior eficiência a bainha de cimentação.

Pershikova *et.al.* [40] estudou o comportamento de materiais cimentícios com adições de fillers de baixo modulo de elasticidade submetidos a prolongados ciclos de aquecimento e resfriamento à temperatura de 350°C por até 9 meses. Foi verificado que as pastas mais flexíveis mantinham propriedades mecânicas aceitáveis sob compressão e tração por compressão diametral após a exposição das pastas a ciclos de temperatura.

Correia [37] avaliou o comportamento mecânico e estrutural de pastas de cimentação modificadas com látex de polímero SBR, microfibras de wollastonita, uma pasta híbrida de polímero e wollastonita e um compósito SHCC² versus uma pasta de referência. Os resultados mostraram que, em relação ao gradiente térmico, as pastas com SBR e as pastas fibrosas tiveram um melhor comportamento frente aos gradientes térmicos impostos, o que denota a importância de uma boa capacidade de deformação (tenacidade) destes materiais.

2.3 PASTAS MODIFICAS COM POLÍMEROS SBR

2.3.1 Princípios da modificação de pastas com polímeros

Matrizes cimentícias modificadas com polímeros consistem, basicamente, em se adicionar algum tipo de polímero e/ou monômero à mistura como substituição parcial do cimento e subsequentemente submetê-los à cura. Existem diversos tipos de polímeros e resinas que podem ser empregados em matrizes cimentícias. Segundo Ohama [32], matrizes cimentícias modificadas com polímeros formam uma co-matriz, que ocorre em quatro fases ilustrados na Figura 1.

² Do inglês Strain Hardening Cementitious Composites, designa compósitos cimentícios que após sua fissura continua tendo incremento de tensão com surgimento de multifissuras, geralmente devido a adição de fibras que redistribuem as tensões.

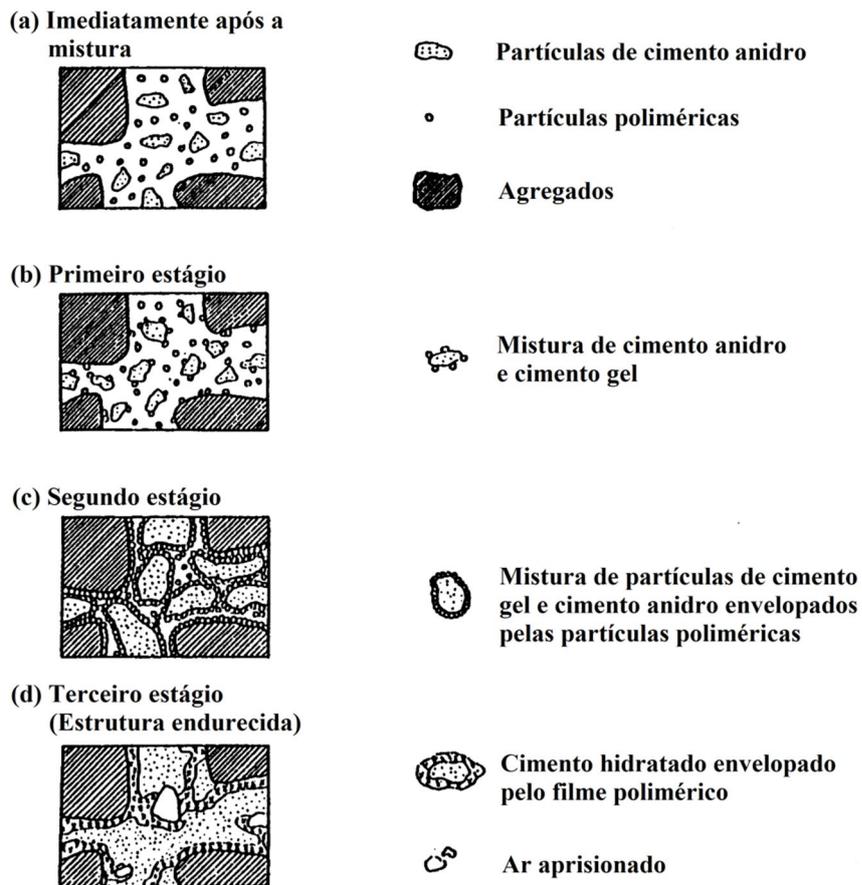


Figura 1 – Modelo simplificado da formação da co-matriz de cimento e polímero. Adaptado de OHAMA [32].

Na primeira fase, ocorre a mistura do polímero com a matriz cimentícia na fase fluída, neste momento começa a hidratação do cimento. A superfície dos grãos de cimento anidro é parcialmente recoberta pelo polímero.

Na segunda etapa, com o decorrer da hidratação do cimento, as partículas poliméricas preenchem os poros formados. Reações entre o polímero e a superfície dos Ca^{2+} e dos cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ou na superfície de agregados contendo sílica podem ocorrer.

Na última etapa, se o teor for alto o suficiente, com o consumo da água pelas reações de hidratação do cimento, as partículas poliméricas coalescem e formam um filme sobre a superfície do material, que interpenetram as redes porosas, formando uma estrutura monolítica.

Genericamente, as reações que ocorrem durante a formação do filme polimérico são as que podem ser observadas na Figura 2. Observa-se que poderá haver interações entre grupamentos catiônicos do polímero com os íons de cálcio ou na superfície do C-S-H presentes na matriz [32,43].

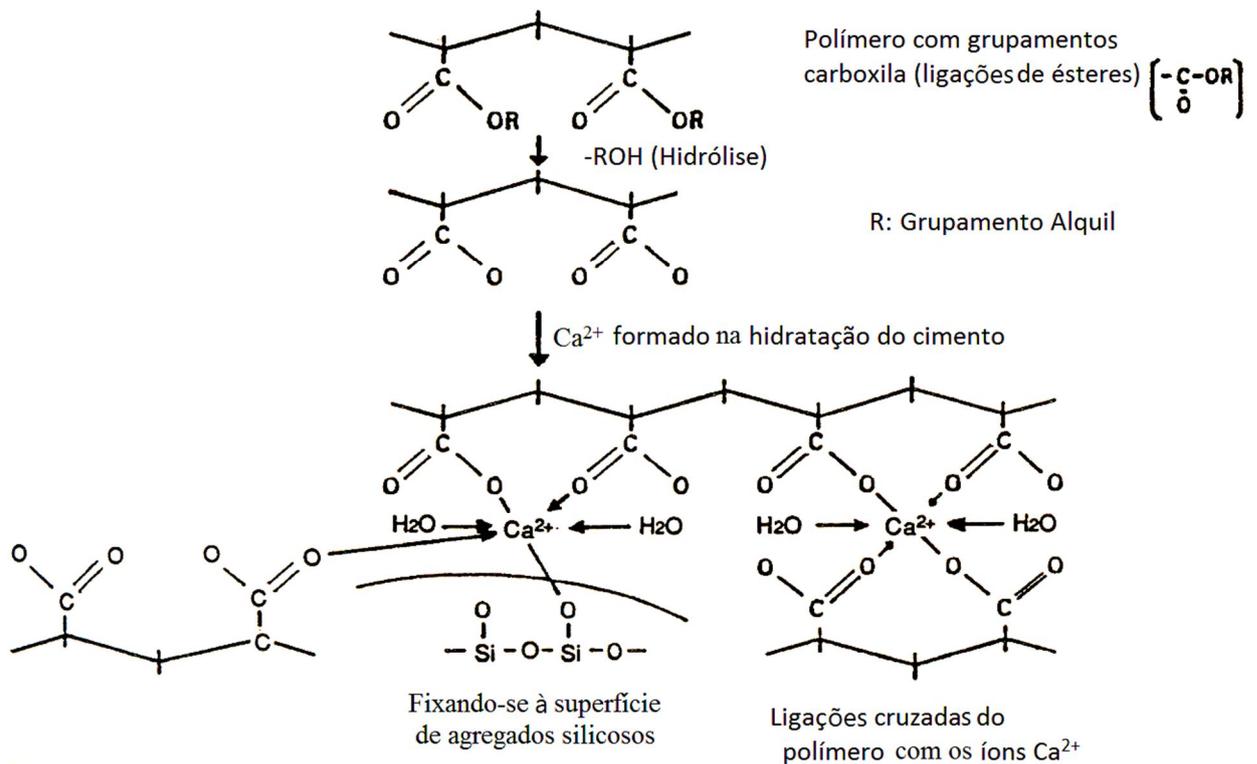


Figura 2 – Figura esquemática das reações entre um polímero, cimento Portland e agregado. Modificado de Ohama [1].

2.3.2 Hidratação de materiais cimentícios contendo copolímero SBR

O copolímero estireno-butadieno é uma borracha bastante versátil e bastante difundida atualmente. Além disso, o SBR é bastante estável tanto química como termicamente ($\sim 300^\circ C$) o que a torna uma excelente opção quando de busca materiais cimentícios de baixo módulo de elasticidade e melhoras na capacidade de deformação [37,44].

A hidratação de materiais cimentícios contendo SBR foi estudado por WANG *et.al.* [26]. Em seus estudos verificaram a influência da razão Polímero/Cimento (P/C) e das condições de cura dos compósitos. Os tipos de curas empregadas constituíram de: após 24 h de cura (90% UR) os corpos de prova eram desmoldados e imersos em água a $20^\circ C$ por até 6 dias (cura úmida) ou 6 dias imerso em água a $20^\circ C$ seguido de mais 21 dias a $20^\circ C$ em ambiente a 70 % UR (cura mista). Observou-se que em idades diferentes sob condições de cura úmida a quantidade de $Ca(OH)_2$ aumenta conforme a razão P/C, até atingir um valor máximo e começar a diminuir. Em quantidades abaixo de 10%, o polímero permitiu que os cátions Ca^{2+} se movessem com maior facilidade. No entanto, quando a quantidade ultrapassa este valor, pode acarretar na formação de um filme polimérico mais espesso, o qual dificulta a movimentação

do Ca^{2+} , atrasando hidratações posteriores. Considerando um tipo de cura mista (cura úmida + cura em ambientes externos), verificou-se que a quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ diminuiu pouco, indicando que o limite de hidratação do compósito também diminuiu, pois nestas condições a água pode evaporar mais facilmente. O polímero SBR tem a capacidade de promover a reação entre aluminatos e gesso, acelerando a formação e a estabilidade da etringita, este fato fica mais evidente com o aumento da razão P/C. Já a fase aluminato de cálcio hidratado tanto pode ser restringida (baixa relação P/C) como promovida (alta relação P/C). A fase ferrita em razões P/C acima de 10%, pode ser atrasada [26].

2.3.3 Comportamento reológico de materiais cimentícios contendo SBR

Propriedades reológicas adequadas são necessárias em operações de cimentação uma vez que a pasta de cimento deve ser fluída o suficiente para ser bombeada através da tubulação de revestimento e preencher sem falhas o espaço anular entre as paredes do poço e a tubulação de revestimento [7,45]. A determinação das propriedades reológicas da pasta de cimento é fundamental no design de novas misturas, uma vez que esta é um dos principais fatores utilizados como input em modelagens de cimentação de poços [46]. Em relação as propriedades reológicas de materiais cimentícios, espera-se que sejam fluidos não newtonianos, pseudo plásticos e tixotrópicos [7,47]. Os modelos reológicos mais utilizados para descrever estes fluidos são o modelo de Potência, Bingham, Herschel-Bulkley, Casson e Bingham modificado [6,7]. Devido aos fenômenos de hidratação que ocorrem ao longo do tempo, parâmetros como limite de escoamento, viscosidade plástica, força gel e tixotropia tendem a aumentar ao longo do tempo [7,38,48].

A adição de SBR a materiais cimentícios pode levar a diferentes tipos de comportamentos que irá depender da razão estireno-butadieno no SBR, da presença ou não de grupos carboxílicos e do teor de SBR na matriz cimentícia. Portanto, poderá ser observado tanto benefícios quanto depreciação nas propriedades reológicas destes materiais. Os benefícios foram explicados segundo a um efeito plastificante, que ocorre devido a um efeito de rolamento que suas partículas possuem. Assim, o aumento na quantidade de polímero pode permitir a diminuição na quantidade de água necessária para manter a viscosidade do material [19,49,50].

Do outro lado a adição de SBR provocou aumento da viscosidade plástica e do limite de escoamento. Segundo pesquisas isto pode ser atribuído a um aumento na capacidade do desenvolvimento de estruturas promovido pelo SBR ou por um aumento no tamanho da cadeia

polimérica devido a interação de grupamentos carboxílicos que interagem com íons presentes na matriz [37,51].

2.3.4 Propriedades mecânicas de materiais cimentícios contendo SBR

A adição de SBR a matrizes cimentícias tende a reduzir a resistência à compressão destes materiais, em geral devido à baixa resistência sob compressão do SBR e também devido a incorporação de ar à matriz. Ray *et.al.* [52] em estudos com argamassas modificadas com diferentes teores de látex SBR, verificaram que o aumento no teor de copolímero acarretava na queda da resistência à compressão dos materiais. Correia [37] verificou o comportamento mecânico de pastas contendo látex SBR em frações de 5 e 10 %. Verificou que o aumento na fração de polímero levou a quedas na resistência compressiva na ordem 49% em relação à pasta sem adição. Foi observado também a queda no módulo de elasticidade de até 36%. A deformação até a tensão de pico também apresentou redução com a adição de polímeros (quedas de até 17%). Vitorino *et.al.* [36] verificaram o comportamento sob compressão axial de pastas com SBR em pó e verificou quedas de até 18% para um teor de 13% de polímero. No entanto observou-se ganhos na capacidade de deformação axial e lateral de 26 e 32 % respectivamente para o mesmo teor. Além disso o aumento no teor de polímero levou a quedas no módulo de elasticidade de até 72%.

Sob tração, SBR pode agir como um reforço na matriz cimentícia, impedindo a propagação de novas fissuras [32,53]. Rossignolo e colegas [54] observaram que dependendo da relação polímer/cimento, pode haver incrementos na resistência à tração da ordem de 18%. Wang [55] observou que o comportamento sob flexão é altamente dependente da razão SBR/cimento e do tempo de cura, pois quanto maior o grau de hidratação e quanto melhor a qualidade do filme formado, maior será a resistência. Correia [37] verificou que o aumento no teor de SBR levou a quedas na resistência à tração destes materiais. Contudo foi observado o aumento na capacidade de deformação sob tração, para um teor de 10% de SBR, de até 38% em relação a uma pasta de referência sem polímero.

2.4 PASTAS REFORÇADAS COM MICROFIBRAS DE WOLLASTONITA

2.4.1 Princípios da incorporação de fibras a matrizes cimentícias

Matrizes cimentícias possuem baixa capacidade de deformação quando submetidas a esforços sob tração, por isso tendem a falhar de maneira frágil. Ao longo de quatro décadas

pesquisadores vêm estudando compósitos reforçados com fibras visando superar tais limitações. O reforço fibroso em matrizes cimentícias favorece o controle de abertura de fissuras nos materiais, refletindo em melhorias na tenacidade e na ductilidade destes materiais [56]. As fibras agem costurando as fissuras formadas e dessa forma redistribuindo as tensões para outros pontos da matriz.

2.4.2 Processos de hidratação de pastas com microfibras de wollastonita

A adição de wollastonita a materiais cimentícios pode afetar a quantidade e a taxa de formação dos produtos hidratados na matriz. No entanto, estudos por calorimetria apontam que não há interações químicas entre a wollastonita e a matriz cimentícia [57]. Outros estudos apontam que os produtos formados nas reações de hidratação do cimento tendem a se depositar na superfície dos cristais de wollastonita, levando a densificação da matriz e impedindo a migração de água nos poros e conseqüentemente limitando o grau de hidratação dos materiais [57–60].

2.4.3 Comportamento reológico de pastas cimentícias reforçadas com wollastonita

O aumento no teor de microfibras de wollastonita a matrizes cimentícias acarreta no incremento do limite de escoamento, da viscosidade plástica e da tixotropia dos materiais. Isto ocorre devido a morfologia acicular da wollastonita, que dificulta a forma como as pastas fluem [34,37,44].

2.4.4 Comportamento mecânico de matrizes cimentícias reforçadas com microfibras de wollastonita

O comportamento mecânico sob compressão e sob tração de materiais cimentícios reforçados com microfibras de wollastonita apresenta melhorias, seguido de aumento no módulo de elasticidade destes materiais [34,35,37,44,60].

Heinold *et.al.* [61] estudaram a influência da adição de microfibras de wollastonita como reforço de pastas de cimento para poços de petróleo curadas por 72 dias sob uma pressão de 3000 psi (21MPa) em temperaturas de 54 e 82°C. Os teores de wollastonita estudados no trabalho foram de 5, 10, 15 e 20% em relação a massa de cimento. Os resultados mostraram que o aumento no teor de wollastonita levou a incremento significativos da resistência à

compressão, tração direta e tração na flexão das pastas, sendo ainda mais evidente nas pastas curadas à 82°C.

Em outro estudo também utilizando formulações para poços petrolíferos, Balthar [34] estudou a influência do aumento do teor de wollastonita (2,5, 5,0, 7,5 e 10,0% em relação ao volume de pasta) curadas a 76°C por 7 dias. Os resultados mostraram que o acréscimo do teor de wollastonita na matriz cimentícia também levou a aumentos significativos na resistência à tração na flexão, e além disso, acréscimos na capacidade de deflexão destes materiais.

2.5 EFEITO DE ALTAS TEMPERATURAS EM PASTAS CIMENTÍCIAS

2.5.1 Uso de materiais pozolânicos em materiais cimentícios submetidos a altas temperaturas

Quando pastas de cimento normais são submetidas a temperaturas acima de 70°C, uma parte dos produtos formados se degradam devido à sua desidratação, esta degradação será mais severa quanto maior for a temperatura que o material for submetido [62]. Acima de 100°C, os produtos hidratados formados na hidratação de pastas de cimento Portland convencionais, com uma relação Ca/Si acima de 1,5, pode formar produtos expansivos como, dentre outros, o hidróxido de cálcio, $\alpha\text{C}_2\text{S}$ hidratado e CaO livre [17,18]. Se após o aquecimento o CaO livre entrar em contato com mais umidade, ele ainda poderá se reidratar e formar mais $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que como dito anteriormente, é um produto expansivo e poderá levar a fissuração do material [17].

Em ambientes mais agressivos, caso de poços petrolíferos submetidos à injeção de vapor cíclico, onde as temperaturas podem chegar facilmente a 250°C, o uso de pastas de cimento normais pode acarretar em aumento da porosidade e permeabilidade, devido à perda de água quimicamente ligadas as fases de silicato de cálcio hidratado, o que pode comprometer o isolamento hidráulico do cimento [3,17]. Para superar este problema, o uso de adições pozolânicas vem se mostrando eficiente, uma vez que seus produtos de hidratação se mostram mais estáveis sob altas temperaturas [3,12]. Isso ocorre pois, o silicate de cálcio hidratado de suas reações, possui uma relação Ca/Si reduzido ($>1,2$) que pode levar a formação de xonolita, truscottita, dentre outros, que são produtos mais cristalinos e estáveis à altas temperaturas [16]. Portanto, o uso teores muito altos de pozolanas, se torna conveniente, uma vez que o hidróxido de cálcio formado da reidratação do CaO, poderá ser novamente convertido em C-S-H se houver pozolana livre para isso.

Lee *et. al.* [12] avaliaram a resistência à compressão a temperatura ambiente de pastas com cimento pozolânico aquecidas até 200, 400, 600 e 800°C. Verificou-se o aumento da resistência mecânica de 200°C para 400°C. Porém, após 600°C tanto as pastas que não continham pozolanas quanto as que continhas tiveram decréscimos de resistência.

Em 1976 Eilers *et al.* [3] avaliaram o comportamento mecânico e a permeabilidade de pastas cimentícias contendo materiais pozolânicos para poços petrolíferos submetidos a altas temperaturas, por longos períodos de tempo. As pastas foram submetidas às temperaturas de 450 e 600°C por até 1 ano. Foi verificado que as matrizes cimentícias contendo pozolanas apresentaram maior estabilidade térmica ao longo do tempo.

2.5.2 Uso de polímero SBR em materiais cimentícios submetidos à altas temperaturas

Al-Hadithi *et al.* [63,64] estudaram as propriedades mecânicas de concretos de média e alta resistências com adições de SBR, em relação a massa de cimento, de 3, 5 e 10%. O autor realizou ensaios de resistência à compressão a quente, nas temperaturas de 21, 200, 325, 475, 625 e 925 °C. Foi observado que, as pastas com adição de SBR, apresentaram maiores resistências e menores perdas de resistência até 625°C e, após isso, as diferenças foram irrisórias.

No entanto, este foi o único autor que trabalhou com o tema nos últimos anos, portanto a presente tese buscará elucidar os fenômenos que regem a resistência mecânica, a capacidade de deformação e o módulo de elasticidade de pastas cimentícias contendo diferentes teores de copolímero SBR, ensaiados a temperatura ambiente após aquecidas a 300°C.

2.5.3 Uso de microfibras de wollastonita em materiais cimentícios submetidos a altas temperaturas

Wollastonita foi empregada como adição de uma pasta de cimento para utilização em poços petrolíferos submetidos à injeção de vapores cíclicos em temperaturas que chegavam até 260°C em um teor de 50%, relativo a massa de cimento [5]. Observou-se, que a presença da wollastonita minimizou a retrogressão de resistência devido às altas temperaturas e levou a um aumento da resistência à compressão do material quando submetido a temperaturas superiores a 190°C. Este aumento de resistência foi atribuído à uma possível maior reatividade da fibra de wollastonita acima de 80°C, que levou a formação de C-S-H mais estável a estas temperaturas [5].

Em estudos mais recentes, foi verificado que depois de submetido à uma temperatura 250°C, em ensaios mecânicos a temperatura ambiente, a adição de wollastonita a uma pasta de cimento para poços petrolíferos com injeção de vapores cíclicos até 250°C, obteve melhora na resistência à compressão axial, tração na flexão e tração direta. Quanto maior o teor de wollastonita, mais evidente foi este efeito e maior a capacidade de deformação dos materiais [35].

No entanto, não há mais informações na literatura nos últimos anos, relacionados aos mecanismos que levam a este tipo de comportamento de pastas contendo wollastonita à altas temperaturas, bem como os efeitos da wollastonita sobre a capacidade de deformação e o módulo de elasticidade das pastas. A presente tese buscará compreender os fenômenos que regem o comportamento mecânico de uma matriz cimentícia com diferentes teores de wollastonita, ensaiadas após o aquecimento das mesmas até 300°C.

3 DOSAGEM, MISTURA E CURA DAS PASTAS

3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O ponto de partida desta tese, foi uma pasta de referência, que foi dosada em um estudo prévio, visando obter uma compacidade máxima de partículas otimizada [65]. Na composição desta pasta, havia um alto teor de sílica ativa e uma relação água cimento de 0,66. Maiores detalhes da dosagem desta e das demais pastas, serão apresentados a seguir no item 3.2. Esta pasta de referência, recebeu adições de teores ótimos de SBR e XSBR e o de wollastonitas WO e WN (determinados em estudos prévios [21]). Para todas as pastas a relação a/c foi mantido igual à da pasta de referência. Foram então realizados os estudos de comportamento mecânico à temperatura ambiente, antes e após serem submetidas a 300°C por 24 horas; estudo do comportamento reológico; e os estudos da hidratação antes e após 24 horas de cura. Mais tarde, devido ao grande número de componentes nas misturas, estas pastas foram separadas em uma grande família, denominada de Sistemas Cimentícios de Complexidade Alta (SCCA).

Todavia, devido ao grande número de variáveis presente, muitas dúvidas surgiram a partir dos estudos da hidratação destas pastas, o que também implicava, de forma direta, na atribuição de causa-efeito dos comportamentos mecânicos e reológicos estudados. Portanto, foi necessário diminuir o número de variáveis de estudo e, depois, de forma gradativa, aumentar a complexidade dos sistemas, para que se pudesse verificar a interação entre os materiais de forma isolada. Tendo isso em mente, duas novas famílias de pastas foram criadas, mantendo-se a mesma relação a/c de 0,66 para as pastas componentes de cada família. As duas novas famílias criadas foram, a de Sistemas Cimentícios de Complexidade Simples (SCCS) e o Sistema Cimentício de Complexidade Média (SCCM). No SCCS foram verificadas a influência de cada adição (copolímeros, wollastonitas, sílica ativa e superplastificante) de forma isolada na hidratação do cimento. Já na família SCCM, foi verificado a influência da adição dos copolímeros e das wollastonitas na pasta de referência da família SCCA, mantendo-se apenas a sílica ativa e excluindo-se o superplastificante. Desta forma, com o desmembramento das pastas de alta complexidade em sistemas mais simples, foi possível compreender como cada componente da mistura afeta a hidratação do cimento e assim, compreender melhor os efeitos observados no comportamento mecânico e reológico das pastas.

Por fim, pela análise dos resultados mais satisfatórios de comportamento mecânico foi criada uma pasta híbrida. Esta pasta contém o maior teor de XSBR (5,9%) que foi adicionado,

como substituição parcial do cimento, a pasta que continha o maior teor de wollastonita WO (36,1%). Foram então realizados estudos do comportamento mecânico à temperatura ambientes, antes e após submetê-la a 300°C.

O fluxograma da Figura 3, apresenta a sequência de estudos realizados para cada sistema cimentício.

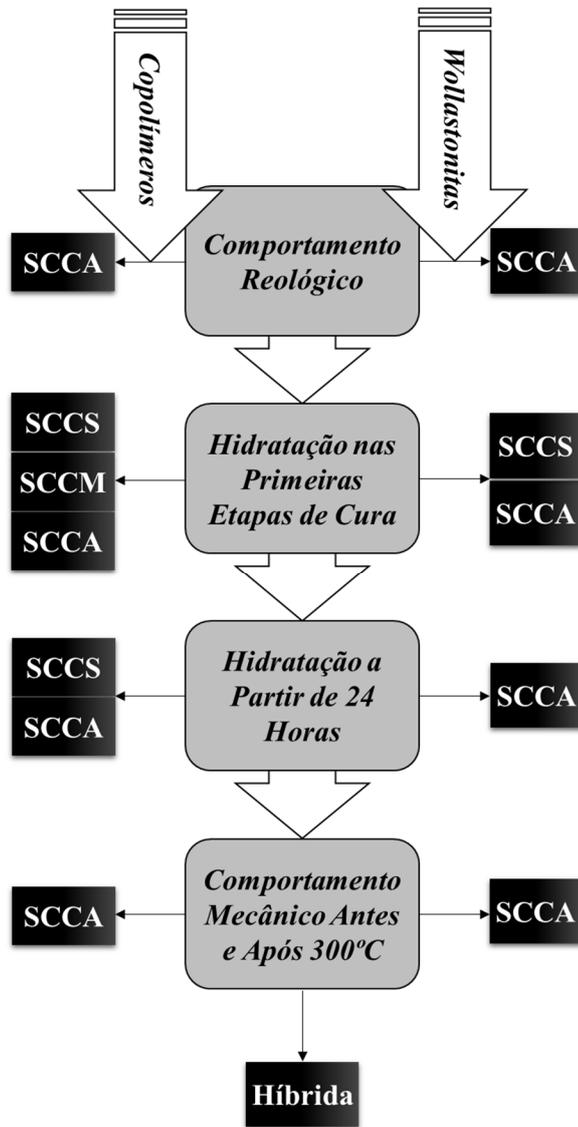


Figura 3 – Fluxograma do programa experimental seguido nesta tese.

3.2 DOSAGEM DAS PASTAS

3.2.1 Dosagem das pastas com SBR e XSBR da família de pastas SCCA

A pastas de referência da família SCCA foi dosada em um estudo prévia de Barghigiani [65], com o objetivo de se obter pastas com propriedades reológicas aceitáveis e que

suportassem esforços mecânicos sob temperaturas de até 300°C, que é uma condição extrema de um poço petrolífero submetido a injeção de vapores cíclicos. Portanto, foi utilizado nesta tese o cimento Portland classe G e alto teor de sílica ativa, visto que a adição de pozolanas a pastas cimentícias vem se mostrando bastante eficiente em condições de altas temperaturas [3,12,35]. O cimento e a sílica ativa foram dosados visando sua máxima compacidade granular seca através do simulador numérico MEC_COPPE 1.0 [66] onde se obteve um teor ótimo de sílica ativa de 32%. A definição da relação água/cimento (a/c) foi realizada por meio de testes qualitativos buscando uma pasta com porosidade entre 35% e 45% como recomendado por Miranda [67], onde a relação ótima obtida foi de 0,66. Os testes qualitativos demonstraram que as pastas se mostraram muito viscosas na ausência de aditivo superplastificante. Tal fato é endereçado ao uso de sílica ativa na composição da pasta que por possuir maior superfície específica em relação a do cimento, seu uso causa um aumento do consumo de água na mistura para que se mantenha fluída. Para não ser necessário aumentar a relação a/c, que poderia comprometer a resistência à compressão da pasta, optou-se por utilizar um aditivo superplastificante para a manutenção da relação a/c e da trabalhabilidade da mistura. O superplastificante utilizado é a base de naftaleno com teor de sólidos de 40% da Anchartec. Em seguida foi realizado a determinação do teor ótimo de aditivo na mistura por meio de ensaios de Compatibilidade e Ponto de Saturação (funil de Marsh). A água do SP foi considerada como água de mistura nos cálculos da razão a/c. Os teores de superplastificante utilizados, serão dados em relação a massa de sólidos, presentes no superplastificante, em relação a massa de materiais cimentantes, mc (cimento+sílica ativa). A Figura 4 mostra as curvas de tempo de escoamento *versus* teor de aditivo superplastificante após 10, 30 e 60 minutos do instante de contato do cimento com a água. O menor teor de aditivo avaliado foi 0,8% (SP/mc=0,8%), considerando que, aos 60 minutos, não foi possível determinar o tempo de escoamento devido à alta viscosidade apresentada pela pasta. Como pode ser observado na Figura 4, o teor ótimo de SP foi SP/mc=1,3%, o qual também foi adotado para as demais pastas. A dosagem final da pasta de referência (P0) esta apresentada na Tabela 1.

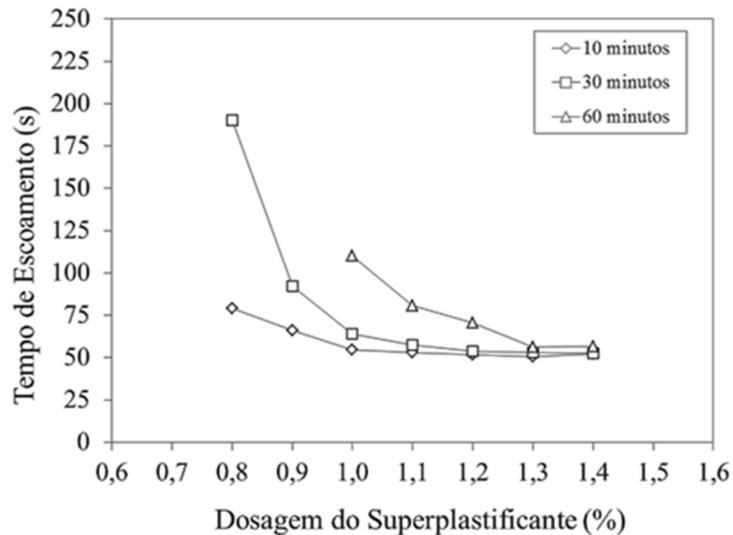


Figura 4 – Curvas de tempo de escoamento versus teor de aditivo da pasta de referência (P0) [65]. O cimento e o superplastificante usados pelo autor [65] são do mesmo lote da presente tese.

Em seguida, buscando-se uma redução do módulo de elasticidade e aumento na capacidade de deformação, os SBR e XSBR foram adicionados a P0 como substituição parcial das massas de materiais cimentantes, nos teores de 2,5, 4,4 e 5,9% (em relação a massa de copolímero presente no látex). A água presente nos látices foi considerada como água de mistura das pastas, mantendo a relação a/c de 0,66. Os látices de SBR e XSBR, fornecidos pela empresa Nitriflex S/A, apresentam teores dos copolímeros nos látices de 34,5 e 49,4% respectivamente. A água presente nos látices foi considerada como água de mistura das pastas, de forma que foi mantida a relação a/c de 0,66 para todas as misturas. De acordo com o teor de copolímero na mistura, as pastas foram nomeadas P2.5S, P4.4S e P5,9S para as misturas com SBR e P2.5X, P4.4X e P5,9X para as misturas com XSBR. A dosagem das pastas poliméricas pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição das pastas estudadas na presente tese.

Pasta	Cimento (g)	Sílica ativa (g)	Água (g)	Superplastificante (g)	Copolímero (g)
P0	50,0	16,1	31,8	2,1	0
P2.5S	49,2	18,8	28,1	2,1	4,8
P4.4S	48,6	15,6	25,5	2,1	8,2
P5.9S	48,1	15,5	23,4	2,1	10,9
P2.5X	49,2	15,8	29,5	2,1	3,3
P4.4X	48,6	15,6	27,9	2,1	5,7
P5.9X	48,1	15,5	26,7	2,1	7,6

3.2.2 Dosagem das pastas com SBR, XSBR e SP da família de pastas SCCS

Para se verificar a influência dos copolímeros SBR e XSBR e também, a influência do superplastificante utilizado, na hidratação do cimento, de forma individual, a família de pastas SCCS contendo apenas água deionizada e cimento Portland classe G numa relação a/c de 0,66 foi criada. Em seguida foi adicionado 4,4%_m de SBR e de XSBR (em relação a massa de copolímero presente no látex), como substituição parcial da massa de cimento. Estas pastas foram designadas como CP, CP-4.4S, CP-4.4X (pastas de referência, pastas com 4.4% de SBR e XSBR, respectivamente). Para avaliar a influência do superplastificante, o teor de SP/mc=1,3%, foi adicionado a mistura de água e cimento. Este teor é mesmo que as pastas da família SCCA possuem. A água presente no SP foi considerada como água de mistura, a qual foi descontada da mistura inicial mantendo uma relação a/c de 0,66. Esta pasta foi nomeada CP-SP. As dosagens destas misturas são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição das pastas com SBR, XSBR e SP da família SCCS.

Pasta	Cimento (g)	Água (g)	Superplastificante (g)	Copolímero (g)
CP	60,2	39,8	0	0
CP-4.4S	58,7	33,8	0	7,5
CP-4.4X	58,7	36,1	0	5,2
CP-SP	59,8	38,3	1,9	0

3.2.3 Dosagem das pastas com SBR e XSBR da família de pastas SCCM

A família de pastas SCCM foi preparada contendo 32%_m de sílica ativa em relação à massa de cimento e uma relação a/c de 0,66. Para isso, um teor um pouco maior dos copolímeros foi utilizado (5.9%_m em relação a massa de copolímero presente no látex) para se destacar os efeitos destes materiais. Para se facilitar a identificação destas pastas que não possuem adições de superplastificante (0% de SP) das pastas SCCS, elas foram denominadas P0-0SP, P5.9S-0SP e P5.9X-0SP correspondentes a pasta sem adição de copolímero e com adições de SBR e XSBR respectivamente. A Tabela 3 apresenta os detalhes da dosagem.

Tabela 3 – Composição das pastas com SBR, XSBR e SP da família SCCM.

Pasta	Cimento (g)	Sílica ativa (g)	Água (g)	Copolímero (g)
P0-0SP	50,4	16,2	33,3	0
P5.9S-0SP	48,5	15,6	24,8	11,0
P5.9X-0SP	48,5	15,6	28,1	7,7

3.2.4 Dosagem das pastas com wollastonita da família de pastas SCCA

Visando o aumento de resistência e da capacidade de deformação, teores de 5,0 7,5 e 10,0% de wollastonita foram adicionados a P0 em relação ao volume de pasta. Estas substituições representaram uma relação massa de wollastonita-cimento de 17,1, 26,4 e 36,1%, respectivamente. A relação SP/mc foi de 1,3%. A relação a/c cimento foi de 0,66. Por fim, em relação a teor mássico de wollastonita em relação ao cimento, e em relação ao tipo de wollastonita, as pastas foram denominadas P17.1WO, P26.4WO, P36.1WO, P17.1WN, P26.4WN, P36.1WN. A dosagem destas pastas pode ser encontrada na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição das pastas com wollastonita da família SCCA.

Pasta	Cimento (g)	Sílica ativa (g)	Água (g)	Superplastificante (g)	Wollastonita (g)
P17.1WO	46,1	14,8	29,3	2,0	7,9
P26.4WO	44,2	14,2	28,1	1,9	11,6
P36.1WO	42,4	13,6	26,9	1,8	15,3
P17.1WN	46,1	14,8	29,3	2,0	7,9
P26.4WN	44,2	14,2	28,1	1,9	11,6
P36.1WN	42,4	13,6	26,9	1,8	15,3

3.2.5 Dosagem das pastas com wollastonita da família de pastas SCCS

Para se verificar a influência das wollastonitas WO e WN nas reações de hidratação do cimento, isoladamente, foi realizada a adição de 6% em relação ao volume de pasta de ambas (17,1% em relação a massa de cimento). A relação a/c foi de 0,66. Estas pastas foram então nomeadas, em relação à razão wollastonita-cimento, de PC-17.1WO e PC-17.1WN para as pastas com wollastonita nacional e internacional respectivamente. A dosagem das pastas pode ser observada na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição das pastas com wollastonita da família SCCS.

Pasta	Cimento (g)	Água (g)	Wollastonita (g)
CP	60,2	39,8	0
CP-17.1WO	54,6	36,0	9,3
CP-17.1WN	54,6	36,0	9,3

3.2.6 Dosagem da pasta Híbrida da família de pastas SCCA

Por fim, com o objetivo de se obter pastas de alta resistência e capacidade de deformação aliados a valores reduzidos de módulo de elasticidade e durabilidade, foi feita uma pasta híbrida utilizando o XSBR e a wollastonita WO com uma relação SP/mc de 1,3% e relação a/c de 0,66. O XSBR foi utilizado, pois obteve resultados desejáveis nos ensaios mecânicos e a wollastonita

WO, por ser de uso nacional e por apresentar resultados mecânicos superiores aos das pastas com WN. Portanto, adicionou-se o maior teor de XSBR (5,9%) à pasta contendo o maior teor da wollastonita WO (36,1%). Esta pasta foi nomeada PHB e sua dosagem pode ser vista na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição da pasta Híbrida da família SCCA.

Pasta	Cimento (g)	Sílica ativa (g)	Água (g)	Superplastificante (g)	Copolímero (g)	Wollastonita (g)
<i>PHB</i>	<i>41,0</i>	<i>13,2</i>	<i>22,7</i>	<i>1,8</i>	<i>6,5</i>	<i>14,8</i>

3.3 MISTURA DAS PASTAS

O procedimento de mistura das pastas seguiu o recomendado pelo manual de cimentação PROCELAB [68]. Todos os materiais foram pesados em uma balança de precisão, com uma resolução de 0,001g. As fases secas foram homogeneizadas manualmente dentro de um saco plástico antes de serem adicionadas a fase líquida (água + superplastificante) que estavam contidas dentro de um misturador de hélices da Chandler Engineering. O látex foi adicionado lentamente, após a mistura da fase seca com a fase líquida. Esta forma de adição do látex foi adotada pois assim evitava um aumento abrupto da viscosidade da pasta que dificultava a mistura do material.

O PROCELAB [68] recomenda uma velocidade de mistura de 4000 rpm por 15 s, para um volume de 600 ml de pasta. Neste período a fase seca é adicionada sobre a fase líquida contida no misturador. Em seguida, aumenta-se a velocidade para 12000 rpm, permanecendo assim por mais 35 s. Este processo de mistura aplica sobre as pastas uma energia de mistura por unidade de massa de 5,9 kJ/kg [69].

Para garantir a ação do superplastificante de segunda geração utilizado e manter uma energia de mistura de 5,9 kJ/kg, que é a energia encontrada no procedimento de mistura PROCELAB [68,69], foi necessário realizar adequações no tempo e na velocidade de mistura dos materiais, como proposto por Vorkinn [69]. Com isso, foi utilizado um tempo de mistura de 10 minutos e velocidade de 2970 rpm.

3.3.1 Mistura das pastas para os ensaios reológicos realizados na POLIMI.

Para os ensaios reológicos um diferente procedimento de mistura teve que ser adotado. Isto foi necessário, uma vez, que esta parte da pesquisa foi realizada no laboratório experimental do Instituto Politécnico de Milão (POLIMI – IT) e o mesmo não possuía os mesmos

equipamentos citados no tópico 3.3, o que não permitiu manter a mesma energia de mistura que é obtido com a mistura das pastas no misturador de hélices. No entanto, o procedimento descrito a seguir, buscou manter o mesmo tempo de mistura que seria obtido caso fosse realizado o processo de mistura mais homogeneização recomendado pela norma PROCELAB [68] e garantiu uma boa homogeneização e dispersão das pastas.

Todos os constituintes da mistura foram pesados separadamente em uma balança com resolução de 0,001g e um misturador planetário de duas velocidades (96 e 179 rpm) foi empregado para realizar a mistura. Primeiramente foi realizado a homogeneização da sílica ativa com a água. Para isto, a água foi adicionada à sílica ativa, enquanto a velocidade do misturador era mantida em 96 rpm por um período de 2 minutos. Em seguida, a velocidade do equipamento foi aumentada para 179 rpm e mantida por mais 18 minutos. Eventualmente o equipamento era parado para se fazer a raspagem das laterais por, no máximo, 2 minutos. Após isso, a velocidade do equipamento era reduzida para a 96 rpm e eram adicionados o cimento, o superplastificante e o SBR ou a Wollastonita por um período de no máximo 5 minutos. Após isso se continuava a mistura por 30 minutos numa velocidade de 179 rpm. O tempo desde o primeiro contato do cimento com a água (TP) foi medido para efeito de estimativa da hidratação das pastas.

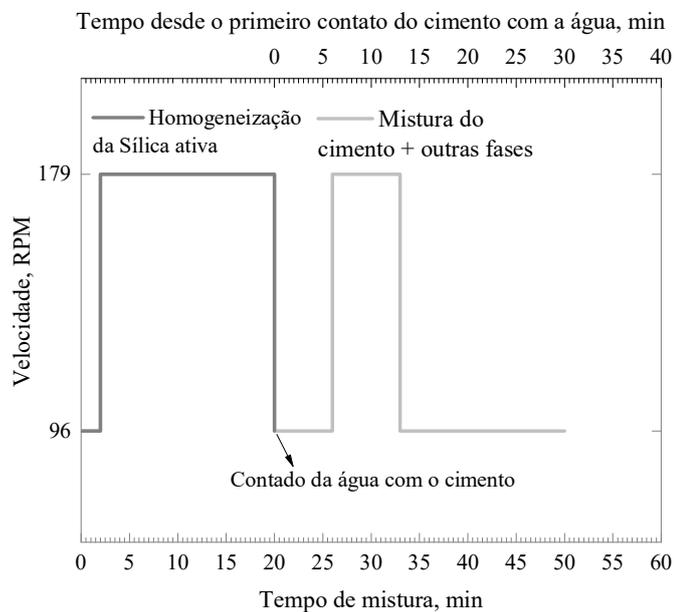


Figura 5 – Esquema do procedimento de mistura das pastas para os ensaios reológicos.

3.4 CURA DAS PASTAS

Depois de misturadas, as pastas foram transferidas para os moldes dos ensaios mecânicos, que foram preenchidos com duas camadas. Em cada camada foram realizados movimentos lentos e circulares com o auxílio de um bastão de vidro por 50 segundos, visando assim mitigar bolhas de ar aprisionadas. Os moldes com as misturas eram então, submetidos à cura por um período de 24 horas, à temperatura ambiente e umidade relativa de ~95%. Após, os corpos de prova foram desmoldados e submetidos à cura em banho térmico à 74 °C por um período de mais oito dias. Esta temperatura (74°C) foi empregada a fim de simular a condição de um poço petrolífero. A taxa de aquecimento do banho foi de 0,33°C/min. Esta temperatura de cura Ao final do tempo de cura os corpos de prova foram retirados do banho e resfriados até a temperatura ambiente a uma taxa de 0,41°C/min.

A temperatura de cura utilizada foi empregada visando simular a temperatura de fundo de um poço petrolífero. Este tempo de cura foi empregado visando garantir o máximo grau de hidratação possível das pastas. Em estudos anteriores, utilizando uma temperatura de 50°C, foi verificado que esse tempo foi o suficiente para garantir um alto grau de hidratação de pastas cimentícias [37].

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 DETERMINAÇÃO DO ESPALHAMENTO AO LONGO DO TEMPO

Após a mistura realizou-se o ensaio de espalhamento utilizando-se um cone de bronze com as dimensões indicadas na Figura 6. O cone era posicionado de forma invertida (menor diâmetro para baixo) sobre uma superfície estável e plana e completamente preenchido pela pasta. Antes de se iniciar o teste, posicionou-se uma câmera de vídeo com resolução de 1080 pixels/30 fps a uma altura de 50 cm do cone para se registrar o aumento do espalhamento com o tempo [70–72]. O espalhamento de cada pasta foi filmado por 90 segundos. O software ImageJ foi utilizado para medir o raio de espalhamento das pastas ao longo do tempo. Como o olho humano não é capaz de observar taxas de espalhamento abaixo de 0,3 mm/s [70], o momento em que as pastas atingiam esta velocidade foi considerado a variação final de espalhamento.

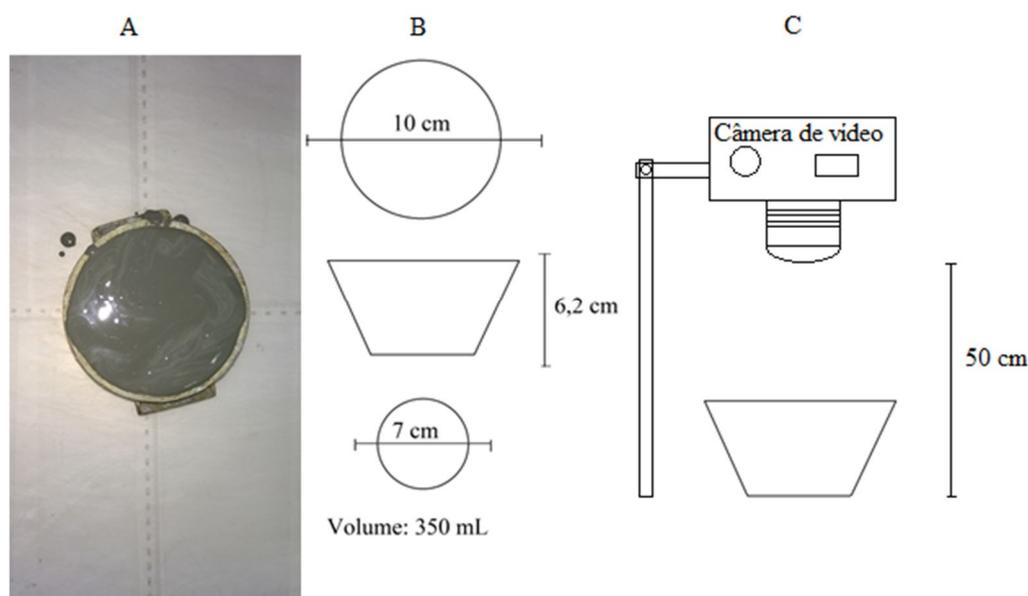


Figura 6 – Mini cone utilizado para medir o espalhamento das pastas.

4.2 ENSAIOS DE REOLOGIA UTILIZANDO O REÔMETRO ROTACIONAL MODULAR DE PALHETAS HAAKE MARS III

O comportamento reológico das pastas foi determinado utilizando-se o reômetro rotacional modular de palhetas Haake Mars III (Figura 7A). A palheta utilizada nos procedimentos (Figura 7B) possui fatores $A=1$, $M=1$ e $R=29,5$ mm. O copo deste equipamento

é especialmente projetado para se evitar o fenômeno de *wall slip*³ através de reentrâncias em sua geometria (Figura 7C).

Os ensaios foram realizados utilizando-se a mesma amostra utilizada no ensaio de espalhamento. A amostra recolhida do mini-cone era colocada dentro do copo do reômetro até a cobertura total da palheta. Este procedimento foi adotado para se garantir que as mesmas amostras foram utilizadas em ambos os ensaios (note que a duração do ensaio de espalhamento era de apenas 90 segundos). Uma taxa de cisalhamento de $0,1s^{-1}$ foi aplicada durante os primeiros 60s de ensaio para haver um mesmo histórico de cisalhamento para todas as pastas. Após isso, houve uma aceleração da taxa de cisalhamento de 0 - $60s^{-1}$ e posterior desaceleração, retornando a zero. Este processo de aplicação de rampas de cisalhamento crescente e decrescente durou 150 segundos. Este processo foi repetido após 10, 60, 300 e 600 segundos de descanso das pastas, obtendo-se assim um total de 5 curvas de histerese. O tempo total de análise, levando-se em conta o tempo de aplicação das rampas mais seus respectivos tempos de descanso foi de 29 minutos.

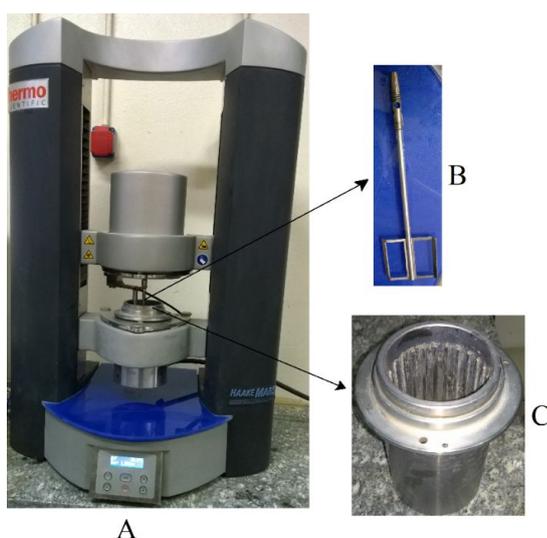


Figura 7 – A) Reometro Haake III rotacional modular de palhetas; B) palheta utilizada; C) copo de ensaio especialmente desenvolvido para prevenção de wall slip.

O modelo de Herschel-Bulkley (Equação 1) para a previsão dos parâmetros reológicos das pastas. Como as pastas estudadas possuem alto grau de tixotropia, ocorre a formação de uma região de baixa linearidade, nas taxas de cisalhamento mais baixas da fase ascendente da curva de fluxo, que podem acarretar em erros nos valores dos parâmetros obtidos pela regressão

³ Wall Slip – É o fenômeno onde ocorre a formação de uma fina camada de água entre a pasta de cimentícia e as paredes do equipamento que pode induzir a erros de leitura do equipamento.

linear [7]. Por tanto, a regressão linear, pelo modelo de Herschel-Bulkley, foi realizada na fase descendente das curvas de fluxo.

No entanto, este modelo fornece os parâmetros de limite de escoamento (τ_0), índice de consistência (k), taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e índice de fluxo (n) sendo necessário uma dedução matemática para se obter a viscosidade plástica (μ_0), como mostrado na Equação 2 [73].

$$\tau_f = \tau_0 + k(\dot{\gamma})^n$$

Equação 1 – Modelo de Herschel-Bulkley

$$\mu_0 = \frac{3K}{n+2} \dot{\gamma}_{max}^{n-1}$$

Equação 2 – Viscosidade plástica deduzida do modelo de Herschel-Bulkley.

4.2.1 Determinação do grau de tixotropia

A tixotropia das pastas foi calculada como proposto por Ferron *et.al.* [74]. No entanto, adaptações tiveram que ser feitas, pois como nos estudos de Ferron *et.al.* [74], uma linha de equilíbrio, não pôde ser realizada, como sugere o autor. A linha de equilíbrio é determinada pela tensão de cisalhamento mínima obtida na máxima taxa de cisalhamento constante, por um determinado período de tempo, que variam de acordo com o tipo de pasta. Para superar este problema, a linha descendente da primeira curva de histerese, foi levada em consideração como a linha de referência. Para se calcular a energia necessária para a quebra das estruturas tixotrópicas, durante os períodos de intervalo, a área entre a linha de referência e a rampa ascendente de cada histerese foi considerada. Para se evitar problemas com pontos *outliers*⁴ nas regiões extremas de taxa de cisalhamento, o intervalo entre 6 e 20 s⁻¹ foi considerado como a região de referência para o cálculo das áreas na determinação do grau de tixotropia, como exemplificado na Figura 8.

⁴ Valores atípicos, que fogem de uma tendência geral da série.

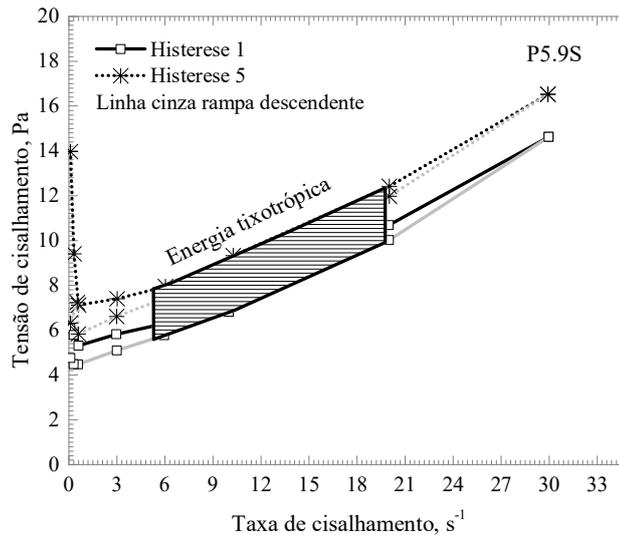


Figura 8 – Exemplo da área considerada e os limites da taxa de cisalhamento nos cálculos da tixotropia da quinta curva de histerese.

A dimensão do valor do grau de tixotropia das pastas é dada e energia, como pode ser observado nas deduções a seguir [75]:

$$A = \tau \cdot \dot{\gamma}$$

Equação 3

Onde:

A- É a área entre a linha de referência e a linha da rampa ascendente de cada histerese.

τ - É a tensão de cisalhamento, dado em Pa que é igual a N/m²;

$\dot{\gamma}$ - É a taxa de cisalhamento, dado em 1/s.

Então:

$$A = \frac{N}{m^2} \cdot \frac{1}{s} \rightarrow A = \frac{N \cdot m}{s} \cdot \frac{1}{m^3} \rightarrow A = \frac{\text{Trabalho}}{\text{Tempo de cisalhamento}} \cdot \frac{1}{\text{Volume}} \rightarrow A = \frac{\text{Energia}}{\text{Volume}}$$

Equação 4

4.3 CALORIMETRIA ISOTÉRMICA

Os efeitos dos teores de copolímeros e wollastonita nas primeiras horas de hidratação das pastas cimentícias foram estudados pela técnica de calorimetria isotérmica em um equipamento TAM Air da TA Instruments. Visando mitigar transferência externa de calor para as amostras, a temperatura interna da câmara do equipamento e do laboratório onde as análises

foram realizadas foi 23°C para todas as misturas. Além disso, luvas nitrílicas foram utilizadas no manuseio as amostras com o mesmo fim.

Uma ampola contendo 2,24g de água foi utilizado, como amostra de referência inerte, em cada um dos oito canais gêmeos (referência e amostra) do equipamento. A massa de pasta que foi inserido nas ampolas, dependeu da capacidade calorífica de cada constituinte e foi limitada a capacidade calorífica da água ($m_r \cdot c_{p,r} = 9.36 J.K^{-1}$), como mostra a Equação 5. Os calores específicos adotados para cada material i são apresentados na Tabela 7.

$$m_r \cdot c_{p,r} = \sum m_i \cdot c_{p,i}$$

Equação 5 – Cálculo das massas de pasta dentro dos viais de amostragem. M_r - massa de referência; $C_{p,r}$ - calor específico da referência; m_i - massa individual de cada componente da pasta; $C_{p,i}$ - calor específico de cada componente da pasta.

Tabela 7 – Valores de calor específico utilizado para os componentes da pasta.

Materiais	Calor específico	Referência
Cimento (J/g·K)	0.75	[76]
Sílica ativa (J/g·K)	0.80	[77]
Água (J/g·K)	4.18	[76]
SBR e XSBR Latex (J/g·K)	1.88	<i>De acordo com o fornecedor</i>
Wollastonita	0,74	[78]

Todos os materiais foram pesados numa balança analítica com resolução de 0,0001g. Os materiais granulares secos foram pesados em saco plástico e pré-misturados manualmente enquanto as fases líquidas foram pesadas, separadamente, em seringas. Em seguida, a água e o superplastificante foram adicionados à mistura seca contida no saco plástico, e um processo de mistura manual foi iniciado. O saco plástico foi mantido fechado durante o processo de mistura para se evitar carbonatação das amostras. O látex foi adicionado por último, e o processo de mistura prosseguiu por até 5 minutos até que a amostra ficasse visualmente homogênea e dispersa. O tempo do primeiro contato do cimento com a água até o início do ensaio no equipamento variou entre 4 e 12 minutos. O tempo total fora do equipamento foi levado e consideração como tempo total real de análise.

4.3.1 Calorimetria isotérmica no estudo da hidratação das pastas contendo copolímeros e wollastonitas nas primeiras etapas de cura

Para se melhor observar as influências dos materiais utilizados na hidratação do cimento nas primeiras etapas de cura, os valores de fluxo de calor e energia acumulada foram normalizados pelas massas de cimento utilizadas em cada mistura. O tempo total de cada análise calorimétrica foi de 7 dias.

Para se estimar o período de indução, três tangentes foram traçadas no gráfico linear de fluxo de calor. A mesma escala foi adotada nos eixos X e Y para todas as pastas, já que este permitiu medidas aceitáveis, como mostrado na Figura 9.

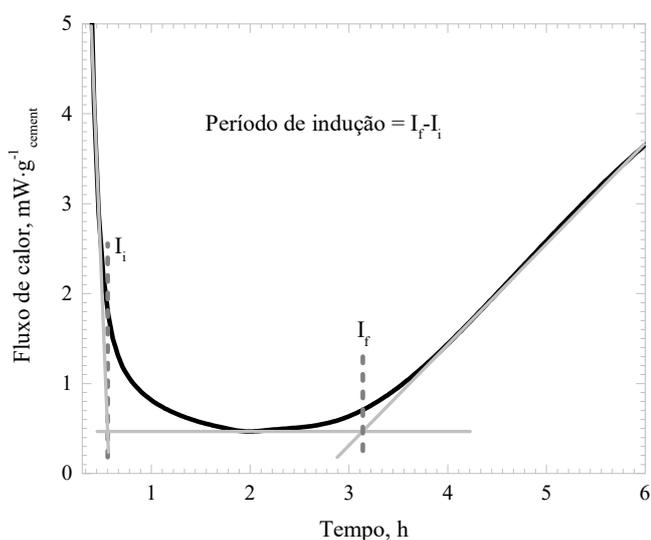


Figura 9 – Estimativa do período de indução através do fluxo de calor.

4.4 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

As amostras foram moldadas e curadas conforme descrito nos capítulos 3.3 e 3.3.1. A seguir, as amostras foram fraturadas e alíquotas internas foram pulverizadas por moagem manual, utilizando almofariz e pistilo de porcelana. 10mg de amostra moída foi colocada em cadinho de platina para a realização das análises no equipamento da TA Instruments, modelo SDT Q600. O tempo desde a fratura da amostra até o início da análise no equipamento foi no máximo de 10 minutos, visando evitar carbonatação das amostras expostas ao ambiente. As análises foram realizadas usando uma vazão de nitrogênio de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e temperatura final de 1000°C . Uma isoterma de 35°C foi aplicada nos primeiros 60 minutos de análise, antes do seu aquecimento, com o objetivo de eliminar a água livre residual.

Para se ter uma base comparativa de resultados de mesma composição, os resultados foram convertidos para a base de massa inicial de cimento em cada amostra, de acordo com a Equação 6.

$$M_{icb} = \frac{M_{ip} \cdot M_{cc}}{f \cdot M_c}$$

Equação 6 – Equação para conversão das curvas TG e DTG em base à massa inicial da amostra para a base de massa inicial de cimento.

Onde:

M_{icb} - percentual de massa residual de pasta em uma dada temperatura na base inicial de cimento;

M_{ip} - percentual de massa residual de pasta em uma dada temperatura em base a sua massa inicial;

M_c - percentual de massa calcinada da pasta a 1000°C em base a sua massa inicial;

M_{cc} - percentual de massa calcinada do cimento a 1000°C em base a sua massa inicial;

f - fração mássica dos óxidos de cimento em M_c e M_{cc} presentes após calcinação a 1000°C, em base a sua massa inicial, onde f é dado pela Equação 7.

$$f = M_{cim} \cdot \frac{M_{cc}}{\sum_0^n M_n \cdot M_{cn}}$$

Equação 7 – Cálculo da fração mássica dos óxidos de cimento.

Onde:

M_{cim} - massa de cimento usado no preparo da pasta;

n - número de componentes usados no preparo da pasta (incluindo-se o cimento ($n=1$) e excluindo-se a água);

M_n - massa do componente n usado no preparo da pasta;

M_{cn} - percentual de massa calcinada do componente n à 1000°C, em base a sua massa inicial.

Por fim, para avaliar o ocorrido apenas nas reações de hidratação, foram calculadas as perdas de massa relativas aos produtos formados na hidratação do cimento, que foram referenciadas como perdas de massa efetiva. Portanto, os valores totais de perda de massa % das pastas, em cada etapa de decomposição, já calculados na base inicial de cimento, foram subtraídos das perdas de massa % que cada material que compunha a pasta apresentou em sua

análise individualmente, nas mesmas faixas de temperaturas, multiplicado pela fração de massa que cada componente representava em relação a massa inicial de cimento na pasta analisada. A expressão para o cálculo da perda de massa efetiva é dada pela Equação 8.

$$M_{ef} = M_{icb} - \sum_0^n M_{in} \cdot \frac{M_n}{M_{cim}}$$

Equação 8 – Cálculo da perda de massa efetiva.

Onde:

M_{ef} - Perda de massa efetiva;

M_{in} - Perda de massa do componente n em uma dada temperatura.

4.5 ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As amostras foram moldadas e curadas conforme descrito nos capítulos 3.3 e 3.3.1. Após, as amostras foram fraturadas e alíquotas internas foram cominuídas em moinho de ágata até um tamanho de partículas inferior a 10 μ m. A cominuição foi realizada em meio líquido, utilizando o álcool isopropílico, visando tanto não afetar a hidratação do cimento assim como parar sua hidratação nas pastas estudadas. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a vácuo à 40°C por 2 dias, visando-se impedir a carbonatação das amostras pelo meio ambiente. Em seguida, foi adicionada fluorita (20% em massa) à amostra (em relação à massa de amostra seca) e a seguir homogeneizada a mistura, para ser utilizada como padrão interno.

A composição das fases cristalinas das pastas nos determinados tempos de cura, foi determinada no equipamento D4 da Bruker, com radiação de cobre ($Cu\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 40 mA. Foram realizadas varreduras com velocidade angular de 0,02°/s e intervalo de medida entre os ângulos de Bragg (2θ) de 10° e 100°. O software X'Pert HighScore Plus da PANalytical foi utilizado na identificação das fases com os resultados obtidos.

4.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

As análises foram realizadas em um equipamento Thermo Scientific Nicolet 8700. As amostras foram homogeneizadas com brometo de potássio (KBr) numa proporção de ~1:3 respectivamente, e em seguida, prensadas até a obtenção de pequenas pastilhas. Após isso foram analisadas entre os comprimentos de onda de 650 e 3700 cm^{-1} , com uma resolução de 4.0 cm^{-1} .

4.7 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

A distribuição dos tamanhos de partículas do cimento foi realizada no aparelho a laser da Malvern Mastersizer. O dispersante utilizado para ambos os materiais foi o álcool etílico P.A. A granulometria da sílica ativa foi obtida através do método de sedigrafia. O sedígrafo utilizado foi o Sedigraph 5100 da Micrometrics.

4.8 AQUECIMENTO DAS AMOSTRAS PARA ENSAIOS MECÂNICOS À TEMPERATURA AMBIENTE PARA AS PASTAS SCCA

Após o processo de cura das pastas SCCA, descrito no item 3.3.1, os corpos de prova moldados para os ensaios mecânicos, foram levados à estufa a 40°C, onde permaneceram até constância de massa. Em seguida, foram aquecidos em uma mufla com potência de 15 kW até 300°C à uma taxa de aquecimento de 1°C/min. O tempo de residência das amostras foi de 24 horas. Decorrido este período, as amostras foram resfriadas naturalmente até a temperatura ambiente a uma taxa de ~0,42°C/min, para se determinar as propriedades residuais do material. O mínimo de 5 amostras de cada mistura da família SCCA, foram testadas em cada ensaio mecânico. O laboratório de ensaios mecânicos foi condicionado a uma temperatura de 23°C.

4.9 ENSAIO DE COMPRESSÃO AXIAL

Os ensaios de resistência à compressão uniaxial foram realizados conforme o recomendado pela norma NBR 5739 [79]. Foram utilizados corpos de prova cilíndricos de 50 mm de diâmetro por 100 mm de altura. Antes da realização de cada ensaio, todos os corpos de prova foram faceados em torno mecânico para planificação do topo e da base. Este procedimento foi realizado para evitar a ruptura dos cilindros por concentração de tensões em algum ponto de suas superfícies. Após este procedimento, a resistência à compressão foi determinada na máquina de ensaios universais da SHIMADZU de 100 kN a uma velocidade de carregamento de 0,05 mm/min. Os deslocamentos axiais foram medidos por dois LVDTs, que foram fixados na zona central dos corpos de prova.

4.10 ENSAIO DE TRAÇÃO POR COMPRESSÃO DIAMETRAL

O ensaio de resistência à tração por compressão diametral foi realizado conforme recomendações da norma NBR 7222 [80]. Foram utilizados corpos de prova com dimensões de 25mm de espessura e 50mm de diâmetro. Os ensaios foram realizados na máquina de ensaios

universais da SHIMADZU de 100 kN. A aplicação de carga nas amostras foi realizada por controle de deformação, utilizando um clip-gauge que foi fixado no centro da amostra, como mostra a Figura 10. A taxa de deformação aplicada foi de 0,002%/seg.

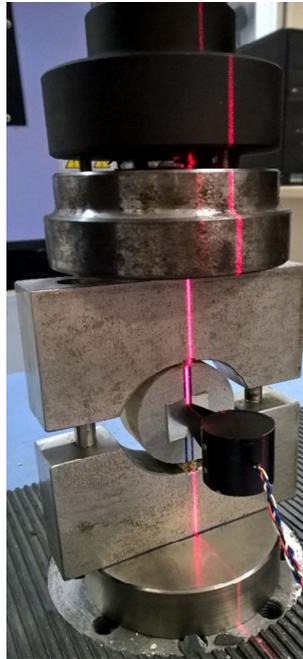


Figura 10 – Configuração do ensaio de tração por compressão com controle de deformação.

4.11 ENSAIO DE TRAÇÃO DIRETA

A resistência à tração direta foi determinada em placas com dimensões de 50x20x400 mm. Os ensaios foram realizados utilizando-se controle de deformação, com o auxílio de um LVDT fixado na parte central do corpo de provas, como mostrado na Figura 11. A taxa de deformação aplicada foi de 0,05%/min. Os ensaios foram realizados na máquina de ensaios universais da SHIMADZU de 100 kN.

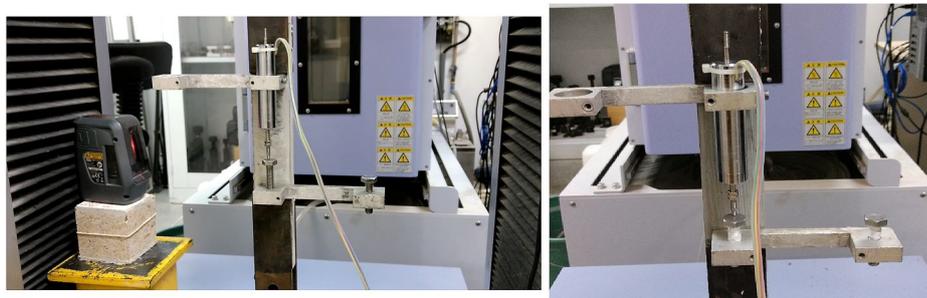


Figura 11 – Detalhes do setup do ensaio de tração tração direta com controle de deformação.

4.12 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE VAZIOS

O ensaio de índice de vazios das pastas foi determinado de acordo com as recomendações da norma NBR 9778 [81]. Para a determinação desta propriedade, foram utilizados corpos de provas cilíndricos de 50 mm de diâmetro por 100 mm de altura. O processo de cura das pastas foi o mesmo descrito anteriormente no tópico 3.3.1. A temperatura utilizada no forno até que as pastas atingissem a constância de massa foi de 40°C, para se evitar a degradação de fases hidratadas acima desta temperatura.

4.13 PERMEABILIDADE A GÁS NITROGÊNIO DAS PASTAS

O ensaio de permeabilidade das pastas foi realizado no permeâmetro a gás Nitrogênio (Figura 12) proposto por Cabrera *et.al.* [82]. Corpos de provas com diâmetro de 50 mm por 25 mm de altura foram utilizados nos ensaios. A pressão empregada do gás foi de 0,2 MPa, a qual foi mantida por 10 minutos antes dos ensaios, para se garantir a estabilização do fluxo através da amostra. Após, a vazão do gás foi medida por intermédio da aferição do tempo que uma bolha de gás levava para percorrer 5 ml da pipeta graduada. A permeabilidade ao gás foi então calculada pela Equação 9, modificada da lei de Darcy para fluidos compressíveis.

$$k = \frac{2\eta Qh \cdot P_2}{A(P_1^2 - P_2^2)}$$

Equação 9 – Permeabilidade à gás nitrogênio.

Onde: k é a permeabilidade (m^2); η é a viscosidade do Nitrogênio na temperatura de ensaio (Ns/m^2); Q é a vazão do gás (m^3/s); h é a altura da amostra (cm); P_1 é a pressão aplicada (N/m^2); P_2 é a pressão na qual a vazão é medida (N/m^2) e A é a área da amostra (m^2).

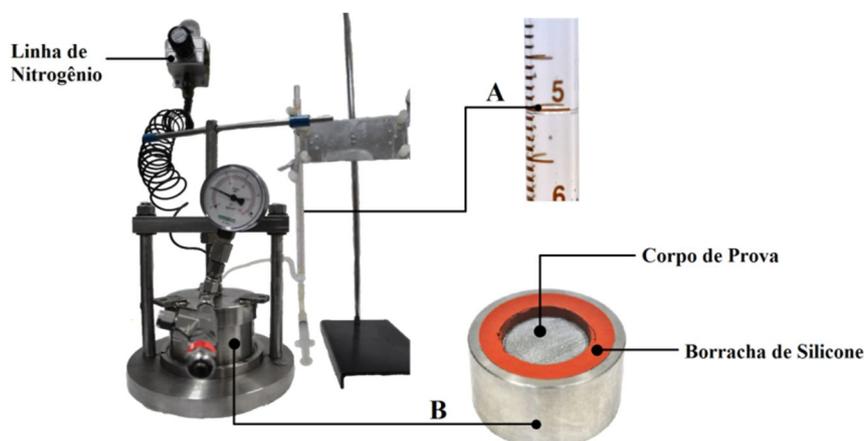


Figura 12 – Permeâmetro a gás nitrogênio. Detalhes: A- pipeta com a bolha de nitrogênio e B- compartimento do corpo de prova.

5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1 CIMENTO PORTLAND CLASSE G

No presente estudo foi utilizado o cimento Portland classe G produzido pela empresa Holcim. O cimento Portland classe G foi caracterizado e atende a norma NBR 9831 [83]. Sua massa específica é de $3,25 \text{ g/cm}^3$ e o mesmo é composto majoritariamente por 65,1% de óxidos de cálcio e 16,1% de óxidos de silício, conforme determinado por fluorescência de raios-X (Tabela 8).

Tabela 8 – Resultados de composição química por fluorescência de raios X do cimento Portland classe G.

Óxidos	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	ZnO	Outros	P.F.
Teor (%)	65,1	15,2	5,7	3,1	3,9	2,0	0,6	0,6	0,2	0,2	2,3	1,1

A composição mineralógica, determinada por difratometria de raios-X é apresentada na Figura 13. Os picos padrões e respectivos códigos PDF obtidos se encontram no anexo desta tese na Figura 75. Os resultados indicaram a presença das fases típicas de silicatos, aluminatos e ferrita como pode ser observado nos picos padrões. Além disso, foram observados picos de produtos hidratados como C-S-H, Portlandita e carbonato de cálcio.

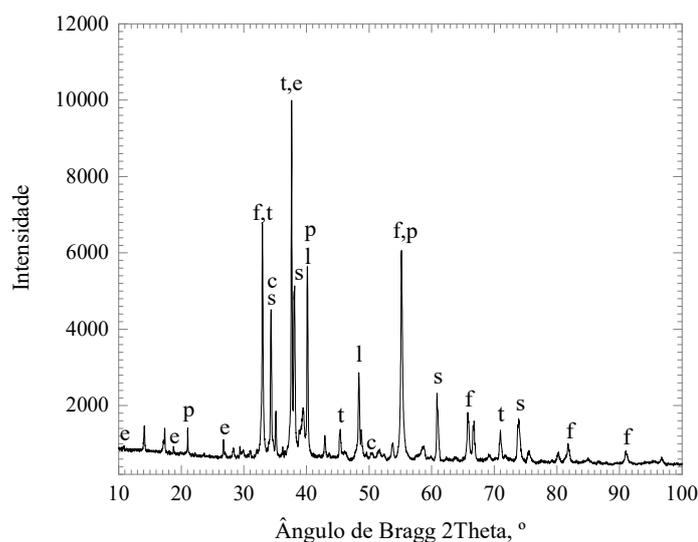


Figura 13 – Difração de raios-X do cimento Portland classe G. Legenda das principais fases: f- Fluorita (padrão interno, CaF₂); p- Portlandita (Ca(OH)₂); t- tobermorita

($Ca_2SiO_4 \cdot H_2O$); *c*- Calcita ($CaCO_3$); *e*- Etringita ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$); *l*- Larnita (Ca_2SiO_4); *s*- Silicato de Cálcio (Ca_3SiO_5).

As fases hidratadas do cimento anidro foram quantificadas através de termogravimetria utilizando um aparelho SDT Q600. Uma isoterma de 35°C foi empregada nos primeiros 60 min da análise e após uma rampa de aquecimento de 10°C/min foi empregada até a temperatura de 1000°C. Fluxo de 100 ml/min foi empregada na análise. Os resultados mostram (Figura 14) que houve uma hidratação, decorrente do manuseio do material, das fases C-S-H + ettringita de 0,27% e de Portlandita de 0,24%. Observa-se também uma pequena carbonatação de 0,24%.

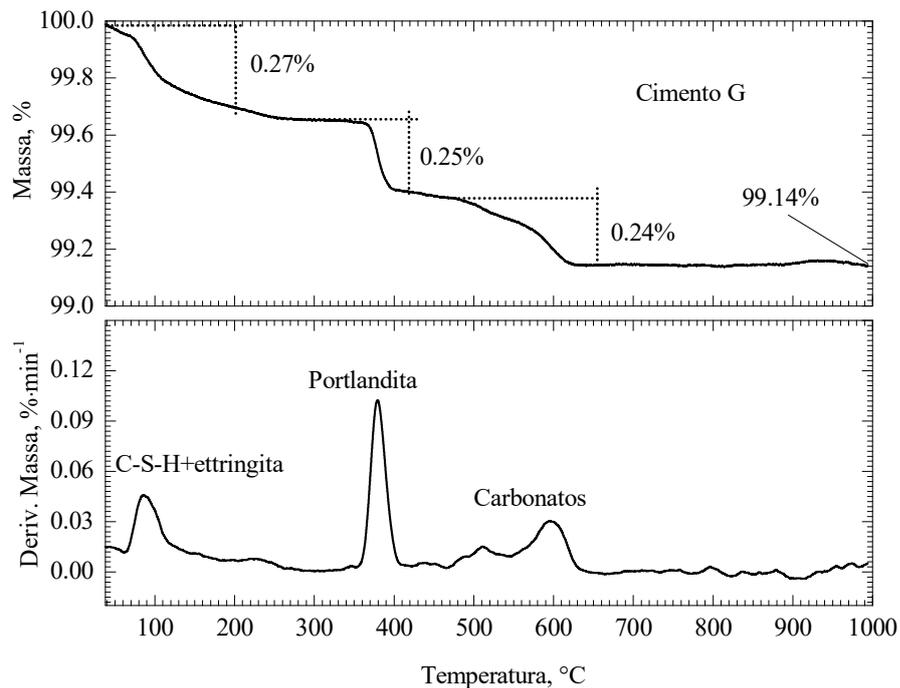


Figura 14 – Resultados de termogravimetria do cimento G.

A distribuição granulométrica (Figura 15), realizada no aparelho a laser da Malvern Mastersizer utilizando como dispersante o álcool etílico P.A. mostrou que o tamanho médio (D_{50}) de partículas foi de 15,63 μm e o D_{80} foi de 31,58 μm .

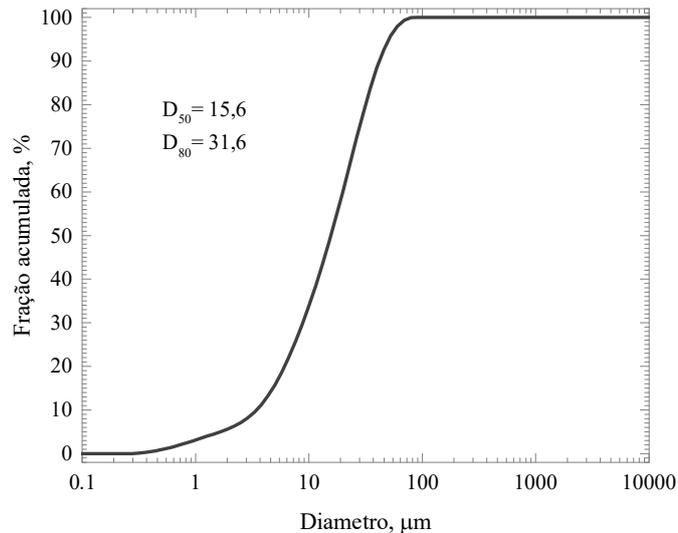


Figura 15 – Análise granulométrica do cimento Portland classe G.

5.2 SÍLICA ATIVA

A Sílica ativa utilizada, produzida pela empresa Camargo Corrêa de Laranjeiras – SE, apresentou massa específica de $2,37 \text{ g/cm}^3$. A composição química mostra que o material é majoritariamente composto de óxido de silício (ver Tabela 9). O material apresentou alto grau de amorfismo, como pode ser observado pelo halo de amorfização, entre 11 e 35° no difratograma da Figura 16. Pequenos picos de moissanita e cliftonita também foram observados (os picos padrões e respectivos códigos PDF se encontram na Figura 76, em anexo). Através da análise térmica (Figura 17B) observou-se uma pequena perda de massa ($\sim 0,2\%$) entre 40 e 100°C (provavelmente decorrente de um pequeno ganho de umidade do material durante o transporte, manuseio e estocagem). Uma perda de massa de $0,6\%$ entre 100 e 280°C devido à perda de massa de outros materiais. Outra pequena perda de massa ($\sim 1,4\%$), observada entre 435 e 900°C pode ser atribuída à liberação de CO_2 em virtude da volatilização de materiais carbonáticos, como carбето de silício (moissanita), observado na difração de raios X [84,85]. A massa residual da sílica ativa foi de $97,0\%$. A distribuição granulométrica da sílica ativa foi realizada em sedígrafo Sedigraph 5100 da Micrometrics e o resultado pode ser observado na Figura 18. Verificou-se que o tamanho médio de partículas foi de $0,4 \mu\text{m}$ e o D_{80} foi igual a $2 \mu\text{m}$.

Tabela 9 – Resultados de composição química por fluorescência de raios X da sílica ativa.

Óxidos	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	ZnO	Outros	P.F.
Teor (%)	0,4	91,8	0,1	0,3	1,0	0,9	0,9	0,4	0,1	0,1	2,1	2,0

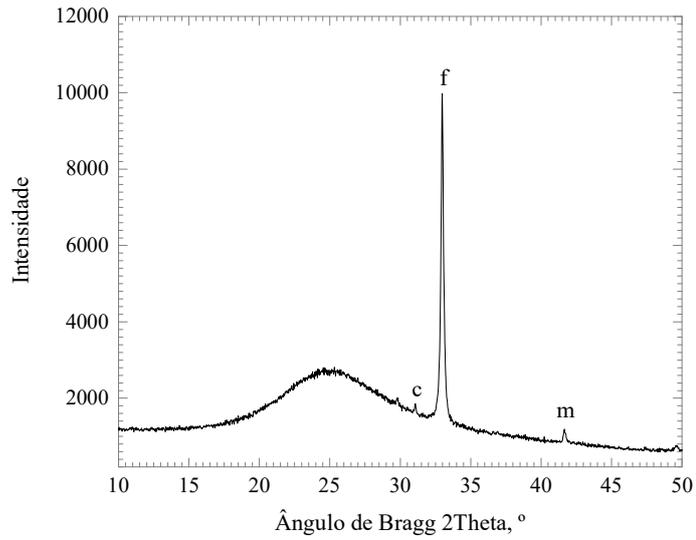


Figura 16 – Difração de raios-X da sílica ativa. Legenda das principais fases: f- Fluorita (padrão interno, CaF_2); Moissanita (SiC); Cliftonita (C).

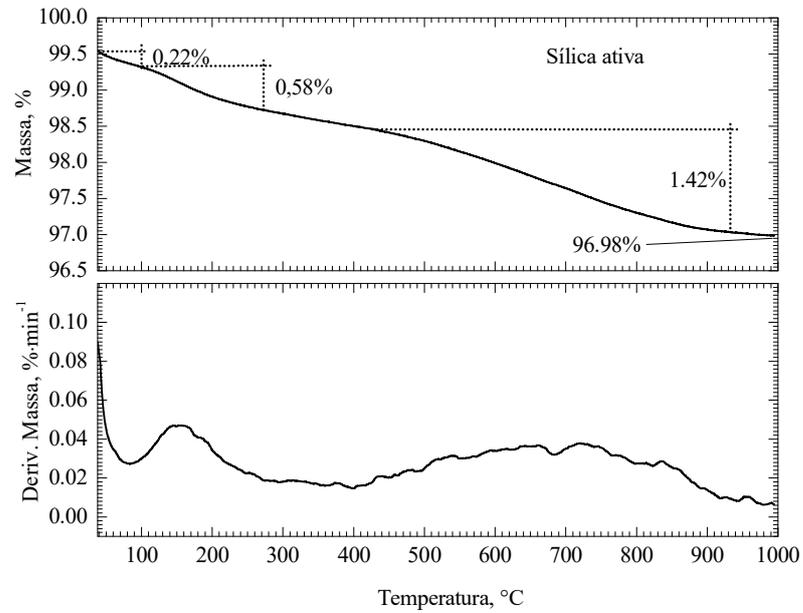


Figura 17 – Resultados de difração de raios X (A) e termogravimetria (B) do cimento G.

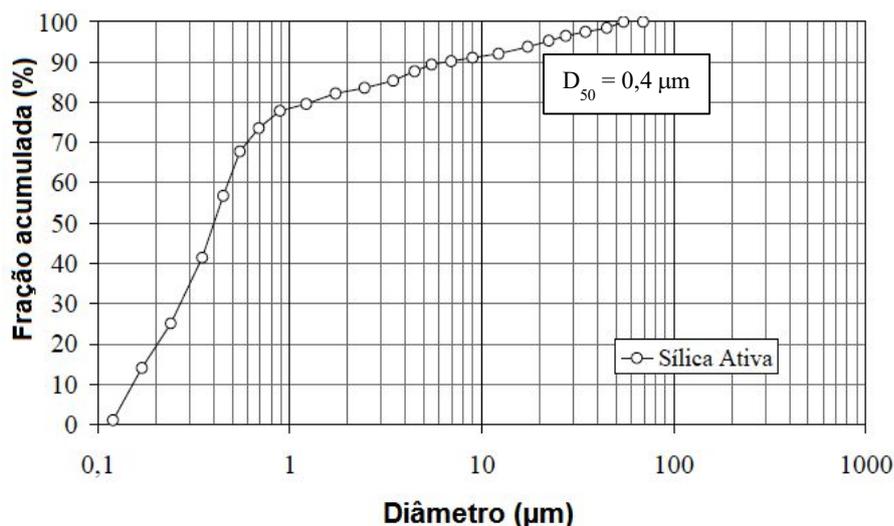


Figura 18 – Análise granulométrica do sílica ativa [2]. O material utilizado na presente tese é do mesmo lote que o do autor [2].

5.3 ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE

O aditivo superplastificante utilizado foi o Hormitec SP430 produzido pela Anchartec Quartzolit. Apresenta-se em solução aquosa a base de Naftaleno e segundo o fabricante, possui massa específica de $1,20 \text{ g/cm}^3$ e teor de sólidos de 40%. O resultado de análise térmica (Figura 19) mostra que o material tem sua maior perda de massa entre 27 e 120°C (58,9%). Como a análise foi realizada em atmosfera de nitrogênio, a massa residual de 22,3% foi atribuída à formação de coque, durante a análise.

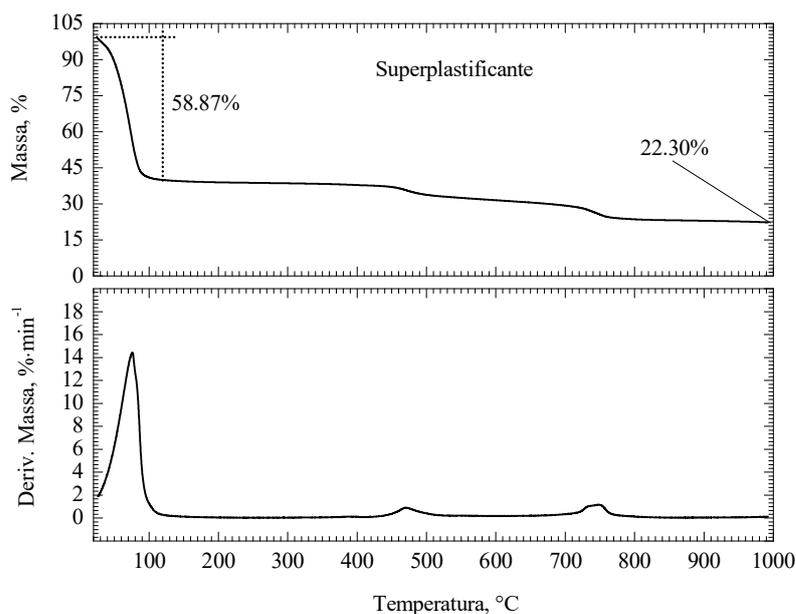


Figura 19 – Resultado de análise térmica do superplastificante.

5.4 COPOLÍMEROS

Os copolímeros de Estireno-Butadieno (SBR) e Estireno-Butadieno carboxilado (XSBR) utilizados foram fornecidos pela Nitriflex S.A. Ambos apresentaram massas específicas de $1,18 \text{ g/cm}^3$. Segundo informações do fornecedor, o SBR apresenta alto teor de estireno ($\sim 80\%$) enquanto o XSBR médio teor de estireno (50%). Na análise térmica (Figura 20) são mostradas perdas de massa, de ambos os copolímeros, entre 35 e 150°C devido a evaporação da água e outros compostos utilizados como aditivos emulsificantes e estabilizantes do látex. Outra perda de massa entre ~ 330 e 465°C pode ser atribuído a despolimerização das cadeias polibutadiênicas, gerando majoritariamente butadieno e vinil cicloexeno monoméricos. Além disso, um terceiro pico pode ser observado para o XSBR entre 420 - 465°C que foi atribuído à decomposição simultânea do butadieno e do estireno [21,22,31,86]. As massas residuais do SBR e do XSBR são $0,5\%$ e $2,2\%$ respectivamente.

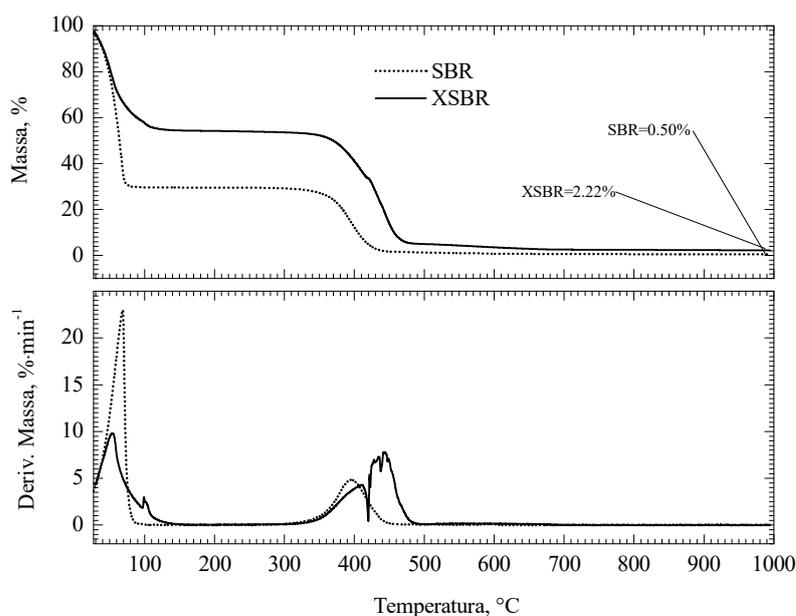


Figura 20 – Resultados de termogravimetria dos polímeros SBR e XSBR.

A Figura 21 apresenta os resultados obtidos de espectroscopia de infravermelho (FTIR) de ambos os copolímeros. A partir dos resultados obtidos, pode-se observar que os principais picos dos copolímeros são:

Picos do estireno: 700 cm^{-1} – pico de alta intensidade associado a deformações fora do plano do anel aromático [87–89]; 754 , 912 , 2850 , 2920 , 3027 e 3063 cm^{-1} – são atribuídos a estrutura 1,4 trans e as vibrações de estiramento das ligações C-H do benzeno [89,90]; 1240

cm^{-1} – corresponde a aromatização do grupo C-H [89]; 1450, 1500, 1600 e 1650 cm^{-1} – são referentes as ligações C=C do benzeno [87,89].

Podem-se esperar as formas CIS e TRANS do butadieno nas bandas: 690 cm^{-1} – (forma CIS) deformações fora de plano do C-H [22,87]; 965 e 980 cm^{-1} – (forma TRANS) deformações fora do plano do C-H [87]; 1652 e 1662 cm^{-1} – (forma CIS) estiramento da ligação C=C [87]; 1668 e 1678 cm^{-1} – (forma TRANS) estiramento da ligação C=C [87]. Bandas dos ésteres de ácidos graxos podem ser observadas em 1700-1750 cm^{-1} .

OS picos em 1360 e 1600 cm^{-1} , que são mais intensos no espectro do XSBR devido a sua sobreposição com outros picos, podem ser atribuídos a deformação fora do plano do grupo C-C=O-C e estiramento do C=O. Estes picos, confirmam a existência do grupo carboxílico ativo, na molécula do XSBR.

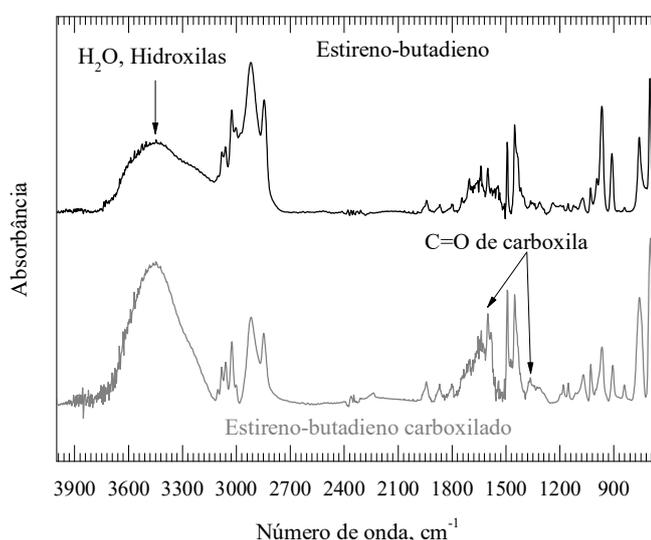


Figura 21 – Resultados obtidos de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) dos polímeros SBR e XSBR.

5.5 WOLLASTONITAS

As wollastonitas utilizadas foram fornecidas pela JG Energyarc (WO) e pela NYCO (WN). As massas específicas foram, respectivamente, de 3,05 g/cm^3 e 3,09 g/cm^3 . As microfibras apresentaram coloração branca com morfologia acicular, de tamanhos muito variados que podem ir desde 10 nanômetros até 1 mm, como observado nas microscopias das Figura 22 e Figura 23. Nota-se ainda, que a wollastonita WO apresentou maior quantidade de materiais não fibrosos, com formato mais arredondado. O oposto é observado para as fibras

WN, onde se observa menor quantidade de materiais arredondados e fibras mais inteiras e longas.



Figura 22 – Microfibra de wollastonita WO, fornecida por JG Energyarc, observada por microscopia eletrônica de varredura.



Figura 23 – Microfibra de wollastonita WN, fornecida por NYCO, observada por microscopia eletrônica de varredura.

As análises da composição química por fluorescência de raios X (Tabela 10) mostram que WO é composto majoritariamente de 49,7 de óxido de cálcio e 43,2% de óxido de silício enquanto que a WN é composta de 48,9% de óxido de cálcio e 45,4% de óxido de silício.

Tabela 10 – Resultados de análise de fluorescência das microfibras de wollastonita.

	Óxidos	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	ZnO	Outros	P.F.
WO	Teor (%)	49,7	43,2	0,5	0,2	1,1	1,0	0,1	0,3	0,1	0,1	1,7	1,9
WN		48,9	45,4	1,1	0,2	1,6	0,6	0,1	-	0,3	0,1	1,4	0,5

O gráfico da Figura 24 apresenta os difratogramas de ambas as wollastonitas estudadas. Os códigos PDF e os picos padrões podem ser observados nas Figura 77 e Figura 78. Os resultados mostram os picos típicos da estrutura cristalina da Wollastonita, além da presença de outros minerais como Quartzo, Calcita e Silicato de cálcio e manganês presentes em ambas as amostras. A presença de uma fase menos cristalina da Wollastonita foi encontrado em WO, e pode ser confirmada pelo maior halo entre 25 e 30° theta e também pela presença da fase Silicato de cálcio. Em WN também foi identificado a fase Braunita.

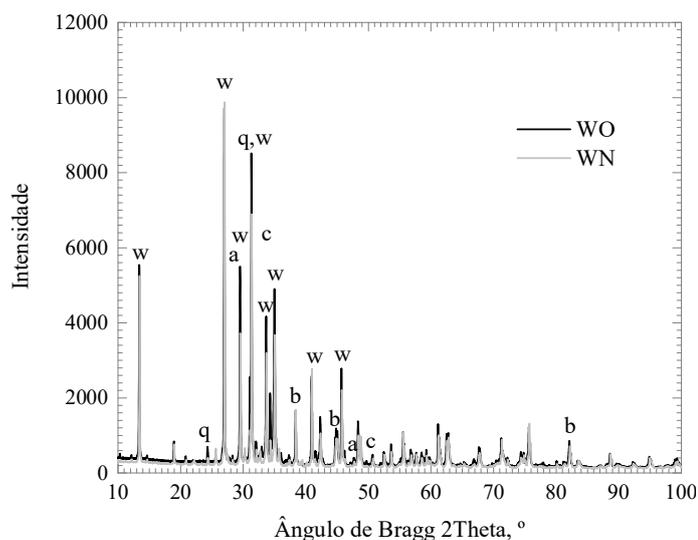


Figura 24 – Resultados de difração de raios-X do cimento Portland classe G. Os picos padrões e respectivos códigos PDF obtidos se encontram no anexo desta tese na Figura 77.

Legenda das principais fases: w- Wollastonita; q- Quartzo (SiO₂); c- Calcita (CaCO₃); b- Bixbyita (Mn₂O₃); a- Anidrita (CaSO₄).

Na análise termogravimétrica da Figura 25 é mostrada uma discreta perda de massa entre 550 e 720°C, que pode ser atribuída à dissociação da Calcita presente nas amostras. Nota-se que a wollastonita WO obteve uma perda de massa maior (1,03%) nesta região em relação a wollastonita WN (0,55%) indicando um maior teor de impurezas, já que a temperatura de decomposição da wollastonita é acima de 1500°C.

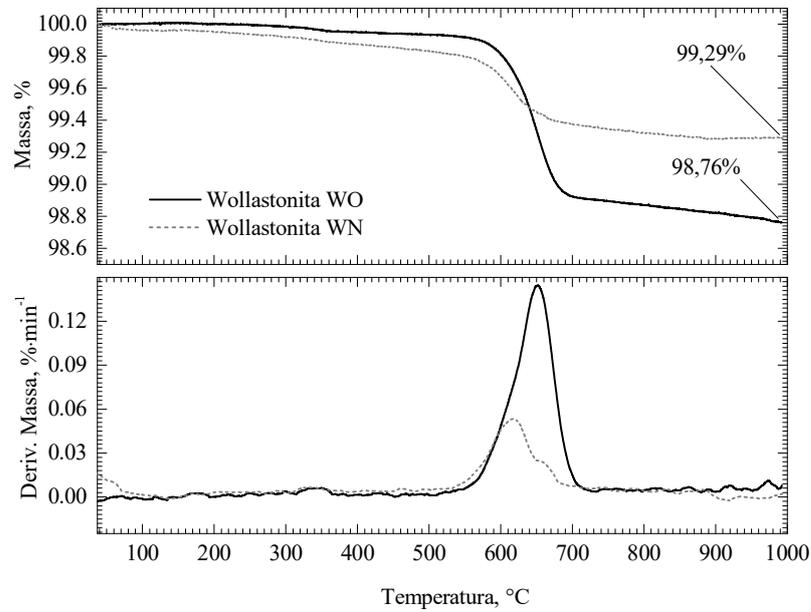


Figura 25 – Termograma das wollastonitas WO e WN.

6 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DOS SBR E WOLLASTONITAS NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS PASTAS SCCA

6.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES: PASTAS POLIMÉRICAS

6.1.1 Resultados de ensaio de espalhamento

Os gráficos da Figura 26 apresentam a variação do diâmetro de espalhamento ao longo do tempo (A e B) e a variação do diâmetro de espalhamento ao longo do tempo com escala de tempo reduzida (C e D) das pastas com diferentes teores de SBR e XSBR da família de pastas SCCA.

Os resultados mostram que o aumento no teor de SBR levou a uma progressiva redução do espalhamento final das pastas. O maior teor de SBR, por exemplo, alcançou uma redução neste parâmetro de 58%, em relação à pasta de referência P0. Mesmo comportamento foi observado para as misturas com XSBR, onde o maior teor alcançou redução de 17%.

Observa-se ainda, que cada copolímero, afeta de forma diferente o tempo até que a pasta atinja o patamar de espalhamento final, como mostra a Figura 26 C e D, caracterizado pela horizontalização das curvas a partir de aproximadamente 0,6s. As pastas com SBR atingiram este valor máximo rapidamente, em um tempo que aumentava conforme o aumento do teor de copolímero na pasta. No caso do XSBR, o tempo até atingir o patamar de espalhamento final também aumentou com o aumento do teor de copolímero nas pastas, porém, o aumento foi mais gradual, levando mais tempo até que atingissem o valor máximo. Isso ocorre devido a maior viscosidade que o XSBR apresenta (Figura 30 B) que dificulta o seu escoamento. Por outro lado, por possuir uma viscosidade bem menor que XSBR (Figura 30 B), SBR consegue escoar mais facilmente até que atinja seu valor máximo de espalhamento.

Na Figura 26 C e D, se observa que aumento do teor de ambos os copolímeros acarretou em aumento no tempo até que as pastas entrassem na região de maior taxa de variação de espalhamento. Fica evidente que, as pastas com SBR prolongaram mais esta fase que as pastas com XSBR. Isto ocorre, pois, as pastas com SBR, apresentam maior limite de escoamento (Figura 29 A), como será mostrado no item 6.1.2. A força atuante neste momento é constante para todas as pastas (gravidade), logo o tempo para que esta força vença o limite de escoamento foi consecutivamente maior.

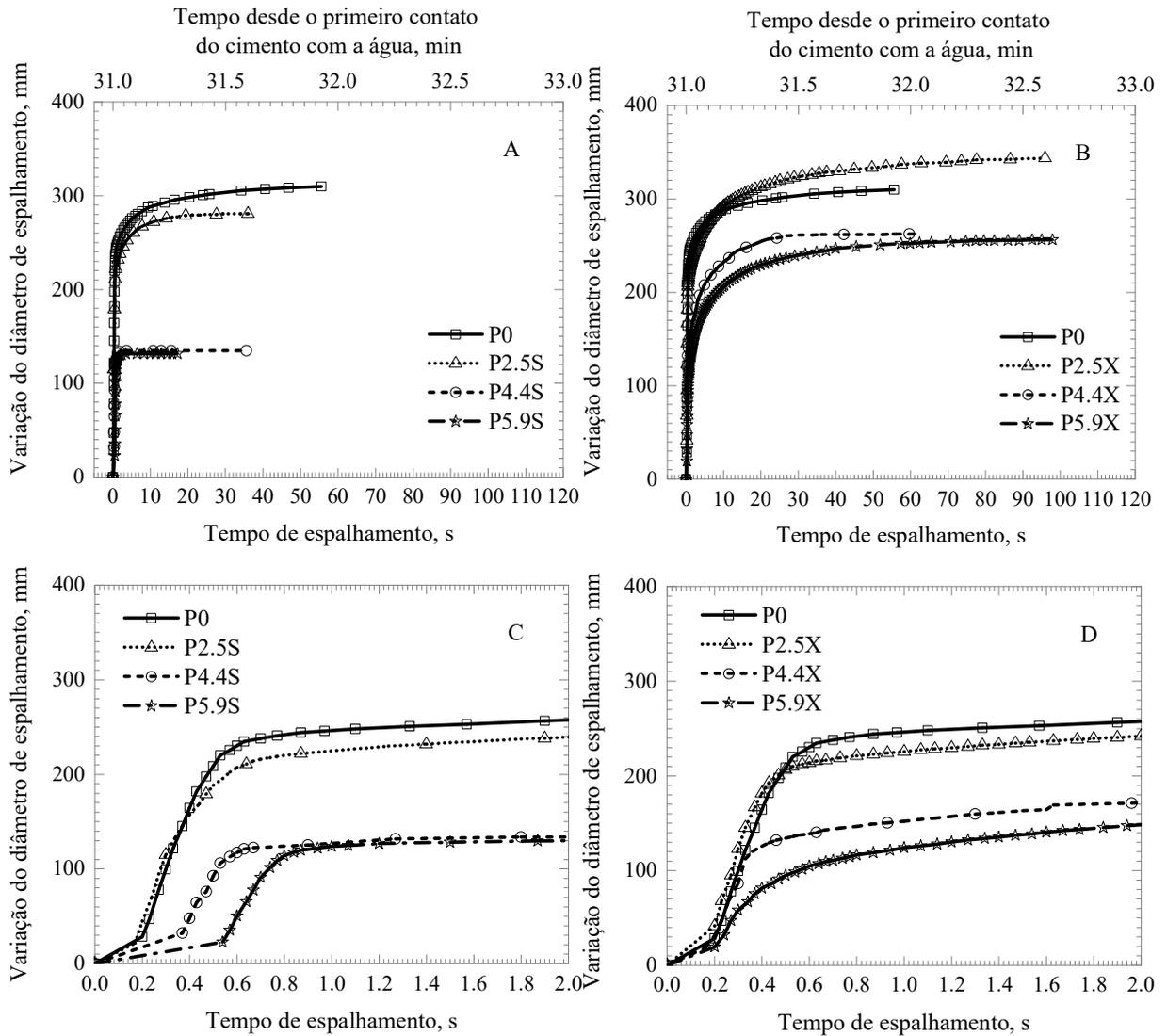


Figura 26 – Propriedades obtidas no ensaio de espalhamento ao longo do tempo das pastas com SBR e XSBR da família SCCA: A e B- variação do diâmetro de espalhamento ao longo do tempo; C e D- variação do diâmetro de espalhamento ao longo do tempo com escala de tempo reduzida.

6.1.2 Reologia das pastas obtida por reômetro

As curvas de fluxo das pastas com diferentes teores de copolímeros são apresentadas nas Figura 27 e Figura 28 respectivamente, nas quais também são mostradas o tempo desde a adição da água ao cimento (TP) das pastas em cada início de histerese. Os resultados mostram que, de forma geral, as pastas apresentaram um comportamento pseudoplástico e são tixotrópicas, como pode ser observado pela histerese formado em cada curva. Nota-se que a força inicial para pôr as pastas em movimento (força gel) aumenta significativamente com o

aumento no teor de ambos os copolímeros e com o tempo de ensaio. Observa-se ainda, que o aumento no teor dos copolímeros levou a um aumento nos valores de tensão de cisalhamento, principalmente para os maiores valores de taxa de cisalhamento aplicada.

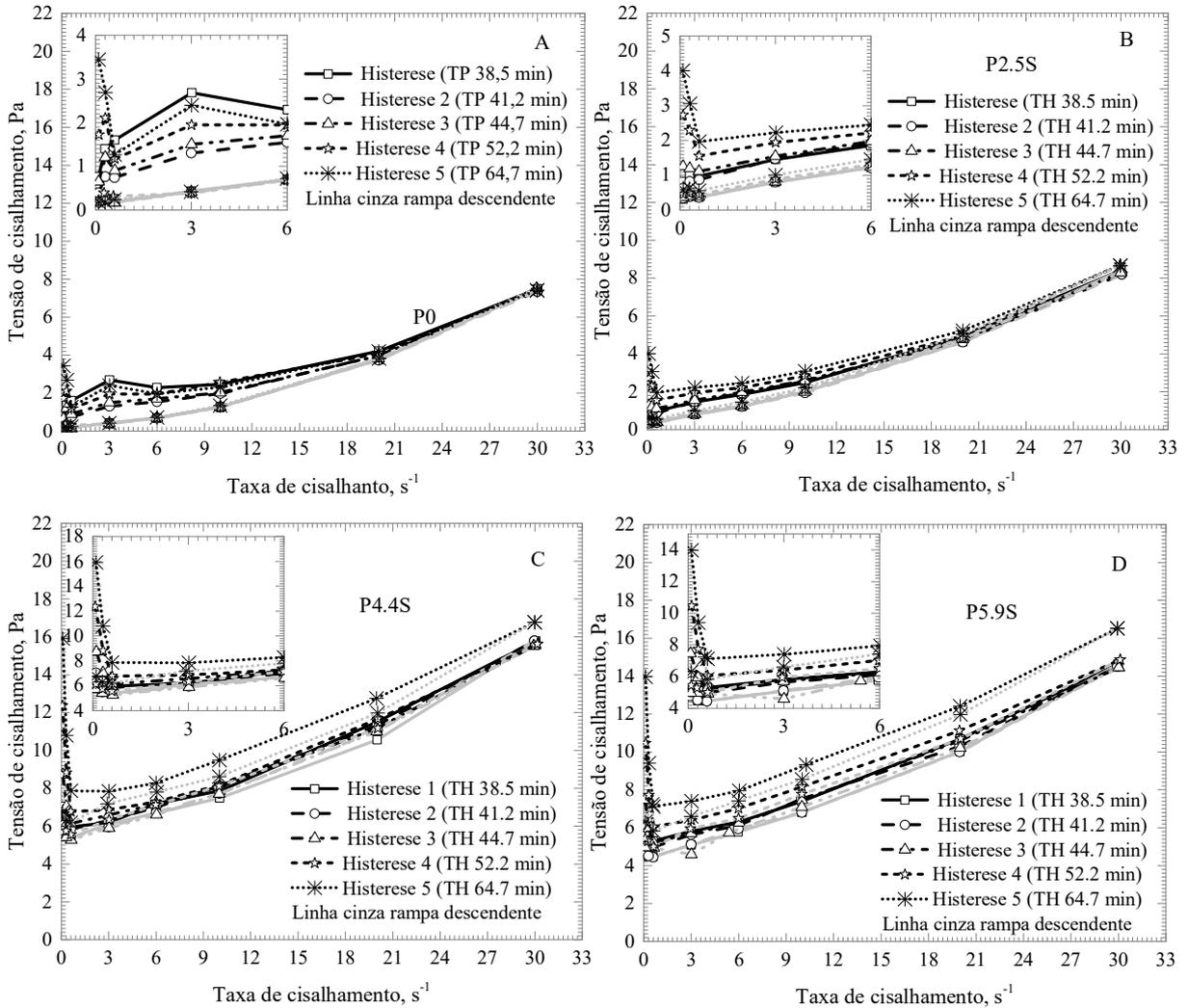


Figura 27 – Curvas de fluxo: A – Pasta de referência; B, C e D pastas com diferentes teores de SBR. TH é o tempo total de hidratação onde cada curva de histrese se iniciou.

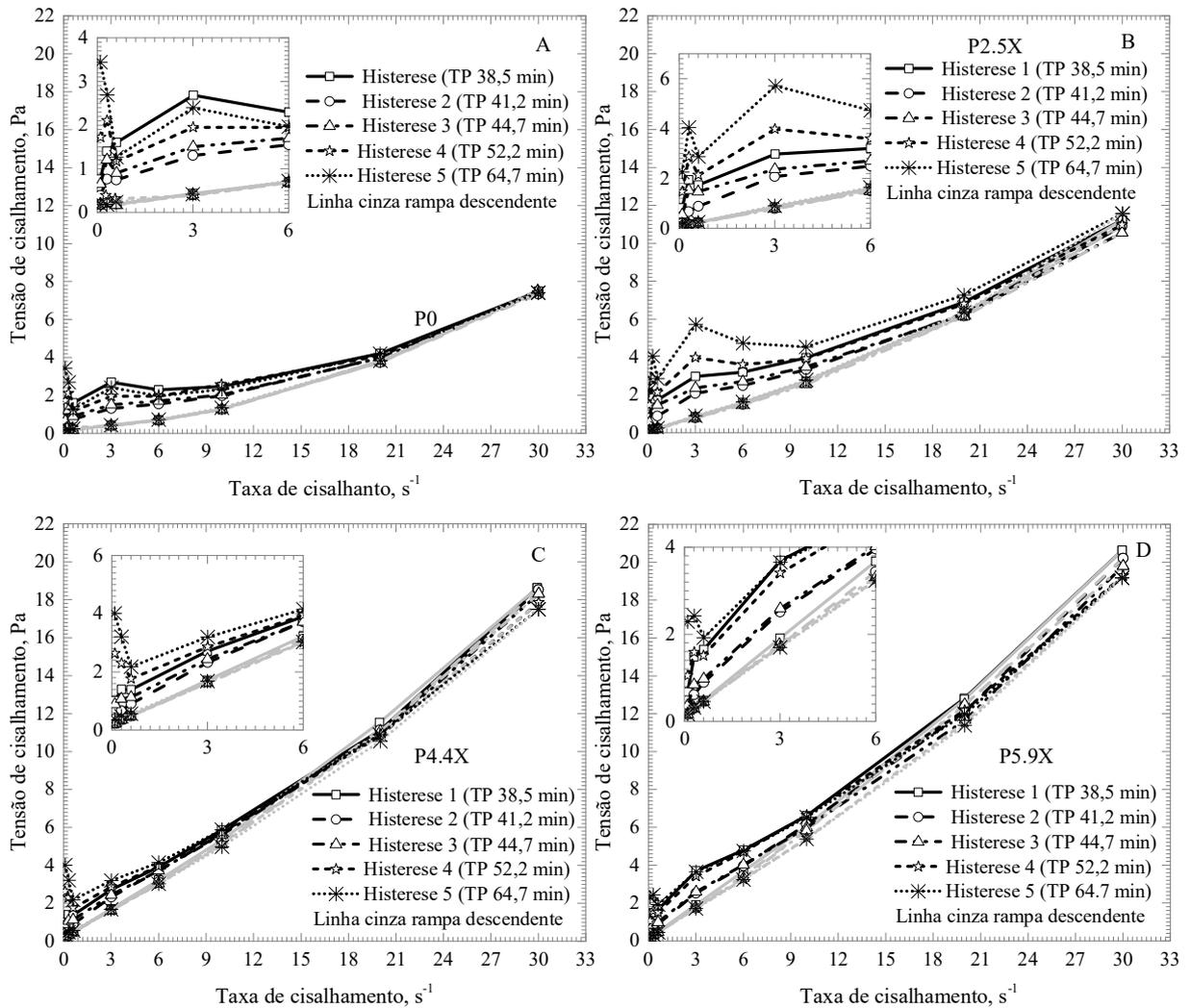


Figura 28 – Curvas de fluxo: A – Pasta de referência; B, C e D pastas com diferentes teores de XSBR. TP é o tempo total desde o primeiro contato da água com o cimento onde cada curva de histerese se iniciou.

A variação do limite de escoamento em função do tempo das pastas com diferentes teores de SBR e XSBR estão apresentadas nas Figura 29 A e B respectivamente. Pode-se observar, que esta propriedade tende a aumentar até o teor de 4,4% de copolímeros e, em seguida, uma pequena redução ocorre para o teor de 5,9% de látex. Maiores variações ocorreram nas pastas contendo SBR enquanto menores variações aconteceram para as pastas com XSBR. Para os maiores teores de SBR e XSBR a 600 segundos, por exemplo, o aumento do valor de limite de escoamento, em relação a P0, foi de 28 e 2 vezes maior, respectivamente.

Foi observado também que o limite de escoamento das pastas aumentou com o decorrer do tempo de ensaio em todos os casos estudados. A influência do tempo no limite de escoamento, das pastas contendo SBR mostra que esta propriedade pouco variou nos primeiros 60 segundos, e a partir deste ponto começa a aumentar significativamente. O maior incremento

medido em relação ao tempo zero (primeira determinação), após 600 segundos, foram de ~40 e 20% para P5.9S e P5.9X respectivamente. Em relação ao tempo zero, a pasta de referência alcançou seu máximo (21%) após 300 segundos, em seguida, em 600 segundos, apresentou queda do valor obtido (21%). Já para os teores de 2,5, 4,4 e 5,9% de SBR, todos alcançaram seus valores máximos em 600s, alcançando aumentos de limite de escoamento 52, 15 e 39%, respectivamente. As pastas com diferentes teores de XSBR, alcançaram seus máximos em 600 segundos, onde, em relação ao tempo zero, os teores de 2,5, 4,4 e 5,9% de XSBR, alcançaram valores máximos de limite de escoamento de 13, 55 e 20%, respectivamente. Os mecanismos que influenciam o comportamento do limite de escoamento das pastas com SBR e XSBR serão discutidos a seguir no item 6.1.3.

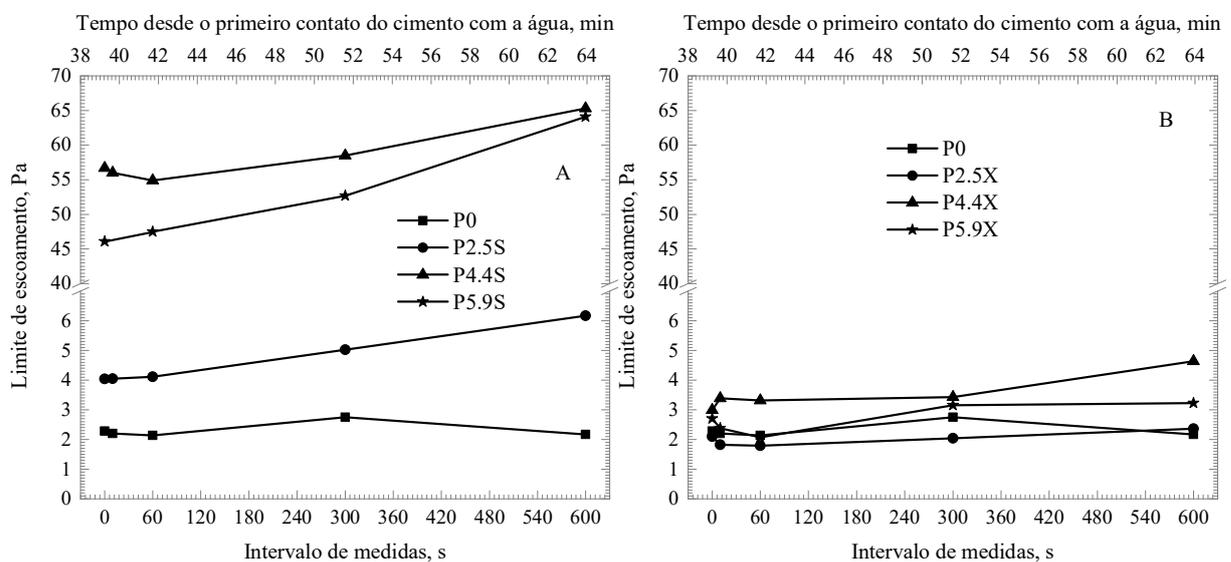


Figura 29 – Limite de escoamento em função do tempo de: A- Pastas com diferentes teores de SBR e B- pastas com diferentes teores de XSBR.

Na Figura 30 A e B são mostradas a variação da viscosidade plástica das pastas com diferentes teores de copolímeros, em função do tempo. Como inferido nos ensaios de espalhamento, o aumento do teor de copolímeros levou a um aumento na viscosidade plástica das pastas, quando comparadas a P0. No entanto, cada pasta apresentou comportamentos particulares em relação a viscosidade plástica ao longo do tempo. A pasta de referência apresentou poucas variações nesta propriedade com o passar do tempo de ensaio. Em relação as pastas contendo teores de SBR, em geral, a viscosidade se manteve constante com o passar do tempo, a maior variação observada (64%), em relação ao tempo zero, foi após 300 segundos de descanso, para a pasta P5,9S. Por outro lado, a adição de XSBR levou a redução da viscosidade das pastas ao longo do tempo, sendo mais evidente para os maiores teores. As

razões para os diferentes comportamentos observados para viscosidade plástica das pastas contendo os copolímeros serão discutidas a seguir no item 6.1.3.

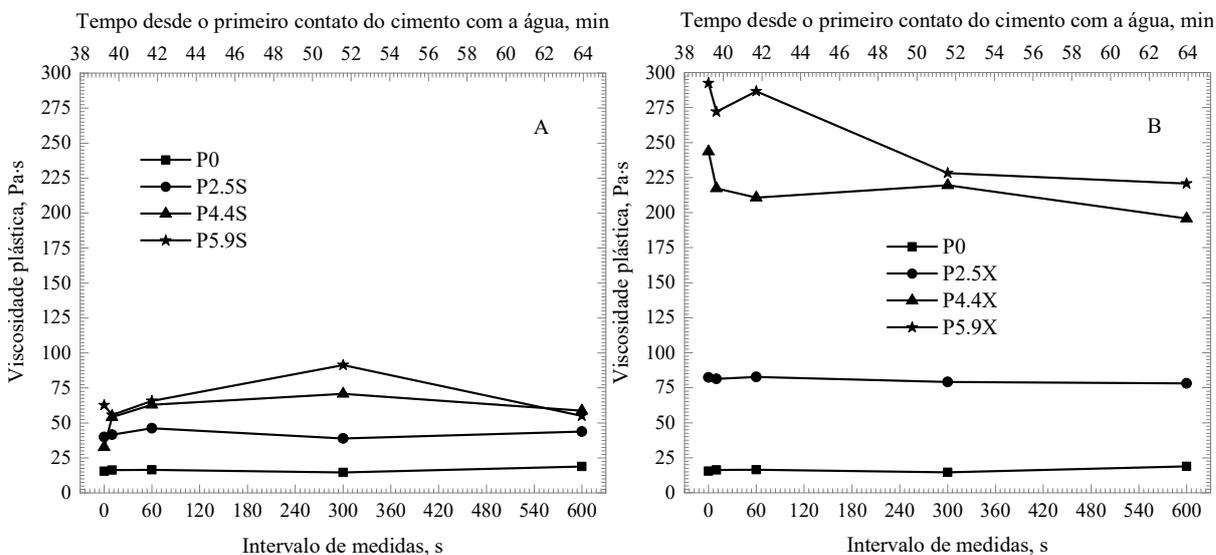


Figura 30 – Viscosidade plástica em função do tempo de: A- Pastas com diferentes teores de SBR e B- pastas com diferentes teores de XSBR.

O grau de tixotropia das pastas com diferentes teores de copolímeros versus o tempo é mostrado na Figura 31 A e B. Em geral, nota-se que há uma queda nos valores deste parâmetro, para as pastas com diferentes teores de copolímeros, até os primeiros 60 segundos e em seguida começa a aumentar novamente. Este fato indica que, apesar de a taxa inicial de condicionamento de $0,1s^{-1}$ ter sido aplicada em todas as pastas para, teoricamente, garantir um mesmo histórico de cisalhamento, ela pode não ter sido forte o suficiente para quebrar as estruturas tixotrópicas nos primeiros segundos de ensaio. No entanto, após a primeira histerese, esta estrutura inicial foi quebrada e então se pode observar um incremento gradual da estrutura ao longo do tempo.

Nota-se também, que para P0 e pastas com XSBR o grau de tixotrópica em todos os tempos não foi maior do que o medido no tempo zero, exceto para a pasta com o menor teor de copolímero. Em relação ao tempo de 60 segundos, o grau de tixotropia das pastas em 600 segundos, contendo os teores de 0 (P0), 2,5, 4,4 e 5,9% de XSBR, foram 1,4, 3,4, 3,5 e 2,5 vezes maiores. Por outro lado, em relação ao tempo zero, após 300 segundos, as pastas com SBR alcançaram valores iguais ou levemente maiores neste parâmetro. Em relação ao tempo de 60 segundos, o grau de tixotropia em 600 segundos, das pastas contendo os teores de 2,5, 4,4 e 5,9% de SBR, foram de 2,1, 7,2 e 7,6 vezes maiores.

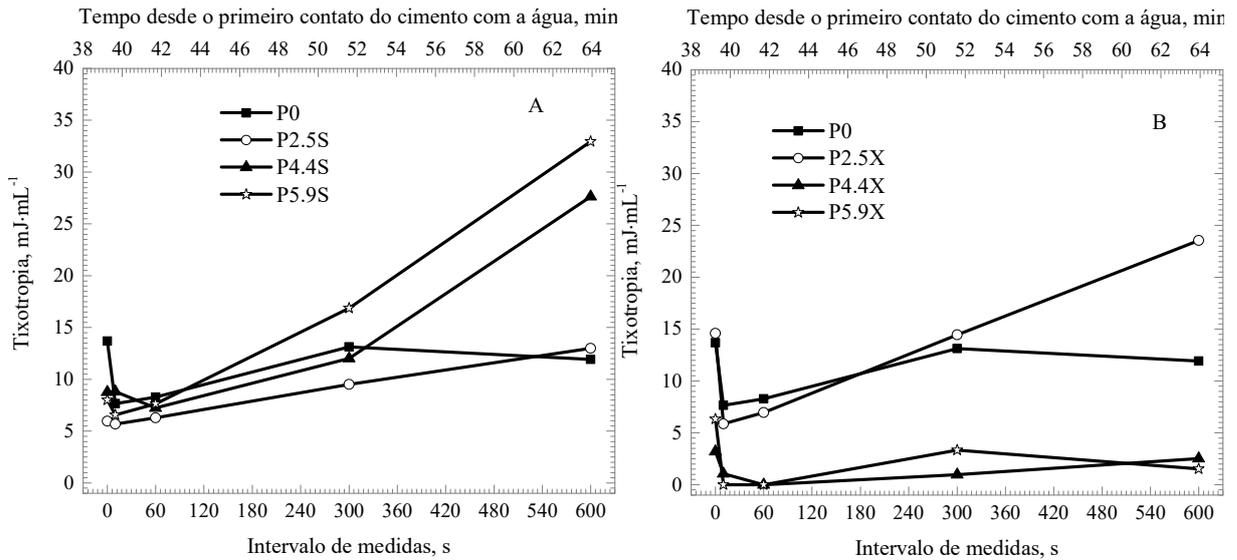


Figura 31 – Tixotropia em função do tempo de: A- Pastas com diferentes teores de SBR e B- pastas com diferentes teores de XSBR.

6.1.3 Correlações entre a reologia das pastas e os estágios iniciais de hidratação medidos por calorimetria isotérmica

As mudanças nas propriedades reológicas de pastas de cimento durante os períodos de hidratação de pré-indução e indução, dependem das interações das fases sólidas existentes com as fases líquidas presente em seus poros. Desta forma, a composição da fase fluída das pastas irá depender da solubilidade das fases sólidas formadas durante as reações de hidratação das pastas. Portanto, o comportamento distinto observado pelos dois tipos de copolímeros no limite de escoamento pode ser explicado pelos seguintes fatores:

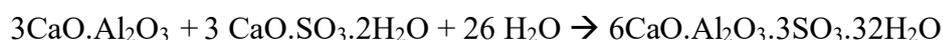
- Diferença de polaridade do SBR e do XSBR* – Diferentemente do SBR, que não possui grupos polares, o grupamento carboxílico presente no XSBR pode resultar numa alta absorvidade da água devido a sua polaridade [91]. Por conseguinte, está irá afetar a água livre disponível para as reações de hidratação nos primeiros minutos de contato da água com os copolímeros. Quanto maior o teor de XSBR, maior a presença do grupo carboxílico e maior a quantidade de água absorvida pelo copolímero. Como consequência, quanto maior o teor de XSBR menor será a quantidade de etringita formada no período de pré-indução. Contrariamente, na presença de SBR haverá maior quantidade disponível para a formação de etringita no mesmo período.
- A taxa de formação de novos produtos e o respectivo consumo de água* – O resultante volume de pasta e a sua porosidade diminuem conforme novos produtos hidratados se

formam. Deve ser pontuado que durante o período de pré-indução, que ocorre logo antes do período de indução, a principal fase presente é a etringita ($6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SO}_3\cdot 32\text{H}_2\text{O}$), a qual consome grande quantidade de água para ser formada. Como consequência à formação de etringita, ocorre uma subsequente diminuição na taxa de formação de novas fases no período de indução, pois sua presença diminui a difusividade de água neste período [14]. Como a etringita não é solúvel em água, sua formação poderá reduzir significativamente o volume da fase aquosa e aumentar o volume relativo de partículas sólidas na pasta. Tal fato, acarretará em um aumento da viscosidade plástica e da resistência estática das fases sólidas contra deformações elásticas impostas, consequentemente aumentando o limite de escoamento das pastas.

A Figura 32 apresenta as curvas de fluxo de calor e energia acumulada das reações de hidratação da pasta de referência e das pastas com SBR e XSBR durante os períodos de pré-indução e de indução. Observa-se que para todos os teores de SBR os valores máximos de fluxo de calor alcançados foram iguais ou maiores do que os alcançados por XSBR para os mesmos teores (Figura 32 A e B respectivamente). Isso mostra que, durante o período de indução das pastas contendo SBR, a taxa de formação de etringita foi superior aos casos com XSBR, que pode ser explicado pela maior quantidade de água efetivamente disponível para a formação deste produto.

Esta diferença na quantidade de etringita formada pode ser explicada também pela natureza hidrofílica do XSBR, oposta ao do SBR que é hidrofóbico. Portanto, a absorvidade do XSBR reduz a quantidade de água livre necessária para consequente dissolução e dissociação do tricálcio aluminato ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) e do gesso ($\text{CaO}\cdot\text{SO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que levariam a formação de etringita (Equação 10). No entanto, para o menor teor de XSBR este comportamento não foi observado, provavelmente porque a quantidade de água absorvida não foi o suficiente para reduzir significativamente a taxa de formação de etringita, como pode ser observado na Figura 32 D.

Em contraste com XSBR, o maior limite de escoamento alcançado pelas pastas com SBR (Figura 29) também pode ser explicado pela sua maior hidrofobicidade que leva a maior formação de etringita.



Equação 10 – Reações de formação de etringita.

Não foram verificadas variações significativas na viscosidade plástica ao longo do tempo das pastas estudadas. Isto pode ser explicado pelo fato de que o tempo atual de hidratação das pastas quando esta propriedade foi medida estava entre 30 e 60 minutos, o que coincide com a área hachurada do gráfico de calorimetria isotérmica da Figura 32 A e B. Esta área de baixo fluxo de calor corresponde ao fim do período de pré-indução e início do período de indução, onde a taxa de formação de novos produtos é muito baixa e praticamente toda a etringita já foi formada.

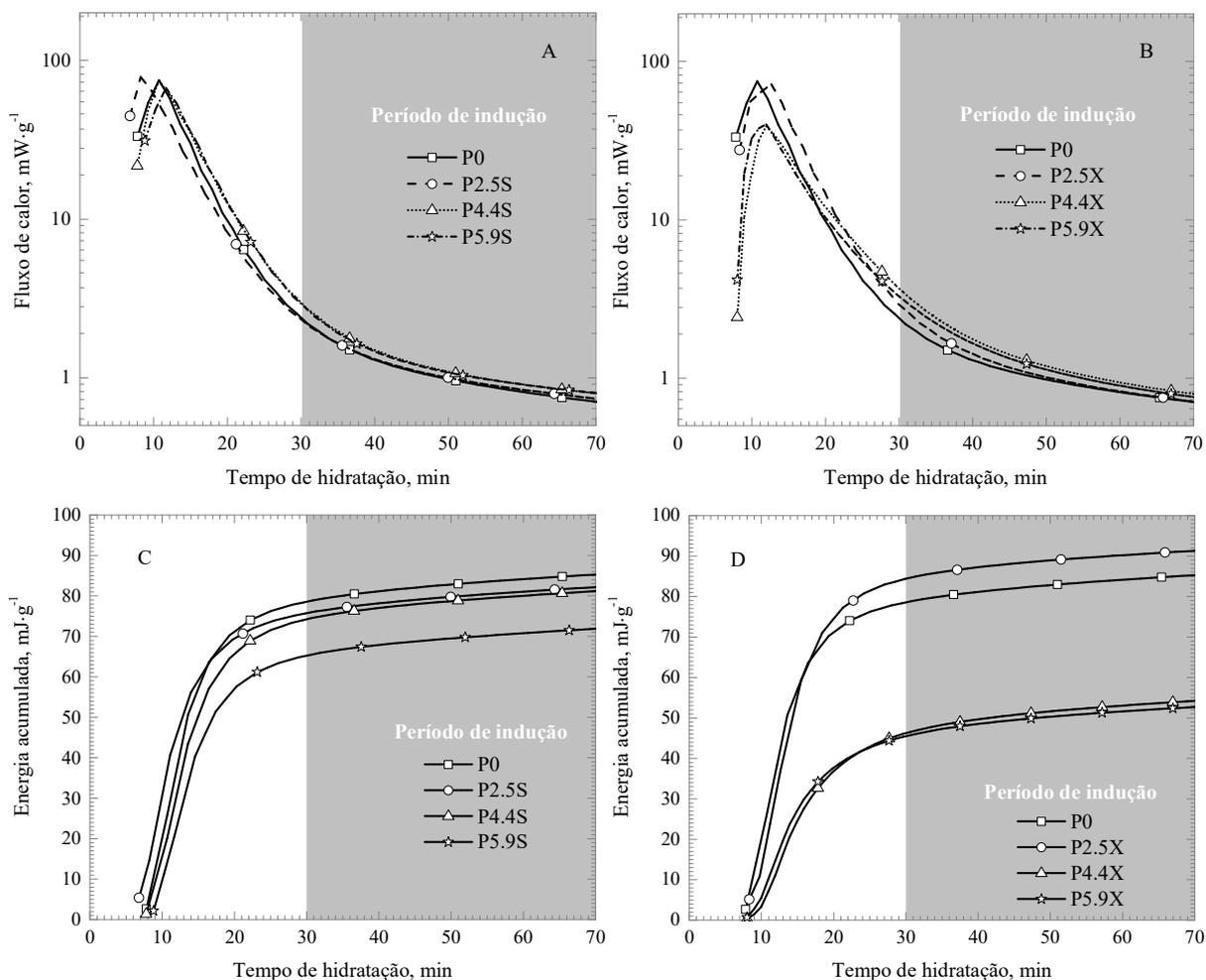


Figura 32 – Curvas de fluxo semi-log e energia acumulada das pastas com diferentes teores de SBR (A e C) e diferentes teores de XSBR (B e D).

Pelos mesmos motivos acima discutidos, o efeito do teor de XSBR é mais preponderante no incremento da viscosidade plástica do que os mesmos teores de SBR. O aumento na viscosidade plástica das pastas com o aumento do teor dos copolímeros, também pode ser explicado pelas interações físico-químicas promovidas pelas partículas poliméricas compostas de longas cadeias que causam um maior impedimento na mobilidade das pastas. No caso do XSBR, este fenômeno pode ser ainda mais agravado, pois o grupamento carboxílico pode

interagir com íons catiônicos presente no meio cimentício para formar complexos com o dobro do tamanho inicial da molécula de XSBR. Esta interação pode ser observada no esquema da Figura 33 e corrobora com o reportado por outros autores [32,92].

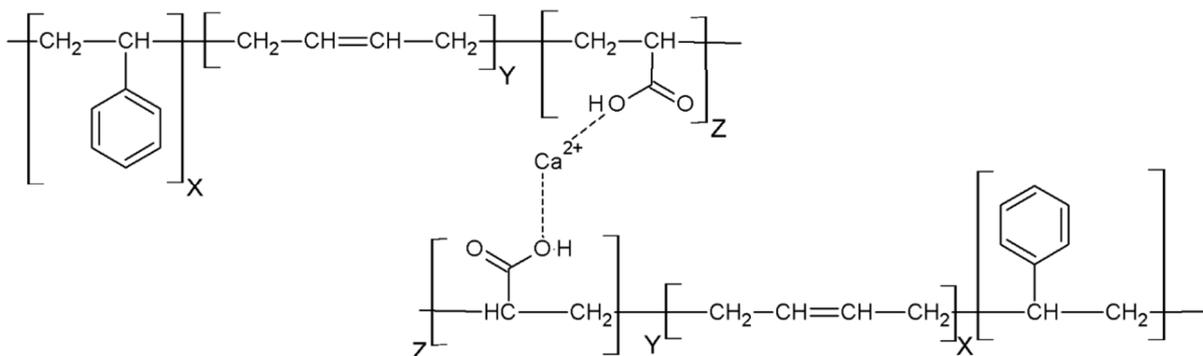


Figura 33 – Mecanismo de interação do grupo carboxílico presente no copolímero XSBR com cátions da matriz cimentícia.

6.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES: PASTAS COM WOLLASTONITA

6.2.1 Resultados de ensaio de espalhamento

Os gráficos da Figura 34 apresentam a variação do diâmetro de espalhamento ao longo do tempo (A e B) e a variação do diâmetro de espalhamento ao longo do tempo com escala de tempo reduzida (C e D) das pastas com diferentes teores de wollastonita WO e WN dos sistemas SCCA.

Os gráficos da Figura 34 A e B mostram a influência dos teores de wollastonitas no espalhamento das pastas estudadas da família SCCA. Nota-se que o aumento no teor das wollastonitas, leva a reduções do espalhamento final das pastas. A redução no valor de espalhamento final, provocado pelos maiores teores de WO e WN foram 21,5 e 45,6%, respectivamente.

O tempo para atingir o patamar de espalhamento, na região horizontalizada, após ~0,6s na Figura 34 C e D, mostra que o aumento do teor das wollastonitas leva a um atraso até seu início, onde este comportamento fica mais evidente para as pastas contendo wollastonita do tipo WN. Este comportamento ocorre pelo aumento da viscosidade plástica das pastas como mostra os resultados da Figura 38 do item 6.2.2, onde se vê que a wollastonita WN alcançou os maiores valores de viscosidade plástica.

Observa-se também, que o aumento do teor de wollastonita, acarreta no aumento do tempo até as pastas entrem na região de maior taxa de variação de espalhamento, sendo mais uma vez maior para as pastas contendo wollastonita WN. Este comportamento pode ser relacionado com aumento do limite de escoamento, também provocado pelo teor e tipo de wollastonita presente na mistura, como mostra a Figura 37 A e B do item 6.2.2.

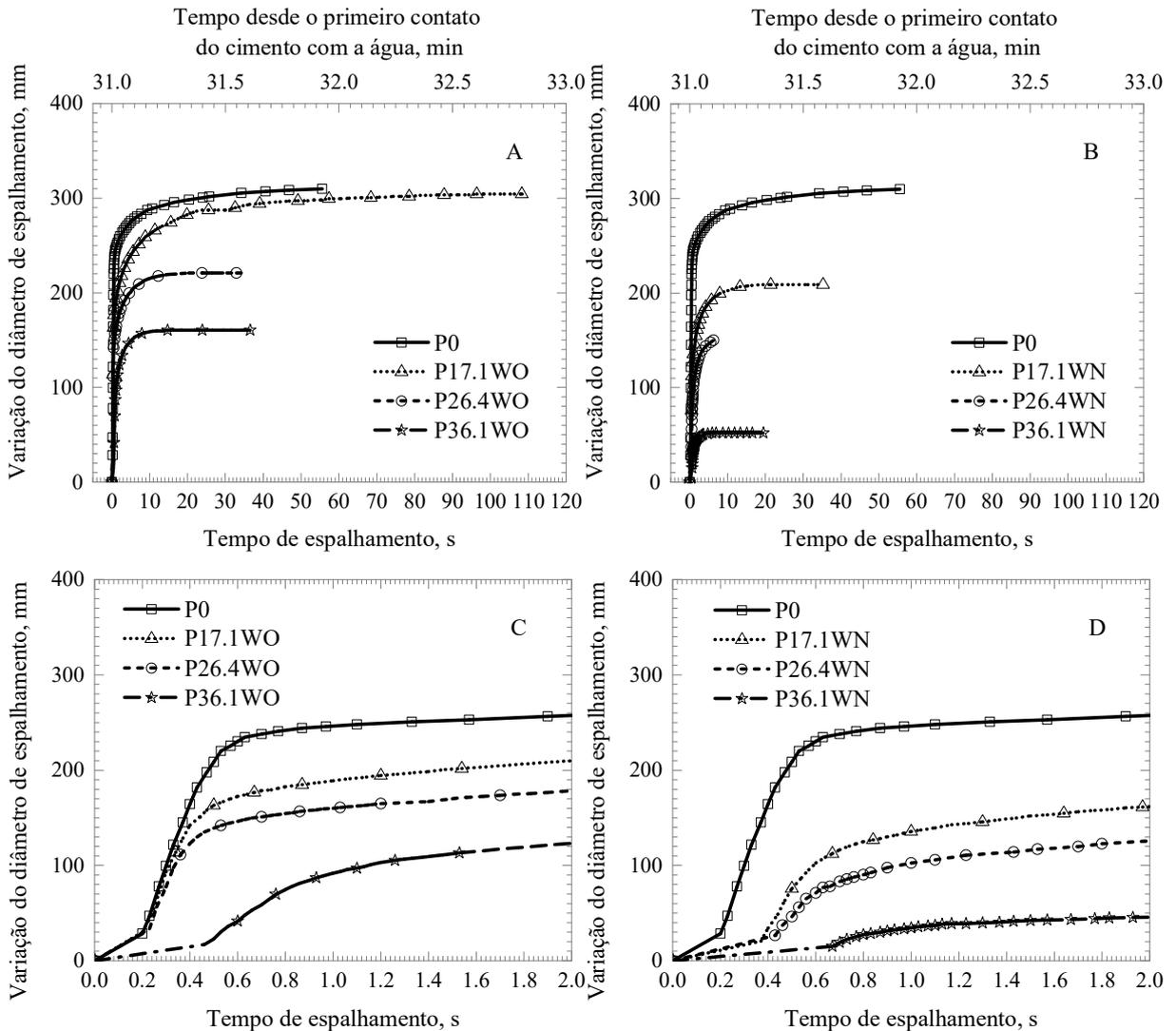


Figura 34 – Propriedades obtidas no ensaio de espalhamento ao longo do tempo de: A- Pasta com diferentes teores de SBR; B- Pastas com diferentes teores de XSBR.

6.2.2 Reologia das pastas obtida por reômetro

Os gráficos das Figura 35 e Figura 36 apresentam, respectivamente, as curvas de fluxo das pastas com diferentes teores de wollastonita tipo WO e WN. O tempo desde o primeiro contato da água com o cimento (TP) das pastas em cada início de histerese, também pode ser

visto nos mesmos gráficos. Os resultados mostram que, de forma geral, as pastas apresentaram um comportamento pseudoplástico e são tixotrópicas, como pode ser observado pela histerese formada em cada curva. Nota-se que a força inicial para pôr as pastas em movimento (força gel) aumenta significativamente com o aumento no teor de ambas as wollastonitas e com o tempo de ensaio. Os aumentos nos teores de wollastonita nas pastas levaram a um respectivo aumento nos valores de tensão de cisalhamento, principalmente para os maiores valores de taxa de cisalhamento aplicada.

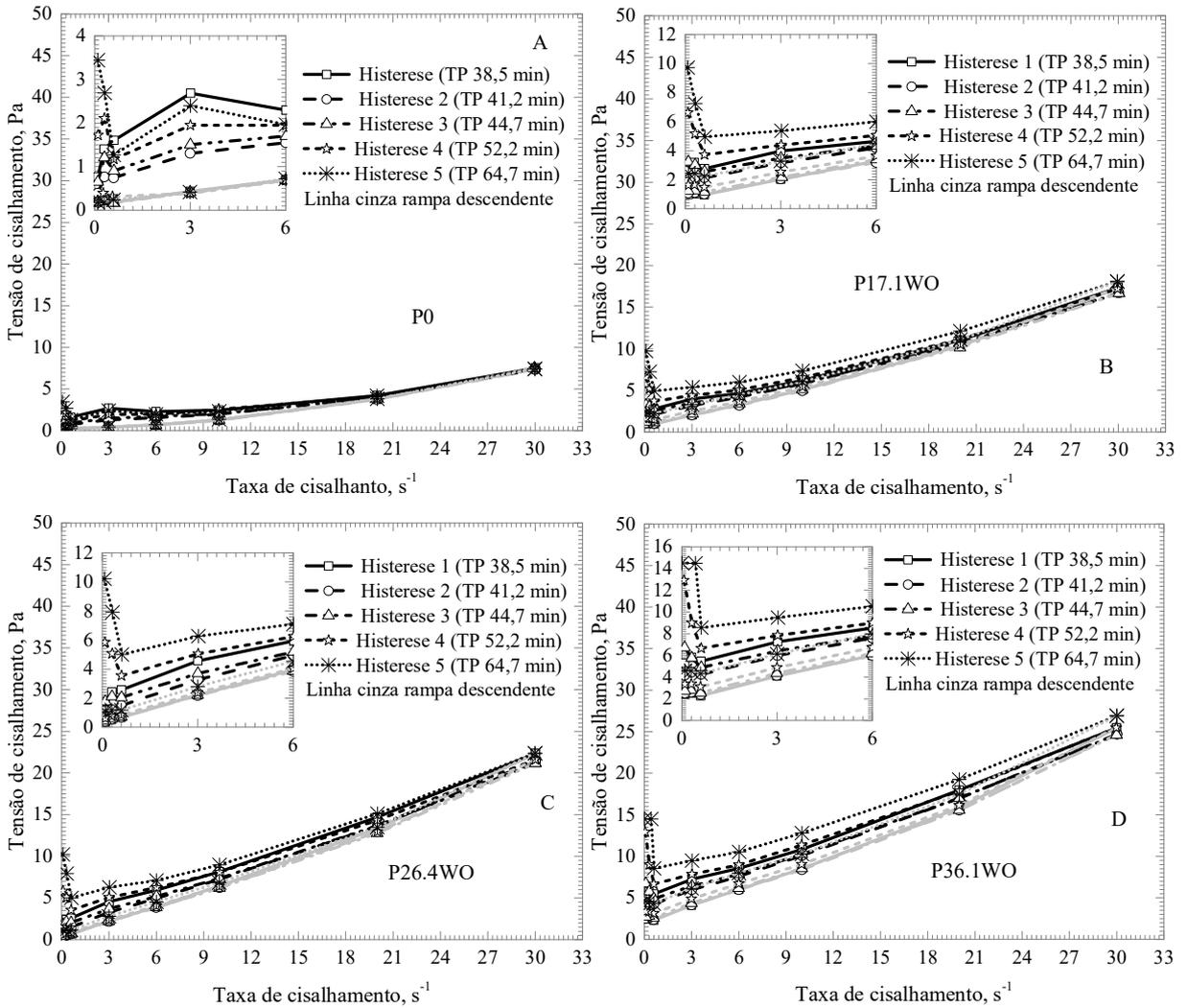


Figura 35 – Curvas de fluxo: A – Pasta de referência; B, C e D pastas com diferentes teores de wollastonita WO. TP é o tempo total desde o primeiro contato da água com o cimento onde cada curva de histerese se iniciou.

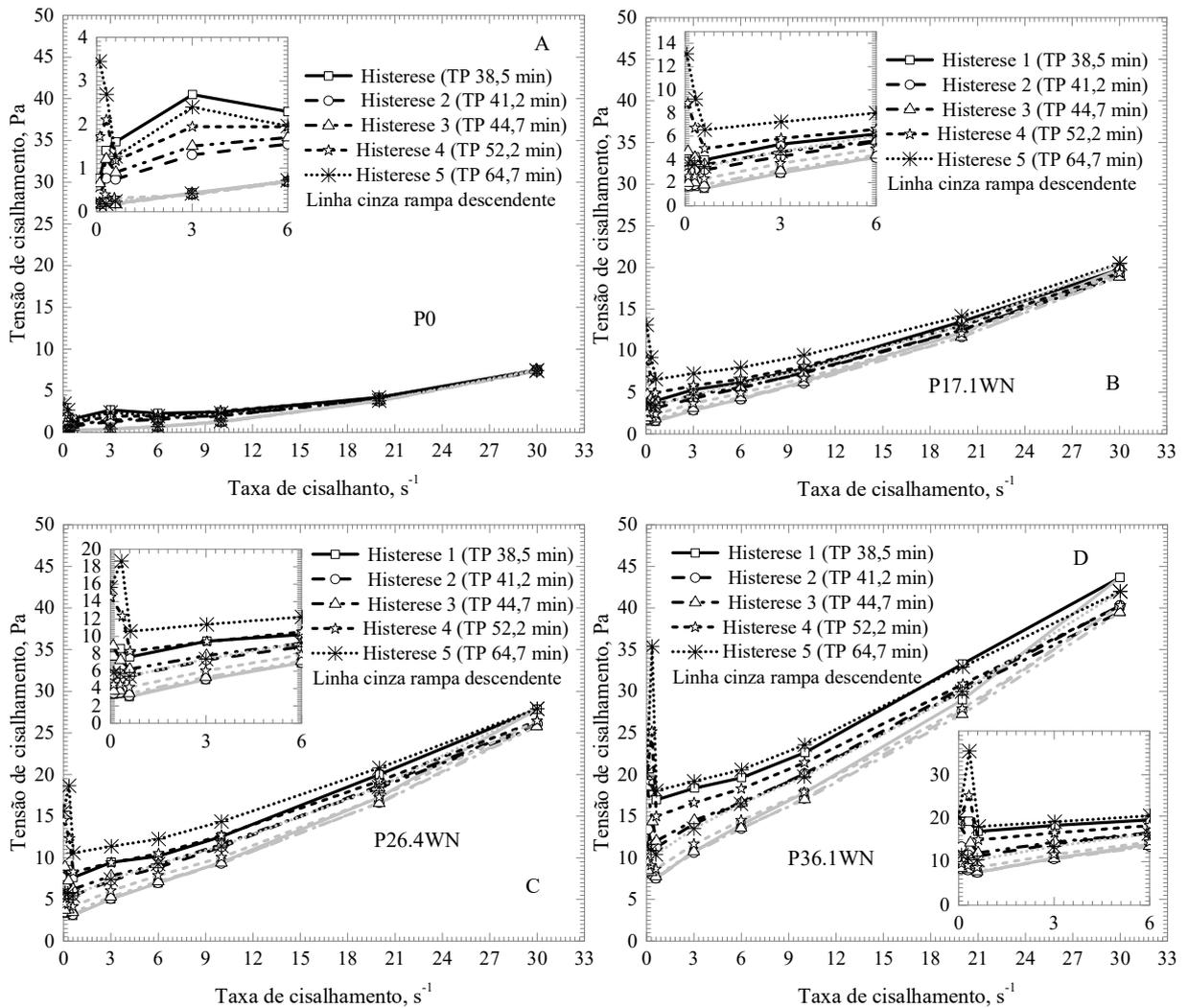


Figura 36 – Curvas de fluxo: A – Pasta de referência; B, C e D pastas com diferentes teores de wollastonita WN. TP é o tempo total desde o primeiro contato da água com o cimento onde cada curva de histrese se iniciou.

O comportamento do limite de escoamento em função dos tempos de repouso para as pastas com diferentes teores de wollastonita do tipo WO e WN estão apresentadas nas Figura 37 A e B respectivamente. Pode-se observar que esta propriedade aumenta, expressivamente, com o aumento de wollastonita nas pastas. As maiores variações ocorreram para as pastas com wollastonita do tipo WN, onde seu maior teor obteve um valor 61 vezes maior que o alcançado por P0, enquanto que o maior teor de WO, obteve um valor 21 vezes maior.

A influência do tempo no limite de escoamento das pastas mostra que esta propriedade aumentar significativamente desde o tempo 0. O maior incremento medido em relação ao tempo 10s, após 600 segundos, foram de ~2,2 e 2,1 vezes para os menores teores de WO e WN, respectivamente.

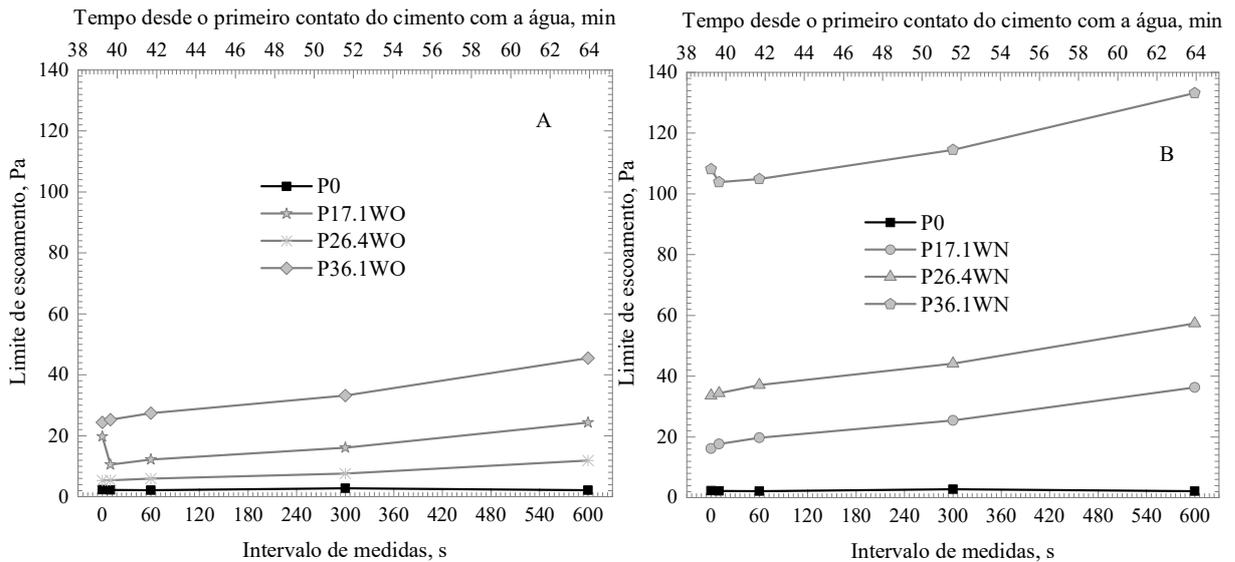


Figura 37 – Limite de escoamento em função do tempo de: A- Pastas com diferentes teores de wollastonita WO e B- pastas com diferentes teores de wollastonita WN.

Os gráficos da Figura 38 A e B mostram a variação da viscosidade plástica das pastas com diferentes teores de wollastonita em função do tempo. Como inferido nos ensaios de espalhamento ao longo do tempo, o aumento do teor de wollastonita levou a um aumento da viscosidade plástica das pastas. Quando comparadas a P0 a 600 segundos de ensaio, o maior teor de WO e WN alcançaram uma viscosidade plástica de 12 e 22 vezes maiores, respectivamente.

Em relação ao tempo, a viscosidade plástica das pastas contendo ambas wollastonitas, foram aproximadamente constantes. A exceção, foram as pastas com os menores teores de WO e de WN. O teor de 17.1% de WO alcançou redução de 24,5% na viscosidade plástica ao final de 600s de intervalo, em relação ao tempo de 10s, enquanto que o teor de 17,1% de WN obteve queda de 8,5%. Reduções na viscosidade plástica de materiais cimentícios contendo fibras, podem ocorrer devido a orientação das fibras no sentido do fluxo [93,94], sendo assim, as pequenas reduções de viscosidade observadas para as pastas contendo ambas wollastonitas podem ser atribuídas a orientação das fibras no sentido do fluxo de cisalhamento das pastas no equipamento.

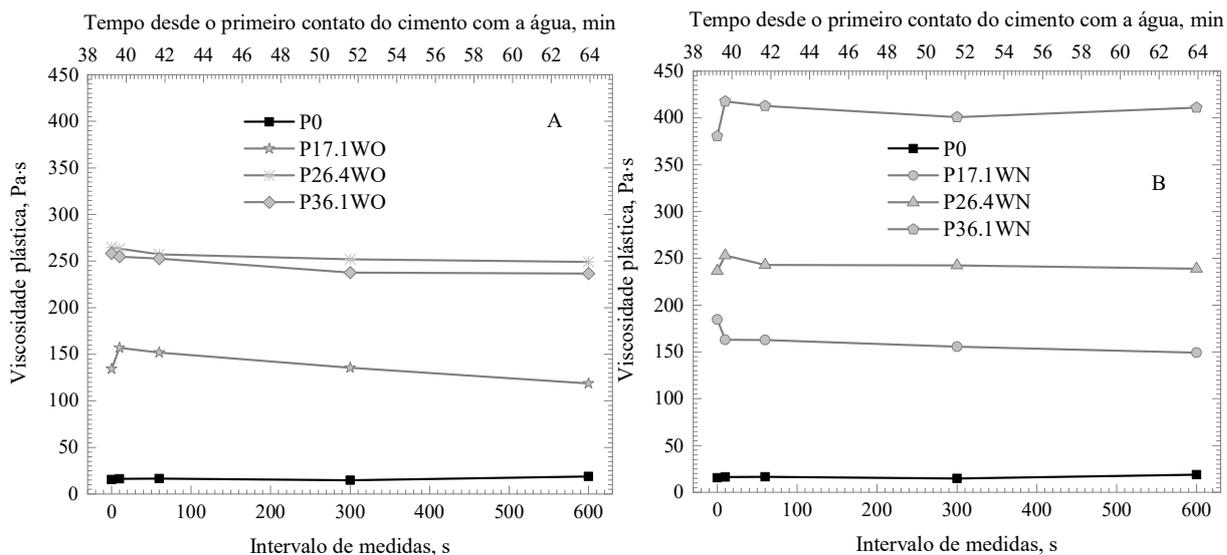


Figura 38 – Viscosidade plástica em função do tempo de: A- Pastas com diferentes teores de wollastonita WO e B- pastas com diferentes teores de wollastonita WN.

O grau de tixotropia das pastas com diferentes teores de wollastonita versus o tempo é mostrado na Figura 39 A e B. Nota-se que, em geral, há uma queda nos valores deste parâmetro, para todas as pastas com diferentes teores de wollastonita, até os primeiros 10 segundos e em seguida começa a aumentar novamente. Todavia, a energia tixotrópica destas pastas, só foi maior que o valor obtido no tempo zero, após 60 segundos no caso das que continham WO (exceto P36.1WO, que foi após 300s) e após 300 segundos no caso das pastas que continham WN. Este fato indica, mais uma vez que, apesar da taxa inicial de condicionamento de $0,1s^{-1}$ ter sido aplicada em todas as pastas para, teoricamente, garantir um mesmo histórico de cisalhamento, ela pôde não ter sido forte o suficiente para quebrar as estruturas tixotrópicas nos primeiros segundos de ensaio. No entanto, após a primeira histerese esta estrutura inicial foi quebrada e então pode-se observar um incremento gradual da estrutura ao longo do tempo.

Nota-se que o aumento do teor de wollastonita aumentou de maneira expressiva o grau de tixotropia das pastas. As pastas P36.1WO e P36.1WN, alcançaram aumentos neste parâmetro de 5 e 6 vezes, ao valor alcançado por P0.

Em relação ao tempo de 10 segundos, a influência do tempo de ensaio, ao final de 600s, para a pasta P36.1WO e P36.1WN, foram respectivamente, 3 e 2 vezes maiores.

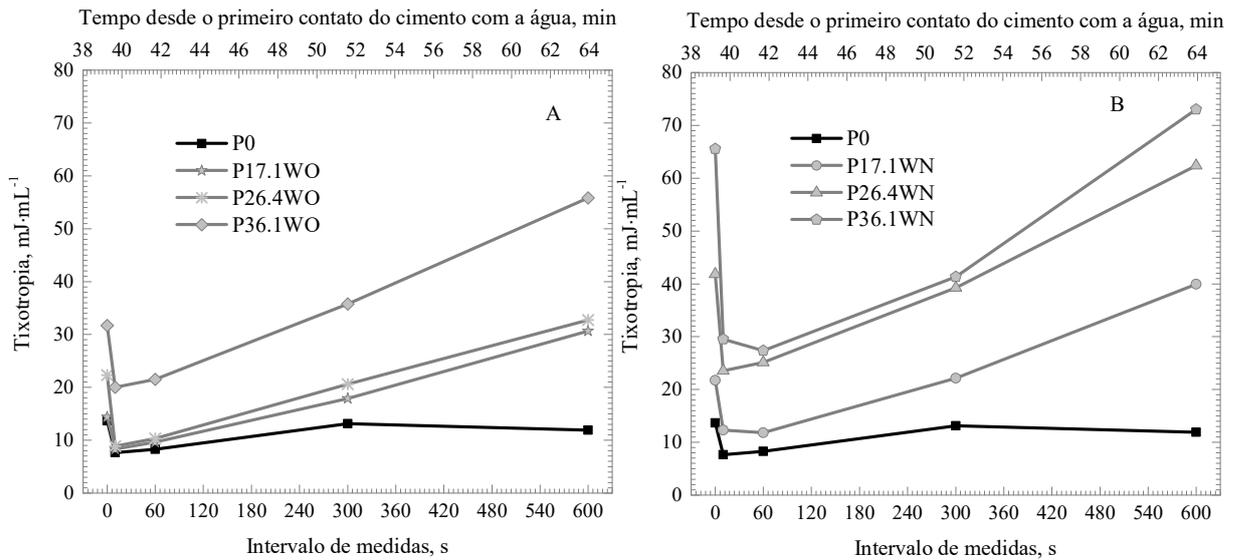


Figura 39 – Tixotropia em função do tempo de: A- Pastas com diferentes teores de wollastonita WO e B- pastas com diferentes teores de wollastonita WN.

Estes aumentos, observados de limite de escoamento, viscosidade plástica e tixotropia das pastas contendo wollastonita com o aumento dos teores das wollastonitas, pode ser explicado pela morfologia acicular das partículas de wollastonita, como pode ser observado nas microscopias das Figura 22 e Figura 23 do item 5.5. Os menores valores, obtidos pelas pastas contendo WO, comparativamente a WN, pode ser atribuído ao fato que WO possui uma maior quantidade de partículas mais arredondas, derivadas de compostos contaminantes, menos cristalinos que a wollastonita. Isto pode ser comprovado visualmente nas micrografias e também pelo resultado de difração de raios-X (Figura 24), que mostra um pequeno halo, referente a amorfos, entre 25 e 40° theta. A maior presença de materiais contaminantes na wollastonita WO, também pode ser visto nos resultados de termogravimetria da Figura 25, que indica maior perda de massa ao final de 1000°C, com um pico de perda de massa maior na região típica de carbonatos.

6.2.3 Correlações entre reologia e calorimetria isotérmica

As curvas de fluxo de calor e energia acumulada para as pastas com diferentes teores de wollastonita do tipo WO e WN, podem ser observadas nos gráficos da Figura 40 A e B respectivamente. Nota-se que, aliado ao efeito da morfologia da wollastonita, outro efeito que contribui para o aumento da viscosidade das pastas, em função do aumento de seus teores nas pastas, é a maior quantidade de etringita formada no período de pré-indução, como indica a maior altura dos picos para estas pastas nesta região. Além disso, nota-se que as pastas com

wollastonita se mantêm, notavelmente, mais reativas no período de indução, que no caso é o período onde os ensaios foram realizados.

Por sua vez, não foi observado alterações de viscosidade plástica muito expressiva ao longo do tempo, pois o tempo atual de hidratação das pastas, relacionado ao tempo em que o cimento entrou em contato com a água, no momento dos ensaios reológicos, corresponde ao período de indução, onde a taxa de formação de novos produtos é muito baixa.

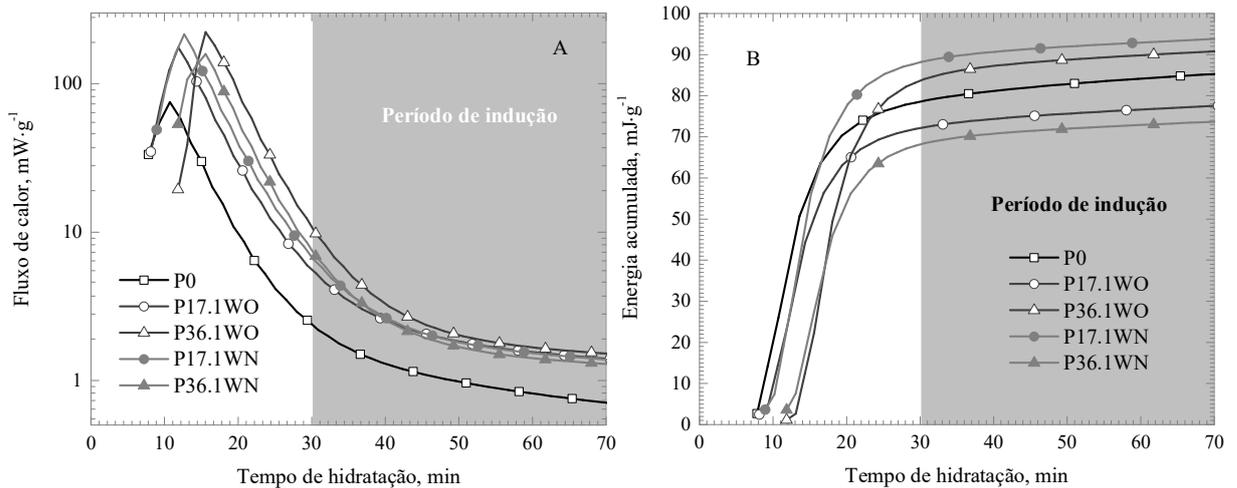


Figura 40 – Curvas de fluxo seme-log e energia acumulada das pastas com diferentes teores de wollastonita WO (A) e diferentes teores de wollastonita WN (B).

6.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

- Apesar dos copolímeros serem da mesma classe (SBR), o grupamento carboxílico presente no XSBR o confere propriedades reológicas bastante diferentes da observada pelo SBR normal. Essas mudanças foram mais expressivas para os maiores teores de copolímero.
- Nota-se que o espalhamento das pastas é altamente depende das propriedades reológica das pastas. Observou-se que altos valores de limite de escoamento, por exemplo, acarretaram no aumento do tempo até que as pastas começassem a fluir. A viscosidade plástica, por sua vez, afetou a maneira como as pastas fluíam ao longo do tempo.
- Os resultados de calorimetria isotérmica mostraram que o comportamento reológico das pastas é dependente dos produtos formados nos períodos de pré-indução e indução.
- Pelas correlações entre os resultados de reologia e os resultados de calorimetria isotérmica, foi possível concluir que, devido às afinidades opostas por água do SBR e do XSBR, ambos levaram a diferentes quantidades de etringita formada no período de

pré-indução. Como o XSBR é hidrofílico, a formação de etringita foi dificultada, como mostrou os resultados de calorimetria, e portanto levando a valores mais baixos de limite de escoamento. Além disso, o grupo carboxílico presente nas moléculas de XSBR pode interagir com os íons presentes no meio, acarretando no aumento da viscosidade plástica e da tixotropia das pastas.

- De um ponto de vista prático, a utilização de copolímeros de estireno-butadieno como substituição parcial de cimento é viável. No entanto, devem-se levar em consideração as especificidades que cada um causa nas propriedades reológicas das pastas. Enquanto o SBR obteve menores valores de viscosidade plástica, o XSBR alcançou menores valores de limite de escoamento e tixotropia. Além disso, cada copolímero levará a diferentes quantidades de produtos hidratados formados na fase fluída, o que pode ser uma informação importante, dependendo da especificidade de cada uso.
- A adição de wollastonita às pastas cimentícias teve grande impacto nas propriedades reológicas. O aumento em seu teor levou a consideráveis aumentos de limite de escoamento, viscosidade plástica e tixotropia das pastas. Tal comportamento pode ser atribuído a morfologia das microfibras de wollastonita.
- Os menores valores de viscosidade plástica da wollastonita nacional (WO) podem ser atribuídos a maior quantidade de produtos mais arredondados, provenientes de contaminações no material.
- A calorimetria isotérmica, feito em um equipamento moderno, o TAM AIR, permitiu verificar o quanto os processos de hidratação, influenciam o comportamento reológico das pastas.
- Os ensaios de calorimetria permitiram concluir que além dos já citados motivos, os aumentos observados nos valores das propriedades reológicas, podem ser atribuídos a maior quantidade de produtos formados no período de pré-indução.

7 HIDRATAÇÃO DAS PASTAS CONTENDO COPOLÍMEROS E WOLLASTONITAS NAS PRIMEIRAS ETAPAS DE CURA

7.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES: PASTAS POLIMÉRICAS

7.1.1 Sistemas cimentícios de complexidade simples (SCCS)

As curvas de fluxo de calor, obtidas do ensaio de calorimetria isotérmica, fornecem informações importantes da cinética de hidratação de materiais cimentícios, onde os quatro principais estágios de hidratação podem ser observados na Figura 41 e na Figura 42 A [14,95]. No entanto, é geralmente difícil fazer comparações do primeiro período de hidratação junto com os demais períodos num único gráfico linear. Isso ocorre, pois, o primeiro período ocorre em frações de hora, com um pico muito intenso, enquanto que as demais fases levam dias para ocorrer e atingem valores de fluxo de calor bem mais baixos. Por este motivo, o primeiro período, que é o de pré-indução, é geralmente apresentado em um gráfico à parte dos demais períodos [96], como mostrado na Figura 41. Se por um lado dois gráficos separados mostram claramente os efeitos que ocorrem em cada período, por outro lado, eles podem dificultar sua comparação e análise de forma contínua do processo de hidratação, pelas diferentes escalas de abcissa e ordenada que tiveram de ser usadas. Note que, os efeitos que ocorrem no período de pré-indução estão intimamente ligados aos demais períodos.

Na presente tese, a compreensão do comportamento do primeiro período foi considerada de suma importância, uma vez que os materiais utilizados o afetam profundamente e que por sua vez irão afetar os subsequentes estágios de hidratação. Portanto, neste trabalho foram utilizadas escalas logarítmicas ao invés de cartesianas e lineares, como pode ser observado na Figura 42 A. Esta forma de apresentar os resultados de calorimetria, permite uma melhor resolução das fases da hidratação de materiais cimentícios em um único gráfico, que permite uma melhor comparação entre resultados obtidos para materiais cimentícios com diferentes composições.

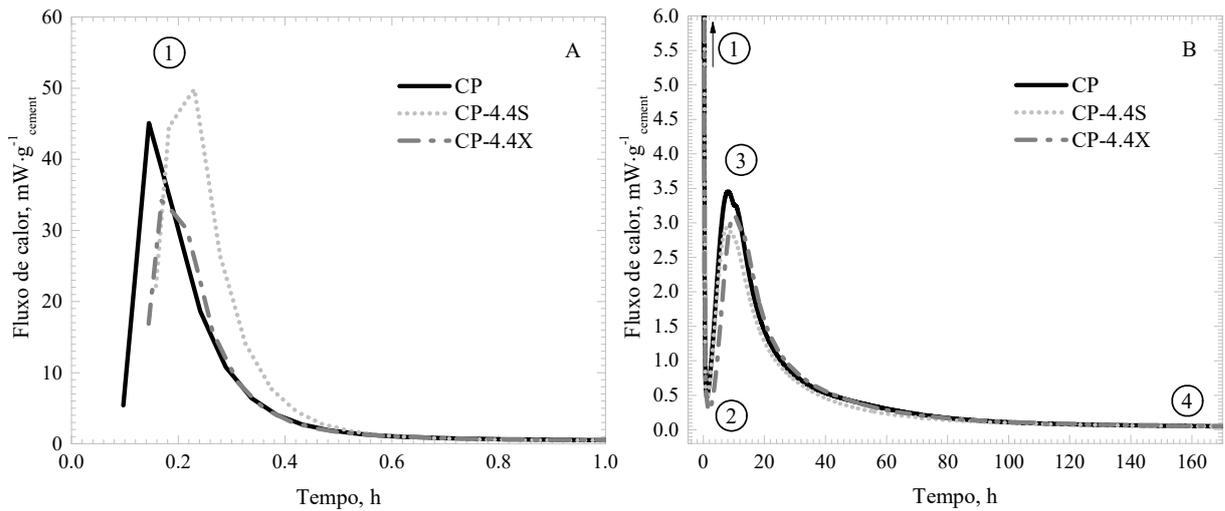


Figura 41 – Curvas de fluxo de calor convencional à 23°C dos SCCS, na base à massa inicial de cimento. 1- Período de pré-indução; 2- período de indução; 2 até 3- período de aceleração; 3 até 4- período de desaceleração.

As partes A e B da Figura 42 mostram, respectivamente, o gráfico em escala log-log de fluxo de calor e o gráfico em escala semi-log de energia acumulada gerada nas pastas SCCS, ambos em função do tempo de análise. Verifica-se que, apesar de ser possível a quantificação das fases do segundo pico, o mesmo não foi possível para o primeiro pico. Isto ocorreu devido ao fato de que o procedimento de mistura das pastas ocorreu fora do equipamento e a informação referente a este período não pôde ser registrada, fazendo com que qualquer tentativa de se obter as integrais dessa área se torne incompleta e dúbia. No entanto, como a intensidade do fluxo de calor liberado em dado tempo é proporcional à taxa de reação naquele tempo, pode-se considerá-la como uma informação qualitativa das taxas de formação de produtos de hidratação no período de pré-indução.

Como pode ser notado na Figura 42 A, os copolímeros influenciaram diferentemente o pico relacionado a pré-indução. O SBR, por exemplo, causou um ligeiro aumento na altura desse pico, enquanto o XSBR levou a sua redução. Ambos os copolímeros retardaram o momento que o pico ocorreu, sendo mais significativo esse efeito para as pastas com SBR.

Como mostrado na Tabela 11, a adição de XSBR prorrogou o período de indução em até 1,4 horas, quando comparado a CP, enquanto SBR teve menores efeitos. Além disso, a presença dos copolímeros levou a reduções no fluxo de energia mínimo neste período. O tempo para alcançar o máximo valor de fluxo de energia no segundo pico, no final do período de aceleração, foi notoriamente prorrogado para as pastas contendo XSBR enquanto que SBR pouco variou em relação a CP.

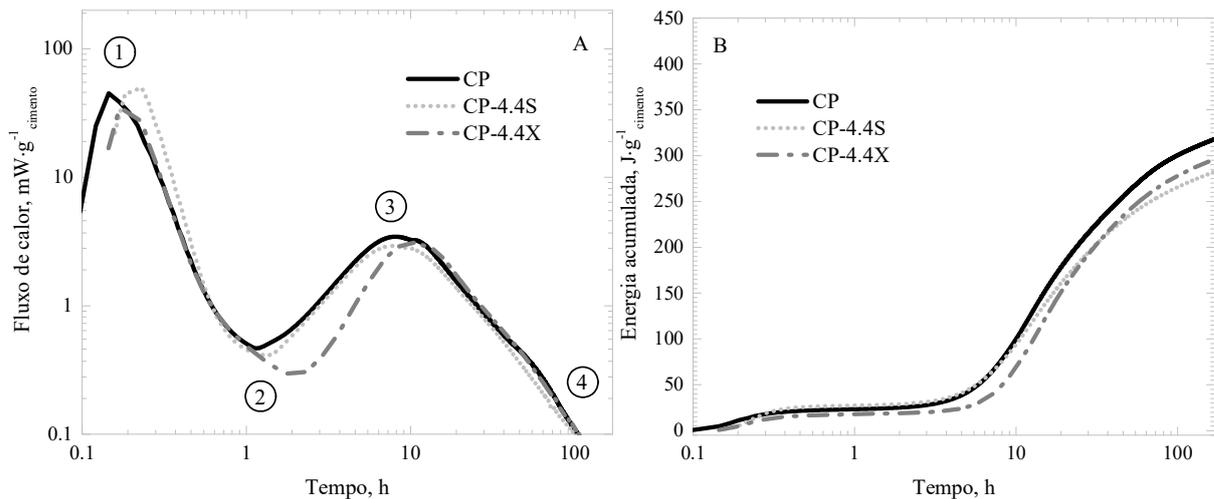


Figura 42 – A- Curvas log-log de fluxo de calor das amostras da família SCCS; B- gráfico semi-log de energia acumulada gerada para as mesmas pastas.

A presença dos copolímeros limitou o processo de hidratação das pastas, como pode ser visto na Figura 42 B. Nota-se pela Figura 42 A que a presença de SBR favoreceu a formação de etringita nas primeiras horas, em contrapartida, limitou a formação de tobermorite e portlandita nas horas subsequentes, como pode ser observado pelo menor valor de energia acumulada na Tabela 12. Além disso, é notável o quanto XSBR limitou a energia acumulada no segundo pico, porém um pouco menos que SBR. Também é importante notar na Figura 42 B que, por volta de 40 horas, a pasta contendo XSBR começa a favorecer o aumento de energia acumulada, o que indica que após este tempo, o XSBR começa a promover mais a hidratação do que o SBR.

Tabela 11 – Propriedades das pastas SCCS nos períodos de pré-indução e de indução.

Pasta	Tempo até pico de fluxo de energia na pré-indução (h)	Máximo fluxo de energia na pré-indução (mW/g _{cimento})	Período de indução (h)	Mínimo fluxo de energia no período de indução (mW/g _{cimento})
CP	0,145	45,104	1,272	0,466
CP-4.4S	0,206	47,247	1,226	0,412
CP-4.4X	0,193	32,367	2,706	0,291

Tabela 12 – Propriedades e energia acumulada relativas ao segundo pico da curva calorimétrica das pastas SCCS e após 1 e 7 dias.

Pasta	Energia acumulada ao final do período de aceleração (J/g _{cimento})	Tempo no máximo do segundo pico (h)	Energia acumulada até 24 horas (J/g _{cimento})	Energia acumulada até 7 dias (J/g _{cimento})
CP	176,71	10,03	201,63	317,72
CP-4.4S	153,09	9,39	181,76	282,04
CP-4.4X	156,11	12,57	176,97	296,00

A Figura 43 apresenta os valores de água combinada da formação dos principais produtos de hidratação das pastas (em base à massa inicial de cimento) após 24 horas de hidratação, obtidos por termogravimetria. Os resultados confirmam a hidratação limitada de etringita, que se forma no período de pré-indução, nas pastas contendo copolímeros. Esta limitação ocorreu provavelmente devido a maior viscosidade aparente destas pastas, o que diminui a difusividade dos íons presentes. Além disso, XSBR teve menor formação de etringita, confirmando assim os resultados obtidos por calorimetria.

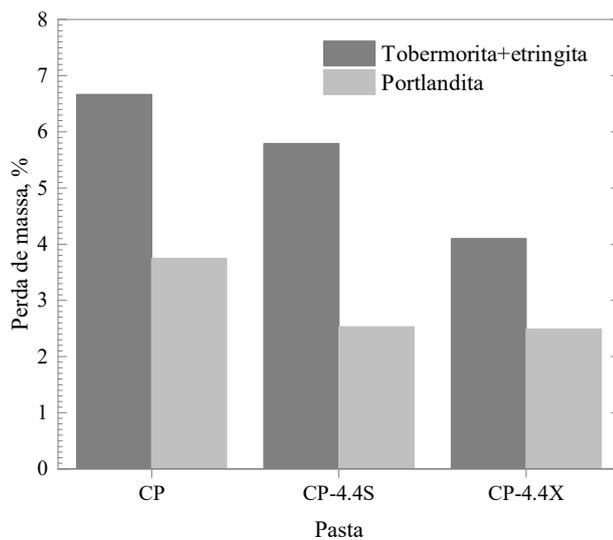


Figura 43 – Resultados obtidos por termogravimetria - Água combinada liberada da etringita e da tobermorita (entre 35 – 200°C) e da portlandita (entre 295 – 475°) após 24 horas de hidratação das pastas da família SCCS, em base à massa inicial de cimento.

7.1.2 Sistemas cimentícios de complexidade média (SCCM)

A Figura 44 apresenta, em suas partes A e B, respectivamente, as curvas log-log de fluxo de energia e o respectivo gráfico semi-log de calor acumulado para as pastas SCCM em função do tempo. Observa-se que a adição de sílica ativa, nas pastas SCCM, levou a um significativo incremento do fluxo de energia liberado na pré-indução, comparado aos resultados observados para as pastas SCCS (Figura 42 A e B). Além disso, como observado na Tabela 13, o período de indução foi reduzido em até 1,3 horas quando comparados ao observado para SCCS. O tempo para que as pastas SCCM alcançassem o máximo fluxo de energia no segundo pico foi adiantado, quando comparados aos resultados obtidos por SCCS.

Reconhecidamente, a sílica ativa possui um alto poder pozolânico, que por sua vez pode reagir com o CaO e com o Ca(OH)₂ (portlandita (CH)) levando à formação de mais C-S-H,

mesmo nas primeiras idades [14,17]. Isso pode ser comprovado pela energia adicional liberada por massa inicial de cimento para as pastas SCCM. Tudo indica que essa ocorrência de consumo da portlandita, formada das reações iniciais do cimento, promove ainda mais a sua formação devido a um desbalanceamento das reações do cimento. Por sua vez, o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formado reage também com o XSBR, conforme se observa a seguir.

Como pode ser observado na Figura 44 A, a adição de SBR e XSBR reduziram um pouco a intensidade do pico exotérmico do período de pré-indução, sendo mais evidente para o caso com SBR. Além disso, ambos os copolímeros adiantaram a ocorrência do pico, sendo maior o adiantamento no caso de XSBR, muito possivelmente pela reação deste com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formado durante a ação pozolânica da sílica ativa, conforme comentado no parágrafo anterior.

Essas reações exotérmicas entre o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com a sílica ativa e com o grupo carboxílico de XSBR, tem calores de reação diferentes da reação de produção de etringita, e explicam os resultados apresentados na Tabela 13, que mostra que a adição dos copolímeros diminuiu o período de indução, comparados com a pasta P0-0SP, o que indica que houve menor formação de etringita. Além disso, o máximo de fluxo de energia neste período foi maior para P4.4X-0SP mostrando que, houve outra reação além da formação de etringita, cuja formação foi maior no caso P4.4S-0SP, pelo maior tempo de indução do que em P4.4X-0SP.

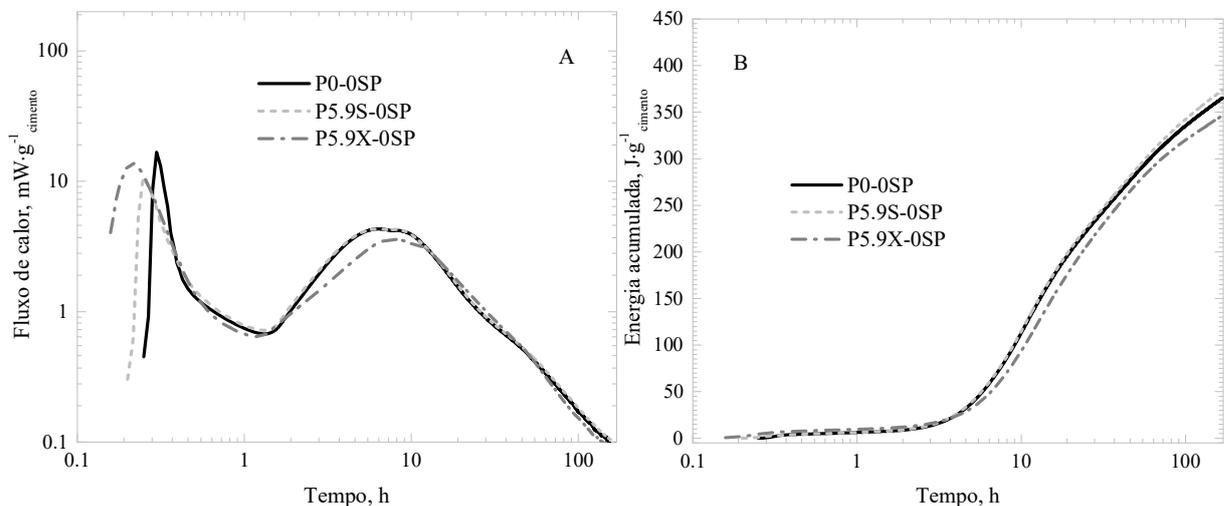


Figura 44 – A- Curvas log-log de fluxo de calor das SCCM; B- gráfico semi-log de energia acumulada gerada para as mesmas pastas.

Tabela 13 – Propriedades das pastas SCCM nos períodos de pré-indução e de indução.

Pasta	Tempo até pico de fluxo de energia na pré-indução (h)	Máximo fluxo de energia na pré-indução (mW/g _{cimento})	Período de indução (h)	Mínimo fluxo de energia no período de indução (mW/g _{cimento})
P0-0SP	0,376	16,733	1,219	0,676
P5.9S-0SP	0,352	10,607	1,132	0,720
P5.9X-0SP	0,363	14,469	0,946	0,641

Seguindo a mesma tendência observada para a família SCCS, o tempo para atingir o máximo fluxo de energia no segundo pico no final do período de aceleração, foi expressivamente prorrogado com a adição de XSBR, enquanto que na presença de SBR pouco variou o tempo, comparado a P0-0SP. Como pode ser observado na Tabela 14, a adição de XSBR reduziu a energia acumulada até ao final do período de aceleração, enquanto SBR pouco variou comparado a P0-SP. A limitação na hidratação das pastas contendo XSBR progrediu até os 7 dias de cura, enquanto que a adição de SBR promoveu um ligeiro aumento na quantidade de produtos hidratados formados até 7 dias de cura.

Tabela 14 – Propriedades e energia acumulada do segundo pico das pastas SCCM após 1 e 7 dias.

Pasta	Energia acumulada ao final do período de aceleração (J/g _{cimento})	Tempo no máximo do segundo pico (h)	Energia acumulada até 24 horas (J/g _{cimento})	Energia acumulada até 7 dias (J/g _{cimento})
P0-0SP	211,88	7,54	218,51	365,15
P5.9S-0SP	214,80	7,41	221,65	373,82
P5.9X-0SP	191,18	10,11	201,70	346,13

7.1.3 Sistemas cimentícios de complexidade alta (SCCA)

A influência do SBR e do XSBR na cinética de hidratação das pastas da família SCCA podem ser acompanhadas na Figura 45, partes A e C, respectivamente. As respectivas curvas de calor acumulado podem ser observadas na Figura 45 B e D. À primeira vista, observa-se que a adição de superplastificante (SP) ao sistema de alta complexidade mudou as propriedades do período de pré-indução, comparado a família SCCM, que não contém SP em sua composição. É notável que há um grande aumento no valor máximo de fluxo de calor no pico de pré-indução com a adição de SP, com a presença ou não dos copolímeros, comparado aos casos das famílias anteriores.

Veja também, que o fluxo de energia gerado aumentou mais rapidamente com a adição de SP, para todas as pastas da família SCCA. Estes efeitos são atribuídos à presença do SP, que diminui a viscosidade do meio e além de melhorar a trabalhabilidade da pasta no estado fluido, promove o aumento da difusividade dos íons presentes na fase aquosa, aumentando a velocidade das reações exotérmicas por eles promovidas e gerando, por consequência, maior quantidade de energia em um mesmo intervalo de tempo.

Por outro lado, quanto maior a viscosidade das pastas, menor é a velocidade de difusão dos íons presentes, retardando a hidratação das pastas. Nota-se ainda que, nas pastas em que o SP não foi utilizado, a formação da etringita foi mais prejudicada na família SCCM do que na SCCA, devido à maior viscosidade das respectivas pastas.

Além disso, a cinética de hidratação da família SCCA foi profundamente afetada pelo teor e tipo de copolímero presente nas pastas. O efeito mais evidente foi o adiantamento do período de aceleração promovido pelo aumento do teor de SBR na pasta (Figura 45 A). Apesar das mudanças na cinética de hidratação das pastas, a energia acumulada ao final de 7 dias foi semelhante para todos os teores de SBR nas pastas da família SCCA, como poder ser observado na Figura 45 B. Por outro lado, observa-se na Figura 45 C que o aumento no teor de XSBR leva a um maior retardamento do início do período de aceleração e redução do nível de hidratação das pastas, pela maior viscosidade promovida pelos produtos formados em sua interação com o meio, como pode ser observado na Figura 45 D.

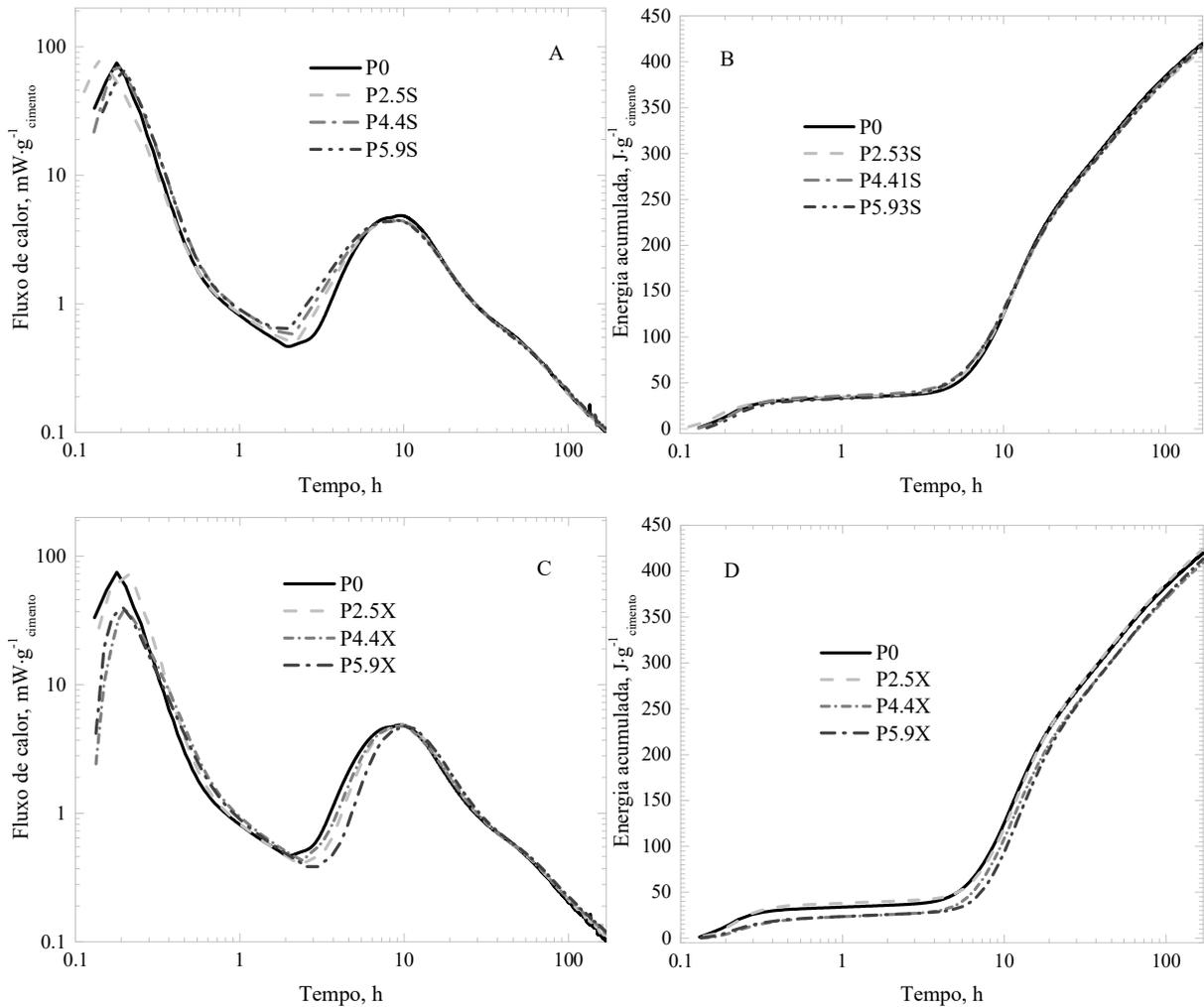


Figura 45 – A e C- Curvas log-log de fluxo de calor das SCCA; B e D- gráfico semi-log de energia acumulada gerada para as mesmas pastas.

Na Figura 46, as suas partes A e B evidenciam como os copolímeros afetaram as reações de hidratação nos períodos de pré-indução e indução das pastas contendo SBR e XSBR, respectivamente. Como mostra a Figura 46 A, o menor teor de SBR provocou um aumento no valor máximo de fluxo de calor liberado na pré-indução, em seguida, com o aumento do teor do copolímero, este valor diminuiu. O tempo para que as pastas alcançassem o máximo fluxo de calor aumentou com o aumento do teor de SBR. Consequentemente, como a formação de etringita no período de pré-indução foi limitada, a reatividade das pastas no período de indução foi maior com o aumento do teor de SBR. Isto pode ser observado pelo aumento do mínimo fluxo de energia na indução, no gráfico da Figura 46 A.

Assim, quando há menos etringita formada no período de pré-indução como consequência do aumento do teor de SBR, ocorrerá uma redução período de indução, indicando que estas pastas tiveram um tempo de pega menor que as demais pastas da família SCCA, o

que corrobora com outras pesquisas que estudaram a influência do período de pré-indução no período indução de materiais cimentícios [14,17].

No caso das pastas contendo XSBR, as reduções do valor máximo de fluxo de calor em todos os períodos e o tempo para atingi-los foram mais acentuadas para todos os teores. Nota-se que, nestes casos, apesar de ter ocorrido uma menor formação de etringita no período de pré-indução, houve uma redução no valor de mínimo fluxo de energia no período de indução e ocorreu um aumento no período de indução dessas pastas.

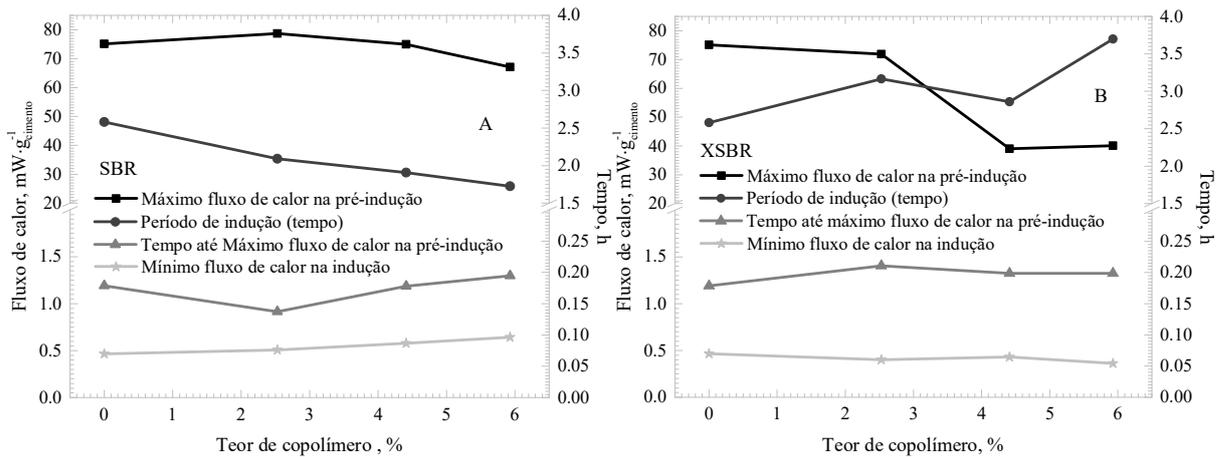


Figura 46 – Máximo fluxo de calor na pré-indução, tempo até máximo fluxo de calor na pré-indução, período de indução e mínimo fluxo de calor no período de indução para A- Pastas com SBR e B- Pastas com XSBR.

Como explicado anteriormente, o aumento da viscosidade das pastas em função do teor de polímero (Figura 47) é um fator determinante para a formação de produtos hidratados no período de pré-indução e indução. No entanto, isto não explica completamente o comportamento observado para as pastas contendo XSBR. Neste caso, junto com a maior viscosidade, já promovida pela presença dos polímeros, o grupo carboxílico, presente nas cadeias do XSBR, é um sítio ativo que possui reatividade, principalmente com os íons Ca^{2+} presentes na fase aquosa, formando sais de cálcio que podem promover ligações cruzadas entre os referidos grupos. Como consequência, ocorre ainda maior aumento da viscosidade plástica das pastas e o retardo das reações de hidratação, devido a formação dos referidos sais de cálcio, o que também causa o aumento do período de indução e redução no fluxo de energia liberado neste período. Essa interpretação explica e corrobora com outros estudos que atribuem este efeito a um mecanismo de complexação por afinidade de carga [32,92], pois os sais de cálcio gerados pelas ligações cruzadas, que certamente promovem, podem formar uma estrutura bem mais complexa do que a original de XSBR.

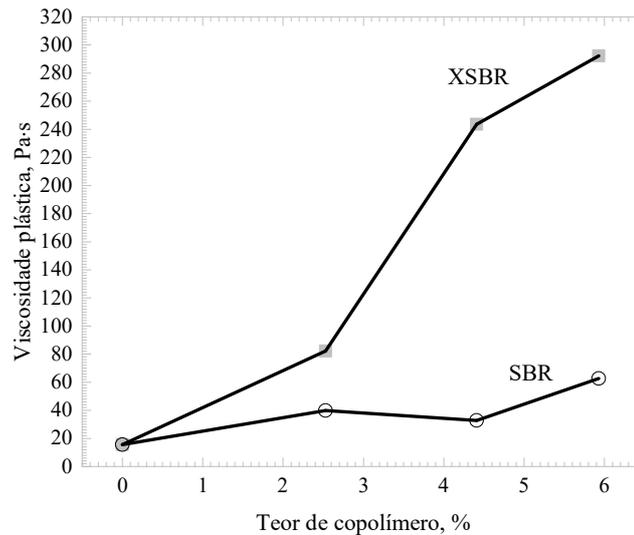


Figura 47 – Viscosidade plástica das pastas da família SCCA.

A influência dos copolímeros no segundo pico de fluxo de calor pode ser observada nos gráficos da Figura 48 A e B. O SBR por exemplo, apesar de ter formado menos tobermorita e portlandita com o aumento de seu teor quando comparado a P0, a energia acumulada neste pico aumentou e o tempo até o máximo do pico de fluxo de calor reduziu. Estes fatos indicam que a menor quantidade de etringita formada, junto com o menor período de indução, foram as principais causas que levaram ao adiantamento da ocorrência do período de aceleração. Nota-se ainda, que o aumento de viscosidade também interferiu na redução da quantidade total de tobermorita e etringita formada ao final do período de aceleração, como visto na Figura 48 B. Veja que, aumento no teor de XSBR reduziu também, a energia total gerada até o final do período de aceleração, e, portanto, a respectiva quantidade total de produtos hidratados formados.

O aumento da viscosidade com o aumento do teor XSBR também aumentou o tempo para se atingir o valor máximo de fluxo térmico do segundo pico exotérmico gerado. Isto é atribuído a diminuição da velocidade das reações de hidratação, que por sua vez dependem da solubilização e difusão dos íons que as promovem.

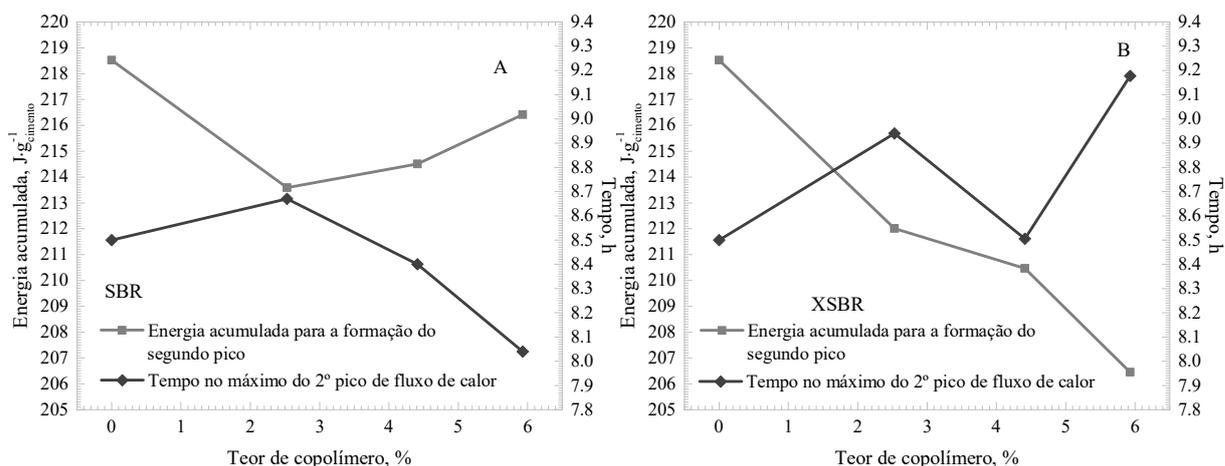


Figura 48 – Energia acumulada gerada no segundo pico de fluxo de calor e tempo até o máximo do segundo pico de fluxo de calor em função do teor de copolímero para A- Pastas com SBR e B- pastas com XSBR.

A energia acumulada, gerada pela hidratação do cimento após 1 e 7 dias de cura das pastas com diferentes teores de copolímeros, pode ser observada na Figura 49. Houve uma pequena redução dos produtos hidratados formados após 24 horas para as pastas contendo SBR. Quando o XSBR foi adicionado esta redução foi mais significativa. A tendência se manteve semelhante após 7 dias de cura para as pastas contendo SBR e XSBR, com a exceção da pasta contendo o menor teor de XSBR que obteve um valor um pouco maior do que o observado para P0. Este comportamento na hidratação das pastas da família SCCA, foi confirmado nos resultados de termogravimetria, realizado com as pastas contendo os maiores teores dos copolímeros, como mostrado na Figura 50. A presença de XSBR no teor analisado promoveu a hidratação da tobermorita e da etringita além do observado para SBR, fases que se formam principalmente nos períodos de aceleração e desaceleração, respectivamente, através das reações indicadas na Equação 11 e na Equação 12 [17,97]:



Equação 11



Equação 12

Como discutido anteriormente, o grupo carboxílico do XSBR, por ter um caráter ácido, era esperado que interagisse com a portlandita, que é uma base inorgânica, para formar um sal orgânico de cálcio (Figura 33 do item 6.1.3) e liberando água, lembrando que as ligações do átomo de cálcio podem também ocorrer com grupos carboxila de moléculas diferentes, gerando

as ligações cruzadas citadas. O consumo de portlandita por estas reações de formação de sais de cálcio, principalmente para os maiores teores de XSBR, desequilibram mais a reação para o lado dos produtos das Equação 11 e Equação 12, por sua vez formando mais portlandita e tobermorita do que nos casos em que o SBR estava presente, conforme indicado na Figura 50.

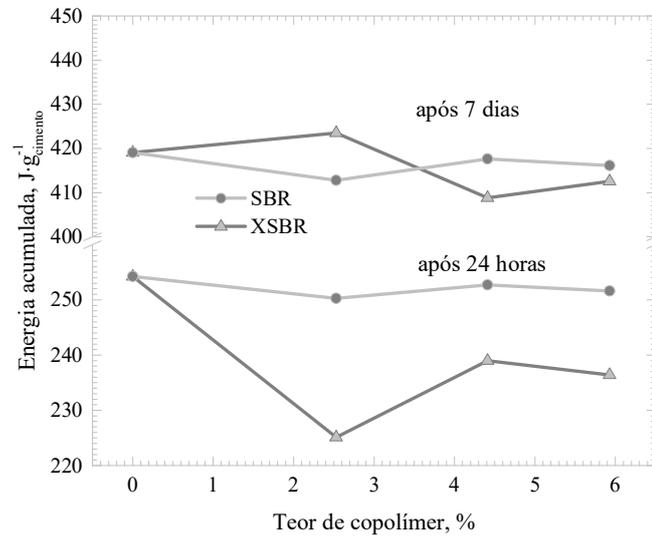


Figura 49 – Energia acumulada gerada ao final de 24 horas e 7 dias de hidratação das pastas da família SCCA.

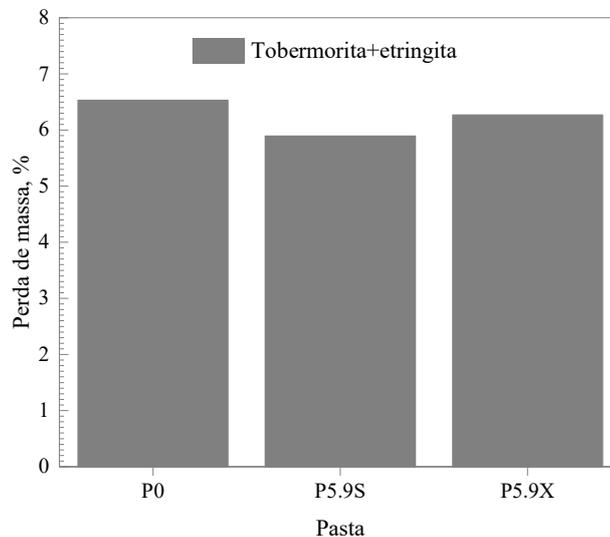


Figura 50 – Resultados de termogavimetria, água combinada liberada da etringita e da tobermorita ($35 - 200^{\circ}\text{C}$) na base inicial de cimento após 24 horas de hidratação das pastas da família com os maiores teores de copolímero da família SCCA.

7.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES: PASTAS COM WOLLASTONITA

7.2.1 Sistemas cimentícios de complexidade simples (SCCS)

Os gráficos da Figura 51 A e B apresentam, respectivamente, as curvas log-log de fluxo de calor e curvas semi-log de energia acumulada liberada nas reações de hidratação das pastas com diferentes tipos de wollastonita da família SCCS.

Verifica-se que a adição de ambas as wollastonitas reduziu a altura do primeiro pico, sendo menos expressivo para a wollastonita do tipo WO e mais expressivo para WN. Esta redução pode ser atribuída a maior viscosidade aparente apresentada por estas pastas, que dificultou a hidratação e formação de produtos hidratados neste período. O tempo para que o fluxo de energia atingisse seu máximo neste período, não variou significativamente, como pode ser observado na Tabela 15 e Figura 51 B.

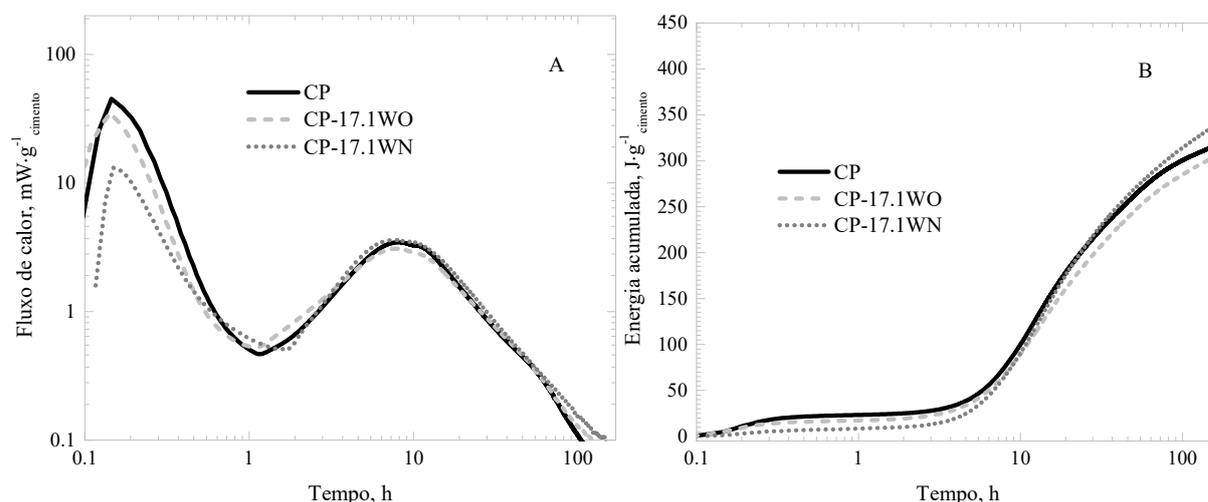


Figura 51 – A- Curvas log-log de fluxo de calor das SCCS com wollastonita; B- gráfico semi-log de energia acumulada gerada para as mesmas pastas.

Como pode ser observado na Tabela 15, a adição das wollastonitas influenciou de forma oposta o período de indução, onde a presença da do tipo WO reduziu e a presença de WN aumentou este período. O fluxo de calor mínimo neste período aumentou com a presença das wollastonitas, sendo o maior valor observado para WN (13% maior).

Verifica-se pela Figura 51 B que a presença de wollastonita WN limitou a hidratação do cimento até ~5 horas, no entanto, após este período, ocorreu um aumento na energia acumulada e ao final de 7 dias obteve o maior grau de hidratação (Tabela 16). Já a presença de WO pouco influenciou no grau de hidratação do cimento nas primeiras horas, porém após 10 horas houve uma redução da taxa de aumento de energia acumulada e ao final de 24 horas a energia

acumulada foi 9% menor que o alcançado por CP (Tabela 16). No entanto, como pode ser observado na Figura 51 B a energia acumulada de CP-17.1WO ao final de 7 dias pouco variou em relação a CP.

Tabela 15 – Propriedades das pastas SCCS com wollastonita nos períodos de pré-indução e de indução.

Pasta	Tempo até pico de fluxo de energia na pré-indução (h)	Máximo fluxo de energia na pré-indução (mW/g _{cimento})	Período de indução (h)	Mínimo fluxo de energia no período de indução (mW/g _{cimento})
CP	0,145	45,104	1,272	0,466
CP-17.1WO	0,142	35,072	0,950	0,526
CP-17.1WN	0,149	13,148	1,459	0,510

Tabela 16 – Propriedades e energia acumulada do segundo pico das pastas SCCS com wollastonita após 1 e 7 dias.

Pasta	Energia acumulada ao final do período de aceleração (J/g _{cimento})	Tempo no máximo do segundo pico (h)	Energia acumulada até 24 horas (J/g _{cimento})	Energia acumulada até 7 dias (J/g _{cimento})
CP	176,71	10,03	201,63	317,72
CP-17.1WO	10,06	165,56	183,32	307,15
CP-17.1WN	8,97	191,77	202,14	341,33

7.2.2 Sistemas cimentícios de complexidade alta (SCCA)

A influência das wollastonitas do tipo WO e WN na cinética de hidratação das pastas da família SCCA podem acompanhadas na Figura 52 A e sua respectiva curva de calor acumulado pode ser observada na Figura 52 B.

Verifica-se que o aumento no teor das wollastonitas altera de forma significativa a cinética de hidratação das pastas nas primeiras idades. No período de pré-indução, por exemplo, a presença das wollastonitas provocou o aumento no pico de fluxo de calor além de causar atrasos para ocorrência do máximo do pico. Este comportamento foi mais evidente para a pasta contendo o maior teor WO, onde o aumento no pico e o atraso em sua ocorrência foram de 19 e 13% respectivamente, como pode ser observado na Tabela 17.

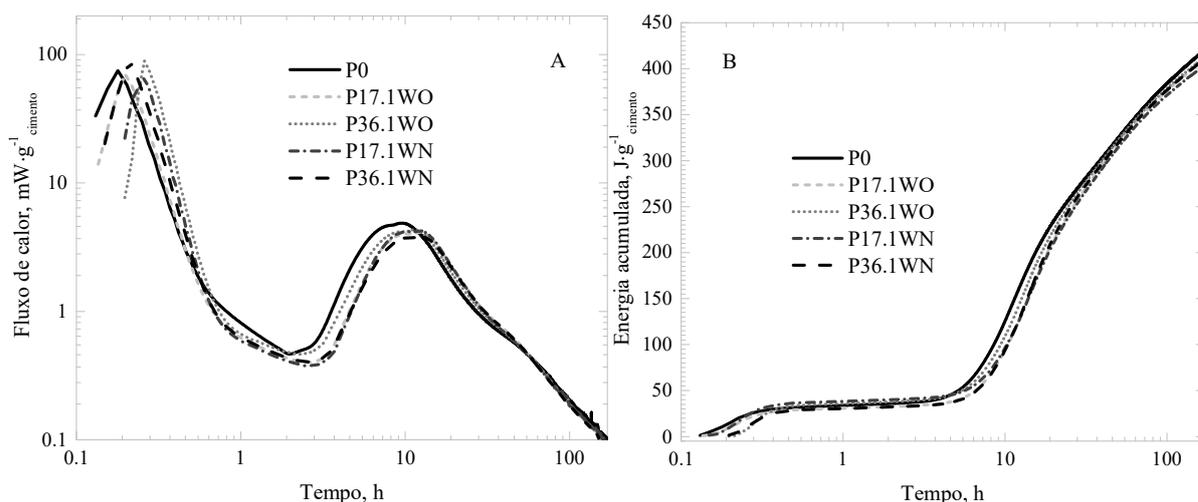


Figura 52 – A- Curvas log-log de fluxo de calor das SCCA com wollastonita; B- gráfico semi-log de energia acumulada gerada para as mesmas pastas.

O período de indução das pastas contendo wollastonita foi expressivamente maior. A maior prorrogação observada neste período foi de 37% para P36.1WN enquanto que P36.1WN alcançou 13%. O fluxo de calor mínimo neste período se reduziu com a presença das wollastonitas, sendo P36.1WO a exceção, alcançando um valor semelhante ao obtido por P0, como pode ser observado na Tabela 17.

Tabela 17 – Propriedades das pastas SCCA com wollastonita nos períodos de pré-indução e de indução.

Pasta	Tempo até pico de fluxo de energia na pré-indução (h)	Máximo fluxo de energia na pré-indução (mW/g _{cimento})	Período de indução (h)	Mínimo fluxo de energia no período de indução (mW/g _{cimento})
P0	0,281	75,127	2,580	0,465
P17.1WO	0,301	70,477	3,360	0,401
P36.1WO	0,374	89,168	2,909	0,466
P17.1WN	0,315	88,973	3,227	0,405
P36.1WN	0,364	66,315	3,531	0,377

Observa-se na Tabela 18 e na Figura 52 B, que a energia acumulada em todos os períodos analisados foi menor, comparativamente, aos valores alcançados por P0. Isso indica que a presença da wollastonita nas pastas foi um agente limitante da hidratação nas primeiras idades.

Mais uma vez, podemos atribuir os retardos na cinética de hidratação e o menor nível de hidratação alcançado, a maior viscosidade das pastas. Como demonstrado no gráfico da

Figura 53, o aumento no teor das wollastonitas, leva a um consecutivo aumento da viscosidade plástica, o que dificulta a difusão da água no meio, retardando a hidratação do cimento.

Tabela 18 – Propriedades e energia acumulada do segundo pico das pastas SCCA com wollastonita após 1 e 7 dias.

Pasta	Energia acumulada ao final do período de aceleração (J/g _{cimento})	Tempo no máximo do segundo pico (h)	Energia acumulada até 24 horas (J/g _{cimento})	Energia acumulada até 7 dias (J/g _{cimento})
P0	218,52	8,50	254,24	419,05
P17.1WO	202,63	11,13	238,39	408,38
P36.1WO	206,70	10,12	247,42	410,60
P17.1WN	192,15	11,11	235,30	402,08
P36.1WN	206,51	11,05	241,90	408,82

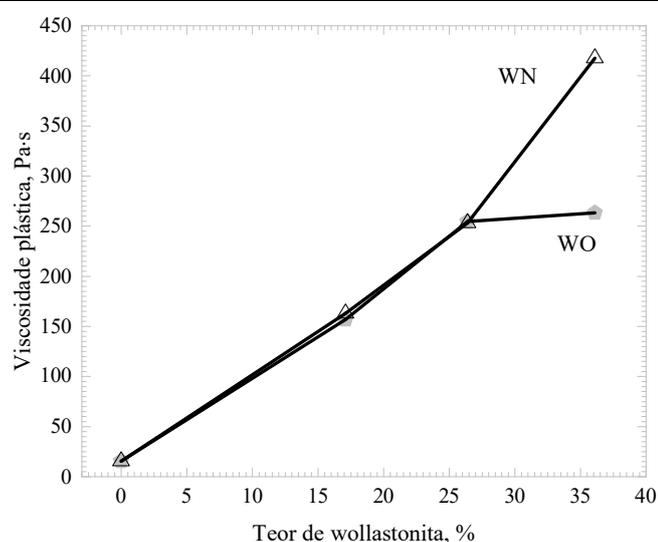


Figura 53 – Viscosidade plástica das pastas contendo wollastonita da família SCCA.

7.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

As principais conclusões deste estudo foram:

- Os gráficos logarítmicos utilizados para analisar os resultados de fluxo de calor e energia acumulada obtidos através da técnica de calorimetria isotérmica, permitiram uma interpretação rápida e comparação mais fácil entre todos os períodos de hidratação do cimento de pastas com diferentes composições.
- A presença de sílica ativa na pasta CP causou um aumento significativo no fluxo de calor nos períodos de pré-indução e indução, face a suas propriedades pozolânicas, comprovadas pelo acréscimo de energia acumulada observados no período de aceleração e após os 7 dias de cura.

- A adição de superplastificante nas pastas, junto com a diminuição da viscosidade, possibilitou maior difusividade dos íons na fase aquosa para a hidratação do cimento nos períodos estudados.
- De forma geral, a quantidade de etringita foi restringida com o aumento do teor de copolímeros no período de pré-indução. Isto se deu, principalmente, devido ao aumento da viscosidade plástica das pastas. Esta restrição foi maior quando o XSBR era utilizado, pois junto com o aumento da viscosidade, a afinidade do grupo carboxílico presente em suas moléculas permitiu uma maior interação com as fases inorgânicas presentes no cimento.
- Pelos mesmos motivos, o período de aceleração das pastas contendo SBR foi adiantado em contrapartida ao retardo promovido pela adição de XSBR. Devido a afinidade de seu grupo carboxílico, ocorreu um aumento na quantidade de portlandita formada em comparação aos casos com SBR e as pastas de referência. Por outro lado, devido a afinidade do grupo carboxílico de XSBR com o meio, ocorreu um aumento na quantidade de portlandita formada em comparação aos casos com SBR e as pastas de referência.
- Mesmo com todas as mudanças na cinética de hidratação do cimento, promovido pelas adições de copolímeros, ao final de 7 dias os níveis de hidratação destas pastas foram bastante semelhantes.
- A adição das wollastonitas pouco alterou a cinética de hidratação das pastas da família SCCS. No entanto, o período de indução teve comportamento adverso, podendo tanto se reduzir, no caso da adição de WO, como prolongar, no caso da adição de WN.
- A presença das wollastonitas nas pastas da família SCCS, limitou a formação de etringita e demais produtos nas primeiras horas, no entanto, após 7 dias de cura, o grau de hidratação da pasta CP-17.1WO foi semelhante ao alcançado por CP e o grau de hidratação da pasta contendo a wollastonita do tipo WN obteve um grau de hidratação maior que CP.
- Nas pastas da família SCCA, o aumento no teor de wollastonita provocou o retardo na cinética de hidratação das pastas e um aumento expressivo do período de indução das pastas. No entanto, ao final de 7 dias de cura, todas as pastas da família SCCA com wollastonita apresentaram um grau de hidratação semelhantes entre si.

8 HIDRATAÇÃO DAS PASTAS CONTENDO COPOLÍMEROS E WOLLASTONITAS A PARTIR DE 24 HORAS DE CURA

8.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES DAS PASTAS COM COPOLÍMEROS

8.1.1 *Sistemas cimentícios de complexidade simples (SCCS)*

Os gráficos da Figura 54 apresentam as curvas de perda de massa efetiva, decorrentes apenas das reações de hidratação, e suas respectivas curvas derivadas dos ensaios termogravimétricos para as pastas poliméricas da família SCCS nos tempos de cura de 1, 2, 5 e 9 dias. Os resultados mostram que, a hidratação das pastas foi significativamente afetada pelo tipo de adição presente, em geral limitando a formação de tobermorita, etringita e portlandita e aumentando a quantidade de CO₂ liberada da formação de carbonatos. Observa-se também um grande salto na quantidade de massa efetiva formada do primeiro para o segundo dia, devido à aceleração da hidratação causada pelo aumento da temperatura do meio de hidratação de 23°C para 74°C, logo após as amostras serem transferidas para o banho térmico a esta temperatura.

Como pode ser observado na Figura 55, que mostra a evolução dos parâmetros avaliados durante a hidratação a 74°C, com exceção da formação de hidróxido cálcio sempre crescente no caso CP, as pastas tiveram aumento da quantidade de produtos hidratados até um dado limite, em geral até o 5º dia de hidratação a 74°C, após o que apresentaram queda. Isto ocorreu devido ao fato que, mesmo as pastas estando em contato direto com a água do banho térmico, a alta temperatura a que estavam expostas, acarretava desidratação das fases menos estáveis ao longo de todo o tempo de cura. No entanto, como se observa na Figura 55 D, após atingirem seu limite máximo de hidratação, a soma dos efeitos verificados indicou não mais a formação de novos produtos, mas sim, a ocorrência de perda de água total combinada dos produtos menos estáveis, dos produtos formados anteriormente. Isto pode ser notado mais claramente pela Figura 54, fazendo a comparação das curvas DTG das pastas curadas aos 5 e 9 dias. Nesta comparação, verifica-se que em todos os casos a 9 dias, os picos DTG relativos a perdas de água combinada que ocorriam a cerca de 50°C desaparecem.

Em relação à amostra CP, a adição de SBR à mesma, causou uma redução da quantidade de tobermorita e etringita até o quinto dia de cura. A seguir, a quantidade de água total combinada respectiva foi 7% maior que o alcançado por CP no nono dia. A adição de XSBR limitou ainda mais a quantidade destes produtos, e nota-se que a pasta atingiu seu limite de

hidratação no quinto dia, não ocorrendo a posteriori, redução da quantidade destes produtos hidratados. Cabe notar que ao final de 9 dias de cura, CP-5.9X alcançou uma quantidade de produtos hidratados formados com água total combinada 8% menor que a da referência CP.

A adição do superplastificante SP à pasta de referência (amostra CP-SP) aparentemente não prejudicou a hidratação do cimento no primeiro dia de cura quanto à formação de tobermorita e hidróxido de cálcio. Mas o mesmo não ocorreu com a formação de etringita, visto ainda a presença de significativa quantidade de sulfato de cálcio hidratado presente, caracterizada pelo pico DTG de sua desidratação em torno de 120°C na Figura 54. Observa-se na curva DTG desta pasta, ao final do segundo dia de cura, já a 74°C, seu total consumo na formação de etringita, concomitante à formação acumulada de tobermorita e hidróxido de cálcio, praticamente em quantidade similar à da pasta CP. Na sequência, a pasta CP-SP apresentou perdas progressivas de água combinada com o progresso do tempo de cura, provavelmente de fases hidratadas formadas menos estáveis, apresentando, ao final de 9 dias, 12% a menos de total de água total combinada que CP.

Em relação às fases hidratadas formadas entre 200°C e início de desidroxilação da portlandita (370°C), apresentado na Figura 55 B, observa-se que a pasta de cimento CP, apresenta um aumento progressivo da quantidade destes produtos formados ao longo do tempo de cura. Em relação a CP, a adição de SBR favoreceu a formação destas fases no primeiro dia de cura, mas limitou sua formação a partir do segundo dia, quando a temperatura de hidratação foi aumentada. Não foi observada redução na quantidade formada destes produtos com o tempo de cura para a pasta com SBR. Ao final de 9 dias, a presença do SBR limitou a hidratação destas fases em 12%, em relação a CP. A adição de XSBR limitou ainda mais a hidratação destas fases, onde se observa uma pequena queda na quantidade de perda de massa efetiva a partir do quinto dia. Ao final de 9 dias de cura, a adição de XSBR limitou a hidratação do cimento em 27%. A presença do superplastificante promoveu a hidratação destas fases para maiores do que as observadas para CP até o dia 2, de onde prosseguiu crescendo em taxas menores e atingindo seu máximo em 5 dias. Do quinto para o sexto dia de cura, houve uma leve queda na quantidade de produtos hidratados na pasta CP-SP, que por sua vez foi 15% menor que o alcançado pela referência CP.

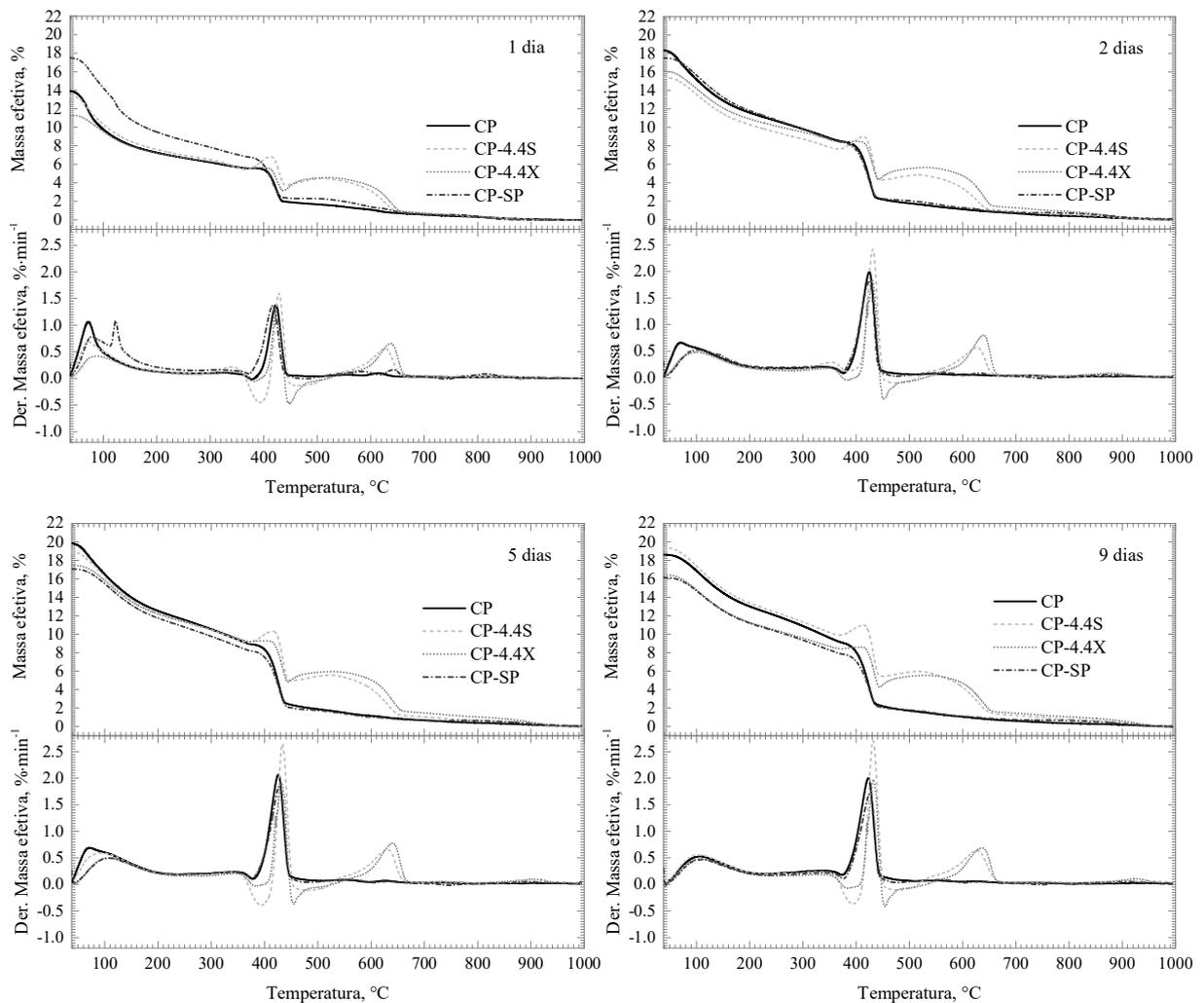
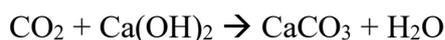


Figura 54 – Curvas calorimétricas de perda de massa específica e sua respectiva curva derivada das pastas da família SCCS analisadas aos 1 dia à 23°C e 2, 5 e 9 dias à 74°C.

A Figura 55 B, apresenta resultados da quantidade de Ca(OH)_2 efetivamente formado, que é a soma do Ca(OH)_2 formado pelas reações normais de hidratação do cimento com o Ca(OH)_2 que se carbonatou, em decorrência de reação de carbonatação que ocorreu com gases de decomposição dos copolímeros durante o ensaio. Esta conversão de parte do Ca(OH)_2 em CaCO_3 durante a análise, pode ser observado nos gráficos da Figura 55, pelo aumento da massa efetiva que ocorre na região que deveria ser de perda de massa de carbonato de cálcio (~440-540°C), e fica evidenciado pelos valores negativos de derivada de massa nesta região. Este fenômeno também foi observado por Knapen *et. al.* [98] em estudos com pastas cimentícias com adições de polímeros solúveis em água, onde ele cita que a quantificação de Ca(OH)_2 destas pastas são subestimadas. No entanto, na presente tese, a quantidade de Ca(OH)_2 que se converteu em CaCO_3 durante a análise devido a decomposição do SBR e do XSBR, pôde ser quantificada. Isso foi possível, pois os resultados de termogravimetria foram trazidos para uma

mesma base de comparação e transformados em perdas de massas efetivas, como descrito na metodologia do capítulo 4.4. Desta forma, como as relações das massas dos componentes das pastas foram mantidas constantes, toda a massa de CaCO_3 a mais encontrada nas pastas poliméricas, em relação a CP, de forma reversa puderam ser novamente convertidas em Ca(OH)_2 . A Equação 13 mostra a reação de conversão de Ca(OH)_2 em CaCO_3 pelo CO_2 liberado na decomposição dos copolímeros, durante a análise.



Equação 13

Verifica-se também, que as pastas contendo SBR e XSBR apresentaram um acréscimo de massa, entre ~ 375 e 415°C que pode ser atribuído a formação de coque, derivado de reações entre o gás de arraste e a decomposição dos copolímeros e das fases inorgânica do cimento, todavia, de baixa representatividade quantitativa devido a sua pequena quantidade formada.

Ademais, foi verificado pela Figura 55 B que CP ainda apresentava aumento na quantidade de Ca(OH)_2 efetivo formado até os 9 dias de cura. A adição de SBR limitou a quantidade deste produto em até 18%, comparado a CP. Por sua vez, XSBR também limitou a quantidade de Ca(OH)_2 formado, porém, apresentou queda na quantidade formada aos 9 dias em relação a quantidade formada em 5 dias. Comparado a quantidade de Ca(OH)_2 formado em 9 dias por CP, a adição de XSBR limitou a formação desta fase em 41%. A adição de SP acarretou em um comportamento semelhante ao observado por XSBR, porém apresentou uma maior quantidade Ca(OH)_2 . Ao final do tempo de cura, CP-SP teve uma quantidade de Ca(OH)_2 formado 35% menor que a da referência CP.

Por fim, o nível de hidratação das pastas da família SCCS pode ser observado na Figura 55 D. Como no presente estudo será avaliado o nível de hidratação de pastas contendo sílica ativa, que é um material de alto poder pozolânico que converte o Ca(OH)_2 em mais Tobermorita (C-S-H), apenas a faixa de temperatura entre 40°C e início da decomposição do Ca(OH)_2 foi considerado. Isso porque, no processo de conversão do Ca(OH)_2 em C-S-H pelas reações pozolânicas da sílica ativa, a quantidade de água presente no C-S-H formado não é proporcional a água presente no Ca(OH)_2 .

Como explicado no capítulo 7.1, a presença dos copolímeros aumenta a viscosidade das pastas, que por sua vez dificultam a migração de água para a hidratação das fases cimentícias. Portanto o menor nível de hidratação das pastas poliméricas da família SCCS (Figura 55 D) nas idades após 24 horas de cura ocorre devido ao fato de que estas fases não hidratadas do cimento,

presentes na fase fluída, prosseguem até as idades seguintes e como o material já se encontra na fase sólida, a mobilidade de água para hidrata-las se torna ainda mais difícil.

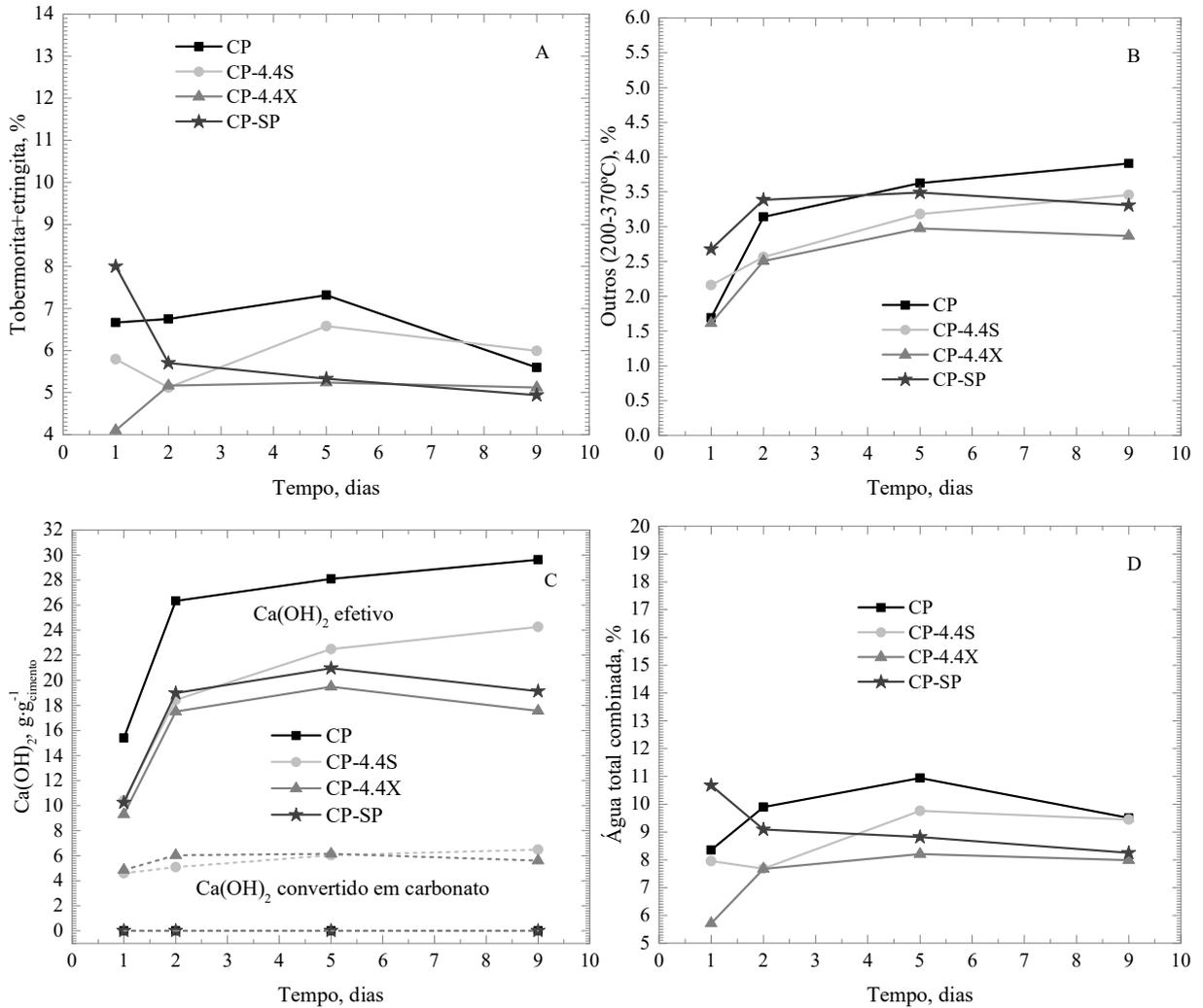


Figura 55 – Evolução dos teores de CH e de água combinada de produtos de hidratação ao longo do tempo de cura das pastas da família SCCS. A- Perda de água combinada de tobermorita+etringita; B- Perda de água combinada de outros produtos hidratados entre 200°C e desidroxilação de Ca(OH)₂; C- Massa de Ca(OH)₂ formado; D- Água total combinada até desidroxilação de Ca(OH)₂.

Em adição, o nível de hidratação da pasta com XSBR foi menor, pois além de impactar na viscosidade das pastas no estado fluído, ele interage quimicamente com as fases inorgânicas do cimento, o que dificulta ainda mais a sua hidratação.

Observa-se que CP e CP-4.4S atingiram seu grau máximo de hidratação com 5 dias de cura, CP-4.4X com 9 dias de cura e CP-SP alcançou seu grau máximo de hidratação com 1 dia de cura, após o que, só houve diminuição de água combinada.

8.1.2 Influência da sílica ativa

Os gráficos da Figura 56 apresentam as curvas de perda de massa efetiva e derivada da perda de massa efetiva nos ensaios termogravimétricos para as pastas de referência CP e P0 nos tempos de cura de 1, 2, 5 e 9 dias. Em suma, ficou evidente que a pasta P0 que contém sílica ativa promoveu o consumo parcial no primeiro dia e total nos dias seguintes, da portlandita para posterior conversão em C-S-H (Tobermorita). Nota-se ainda, que em contrapartida a CP, a pasta P0 apresenta um pico entre 500 e 700°C relacionado a carbonato de cálcio, que por sua vez, desaparece a partir de 2 dias de cura.

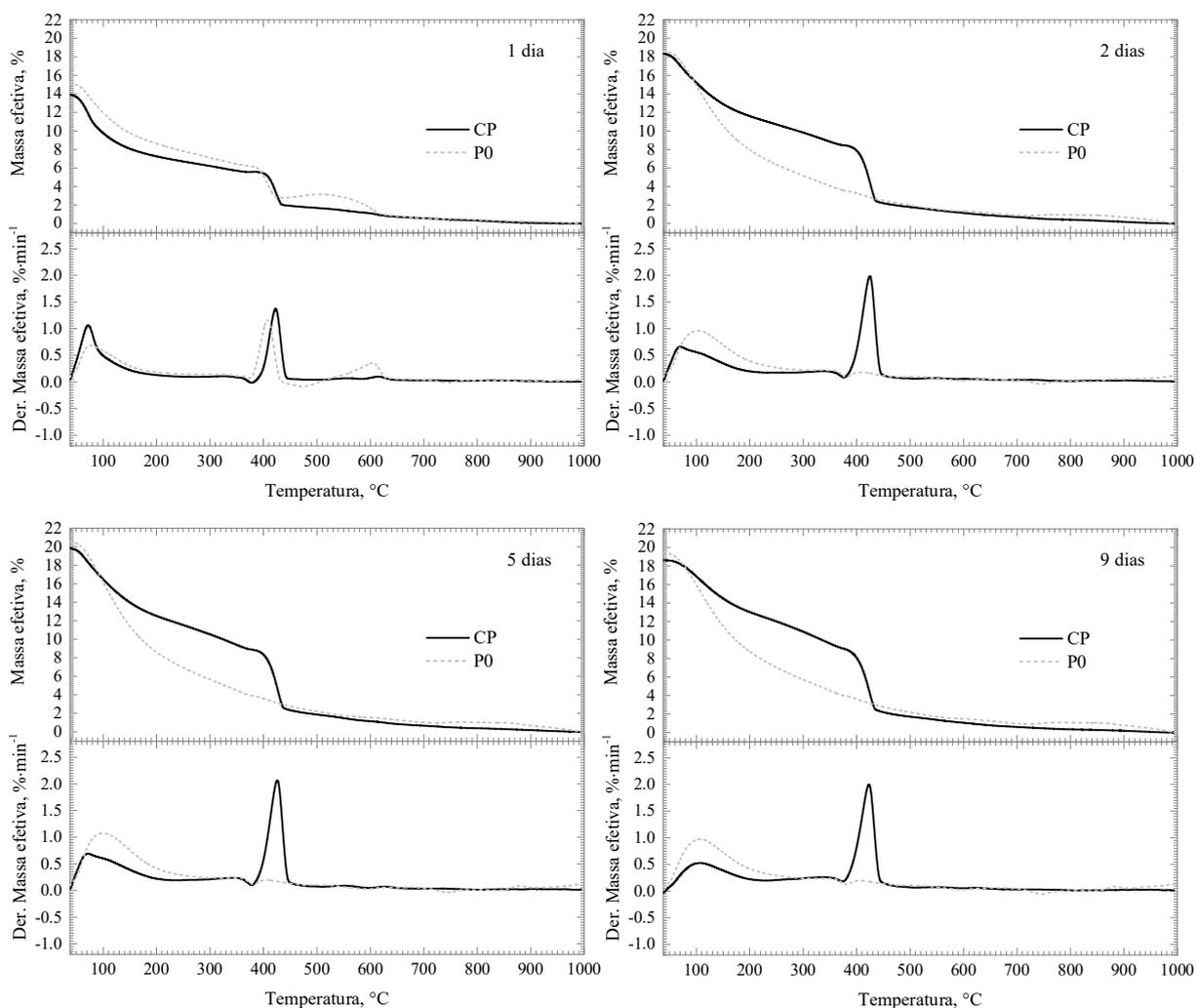


Figura 56 – Curvas calorimétricas de perda de massa específica e sua respectiva curva derivada das pastas CP e P0 analisadas aos 1 dia à 23°C e 2, 5 e 9 dias à 74°C.

Na Figura 57 A, é possível notar que, mesmo em excesso, a utilização de sílica ativa não influenciou na quantidade de tobermorita e etringita formados ao final de 1 dia. Porém, depois de submetida ao banho térmico, houve uma expressiva aceleração na quantidade de

produtos formados, e ao final do segundo dia o aumento na quantidade de C-S-H e etringita promovido pela pasta com sílica ativa já era de 37%. Nota-se que assim como CP, a pasta P0 apresentou uma queda na quantidade de água quimicamente ligada a esses materiais a partir do quinto dia, que pode ser atribuído aos mesmos efeitos explicados anteriormente. Ao final do dia 9, a quantidade de massa efetiva formada nesta região foi 48% maior com a presença de sílica ativa.

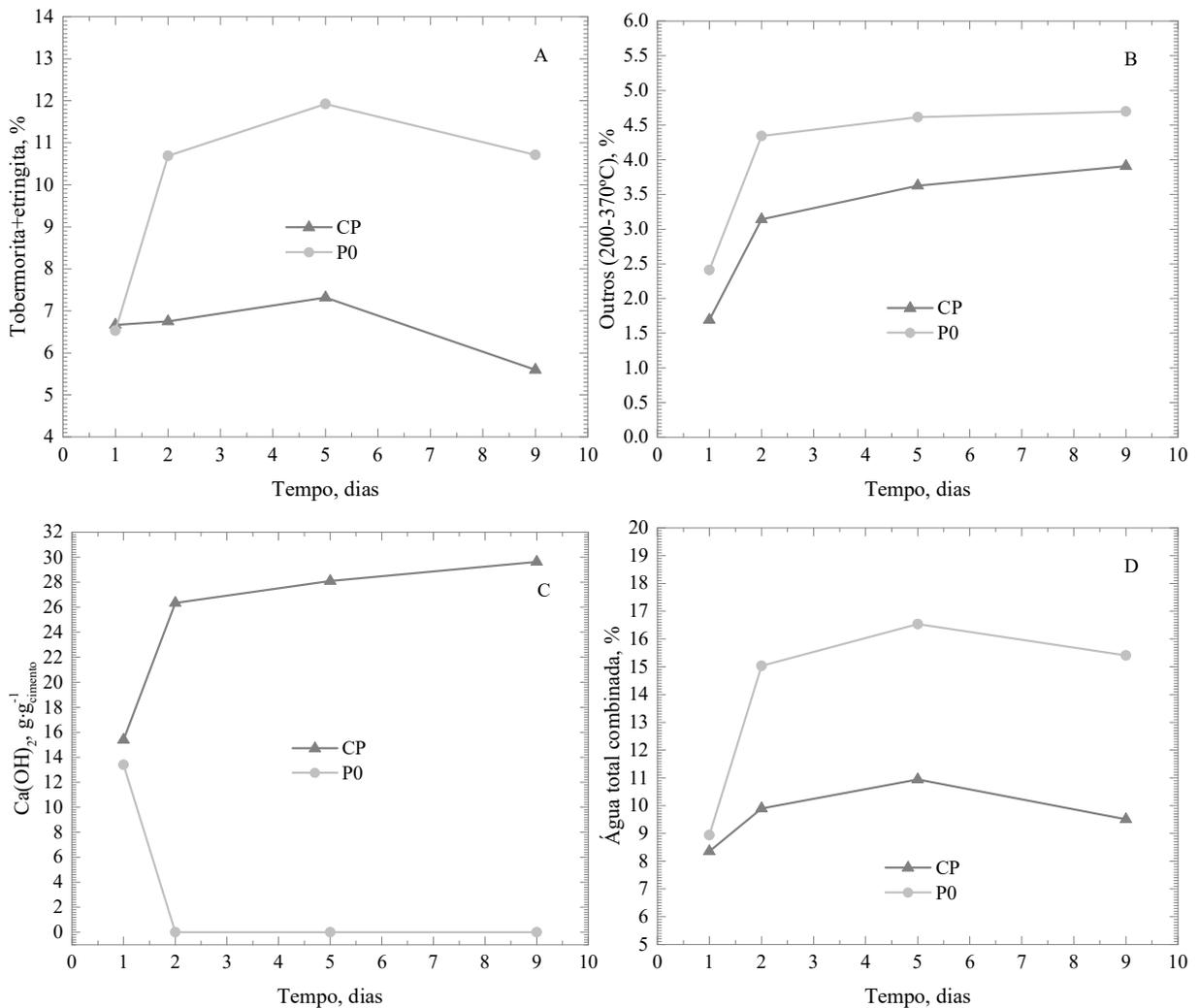


Figura 57 – Evolução dos teores de CH e de água combinada de produtos de hidratação ao longo do tempo de cura das pastas CP e P0. A- Perda de água combinada de tobermorita+etringita; B- Perda de água combinada de outros produtos hidratados entre pico de tobermorita e Ca(OH)_2 ; C- Massa de Ca(OH)_2 formado; D- Água total combinada até início do pico de Ca(OH)_2 .

Na Figura 57 B, verifica-se que a sílica ativa favoreceu a formação das outras fases entre 200-370°C, não apresentando quedas em sua quantidade durante o período analisado. Ao final do dia 9, a quantidade de produtos formados na pasta P0, foi 17% superior a CP.

O consumo de Ca(OH)_2 promovido pela sílica ativa fica evidenciado no gráfico da Figura 57 C. Nota-se que com 1 dia, a quantidade de hidróxido de cálcio presente em P0 foi 13% menor. Após 1 dia de cura, houve o consumo total do Ca(OH)_2 pela ação pozolânica da sílica ativa. A conversão do Ca(OH)_2 em C-S-H por esta ação, pode ser vista no gráfico da

Figura 58. Nota-se que, a correlação foi realizada apenas com dados obtidos a partir do segundo dia, pois considera-se que toda a etringita tenha se formado até o primeiro dia (40-200°C), nas curvas TG/DTG representativas da hidratação a 74°C o aumento de massa de água combinada liberada, decorre apenas da água existente em nova formação de tobermorita. Esse fato é confirmado pela relação linear entre a quantidade de tobermorita a mais formada em P0 e a quantidade de Ca(OH)_2 que se forma a mais, em função do tempo, em CP mas que é consumida pela ação pozolânica da sílica ativa.

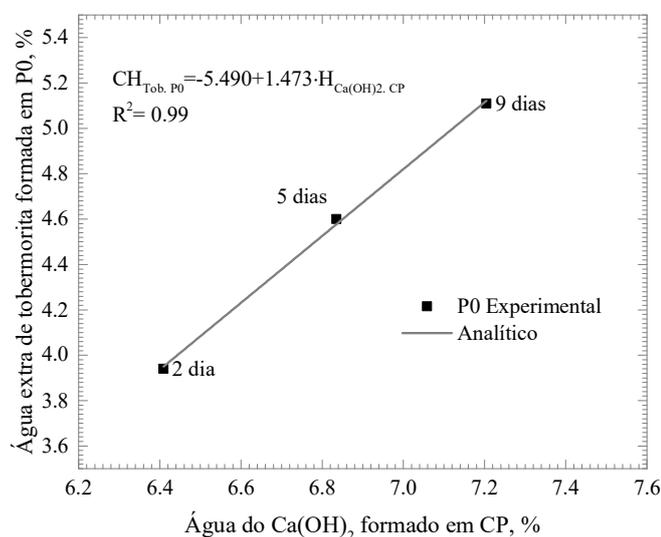


Figura 58 – Correlação entre a água combinada da tobermorita em P0, formada pela sílica ativa durante hidratação a 74°C, e água combinada do Ca(OH)_2 formada na pasta CP contendo apenas água e cimento, curadas a 74°C.

De fato, o resultado de difração de raios-X da Figura 59, confirma o consumo do Ca(OH)_2 pelas reações pozolânicas, devido ao desaparecimento dos picos relacionado a Portlandita (Ca(OH)_2), que aparecem no dia 1 e a partir do dia 2 em diante desaparecem. Nota-se ainda, o desaparecimento do pico relacionado a Calcita (CaCO_3), confirmando o que foi observado nos resultados de análise termogravimétrica da Figura 56, porém ocorre o surgimento de outra fase carbonática chamada Dolomita, a partir de 2 dias de cura. No entanto, a perda de CO_2 referente à descarbonatação desta fase não pôde ser quantificada diretamente através das análises termogravimétricas, pois ela ocorre simultaneamente à de carbonato de cálcio.

O nível de hidratação das pastas, mostrado na Figura 57 D, mostra que o nível de P0 já é maior que o de CP no primeiro dia de cura e a partir do segundo dia, ocorre um salto ainda maior na quantidade de água total combinada. O grau máximo de hidratação de P0 é alcançado em 5 dias de cura, após o que, ocorre queda na quantidade de água total combinada. Ao final do dia 9 a quantidade de água total combinada de P0 foi 38% superior à de CP.

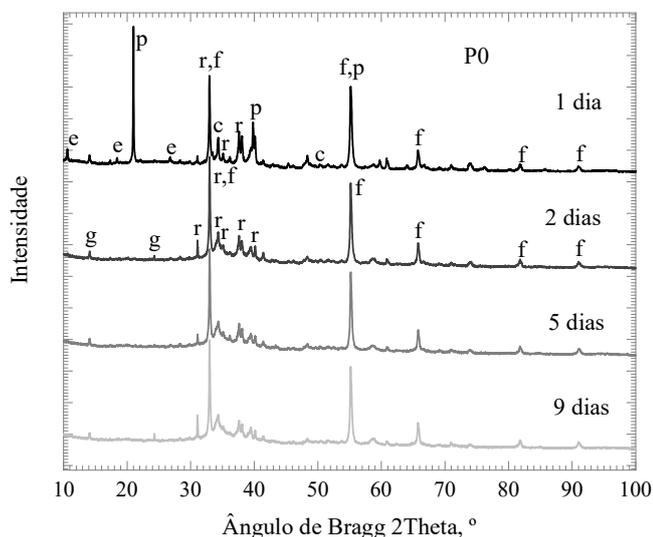


Figura 59 – Resultados de difração de rai *o*-X da pasta de referência da família SCCA ensaiada após 1, 2, 5 e 9 dias. Os picos padrões e respectivos códigos PDF obtidos para a pasta P0 se encontram no anexo desta tese na Figura 79. Legenda das principais fases: *f*- Fluorita (padrão interno, CaF_2); *p*- Portlandita ($Ca(OH)_2$); *r*- Rosenhahnita ($Ca_3(Si_3O_8(OH)_2)$); *g*- Gismondina ($CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$); *c*- Calcita ($CaCO_3$); *e*- Etringita ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$).

8.1.3 Sistemas cimentícios de complexidade alta (SCCA)

Os gráficos da Figura 60 apresentam as curvas de perda de massa efetiva e suas respectivas curvas derivada nos ensaios termogravimétricos, para as pastas com copolímeros da família SCCA, nos tempos de cura de 1, 2, 5 e 9 dias. De forma geral, pode-se afirmar que até 370°C, as pastas contendo XSBR sempre formam menos fases hidratadas que se desidratam nesta faixa, do que nos casos correspondentes nas mesmas idades das pastas com SBR. As maiores diferenças observadas acontecem do primeiro para o segundo dia, na região entre 370 e 700°C. Nesta faixa de temperatura, várias reações aconteceram simultaneamente durante as análises, acarretando ganhos de massa, o que torna as tentativas de quantificar as fases típicas que se decompõem nesta região por termogravimetria impraticável.

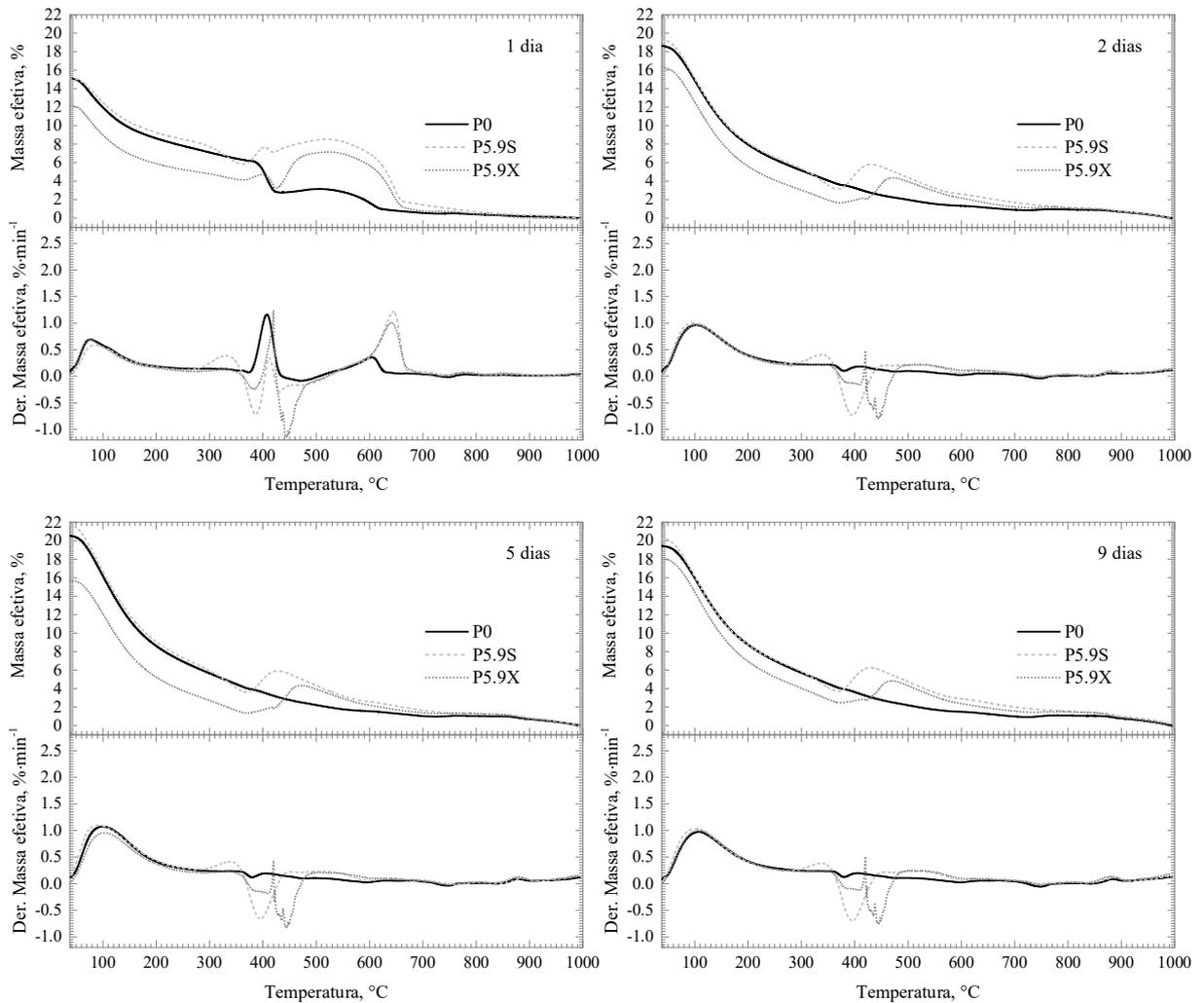


Figura 60 – Curvas calorimétricas de perda de massa específica e sua respectiva curva derivada das pastas da família SCCS analisadas aos 1 dia à 23°C e 2, 5 e 9 dias à 74°C.

No entanto, como observado nos tempos seguintes a 1 dia, assim como em P0, as reações pozolânicas consomem todo o hidróxido de cálcio presente nas pastas poliméricas, restando nesta região apenas um incremento de massa, que como explicado anteriormente, pode ser atribuído a reações mais complexas de formação de coque e outros materiais carbonáticos, devido as interações do gás de arraste com produtos de decomposição dos copolímeros e das fases inorgânicas ainda presentes do cimento. De toda forma, como explicado no caso anterior, a região de interesse nesse estudo compreende a faixa entre 40 e 370°C, em que, como discutido anteriormente, a presença do XSBR prejudica claramente a formação das fases hidratadas, sem impedir a ocorrência das reações pozolânicas da sílica ativa, que consomem totalmente a fase $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durante a hidratação.

O consumo do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pelas reações pozolânicas nas pastas contendo ambos copolímeros, pode ser comprovado pelo desaparecimento do pico relacionado a Portlandita nos

resultados de difração de raios-X da Figura 61. No entanto, nota-se que a Portlandita continua presente nas pastas poliméricas até o segundo dia de cura, mesmo que em menores proporções, já que não foi possível visualizar sua perda de massa efetiva nos ensaios termogravimétricos.

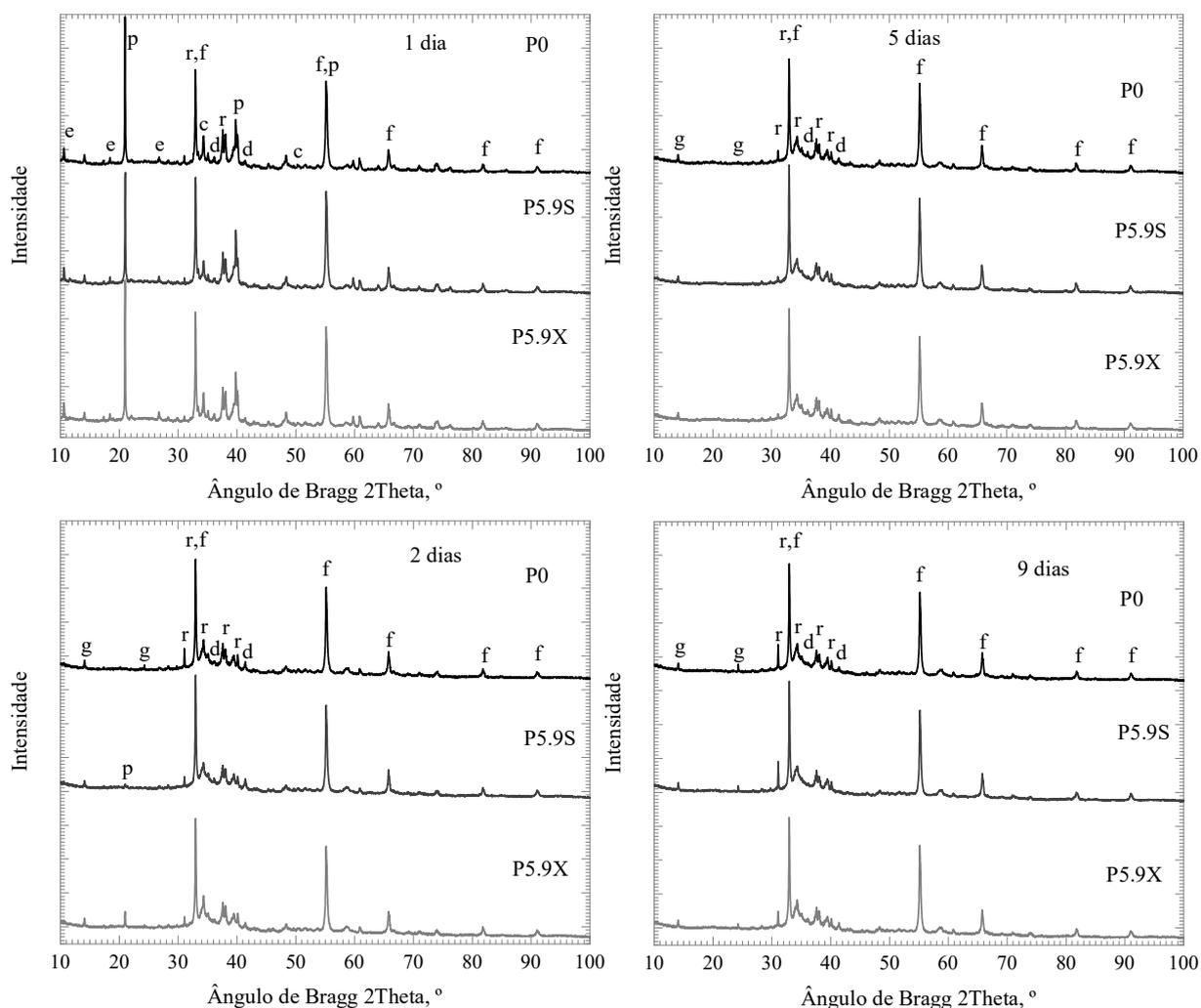


Figura 61 – Resultados de difração de raios-X das pastas com copolímeros da família SCCA ensaiadas após 1, 2, 5 e 9 dias. Os picos padrões e respectivos códigos PDF obtidos para as pastas P0, P5.9S e P5.9X se encontram no anexo desta tese nas Figura 79, Figura 80 e Figura 81 respectivamente. Legenda das principais fases: f- Fluorita (padrão interno, CaF_2); p- Portlandita (Ca(OH)_2); r- Rosenhahnita ($\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2)$); g- Gismondina ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); c- Calcita (CaCO_3); d- Dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$); e- Etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$).

Nota-se ainda que, pela altura do pico, a quantidade de Portlandita presente na pasta P5.9X, acarreta em picos característicos DRX com intensidades maiores do que na pasta P5.9S. Isto indica uma maior interação entre o XSBR e o Ca(OH)_2 até este dia de cura, o que está de

acordo com o resultado obtido para as pastas da família SCCS na Figura 55 C. Após 2 dias de cura o pico relacionado a Portlandita desaparece por completo.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 62 A, apesar de apresentar a menor quantidade de água combinada de tobermorita e etringita com 1 dia de cura, a pasta com SBR obteve incrementos muito significativos na quantidade de produtos formados após submetida a cura no banho térmico. Apesar de ter perdido massa a partir do quinto dia, a pasta P5.9S apresentou a maior quantidade de água quimicamente combinada a C-S-H e etringita no dia 9, em comparação a P0. Além disso, observa-se que ao final de 9 dias a pasta contendo XSBR também apresentou quantidade de tobermorita formada superior ao encontrado por P0. Nota-se ainda pelo gráfico de difração de raios-X (Figura 61) que a fase etringita foi completamente convertida a partir de 2 dias de cura, não sendo possível visualizar esta fase nem na pasta P0 nem nas poliméricas. No entanto ocorre o surgimento de novas fases mais cristalinas de C-S-H.

Em relação às outras fases, que se decompõe entre 200 e 370°C, mostrado no gráfico da Figura 62 B, observa-se uma tendência semelhante ao observado para as fases tobermorita e etringita. Neste caso, a quantidade de massa efetiva formada destes produtos já é maior para a pasta contendo SBR desde o primeiro dia de cura e as que contêm XSBR possuem a menor quantidade de água ligada a estes produtos nesta região.

Verifica-se que a presença do SBR na pasta da família SCCA promoveu o aumento do nível de hidratação do cimento (Figura 62 C), comparado a P0. O que indica um efeito sinérgico na utilização de SBR e da sílica ativa de forma conjunta. O nível de hidratação máximo alcançado por P5.9S foi atingido com 5 dias de cura. A pasta com XSBR, obteve níveis de hidratação menores que P0 até 5 dias cura (seu máximo de hidratação), no entanto, após 9 dias foi ligeiramente superior.

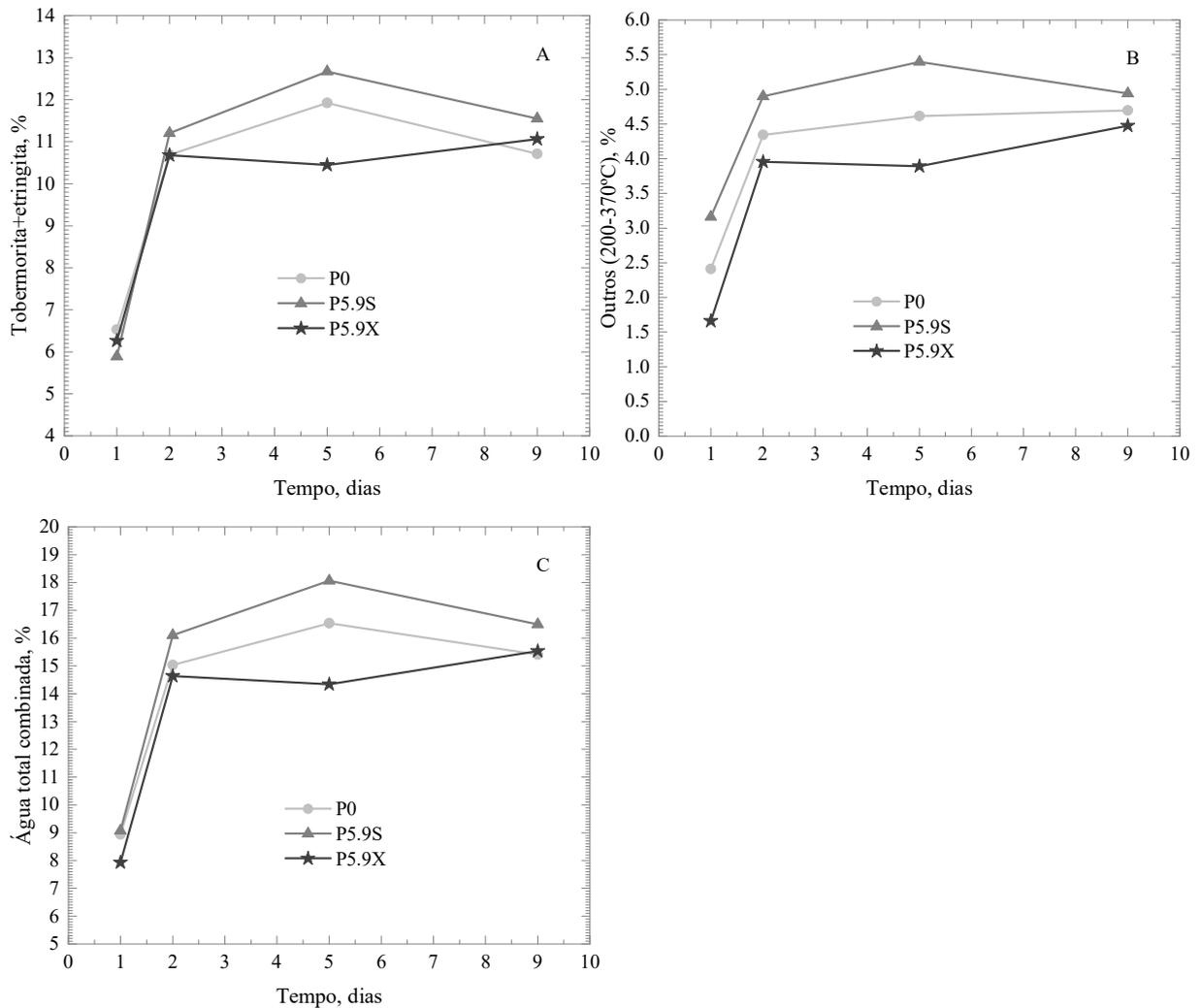


Figura 62 – Evolução dos teores de água combinada de produtos de hidratação formados ao longo do tempo de cura das pastas poliméricas da família SCCA. A- Perda de água combinada de tobermorita+etringita; B- perda de água combinada de outros produtos hidratados entre pico de tobermorita e Ca(OH)_2 ; C- água total combinada até início do pico de Ca(OH)_2 .

8.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES PASTAS COM WOLLASTONITA

8.2.1 Sistemas cimentícios de complexidade alta (SCCA)

A Figura 63 apresenta as curvas de perda de massa efetiva e derivada da perda de massa efetiva nos ensaios termogravimétricos para as pastas com wollastonita da família SCCA nos tempos de cura de 1, 2, 5 e 9 dias. Os resultados mostram que a adição das wollastonitas à família SCCA pouco alterou as curvas termogravimétricas. Assim como o observado para P0, as pastas contendo ambas as wollastonitas tiveram consumo total de Ca(OH)_2 , que também

pode ser confirmado pela ausência do pico referente a Portlandita após 1 dia de cura a 74°C, nos resultados obtidos por difração de raios-X da Figura 64.

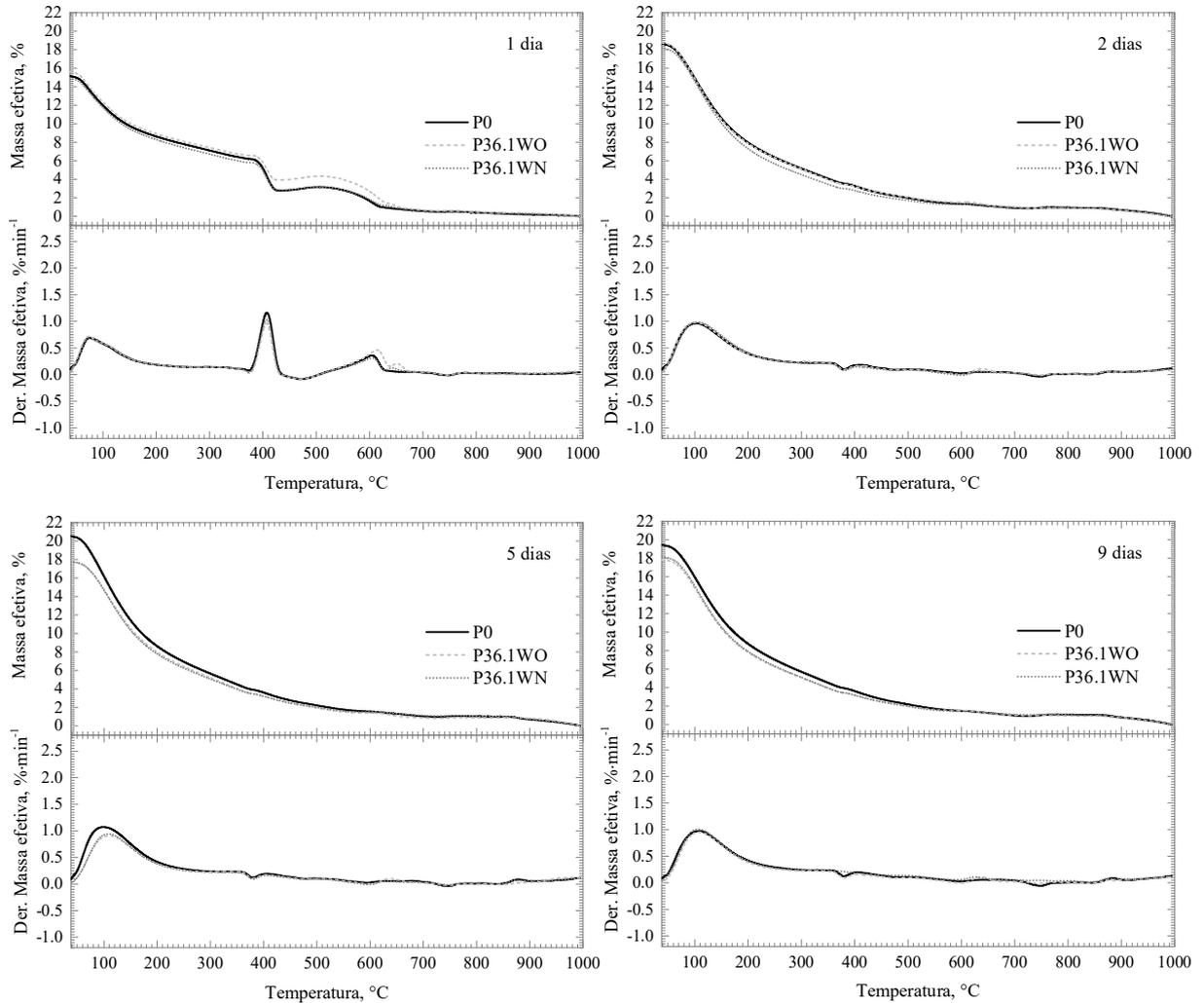


Figura 63 – Curvas TG de perda de massa e respectivas curvas DTG das pastas da família SCCS analisadas aos 1 dia à 23°C e 2, 5 e 9 dias à 74°C.

A maior mudança observável foi a partir de 600°C com o aumento do pico relacionado a carbonatos, além do surgimento de um novo pico após 600°C que pode ser associado a um tipo de carbonato mais estável. Nota-se ainda que a partir de dois dias a perda de massa relativa a carbonatos não foi mais perceptível nas análises termogravimétricas, embora, tenha sido detectado a presença de Calcita e dolomita nas pastas contendo ambas as wollastonitas em todos os dias subsequentes, como mostra os resultados de difração de raios-X, mostrado na Figura 64. Nota-se também, pelos resultados de termogravimetria, que ocorre uma redução de massa efetiva após o segundo dia de cura, na faixa de temperatura relativa a perda de massa de tobermorita, etringita, e outras fases (200 a 370°C).

quantidade de produtos formados no dia subsequente, o qual se estabiliza até o nono dia de cura.

Em relação a P0, a perda de massa efetiva alcançado por P36.1WO e P36.1WN com 5 dias, foi de 18 e 16%, respectivamente. Porém, com a estabilização na quantidade de perda de massa, ao final do nono dia de cura a quantidade de produtos formados, em relação a P0, foi de 7 e 5% para P36.1WO e P36.1WN respectivamente. As outras fases formadas entre 200 e 370°C apresentaram pequena redução, em relação a P0, nos 5 e 9 dias de cura. As reduções alcançadas P36.1WO e P36.1WN após 9 dias de cura, foram respectivamente de 8 e 6%.

Outras fases cristalinas provenientes da hidratação das pastas contendo wollastonita, podem ser observadas nos resultados de difração de raios-X, nos resultados anexos desta tese nas Figura 79, Figura 82e Figura 83. A partir destes resultados é possível observar também que os picos relacionados as wollastonitas, tiveram alterações irrisórias, indicando pouca interação com a matriz cimentícia.

O nível de hidratação alcançado pelas pastas com ambas as wollastonitas, alcançou seu máximo com 2 dias de cura, e após se estabilizou até o nono dia. Ao final do tempo de cura, o grau de hidratação das pastas contendo wollastonita WO e WN foram 7 e 5% menores que o alcançado por P0, respectivamente.

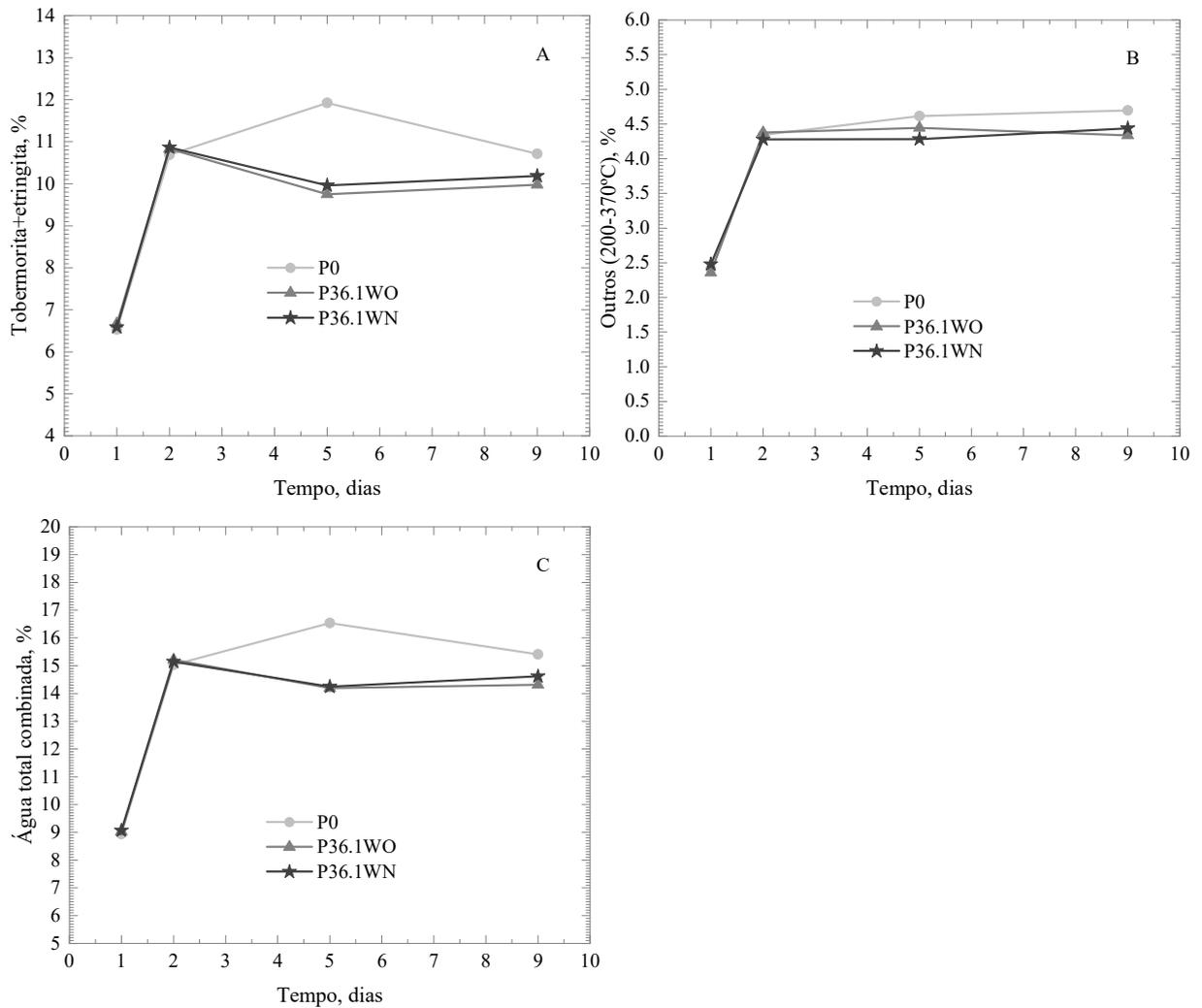


Figura 65 – Evolução dos produtos hidratados ao longo do tempo de cura das pastas com wollastonita da família SCCA. A- Perda de água combinada de tobermorita+etringita; B- perda de água combinada de outros produtos hidratados entre pico de tobermorita e Ca(OH)_2 ; C- água total combinada até início do pico de Ca(OH)_2 .

8.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

As principais conclusões dos estudos de hidratação das pastas contendo os copolímeros e as wollastonitas, a partir de 24 horas de cura a 23°C são:

- Fica evidente a aceleração das reações de hidratação do cimento depois de submetidas à cura térmica (74°C) em banho térmico, em todas as pastas estudadas. No entanto, após atingirem determinado nível de hidratação, as pastas apresentaram perda de massa efetiva de água total combinada. Este comportamento foi atribuído a perda de água quimicamente ligada a produtos menos estáveis, devido à alta temperatura do banho térmico (74°C), mesmo as amostras estando em contato direto com a água do banho.

- Foi verificado que a adição de ambos os copolímeros, destacando o XSBR, limita significativamente o nível hidratação do cimento. No entanto, houve um efeito sinérgico com a utilização de SBR e a sílica ativa, que promoveu um aumento no grau de hidratação das pastas da família SCCA.
- Foi constatado que o teor de sílica ativa empregado (32%*m*) levou ao consumo total de Ca(OH)_2 formado no segundo dia de cura. Contudo, através da técnica de difração de raios-X, foi verificada a presença de Portlandita (Ca(OH)_2) nas pastas que continham ambos os copolímeros até o segundo dia de cura, sendo qualitativamente maior a quantidade observada para a pasta que continha XSBR.
- As pastas de referência e a pasta contendo SBR da família SCCA atingiram seu grau máximo de hidratação com 5 dias de cura e após isso apresentam queda. Esta queda pode ser atribuída a perda de água em virtude da alta temperatura do banho térmico.
- A adição das wollastonitas às pastas da família SCCA limitou a quantidade de produtos hidratados a partir do quinto dia de cura. Ao final de 9 dias, o nível de hidratação das pastas contendo ambas as wollastonitas foram levemente menores que as alcançadas pela pasta referência. O grau de hidratação da pasta com wollastonita de uso nacional (WO) foi ligeiramente menor.

9 INFLUÊNCIA DOS TEORES DE COPOLÍMEROS E WOLLASTONITAS NO COMPORTAMENTO FÍSICO E MECÂNICO DAS PASTAS DA FAMÍLIA SCCA ANTES E APÓS SUBMETIDAS A ALTAS TEMPERATURAS (300°C)

9.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES PASTAS POLIMÉRICAS

9.1.1 Compressão uniaxial

A Figura 66 A e B apresenta as curvas típicas tensão versus deformação uniaxial para a pasta de referência, para as pastas com diferentes teores de copolímero SBR e XSBR e para a pasta híbrida ensaiadas à temperatura ambiente. A Figura 66 C apresenta as curvas típicas tensão versus deformação uniaxial para a pasta de referência e as pastas com os maiores teores de copolímero SBR e XSBR, ensaiadas à temperatura ambiente após aquecimento à 300°C. Os valores médios de módulo de elasticidade, resistência à compressão e deformação uniaxial correspondentes à tensão de pico (e seus respectivos coeficientes de variação), são apresentados na Tabela 19.

Observa-se que o aumento no teor de SBR nas pastas ensaiadas à 27°C (Figura 66 A), levou à redução da resistência à compressão e ao aumento da capacidade de deformação axial. Em relação a P0, a queda de resistência e o aumento da capacidade de deformação observados para P5.9S foi de 21 e 16% respectivamente (Tabela 19). Já o aumento no teor de XSBR, nas pastas ensaiadas à temperatura ambiente (Figura 66 B), apresentou alterações mais evidentes nestas propriedades do que as observadas por SBR, em relação a P0. O maior teor de XSBR obteve redução de resistência de 33% e aumento na capacidade de deformação de 15% (Tabela 19). A pasta híbrida, obteve a maior queda de resistência (47%) e o menor valor de deformação de pico (32%), comparados a P0, porém apresentou queda mais suave após a tensão de pico.

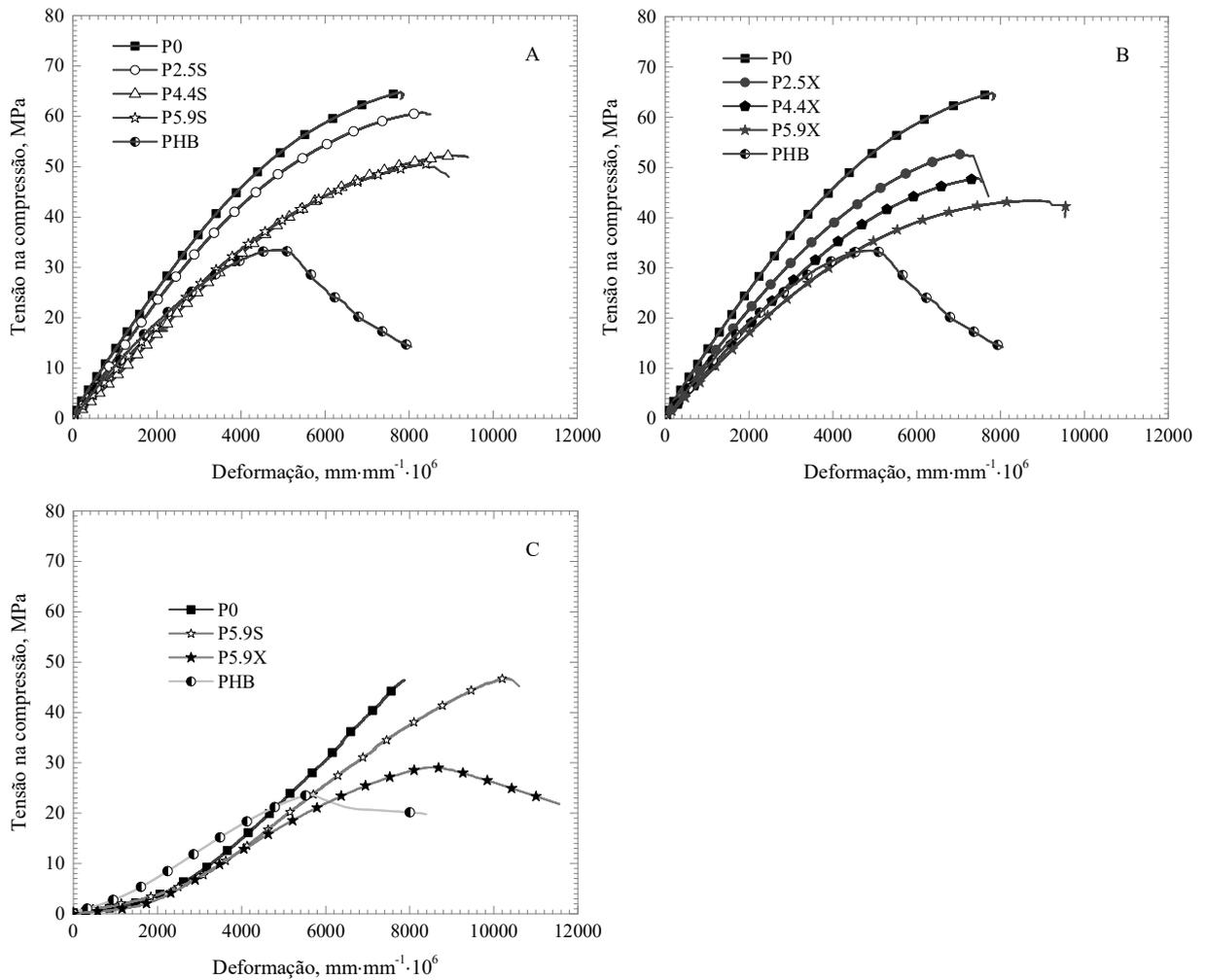


Figura 66 – Curvas típicas de tensão x deformação axial no ensaio de compressão de A e B- pastas com SBR e XSBR ensaiadas a temperatura ambiente; C- pastas com SBR e XSBR ensaiadas à temperatura ambiente após aquecimento à 300°C.

Tabela 19 – Valores médios e respectivos coeficientes de variação (CV) de resistência à compressão de pico (f_c), deformação axial de pico (ϵ_{cA}) e módulos de elasticidade (E_c) das pastas poliméricas e híbrida ensaiadas à temperatura ambiente e após aquecimento à 300°C.

Pasta	Ambiente			300°C residual		
	f_c (MPa) - CV (%)	ϵ_{cA} (mm/mm·10 ⁶) - CV (%)	E_c (GPa) - CV (%)	f_c (MPa) - CV (%)	ϵ_{cA} (mm/mm·10 ⁶) - CV (%)	E_c (GPa) - CV (%)
P0	63,2 - 4,2	7158,7 - 7,6	10,5 - 2,8	46,8 - 5,5	7763,1 - 3,7	8,3 - 5,7
P2.5S	61,4 - 3,4	8478,2 - 12,0	10,1 - 5,4	-	-	-
P4.4S	51,3 - 9,2	8482,2 - 13,6	9,4 - 8,5	-	-	-
P5.9S	49,7 - 5,7	8336,2 - 1,3	8,6 - 6,6	48,1 - 2,3	10068,4 - 3,0	6,4 - 2,4
P2.5X	52,3 - 4,2	7375,5 - 8,3	9,5 - 2,1	-	-	-
P4.4X	47,1 - 1,3	7274,6 - 5,8	8,9 - 1,6	-	-	-
P5.9X	42,4 - 2,7	8213,4 - 10,8	7,6 - 4,5	29,6 - 1,9	8597,3 - 6,4	4,5 - 7,0
PHB	33,4 - 1,6	4841,1 - 4,8	8,2 - 0,7	24,1 - 5,7	5583,7 - 11,9	5,2 - 5,0

A redução de resistência observada nos resultados das pastas ensaiadas à temperatura ambiente, antes do aquecimento, pode ser atribuída a substituição de teores de cimento pelos copolímeros. Note que, a natureza dos copolímeros, que, no caso, pertencem a família das borrachas poliméricas e, por tanto, apresentam baixa resistência à compressão e baixo módulo de elasticidade [99], em relação ao cimento. Além disso, como mostrado em outras pesquisas [20,32,49] e nos resultados de índice de vazios do gráfico da Figura 67, a adição de ambos copolímeros acarreta no aumento da porosidade total das pastas, sendo mais evidente para os maiores teores, conduzindo a redução da resistência à compressão das misturas. Apesar da maior porosidade total, comparadas a P0, as pastas poliméricas apresentaram menores valores de permeabilidade à gás nitrogênio, conforme mostrado na Figura 67. Esse comportamento pode estar associado a uma desconexão da rede porosa, decorrente da adição dos polímeros. Ensaio complementares, não realizados no presente estudo, são necessários, no entanto, para comprovar esta hipótese.

O módulo de elasticidade das pastas contendo os copolímeros apresentou redução com o aumento de seus teores nas misturas. Para a mistura contendo 2,5% de SBR, a redução foi de 4% enquanto que para os teores teor de 4.4 e 59% as reduções atingiram 10 e 18% respectivamente. Já a pasta conte os teores de 2,5, 4,4 e 5,9% as quedas de módulo de elasticidade foram de 9, 15 e 28% respectivamente. Por sua vez, a pasta híbrida alcançou uma redução de módulo de 22%. Estes resultados evidenciam a maior eficiência da adição do XSBR na redução de módulo de elasticidade das pastas.

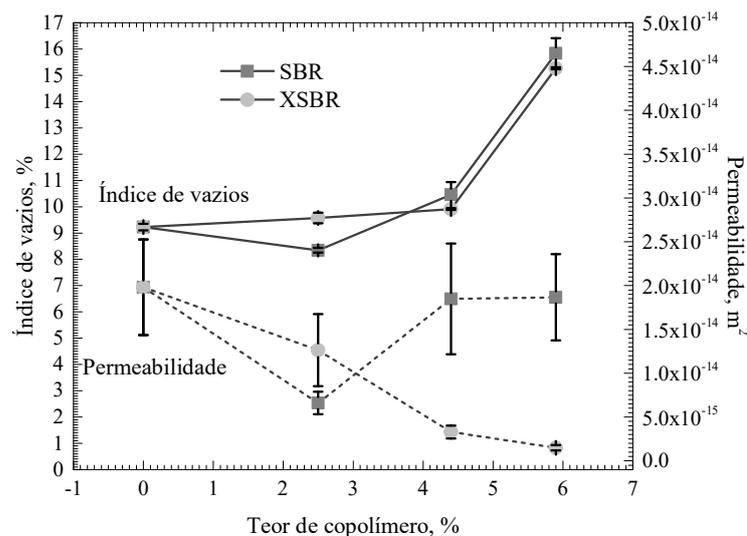


Figura 67 – Índice de vazios e permeabilidade à gás nitrogênio das pastas da família SCCA com diferentes teores de SBR e XSBR.

Apenas as pastas com os maiores teores de copolímeros, que apresentaram menores valores de módulo de elasticidade e alta capacidade de deformação, foram submetidas ao aquecimento à 300°C por 24 horas. A pasta de referência e a pasta híbrida foram também submetidas a altas temperaturas. Os resultados mostram que após submissão a temperatura, todas as pastas apresentaram reduções nos valores de resistência à compressão. As reduções variaram de 26 a 30% (exceto a pasta contendo SBR que apresentou uma queda de resistência de apenas cerca de 3%). Comparado aos resultados encontrados na literatura, para materiais cimentícios sem adições de sílica ativa, expostos a altas temperaturas (200 à 400°C), onde se observam quedas de resistência que podem variar entre 60 e 40%, os resultados obtidos na presente tese evidenciam a eficiência da sílica ativa em minimizar a retrogressão de resistência em virtude da alta temperatura [12,63].

Em relação ao módulo de elasticidade, observa-se que após o aquecimento das pastas, as curvas tensão x deformação apresentaram um trecho inicial de grande não linearidade, com altas deformações ocorrendo para tensões relativamente baixas. Após esse trecho existe uma região em que ocorre uma proporção entre tensão e deformação e, nesse trecho, calculou-se o módulo de elasticidade na compressão (E_c) das amostras submetidas a altas temperaturas. O módulo foi calculado como mostrado na Figura 68.

Em relação a pasta P0, a pasta P5.9S apresentou um pequeno acréscimo de resistência de 3%, aumento na capacidade de deformação de 30% e redução do módulo de 24%. Já P5.9X, apresentou queda de resistência de 36%, aumento da capacidade de deformação de 11% e redução do módulo de 47%. PHB por sua vez, alcançou quedas de resistência, capacidade de deformação e módulo de elasticidade de 48, 28 e 38% respectivamente.

As reduções de resistência e o aparecimento da região inicial de alta não linearidade, podem ser atribuídas à perda de água dos produtos hidratados que se desidratam em temperaturas de até 300°C, como mostrado nos resultados de análises térmicas da Figura 60 do item 8.1.3. A perda desta água gera espaços vazios nas pastas que quando comprimidos, se conformam na região inicial, até que atinjam um estado mais compacto, gerando o segundo trecho onde se calculou o módulo de elasticidade das misturas. A Figura 68 mostra as duas regiões descritas.

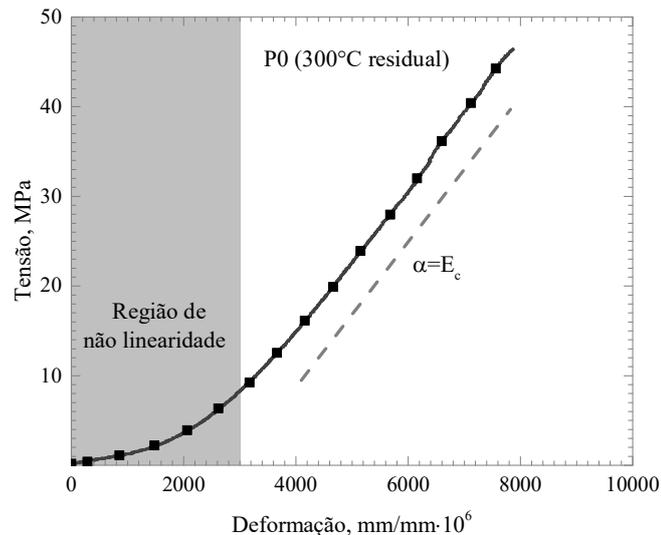


Figura 68 – Ampliação do trecho inicial não linear e do segundo trecho onde se calculou o módulo de elasticidade das pastas após aquecimento à 300°C.

9.1.2 Tração por compressão diametral

Os gráficos da Figura 69 A e B, apresentam as curvas de tensão x deformação lateral do ensaio de tração sob compressão diametral das pastas com diferentes teores dos copolímeros e da pasta híbrida, ensaiada a temperaturas ambiente e a temperatura ambiente após aquecidas à 300°C.

Nos ensaios realizados antes da submissão à alta temperatura, observou-se que o aumento no teor de ambos os copolímeros levou a reduções da tensão de pico de todas as pastas, exceto PHB, como mostrado na Tabela 20. As quedas observadas nos casos contendo SBR foram de 10, 0 e 33% para os teores de 2,5, 4,4 e 5,9% respectivamente. O aumento do teor de XSBR levou a reduções da tensão de pico de 22, 20 e 6% para os teores de 2,5, 4,4 e 5,9% de XSBR respectivamente. A pasta híbrida, por sua vez, obteve um expressivo aumento de resistência, comparado a P0, chegando a 63%. Note que, mais uma vez, a redução da resistência destas pastas, pode ser atribuído a menor quantidade de cimento presentes nestes materiais, em função de sua substituição por frações de ambos os copolímeros. Além disso, como visto na Figura 67 do item 9.1.1, as adições de ambos copolímeros causaram o aumento da porosidade das pastas.

Em relação a deformação correspondente a tensão de pico, observa-se que o aumento do teor de SBR causou uma pequena redução da capacidade de deformação para o teor de 2,5%, porém nos teores de 4,4 e 5,9% obteve aumentos, em relação a P0, de 19 e 136%

respectivamente. A adição do menor teor XSBR (2,5%) causou uma redução da capacidade de deformação de 8%, e nos teores seguintes (4,4 e 5,9%) alcançou aumentos de 14 e 18% respectivamente. PHB por sua vez, obteve um incremento na deformação de pico de 170%.

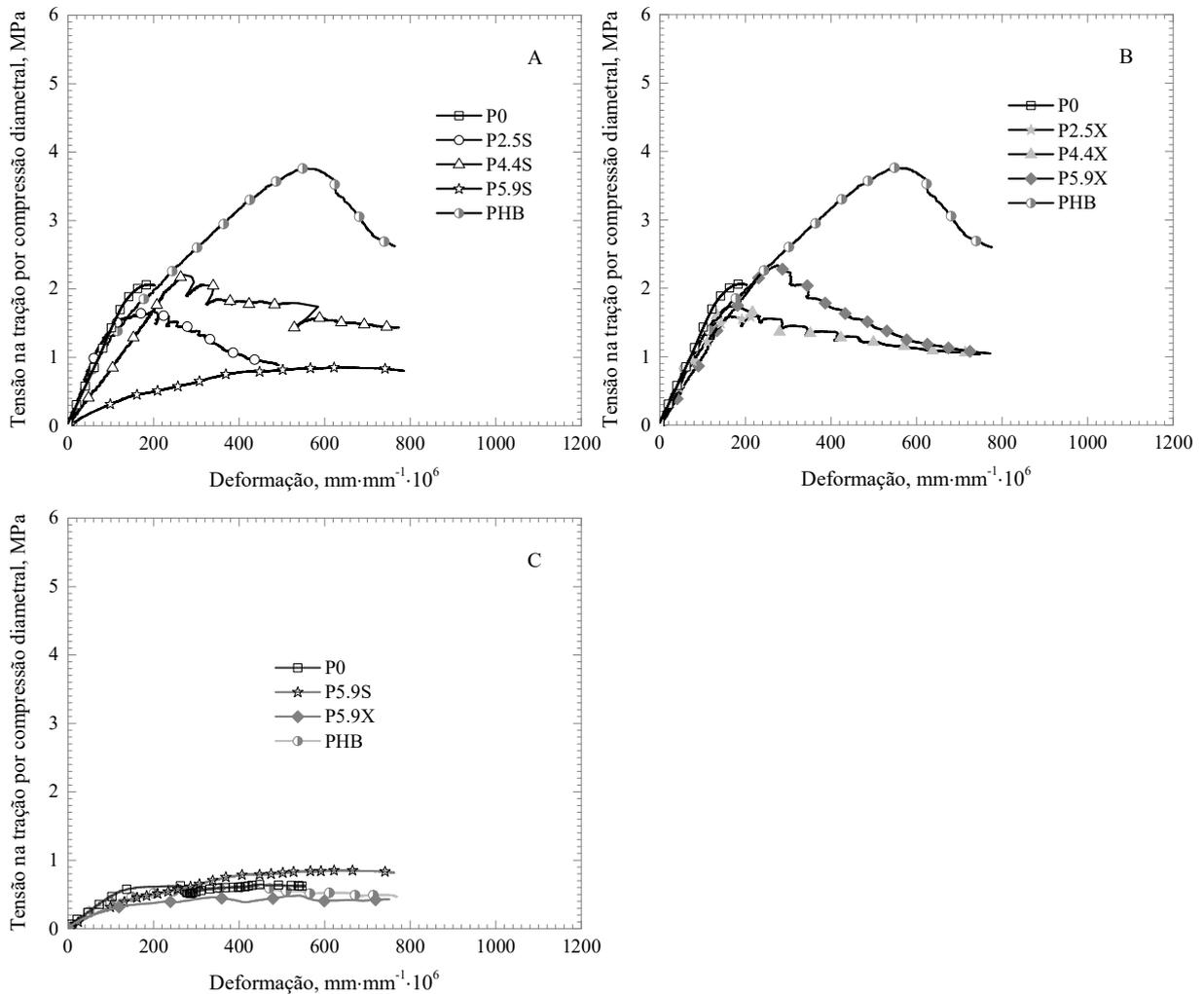


Figura 69 – Curvas típicas de tensão x deformação lateral no ensaio de tração por compressão diametral de A e B- pastas com SBR e XSBR ensaiadas a temperatura ambiente; C- pastas com SBR e XSBR ensaiadas à temperatura ambiente após aquecimento à 300°C.

Os resultados dos ensaios realizados a temperatura ambiente após aquecimento à 300°C mostram que houve uma queda na resistência a tração indireta dos materiais. Em relação a perda de resistência devido ao aquecimento a 300°C, as diminuições observadas foram de 71, 42, 73 e 82% para P0, P5.9S, P5.9X e PHB, respectivamente.

Como mostra a Tabela 20, comparados com os resultados alcançados por P0 após 300°C, a pasta P5.9S obteve incremento de resistência de 32% enquanto P5.9X teve uma redução de 11%. A pasta PHB obteve incremento de resistência de 3%.

A deformação de pico das pastas alcançou aumentos significativos com a adição dos copolímeros nas pastas. Em relação a P0, as pastas P5.9S, P5.9X e PHB tiveram aumentos da capacidade de deformação de pico em 2,4, 2,0 e 1,8 vezes. Também é notório que as pastas P5.9X e PHB tiveram maior capacidade de manter uma queda mais suave da tensão após a tensão de pico.

Tabela 20 – Valores médios e respectivos coeficientes de variação (CV) de resistência à tração por compressão diametral de pico ($f_{t,d}$) e deformação lateral de pico (ϵ_{tdL}) das pastas poliméricas e híbrida ensaiadas à temperatura ambiente e após aquecimento à 300°C.

Pasta	27°C		300°C	
	$f_{t,d}$ (MPa) - CV (%)	ϵ_{tdL} (mm/mm·10 ⁶) - CV (%)	$f_{t,d}$ (MPa) - CV (%)	ϵ_{tdL} (mm/mm·10 ⁶) - CV (%)
P0	2,1 - 10,3	193,2 - 20,2	0,6 - 35,6	219,6 - 36,1
P2.5S	1,9 - 22,0	165,7 - 25,6	-	-
P4.4S	2,1 - 19,0	230,2 - 16,8	-	-
P5.9S	1,4 - 10,2	456,6 - 27,5	0,8 - 5,8	533,8 - 36,7
P2.5X	1,6 - 5,7	177,3 - 24,6	-	-
P4.4X	1,7 - 4,2	220,5 - 26,9	-	-
P5.9X	2,0 - 13,2	228,3 - 19,1	0,5 - 25,2	437,1 - 40,6
PHB	3,4 - 13,2	521,9 - 12,3	0,6 - 13,4	390,9 - 22,9

9.1.3 Tração direta

A Figura 70 apresenta as curvas tensão x deformação obtidas dos ensaios de tração direta, das pastas contendo os maiores teores de SBR e XSBR, além da pasta híbrida PHB, nos ensaios realizados antes (A) e após aquecimento a 300°C (B).

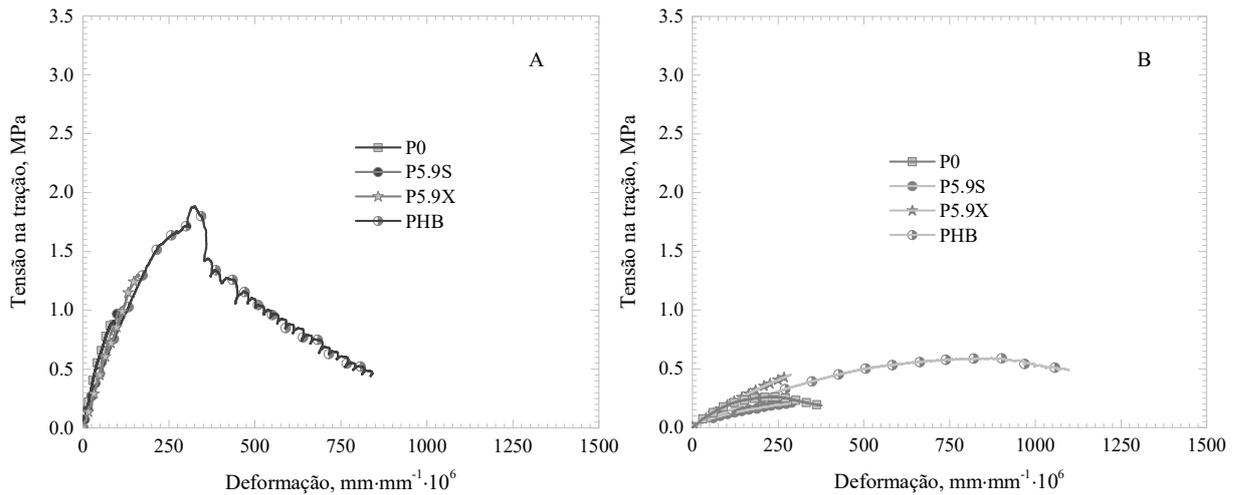


Figura 70 – Curvas típicas de tensão x deformação axial no ensaio de tração direta de A- pastas com SBR e XSBR ensaiadas a temperatura ambiente; B- pastas com SBR e XSBR ensaiadas à temperatura ambiente após aquecimento à 300°C.

Nos ensaios realizados a temperaturas ambiente antes do aquecimento, observa-se que em relação a P0, a pasta com SBR alcançou um aumento de resistência à tração direta de pico de 30% e a pasta contendo XSBR obteve uma eficiência de 34%. PHB se mostrou o mais eficiente, alcançando um valor de resistência 162% maior que o alcançado pela referência, como também pode ser visto na Tabela 21.

Tabela 21 – Valores médios e respectivos coeficientes de variação (CV) de resistência à tração direta de pico (f_t) e deformação axial de pico (ϵ_{tA}) das pastas poliméricas e híbrida ensaiadas à temperatura ambiente e após aquecimento à 300°C.

Pasta	27°C			300°C		
	f_t (MPa) - CV (%)	ϵ_{tA} (mm/mm $\times 10^6$) - CV (%)	E_t (Gpa)	f_t (MPa) - CV (%)	ϵ_{tA} (mm/mm $\times 10^6$) - CV (%)	E_t (Gpa)
P0	0,7 - 25,2	74,0 - 32,0	11,1 - 23,2	0,3 - 23,8	244,1 - 22,1	1,2 -
P5.9	0,9 - 13,7	89,6 - 15,9	10,5 - 7,1	0,2 - 35,2	271,7 - 32,2	1,1 -
P5.9	1,0 - 19,2	94,6 - 12,5	10,2 - 10,7	0,4 - 58,0	239,1 - 17,9	1,0 -
PHB	1,8 - 2,9	262,8 - 22,2	8,4 - 21,5	0,6 - 11,1	736,3 - 37,0	1,3 -

A capacidade de deformação foi significativamente aprimorada com a presença dos copolímeros. A adição de SBR levou a um aumento da capacidade de deformação de pico 21% maior que o da referência P0. XSBR ainda mais eficiente, alcançando um aumento da capacidade de deformação de 28%. PHB por sua vez, alcançou aumentos de 3,5 vezes ao valor observado para P0.

Os melhores resultados de resistência e aumento da capacidade de deformação promovidos pela presença dos copolímeros pode ser atribuído ao fato de que, quando estes materiais coalescem podem formar estruturas monolíticas através da matriz cimentícia [19], que funcionam como um ponto de ancoragem da fase inorgânica, redistribuindo as tensões aplicadas. As tensões podem ser melhor redistribuídas devido à maior resistência à tração que estes materiais possuem [100,101]. Além disso, o comportamento superior de XSBR nos ensaios de tração direta, pode também ser explicado pela contribuição de sua interação com os íons presentes nas pastas, como explicado nos capítulos 6.1.3, 7.1.3 e 8.1 e exemplificado na Figura 33. Esta interação pode promover uma maior adesão interna do material, otimizando o efeito de ancoragem, entre a matriz cimentícia e o XSBR. Vale salientar, que estas pastas apresentam menor consumo de cimento, devido a sua substituição pelas frações copolímeros.

Como pode ser observado na Tabela 21, o módulo de elasticidade das pastas foi afetado pela presença dos copolímeros, alcançando valores abaixo dos observados por P0. Este comportamento foi semelhante ao observado nos resultados de módulo obtidos por compressão. Em relação aos seus respectivos módulos de elasticidade obtido sob compressão, antes do aquecimento das pastas, os valores de módulo sob tração direta foram 6, 22, 34 e 3% maiores para P0, P5.9S, P5.9X e PHB respectivamente. Os

Após o aquecimento das pastas à 300°C, observar-se pela Figura 70 B que houve fortes quedas de resistência a tração direta. Comparados aos seus respectivos valores de resistência obtidos antes do aquecimento, observou-se que a resistência de P0 reduziu 57%, P5.9S e P5.9X reduziram 75 e 57% respectivamente, e PHB obteve uma queda de 66%.

Os valores de resistência de pico da pasta P5.9S após aquecimento à 300°C, caiu 24% comparado ao valor obtido por P0 na mesma condição. Contrariamente, P5.9X apresentou um aumento de resistência de 35%. A pasta PHB obteve ganhos de resistência mais significativos, alcançando 107%, como pode ser constatado da Tabela 21.

Os valores obtidos da capacidade de deformação de pico das pastas contendo copolímeros, após aquecimento a 300°C, teve uma alta variação em seu coeficiente de variação. No entanto observa-se uma tendência de aumento da capacidade de deformação de pico com as adições dos copolímeros, como pode ser observado na Tabela 21. A pasta PHB, por sua vez, alcançou um aumento significativo da capacidade de deformação até 2,3 vezes maior ao valor médio encontrado por P0.

Diferentemente do observado sob compressão, não houve a formação de uma área com desvio de linearidade nos ensaios de tração direta após a submissão das amostras a 300°C, como observado nos ensaios de resistência à compressão (Figura 68). Isto ocorre, pois diferentemente do ensaio de compressão, as amostras quando são tracionadas não se acomodam buscando um estado mais compactado, e portanto, sob tração só se pode visualizar a formação de uma única região. Em relação aos seus respectivos módulos de elasticidade obtido sob compressão depois do aquecimento das pastas, os valores de módulo sob tração direta foram 86, 83, 78 e 75% menores para as pastas P0, P5.9S, P5.9X e PHB respectivamente.

Com a adição de SBR, o módulo de elasticidade da pasta, após aquecimento, tendeu a cair 8% em relação a P0. A adição de XSBR reduziu o módulo em 19%, comparado a P0. Inversamente, PHB obteve uma leve tendência de acréscimo de módulo de até 8%.

9.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES PASTAS COM WOLLASTONITA

9.2.1 Compressão uniaxial

As curvas tensão x deformação das pastas com diferentes teores de wollastonita do tipo WO e do tipo WN, para as pastas ensaiadas à temperatura ambiente, antes e após aquecimento até 300°C, são apresentadas nos gráficos da Figura 71 A e B. As respectivas médias de tensão de pico, deformação de pico e módulo de elasticidade podem ser observadas na Tabela 22.

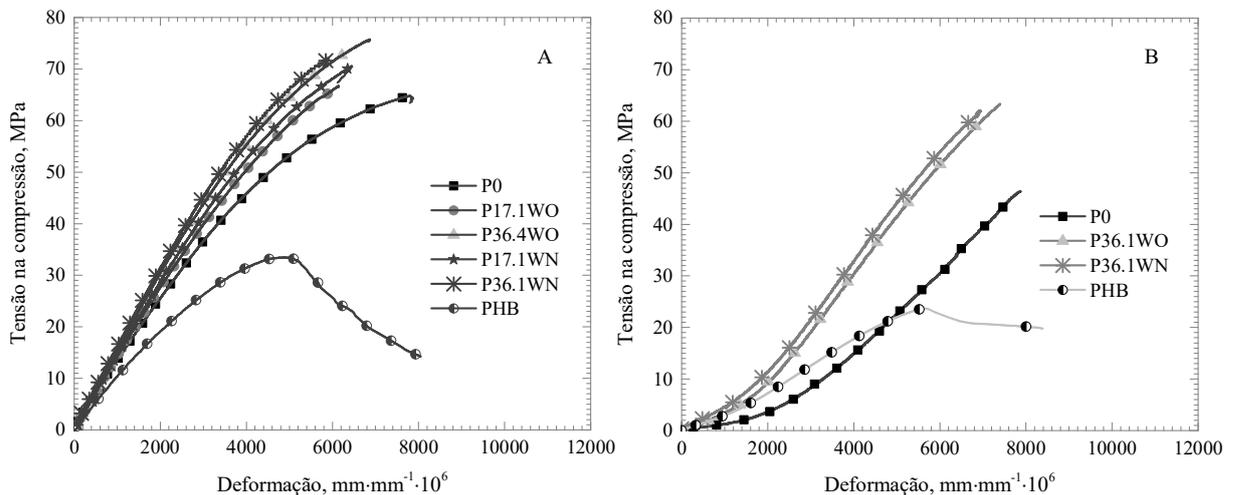


Figura 71 – Curvas típicas de tensão x deformação axial no ensaio de compressão de A- pastas com wollastonitas do tipo WO e WN ensaiadas à temperatura ambiente; B- pastas com wollastonitas do tipo WO e WN ensaiadas à temperatura ambiente após aquecimento à 300°C.

Para as pastas ensaiadas à temperatura ambiente, antes de serem submetidas à 300°C (Figura 71 A), observa-se que o aumento no teor de wollastonita levou a respectivos aumentos no valor de resistência a tensão de pico, mesmo estas tendo menor consumo de cimento. Como pode ser observado na Tabela 22, em relação a P0, os teores de 17,1 e 36,1% de wollastonita WO alcançaram maiores valores de resistência de pico de 6 e 18% respectivamente. Os mesmos teores de WN alcançaram incrementos de 9 e 14% respectivamente.

A capacidade de deformação de pico das pastas contendo wollastonita foi prejudicada com a sua presença. Em relação a P0, as quedas registradas neste parâmetro para os teores de 17,1 e 36,1% de wollastonita WO foram de 14 e 7% respectivamente. Já as pastas contendo os teores de 17,1 e 36,1% de wollastonita WN tiveram, ambas, quedas de 14%.

O módulo de elasticidade das pastas contendo wollastonita aumentou, com a elevação do teor de wollastonita na pasta. Os teores de 17,1 e 36,1% de wollastonita WO obtiveram aumento deste parâmetro de 22 e 28% respectivamente. Já os teores de 17,1 e 36,1% de wollastonita WN alcançaram aumentos deste parâmetro de 19 e 28% respectivamente.

Estes resultados estão em consonância com os obtidos em estudos prévios, onde os aumentos foram atribuídos a uma melhora no refinamento dos poros e a redução da porosidade das pastas [21,37,44,61]. Os resultados de permeabilidade a gás nitrogênio, mostrado na Figura 72, confirmam a melhoria na estrutura de poros da pasta contendo wollastonita. Em relação a P0, os maiores teores de WO e WN reduziram a permeabilidade das pastas em 77 e 84%, respectivamente. No entanto, ensaios complementares, não realizados no presente estudo, são necessários, no entanto, para comprovar esta hipótese.

Tabela 22 – Valores médios e respectivos coeficientes de variação (CV) de resistência à compressão de pico (f_c), deformação axial de pico (ϵ_{cA}) e módulos de elasticidade (E , E_{c1} , E_{c2}) das pastas poliméricas e híbrida ensaiadas à temperatura ambiente e após aquecimento à 300°C das pastas com wollastonita.

Pasta	Ambiente			300°C residual			
	f_c (MPa) - CV (%)	ϵ_{cAxial} (mm/mm·10 ⁶) - CV (%)	E (GPa) - CV (%)	f_c (MPa) - CV (%)	ϵ_{cAxial} (mm/mm·10 ⁶) - CV (%)	E_{c1} (GPa) - CV (%)	E_{c2} (GPa) - CV (%)
P0	63,2 - 4,2	7158,7 - 7,6	10,5 - 2,8	46,8 - 5,5	7763,1 - 3,7	1,1 - 28,7	8,3 - 5,7
P17.1WO	67,3 - 7,8	6183,2 - 20,7	12,8 - 7,1	-	-	-	-
P36.1WO	74,5 - 2,8	6633,4 - 14,1	13,4 - 8,6	64,2 - 7,5	7496,2 - 9,7	3,0 - 19,0	10,5 - 3,8
P17.1WN	68,9 - 4,7	6144,7 - 10,7	12,5 - 2,2	-	-	-	-
P36.1WN	72,4 - 3,3	6139,7 - 5,5	13,4 - 3,4	62,1 - 6,5	6879,5 - 7,5	3,8 - 11,5	10,9 - 3,4
PHB	33,4 - 1,6	4841,1 - 4,8	8,2 - 0,7	24,1 - 5,7	5583,7 - 11,9	2,8 - 11,2	5,2 - 5,0

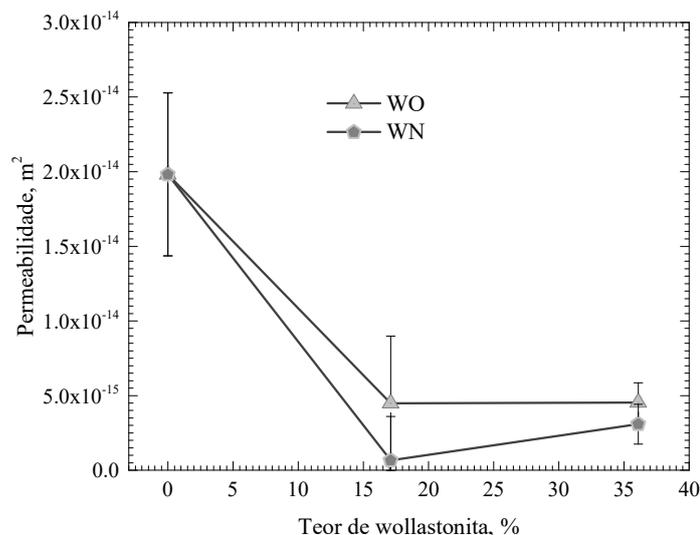


Figura 72 – Permeabilidade à gás nitrogênio das pastas contendo diferentes teores de wollastonita do tipo WO e WN.

Após submetidas à 300°C, foi verificado que a adição de wollastonita deu uma melhor estabilidade térmica ao material, como pode ser visto pela menor perda de resistência desses materiais comparados às suas respectivas resistências, antes de serem submetidas a 300°C. P36.1WO por exemplo, obteve uma redução de resistência, em virtude do aquecimento, de 14%, a mesma redução foi obtida por P36.1WN. Como mostra a Tabela 22, comparados a P0, após submissão à 300°C, a resistência à compressão das pastas P36.1WO foi 37% maior.

A capacidade de deformação de pico de P36.1WO foi 3% menor que a alcançada por pela referência. Já P36.1WN teve uma redução de até 11%.

Assim como na pasta de referência, ao serem submetidas a 300°C, também ocorreu o surgimento de uma segunda região de baixa linearidade para as pastas com wollastonitas, devido à perda de água quimicamente ligada a produtos hidratados (Figura 63), que por consequência geram poros. No entanto, os desvios de linearidade das pastas com wollastonita foram qualitativamente menores que os de P0, como indica as menores deformações nesta região. Isso se justifica, se levado em consideração o fato explicado anteriormente, de que a adição de wollastonita promove uma densificação da matriz cimentícia e a redução da interconectividade de poros. Sendo assim, tais características podem ainda estar beneficiando a resistência a compressão, mesmo após o aquecimento destas pastas, e, portanto, devido à menor porosidade, apresentam menor linearidade nesta região.

O módulo das pastas contendo wollastonita, após o aquecimento, foram maiores que o de P0. O aumento observado para P36.1WO foi de 25 e o aumento observado para P36.1WN foi de 31%.

9.2.2 Tração por compressão diametral

Os gráficos da Figura 73 apresentam as curvas de tensão x deformação lateral das pastas com diferentes teores de wollastonita tipo WO e WN, ensaiadas à temperatura ambiente, antes (A) e depois (B) de submetidas a 300°C. As respectivas médias e coeficientes de variação dos resultados obtidos podem ser observados na Tabela 23.

Os resultados das pastas ensaiadas antes de serem submetidas a 300°C, indicam que o aumento no teor de wollastonita levou ao incremento da resistência à tração por compressão diametral, mesmo estas tendo menor consumo de cimento. Como pode ser observado na Tabela 23, o aumento de resistência de pico promovido pelos teores de 17.1 e 36.1% da wollastonita WO, em comparação a P0, foi de 51 e 86% respectivamente. O aumento promovido pelos mesmos teores de wollastonita WN foi de 48 e 124% respectivamente.

A capacidade de deformação de pico das pastas contendo wollastonita também obtiveram melhoras em relação a referência P0. A deformação de pico das pastas P17.1WO e P36.1WO foram, respectivamente, de 52 e 49% maiores. Já as pastas P17.1WN e P36.1WN alcançaram incrementos de 39 e 57% respectivamente.

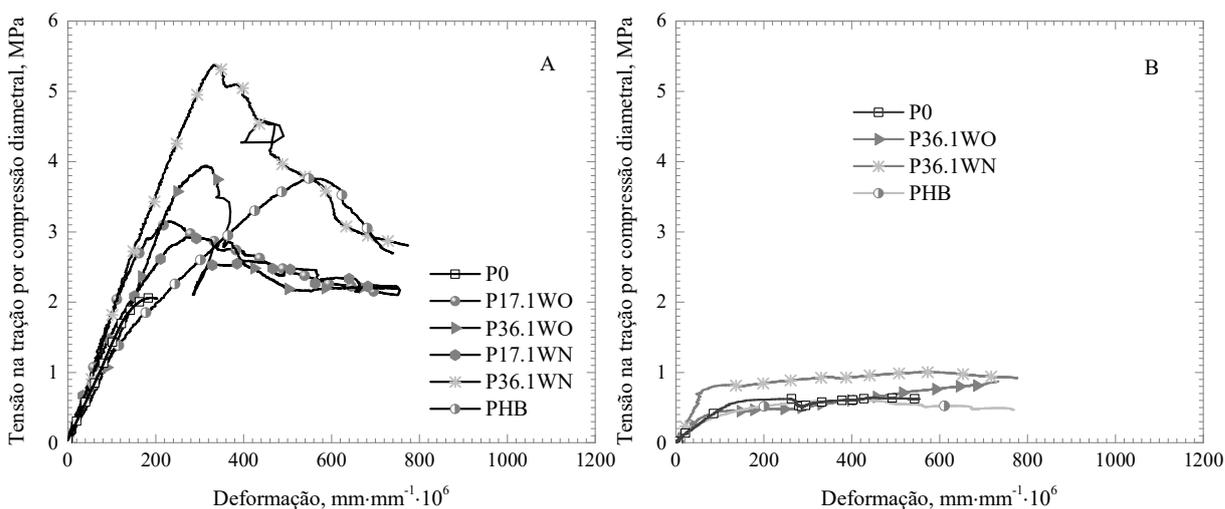


Figura 73 – Curvas típicas de tensão x deformação lateral no ensaio de tração por compressão diametral de A- pastas com wollastonitas do tipo WO e WN ensaiadas à temperatura ambiente; B- pastas com wollastonitas do tipo WO e WN ensaiadas à temperatura ambiente após aquecimento à 300°C.

Tabela 23 – Valores médios e respectivos coeficientes de variação (CV) de resistência à tração por compressão diametral de pico ($f_{i,d}$) e deformação lateral de pico (ϵ_{idL}) das pastas com wollastonita e híbrida ensaiadas à temperatura ambiente e após aquecimento à 300°C.

Pasta	27°C		300°C	
	$f_{i,d}$ (MPa) - CV (%)	ϵ_{idL} (mm/mm·10 ⁶) - CV (%)	$f_{i,d}$ (MPa) - CV (%)	ϵ_{idL} (mm/mm·10 ⁶) - CV (%)
P0	2,1 - 10,3	1932,0 - 20,2	0,6 - 35,6	2196,0 - 36,1
P17.1WO	3,2 - 5,9	2945,9 - 20,4	-	-
P36.1WO	3,9 - 12,8	2887,9 - 20,5	0,6 - 21,4	1079,6 - 14,7
P17.1WN	3,1 - 18,2	2677,7 - 12,3	-	-
P36.1WN	4,7 - 17,8	3028,5 - 11,2	0,6 - 55,6	2893,2 - 55,8
PHB	3,4 - 13,2	5219,0 - 12,3	0,6 - 13,4	3909,7 - 22,9

Após submetidas à 300°C, verificou-se quedas de resistência em todas as pastas estudadas. As quedas de tensão em virtude do aquecimento das pastas P36.1WO e P36.1WN, devido ao aquecimento, foram de 14 e 12% respectivamente. Em relação aos resultados de resistência à tração por compressão diametral de P0, após submissão à 300°C, observa-se pela Tabela 23, que a resistência das pastas não apresentou diferenças expressivas entre si.

A capacidade de deformação de pico não seguiu uma tendência óbvia, mas aparentemente tendem a ter uma maior capacidade de deformação, exceto P36.1WO.

9.2.3 Tração direta

A Figura 74 apresenta os resultados de tensão x deformação obtidas no ensaio de tração direta, das pastas contendo wollastonita do tipo WO e do tipo WN, ensaiadas antes (A) e após (B) submetidas à 300°C. A Tabela 24 apresenta as respectivas médias e coeficientes de variação dos valores de resistência à tração de pico, deformação de pico e módulo de elasticidade.

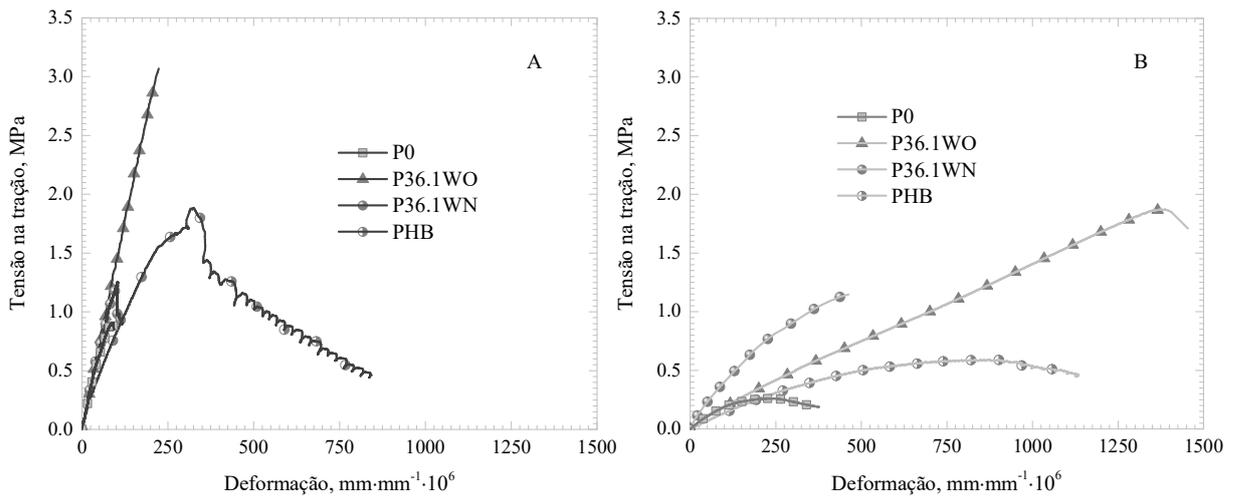


Figura 74 – Curvas típicas de tensão x deformação axial no ensaio de tração direta de A- pastas com wollastonitas do tipo WO e WN ensaiadas à temperatura ambiente; B- pastas com wollastonitas do tipo WO e WN ensaiadas à temperatura ambiente após aquecimento à 300°C,

Os resultados indicam que, para as pastas ensaiadas à temperatura ambiente, antes de serem submetidas à 300°C, a presença da wollastonita WO resultou em um aumento da resistência à tração de pico de até 4,2 vezes ao valor obtido por P0. Por sua vez, a pasta com wollastonita WN obteve acréscimos de até 1,8 vezes o encontrado por P0.

A capacidade de deformação das pastas contendo as wollastonitas também foi aprimorada, onde a pasta P36.1WO alcançou melhorias de até 3,1 vezes o observado por P0, enquanto que a pastas P36.1WN foi 10% maior.

Em relação a P0, o módulo de elasticidade sob tração direta da pasta P36.1WO aumentou em 29% e o módulo de P36.1WN aumentou em 54%. Este aumento do módulo de elasticidade também pode ser observado nos módulos das pastas com wollastonitas, obtidos nos ensaios de compressão. Em relação aos seus respectivos módulos obtidos sob compressão, o módulo sob tração das pastas P36.1WO e P36,1WN foram 7 e 27% maiores, respectivamente.

Estes aumentos de resistência, capacidade de deformação e módulo causados pela adição das wollastonitas, pode ser explicado pela redução da porosidade e pelo refinamento da estrutura de poros causado pelas adições destes materiais, mesmo estas tendo menor consumo de cimento. Soma-se a estes fatores, o fato de a wollastonita possuir uma estrutura alongada, como fibras em escalas micrométricas (Figura 22 e Figura 23 do item 5.5). Por este motivo, as microfibras de wollastonita podem contribuir para o aumento da resistência à tração através do

mecanismo de redistribuição de tensões na micro estrutura matriz, como citado por outros autores [102].

Tabela 24 – Valores médios e respectivos coeficientes de variação (CV) de resistência à tração direta de pico (f_t) e deformação axial de pico (ϵ_{tA}) das pastas com wollastonita e híbrida ensaiadas à temperatura ambiente e após aquecimento à 300°C,

Pasta	27°C			300°C		
	f_t (MPa) - CV (%)	ϵ_{tA} (mm/mm $\times 10^6$) - CV (%)	E_t (Gpa)	f_t (MPa) - CV (%)	ϵ_{tA} (mm/mm $\times 10^6$) - CV (%)	E_t (Gpa)
P0	0,7 -	74,0 - 32,0	11,1 - 23,2	0,3 - 23,8	244,1 - 22,1	1,2 -
P36.1	3,0 -	229,8 - 14,6	14,3 - 17,4	1,7 - 21,1	1800,1 - 20,4	1,0 -
P36.1	1,3 - 14,6	84,2 - 21,4	17,0 - 23,4	1,3 - 23,4	471,0 - 7,0	3,4 -
PHB	1,8 - 2,9	262,8 - 22,2	8,4 - 21,5	0,6 - 11,1	736,3 - 37,0	1,3 -

Após submetidas a 300°C, observa-se pela Figura 74 B que houve quedas de resistência, porém menores que as observadas por P0. Comparados aos seus respectivos valores de resistência obtidos antes do aquecimento, observou-se que a resistência de P36.1WO caiu 42% e de P36.1WN caiu apenas 3%.

Os valores de resistência de pico da pasta com wollastonita WO após aquecimento à 300°C, aumentou 5,6 vezes em relação ao valor obtido por P0, nas mesmas condições. A pasta com wollastonita WN por sua vez, apresentou um aumento de resistência 4,1 vezes maior que P0, como mostra a Tabela 24.

Os valores alcançados para capacidade de deformação de pico das pastas contendo ambas as wollastonitas, após aquecimento a 300°C, aumentaram expressivamente para a mistura contendo a do tipo WO. Observa-se que o aumento da capacidade de deformação de pico alcançado por esta pasta é 5,5 vezes maior que a de P0, enquanto que a pasta com wollastonita do tipo WO foi 1,4 vezes maior.

Pelos mesmos motivos discutidos anteriormente nos casos com copolímeros, não houve a ocorrência de uma região de baixa linearidade, nos ensaios de tração direta após o aquecimento a 300°C. Em relação aos seus respectivos módulos de elasticidade, calculados sob compressão depois do aquecimento das pastas, os valores de módulo sob tração direta das pastas P36.1WO e P36.1WN foram 90 e 69% menores, respectivamente.

9.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

As principais conclusões dos estudos de comportamento mecânico das pastas poliméricas e das pastas com wollastonita são:

- Os ensaios antes da exposição das amostras à 300°C mostraram que, as adições de copolímeros de SBR e XSBR, afetaram negativamente a resistência à compressão e a resistência à tração por compressão diametral das pastas, quanto maior foram os seus teores nas pastas. No entanto, foi visto que os copolímeros beneficiaram de forma, significativa, a capacidade de deformação destas pastas, nos mesmos ensaios. Além disso, a presença dos copolímeros promoveu o aumento da resistência à tração e o aumento da capacidade de deformação das pastas sob tração direta, de forma mais eficiente para a adição de XSBR. Os módulos de elasticidade das pastas que continham os copolímeros, nos ensaios de resistência à compressão e tração direta, reduziram expressivamente com o aumento de seus teores nas pastas. Sendo a redução alcançada por XSBR a mais notável.
- A queda de resistência sob compressão com o aumento do teor copolímeros é atribuída ao aumento da porosidade causado pela sua adição. Além disso, materiais poliméricos da família das borrachas possuem menores resistências mecânicas sob compressão do que materiais cimentícios. A melhora na resistência à tração direta, pode ser atribuída a um possível efeito de ancoragem causado pelos copolímeros, que quando coalescem formam uma estrutura monolítica através da matriz cimentícia.
- Nos ensaios antes da exposição das amostras à 300°C mostraram que, a presença das wollastonitas causou o aumento da resistência mecânica e da capacidade de deformação das pastas em todos os testes realizados. A exceção foi a redução da capacidade de deformação no ensaio de resistência à compressão. A adição de wollastonita do tipo WO, foi a mais eficiente em relação a melhorias da resistência à tração e aumento da capacidade de deformação das pastas. No entanto, o módulo de elasticidade destas pastas também aumentou substancialmente com o aumento do teor de wollastonita.
- Os benefícios causados pelas adições de wollastonita na resistência mecânicas das pastas, pode ser atribuído a redução da porosidade das pastas e refinamento dos poros. Além disso, as fibras podem atuar como fibras em escalas micrométricas, que poder redistribuir as tensões através da matriz cimentícia.
- Os ensaios após a exposição das amostras à 300°C mostraram que, todas as pastas estudadas tiveram reduções da resistência mecânica. As menores quedas observadas

dentre as poliméricas, foi para a adição de XSBR. As pastas poliméricas apresentaram as maiores reduções de módulo de elasticidade após submetidas a alta temperatura. Comparados aos resultados obtidos por pastas de cimento convencionais submetidas a altas temperaturas, encontrados na literatura, observou-se que as pastas cimentícias com adição de material altamente pozolânico da presente tese, sofreram menos com retrogressão de resistência.

- As pastas contendo wollastonita foram as que menos sofreram com retrogressão de resistência. A wollastonita do tipo WO foi a que obteve os melhores resultados de resistências mecânicas dentre as pastas com wollastonita submetidas a 300°C.
- A hibridização das pastas levou a formação de um compósito intermediários, que agregava os benefícios e desvantagens das adições do copolímero XSBR e da wollastonita WO.

10 CONCLUSÕES GERAIS

As maiores conclusões desta tese são as que seguem:

- Nos ensaios realizados antes do aquecimento das pastas à 300°C, a utilização dos copolímeros de SBR e XSBR se mostrou factível, pois ambos se mostraram capazes de reduzir o módulo de elasticidade, aumentar a capacidade de deformação e ainda manterem propriedades reológicas aceitáveis das pastas que os continham, apesar de levarem a reduções significativas da resistência à compressão das mesmas. Nota-se ainda que ambos os copolímeros, reduziram a permeabilidade das pastas, de forma mais significativa para a que continha o XSBR. Deve-se ressaltar à natureza química do grupo carboxílico do XSBR que lhe confere certas especificidades. O mais notável é a maior interação química que este grupamento possui com as fases inorgânicas do cimento, que interfere na cinética de hidratação do cimento, e acarreta na maior resistência à tração direta, maior redução do módulo de elasticidade e redução do limite de escoamento das pastas.
- Depois de submetidas à temperatura de 300°C, foi verificada a depreciação da resistência mecânica tanto da pasta de referência quanto das pastas que continham os copolímeros. No entanto, comparativamente a pasta de referência, as pastas contendo ambos os copolímeros apresentaram maior resistência à tração direta, maior capacidade de deformação e menor módulo de elasticidade. Onde mais uma vez o XSBR se mostrou o mais eficiente nestas propriedades, exceto na resistência à compressão axial, onde obteve a maior queda.
- Os ensaios realizados antes da submissão das pastas à 300°C mostraram que as adições das wollastonitas tanto de uso nacional, quanto de uso internacional, promoveram o aumento da resistência mecânica, aumento da capacidade de deformação e aumento do módulo de elasticidade das pastas, por mecanismos físicos, já que foi constatado que sua presença não promoveu o aumento do nível de hidratação do cimento. As adições de wollastonita também promoveram uma grande melhora no refinamento dos poros das pastas, resultando numa efetiva redução da permeabilidade do material. Por outro lado, ambas impactaram negativamente nas propriedades reológicas das pastas. Foi notável ainda que a wollastonita nacional promoveu uma maior resistência mecânica das pastas que a continha do que as que continha wollastonita internacional. Este efeito

foi atribuído a um possível maior empacotamento promovido por este material devido a uma qualidade morfológica de grãos mais polidispersa, como sugere as micrografias realizadas.

- Após submetidas ao aquecimento a 300°C, as pastas contendo as wollastonitas também apresentaram quedas significativas de resistência mecânica, porém estas perdas foram menores em relação as perdas sofridas pelas outras pastas. Destaca-se mais uma vez o desempenho das pastas contendo wollastonita nacional, que apresentou comportamento superior ao das demais pastas, tanto sob compressão, quanto sob tração.
- A hibridização das pastas utilizando o maior teor de XSBR e o maior teor da wollastonita nacional, promoveu uma redução do módulo de elasticidade, o aumento da capacidade de deformação sob tração da pasta e a manutenção da resistência mecânica tanto nos ensaios realizados antes da submissão à 300°C, quanto após a submissão. E pode-se considerar que, mesmo apresentando queda de resistência à compressão, as propriedades mecânicas alcançadas pela pasta híbrida é a mais desejável em uma condição de alta temperatura e deformações impostas, que ocorre em um poço petrolífero submetido a injeções de vapores cíclicos.

II PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos nesta pesquisa, sugere-se como propostas para trabalhos futuros o que se segue:

- Sugere-se um estudo de dosagem, visando-se redução da porosidade das pastas contendo os copolímeros e diminuição da viscosidade plástica das pastas com.
- Realizar mais estudos com o objetivo de se melhor compreender o impacto provocado no comportamento reológico promovido pela combinação do copolímero XSBR e da wollastonita no mesmo sistema cimentício híbrido.
- Estudos para se melhor compreender o efeito da alta temperatura nas propriedades químicas e na microestrutura das pastas cimentícias estudadas.
- Verificar o efeito da temperatura a tempos posteriores a 24 horas nas propriedades físico-químicas e mecânica das pastas.
- Verificar as propriedades mecânicas em ensaios realizados a quente (*hot stage*).

12 BIBLIOGRAFIA

- [1] GARNIER, Andre, SAINT-MARC, Jérémie, BOIS, Axel-Pierre and KERMANAC'H, Yvan. "An Innovative Methodology for Designing Cement-Sheath Integrity Exposed to Steam Stimulation". *SPE Drilling & Completion* [online]. 2010. v. 3, n. March, pp. 58–69. DOI 10.2118/117709-PA. Available from: <http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?id=SPE-117709-PA10.2118/117709-PA>
- [2] SHRYOCK, S H, CARTER, Greg and AIME, Members. "Cementing Steam Injection Wells in California". .
- [3] EILERS, I. H. and ROOT, R. L. "Long-Term Effects of High Temperature on Strength Retrogression of Cements". In : *46th Annual California Regional Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME*. California, USA : American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., 1976. p. 13.
- [4] GOODWIN, K.J. and CROOK, R.J. "Cement Sheath Stress Failure". *SPE Drilling Engineering* [online]. 1 December 1992. v. 7, n. 4, pp. 291–296. DOI 10.2118/20453-PA. Available from: <http://www.onepetro.org/doi/10.2118/20453-PA10.2118/20453-PA>
- [5] DEAN, G and TORRES, R. "Novel cement system for improved zonal isolation in steam injection wells". *SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium* [online]. 2002. Available from: <http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?id=00078995>
- [6] SMITH, D K. *Cementing*. 2nd. New York city : H.L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers, 1990. Monograph (Society of Petroleum Engineers (U.S.)): Henry L. Doherty series). ISBN 1-55568-006.
- [7] NELSON, Erik B. and GUILLOT, Dominique. *Well Cementing*. 2nd. Sugar Land, Texas, Texas : Cambridge University Press, 2006. ISBN 978-097885300-6.
- [8] MORAIS, José Mauro De. *Petróleo em Águas Profundas - Uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção offshore* [online]. Brasília, Brasil : ipea, 2013. ISBN 9788578111595. Available from: <http://repositorio.ipea.gov.br/handle/11058/1147>

- [9] THOMAS, José Eduardo. *Fundamentos de Engenharia de Petroleo*. 2001. ISBN 85-7193-04605. f977
- [10] PEDERSEN, Rikke (Hydro), SCHEIE, A (Hydro), JOHNSON, Carl Robert (Schlumberger), HOYOS, Juan Carlos (Schlumberger), THEROND, Emmanuel (Schlumberger) and KHATRI, Deepak Kumar (Schlumberger). "Cementing of an Offshore Disposal Well Using a Novel Sealant That Withstands Pressure and Temperature Cycles". In : *IADC/SPE Drilling Conference* [online]. Miami, Florida, USA : Society of Petroleum Engineers, 4 April 2006. p. 13. ISBN 978-1-55563-238-0. Available from: <http://www.onepetro.org/doi/10.2118/98891-MS>
- [11] BYBEE, Karen. "Effects of Long-Term Exposure to Ultrahigh Temperature on the Mechanical Parameters of Cement". *Journal of Petroleum Technology* [online]. 1 February 2007. v. 59, n. 2, pp. 68–71. DOI 10.2118/0207-0068-JPT. Available from: <http://www.onepetro.org/doi/10.2118/0207-0068-JPT>
- [12] LEE, Hyuk, VIMONSATIT, Vanissorn, CHINDAPRASIRT, Prinya and BOONSERM, Kornkanok. "Preliminary Study of Lime-Pozzolan Based Cement after Exposed to High Temperatures". *Int'l Journal of Advances in Agricultural & Environmental Engg. (IJAAEE)*. 2014. v. 1, n. 1, pp. 6–12.
- [13] DEMIREL, Bahar and KELEŞTEMUR, Oğuzhan. "Effect of elevated temperature on the mechanical properties of concrete produced with finely ground pumice and silica fume". *Fire Safety Journal* [online]. November 2010. v. 45, n. 6–8, pp. 385–391. DOI 10.1016/j.firesaf.2010.08.002. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037971121000069X>10.1016/j.firesaf.2010.08.002
- [14] TAYLOR, Harold F W. *Cement Chemistry*. 2nd. London, UK : Thomas Telford, 1997. ISBN 0 7277 2592 0.
- [15] MULLER, A.C.A., SCRIVENER, K.L., SKIBSTED, J., GAJEWICZ, A.M. and MCDONALD, P.J. "Influence of silica fume on the microstructure of cement pastes: New insights from 1H NMR relaxometry". *Cement and Concrete Research* [online]. August 2015. v. 74, pp. 116–125. DOI 10.1016/j.cemconres.2015.04.005. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884615001118>10.1016/j.cemconres.2015.04.005

- [16] SHAW, S., CLARK, S.M and HENDERSON, C.M.B. "Hydrothermal formation of the calcium silicate hydrates, tobermorite ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and xonotlite ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$): an in situ synchrotron study". *Chemical Geology* [online]. June 2000. v. 167, n. 1–2, pp. 129–140. DOI 10.1016/S0009-2541(99)00205-3. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009254199002053> 10.1016/S0009-2541(99)00205-3
- [17] HEWLETT, Peter C. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4. Elsevier Science & Technology Books, 2004. ISBN 0750662565.
- [18] HONG, S.-Y. and GLASSER, F.P. "Phase relations in the CaO–SiO₂–H₂O system to 200 °C at saturated steam pressure". *Cement and Concrete Research* [online]. September 2004. v. 34, n. 9, pp. 1529–1534. DOI 10.1016/j.cemconres.2003.08.009. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884603002874> 10.1016/j.cemconres.2003.08.009
- [19] OHAMA, Yoshihiko. "Polymer-based admixtures". *Cement and Concrete Composites*. 1998. v. 20, n. 2–3, pp. 189–212. DOI 10.1016/S0958-9465(97)00065-6. 10.1016/S0958-9465(97)00065-6
- [20] ULLAH, Musarrat, AFRIDI, Khan, CHAUDHARY, Zia Ullah, OHAMA, Yoshihiko, DEMURA, Katsunori and IQBAL, Muhammad Zafar. "Strength and Elastic Properties of Powdered and Aqueous Polymer-Modified Mortars". *Cement and Concrete Research*. 1994. v. 24, n. 7, pp. 1199–1213.
- [21] VITORINO, Fabrício de Campos. *Caracterização Experimental de Pastas Cimentícias Contendo Polímero SBR em Pó e Microfibras de Volastonita*. Rio de Janeiro, Brasil : Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.
- [22] DUTRA, Rita C. L., DINIZ, Milton F., RIBEIRO, Ana P., LOURENÇO, Vera L., CASSU, Silvana N. and AZEVEDO, Margarete F. P. "Determinação do teor de NR/SBR em misturas: associação de dados DTG e FT-IR". *Polímeros* [online]. 2004. v. 14, n. 5, pp. 334–338. DOI 10.1590/S0104-14282004000500011. Available from: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282004000500011&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt 10.1590/S0104-14282004000500011
- [23] ALIMARDANI, M. and ABBASSI-SOURKI, F. "New and emerging applications of carboxylated styrene butadiene rubber latex in polymer composites and blends: review

- from structure to future prospective". *Journal of Composite Materials* [online]. 1 May 2015. v. 49, n. 10, pp. 1267–1282. DOI 10.1177/0021998314533363. Available from: <http://jcm.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/0021998314533363> 10.1177/0021998314533363
- [24] RAMACHANDRAN, V.S., PAROLI, Ralph M, BEAUDOIN, James J and DELGADO, Ana H. *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*. Ottawa, Ontario, Canada : Elsevier, 2002. ISBN 0-8155-1487-5.
- [25] LOTHENBACH, Barbara, SCRIVENER, Karen and HOOTON, R. D. "Supplementary cementitious materials". *Cement and Concrete Research* [online]. 2011. v. 41, n. 12, pp. 1244–1256. DOI 10.1016/j.cemconres.2010.12.001. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001> 10.1016/j.cemconres.2010.12.001
- [26] WANG, Ru, LI, Xin Gui and WANG, Pei Ming. "Influence of polymer on cement hydration in SBR-modified cement pastes". *Cement and Concrete Research*. 2006. v. 36, n. 9, pp. 1744–1751. DOI 10.1016/j.cemconres.2006.05.020. 10.1016/j.cemconres.2006.05.020
- [27] SLEGGERS, Paul A. and ROUXHET, Paul G. "Carbonation of the hydration products of tricalcium silicate". *Cement and Concrete Research*. 1976. v. 6, n. 3, pp. 381–388. DOI 10.1016/0008-8846(76)90101-0. 10.1016/0008-8846(76)90101-0
- [28] MOSTAFA, N. Y. and BROWN, P. W. "Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry". *Thermochimica Acta*. 2005. v. 435, n. 2, pp. 162–167. DOI 10.1016/j.tca.2005.05.014. 10.1016/j.tca.2005.05.014
- [29] WANG, Ru and WANG, Pei Ming. "Formation of hydrates of calcium aluminates in cement pastes with different dosages of SBR powder". *Construction and Building Materials* [online]. 2011. v. 25, n. 2, pp. 736–741. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2010.07.013. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.07.013> 10.1016/j.conbuildmat.2010.07.013
- [30] AFRIDI, M. U. K., OHAMA, Yoshihiko, IQBAL, M. Zafar and DEMURA, K. "Behaviour of Ca(OH)₂ in polymer modified mortars". . 1989. v. 11, n. 4, pp. 235–244.
- [31] STEPHEN, Ranimol, SIDDIQUE, A. M., SINGH, Fouran, KAILAS, Lekshmi, JOSE, Seno, JOSEPH, Kuruvilla and THOMAS, Sabu. "Thermal degradation and ageing

- behavior of microcomposites of natural rubber, carboxylated styrene butadiene rubber latices, and their blends". *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 15 July 2007. v. 105, n. 2, pp. 341–351. DOI 10.1002/app.26042. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.26042>
- [32] OHAMA, Yoshihiko. *Handbook of polymer-modified concrete and mortars. Properties and process technology*. 1st. New Jersey : Noyes Publications, 1995. ISBN 978-0-8155-1358-2.
- [33] VISAKH, P. M., MONTI, M., PUGLIA, D., RALLINI, M., SANTULLI, C., SARASINI, F., THOMAS, S. and KENNY, J. M. "Mechanical and thermal properties of crab chitin reinforced carboxylated SBR composites". *Express Polymer Letters*. 2012. v. 6, n. 5, pp. 396–409. DOI 10.3144/expresspolymlett.2012.42. 10.3144/expresspolymlett.2012.42
- [34] BALTHAR, Vivian Karla Castelo Branco Louback Machado. *Caracterização Físico-Química e Mecânica de Pastas de Cimento Leves e Fibrosas para Poços de Petróleo*. Rio de Janeiro, Brasil : Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- [35] D’HYPPOLITO FILHO, Julio Cezar. *Avaliação de Desempenho Mecânico Sob Altas Temperaturas de Pastas Cimentícias Reforçadas com Microfibras de Wollastonita para Cimentação de Poços Petrolíferos* [online]. Rio de Janeiro, Brazil : Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014. Available from: <http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10012576.pdf>
- [36] VITORINO, Fabrício de Campos and TOLEDO FILHO, Romildo Dias. "Polymer Powder Modified-Cement Pastes and Wollastonite Fibers". In : *International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering OMAE* [online]. Rio de Janeiro : ASME, 2012. p. 1–5. Available from: <http://www.asmeconferences.org/omae2012/>
- [37] CORREIA, Rosana de Freitas. *Avaliação Mecânica e Estrutural de Pastas Cimentícias para Poços de Petróleo Submetido à Injeção de Vapor*. Rio de Janeiro, Brasil : Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.
- [38] SUMAN, George O. and ELLIS, Richard C. *World Oil’s Cementing Handbook including casing handling procedures*. 13. Houston, Texas, USA : Gulf Publishing Company, 1977.
- [39] CLEMENT, Clark. "A Scientific Approach to the Use of Thixotropic Cement". *Journal*

- of Petroleum Technology* [online]. 1 March 1979. v. 31, n. 3, pp. 344–346. DOI 10.2118/6011-PA. Available from: <http://www.onepetro.org/doi/10.2118/6011-PA10.2118/6011-PA>
- [40] PERSHIKOVA, Elena M, CHOUGNET, Alice, LOISEAU, Anthony, KHATER, Walid and GARNIER, Andre. "Evaluation of Specialized Cement System for Long-Term Steam Injection Well Integrity". In : *Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference* [online]. Society of Petroleum Engineers, 4 April 2010. p. 1–12. ISBN 9781617820427. Available from: <http://www.onepetro.org/doi/10.2118/137710-MS10.2118/137710-MS>
- [41] RIVEROS, Gina Vega, CONSULTANT, Reservoir and BARRIOS, Hugo. "SPE 150283 Steam Injection Experiences in Heavy and Extra-Heavy Oil Fields , Venezuela". . 2011. No. December, p. 12–14.
- [42] DEBRUIJN, Gunnar Gerard, GARNIER, Andre, BRIGNOLI, Ronan, BEXTE, David Clarke and REINHEIMER, Don. "Flexible Cement Improves Wellbore Integrity in SAGD Wells". In : *SPE/IADC Drilling Conference and Exhibition* [online]. Society of Petroleum Engineers, 4 April 2009. p. 1269–1286. ISBN 9781555632137. Available from: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-70449623972&partnerID=tZOtx3y110.2118/119960-MS>
- [43] GOMES, C. E. M.; FERREIRA, O. P. "Influência das adições do copolímero VA/VEOVA e fibras sintéticas nas propriedades das pastas de cimento portland". *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 2006. v. 7, n. 3, pp. 162–173.
- [44] VITORINO, Fabrício de Campos and TOLEDO, Romildo Dias Filho. "Rheological and Compressive Stress- Strain Behaviour under Confined and Unconfined Loads of Oilwell Cement Pastes Reinforced with Wollastonite Microfibres". *Canadian Energy Technology & Innovation*. 2014. v. 2, n. 1, pp. 1–7.
- [45] BOURGOYNE, Adam T., MILLHEIM, Keith K., CHENEVERT, Martin E. and YOUNG JR., F. S. *Applied Drilling Engineering*. 1. Richardson, TX, USA : Society of Petroleum Engineers, 1986. ISBN 1-55563-001-4.
- [46] RAVI, Krishna, BIEZEN, E. N. EN, LIGHTFORD, SC C., HIBBERT, A. and GREAVES, C. "Deepwater cementing challenges". *SPE annual technical ...* [online]. 1999. P. 263–273. Available from: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=6191699>

- [47] SUMAN, George O., ELLIS, Richard C., PARKER, Pat, CLEMENT, Clark, GOINS, W. C., COOK, Clyde, CARTER, L. G. and CALLEHAN, rudy B. *Cementing Program*. Aberdeen, Scotland : Weatherford International Inc., 1986.
- [48] SHAHRIAR, Anjuman. *Investigation on Rheology of Oil Well Cement Slurries* [online]. Ontario, Canada : University of Western Ontario, 2011. Available from: <http://ir.lib.uwo.ca/etd>
- [49] BARLUENGA, G. and HERNÁNDEZ-OLIVARES, F. "SBR latex modified mortar rheology and mechanical behaviour". *Cement and Concrete Research* [online]. March 2004. v. 34, n. 3, pp. 527–535. DOI 10.1016/j.cemconres.2003.09.006. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888460300324710.1016/j.cemconres.2003.09.006>
- [50] UKRAINCYK, Neven and ROGINA, Anamarija. "Styrene–butadiene latex modified calcium aluminate cement mortar". *Cement and Concrete Composites* [online]. 2013. v. 41, n. August 2015, pp. 16–23. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2013.04.012. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095894651300077210.1016/j.cemconcomp.2013.04.012>
- [51] ALLAN, M.L. "Rheology of latex-modified grouts". *Cement and Concrete Research* [online]. December 1997. v. 27, n. 12, pp. 1875–1884. DOI 10.1016/S0008-8846(97)00205-6. Available from: [http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888469700205610.1016/S0008-8846\(97\)00205-6](http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888469700205610.1016/S0008-8846(97)00205-6)
- [52] RAY, I., GUPTA, a.P. and BISWAS, M. "Physicochemical studies on single and combined effects of latex and superplasticiser on portland cement mortar". *Cement and Concrete Composites* [online]. 1996. v. 18, n. 5, pp. 343–355. DOI 10.1016/0958-9465(96)00025-X. Available from: [http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/095894659600025X10.1016/0958-9465\(96\)00025-X](http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/095894659600025X10.1016/0958-9465(96)00025-X)
- [53] SCHULZE, Joachim. "Influence of water-cement ratio and cement content on the properties of polymer-modified mortars". *Cement and Concrete Research*. 1999. v. 29, n. 6, pp. 909–915. DOI 10.1016/S0008-8846(99)00060-5. 10.1016/S0008-8846(99)00060-5

- [54] ROSSIGNOLO, João a and AGNESINI, Marcos V.C. "Mechanical properties of polymer-modified lightweight aggregate concrete". *Cement and Concrete Research*. 2002. v. 32, n. 3, pp. 329–334. DOI 10.1016/S0008-8846(01)00678-0. 10.1016/S0008-8846(01)00678-0
- [55] WANG, Ru, WANG, Pei-Ming and LI, Xin-Gui. "Physical and mechanical properties of styrene–butadiene rubber emulsion modified cement mortars". *Cement and Concrete Research* [online]. May 2005. v. 35, n. 5, pp. 900–906. DOI 10.1016/j.cemconres.2004.07.012. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888460400313810.1016/j.cemconres.2004.07.012>
- [56] NAAMAN, Antoine E. "Engineered Steel Fibers with Optimal Properties for Reinforcement of Cement Composites". *Journal of Advanced Concrete Technology*. 2003. v. 1, n. 3, pp. 241–252. DOI 10.3151/jact.1.241. 10.3151/jact.1.241
- [57] LOW, Norman M P and BEAUDOIN, JJ. "Mechanical Properties of High Performance Cement Binders Reinforced With Wollastonite Micro-Fibres". *Cement and Concrete Research*. 1992. v. 22, pp. 981–989.
- [58] GU, P., X U, Z., X I E, P., B E A U D O I N, J . J . and L O W, N . M . P . "Impedance studies of wollastonite micro-fibre-reinforced cement paste systems". *Advances in Cement Research*. v. 18, n. 5, pp. 87–92.
- [59] LOW, Norman M P and BEAUDOIN, J. J. "Stability of portland cement-based binders reinforced with natural wollastonite micro-fibres". *Cement and Concrete Research*. 1994. v. 24, n. 5, pp. 874–884.
- [60] RANSINCHUNG R. N., G. D. and KUMAR, Brind. "Investigations on Pastes and Mortars of Ordinary Portland Cement Admixed with Wollastonite and Microsilica". *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2010. v. 22, n. 4, pp. 305–313. DOI 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000019. 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000019
- [61] HEINOLD, Thomas, DILLENBECK, R and ROGERS, M. "The Effect of Key Cement Additives on the Mechanical Properties of Normal Density Oil and Gas Well Cement Systems". *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition* [online]. 2002. DOI 10.2523/77867-MS. Available from: <http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?id=0007786710.2523/77867->

- [62] DWECK, J., CHEREM DA CUNHA, A. L., PINTO, Carolina Afonso, PEREIRA GONÇALVES, J. and BÜCHLER, P. M. "Thermogravimetry on calcined mass basis - Hydrated cement phases and pozzolanic activity quantitative analysis". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2009. v. 97, n. 1, pp. 85–89. DOI 10.1007/s10973-008-9761-0. 10.1007/s10973-008-9761-0
- [63] AL-HADITHI, Abdulkader I Abdulwahab and AL-NU, Bayan S. "Improving the mechanical properties and resistance to high temperature of concrete by adding styrene butadiene rubber (SBR) polymer". In : *5th Jordanian International Civil Engineering Conference /(JICEC'5)*. Jordan, 2012. p. 12.
- [64] AL-HADITHI, Ismail Abdulwahab Al. *Flexural , Impact and Thermal Properties of Abdulkader*. Ramadi, Iraque : University of Anbar, 2005.
- [65] BARGHIGIANI, Thayane Martins. *Caracterização Experimental de Pastas Cimentícias de Alto Desempenho Reforçadas com Fibras de Polipropileno e PVA* [online]. Rio de Janeiro, RJ, Brazil : Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 2013. Available from: <http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10007984.pdf>
- [66] SILVOSO, Marcos M. *Manual de utilização do programa MEC-COPPE 1.0 - simulador de compactidade de misturas granulares secas através do Método de Empacotamento Compressível (MEC)*. Rio de Janeiro, 2008.
- [67] MIRANDA, C. R. *Pastas de cimento de alta compactidade para poços de petróleo- Processo de formulação, propriedades reológicas, resistência mecânica e química* [online]. Instituto Militar de Engenharia, 2008. Available from: https://scholar.google.com.br/scholar?q=PASTAS+DE+CIMENTO+DE+ALTA+COMPACTIDADE+PARA+POÇOS+DE+PETRÓLEO+-+PROCESSO+DE+FORMULAÇÃO%2C+PROPRIEDADES+REOLÓGICAS%2C+RESISTÊNCIA+MECÂNICA+E+QUÍMICA&btnG=&hl=pt-BR&as_sdt=0%2C5#0
- [68] CAMPOS, Gilson and VELLASCO, Rosane Claudio. *Procedimentos e Métodos de Laboratório destinado à Cimentação de Poços Petrolíferos (PROCELAB)*. Rio de Janeiro, 2005.
- [69] VORKINN, P. B. and SANDERS, G. S. "Cement slurry qualification, field mixing, and quality assurance procedures for coiled-tubing squeeze operations in Prudhoe bay,

- Alaska". *1993 Western Regional Meeting* [online]. 1993. P. 595–602. Available from: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0027148214&partnerID=tZOtx3y1>
- [70] TREGGER, Nathan, FERRARA, Liberato and SHAH, Surendra P. "Identifying Viscosity of Cement Paste from Mini-Slump-Flow Test". *ACI Materials Journal* [online]. 2008. v. 105, n. 6, pp. 558–566. DOI 10.14359/20197. Available from: <http://www.concrete.org/Publications/ACIMaterialsJournal/ACIJJournalSearch.aspx?m=details&ID=2019710.14359/20197>
- [71] ROUSSEL, N., STEFANI, C. and LEROY, R. "From mini-cone test to Abrams cone test: measurement of cement-based materials yield stress using slump tests". *Cement and Concrete Research* [online]. May 2005. v. 35, n. 5, pp. 817–822. DOI 10.1016/j.cemconres.2004.07.032. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888460400333310.1016/j.cemconres.2004.07.032>
- [72] FERRARA, Liberato, CREMONESI, Massimiliano, TREGGER, Nathan, FRANGI, Attilio and SHAH, Surendra P. "On the identification of rheological properties of cement suspensions: Rheometry, Computational Fluid Dynamics modeling and field test measurements". *Cement and Concrete Research* [online]. August 2012. v. 42, n. 8, pp. 1134–1146. DOI 10.1016/j.cemconres.2012.05.007. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888461200124X10.1016/j.cemconres.2012.05.007>
- [73] FERRARIS, Chiara F. and DE LARRARD, François. *Testing and Modelling of Fresh Concrete Rheology - NISTIR 6094*. Gaithersburg, Maryland, 1998.
- [74] P. FERRON, Raissa, GREGORI, Amedeo, SUN, Zhihui and P. SHAH, Surendra. "Rheological Method to Evaluate Structural Buildup in Self-Consolidating Concrete Cement Pastes". *ACI Materials Journal* [online]. 2007. v. 104, n. 3, pp. 242–250. Available from: http://www.bonesupport.local/reference_manager/Carticles/CBS/CBS00087-00117/CBS00104.tif
- [75] SCHRAMM, Gebhard. *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*. 2nd. Karlsruhe, Germany : Thermo Haake, 2000. ISBN 0.0.010.2-2004.
- [76] LLC, Waters. *Admix Ampoule Accessory for use in the TAM Air Calorimeter*. New

- Castle, DE, DE, 2011.
- [77] BENTZ, D. P., WALLER, V. and DE LARRARD, F. "Prediction of Adiabatic Temperature Rise in Conventional and High-Performance Concretes Using A 3-D Microstructural Model". *Cement and Concrete Research*. 1998. v. 28, n. 2, pp. 285–297.
- [78] RICHET, Pascal, ROBIE, Richard A. and HEMINGWAY, Bruce S. "Thermodynamic properties of wollastonite, pseudowollastonite and CaSiO₃ glass and liquid". *European Journal of Mineralogy* [online]. 1991. v. 3, n. 3, pp. 475–484. DOI 10.1127/ejm/3/3/0475. Available from: http://www.schweizerbart.de/papers/ejm/detail/3/82656/Thermodynamic_properties_of_wollastonite_pseudowol?af=crossref10.1127/ejm/3/3/0475
- [79] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos*. 1994. Brasil. NBR 5739.
- [80] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS ABNT. *Argamassa e concreto - Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos-de-prova cilíndricos*. 1994. Brasil. NBR 7222.
- [81] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica*. 2005. Brasil. NBR 9778.
- [82] CABRERA, J. G. and LYNSDALE, C. J. "A new gas permeameter for measuring the permeability of mortar and concrete". *Magazine of Concrete Research* [online]. September 1988. v. 40, n. 144, pp. 177–182. DOI 10.1680/mac.1988.40.144.177. Available from: <http://www.icevirtuallibrary.com/doi/10.1680/mac.1988.40.144.177>
- [83] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Cimento Portland destinado a cimentação de poços petrolíferos - Requisitos e métodos de ensaio*. 2006. Brasil. NRB 9831.
- [84] VERESHCHAGIN, V. I., SMIRENSKAYA, V. N., ANTIPINA, S. A., KOSTYREV, Yu P. and KALUGIN, V. G. "Thermosilicate materials based on lime-silica binder and native wollastonite". *Refractories and Industrial Ceramics*. 2005. v. 46, n. 1, pp. 58–62. DOI 10.1007/s11148-005-0050-1. 10.1007/s11148-005-0050-1

- [85] NITA, Clovis. *Utilização de pozolanas em compósitos de cimento reforçados com fibras de celulose e PVA*. Universidade de São Paulo, 2006.
- [86] SARKAR, Mousumi De, MUKUNDA, P G, DE, Prajna P and BHOWMICK, Anil K. "Degradation of Hydrogenated Styrene – Butadiene Rubber At". .
- [87] WILLIS, James N. and LIU, Xiaojun. *A Study of Styrene Butadiene Rubber Using GPC-FTIR*. 5 Mount Royal Avenue Marlborough, MA, 1994.
- [88] MILENKOVI, Dragan and RAŠKOVI, Ljiljana. "the Assessment of Thermal Stability of Elastomeric Blends of Nr and Sbr Latex By Using the Ir Spectroscopy". . 2000. v. 1, n. 5, pp. 81–86.
- [89] BAETA, D. A., ZATTERA, J. A., OLIVEIRA, M. G. and OLIVEIRA, P. J. "The use of styrene-butadiene rubber waste as a potential filler in nitrile rubber: Order of addition and size of waste particles". *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2009. v. 26, n. 1, pp. 23–31. DOI 10.1590/S0104-66322009000100003. 10.1590/S0104-66322009000100003
- [90] OLIVEIRA, Filipe Silva. *Desenvolvimento de Pastas de Cimento Flexíveis para Poços de Petróleo Submetidos à Injeção de Vapor Utilizando Látex do Tipo SBR*. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.
- [91] ALIMARDANI, Mohammad, ABBASSI-SOURKI, Foroud and BAKHSHANDEH, Gholam Reza. "Preparation and characterization of carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR)/multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) nanocomposites". *Iranian Polymer Journal (English Edition)*. 2012. v. 21, n. 11, pp. 809–820. DOI 10.1007/s13726-012-0087-1. 10.1007/s13726-012-0087-1
- [92] AFRIDI, M. U K, OHAMA, Y., DEMURA, K. and IQBAL, M. Z. "Development of polymer films by the coalescence of polymer particles in powdered and aqueous polymer-modified mortars". *Cement and Concrete Research*. 2003. v. 33, n. 11, pp. 1715–1721. DOI 10.1016/S0008-8846(02)01094-3. 10.1016/S0008-8846(02)01094-3
- [93] STÄHLI, Patrick, CUSTER, Rocco and VAN MIER, Jan G. M. "On flow properties, fibre distribution, fibre orientation and flexural behaviour of FRC". *Materials and Structures* [online]. 22 January 2008. v. 41, n. 1, pp. 189–196. DOI 10.1617/s11527-007-9229-x. Available from: <http://link.springer.com/10.1617/s11527-007-9229-x>

x10.1617/s11527-007-9229-x

- [94] BOULEKBACHE, Bensaid, HAMRAT, Mostefa, CHEMROUK, Mohamed and AMZIANE, Sofiane. "Flowability of fibre-reinforced concrete and its effect on the mechanical properties of the material". *Construction and Building Materials* [online]. September 2010. v. 24, n. 9, pp. 1664–1671. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2010.02.025. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.02.025>
- [95] BULLARD, Jeffrey W., JENNINGS, Hamlin M., LIVINGSTON, Richard A., NONAT, Andre, SCHERER, George W., SCHWEITZER, Jeffrey S., SCRIVENER, Karen L. and THOMAS, Jeffrey J. "Mechanisms of cement hydration". *Cement and Concrete Research* [online]. 2011. v. 41, n. 12, pp. 1208–1223. DOI 10.1016/j.cemconres.2010.09.011. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011>
- [96] ASTM. *Standard Practice for: Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious-Mixtures Using Isothermal Calorimetry. EE-UU: C 1679 – 14*. 2014.
- [97] DWECK, J, SILVA, P F Ferreira, BÜCHLER, P M and CARTLEDGE, F K. "Study By Thermogravimetry of the Evolution of Ettringite Phase During Type Ii Portland Cement Hydration". . 2002. v. 69, pp. 179–186.
- [98] KNAPEN, E. and VAN GEMERT, D. "Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers". *Cement and Concrete Research* [online]. 2009. v. 39, n. 1, pp. 6–13. DOI 10.1016/j.cemconres.2008.10.003. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.10.003>
- [99] MOSTAFA, A., ABOUEL-KASEM, A., BAYOUMI, M. R. and EL-SEBAIE, M. G. "Insight into the effect of CB loading on tension, compression, hardness and abrasion properties of SBR and NBR filled compounds". *Materials and Design* [online]. 2009. v. 30, n. 5, pp. 1785–1791. DOI 10.1016/j.matdes.2008.07.037. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2008.07.037>
- [100] ABDOLLAHI, Mahdi, RAHMATPOUR, Ali and KHANLI, Homayon Hossein. "Structure and mechanical properties of carboxylated styrene-butadiene rubber (XSBR)/ pristine clay nanocomposites". . 2007. No. 151, p. 1–9.

- [101] BASFAR, A. A., ABDEL-AZIZ, M. M. and AL-HARITHY, F. A. "Mechanical Properties of Styrene-Butadiene Rubber Cured by Ionizing Radiation in the Presence of Sulfur and Polyfunctional Agent". In : *International Nuclear Conference, A New Era in Nuclear Science and Technology - The Challenge of 21st Century*. Kuala Lumpur, Malaysia, p. 35–43.
- [102] BENTUR, ARNON; MINDESS, Sidney. *Fibre Reinforced Cementitious Composites*. Second. USA and Canada, USA and Canada, 2007. ISBN 0–415–25048–X.

ANEXOS

Neste anexo serão apresentados os picos padrões obtidos pelo software X'Pert HighScore plus nas análises dos resultados de difração de raios-X.

I. Picos padrões de difração de raios-X

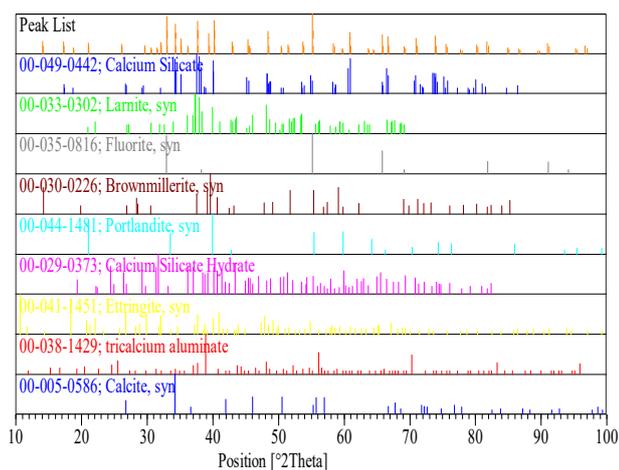


Figura 75 – Picos padrões obtidos das análises de difração de raios-X para o cimento Portland classe G.

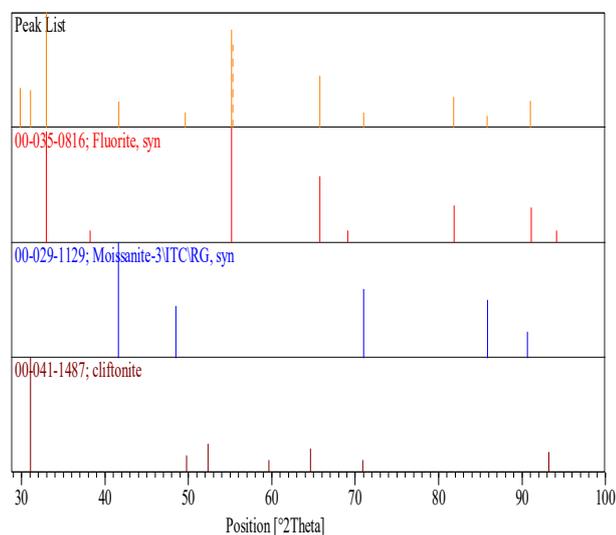


Figura 76 – Picos padrões obtidos das análises de difração de raios-X para a sílica ativa.

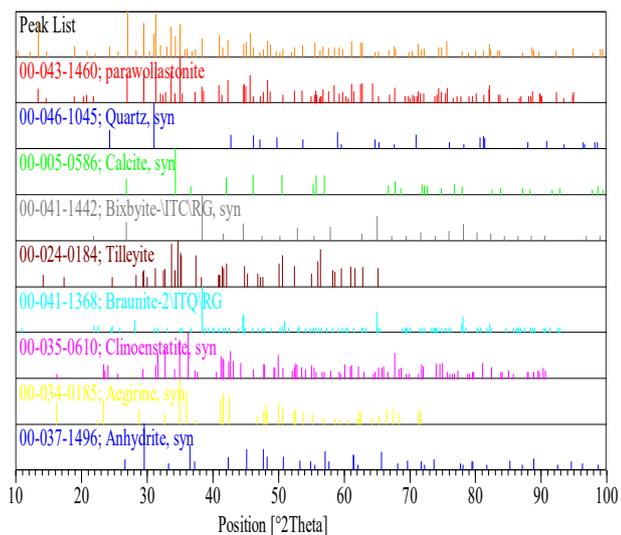


Figura 77 – Picos padrões obtidos das análises de difração de raios-X para a wollastonita *WO*.

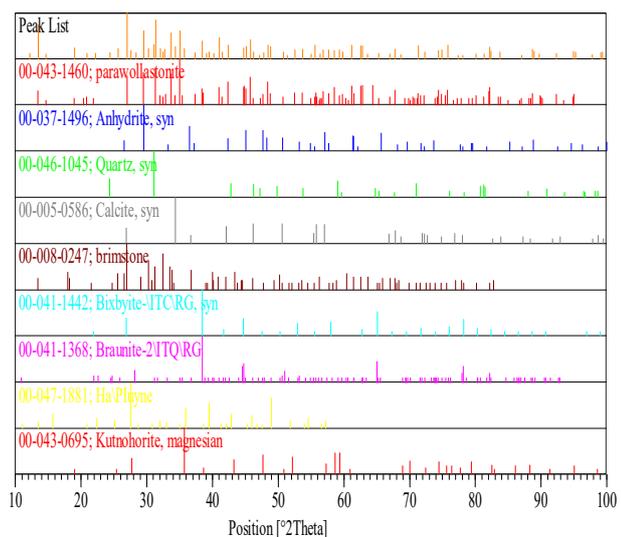


Figura 78 – Picos padrões obtidos das análises de difração de raios-X para a wollastonita *WN*.

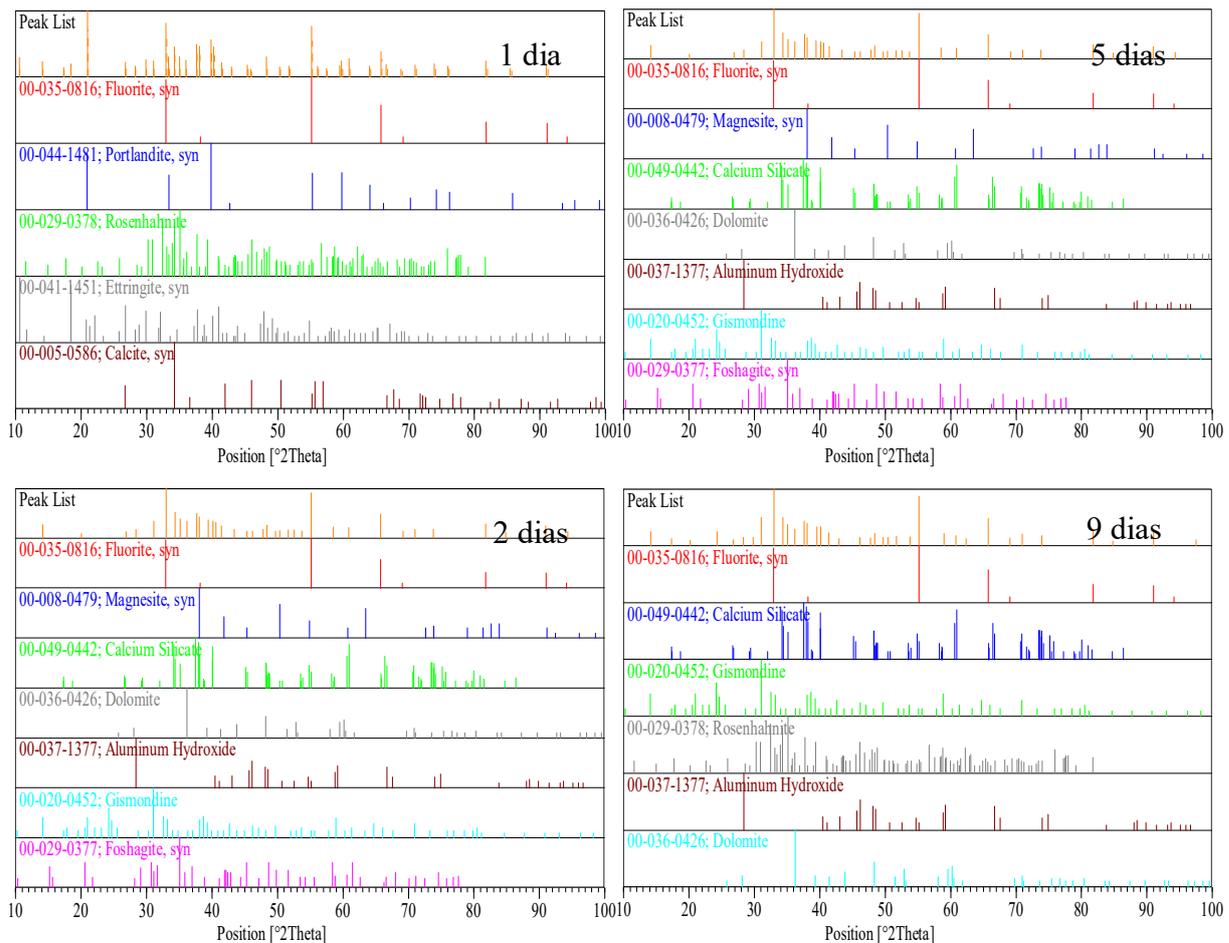


Figura 79 – Picos padrões obtidos das análises de difração de raios-X para a pasta P0 após 1, 2, 5 e 9 dias de cura.

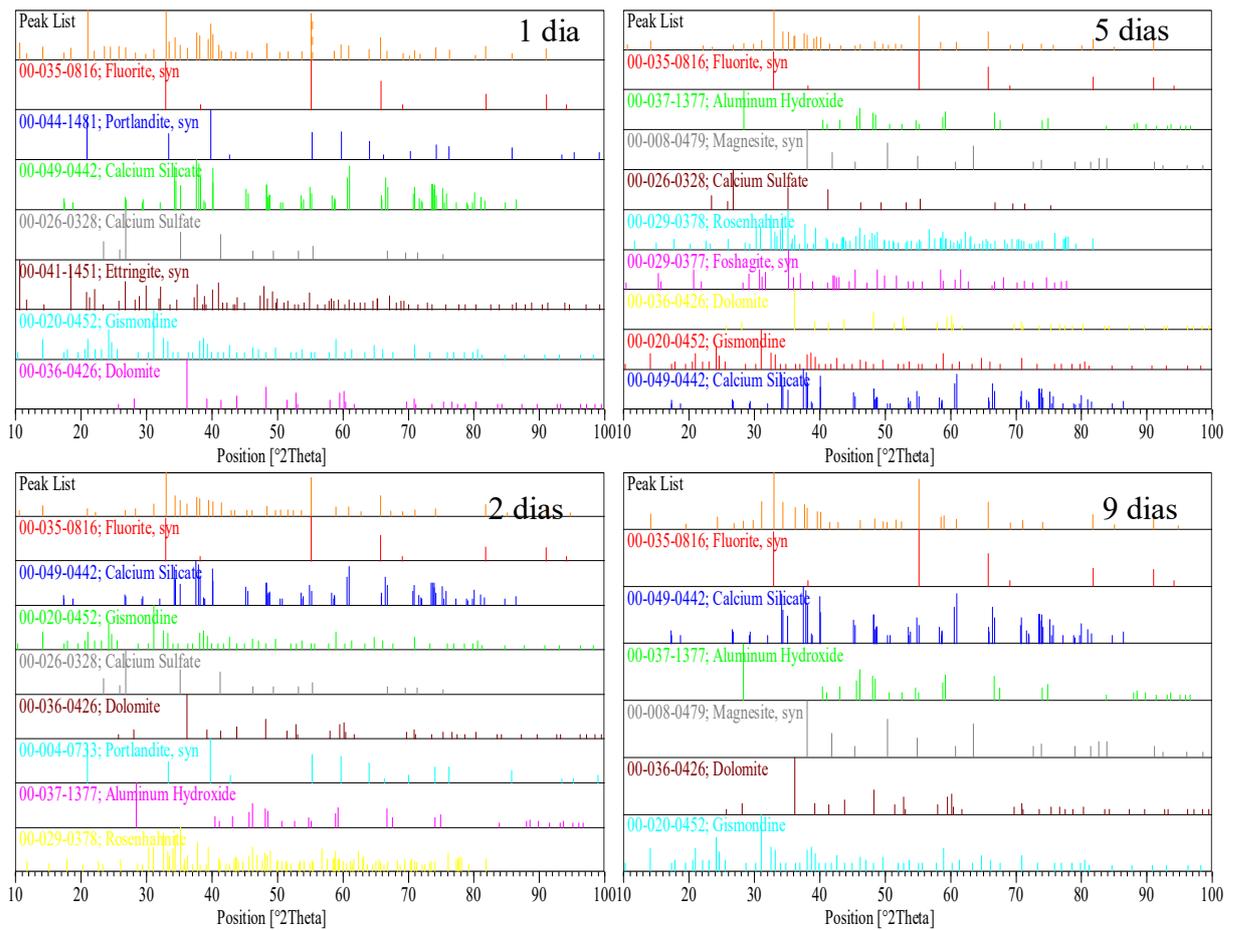


Figura 80 – Picos padrões obtidos das análises de difração de raios-X para a pasta P5.9S após 1, 2, 5 e 9 dias de cura.

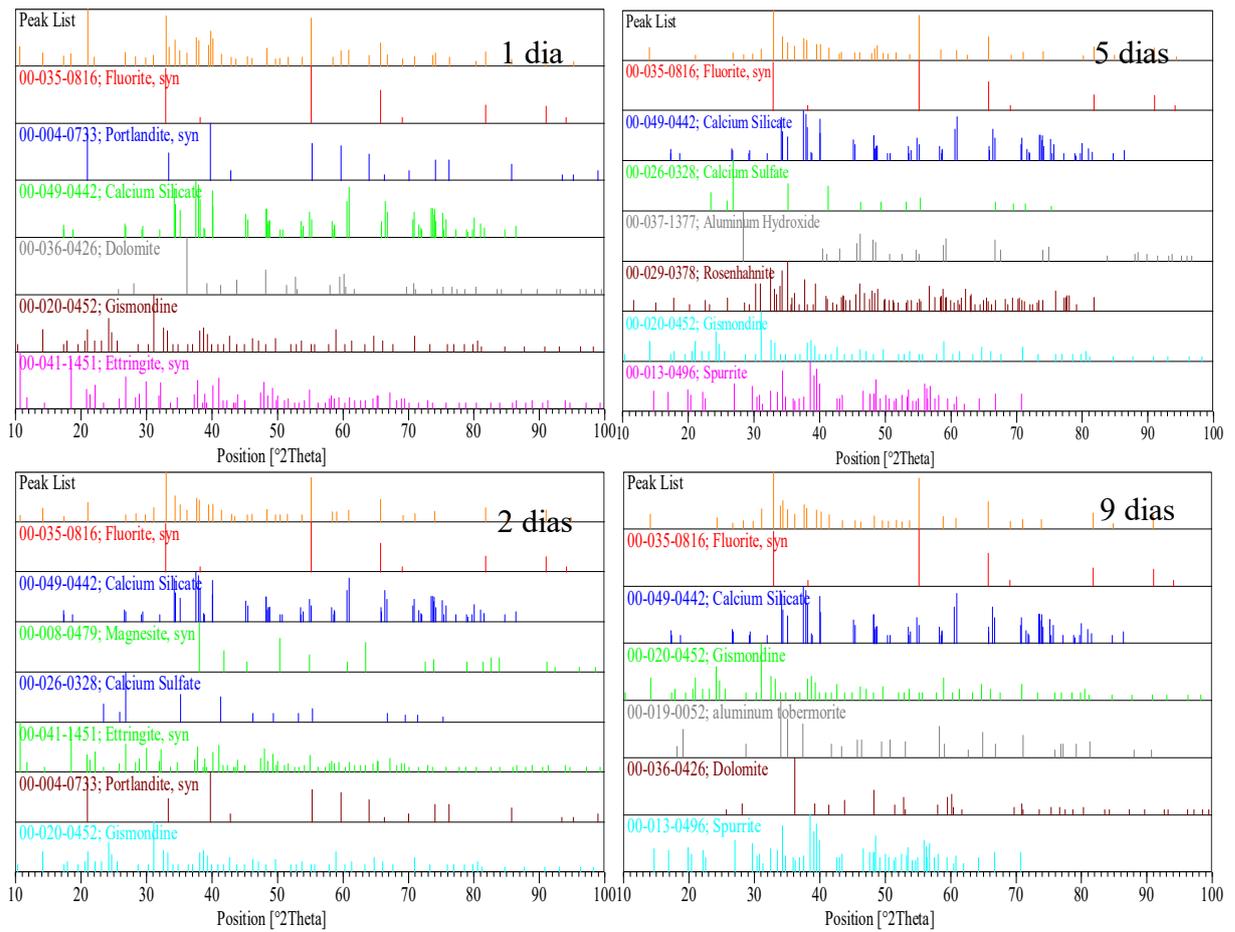


Figura 81 – Picos padrões obtidos das análises de difração de raios-X para a pasta P5.9X após 1, 2, 5 e 9 dias de cura.

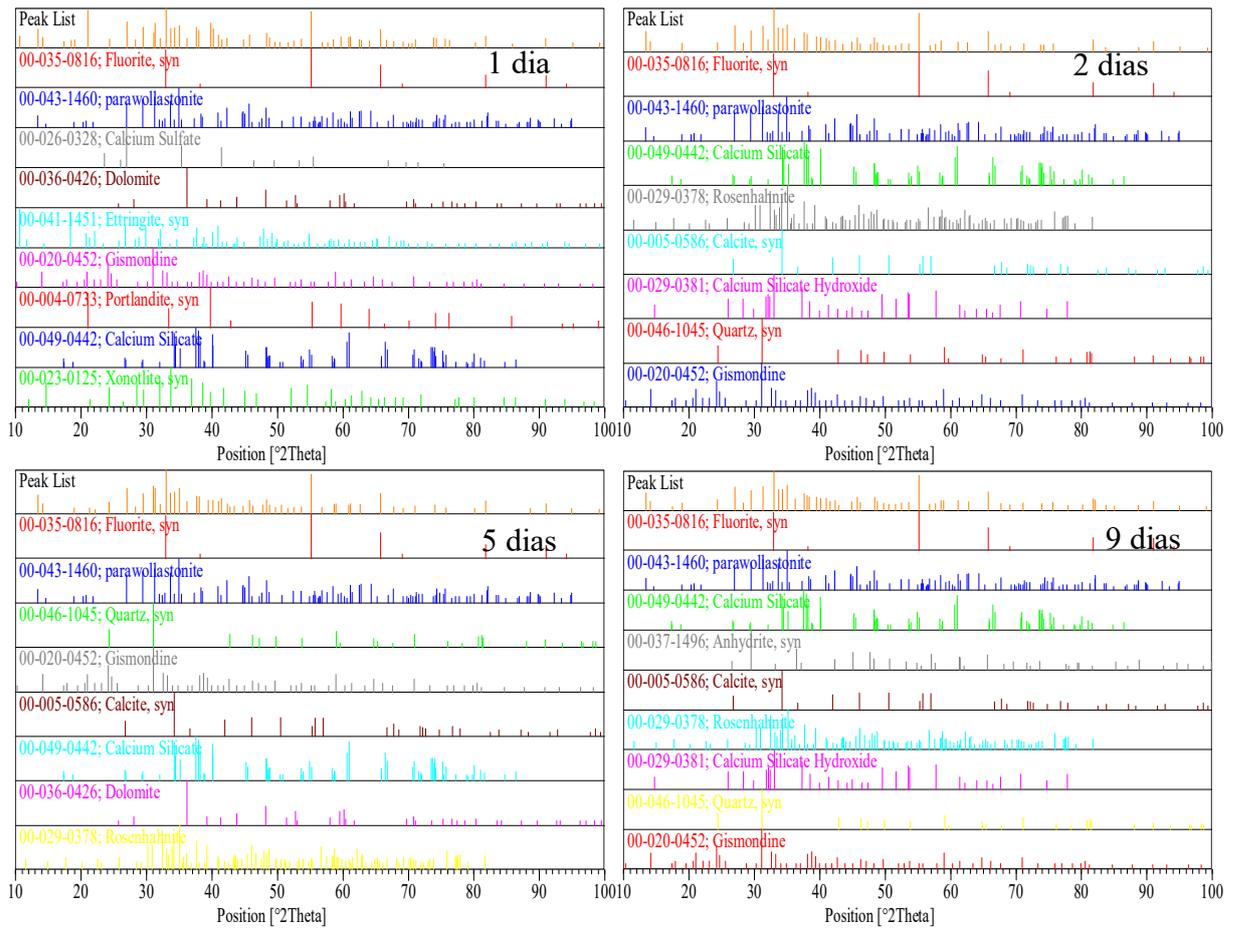


Figura 82 – Picos padrões obtidos das análises de difração de raios-X para a pasta P36.1WO após 1, 2, 5 e 9 dias de cura.

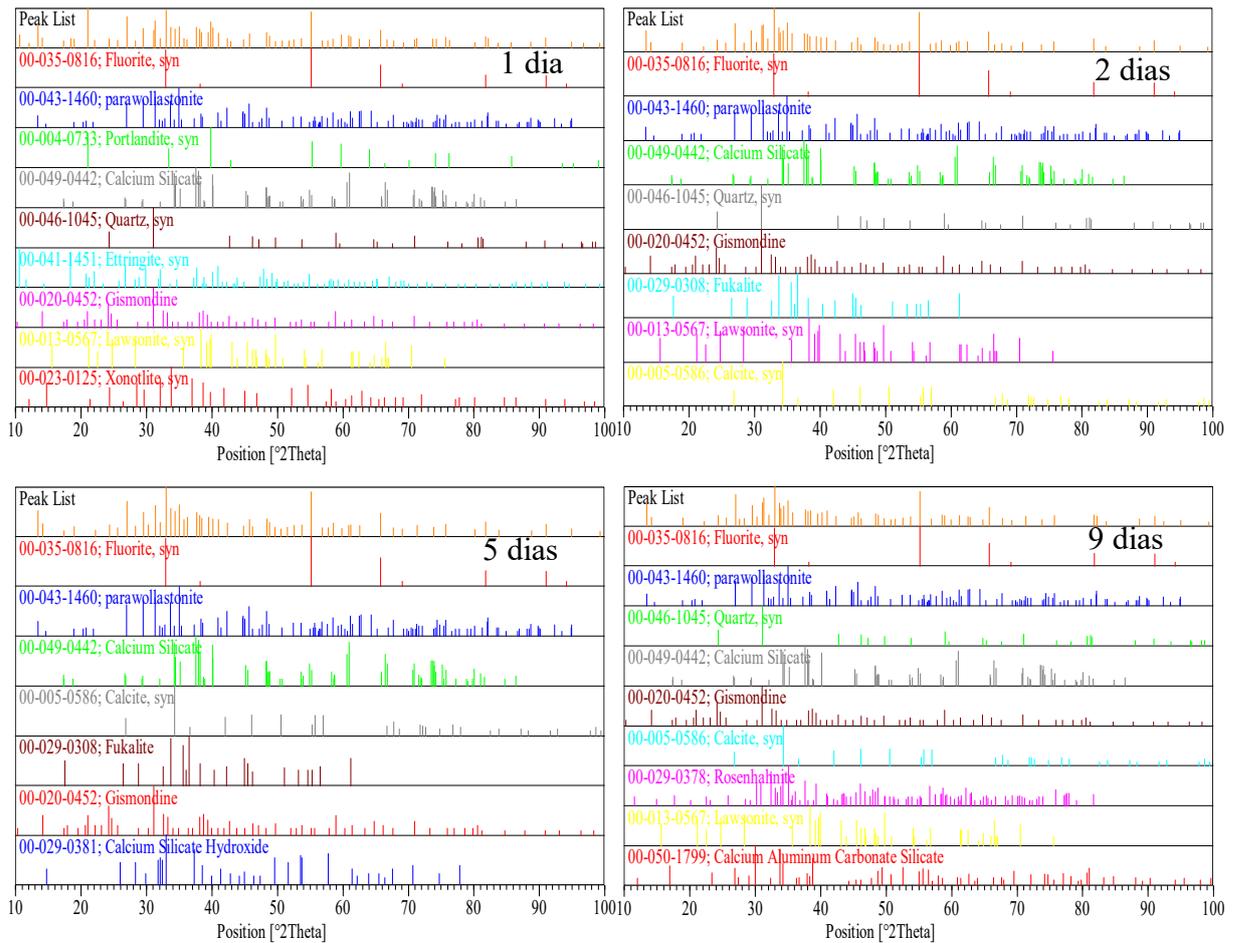


Figura 83 – Picos padrões obtidos das análises de difração de raios-X para a pasta P36.1WN após 1, 2, 5 e 9 dias de cura.