



Elias da Conceição Rodrigues

**Um modelo constitutivo fenomenológico
irreversível para descrição reológica de pastas
de cimento**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes

Rio de Janeiro
Abril de 2018



Elias da Conceição Rodrigues

**Um modelo constitutivo fenomenológico
irreversível para descrição reológica de pastas
de cimento**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes

Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Profa. Mônica Feijó Naccache

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Prof. Flávio de Andrade Silva

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental – PUC-Rio

Prof. Roney Leon Thompson

Departamento de Engenharia Mecânica – UFRJ

Dr. Andre Leibsohn Martins

Petróleo Brasileiro

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 06 de Abril de 2018

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Elias da Conceição Rodrigues

Bacharel em Física pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro; Mestre em Engenharia Civil (Enfâse em Geofísica Computacional) pela COPPE-UFRJ, com experiência em modelagem e migração de ondas acústicas em meios anisotrópicos.

Ficha Catalográfica

da Conceição Rodrigues, Elias

Um modelo constitutivo fenomenológico irreversível para descrição reológica de pastas de cimento / Elias da Conceição Rodrigues; orientador: Paulo Roberto de Souza Mendes. – Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Engenharia Mecânica, 2018.

110 f.: il. color.; 30 cm

1. Tese (doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Mecânica – Teses 2. Pasta de Cimento; 3. Irreversibilidade; 4. Tixotropia; 5. Modelo Constitutivo; 6. Fluidez.

I. de Souza Mendes, Paulo Roberto. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. III. Título.

À memória de meu pai, um Silva brasileiro.

Agradecimentos

Ao meu orientador Paulo Roberto de Souza Mendes pela honra de desenvolver pesquisa em nível internacional ao seu lado, pelo acompanhamento desse trabalho, especialmente pelos valiosos ensinamentos, discussões e a oportunidade de aprimorar meus conhecimentos.

A Flávio H. Marchesini por me inserir no mundo da Reologia e Rafael M. Oliveira pelas muitas discussões físicas e numéricas.

Aos professores do Departamento de Engenharia Mecânica pelos cursos ministrados.

Aos colegas do Greo (Grupo de Reologia) pela troca de experiência, discussões e pelos momentos espirituosos que tornaram esse trabalho menos árduo, em particular a Bruno Fonseca, Behbood Abedi, Eliana Marin, Luiz Sica, Paulo Henrique, Pedro Tobar, Priscilla Vargas, Ricardo Leite, Aline Abdu, Roberta Kamei e William Candela.

À Carina Beline pela ajuda nos trâmites administrativos necessários para conclusão dessa tese.

A Petrobras, CAPES e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais esse trabalho não poderia ter sido desenvolvido.

À minha esposa Gabriela, fundamental nessa etapa da minha vida. Obrigado por me ajudar a ultrapassar os obstáculos que enfrentei, pela compreensão, cumplicidade, carinho e apoio ao longo de todo esse tempo. Te amo.

À minha mãe, pela resiliência que a vida lhe impôs, me permitindo chegar até aqui, obrigado por ser quem é e pelo amor incondicional. Te amo.

Resumo

da Conceição Rodrigues, Elias; de Souza Mendes, Paulo Roberto. **Um modelo constitutivo fenomenológico irreversível para descrição reológica de pastas de cimento.** Rio de Janeiro, 2018. 110p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A performance de protocolos geralmente empregados na caracterização reológica de pastas de cimento é investigada. Para este fim duas pastas de cimento foram utilizadas, Pasta A e Pasta B, com a mesma densidade e razão água-cimento, diferindo quanto aos aditivos empregados. O procedimento API (*American Petroleum Institute*), tal qual, sua modificação é estudada. Curvas de escoamento são determinadas com o auxílio de um reômetro rotacional através de três diferentes métodos (*ramp up/ramp down*, *ramp down* e viscosidade mínima). O procedimento API gerou curvas de escoamento que superestimaram (Pasta A) ou subestimaram (Pasta B) a viscosidade dentro da faixa de cisalhamento estudada. Os desvios tornam-se particularmente maiores em baixas taxas, e para Pasta B, por causa de efeitos tixotrópicos, o regime permanente não é atingido. A modificação do protocolo API investigada resultou em curvas de escoamento similares ao método de viscosidade mínima. Um novo modelo constitutivo fenomenológico irreversível é proposto para descrição reológica de pastas de cimento (voltadas para poços de petróleo) sob escoamento de cisalhamento simples. Para esse objetivo uma série de experimentos foram realizados, como taxa de deformação constante, construção e destruição da microestrutura. O modelo proposto utiliza a própria fluidez, recíproca da viscosidade, para descrever a evolução da estrutura da pasta. O efeito macroscópico do fenômeno de hidratação na reologia é introduzido por meio de uma função exponencial para tensão limite de escoamento. Todos os dez parâmetros necessários no modelo são experimentalmente obtíveis. Os resultados mostraram boa concordância entre os dados experimentais e a modelagem, embora pequenas diferenças tenham sido observadas para taxas de deformação abaixo de $7,1 \text{ s}^{-1}$.

Palavras-chave

Pasta de Cimento; Irreversibilidade; Tixotropia; Modelo Constitutivo; Fluidez.

Abstract

da Conceição Rodrigues, Elias; de Souza Mendes, Paulo Roberto (Advisor). **An irreversible phenomenological constitutive model for rheological description of cement pastes.** Rio de Janeiro, 2018. 110p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The performance of rheological protocols usually employed for the rheological characterization of oil well cement slurries is investigated. To this end two cement slurries were employed, namely Paste A and Paste B. The API procedure is addressed and a modification to it is investigated. Flow curves are determined with the aid of a rotational rheometer using three different methods (ramp up/down, ramp down, and *minimum-viscosity*). The API procedure yielded flow curves that significantly overestimate (Paste A) or underestimate (Paste B) the viscosity throughout the whole range of shear rate. The deviations become particularly dramatic in the low end of this range and for Paste B, clearly because the steady state is not attained due to a thixotropic behavior. The investigated modification to the API procedure resulted in flow curves similar to the ones based on the minimum-viscosity method. A novel irreversible phenomenological constitutive model is proposed to describe oil well cement slurry rheology under simple shear flow. To this end several rheological experiments were conducted, namely constant shear rate, construction and microstructural destruction experiment. The proposed model employ the fluidity itself, reciprocal of viscosity, to describe the paste's structure evolution. The macroscopical rheological effect of hydration phenomena is introduced in the model by means of a yield stress exponential function. All ten parameters needed in the model are experimentally obtainable. The present results have shown a good agreement between experimental data and modeling, albeit minor differences were observed for low shear rates below 7.1 s^{-1} .

Keywords

Cement Paste; Irreversibility; Thixotropy; Constitutive Model; Fluidity.

Sumário

1	Introdução	12
1.1	Motivação	12
1.2	Uma mais que breve história do cimento	14
1.3	Aspectos econômicos	15
1.4	Composição básica	16
1.5	Fenômeno da hidratação	16
1.6	Objetivo da tese	19
2	Revisão bibliográfica	21
2.1	Principais desafios experimentais	21
2.2	Tipos de geometrias e métodos de mistura	23
2.3	Estudos Reológicos	28
2.4	Tixotropia e irreversibilidade em pastas de cimento	33
2.5	Equações constitutivas	36
3	Determinação da curva de escoamento	43
3.1	A curva de escoamento	43
3.2	Método e Materiais	45
3.2.1	Composição	45
3.2.2	Preparação das amostras	46
3.2.3	Pré- condicionamento	47
3.3	Medidas reológicas	48
3.4	Resultados	53
3.5	Conclusão	60
4	Modelos constitutivos tixotrópicos para pasta de cimento	61
4.1	G.H.Tattersal	61
4.2	Romano Lapasin	64
4.3	Adriano Papo	68
4.4	Nicolas Roussel	68
4.5	Jon Elvar Wallevik	70
4.5.1	Coagulação permanente e reversível	70
4.5.2	Junção permanente e reversível	70
4.5.3	Modelagem tixotrópica	71
4.5.4	Modelagem tixotrópica e structural breakdown	74
5	Um modelo constitutivo fenomenológico irreversível para pasta de cimento	77
5.1	Introdução	77
5.2	Modelagem Matemática	79
5.2.1	A fluidez adimensional	79
5.2.2	Equação geral para tensão/deformação	80

5.2.3	Equação tensão/deformação para escoamento homogêneo simples de cisalhamento	82
5.2.4	Equação geral de evolução da fluidez	82
5.2.5	Taxa de deformação constante	83
5.2.6	Experimento de construção	84
5.2.7	Experimento de destruição	85
5.2.8	A construção da função tixotrópica	86
5.2.9	Curva de escoamento da fluidez	90
5.2.10	A irreversibilidade descrita pela tensão limite	90
5.2.11	Modelo constitutivo final	91
5.3	Resultados	93
5.4	Conclusão	95
6	Considerações finais	96
7	Referências bibliográficas	99

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Esquema de um poço de petróleo cimentado em seções	12
Figura 1.2 – Consumo <i>per capita</i> de cimento	15
Figura 1.3 – Maiores consumidores de cimento	16
Figura 1.4 – Ilustração da seção transversal de um grão de cimento	17
Figura 1.5 – Curva de hidratação	17
Figura 1.6 – Ilustração do processo de hidratação	18
Figura 2.1 – Tixotropia baseada no conceito de poço de potencial	34
Figura 3.1 – Reômetro Anton Paar Physica MCR 301	48
Figura 3.2 – Geometria placa-placa	49
Figura 3.3 – Geometria Couette	49
Figura 3.4 – Calor de hidratação	50
Figura 3.5 – Rampa de cisalhamento ascendente e descendente	51
Figura 3.6 – Tensão e viscosidade como função da taxa de deformação para dois experimentos (Pasta A)	51
Figura 3.7 – Evolução temporal da viscosidade para diferentes taxas de deformação (Pasta A)	52
Figura 3.8 – Curvas de escoamento obtidas pelos métodos <i>ramp-up/down</i> , <i>ramp-down</i> e viscosidade mínima (Pasta A)	53
Figura 3.9 – Curvas de escoamento obtidas pelos métodos <i>ramp-up/down</i> , <i>ramp-down</i> e viscosidade mínima (Pasta B)	54
Figura 3.10 – Ajuste para a curva de escoamento (Pasta A)	55
Figura 3.11 – Ajuste para a curva de escoamento (Pasta B)	55
Figura 3.12 – Curva de escoamento adimensional (Pasta A)	56
Figura 3.13 – Curva de escoamento adimensional (Pasta B)	56
Figura 3.14 – Curva de escoamento adimensional - Método <i>ramp-down</i> modificado (Pasta A)	58
Figura 3.15 – Curva de escoamento adimensional - Método <i>ramp-down</i> modificado (Pasta B)	58
Figura 3.16 – Desvio relativo (Pasta A)	59
Figura 3.17 – Desvio relativo (Pasta B)	59
Figura 4.1 – Mecanismo de dispersão e coagulação das partículas de cimento	71
Figura 5.1 – Análogo mecânico para a componente-21	80
Figura 5.2 – Seis taxas de deformação constante para Pasta B	83
Figura 5.3 – Experimento de construção (teórico)	84
Figura 5.4 – Experimento de construção (dado experimental)	85
Figura 5.5 – Experimento de destruição (teórico)	86
Figura 5.6 – Experimento de destruição (dado experimental)	86
Figura 5.7 – Função de ajuste para o experimento de construção	87
Figura 5.8 – Função de ajuste para o experimento de destruição	88

Figura 5.9 – Exemplo da definição do tempo de avalanche t_a para $\sigma_f = 4 \text{ Pa}$	88
Figura 5.10 – Tempo de avalanche t_a como função de ϕ_{eq}^*	89
Figura 5.11 – Curva de escoamento $\phi_{eq}^*(\sigma/\sigma_y)$	90
Figura 5.12 – Evolução no tempo da tensão limite	92
Figura 5.13 – Resultados previstos pelo modelo de constitutivo proposto (Fluidez adimensional)	93
Figura 5.14 – Curva de escoamento prevista pelo modelo	94

1 Introdução

1.1 Motivação

O cimento é um dos materiais mais utilizados produzidos em larga escala pelo homem. Dada sua versatilidade, diversas aplicações são encontradas na engenharia, como: construção civil, transporte e petróleo. Na indústria petrolífera a importância do processo de cimentação de poços é crucial para o sucesso da exploração do óleo da subsuperfície.

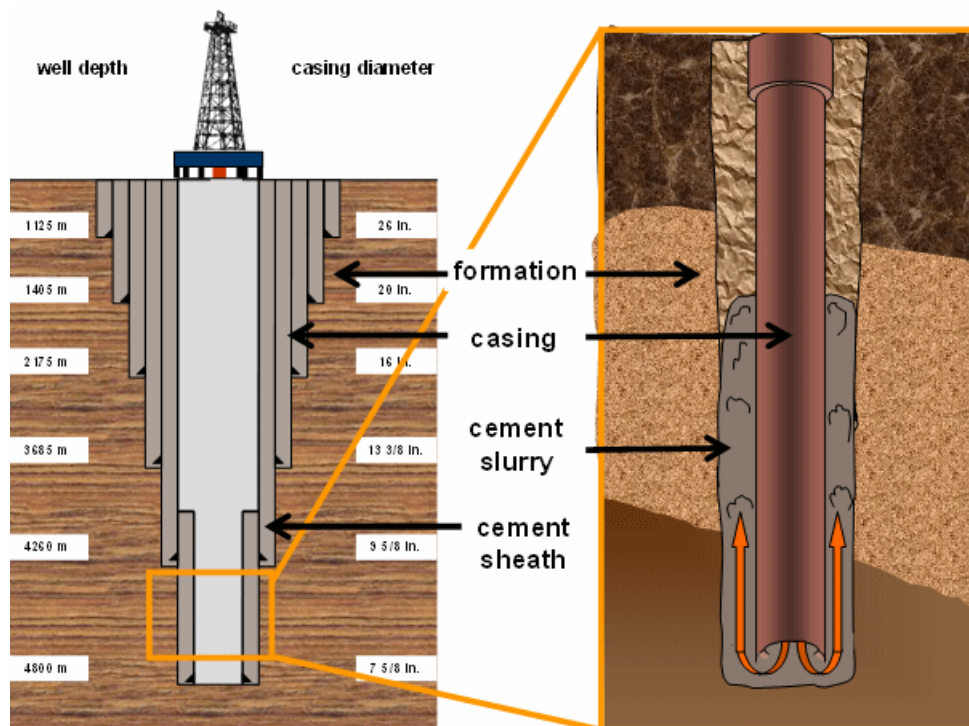


Figura 1.1: Esquema de um poço de petróleo cimentado em seções (à esquerda); princípio da colocação da pasta de cimento entre o invólucro e a formação (à direita). Extraído de <http://www.bauchemie-tum.de>

Uma operação ordinária chamada de cimentação primária consiste na injeção de pasta de cimento no espaço anular entre a coluna de revestimento e a formação rochosa, Figura 1.1. Tal processo tem como principal objetivo assegurar o isolamento entre a região do poço e outras zonas de fluido, como

gás e/ou água, prevenindo o revestimento da corrosão e a migração de fluidos para dentro do poço, evitando explosões. Estes objetivos tornam a cimentação primária uma das operações mais relevantes dentro da cadeia de óleo e gás, uma vez que sem a utilização deste procedimento o poço nunca alcançaria seu potencial de exploração (1).

O sucesso da cimentação de poços depende de diversos parâmetros, entre os quais (1):

- Avaliação da taxa de injeção (bombeamento);
- Determinação da relação pressão-profundidade durante e após a injeção;
- Estimativa da taxa de injeção para uma remoção ótima da lama que encontra-se no poço.
- Remoção ótima da lama de perfuração;
- Previsão de migração de gás.

Os desafios mencionados anteriormente são dependentes da reologia. Sendo assim, o adequado conhecimento das propriedades reológicas da pasta de cimento, nas condições de aplicação, fornece para o operador os dados necessários para o sucesso da operação.

De acordo com Guillot (1), apesar das pesquisas na área de reologia do cimento terem avançado, um amplo entendimento da pasta de cimento ainda precisa ser alcançado. O autor atribui essa complexidade nas características a diversos fatores, entre os quais:

- Razão na proporção água/cimento (w/c);
- Composição química do cimento;
- Presença de aditivos;
- Procedimentos para preparação e testes de pastas.

Portanto, é importante dominar os processos que controlam a reologia do cimento, pois desta maneira os desafios enfrentados pela indústria podem ser mitigados ou solucionados. O controle dos processos passam pela utilização de um modelo constitutivo adequado para pasta de cimento, pois tais modelos são empregados na resolução das equações de CFD (*Computational Fluid Dynamics*) e utilizados pelos softwares comerciais para estimativas de parâmetros da operação de cimentação. Sendo assim, a descrição reológica, por meio de um modelo constitutivo que envolva os processos complexos relacionados à reologia da pasta, contribuiria para o aprimoramento da operação de cimentação.

1.2

Uma mais que breve história do cimento

A palavra cimento é empregada em variados ramos científicos (medicina, engenharia, química) para designar material com propriedades ligantes e regime de cura.

Nos parágrafos seguintes, a definição de cimento varia com a época, entretanto nos capítulos posteriores, o termo cimento é designado como um material ligante composto de produtos derivados do calcário, principalmente por silicatos, além de outros minerais.

A invenção do cimento é frequentemente atribuída aos Romanos, entre 300 A.C e 476 D.C. No entanto, estudos recentes mostram que os Macedônios empregavam cimento na criação de concreto quatro séculos antes dos romanos (2).

No antigo Egito era comum queimar gesso para atribuição de propriedade ligante ao cimento; entre os gregos e romanos era comum o uso de material oriundo de cinzas vulcânicas. Os gregos utilizavam as cinzas encontradas na região da ilha de Santorini na Grécia, enquanto os Romanos cinzas oriundas das proximidades da baía de Nápoles, principalmente na região de Pozzuoli, denominada então como Pozzolana (3).

Nos tempos modernos, John Smeaton foi um pioneiro no estudo do cimento. De acordo com Blezard (3), em 1756 devido a destruição de um farol pelo fogo, John Smeaton recebeu um convite para construção de um novo com maior resistência.

Para a empreitada, Smeaton estudou quais tipos de combinação resultaria em um material ligante com forte resistência ao evento mencionado anteriormente. Dessa forma, comparou diversas formulações derivadas de rochas calcárias e verificou que as melhores estavam associadas a relevantes proporções de argila encontradas.

Em 1796 James Parker descobriu que através a calcinação de rochas carbonáticas argilosas produzia um cimento com boas propriedades ligantes, nomeando-o de "*Roman cement*". A utilização deste tipo de cimento durou até os anos de 1850 (3).

Atualmente o cimento do tipo Portland é o mais empregado mundialmente, sua introdução ocorreu em 1824 com a primeira patente depositada por Joseph Aspadin (3). Basicamente este tipo de cimento é composto de silicatos em sua maioria, variando com a classe do cimento e tipo de aplicação.

1.3

Aspectos econômicos

São empregadas nas análises macroeconômicas uma série de indicadores para acompanhar o crescimento econômico de um país. Por ser um produto de extrema importância no desenvolvimento da infra-estrutura de um país, o consumo de cimento per capita correlacionado com o *Gross Domestic Product (GDP)* (uma medida da performance da economia associada ao consumo (4)), fornece um indicador de crescimento associado, Figura 1.2.

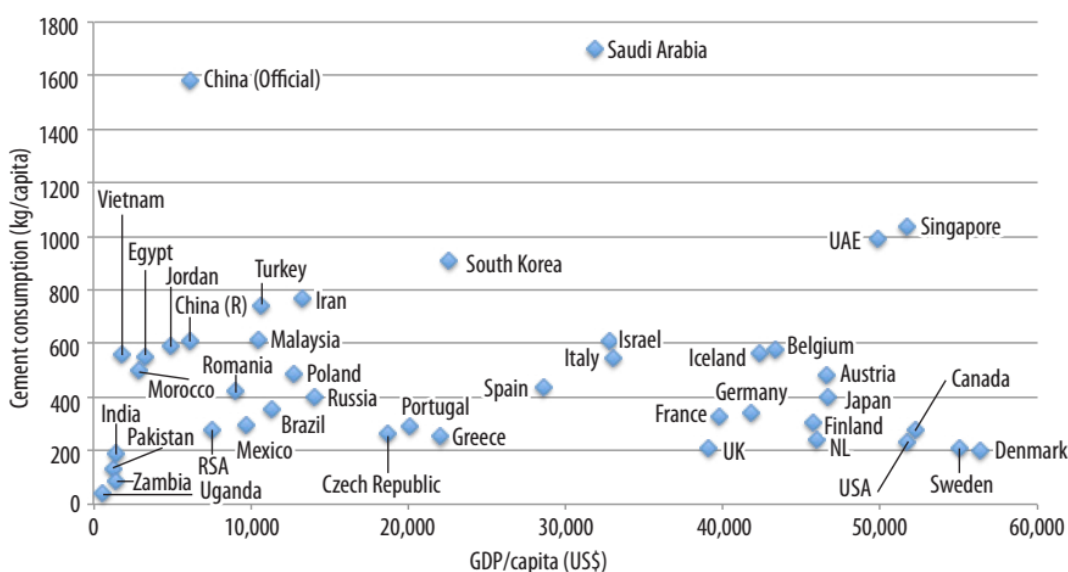


Figura 1.2: Consumo per capita de cimento - Ano base 2012. Extraído de Davidson (4).

Segundo Meyer (5), são consumidos anualmente 10 toneladas de concreto, dessa forma grandes quantidades de cimento são empregadas anualmente para satisfazer a demanda. A partir da avaliação de Armstrong (6) baseada no *Global Cement Report, 10th Edition*, as economias emergentes como China e Índia são os maiores consumidores mundiais de cimento em milhões de toneladas (Mt), Figura 1.3, principalmente devido à expansão econômica associada à industrialização; sendo a China a maior produtora de cimento desde 1985, responsável pela metade da produção mundial desde 2006 (7).

Por ser uma indústria multinacional de elevado consumo, a pesquisa voltada para este tipo de material é perfeitamente natural e justificável, pois a busca por um produto de maior qualidade voltado para as necessidades intrínsecas a cada mercado mantém a competitividade deste tipo de indústria.

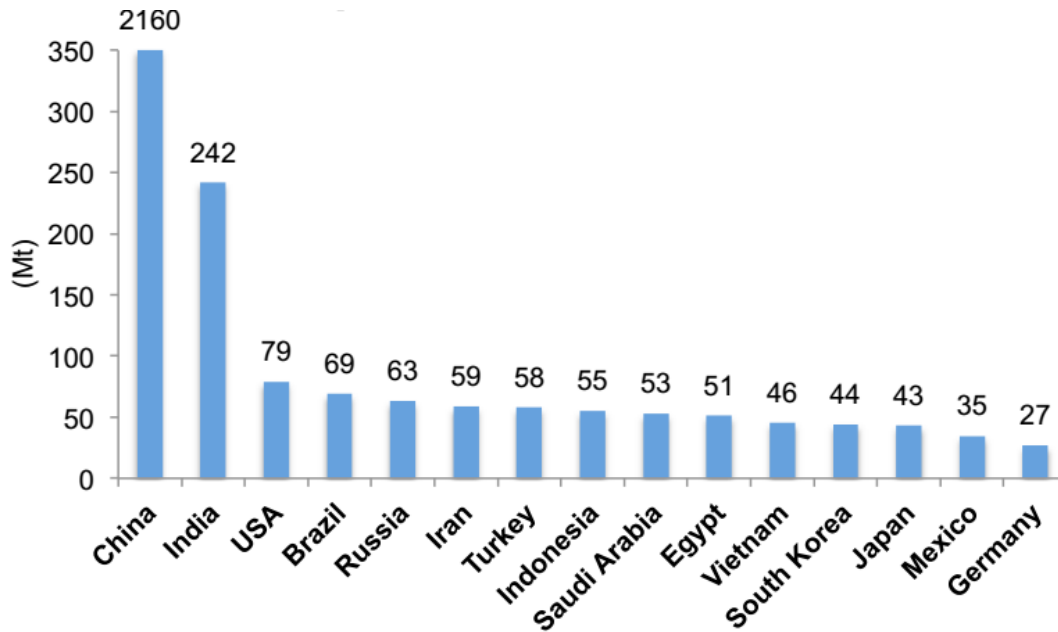


Figura 1.3: Maiores Consumidores de cimento - Ano base 2012. Extraído de Armstrong (6).

1.4

Composição básica

A variedade de tipos de cimento é extensa, todavia este trabalho está voltado para o estudo de pastas de cimento com aplicação em poços de petróleo. Sendo assim, neste trabalho é utilizado cimento Portland de classe G do tipo ARS (alta resistência a sulfatos), entre 48 e 65% de silicatos, conforme API 10A (8).

Basicamente os cimentos do tipo Portland são compostos de $3CaO.SiO_5$ (Silicato tricálcico - Alita), $2CaO.SiO_2$ (Silicato dicálcico - Belita), $3CaO.Al_2O_3$ (Aluminato tricálcico), $4CaO.Al_2O_3Fe_2O_3$ (Ferroaluminato tetracálcico). Na área da química do cimento os mesmos componentes são abreviados respectivamente como C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF ¹. A Figura 1.4 ilustra uma seção transversal com os principais componentes do grão de cimento.

1.5

Fenômeno da hidratação

A pasta de cimento é basicamente uma suspensão de partículas de cimento em água ou água de mistura (água e aditivos químicos). É denominada

¹ $C = CaO$, $S = SiO_2$, $A = Al_2O_3$, $F = Fe_2O_3$

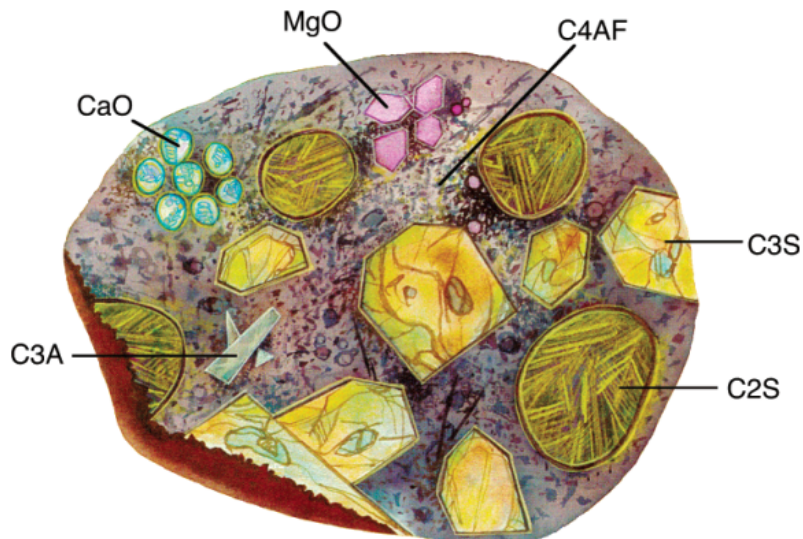


Figura 1.4: Ilustração da seção transversal de um grão de cimento. Extraído de Bishop et al. (9).

hidratação uma série de reações químicas que ocorre na pasta, sendo fundamentalmente controlada por um processo de dissolução/precipitação (10).

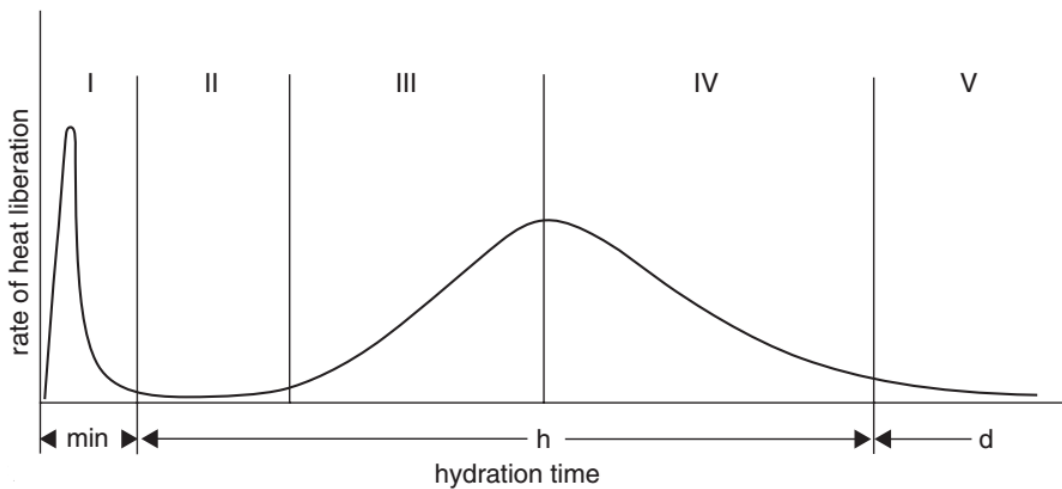


Figura 1.5: Curva de hidratação. (I) Período de pré-indução, rápida hidratação do C_3S , C_4A ; (II) Período de indução, taxa de hidratação sofre uma queda; (III) Período de aceleração; (IV) Período de desaceleração, (V) Período de difusão (11). Extraído de Kurdowski. (12).

A hidratação é o fenômeno responsável pela transformação da pasta do estado líquido para sólido, novos produtos surgem devido ao processo de dissolução/precipitação dos constituintes do cimento, além de outros processos físico-químicos como coagulação/floculação das partículas de cimento devido a interações coloidais; ambos os processos podem ocorrer em temperatura

ambiente e sem agente externo. A passagem do estado líquido para sólido é denominada de cura, na literatura o início deste processo é conhecido por vezes como *stiffening*, quando é observado um aumento inicial da viscosidade, e o final *hardening*, quando o estado sólido é alcançado (11).

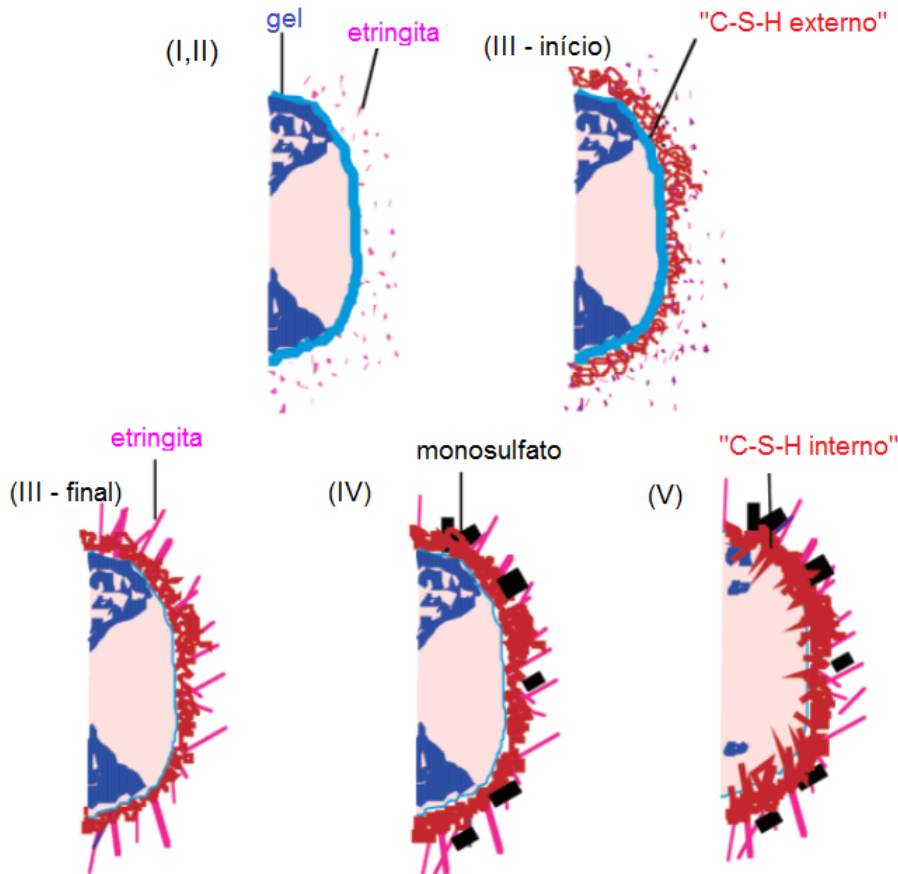


Figura 1.6: Ilustração de alguns produtos criados no decorrer do processo de hidratação. (I,II) Após 10 min; (III - início) 10h; (III - final) 18h; (IV) 1-3 dias; (V) 15 dias. Modificado de Bishop et al. (9).

O processo de hidratação é complexo e heterogêneo, composto por duas fases distintas, inicial (anidro) e final (hidratada) (10). Embora a evolução da hidratação dos diferentes constituintes do cimento seja altamente complexa, no geral o comportamento é bem delineado pela literatura. A hidratação é um processo exotérmico, a Figura 1.5 apresenta uma curva de hidratação fictícia, onde basicamente é monitorada a taxa de calor liberada durante as reações químicas, a microcalorimetria em condições isotérmicas é o caminho usual para a obtenção das curvas de hidratação.

As principais fases relacionadas na Figura 1.5 são conhecidas como: (I) Período de pré-indução, rápida hidratação do C_3S , C_4A ; (II) Período de indução, taxa de hidratação sofre uma queda; (III) Período de aceleração; (IV) Período de desaceleração, (V) Período de difusão.

Alguns dos produtos gerados durante a hidratação podem ser visualizados na Figura 1.6. As identificações na ilustração apresentam uma correlação direta com as fases da Figura 1.5.

As descrições das etapas referente a Figura 1.6 estão de acordo com Odler (11) e Bishop et al. (9); sendo (I,II) o início da formação da película de gel amorfo (CSH - *Calcium Silicate Hydrated*) durante os primeiros minutos, além do início da dissolução de cristais de etringita (cristais formados devido a supersaturação de Ca^{2+} e precipitação de $Ca(OH)_2$); (III - início) no período de 3 a 24h é formado externamente 30% de C-S-H, isto é, a partir dos cristais de etringita ao invés da própria superfície do grão; (III - final) após 18h C_3A continua a reagir com gesso para formar longos cristais de etringita; (IV) Após 1-3 dias a taxa de hidratação decai, e C_3A reage com etringita para formar monossulfato; (V) C-S-H interno continua a ser formado a partir da superfície do grão. Como mencionado anteriormente, a alta complexidade destas etapas faz com que não haja na literatura um consenso sobre a exata evolução no desenvolvimento da hidratação (10, 13, 14).

A formação da película de gel C-S-H associado a etringita são os responsáveis pelo início do processo de cura (passagem líquido-sólido), atribuindo a pasta de cimento um aumento na sua viscosidade.

1.6

Objetivo da tese

Embora existam estudos direcionados à busca da compreensão dos mecanismos que regem o comportamento reológico da pasta de cimento, aspectos importantes são desprezados, principalmente a natureza tixotrópica e irreversível da pasta de cimento.

A pasta de cimento apresenta dependência temporal em suas propriedades reológicas durante um período de tempo associado com a reversibilidade, posteriormente a hidratação assume um fator predominante, tornando irreversível a natureza da pasta.

Os modelos constitutivos encontrados na literatura para descrição de pastas de cimento são em geral formulações newtonianas generalizadas, como Bingham e Herschel-Bulkley, sem inclusão da dependência temporal, tratando apenas questões ligadas a tensão limite. Não obstante, diversas tentativas na exploração de modelos tixotrópicos de pastas de cimento foram realizadas no decorrer de algumas décadas. Ainda assim, não há atualmente na literatura um modelo capaz de associar a tixotropia e hidratação, isto é, o tratamento

conjunto entre a parcela reversível e irreversível, especialmente para pastas formuladas a partir de cimento do tipo Portland (classe G). O desenvolvimento deste tipo de modelagem seria um avanço no estudo de modelos constitutivos para pastas de cimento, aprimorando o entendimento físico dos processos que governam a reologia deste tipo de suspensão, com possibilidade no aprimoramento dos processos decorrentes da operação de cimentação, tal qual regime de escoamento, variação de pressão no anular, taxa de cura, entre outros.

Sendo assim, o presente trabalho busca através do desenvolvimento de um novo modelo constitutivo, unificar os fenômenos de tixotropia e irreversibilidade, além compreender os mecanismos físicos governantes da reologia.

2

Revisão bibliográfica

São diversos os desafios na área de reologia envolvendo pastas de cimento com aplicação em poços de petróleo, todavia a quantidade de trabalhos científicos são limitados quando comparados a outros tipos de fluidos, por exemplo, soluções poliméricas.

Estudos relacionados com a reologia de pastas de cimentos têm sido aprofundados devido a importância operacional da cimentação na indústria do petróleo, pois a cimentação incorreta é uma das maiores causas de acidentes durante operações de cimentação.

Para citar um exemplo, Mangadlao et al. (15) mencionam o caso ocorrido em Macondo no Golfo do México; de acordo com diversos relatórios, uma incorreta cimentação com taxa de cura e injeção imprecisas resultaram em altas pressões localizadas no poço, contribuindo para sua explosão.

Embora exista uma busca no aprimoramento nos trabalhos reológicos nesta área, a maioria dos trabalhos encontrados na literatura ainda residem no campo da engenharia civil, principalmente sobre concreto (pasta de cimento + agregados) (16), porém diversos destes estudos mostram um frágil rigor empregado no tratamento experimental e teórico.

2.1

Principais desafios experimentais

Desafios experimentais estão presentes na medição de propriedades reológicas associadas a pastas de cimento, assim como em outras suspensões com alta concentração. Entre as principais dificuldades relatadas na literatura estão o deslizamento na parede do viscosímetro (17), sedimentação das partículas e *plug flow* anômalo, isto é, *plug flow* formado quando a tensão imposta não excede a tensão limite de escoamento em uma determinada região do anular (geometria do tipo Couette), uma vez que a tensão neste tipo de geometria é proporcional a $1/r^2$ (18). De acordo com Banfill (19) a deposição de partículas (sedimentação) pode gerar uma fina camada ($< 1 \mu\text{m}$) de água na parede do viscosímetro levando a medidas subestimadas da rigidez (*stiffness*)

da amostra. Este problema pode ser evitado utilizando superfícies ranhuradas ou empregando geometria do tipo *vane*, importante notar que o problema de deslizamento pode ocorrer também em placas paralelas.

Problemas relativos ao deslizamento na parede podem reduzir em torno de 85 a 90% a precisão na medida da tensão limite (20), (21).

Para altos graus de sedimentação a rugosidade da superfície pode não reduzir o deslizamento na parede, por isso é importante o controle da sedimentação, cuidando para não tornar a pasta instável com altas dosagens de aditivos (19)

Segundo Coussot (22), ainda permanecem obscuras as questões físicas que implicam no fenômeno de deslizamento na parede, pois cada material pode apresentar uma solução diferente; além disso, até então não existe teoria para prever sob quais condições o deslizamento ocorrerá como função do escoamento, material e geometria, permanecendo um campo aberto de estudo.

Apesar das recomendações citadas até aqui, ainda é comum na indústria de petróleo o emprego de viscosímetros coaxiais com superfície lisa. Nesse caso os resultados para baixas taxas de deformação podem ser mascarados devido a efeitos de deslizamento, conduzindo a medidas subestimadas da tensão limite (19).

Para buscar minimizar os possíveis problemas oriundos do uso de viscosímetros lisos, a indústria de óleo e gás utiliza em sua maioria outros equipamentos denominado para determinação da tensão limite (também denominada na indústria como *Gel Strength*). Um contratempo com estes equipamentos reside no escoamento não-viscosimétrico gerado pelo tipo de hélice empregada, nesta condição o campo de deformação é incerto. Resultados oriundos de experimentos empregando tais equipamentos podem apresentar erros, levando a interpretações equivocadas.

Ainda de acordo com Banfill (19), algumas geometrias não são adequadas para caracterização de pastas de cimento, como cone-placa, devido às partículas que compõem o cimento se acumularem debaixo do vértice do cone causando uma obstrução entre o cone e a placa. Além disto, altas razões água/cimento podem fazer com que as partículas presentes na pasta de cimento se separem devido à ação gravitacional e de forças centrífugas (viscosímetro rotacional) causando erros na medida.

A sedimentação de partículas no anular de cilindros coaxiais devido à ação gravitacional gera um gradiente de concentração. Tal sedimentação ocorre tipicamente para razões de água/cimento acima de 0.28, levando à medidas

superestimadas da tensão limite e viscosidade. Para razões na faixa de 0,4 o erro na medida pode ficar em torno de 15-20% e entre 400-800% para 0,7 (23); medidas realizadas com equipamentos para manter a pasta homogênea são mais confiáveis. Com os devidos cuidados, as geometrias rotacionais e coaxiais fornecem resultados satisfatórios na medição das propriedades reológicas (19).

Conforme Coussot (22), um dos problemas encontrados ao trabalhar com suspensões é a migração de partículas, sua ocorrência está relacionada ao tamanho das partículas envolvidas na suspensão. Wallevik (18) relata que partículas de elevado diâmetro tendem a escapar de regiões com alto cisalhamento, em reômetros com geometria coaxial, esta zona fica próxima a parede interna do cilindro, nesse caso devido a migração dessas partículas as propriedades reológicas seriam reduzidas perto da parede, tornando a pasta heterogênea, invalidando os dados. Este problema em particular torna-se relevante para medidas com longa duração, altas velocidades e grandes *gaps* (18), acarretando em dados incorretos sobre a viscosidade e tensão limite (22).

2.2

Tipos de geometrias e métodos de mistura

Devido à dificuldade no tratamento experimental de suspensões com partículas de dimensões variadas como pastas de cimento, outros tipos de geometria/reômetros tem sido desenvolvida(o)s ou adaptada(o)s para superar os problemas mencionados anteriormente. Além disso, estudos vem sendo conduzidos ao longo dos anos a fim de verificar a influência de diferentes variáveis nas propriedades reológicas das pastas de cimento.

Bhatthy e Banfill (23) usaram uma geometria do tipo helicoidal onde as lâminas formavam um ângulo de 45°, este tipo de geometria supostamente reduziria a sedimentação da pasta de cimento durante os testes reométricos.

Dzuy e Boger (24) utilizaram geometria do tipo Couette *vane* para estudar o comportamento reológico, especificamente a tensão limite de escoamento, para uma suspensão de argila em água.

Haimoni e Hannant (25) empregaram a mesma geometria para estudar a tensão limite de escoamento de pastas de cimento, comparando os resultados com outros derivados da utilização de três tipos diferentes de viscosímetros.

Uma geometria com *gap* duplo (*double gap*) ranhurada foi desenvolvida por Klein et al. (26) para suspensões com regime de sedimentação, sendo testada com suspensão aquosa de magnetita. Segundo os autores, com esta geometria o pré-cisalhamento não é requerido para prevenir a sedimentação;

os resultados reométricos obtidos foram comparados com a geometria Couette normal, isto é, *gap* simples; a curva de escoamento gerada mostrou melhores resultados, com menor oscilação no valor da tensão, fenômeno esse atribuído a sedimentação no anular e deslizamento na parede.

Coussot e Piau (22) criaram um reômetro coaxial de larga escala (diâmetro de 1,2m, *gap* de 0.2m e volume de 0.5m³) para estudar *in situ* suspensões com partículas de até 1 cm de diâmetro. Entretanto foram encontrados problemas teóricos na interpretação dos dados experimentais devido à heterogeneidade dos fluidos testados. Os resultados mostraram curvas de escoamento um comportamento descrito pelo modelo de Herchel-Bulkley para suspensão com menor concentração de sólidos e outra com presença um mínimo para fluidos granulares.

Vlachou e Piau (27) apresentaram uma adaptação da geometria de placas paralelas, composta por uma combinação de seis placas sobrepostas, cada placa possuindo abertura radial de 2 mm, podendo ser utilizada em reômetros rotacionais para aplicação em pastas de cimento. De acordo com os autores, as aberturas radiais previnem o acúmulo das partículas de cimento na superfície das placas.

Figura e Prud'homme (28) desenvolveram placas paralelas com perfurações para tratar problemas de deslizamento na parede; a geometria pode ser empregada em testes oscilatórios de baixa amplitude durante o regime de cura da pasta de cimento.

Embora esforços tenham sido dispensados ao longo dos anos na criação/adaptação de novas geometrias, muitas delas apresentam escoamento não-viscométrico. Como exemplo, Figura e Prud'homme (28) comentam que a geometria do tipo Couette *vane*¹ necessita de uma quantidade elevada de amostra, podendo ocasionar heterogeneidade na distribuição de temperaturas devido às reações químicas presentes na pasta de cimento; além disso Barnes e Carnali (29) encontraram uma diferença de até 60% na estimativa da viscosidade. quando os dados reológicos derivados a partir deste tipo de geometria foram aproximados como sendo obtidos por *bob and cup* (Couette usual).

Savarmand (30) efetuou simulações do escoamento com geometria do tipo *vane*, mostrando que a mesma pode ser adequada para fluidos com comportamento *power law*, desde que $n \leq 5$ (índice *power law*), nesse caso a hipótese de tensão uniforme pode ser assumida; no entanto, a troca de fluidos

¹Conforme definido no artigo para diferenciar da geometria Couette usual (*bob and cup*) (28).

da região entre as placas e o *gap* ocorreu quando considerou-se baixa tensão limite, nesta situação as medidas mostraram-se suscetíveis a erros. Contudo para fluidos altamente viscosos os resultados podem ser satisfatórios.

Overlaz et al. (31) estudaram um escoamento por meio da técnica de ressonância magnética para geometria *vane* envolvendo fluido newtoniano, fluido com tensão limite e uma suspensão concentrada de partículas não coloidais dispersas em um fluido com tensão limite.

A analogia com Couette pode ser confirmada para o fluido newtoniano; para o fluido com tensão limite, ao contrário do apresentado em simulações numéricas na literatura onde a indicação da geometria *vane* ocorre para fluidos com índice de comportamento $n \leq 5$ (29, 30), devido à uma componente extensional as medidas por ressonância magnética evidenciaram uma distribuição do cisalhamento dissociada da simetria cilíndrica, este fato pode levar a uma possível migração de partículas em fluidos com tensão limite; por último notou-se para a suspensão, uma pequena região de deslizamento formada na interface entre a área com cisalhamento e entre as placas (movimento de corpo rígido), sendo essa região criada pelo fluido intersticial (com tensão limite).

Ao estudar a suspensão, foram atribuídas as trajetórias assimétricas das partículas não coloidais em torno das lâminas as características observadas por Overlaz et al. (31). Estas características contradizem a crença da prevenção do deslizamento ao utilizar este tipo de geometria.

Um outro tópico de relevante discussão na literatura envolve os métodos de preparação de pasta de cimento voltados para testes reológicos, especificados como métodos de mistura (*mixing methods*). A principal função desses métodos é tornar a pasta suficientemente homogênea de modo que as partículas remanescentes não afetem a medida das propriedades reológicas.

Diferentes protocolos experimentais estão disponíveis para preparação de pastas. O protocolo API 10B-2 (32) do Instituto Americano de Petróleo (*American Petroleum Institute* - API) é o mais comum da área, entretanto outros protocolos são utilizados para preparação de pastas como, ASTM C305 (33) e ASTM C1738 (34) da Sociedade Americana para Testes e Materiais (*American Society for Testing and Materials* - ASTM). Embora existam tais protocolos, por vezes há a necessidade de ajustes para adequação aos testes reométricos.

Roy e Asaga (35) investigaram a relação entre nove diferentes tipos de método de mistura e a influência na reologia das pastas; concluíram que o

procedimento de mistura teve maior influência sobre a tensão limite do que a viscosidade; pastas de cimento com menor viscosidade não são alcançadas somente aumentando a intensidade da mistura (velocidade por exemplo); amostras contendo 1 wt% de superplastificante mostraram-se mais dispersas, no entanto houve pouca variação com aumento na intensidade da mistura, porém métodos com baixa intensidade mostraram agregação de partículas e comportamento dilatante.

Yang e Jennings (36) propuseram um parâmetro empírico denominado *limiting gap*, isto é, *gap* no qual a tensão cisalhante medida é três vezes superior a tensão de *bulk* (tensão independente do *gap*). Empregaram este parâmetro para quantificar o grau de homogeneização da pasta. Os autores seguiram em parte o protocolo ASTM C305 para misturas de baixa intensidade e outro com alta intensidade. De acordo com o estudos conduzidos, após a mistura foram encontradas partículas remanescentes com até metade do *limiting gap* para pastas misturada com alta taxa de deformação.

Williams et al., (37) quantificaram a homogeneidade das pastas preparadas por diferentes processos de mistura através da avaliação das áreas formadas pelas curvas de histerese obtidas nos testes reológicos. Os autores definiram uma taxa de deformação efetiva (pré-cisalhamento) entre os métodos, correlacionando a viscosidade alcançada pelos diferentes métodos de mistura estudados.

A análise da influência dos protocolos ASTM C305 e ASTM C1738 pode ser encontrada no trabalho de Han e Ferron (38). Neste estudo os protocolos citados foram avaliados, assim como pequenas modificações efetuadas. Os autores encontraram pastas com maior grau de floculação quando preparadas com o protocolo ASTM C1738, com maior cisalhamento. Os resultados apresentados são contrários ao trabalho de Roy e Asaga (35).

Em outro trabalho recente, Han e Ferron (39) corroboram o aumento nas propriedades reológicas quando a pasta é submetida a uma faixa de velocidade em torno de 4000 à 8000 rpm para amostras contendo superplastificantes, segundo os autores este comportamento contradiz os resultados da literatura.

Outro ponto que desperta interesse no estudo da reologia de pasta de cimento é o conceito de energia de mistura (*mixing energy*). A energia de mistura é definida como a energia mecânica despendida no processo de mistura por unidade de massa (KJ/Kg), conforme a equação 2-1:

$$\frac{E}{M} = \frac{k\omega^2 t}{V} \quad (2-1)$$

onde E é a energia mecânica em KJ; M (kg) massa da amostra; ω velocidade angular (rad/s); t (s) tempo aplicado durante a mistura; V volume da amostra em m^3 e a constante $k = 6,1 \times 10^{-11} m^5 s^{-1}$.

Diversos trabalhos comparam a variação das propriedades da pasta em função da energia de mistura. De acordo com o protocolo API-10B (32), para testes reológicos, uma energia por unidade de massa de 5,9 KJ/Kg deve ser aplicada na preparação da pasta, desse modo uma pasta homogênea seria obtida. Este fato é interessante, pois Orban et al. (40) mencionam que os equipamentos presentes no campo para preparação de pasta atingem no máximo em torno de 10% da energia especificada pela API, ou seja, os procedimentos de laboratório e campo divergem quando a energia de mistura é utilizada como critério para especificar a homogeneidade da pasta.

Vidick (41) mostra que a energia de 2 KJ/Kg é suficiente para causar a defloculação das partículas do cimento. Contudo o autor relata que ao aplicar os critérios do protocolo API-10B (32), a parte anidra do cimento sofreu uma defloculação, mas não as partículas do cimento, comprovado pelo acréscimo da superfície total das partículas após a mistura, ou seja, uma quebra incompleta das partículas.

Assim como Orban et al. (40), Padgett (42) assinala sobre a diferença entre as taxas de deformação aplicada no campo e no laboratório na elaboração da pasta. De acordo com o autor a maior taxa encontrada no campo ocorre na bomba centrífuga, em torno de $2000 s^{-1}$, com média de $500 s^{-1}$ para todos os equipamentos restantes, enquanto no laboratório a maior taxa seria de $30000 s^{-1}$, com média de $4000 s^{-1}$, valores superiores ao registrado no campo.

Embora exista na literatura uma corrente que suporte a equidade da energia de mistura entre os processos oriundos do campo e laboratório seria suficiente para as propriedades reológicas serem similares. Hodne et al., (43) argumentam que o conceito de energia de mistura não é válido para qualquer pasta, devendo ser usado com precaução.

Todavia, Padgett (42) questiona que a taxa de deformação tem maior influência nas propriedades da pasta, como perda de fluido, água livre e na reologia, uma vez que não encontrou variações significativas como função da energia de mistura, todavia houve concordância com a taxa de deformação.

Teodoriu et al., (44) reportam que as propriedades das pastas elaboradas em laboratório são frequentemente diferentes em relação ao campo devido às condições de mistura, isto é, velocidade e tempo.

Na opinião do autor desta tese, conforme os trabalhos apresentados

nos parágrafos anteriores, a taxa de deformação exerceria maior influência nas características da pasta. Entretanto o cisalhamento é resultado de uma tensão aplicada ao material, sendo assim a tensão aplicada seria a verdadeira responsável no controle das propriedades.

Embora a equivalência entre energia de mistura no campo e laboratório possa ser alcançada, como por exemplo, aumentando o tempo de circulação da pasta nos equipamentos, contudo a geometria e o tipo de escoamento seriam diferentes, levando a taxas díspares, fazendo com que a estrutura da pasta fosse destruída distintamente nos dois processos, por consequência a reologia não seria equivalente.

Como a pasta de cimento é dependente do histórico de cisalhamento, conseqüentemente as propriedades finais seriam discordantes entre campo e laboratório. Caso a energia de mistura seja utilizada como parâmetro de compatibilidade entre laboratório e campo, a mesma deve ser modificada para levar em conta a tensão aplicada no processo de mistura.

2.3

Estudos Reológicos

A pesquisa reológica de pastas de cimento em geral busca estabelecer a conexão entre as propriedades da pasta com a característica do escoamento resultante. Genericamente a procura da compreensão do comportamento da tensão limite e viscosidade, associadas a temperatura e pressão são tópicos de interesse da área, incluindo a atuação dos mesmos durante o regime de cura.

Embora estes sejam tópicos de extensa discussão, ainda não existe um conhecimento sólido acerca dos temas descritos anteriormente, pois o tipo de material estudado apresenta alta complexidade.

Struble e Schultz (45) foram pioneiros no estudo voltados para tensão limite de escoamento baseado em testes do tipo *creep/recovery* aplicados a pastas de cimento.

Struble e Lei (46) indicaram que a evolução da tensão limite apresenta duas zonas distintas, com lenta e rápida variação; as zonas foram correlacionados com os períodos de indução e aceleração respectivamente, associando a transição entre as zonas de tensão limite com a cura.

Qian e Kawashima (47) seguindo a metodologia de Struble e Lei (46) incorporaram o conceito de bifurcação na viscosidade (*viscosity bifurcation*), introduzindo por Coussot et al. (48); definindo a tensão limite como a faixa de tensão onde a bifurcação pode ser observada.

Yahia e Khayat (49) calcularam a tensão limite a partir da extrapolação dos dados da curva de escoamento usando diferentes modelos reológicos, além da proposição de um novo, no qual os resultados mostraram uma estimativa inferior aos demais modelos.

Mbasha et al. (50) investigaram a obtenção da tensão limite por diferentes métodos como *Large Amplitude Oscillatory Shear* (LAOS), curva de histerese (parte descendente) e curva de escoamento para amostras incluindo superplastificantes; os valores para tensão limite mostraram concordância entre os métodos, exceto a curva de histerese.

Struble e Sun (51) examinaram a reologia de pastas como função da concentração de sólidos. A relação entre viscosidade e concentração seguiu a equação de Krieger-Dougherty (52), embora a mesma seja válida para suspensões monodispersas; as pastas não totalmente dispersas mostraram alta viscosidade e concordaram adequadamente com a equação de Krieger-Dougherty, no entanto apresentaram uma menor fração volumétrica, indicando flocos relativamente abertos, mesmo em altas taxas de deformação (500 s^{-1}).

Justnes e Vikan (53) conduziram uma análise semelhante a proposta por Struble e Sun (51). Justnes e Vikan indicaram a excessiva quantidade de plastificantes (5% massa de cimento) empregada nos estudos de Struble e Sun para manter a pasta dispersa, enquanto nos seus estudos empregaram uma quantidade menor, em torno de 1%. O estudo apontou a aplicabilidade da equação de Krieger-Dougherty, especialmente a baixas taxas de deformação; os autores salientaram a questão da hidratação na medida da fração volumétrica de sólidos, onde a quantidade de aditivos adicionados deve ser quantificada de modo a ser efetuada uma correção anterior ao ajuste dos dados.

O trabalho com reologia de suspensões exige uma boa dispersão da amostra durante sua preparação de maneira a torna-lá mais homogênea possível, alguns aditivos são empregados com este objetivo, no entanto outras técnicas podem ser exploradas separadamente ou em conjunto com aditivos.

Mostafa et al. (54) exploraram um protocolo para dispersão de pastas de cimento com razão água-cimento de 0,35. A metodologia consistiu na aplicação de SAOS (Small Amplitude Oscillatory Shear) durante 60 s para monitorar a estrutura inicial da amostra, seguido de diferentes taxas de deformação constante (50, 100, 150, 225, 300, 500 s^{-1}) e novamente SAOS. A taxa de deformação de 225 s^{-1} mostrou ser a mais efetiva, onde a mesma correspondeu a transição entre o comportamento pseudoplástico e dilatante observado.

Mostafa e Yahia (55) estenderam o protocolo anteriormente mencionado acrescentando diferentes testes a segunda etapa (cisalhamento constante, oscilatório, cisalhamento constante + oscilatório e oscilatório + cisalhamento constante), sendo de alta amplitude (LAOS) os testes oscilatórios conduzido nesta etapa.

Os resultados apresentados mostraram a eficiência da técnica LAOS, reduzindo a viscosidade em 70 vezes, quando comparado a 5 vezes pela taxa de deformação constante; os autores consideraram a associação da taxa de deformação constante + LAOS como o melhor protocolo a ser seguido para dispersão da pasta.

As pastas de cimento voltadas para aplicação em poços de petróleo devem ser estáveis, possuir um controle adequado da perda de filtrado, tempo de cura apropriado, entre outras características. Devido aos critérios estabelecidos para cada aplicação, uma diversidade de aditivos químicos podem ser utilizados de modo a alcançar o resultado desejado (56), ou mesmo outros materiais particulados a fim de alterar a reologia da pasta.

Diversos trabalhos buscam estudar a influência de múltiplos aditivos na reologia das pastas de cimento. Lootens et al. (57) citam que baixas dosagens de superplastificantes com moderada ação dispersante garantem estabilidade a pasta quanto a sedimentação, embora possa dificultar o escoamento a baixas taxas de deformação; por outro lado, elevadas dosagens com alta ação dispersante indicam uma pasta com reduzida viscosidade a baixas e moderadas taxas de deformação; todavia problemas de sedimentação podem ocorrer, assim como transição para regime com elevada viscosidade (*jamming*), tal transição pode ser evitada através da adição de agentes lubrificantes, isto é, agentes que diminuam a interação por contato entre as partículas.

Aiad (58) estudou diferentes tempos (0, 5, 10, 15, 20, 25 min) para adição de superplastificantes na formulação da pasta. O autor empregou especificamente dois diferentes aditivos, sulfonato de melanina formaldeído e sulfonato de naftaleno formaldeído; seus resultados mostraram que o acréscimo temporal na adição reduziram as medidas na tensão limite de escoamento e viscosidade nos primeiros 15 min e após 120 min; a faixa ótima para adição encontrada corresponde a 10 - 15 min após o início da preparação, independente do tipo de cimento e aditivo.

Papo e Piani (59) analisaram a influência de três superplastificantes comerciais: resina de melanina (Fluiment 33 M), lignosulfanatos modificado (Concretan 200 L) e poliacrilato modificado (Ergomix 1000). Os resultados mostraram um comportamento dilatante devido à adição do Ergomix 1000,

além de pequenos efeitos elásticos associados a altas dosagens.

Temas relacionados a incorporação de aditivos minerais com a finalidade de aumentar a fluidez e a durabilidade após a cura são explorados com frequência na literatura. Park et al. (60) verificaram que pastas formadas por componente de natureza mineral como cimento/escória de alto forno mostraram baixos valores de tensão limite e viscosidade, enquanto a formulação com três componentes cimento/escória de alto/microsílica não apresentaram mudanças significativas nas propriedades reológicas.

Shahriar e Nehdi (61) propuseram um modelo para estimar a correta proporção de aditivos a serem utilizados para atingir determinadas características reológicas, estudaram aditivos minerais como microsílica (MS), metacaulim (MT), cinzas de arroz (CA) e cinzas volantes (CV). Os resultados apresentados mostraram que para uma dada dosagem, sem qualquer outro aditivo químico, a tensão limite observada nas pastas obedecia a relação $MS > MT > CZ > CV$ para todas as temperaturas testadas.

Ferraris et al. (62) examinaram a viabilidade do estudo reológico de pastas de cimentos com seis diferentes tipos de aditivos minerais, analisaram a equivalência na predição de propriedades das pastas para misturas de concreto. Os autores concluíram que as pastas com cinzas volantes ultrafinas conduziram a melhores resultados, todavia as pastas preparadas com microsílica foram as piores avaliadas.

Banfill e Frias (63) pesquisaram a possibilidade da substituição do metacaulim por resíduos de papel calcinados obtidos a 700 °C. Testes reológicos e de calorimetria mostraram resultados comparáveis, gerando uma alternativa ao metacaulim, uma vez que o mesmo gera problemas ambientais para sua obtenção.

A influência dos parâmetros físicos oriundos das configurações experimentais utilizadas na reologia de pastas tem sido alvo de recente investigações. Nehdi e Rahman (64) testaram diferentes geometrias (coaxial e placas paralelas) e sua influência nas medidas reológicas; resultados derivados da geometria Couette apresentaram um tendência crescente na viscosidade com acréscimo de aditivo (Goma de Welan), tendência não observada nas placas paralelas.

Vance et al. (65) estudaram empregando o modelo de Bingham as consequências reológicas das variações no *gap*, rugosidade da placa inferior (ambos em placas paralelas) e intensidade da mistura sobre a tensão limite e viscosidade. As principais conclusões alcançadas apontaram que a tensão

limite e a viscosidade sofreram um decréscimo com acréscimo no *gap*, resultado atribuído a variações locais na densidade de partículas e influência do contato com a superfície de cisalhamento; um aumento na viscosidade acompanhado de pequenas variações na tensão limite pode ser verificado com aumento da rugosidade da placa inferior dentro da faixa de cisalhamento estudada (0,1 - 100 s⁻¹).

Em uma linha paralela ao estudo de Vance et al. (65), Cardoso et al. (66) buscaram relacionar a velocidade de descida da placa durante a escolha do *gap* com os resultados reológicos obtidos. Os autores mostraram que as amostras sujeitas a ciclos de cisalhamento apresentavam razão água-cimento em torno de 0,36 a baixas velocidades (250-750 μm/s), enquanto a altas velocidades (750 μm/s) a razão água-cimento nominal (0,4) era mantida. Por consequência as medidas reológicas foram afetadas, com variações por volta de 30-50% e 40-65% respectivamente para tensão limite e viscosidade.

Os experimentos conduzidos por meio de testes oscilatórios são muito empregados para verificar efeitos relacionados a evolução da microestrutura da pasta, especialmente de baixa amplitude (SAOS).

Papo e Caufin (67) estudaram o processo de hidratação por meio de experimentos oscilatórios, propondo um modelo para descrever a dependência temporal da viscosidade.

Schultz e Struble (68) verificaram o decréscimo da deformação crítica em função do acréscimo da razão água-cimento, tal como a tendência de decréscimo do módulo de armazenamento com aumento da razão água-cimento.

Nachbauer et al., (69) pesquisaram a evolução da estrutura de pastas de cimento e silicatos tricálcico. Concluíram que a maior parte da evolução na estrutura das pastas ocorreu durante os primeiros minutos após o processo de mistura.

O escoamento oscilatório de alta amplitude (*Large Amplitude Oscillatory Shear* (LAOS)) é um tópico debutante na reologia de pastas de cimento. Conte e Chaouche (70) foram os pioneiros no estudo reológico totalmente voltado a este tipo de escoamento; os autores avaliaram qualitativamente a evolução na reologia da pasta através do diagrama de Pipkin e das curvas de Lissajous-Bowditch, para obter resultados qualitativos sobre a tixotropia da pasta.

A temperatura é uma varável importante dentro do sistema da pasta de cimento. A reação de hidratação é acelerada conforme a temperatura do sistema cresce, fazendo com que a pasta atinja a transição líquido-sólido

rapidamente. Diversos estudos investigaram os efeitos da temperatura na pasta de cimento. Lee e Struble (71) estudaram a influência da temperatura na tensão limite da pasta, observando que a tensão limite crescia rapidamente com o aumento da temperatura. Bahafid et al., (72) buscaram entender como a temperatura alterava a membrana de C-S-H formada durante a hidratação. Os autores verificaram um decréscimo na porosidade da membrana C-S-H devido à elevação da temperatura.

A pressão é outro aspecto relevante na reologia de pastas de cimento, contudo os trabalhos relativos ao assunto são extremamente insuficientes. Um artigo recente de Kim et al. (73) buscou entender a reologia da pasta de cimento sobre a influência da pressão (0–30 MPa) a partir da camada de lubrificação criada durante o processo de bombeamento do concreto. Os resultados indicaram que abaixo de uma dada razão água cimento (0.4 w/c), pressões elevadas indicaram variações nas propriedades reológicas; entretanto acima da razão citada os efeitos da pressão foram praticamente desprezíveis, além disso os autores afirmaram que após a pressurização para baixas razões água-cimento, o comportamento tixotrópico pôde ser transformado em reopético, embora nenhum teste para verificar a reestruturação tenha sido apresentado.

2.4

Tixotropia e irreversibilidade em pastas de cimento

A tixotropia é um dos fenômenos presentes na área da reologia de fluidos complexos, oferecendo um campo de estudo vasto e desafiador.

Basicamente a definição macroscópica de tixotropia é dada pelo decréscimo contínuo da viscosidade de um material no tempo quando uma taxa de deformação é aplicada, seguido por um retorno à viscosidade inicial quando removida (74–76). Dessa maneira, a reversibilidade é uma característica necessária para um material ser definido como tixotrópico.

A seguir será realizada uma abordagem microscópica para definição da tixotropia, baseada no conceito da física clássica de poço de potencial, introduzida na interpretação de pastas² por Cossout (77).

Primeiramente, será discutido diferentes regimes como: sólido, líquido, transição sólido-líquido e por último a tixotropia.

A pasta de cimento é composta por uma variedade de elementos,³ em

²Suspensão com elevada concentração.

³Neste caso os elementos podem ser definidos como partículas de cimento, produtos

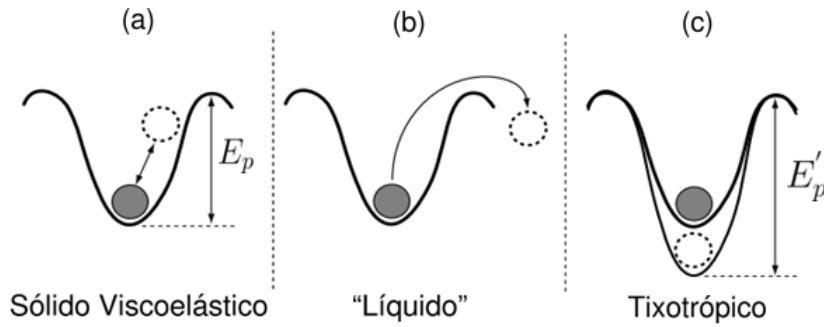


Figura 2.1: Definição de tixotropia baseada no conceito de poço de potencial. (a) Sólido viscoelástico, (b) “Líquido” e (c) Tixotrópico. Modificado de Coussot (77).

constante interação entre si devido à forças conservativas e não conservativas que atuam a distância ou por contato, havendo uma energia potencial associada a essas interações.

Neste sentido, supondo o repouso como um estado de equilíbrio natural, nesta situação cada elemento constituinte do fluido, como resultado da interação com sua vizinhança, estaria no ponto de mínima energia potencial, isto é, em seu ponto de equilíbrio estável com uma determinada energia total ⁴ associada ao sistema.

Quando uma perturbação (força externa) é aplicada ao sistema, uma nova reorganização ocorre entre os elementos constituintes, podendo fazer com que deixem seu ponto de equilíbrio estável, a depender da energia total gerada pela criação da perturbação.

Na ocasião em que a perturbação é inserida no sistema, os elementos podem de alguma forma absorver parte desta energia, neste caso podem ser deslocados para cima do poço de potencial. Na circunstância em que a energia total do sistema seja inferior a energia potencial E_p , este elemento tende a subir no poço de potencial, mas não a deixá-lo, retornando a seu ponto de equilíbrio estável quando a perturbação é descontinuada, nesta situação o nível de energia E_p presente na Figura 2.1(a) representa uma barreira de potencial.

O comportamento citado no parágrafo anterior é característico de sólidos elásticos. Um caso particular ocorre quando há líquido em torno destes elementos, por esta razão há dissipação de energia devido ao amortecimento oriundos da hidratação, além de partículas coloidais e polímeros oriundas da composição de aditivos químicos.

⁴Embora possam estar presentes forças não conservativas no processo, para fins elucidativos, o conceito de energia total será utilizado aqui como a associação da energia do sistema em seu estado não perturbado em conjunto com a energia absorvida durante a perturbação acrescida da transferência de energia devido aos processos não conservativos (irreversíveis) (78).

causado durante o deslocamento, nesta situação temos um sólido viscoelástico, Figura 2.1(a).

Caso a força externa aplicada ao sistema seja insuficiente para aumentar o nível de energia acima da energia potencial, implicará a existência de uma energia associada a uma perturbação mínima (força/tensão) para que os elementos superem a barreira de potencial. Neste sentido, a perturbação mínima é análoga a tensão limite (*yield stress*). A existência da tensão limite implica na transição entre sólido-líquido, em geral as pastas enquadram-se neste cenário (22, 77).

Por outro lado, caso a variação de energia total seja superior à associada a curva de potencial, cada elemento ligado ao fluido pode “saltar” a barreira de potencial e buscar uma nova posição de equilíbrio, esta característica pode ocorrer indefinidamente e então diz-se que a estrutura foi “quebrada” ocorrendo o escoamento do material, atingindo o regime líquido Figura 2.1(b).

A discussão qualitativa a respeito do regime líquido basea-se na suposição de regime permanente, assim como a transição sólido-líquido foi considerada instantânea.

Segundo Coussot (22), a situação de fato requer que o elemento necessite de tempo para atingir o equilíbrio ao deixar o poço de potencial, e então alcançar uma nova configuração. Por consequência, o nível da energia potencial aumenta no decorrer de tempo, isto é, o poço torna-se mais profundo devido à novas configurações por ocasião da agitação térmica e interação de forças coloidais, levando a um novo estado de energia potencial E'_p , Figura 2.1(c). Macroscopicamente é observado uma evolução da viscosidade com o tempo devido ao rearranjo da estrutura, causando sua “destruição” ao aplicar uma tensão ou sua “construção” ao remove-lá, tornando o processo reversível, nesse sentido o fluido é dito ser tixotrópico, Figura 2.1(c).

Devido ao processo de evolução temporal e a variação do poço de potencial, o sistema é dito estar fora do equilíbrio, por isso o nível do poço de potencial não mais pode ser associado com a tensão limite.

De acordo com Jarny et al. (79) a tixotropia em pastas de cimento é um fenômeno presente em pequena escala de tempo, em maiores escalas a irreversibilidade assume um papel de maior relevância.

Conforme Roussel et al. (80) a irreversibilidade está ligada a dois processos distintos: criação de rede devido a interação coloidal e “pontes” de C-S-H interligando as partículas de cimento (C-S-H *nucleation*). De acordo com os autores, após o contato do cimento com a água, as primeiras pontes começam

a se formar discretamente, podendo ser quebradas por um força externa e apresentar um comportamento macroscopicamente reversível; posteriormente as interações coloidais formam um rede rígida somando-se a nucleação para aumentar a rigidez da pasta, todo este processo faz com que a energia potencial do sistema aumente, sendo assim seria necessário uma quantidade maior de energia para superar a barreira de potencial e quebrar a estrutura, caso contrário o processo mantém sua irreversibilidade em contraponto a tixotropia, com acréscimo contínuo da viscosidade.

2.5

Equações constitutivas

De acordo com Mewis e Wagner (76) há basicamente três tipos de abordagem para tratar a tixotropia em modelos constitutivos: Mecânica do Contínuo (Modelagem Macroscópica), Cinética Estrutural e a Dinâmica Microscópica.

A abordagem básica com base na Mecânica do Contínuo pode ser desenvolvida a partir da equação para fluidos Newtonianos Generalizados, no entanto existem outros modelos com maior grau de complexidade (81). A título de exemplo, seguindo Mewis e Wagner (76), um modelo macroscópico simples pode ser construído a partir das relações a seguir:

$$\sigma(t) = \frac{\sigma_0(t', t)}{\sqrt{\Pi_\sigma(t)}/2} \sigma(t) + 2\eta(t', t)\mathbf{D}(t), \quad \text{para } \Pi_\sigma > 2\sigma_0^2 \quad (2-2)$$

Slibar e Paslay (Slibar e Paslay (82), 1962 *apud* Mewis e Wagner (76), 2009) por exemplo, assumiram uma viscosidade constante e uma tensão limite de escoamento dependente da história de cisalhamento na forma exponencial. Então aplicaram uma função memória a tensão limite de escoamento como:

$$\sigma_0(t) = \sigma_{y_0} - \frac{\int_{s=0}^{\infty} \sqrt{\Pi_\gamma} e^{-\alpha s} ds}{\beta + \int_{s=0}^{\infty} \sqrt{\Pi_\gamma} e^{-\alpha s} ds} (\sigma_{y_0} - \sigma_{y_\infty}) \quad (2-3)$$

Das equações (2-2) e (2-3), σ é a tensão cisalhante, \mathbf{D} é o tensor taxa de deformação, Π_σ é segundo invariante ($\text{tr } \sigma^2$) do tensor extra-tensão, Π_γ é segundo invariante do tensor taxa de deformação ($\text{tr } \dot{\gamma}^2$), t é o tempo no qual a tensão é determinada, t' é qualquer período do tempo passado, η a viscosidade, σ_0 e σ_{y_0} são respectivamente as tensões

limites após um longo período e em repouso, α e β são constantes materiais.

Por outro lado, a abordagem microscópica busca descrever a reologia do material do ponto de vista da análise física das interações entre os elementos constituintes do fluido. A Dinâmica de Partículas e principalmente a Mecânica Estatística são ferramentas utilizadas neste tipo de tratamento (77,83,84), através do emprego de funções de correlação obtém-se informações em nível macroscópico, como tensão limite e módulo de rigidez (77, 84). Diferentes teorias são exploradas na abordagem microscópica, entre elas: *Density Functional Theory* (DFT) (85–87), *Mode-coupling Theory* (MCT) (88–90) e *Soft Glassy Rheology* (SGR) (91,92).

Os modelos microscópicos, independente da teoria, demandam um alto grau de complexidade, pois é preciso supor como as partículas interagem entre si e como descrever tal comportamento.

Em contrapartida existe a visão da Cinética Estrutural, encontrada com regularidade na literatura (93–100), seria um ponto intermediário entre a visão macroscópica e microscópica, pois utiliza uma equação baseada na tensão ou deformação, semelhante a equação (2-2), e associações com a dinâmica estrutural do material através de uma equação de evolução em termos da estruturação (em geral vinculada ao Movimento Browniano) e desestruturação (devido ao escoamento). Segundo Mewis e Wagner (76) esse tratamento poderia ser vislumbrado como uma versão simplificada do tratamento microscópico.

Modelos constitutivos tixotrópicos baseados na premissa mencionada, descrevem a competição entre estruturação (construção) e desestruturação (destruição) do material através do parâmetro microestrutural λ dependente do tempo, e responsável por descrever o estado estrutural do material, $\lambda = 1$ (material completamente estruturado) e $\lambda = 0$ (material completamente desestruturado) (74–76, 101). A generalização matemática para fluidos inelásticos tixotrópicos pode ser encontrada no trabalho de Cheng e Evans (102):

$$\sigma(t) = \eta [\lambda(t), \Pi_{\dot{\gamma}}(t)] \dot{\gamma} \quad (2-4)$$

$$\frac{d\lambda(t)}{dt} = f [\lambda(t), \Pi_{\dot{\gamma}}(t)] \quad (2-5)$$

Uma forma abrangente para a função f na equação (2-5) que incorpore os termos de estruturação e desestruturação de diversos modelos encontrados

na literatura pode ser vislumbrada a seguir (103):

$$\frac{d\lambda(t)}{dt} = \frac{1}{t_{eq}} \left[k_1(1 - \lambda)^a - k_2g(\dot{\gamma})\lambda^b \right] \quad (2-6)$$

Sendo k_1 e k_2 , constantes não negativas; a , b são constantes obtidas através de regressão nos dados experimentais; t_{eq} é o tempo de equilíbrio, isto é, um tempo característico para variação de λ ; $g(\dot{\gamma})$ é uma função não-negativa. A equação (2-6) é conhecida como equação de evolução da microestrutura, onde o primeiro termo $k_1(1 - \lambda)^a$ corresponde a reestruturação da microestrutura, o segundo termo $k_2g(\dot{\gamma})\lambda^b$ a quebra da microestrutura.

Na equação de evolução apresentada, o termo de reestruturação está associado principalmente ao movimento browniano, todavia uma terceira parcela pode ser adicionada caso o cisalhamento seja considerado também um indutor da reestruturação (76).

Os modelos baseados nas equações de evolução da microestrutura acrescentam “informação estrutural” sobre o material estudado e não requerem o conhecimento explícito da natureza das interações entre as partículas que compõe o material. Um fato interessante é a discussão que reside para tais modelos, se de fato é a tensão ou a taxa de deformação responsável pelo controle da quebra da microestrutura.

No trabalho de de Souza Mendes e Thompson (103), os autores alegam que a microestrutura é formada por ligações entre as unidades estruturais, e ligações entre as partículas devido a forças atuantes (como por exemplo, potencial de Van der Waals). Por este motivo a quebra da microestrutura devido a tensão teria maior significado físico, uma vez que a atuação de uma força externa seria necessária para desfazer as ligações citadas.

Uma equação de evolução apresentada por de Souza Mendes e Thompson (103) pode ser obtida mudando $g = g(\dot{\gamma})$ por $h = h(\sigma)$ e $k_1 = c_1$, $k_2 = c_2$ na equação (2-6):

$$\frac{d\lambda(t)}{dt} = \frac{1}{t_{eq}} \left[c_1(1 - \lambda)^a - c_2h(\sigma)\lambda^b \right] \quad (2-7)$$

Um procedimento introduzido primeiramente por de Souza Mendes e Thompson (103) consiste na utilização da curva de escoamento como entrada para elaboração do modelo tixotrópico, isto é realizado ao escrever as funções $g(\dot{\gamma})$ e $h(\sigma)$ em função da microestrutura no equilíbrio (λ_{eq}), ou seja, quando $d\lambda/dt = 0$. Assim as equações (2-6) e (2-7) ficam:

$$g(\dot{\gamma}) = \frac{k_1}{k_2} \left[\frac{(1 - \lambda_{eq}(\dot{\gamma}))^a}{\lambda_{eq}^b(\dot{\gamma})} \right] \Rightarrow \frac{d\lambda}{dt} = \frac{k_1}{t_{eq}} \left\{ (1 - \lambda)^a - \lambda^b \left[\frac{(1 - \lambda_{eq}(\dot{\gamma}))^a}{\lambda_{eq}^b(\dot{\gamma})} \right] \right\} \quad (2-8)$$

$$h(\sigma) = \frac{c_1}{c_2} \left[\frac{(1 - \lambda_{eq}(\sigma))^a}{\lambda_{eq}^b(\sigma)} \right] \Rightarrow \frac{d\lambda}{dt} = \frac{c_1}{t_{eq}} \left\{ (1 - \lambda)^a - \lambda^b \left[\frac{(1 - \lambda_{eq}(\sigma))^a}{\lambda_{eq}^b(\sigma)} \right] \right\} \quad (2-9)$$

Os autores apresentaram um experimento hipotético para fundamentar a proposição $h=h(\sigma)$ nas equações de evolução. Seja um material completamente estruturado em repouso e livre de tensões, no tempo $t = 0$ é submetido repentinamente a uma taxa de deformação constante.

Neste exemplo, a tensão de cisalhamento é inicialmente nula, e enquanto a tensão limite não seja atingida, um comportamento linear crescente no tempo deve ocorrer durante o regime elástico, com nenhuma quebra da microestrutura esperada (pela definição de tensão limite e regime elástico), por conseguinte o resultado do experimento descrito pelas equações (2-6) e (2-8) para $t = 0$ e $\lambda = 1$ seria:

$$\left. \frac{d\lambda}{dt} \right|_{t=0, \lambda=1} = -\frac{k_2}{t_{eq}} g(\dot{\gamma}) = -\frac{k_1}{t_{eq}} \left[\frac{(1 - \lambda_{eq}(\dot{\gamma}))^a}{\lambda_{eq}^b(\dot{\gamma})} \right] \neq 0 \quad (2-10)$$

Sendo assim, a taxa de variação da microestrutura em $t = 0$ prevista pela equação (2-10) seria diferente de zero, pois $g(\dot{\gamma}) = \text{cte}$ e $\lambda \neq \lambda_{eq}(\dot{\gamma})$. Contudo em $t = 0$ a tensão é nula, e nenhuma taxa de variação da microestrutura deveria ser estimada. Entretanto ao assumir a tensão como responsável pela destruição da microestrutura, as equações (2-7) e (2-9), mostram :

$$\left. \frac{d\lambda}{dt} \right|_{t=0, \lambda=1} = 0 \quad (2-11)$$

Conforme esperado, aos autores assumirem a função no termo de quebra na forma $h=h(\sigma)$ e por este motivo $\lambda = \lambda_{eq}(\sigma) = 1$, a taxa de variação da microestrutura em $t = 0$ pôde ser nula. Por esta razão, de Souza Mendes e Thompson (103) assumiram a dependência da tensão, $h = h(\sigma)$ na equação (2-6) para o termo de quebra, desta maneira na análise do experimento hipotético, a taxa $d\lambda/dt$ apresenta o comportamento esperado.

Em outro artigo, de Souza Mendes e Thompson (100) estenderam a formulação da equação (2-7) para materiais elasto-viscoplásticos e fluidos com tensão limite aparente segundo a equação de evolução:

$$\frac{d\lambda(t)}{dt} = \frac{1}{t_{eq}} \left[\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right)^a - h(\sigma)\lambda^b \right] \quad (2-12)$$

Com λ_0 sendo a microestrutura quando material está completamente estruturado e limitada por $0 \leq \lambda \leq \lambda_0$.

Embora os modelos baseados na Cinética Estrutural sejam um avanço na descrição da tixotropia, a forma das funções $g(\dot{\gamma})$ e $h(\sigma)$ torna-se uma incógnita, necessitando de ajustes, uma vez que dados experimentais são obtidos.

Ademais, ainda há uma não familiaridade no parâmetro microestrutural com as grandezas macroscópicas, diferente dos modelos microscópicos onde existe uma correlação.

Apesar dos esforços apresentados anteriormente na busca de modelos constitutivos tixotrópicos que descrevam o comportamento reológico de materiais complexos, ainda assim a indústria do petróleo mantém-se criativamente estagnada. Em um trabalho na conferência *SPE/IADC Drilling Conference and Exhibition* Nair et al. (104) mencionam: “ Dado o ritmo relativamente lento de inovação nas últimas décadas no domínio da cimentação, ainda há muitas oportunidades para abordar os desafios de cimentação da indústria com soluções inovadoras” em outro trabalho publicado na *AADE Fluids Conference and Exhibition*, Shah et al. (105) alegam que os modelos tixotrópicos não são convenientes para aplicação na área de petróleo devido a sua complexidade. Fica claro a divergência entre os autores, por um lado há a necessidade de busca por inovação e tecnologia para superar os desafios, e por outro a dificuldade da indústria em assumir novos paradigmas.

De fato os modelos tixotrópicos são viáveis para serem tratados na indústria de petróleo, são especialmente utilizados em problemas relacionados ao reinício de escoamento de fluidos de perfuração (106,107), óleos parafínicos, (107–111) e na previsão da pressão na coluna de cimento (112).

Não obstante, quando comparadas as aplicações oriundas da modelagem tixotrópica, a indústria de óleo e gás em sua maioria ainda emprega equações constitutivas que não introduzem parâmetros necessários para descrição de efeitos transientes/tixotrópicos, sendo incapazes de auxiliar na previsibilidade de fenômenos de maior complexidade, inclusive na área de cimentação. Algumas das equações mais empregadas podem ser vistas abaixo (113,114):

Ostwald-de Wale (*Power law*)

$$\sigma = K\dot{\gamma}^n \quad (2-13)$$

Sisko

$$\sigma = A\dot{\gamma} + B\dot{\gamma}^n \quad (2-14)$$

Eyring

$$\sigma = A \operatorname{senh}^{-1}(B\dot{\gamma}) \quad (2-15)$$

Robertson-Stiff

$$\sigma = K(\dot{\gamma}_0 + \dot{\gamma})^n \quad (2-16)$$

Bingham

$$\sigma = \sigma_0 + \mu_p \dot{\gamma} \quad (2-17)$$

Hershel-Bulkley

$$\sigma = \sigma_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (2-18)$$

vom Berg

$$\sigma = \sigma_0 + A \operatorname{senh}^{-1} \left(\frac{\dot{\gamma}}{C} \right) \quad (2-19)$$

Casson

$$\sigma = \left(\sqrt{\sigma_0} + \sqrt{\eta_\infty \dot{\gamma}} \right)^{1/2} \quad (2-20)$$

As equações (2-17 - 2-20) que apresentam tensão limite (σ_0), são validas para $|\sigma| > \sigma_0$, caso contrário, $\dot{\gamma} = 0$. Os parâmetros A,B,C, K e n são constantes que dependem do material, enquanto η_∞ é a viscosidade quando $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$; $\dot{\gamma}_0$ representa uma fator de correção para a taxa de deformação.

Das equações anteriores, nota-se a ausência de variação temporal e termos ligados a microestrutura do material, conseqüentemente, nenhuma das equações possui natureza estrutural e/ou tixotrópica. Banfill (19) argumenta que diferentes trabalhos com pastas de composição semelhante considerando por exemplo, a mesma variação da razão w/c (água/cimento), apresentam resultados completamente distintos para tensão limite, tais resultados poderiam ser explicados pela variação nas técnicas de medição, mas principalmente pela desconsideração da tixotropia-irreversibilidade da pasta de cimento.

Embora ainda seja corrente o emprego das equações (2-13 - 2-20) na área de cimentação, desde os anos de 1950, esforços tem sido dispensados na inclusão de efeitos transientes, especialmente com os trabalhos pioneiros de Tattersall (115, 116), tendo o autor baseado-se nos resultados de Weltmann

(117) e Green e Weltmann (118, 119).

A partir dos trabalhos embrionários de Tattersall, outras equações constitutivas tixotrópicas voltadas para pasta de cimento e baseadas na cinética estrutural tem sido desenvolvidas ao longo dos anos, muitas delas de natureza fenomenológica como as elaboradas por Lapasin et al. (120–122), Papo (123), Roussel (124, 125) e outras fundamentadas em fenômenos microscópicos, propostas por Wallevik (126, 127). Estas equações serão vistas em maiores detalhes adiante, no Capítulo 4.

3

Determinação da curva de escoamento

Neste capítulo serão investigados diferentes métodos, (*ramp up/down*, *ramp down* e viscosidade mínima) na obtenção da curva de escoamento para pastas de cimento. Esta etapa é importante, pois a curva de escoamento é um parâmetro utilizado na elaboração do modelo constitutivo que será visto no Capítulo 5. Dessa forma, a precisão na obtenção da curva de escoamento auxilia diretamente na constituição do modelo constitutivo.

Este capítulo está publicado na revista *Journal of Petroleum Science and Engineering*, intitulado: *An appraisal of procedures to determine the flow curve of cement slurries* (128).

3.1

A curva de escoamento

A curva de escoamento (*flow curve*) é o dado reológico mais básico oriundo de testes reológicos. A mesma é medida em regime de escoamento simples de cisalhamento, fornecendo a tensão (dessa forma a viscosidade) como função da taxa de deformação no regime permanente (22), produzindo assim informações sobre o comportamento do fluido dentro de um intervalo de taxas de deformação ou tensão.

Devido à complexidade das pastas de cimento, a literatura sobre a reologia desse tipo de material, muitas vezes apresenta informações vagas e conflitantes, especialmente sobre métodos de mistura (36–39), modelos matemáticos (113, 114, 116) e protocolo experimental (38, 50, 64, 129, 130).

Na indústria do petróleo, o procedimento API (*American Petroleum Institute*) (32) é o mais notório para caracterização reológica de pastas. Este procedimento consiste na imposição sucessiva de taxas de deformação crescentes (*ramp-up*) e decrescentes (*ramp-down*) em um período de tempo fixo, usualmente 10 s.

Contudo, as pastas de cimento apresentam dependência temporal em suas propriedades reológicas, sendo assim, a viscosidade varia gradualmente até atingir um regime permanente para uma dada tensão ou taxa de deformação imposta. Além disso, o tempo necessário para atingir o regime permanente pode ser longo, a depender da tensão imposta, especialmente a baixas tensões; portanto, tempo da ordem de segundos em geral não é suficiente para atingir o regime permanente.

Por definição, todo dado coletado para compor uma curva de escoamento deve corresponder ao regime permanente (77). Entretanto, para pastas de cimento, é difícil ou impossível atingir o regime permanente, devido as reações químicas presentes (hidratação).

No procedimento API (32) é difícil assegurar um regime permanente, devido a pasta ser essencialmente tixotrópica e possuir um histórico sensível ao cisalhamento. Por esse motivo, uma curva de histerese é produzida como resultado, confirmando a ausência de regime permanente.

Outra questão importante está relacionada à hidratação da pasta. As pastas de cimento comportam-se como um “organismo vivo” devido à hidratação do cimento, produtos como etringita, portlandita e C-S-H (*Calcium Silicate Hydrate*) são criados, modificando a estrutura da pasta ao longo do tempo (10, 13, 14). Dessa forma, o dado reológico deve ser coletado antes do processo de cura assumir um papel relevante no sistema. O início desse processo pode variar para cada formulação de pasta, de alguns segundos a minutos/horas; portanto é importante que as medidas iniciem dentro do mesmo período de tempo.

Diversos trabalhos na literatura empregam diferentes protocolos na determinação da curva de escoamento para pastas de cimento. Na maioria dos casos, estes protocolos consistem na imposição de rampas de cisalhamento crescente e decrescente, produzindo como resultado uma curva de histerese para tensão. A curva de escoamento é então inferida a partir da curva de histerese para tensão, comumente uma média entre a parte crescente e decrescente. Um argumento em favor deste procedimento reside no fato que durante a parte crescente da rampa, o comportamento tixotrópico implica em tensões superiores a observadas no regime permanente, todavia na parte decrescente, ocorre o inverso. Sendo assim, a média das partes ascendente e descendente caminharia na direção de corrigir este comportamento, levando os dados para o regime permanente.

Apesar disso, é importante notar que conforme a tensão é acrescida, a destruição da microestrutura ocorre mais rapidamente quando comparada a construção, quando a tensão sofre um decréscimo. Portanto, as curvas de escoamento obtidas por este procedimento tende a ficar abaixo da curva correta.

Banfill e Saunders (129) discutiram as diferenças entre suas curvas de histerese e as produzidas por Roy e Asaga (35, 131, 132). De acordo com os autores, a discrepância entre os resultados foram oriundos dos diferentes ciclos de tempo empregado em ambos os trabalhos.

Bouras et al. (130) relataram que o regime permanente foi atingido após 4-5 ciclos, mas o que é entendido como regime permanente naquele artigo, não corresponde a definição de curva de escoamento, uma vez que a curva encontrada correspondia a parte descendente do último ciclo. Isto significa que nos ciclos iniciais não houve coincidência entre as partes ascendente e descendente, isto é, não houve regime permanente. Além disso, o tempo empregado em cada taxa da rampa não é mencionado e por isso não é possível inferir algum efeito da cura nos resultados.

Mbasha et al. (50) investigaram diferentes protocolos reológicos para determinação da tensão limite. A curva de histerese foi examinada com 20 diferentes pontos de taxa de deformação, 10 em cada porção da curva de histerese, com um ciclo total de 300 s. A parte decrescente da curva foi empregada na análise da tensão limite, por meio da extrapolação linear da curva até a taxa nula de deformação. Os autores mencionaram que os resultados derivados deste método foram precários e deixaram dúvida quanto a confiabilidade e os argumentos físicos empregados.

3.2

Método e Materiais

3.2.1

Composição

Dois diferentes lotes de cimento com alta resistência a sulfato (ARS) de acordo com as especificações da API 10A (8) foram fornecidos pela Lafarge-Holcim e empregados nesse trabalho. Detalhes sobre a composição química e as características físicas podem ser encontrados na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Composição Química e Característica Física

Composição Química	Lote 1 (Massa %)	Lote 2 (Massa %)
SiO_2	21.9	21.8
Al_2O_3	3.92	3.6
Fe_2O_3	4.65	4.2
CaO	65.12	64.6
MgO	1.0	1.5
SO_3	2.83	2.8
C_3S	57	56.7
C_3A	2.5	2.5
C_4AF	14	12.8

Característica Física	Lote 1	Lote 2
Superfície Específica (m^2/kg)	303.5	298
Densidade (kg/m^3)	3170	3160

3.2.2

Preparação das amostras

As pastas foram elaboradas de acordo com duas formulações desenvolvidas pela Petrobras; as pastas elaboradas a partir do lote 1, denominadas como “Pasta A”, foram preparadas empregando água deionizada e três aditivos, antiespumante, estabilizador e retardador, fornecidos pela Halliburton Energy Services. As pastas elaboradas a partir do lote 2 foram denominadas como “Pasta B”, sendo preparadas com água deionizada e quatro aditivos, antiespumante, viscosificante, controlador de filtrado e retardador, todos fornecidos pela Baker Hughes. Todas as pastas foram produzidas com razão água-cimento de 0.42.

Um volume de 600 ml de pasta com densidade de $1893 \text{ Kg}/m^3$ foi preparado com auxílio de um misturador de alta velocidade (Chandler Engineering, USA) de acordo com a norma API-10B (32).

Na preparação da Pasta A, os aditivos foram acrescentados em 329,2 g de água deionizada diretamente no copo de aço inox do misturador. As concentrações dos aditivos foram 0,16, 2 e 0,42% wt/wt respectivamente para o antiespumante, estabilizador e retardador.

Posteriormente adicionou-se uniformemente 777,20 g a água de mistura durante 15 s a $4000 \pm 200 \text{ rpm}$ limpando as paredes do copo quando necessário, em seguida aumentou-se a velocidade para $12000 \pm 200 \text{ rpm}$ por mais 35 s. A densidade final da Pasta A foi de $1893 \text{ kg}/m^3$.

O mesmo procedimento foi utilizado na preparação da Pasta B, sendo 787,41 g de cimento, 334,15 g de água as quantidades utilizadas. A concentração dos aditivos foram de 0,07%, 0.1%, 0.98% e 0.1%, respectivamente para antiespumante, viscosificante, controlador de filtrado e retardador. A densidade final da pasta foi de 1893 kg/m³.

3.2.3

Pré- condicionamento

O pré-condicionamento consiste na segunda etapa anterior aos testes reológicos, na qual 400 ml da pasta de cimento são vertidos em um copo de latão cilíndrico e levado até um consistômetro (Chandler Engineering, USA) durante 30 min a 26,7°C. O consistômetro consiste basicamente de um copo de latão e uma hélice que gira em torno de 150 rpm, mergulhado em um banho com controle de temperatura.

A etapa de pré-condicionamento é introduzida com o objetivo de reduzir efeitos relacionados a história de cisalhamento. Dessa forma busca-se uma condição inicial semelhante que ajude na repetibilidade dos testes (133). Posteriormente as amostras foram colocadas em um copo de polipropileno e levadas até o reômetro para início dos experimentos.

3.3

Medidas reológicas

As medidas reológicas foram conduzidas em um reômetro rotacional (Anton Paar Physica MCR 301) equipado com sistema Peltier e uma câmara com controle de evaporação, a temperatura foi mantida constante a 26,7°C, Figura 3.1. Todos os testes iniciaram 6 min após o término do pré-condicionamento, no qual 1 min foi utilizado para estabilizar a temperatura.

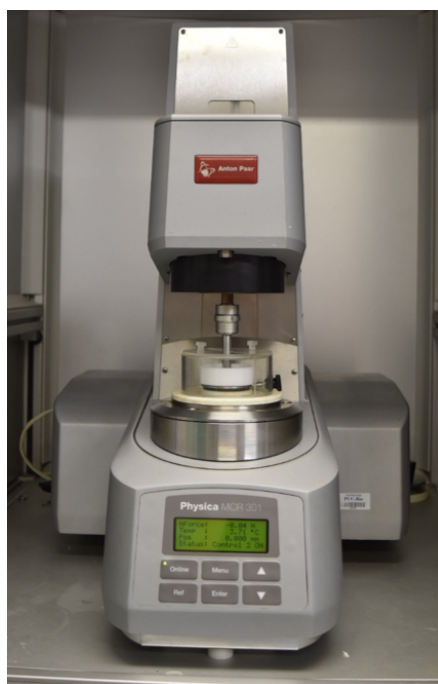


Figura 3.1: Reômetro utilizado nos ensaios reológicos.

Para a caracterização da Pasta A, empregou-se uma configuração placa-placa com diâmetro de 50 mm e distância entre placas de 1,5 mm. A placa superior era ranhurada, Figura 3.2, enquanto na inferior foi utilizada uma lixa de óxido de alumínio com partículas entre 44-55 μm para evitar deslizamento aparente. Embora não seja ideal, o uso da lixa é comum na ausência de geometria ranhurada. As amostras foram então transferidas para o reômetro com auxílio de uma espátula de aço inox.

Para Pasta B, a geometria Couette ranhurada (Fig.3.3) com $D = 26,660 \text{ mm}$; $D_c = 28,920 \text{ mm}$; $L = 40 \text{ mm}$ e gap de 1,130 mm foi utilizada para taxas de deformação de até 44 s^{-1} , acima disso empregou-se a geometria placa-placa. A pasta (17 ml) foi transferida para o copo da geometria Couette com auxílio de uma seringa de vidro.

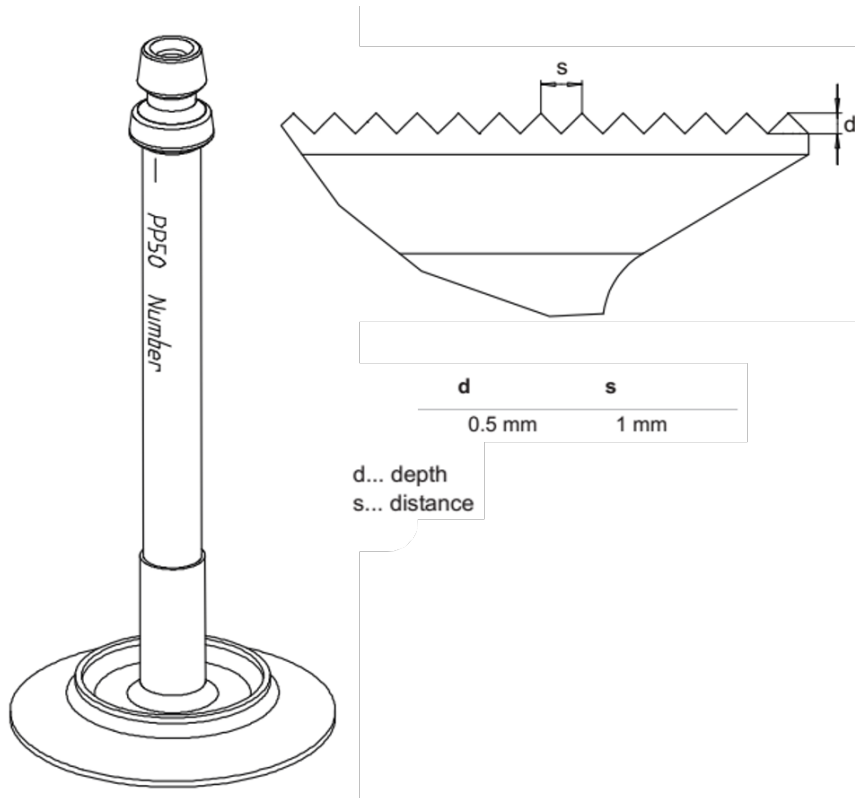


Figura 3.2: Geometria placa-placa utilizada nos ensaios reológicos. A esquerda, placa superior; a direita, o perfil de ranhura da placa (Modificado de (134)).

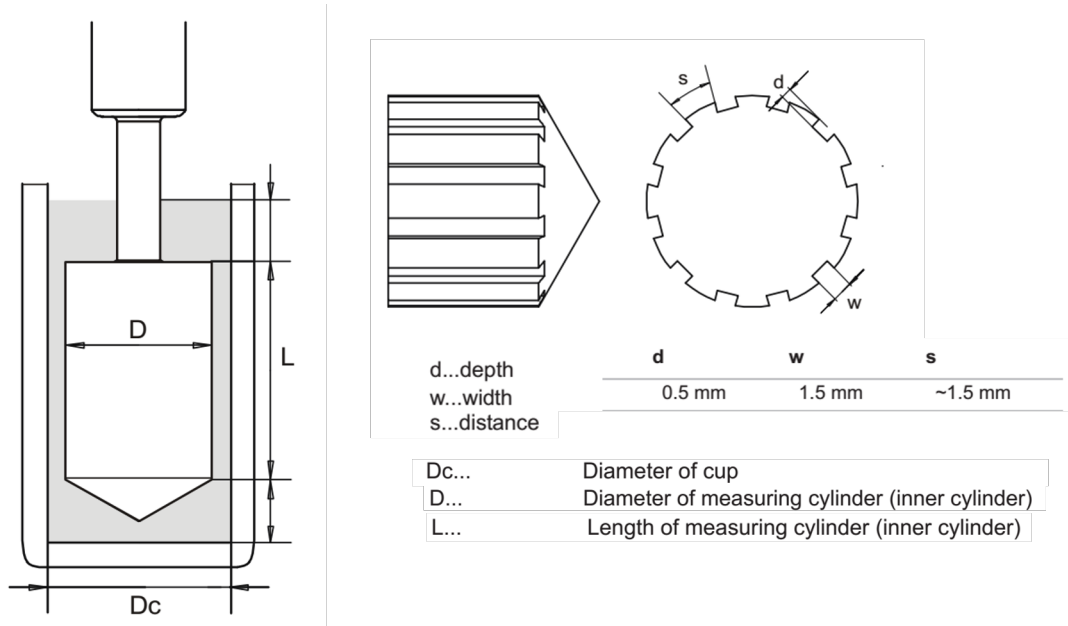


Figura 3.3: Geometria Couette utilizada nos ensaios reológicos. A esquerda, copo e o rotor; a direita, o perfil de ranhura de ambos (Modificado de (134)).

Neste estudo, os testes iniciaram em torno de 40 min após o primeiro contato do cimento com a água, isto é, no início do período de indução,

quando a cinética da reação química é quase constante (10,135). Este tempo é necessário para evitar medidas dentro do período de pré-indução.

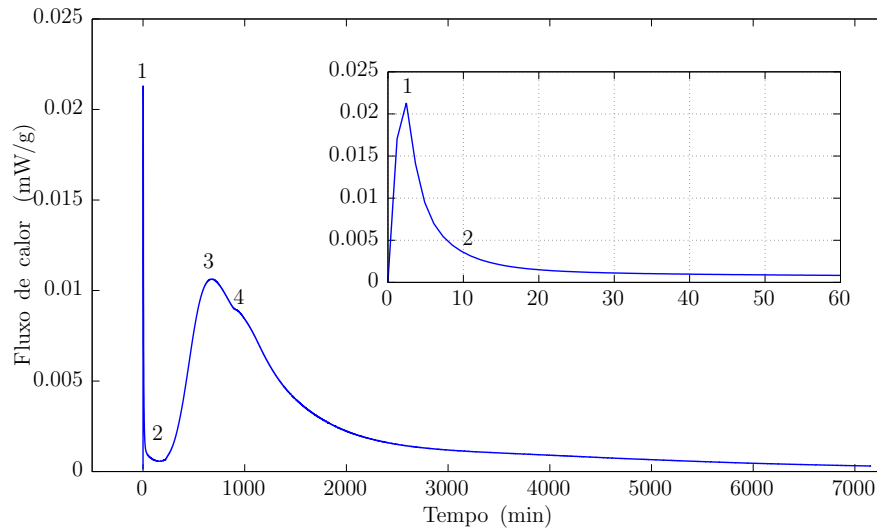


Figura 3.4: Curva do calor de hidratação para pasta de cimento testada. 1 - Período de Pré-indução, rápida hidratação do C_3S , C_4A ; 2 - Período de indução, hidratação é desacelerada; 3 - Estágio intermediário (Formação de C-S-H); 4 - Formação de hidratos sulfatoaluminados AFt (alumina, óxido férrico, tri-sulfato) (11). A figura superior direita discrimina os primeiros 60 min da reação.

A Figura 3.4 mostra a curva de calor de hidratação para Pasta A, obtida com um microcalorímetro. Nessa figura a origem corresponde a 34 min após o primeiro contato água-cimento, ou seja, o tempo necessário no pré-condicionamento e colocação da amostra no microcalorímetro. Sendo assim, o início dos testes reológicos correspondem aproximadamente ao Ponto 2 (Figura 3.4), marcando o início do período de indução.

O procedimento original API-10B utiliza taxas de deformação específicas que variam entre 5 s^{-1} e 500 s^{-1} em um viscosímetro Couette com paredes lisas. A viscosidade é medida através da deflexão da mola associada com a velocidade do rotor. Entretanto, neste estudo utilizamos a geometria de placas paralelas ranhuradas, contudo a rampa de cisalhamento abrange a faixa do procedimento original.

A simulação do protocolo API-10B (32) foi realizada no reômetro através da imposição de dez diferentes taxas de deformação crescentes, seguidas por outras dez decrescentes, conforme Figura 3.5. A faixa de cisalhamento inicial foi de $1,1 \text{ s}^{-1}$, enquanto a máxima atingiu 500 s^{-1} , equidistantes na escala logarítmica; a duração de cada taxa foi de 10 s.

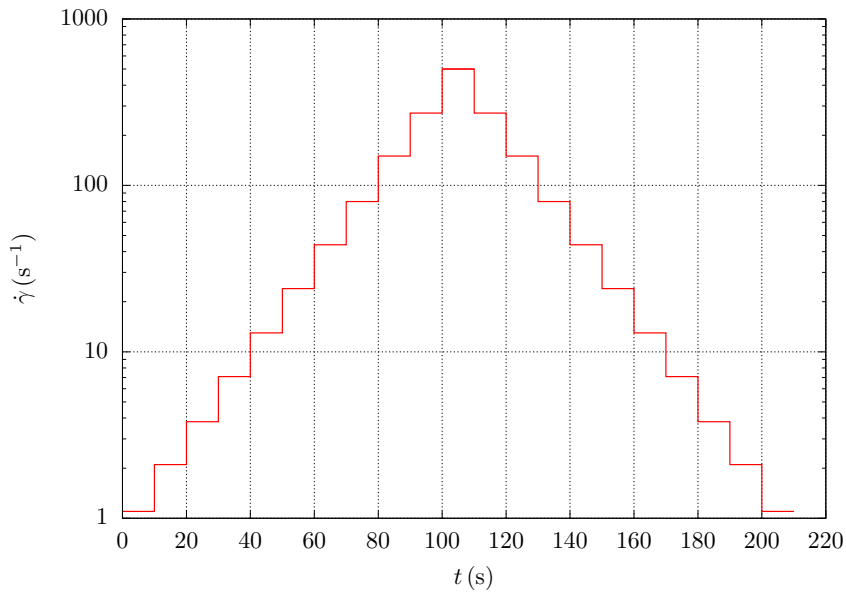


Figura 3.5: Rampa de cisalhamento ascendente e descendente.

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1412761/CA

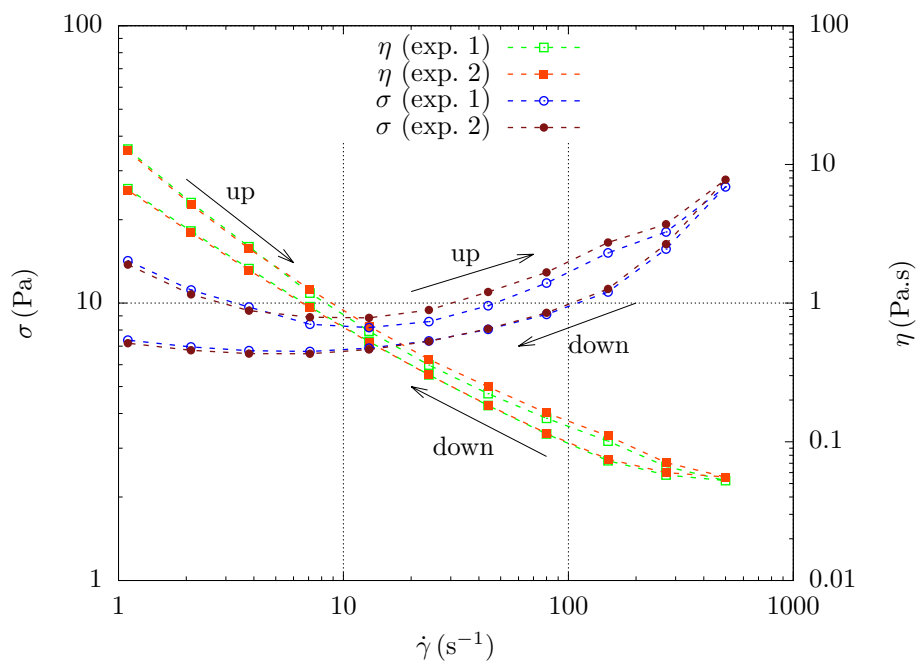
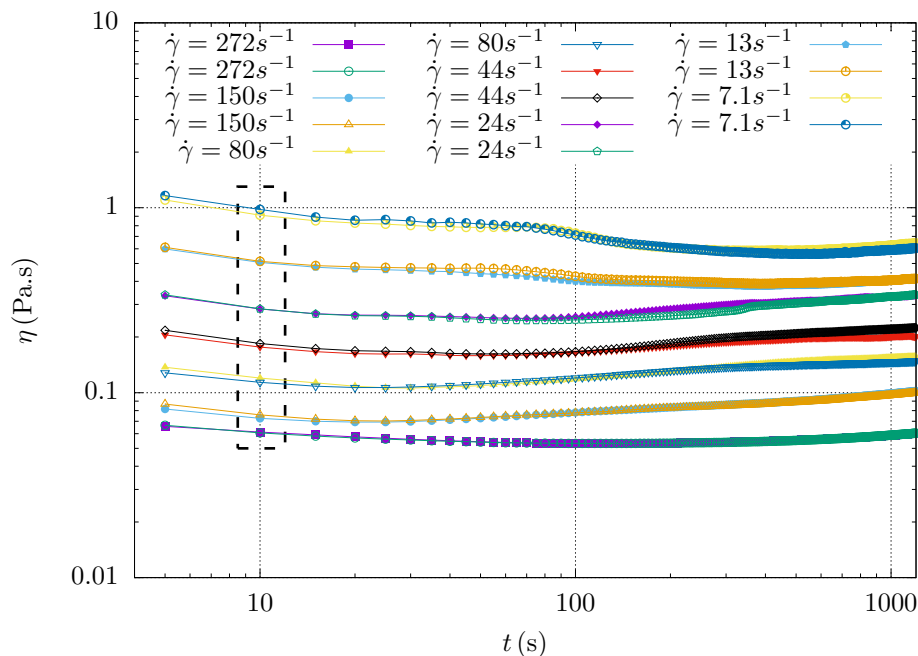


Figura 3.6: Tensão e viscosidade ($\eta = \sigma/\dot{\gamma}$) como função da taxa de deformação para dois experimentos (Pasta A).

A Figura 3.6 ilustra o resultado produzido ao impor a rampa da Figura 3.5. Naquela figura estão presente dois experimentos para ilustrar a repetibilidade dos resultados obtidos. Os dados foram adquiridos a cada 10s, imediatamente antes da mudança na taxa de deformação; no caso placa-placa, as tensões foram corrigidas empregando a correção de

Weissenberg-Rabinowitsch (136). A partir da Figura 3.6 é possível perceber que a curva ascendente (*ramp-up*) assume um nível de tensão superior a curva descendente (*ramp-down*), indicando efeitos tixotrópicos.

Conforme mencionado anteriormente, é prática usual na indústria do petróleo utilizar como “curva de escoamento” final a média das curvas ascendente e descendente. Entretanto, é importante enfatizar que a prática está em contradição com a definição de curva de escoamento. O conceito de curva de escoamento implica que as medidas devem ser tomadas em regime permanente, isto é, cada ponto que compõe a curva deve ser obtido impondo uma taxa de deformação (ou tensão) e ser adquirido quando a taxa de deformação (ou tensão) não variar mais no tempo, então este valor constante compreenderia a um dos pontos da curva.



PUC-Rio - Certificação Digital N° 1412761/CA

Figura 3.7: Evolução temporal da viscosidade para diferentes taxas de deformação (Pasta A).

A viscosidade como função do tempo em diferentes taxas de deformação é vista na Figura 3.7 para a Pasta A. Os resultados de dois experimentos são apresentados para salientar novamente a repetibilidade dos resultados. Essa figura ilustra claramente que 10s (dado dentro do retângulo) é um tempo insuficiente para atingir o regime permanente. Vale notar que caso o regime permanente fosse alcançado para todo o dado, as curvas ascendente e descendente da Figura 3.6 coincidiriam, entretanto não houve coincidência.

Todavia, não é possível estritamente obter uma curva de escoamento para pastas de cimento, pois o processo de hidratação implica uma mudança contínua na estrutura da pasta, causando uma variação continuada na viscosidade. Porém, as curvas da Figura 3.7 para as pastas estudadas exibem um período de tempo no qual a viscosidade permanece constante ao atingirem um ponto de mínimo. Nessa tese, o termo regime permanente é empregado em referência a esse período. Esta propriedade foi explorada no desenvolvimento de um procedimento alternativo para construção das curvas de escoamento composta por pontos pertencentes ao regime permanente, assim os pontos de viscosidade mínima foram selecionados para compor a curva de escoamento (137). Este método é referido nessa tese como *Método de viscosidade mínima*.

3.4

Resultados

Nessa seção as curvas de escoamento elaboradas pelos diferentes métodos são apresentadas, *ramp-up/ramp-down*, *ramp-down* e *viscosidade mínima*. O procedimento API *ramp-up/ramp-down* é simulado através da média entre *ramp-up* e *ramp-down* explicado em parágrafos anteriores. O método *ramp-down* consiste na utilização da parte descendente da curva de histerese.

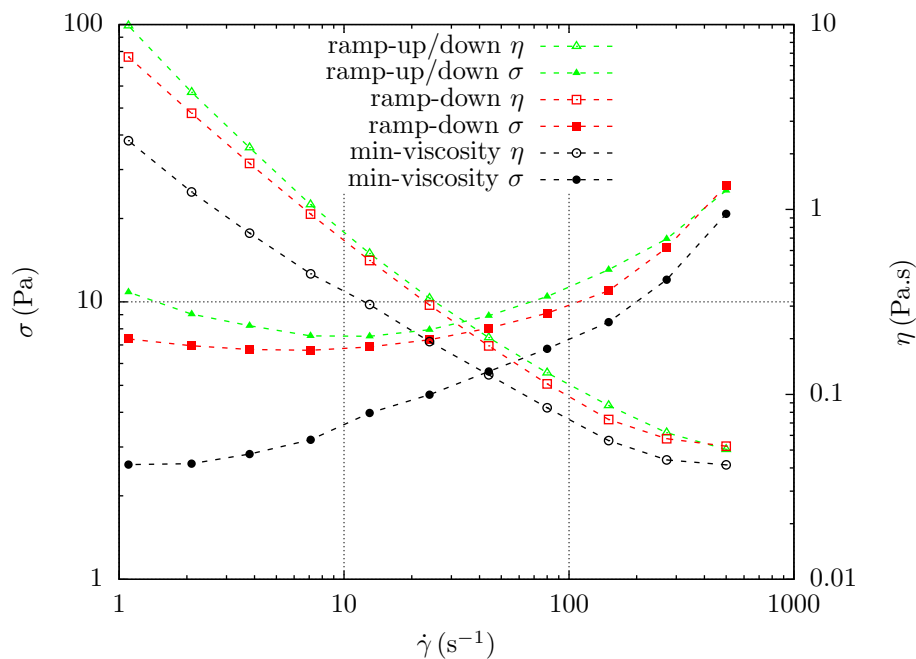


Figura 3.8: Curvas de escoamento obtidas pelos métodos *ramp-up/down*, *ramp-down* e viscosidade mínima (Pasta A).

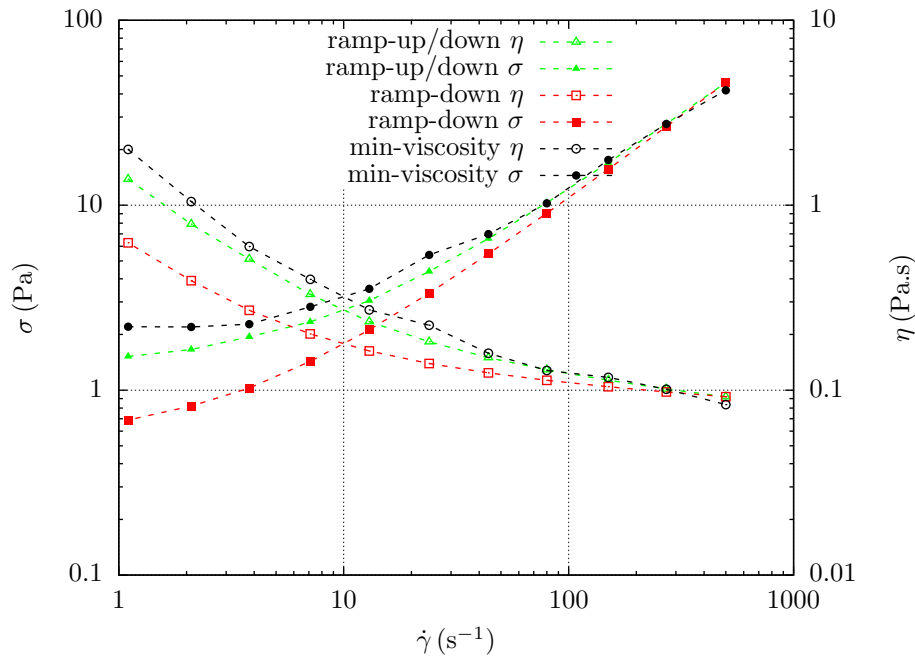


Figura 3.9: Curvas de escoamento obtidas pelos métodos *ramp-up/down*, *ramp-down* e viscosidade mínima (Pasta B).

Nas Figuras 3.8 e 3.9 são comparados os métodos *ramp-up/ramp-down*, *ramp-down* e viscosidade mínima na obtenção das curvas de escoamento, respectivamente para as Pastas A e B. Todas as curvas exibem um comportamento pseudo-plástico dentro da faixa de cisalhamento estudada, apresentando uma tendência para um patamar newtoniano em altas taxas. Na Figura 3.8 pode ser visto um nível de tensão inferior para o método de viscosidade mínima quando comparado com os demais estudados, isto é devido ao dado coletado pelos métodos *ramp-up/ramp-down* e *ramp-down* pertencerem a um nível estrutural superior ao regime permanente. Abaixo de 30 s^{-1} a discrepância entre os métodos aumenta. A concordância cresce na medida em que aumenta a taxa de deformação, uma vez que o regime permanente é alcançado rapidamente em alta taxas (ou tensões).

Por outro lado, para Pasta B, ambas as curvas originadas pelos métodos *ramp-up/ramp-down* e *ramp-down* exibem valores de tensão abaixo do método de viscosidade mínima. Novamente, a concordância entre os métodos cresce à medida que ocorre aumento na taxa de deformação, enquanto a discrepância aumenta com o decréscimo da taxa de deformação.

Os dados para curva de escoamento derivados do método de viscosidade mínima foram ajustados a partir da seguinte equação tipo Herschel-Bukley:

$$\sigma = \sigma_y + K\dot{\gamma}^n + \eta_\infty\dot{\gamma} \quad (3-1)$$

Então,

$$\eta \equiv \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \frac{\sigma_y}{\dot{\gamma}} + K\dot{\gamma}^{n-1} + \eta_\infty \quad (3-2)$$

Nas equações, σ_y é a tensão limite, K é o índice de consistência, n é o índice de potência, η_∞ é a viscosidade à altas taxas de deformação e $\dot{\gamma}_1 \equiv (\sigma_y/K)^{1/n}$ é uma taxa de deformação característica que corresponde ao início da região *power-law* na curva de escoamento (138).

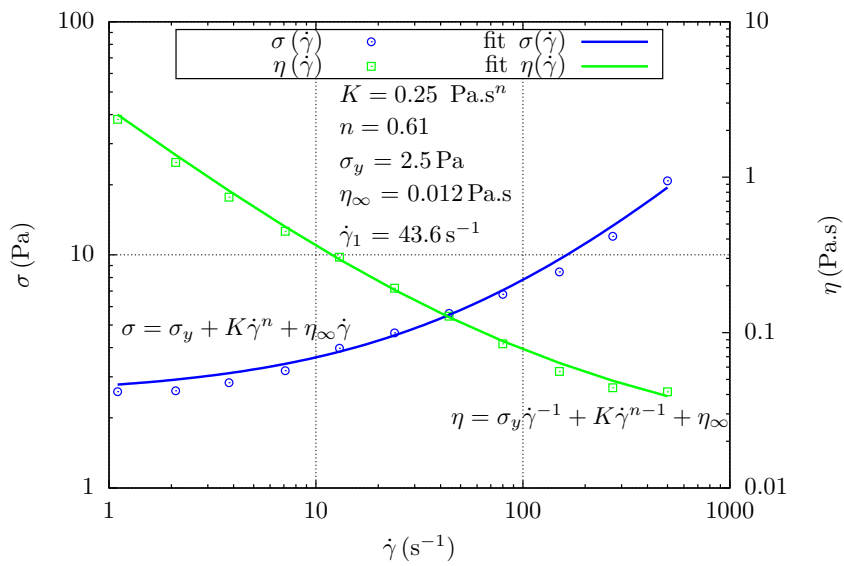


Figura 3.10: Ajuste para a curva de escoamento (Pasta A).

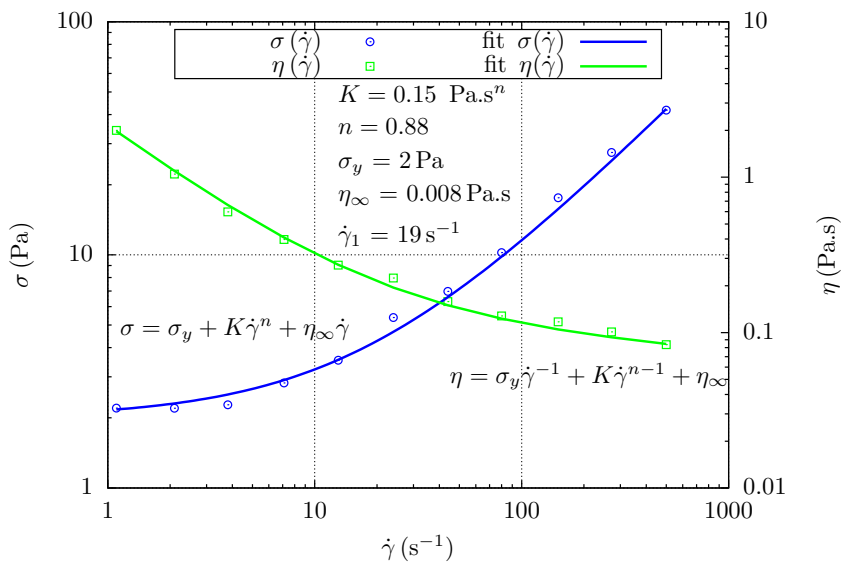


Figura 3.11: Ajuste para a curva de escoamento (Pasta B).

As Figuras 3.10 e 3.11 mostram os dados e a curva de ajuste, assim como os parâmetros reológicos correspondentes as equações (3-1) e (3-2).

Os parâmetros reológicos obtidos do ajuste das curvas (Figuras 3.10 e 3.11) são utilizados para apresentar os resultados na forma adimensional. Com este propósito foram definidos os seguintes adimensionais:

$$\sigma^* \equiv \frac{\sigma}{\sigma_y}; \quad \dot{\gamma}^* \equiv \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_1}; \quad \eta^* \equiv \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}^*} \quad (3-3)$$

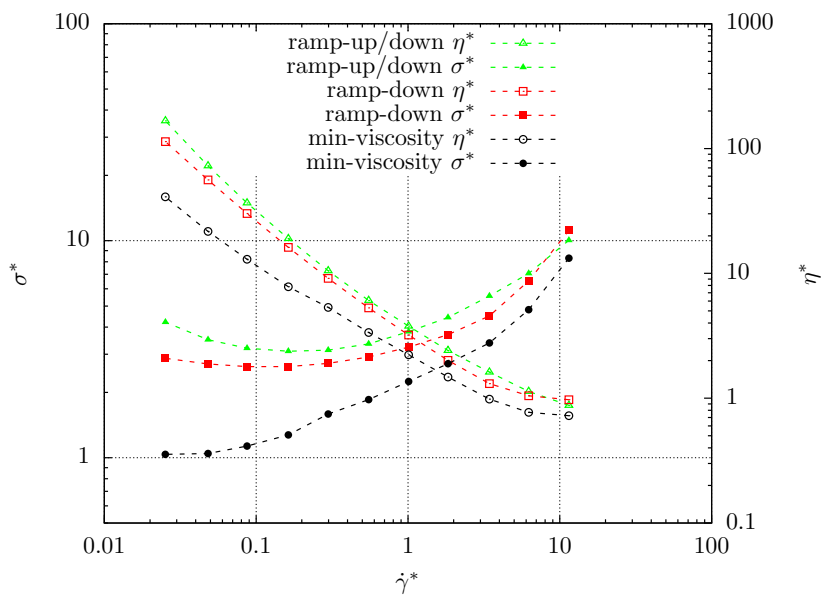


Figura 3.12: Curva de escoamento adimensional (Pasta A).

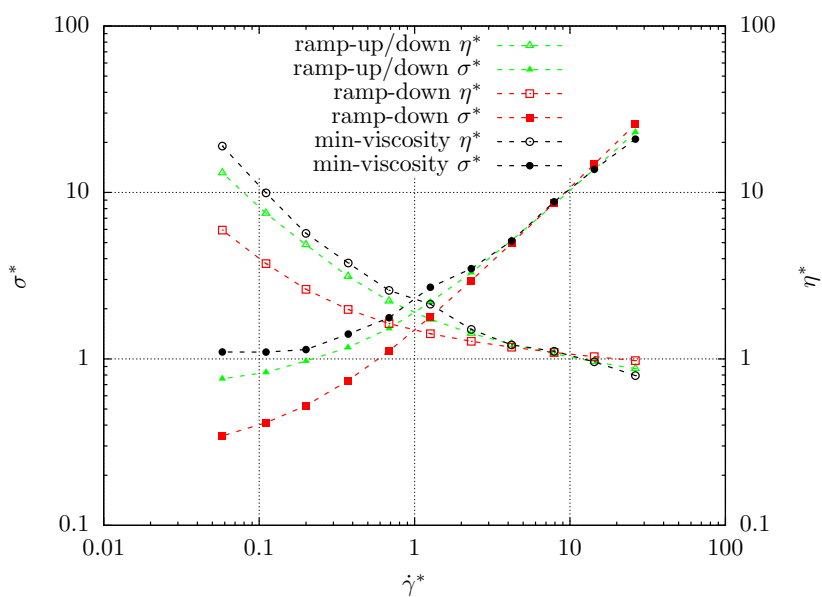


Figura 3.13: Curva de escoamento adimensional (Pasta B).

As Figuras 3.12 e 3.13 mostram três curvas de escoamento adimensionais para cada pasta, obtidas pelos diferentes métodos estudados. Em relação a Pasta A, o maior desvio com respeito ao método de viscosidade mínima é observado no método *ramp-up/ramp-down*, sendo este responsável por simular o procedimento API. Este método superestimou a viscosidade, especialmente a baixas taxas de deformação, principalmente devido ao dado ser adquirido antes do regime permanente ser alcançado. Além disso, verifica-se que as curvas a partir do método *ramp-down* sofreram um menor desvio, ainda assim, são consideráveis.

Não obstante, os maiores desvios para Pasta B são observados a partir do método *ramp-down* ao invés do *ramp-up/ramp-down* (procedimento API). Este fato é interessante, uma vez que expõe a natureza tixotrópica das pastas. Dessa forma, os diferentes níveis de tixotropia da Pasta A e Pasta B são responsáveis pelas diferenças observadas. O método *ramp-up/ramp-down* fornece melhores resultados para Pasta B, pois o tempo característico de destruição da microestrutura (parte ascendente da rampa) é menor em relação ao tempo característico de construção (parte descendente da rampa). Portanto, os dados da curva descendente (*ramp-down*) são adquiridos fora do regime permanente.

A partir dos resultados obtidos, investigamos uma pequena modificação no protocolo API, que consistiu no aumento da duração temporal para cada taxa de deformação da Figura 3.5, de 10 s para 60 s para Pasta A, e 10 s para 60 s e 90 s para Pasta B. Então, somente a curva descendente foi selecionada como a curva de escoamento. Sendo assim, esta modificação é essencialmente uma versão alterada do método *ramp-down*, cuja modificação é um maior tempo de duração do cisalhamento. A ideia indica que uma maior duração no tempo do cisalhamento faria com que os dados fossem deslocados para próximo do regime permanente.

A curva de escoamento para Pasta A, resultante da modificação proposta, pode ser vislumbrada na Figura 3.14 em conjunto com o método de viscosidade mínima e o método *ramp-down* original (duração de 10 s para cada taxa de deformação). Com efeito pode ser observado na Figura 3.14 que a curva de escoamento obtida com a modificação do método *ramp-down* apresenta um menor desvio em relação ao método de viscosidade mínima quando comparado aos demais métodos. A Figura 3.16 mostra que o máximo desvio fica em torno de 10%.

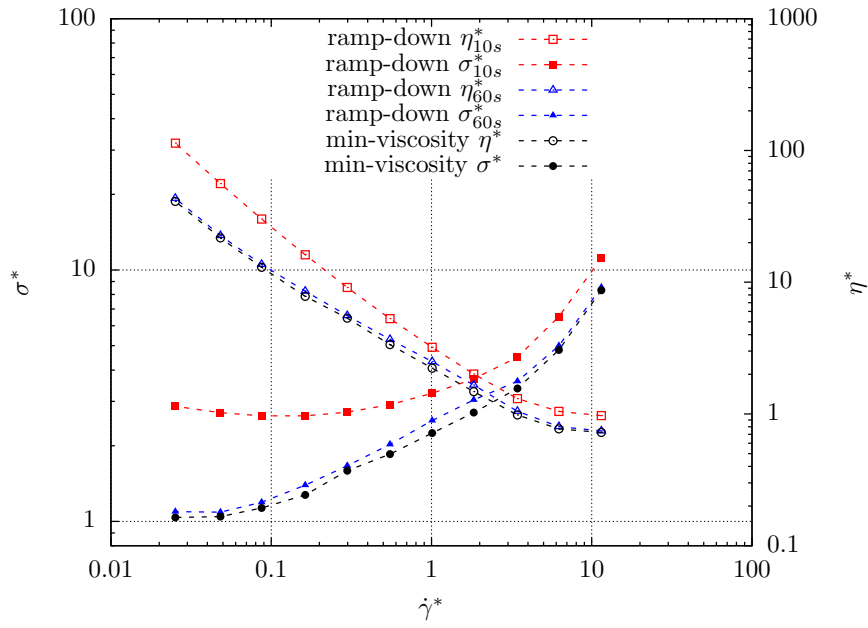


Figura 3.14: Curva de escoamento adimensional - Método *ramp-down* modificado (Pasta A).

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1412761/CA

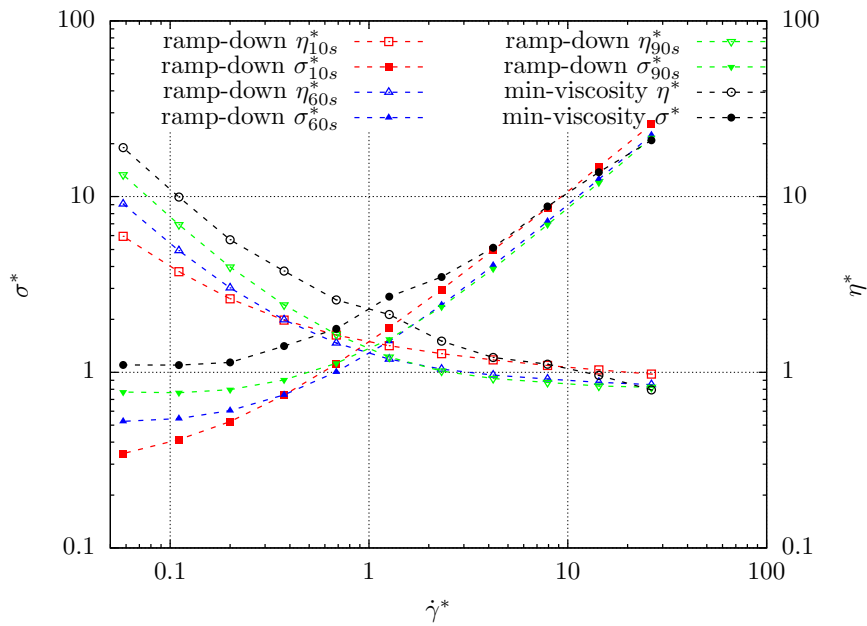


Figura 3.15: Curva de escoamento adimensional - Método *ramp-down* modificado (Pasta B).

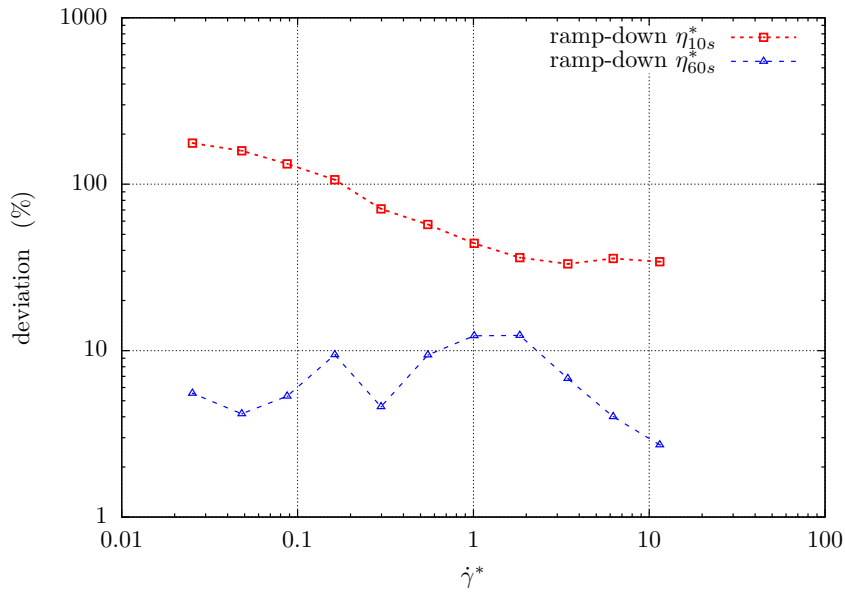


Figura 3.16: Desvio relativo (Pasta A).

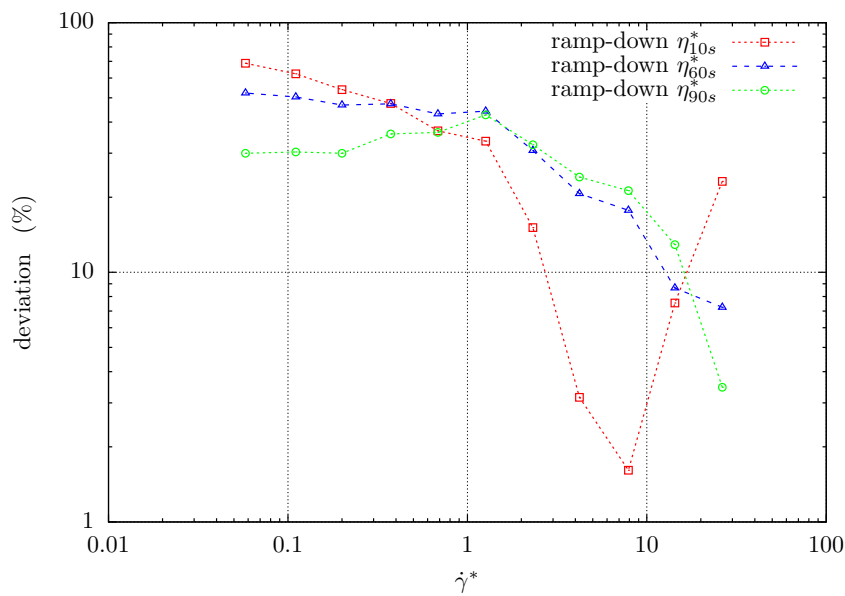


Figura 3.17: Desvio relativo (Pasta B).

A Figura 3.15 exibe resultados análogos para Pasta B. Pode ser observado na figura que a curva de escoamento pelo método *ramp-down* apresenta uma tendência de colapsar com a curva do método de viscosidade mínima conforme o tempo de cisalhamento aumenta. Esta tendência corrobora a influência da tixotropia no comportamento observado. Na Figura 3.17 está ilustrado o desvio nos resultados entre os métodos *ramp-down* e viscosidade mínima.

3.5

Conclusão

Três diferentes métodos aplicados na construção da curva de escoamento para duas pastas de cimento (Pasta A e Pasta B) foram investigados e comparados entre si. O procedimento API relatado, isto é, os métodos *ramp-up/ramp-down*, *ramp-down* apresentaram desvios consideráveis comparados ao método de viscosidade mínima, o qual é baseado em medidas no regime permanente durante o período de indução.

Uma modificação no procedimento API foi investigada em cada pasta, consistindo em 60s e 90s a extensão no tempo de duração para cada taxa de deformação imposta, tomando então como a curva de escoamento somente a parte descendente dos resultados. Tal modificação mostrou uma notável aprimoramento nos resultados da Pasta A, ou seja, a curva de escoamento gerada mostrou-se próxima ao método de viscosidade mínima.

Embora para a Pasta A, a modificação realizada apresentou bons resultados com o a mudança para 60s no tempo de duração da taxa de deformação, é esperado que um tempo de duração apropriado dependa das características de cada pasta de cimento, conforme ocorreu para a Pasta B. Na pasta B os efeitos tixotrópicos foram mais proeminentes, com a curva de escoamento modificada aproximando-se da curva de viscosidade mínima, quanto maior foi o tempo de cisalhamento empregado.

Efeitos transientes devem ser evitados em protocolos para determinação da curva de escoamento. Entretanto, não se advoga neste trabalho um emprego extenso do método da viscosidade mínima em aplicações de engenharia, uma vez que não seria prático a realização de experimentos de cisalhamento constante para determinação de cada ponto da curva de escoamento. O método de viscosidade mínima mostra-se útil como um patamar que permita verificar a acessibilidade de métodos mais confiáveis. Ao empregar o procedimento API, deve ser realizados testes preliminares com o intuito de verificar um tempo de duração apropriado para a taxa de deformação.

4

Modelos constitutivos tixotrópicos para pasta de cimento

A descrição de fenômenos físicos associados ao comportamento de materiais é uma tarefa árdua, por vezes hercúlea conforme a complexidade do material estudado e o nível de detalhe exigido na representação do fenômeno observado.

A sedimentação de partículas e o deslizamento na parede elevam significativamente a complexidade ao tratar suspensões de cimento. Contudo a tixotropia amplia a gama de dificuldades associada ao fato da correta inclusão deste comportamento às equações constitutivas, aliadas a adequada comprovação experimental do fenômeno.

Os principais modelos constitutivos para pastas de cimentos, considerando a tixotropia, serão vistos nas seções que seguem, entre eles estão os propostos por Tattersall (115, 116), Lapasin et al. (120, 122), Papo (123), Roussel (124, 125) e Wallevik (126, 127). Embora os trabalhos de Tattersall não tratem profundamente a tixotropia, os mesmos serão considerados neste capítulo de forma didática a fim de estabelecer a ordem cronológica da abordagem do tema dentro da literatura de pastas de cimento, considerando sua relevância.

4.1

G.H. Tattersall

Na literatura de pastas de cimento, G.H. Tattersall (115, 116) talvez seja um dos pioneiros na discussão da tixotropia. Em um breve artigo Tattersall (115) introduziu uma equação em termos do torque para generalizar os trabalhos propostos por Weltmann (117) e Green e Weltmann (118, 119). A equação proposta pode ser verificada seguir:

$$T(t) = T_E + (T_0 - T_E)e^{-Bt} \quad (4-1)$$

Sendo T o torque aplicado no tempo t , T_0 e T_E os torques no estado inicial e de equilíbrio, a constante B tem dimensão de s^{-1} . Contudo nenhum dado experimental é apresentado no artigo, ainda assim é mencionada a falta de observação da reestruturação da microestrutura durante os experimentos, nas palavras do autor (115).

“In this theory no account was taken of any tendency for a rebuilding of the structure, and it was found that for cement pastes there is no such tendency, at least in a time of the order of that taken for an experiment. In this respect this material differs from those with which Weltmann worked, and it cannot be classified as thixotropic.”

Em outro trabalho, Tattersall (116) expôs os dados experimentais que foram obtidos através de sucessivos testes impondo a mesma rampa de cisalhamento (5 rampas ascendentes e descendentes) e outro com taxa de deformação constante. Ao analisar os resultados oriundos da rampa, o autor observou que as curvas ascendentes e descendentes coincidiam em alguns instantes, mas não em todo o teste, além de deixar a pasta em repouso entre 5 e 10 min, e não verificar nenhum aumento no torque.

Segundo Tattersall (116) a coincidência entre as curvas ascendentes e descendentes corroboraria sua afirmação sobre a pasta não ser tixotrópica, além do torque não sofrer um aumento quando deixada a pasta em repouso.

Entretanto, a rampa de cisalhamento não é o experimento mais indicado para confirmar a tixotropia, uma vez que este tipo de experimento depende do tempo empregado na rampa e da taxa utilizada, ou seja, dos parâmetros governantes do fenômeno, e nenhuma reversibilidade pode ser confirmada por este método (76). A forma indicada para confirmação da tixotropia de um material seria a realização de um *step change* na tensão/cisalhamento, por este experimento é possível monitorar o andamento da reestruturação (76). A equação proposta por Tattersall descreve somente a variação do torque no tempo sob cisalhamento constante dentro de uma pequena faixa (em torno de 100 s), onde a tixotropia pode estar presente (79).

A não verificação do aumento no torque poderia ser indício da baixa precisão do instrumento ou mesmo de sedimentação devido ao longo tempo em repouso, uma vez que nenhum aditivo foi utilizado para manter as partículas em suspensão, neste caso a pasta torna-se mais suscetível a separação de fase.

Os trabalhos desenvolvidos por Tattersall (115,116) datam de meados da década de 50, onde o conhecimento sobre a tixotropia era bastante limitado e mal compreendido, além das limitações por conta dos aparatos experimentais utilizados nas aquisições de dados.

Tattersall (115, 116) cunhou o termo “*structural breakdown*” para descrever o comportamento irreversível relatado nos parágrafos anteriores, além do desenvolvimento de uma teoria baseada em supostos tipos de ligações (*linkages*) responsáveis pela estrutura da pasta (116). Segundo Wallevik (126), posteriormente em um livro de Tattersall e Banfill (19), o processo de “*structural breakdown*” foi atribuído a quebra das ligações criada entre as partículas de cimento devido à hidratação da pasta, sendo tal quebra irreversível, ou seja, não tixotrópica, uma vez que estas ligações não poderiam ser restabelecidas.

De fato, existe na pasta de cimento uma questão associada a irreversibilidade causada pela hidratação, contudo há ainda a tixotropia, e estes são eventos que ocorrem em tempos diferentes. Entretanto, nos dias atuais é sabido que um aumento na viscosidade/tensão ocorre devido à cura, esta associada à hidratação (irreversível).

No momento do contato água-cimento a hidratação começa a ocorrer, porém não são todas as partículas de cimento que participam da reação de hidratação concomitantemente, dessa forma seguindo a teoria das ligações de Tattersall, haveria partículas com ligações entre si devido à hidratação e as demais ainda “livres”. Neste caso, no decorrer do processo de hidratação uma rede de ligações seria criada progressivamente, esta suposta rede teria um reflexo macroscópico no aumento da viscosidade/torque/tensão, conforme visto na literatura (67, 79, 80, 137)¹; esta interpretação está de acordo com a teoria proposta por Roussel et al. (80). Contudo, este tipo de característica não foi observada por Tattersall.

Importante notar que outros autores (120–123, 127) utilizaram-se da teoria proposta por Tattersall para elaborar seus modelos. Todavia o comportamento reportado pelo autor não deve ser estendido como um comportamento das pastas em geral, uma vez que o comportamento reológico depende do acréscimo de aditivos, distribuição de sólidos, forma das partículas, entre outros, porém a cura deve estar presente em curta ou larga escala de tempo, devendo ser descrita no processo de modelagem.

¹ Associada ao início do processo de cura.

4.2

Romano Lapasin

Em uma série de artigos Lapasin et al. (120–122) buscaram entender o comportamento das pastas de cimento estudadas, propondo desta maneira um modelo capaz de reproduzir os dados experimentais observados.

Baseado em um trabalho incipiente, Lapasin et al. (120) utilizaram um conjunto de três cimentos Portland com distintas superfícies específicas (SSB), (Specific Surface by Blaine Permeability (139)) e razão água-cimento (w/c). Os autores propuseram uma equação semelhante a de Tattersall para descrição dos experimentos com cisalhamento constante (115, 116), mas com uma notação modificada em termos da tensão, equação (4-2).

$$\sigma(t) = \sigma_e + (\sigma_{max} - \sigma_e)e^{-Bt} \quad (4-2)$$

Duas curvas de escoamento diferentes foram apresentadas, as mesmas foram elaboradas a partir de dois valores diferenciados de tensão, σ_e (valor no equilíbrio) e σ_{max} (valor máximo), obtidos através de testes com taxa de deformação constante.

A variação ($\Delta\sigma = \sigma_{max} - \sigma_e$) das tensões máxima e equilíbrio contra a velocidade de angular (ω) foram usadas na elaboração das curvas de escoamento, as curvas foram representadas de acordo com a equação (4-3).

$$\Delta\sigma = \frac{\omega}{p + q\omega} \quad (4-3)$$

p e q são parâmetros relacionados a composição do cimento.

De acordo com os resultados de Terrier e Moreau (Terrier e Moreau (140), 1964 *apud* Lapasin et al. (120)), estabeleceram a distância média entre as partículas de cimento na suspensão ($d = \frac{w/c}{SSB}$), de forma a considerar as diferentes composições das pastas estudadas nas comparações.

A magnitude da quebra da estrutura das pastas pode ser verificada ao analisar a área da curva $\Delta\sigma - \omega$, sendo interpretada como a densidade de energia dispensada para romper as ligações entre partículas de cimento inicialmente em repouso a fim de atingir uma nova posição de equilíbrio.

A área sob a curva mostrou-se dependente do parâmetro d , logo, $p = p(d)$ e $q = q(d)$. Sendo assim, a variação da área em função da distância (d) foi

descrita por uma função exponencial decrescente.

Por fim, Lapasin et al. (120) basearam-se na teoria de Tattersall (116) para correlacionar seus resultados na forma:

$$n_0\varphi = \frac{\omega\Delta\sigma}{B} \quad (4-4)$$

sendo n_0 o número de ligações a serem quebradas para atingir uma nova posição de equilíbrio; φ a energia de uma ligação (assumida constante); $n_0\varphi$ é a densidade de energia necessária para quebra da estrutura.

Ao correlacionar os resultados, verificaram uma descontinuidade para $n_0\varphi$ dentro de uma faixa de valor crítico do parâmetro d . A energia que deveria ser absorvida pelo material de modo que a quebra ocorresse foi considerada baixa quando d excedeu seu valor crítico. Os autores argumentaram que esta observação possui um valor prático, pois mostra a existência de uma razão água cimento crítica a ser determinada uma vez conhecida a área específica do cimento (SSB), de forma que a quebra da estrutura pode ser otimizada.

Um fato interessante corresponde a uma conclusão dos autores com respeito a atribuição de “parcialmente tixotrópica²” as pastas, embora nenhuma evidência esteja clara no trabalho.

Um das primeiras abordagens na modelagem do comportamento tixotrópico de pastas de cimento, baseada na teoria de Cheng e Evans (102), pode ser encontrada no trabalho de Lapasin et al. (121). Neste estudo a premissa de “tixotropia parcial” é mantida considerando somente a parcela de quebra da estrutura na elaboração do modelo, segundo as equações:

$$\sigma(\lambda, \dot{\gamma}) = f_0(\dot{\gamma}) + \lambda f_1(\dot{\gamma}) \quad (4-5)$$

$$f_0(\dot{\gamma}) = \sigma_{f,0} + A_0 \sinh^{-1} \left(\frac{\dot{\gamma}}{C} \right) \quad (4-6)$$

$$f_1(\dot{\gamma}) = (\sigma_{f,1} - \sigma_{f,0}) + (A_1 - A_0) \sinh^{-1} \left(\frac{\dot{\gamma}}{C} \right) \quad (4-7)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = -k(\dot{\gamma})\lambda^n \quad (4-8)$$

$$\lambda(t) = \frac{\sigma(t) - \sigma_e}{\sigma_{max} - \sigma_e} \quad (4-9)$$

²Afirmção baseada nos trabalhos de Tattersall. Os autores consideram que a pasta sofre somente processo de “*structural breakdown*.”

Lapasin et al. (121) utilizaram a equação de vom Berg (141)(ver seção 2.5) para construção das funções $f_0(\dot{\gamma})$ e $f_1(\dot{\gamma})$; as constantes A_0 , A_1 , $\sigma_{f,0}$, $\sigma_{f,1}$ e C foram relacionadas com a concentração de sólidos por unidade de volume (C_V) e a superfície específica por unidade de volume (S_{vB}); $\sigma_{f,0}$, $\sigma_{f,1}$ são as tensões limites a partir das curvas de escoamento associadas à σ_e e σ_{max} respectivamente. Do ajuste das curvas de escoamento formadas a partir de σ_{max} e σ_e foram encontrados os valores correspondentes as constantes mencionadas.

Através da solução da equação (4-8), o índice n pode ser avaliado independentemente das demais equações, conforme:

$$\lambda(\dot{\gamma}, t) = \exp[-k(\dot{\gamma})t], \text{ para } n = 1 \quad (4-10)$$

$$\lambda(\dot{\gamma}, t) = [(n - 1) - k(\dot{\gamma})t + 1]^{1/1-n}, \text{ para } n \neq 1 \quad (4-11)$$

Com suporte dos dados experimentais a função $k(\dot{\gamma})$ pode ser descrita na forma:

$$k(\dot{\gamma}) = \frac{\dot{\gamma}}{a + b\dot{\gamma}} \quad (4-12)$$

com as constantes a e b deduzidas a partir dos mesmos dados experimentais. Sendo assim, conhecendo λ por meio de (4-9) todos os demais parâmetros são extraídos.

Lapasin et al. (122) estenderam o trabalho anterior ao investigar diferentes equações para a obtenção das funções $f_0(\dot{\gamma})$ e $f_1(\dot{\gamma})$, entre as quais, Williamson (142) e Shangraw (143). Desta maneira dependendo da equação utilizada, assumindo $n = 1$ e considerando a equação (4-12), a variação da tensão no tempo para uma dada taxa de deformação assume a forma:

vom Berg

$$\sigma(\dot{\gamma}) = \sigma_f + C \left[A_0 + (A_1 - A_0) \exp\left(-\frac{\dot{\gamma}t}{a + b\dot{\gamma}}\right) \right] \sinh^{-1}\left(\frac{\dot{\gamma}}{C}\right) \quad (4-13)$$

$$\text{com } \sigma_{f,1} = \sigma_{f,0} = \sigma_f$$

Shangraw

$$\sigma(\dot{\gamma}) = \sigma_0 + \eta_\infty \dot{\gamma} + \left[\alpha_{1,1} + (\alpha_{1,1} - \alpha_{1,0}) \exp\left(-\frac{\dot{\gamma}t}{a + b\dot{\gamma}}\right) \right] [1 - \exp(\alpha_2 \dot{\gamma})] \quad (4-14)$$

Williamson

$$\begin{aligned} \sigma(\dot{\gamma}) = & \left[\eta_{\infty,0} + (\eta_{\infty,1} - \eta_{\infty,0}) + \exp\left(-\frac{\dot{\gamma}t}{a + b\dot{\gamma}}\right) \right] \dot{\gamma} \\ & + \left[\sigma_{0,0} + (\sigma_{0,1} - \sigma_{0,0}) \exp\left(-\frac{\dot{\gamma}t}{a + b\dot{\gamma}}\right) \right] \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma} + \Gamma} \end{aligned} \quad (4-15)$$

As equações (4-14 - 4-15) possuem 7 parâmetros a serem ajustados, enquanto há 6 parâmetros para equação (4-13). As tensões limites são designadas por σ_f , σ_0 , $\sigma_{0,0}$, $\sigma_{0,1}$; onde o primeiro índice indica o atributo, isto é, 0 é referente a tensão limite e 1 alguma constante; o segundo índice se refere a curva de escoamento na qual estimou-se a grandeza, ou seja, 0 pertence a curva de escoamento com base em σ_e , enquanto 1 à σ_{max} ; $\eta_{\infty,0}$ corresponde a viscosidade quando $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ na curva de escoamento em σ_e , enquanto $\eta_{\infty,1}$ à σ_{max} ; a , C e Γ são constantes com dimensão de $[s^{-1}]$; α_2 [s]; A_0 , A_1 e $\alpha_{i,j}$ [Pa], b adimensional.

Por último, Lapasin et al. (122) estabeleceram uma correlação entre a tensão limite σ_f com a concentração de sólidos C_V e a superfície específica por unidade de volume (S_{vB}) de acordo com a equação de vom Berg.

$$\sigma_f = 2,1 \times 10^{-3} \exp(19,2 C_V) S_{vB}^{2,5} \quad (4-16)$$

$$\eta_0(\lambda = 0) = A_0/C = 1,1 \times 10^{-3} \exp(13,2 C_V) S_{vB}^{4,2} \quad (4-17)$$

$$\eta_1(\lambda = 1) = A_1/C = 8,6 \times 10^{-5} \exp(20,9 C_V) S_{vB}^{6,3} \quad (4-18)$$

A descrição do comportamento reológico conforme à equação de vom Berg, equação (4-13), apresentou os melhores resultados na modelagem dos testes com cisalhamento constante.

Embora os resultados tenham sido satisfatórios e a correlação entre tensão limite com as propriedades de origem composicional do cimento seja um avanço interessante, os modelos constitutivos propostos não são capazes de reproduzir o acréscimo da viscosidade ou tensão no tempo.

4.3

Adriano Papo

Adriano Papo (123) trabalhou na elaboração de um modelo constitutivo tixotrópico para representar o comportamento experimental de pastas brancas de cimento Portland. O mesmo argumento de “tixotropia parcial” (120–122) foi explorado, dessa forma as mesmas equações (4-5) e (4-8–4-10) foram utilizadas.

No entanto, as funções $f_0(\dot{\gamma})$ e $f_1(\dot{\gamma})$ foram avaliadas segundo a equação constitutiva de Casson (Casson (144), 1959 *apud* Blair (145), 1966). O comportamento da tensão no ensaio com taxa de deformação constante assumiu a forma:

$$\sigma(\dot{\gamma}, t) = \sigma_{0,0} + \eta_{\infty}\dot{\gamma} + 2\sqrt{\sigma_{0,0}\eta_{\infty}\dot{\gamma}} + \left[(\sigma_{0,1} - \sigma_{0,0}) + 2\sqrt{\eta_{\infty}\dot{\gamma}(\sqrt{\sigma_{0,1}} - \sqrt{\sigma_{0,0}})} \right] \exp(-k_b t) \quad (4-19)$$

Sendo a função presente em (4-12) independente de $\dot{\gamma}$, $k(\dot{\gamma}) \equiv k_b$, chamado de taxa de defloculação com dimensão de $[s^{-1}]$; todos os índices envolvidos seguem a ideia exposta na seção precedente. Tal qual Lapasin et al. (120–122), a inclusão do processo de cura (irreversibilidade) não foi investigada.

4.4

Nicolas Roussel

Roussel (124) estudou o comportamento reológico de pastas de cimentos com enfoque voltado para reestruturação da pasta. O modelo constitutivo empregado pelo autor foi primeiramente proposto por Coussot et al. (97):

$$\sigma = \eta_0\dot{\gamma}(1 + \lambda^n) \quad (4-20)$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = \frac{1}{\theta} - \alpha\lambda\dot{\gamma} \quad (4-21)$$

sendo η_0 a viscosidade para altas taxas de deformação, quando $\lambda \rightarrow 0$, n é uma parâmetro constante e positivo, $1/\theta$ é o termo de floculação (estruturação) e o segundo termo ($\alpha\lambda\dot{\gamma}$) a parcela de defloculação. Roussel

(124) cita que a parcela de reestruturação (floculação) desconsiderada na abordagem tixotrópica nos trabalhos de Lapasin et al. (120–122) e Papo (123) é válida quando o tempo característico de quebra da estrutura é da ordem do teste viscométrico. Embora não esteja explicitamente definida nas equações (4-20–4-21) uma tensão limite de escoamento, Roussel et al. (146) mostraram que existe uma taxa de deformação crítica abaixo da qual não há escoamento, associando-a a uma tensão crítica, definida implicitamente como tensão limite.

Roussel (124) analisou a reestruturação da pasta a partir de dados reométricos de pastas com diferentes tempos de repouso (20, 300, 600 e 1800 s); Com testes à $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$, o autor observou diferentes magnitudes (pico) de tensão no início ($t \approx 7 \text{ s}$) para cada tempo de repouso. Sendo estes picos relacionados à máxima deformação sofrida antes do início da desestruturação.

Todos os experimentos mostraram uma tendência da tensão ao regime permanente em torno de 50 s, independente do tempo de repouso. Contudo, a pasta com tempo de repouso de 1800 s mostrou um alto valor no pico de tensão, além do modelo constitutivo não descrever corretamente a tendência ao regime permanente nesse caso. Roussel (124) argumentou que este fato seria devido ao efeito de cura a partir de 1800 s, onde o modelo não seria capaz de prever.

Roussel (124) conseguiu prever o comportamento da viscosidade somente para tempos de repouso inferiores à 60 s, acima do qual houve divergência.

Em outro trabalho, Roussel (125) considerou explicitamente a tensão limite de escoamento e considerando uma parcela da tensão como modelo de potência.

$$\sigma = (1 + \lambda)\sigma_0 + k\dot{\gamma}^n \quad (4-22)$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = \frac{1}{\theta \lambda^m} - \alpha \lambda \dot{\gamma} \quad (4-23)$$

com m e α como parâmetros tixotrópicos e k e n constantes positivas. Este modelo foi proposto para tratar a reestruturação da pasta para tempos superiores a 1 min, entretanto a irreversibilidade deixou de ser abordada.

4.5

Jon Elvar Wallevik

No âmbito microscópico, Wallevik (126, 127) têm um papel de destaque, sendo um pioneiro neste tipo de modelagem voltado para a descrição reológica de pastas de cimento. Baseado na teoria de Hattori-Izumi (147), Wallevik (126) desenvolveu um modelo constitutivo onde o comportamento tixotrópico é diretamente relacionado a coagulação, dispersão e re-coagulação das partículas que compõem o cimento.

Por se tratar de uma abordagem voltada a princípios físicos de natureza microscópica, faz-se necessário a introdução de alguns conceitos a fim de facilitar o entendimento da teoria. As seções (4.5.1) e (4.5.2) que seguem, ilustrarão algumas definições para melhor compreensão dos tópicos seguintes.

4.5.1

Coagulação permanente e reversível

O termo coagulação engloba a ocorrência do contato entre uma ou mais partículas de cimento por um período de tempo, ou seja, quando as partículas são “coladas” devido à interação de energia potencial total ³ entre elas, sendo necessário uma força para separá-las.

Basicamente Wallevik (126) cita dois tipos de coagulação presente na pasta. A coagulação reversível é caracterizada quando duas partículas podem ser separadas, isto é, dispersas por uma força externa; o segundo tipo é referente a coagulação permanente, nesse caso as partículas não podem ser separadas.

4.5.2

Junção permanente e reversível

As conexões (ou contatos) entre as partículas de cimento são denominadas junções. O número de junções reversíveis, proveniente do processo de coagulação reversível, é caracterizado pela grandeza J_t . Do mesmo modo, o número de junções permanentes oriundo da coagulação permanente, é designado como J_t^{p4} ; sendo o total de conexões entre as partículas coaguladas

³Combinação entre força de Van der Waals, repulsão eletrostática e efeito estérico.

⁴Introduzido por Wallevik com o objetivo de eliminar uma singularidade em $t \rightarrow \infty$ na teoria original de Hattori-Izumi ($J_t^{tot} = J_t$, $n_3^{tot} = n_3$).

na suspensão, representado por $J_t^{tot} = J_t^p + J_t$. As grandezas J_p^{tot} , J_t^p e J_t são parâmetros microestruturais diretos, representando o número de junções por unidade de volume [m^{-3}].

De acordo com Wallevik (126), há dois tipos de partículas primárias na composição da pasta de cimento. Existem as partículas que sofrem coagulação reversível (n_3), além das partículas com coagulação permanente (n_3^p). Sendo $n_3^{tot} = n_3^p + n_3$ o total de partículas coaguladas.

4.5.3

Modelagem tixotrópica

Em seus trabalhos, Wallevik (126, 127) buscou simular o torque medido a partir da imposição de uma série de velocidades angulares. Em seu trabalho precursor, o autor introduziu a tixotropia com uma formulação integral por meio de módulos de memória.

$$U_3 = \frac{J_t}{n_3} = \frac{U_0 (\Gamma\Theta + 1) + \Theta}{(\Theta + 1) (\Gamma + 1)} \quad (4-24)$$

$$\Gamma(\mathbf{x}, t) = \int_0^t \alpha(t - t') I(\dot{\gamma}', t') dt' \quad (4-25)$$

$$\Theta(\mathbf{x}, t) = \int_0^t \beta(t - t') H(\dot{\gamma}', t') dt' \quad (4-26)$$

Sendo U_3 um parâmetro microestrutural indireto, $U_0 = U_3|_t = 0$. Quando $U_3 = 0$ o estado do material encontra-se completamente disperso, $U_3 = 1$

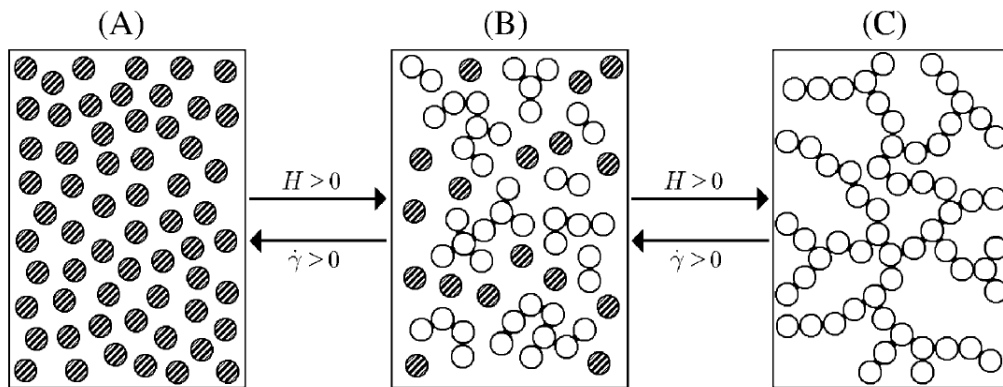


Figura 4.1: Mecanismo de dispersão e coagulação das partículas de cimento

Mecanismo de dispersão e coagulação das partículas de cimento (Somente coagulação reversível é considerada na figura). Extraído de Wallevik (126).

representa o estado completamente coagulado, o subscrito 3 designa partículas com diâmetro $< 40 \mu\text{m}$; o parâmetro U_3 na teoria proposta, possui função semelhante ao parâmetro λ na cinética estrutural, entretanto U_3 apresenta um significado físico maior, uma vez que pode ser descrito por meio das interações entre as partículas do cimento. A Figura 4.1 exemplifica a ideia explorada por Wallevik.

Quando a taxa de coagulação $H > 0$ e a taxa de deformação $\dot{\gamma} = 0$, as partículas passam de um estado de dispersão (A) a um estado intermediário (B), dado pela equação (4-24), atingindo um estado coagulado (C); o inverso ocorre quando $H = 0$ e $\dot{\gamma} > 0$, saindo de um estado coagulado até um estado de dispersão.

Conforme descrito anteriormente, a grandeza J_t presente na equação (4-24) é chamada de junção reversível ou contato/conexões entre as partículas do cimento, sendo considerada um parâmetro diretamente conectado a microestrutura. Essa junção forma-se devido à interação entre a energia potencial das partículas; n_3 indica as partículas por unidade de volume que podem sofrer reversão devido ao cisalhamento, ou seja, a ligação entre as partículas devido à energia potencial pode ser quebrada alcançando um estado intermediário ou de dispersão.

As funções Γ e Θ são descritas por Wallevik como módulos de memória e são responsáveis por introduzir o histórico de dispersão e coagulação do material; a função $I(\dot{\gamma}', t')$ representa a taxa de dispersão assumida como igual a magnitude da taxa de deformação $\dot{\gamma}(\mathbf{x}, t)$. Os termos $\alpha(t - t')$ e $\beta(t - t')$ são as funções memória responsável por recuperar o histórico de dispersão e coagulação do tempo passado t' até o tempo presente t , as mesmas são definidas segundo Wallevik:

$$\alpha(t - t') = \exp[-(t - t')/m_a] \quad (4-27)$$

$$\beta(t - t') = \exp[-(t - t')/m_b] \quad (4-28)$$

sendo m_a e m_b são as memórias de dispersão e coagulação e possuem unidade de tempo. Quando $m_a, m_b \rightarrow \infty$ todo o histórico da taxa de dispersão I e coagulação H são recuperados.

Da teoria de Hattori-Izumi (147), a viscosidade é função do coeficiente de fricção B_3 entre as partículas e da junção $J_t = J_3$:

$$\eta_{HI} = B_3 J_3^{2/3} \quad (4-29)$$

A viscosidade de Hattori-Izumi não considera a tensão limite de escoamento, como visto na equação (4-29). Wallevik propôs uma modificação da função viscosidade para absorver a tensão limite:

$$\eta = \left(\mu + \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}} \right) + \left(\tilde{\mu} + \frac{\tilde{\sigma}_0}{\dot{\gamma}} \right) \quad (4-30)$$

$$\tilde{\mu} = a_1 B_3 J_t^{2/3} = (a_1 B_3 n_3^{2/3}) U_3^{2/3} = \xi_1 U_3^{2/3} \quad (4-31)$$

$$\tilde{\sigma} = a_2 B_3 J_t^{2/3} = (a_2 B_3 n_3^{2/3}) U_3^{2/3} = \xi_2 U_3^{2/3} \quad (4-32)$$

Os termos μ e σ_0 são a viscosidade plástica e a tensão limite, descrevendo um valor mínimo de viscosidade e tensão quando o cimento está completamente disperso ($J_t = 0$), ou seja, nenhum processo de dispersão e coagulação está ocorrendo, isto é, existe somente transferência de momento entre as partículas livres; $\tilde{\mu}$ e $\tilde{\sigma}$ definidos por Wallevik como a versão tixotrópica dos mesmos; σ_0 e $\tilde{\sigma}_0$ estão relacionados respectivamente com a junção permanente J_t^p e reversível J_t , assim como as viscosidades μ e $\tilde{\mu}$. As grandezas ξ_1 e ξ_2 são parâmetros materiais determinados de forma empírica e dependentes da rugosidade da superfície das partículas de cimento e da concentração de sólidos.

De acordo com Wallevik, os parâmetros μ , σ_0 , U_0 , ξ_1 , ξ_2 , m_a e m_b são ajustados computacionalmente por “tentativa e erro”, enquanto U_3 é obtido computacionalmente a partir do conhecimento das funções I e H . Desta forma, sete são os parâmetros a serem ajustados.

Por fim, o campo de velocidade é resolvido por meio da equação de Cauchy com densidade constante, $\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = \nabla \cdot \mathbf{T} + \rho \mathbf{g}$, com o tensor das tensões $\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + 2\eta\mathbf{D}$, sendo p , \mathbf{I} , \mathbf{v} e $\mathbf{D} = (\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T)/2$ respectivamente a pressão, tensor identidade, vetor velocidade e o tensor taxa de deformação; dessa forma para a taxa de deformação $\dot{\gamma} = \sqrt{2\mathbf{D} : \mathbf{D}}$ é calculada e a partir dessa informação o torque $T_c = 2\pi R_i^2 h \eta \dot{\gamma}$ é conhecido.

Os resultados apresentados foram oriundos de três pastas diferentes, cada uma testada em quatro tempos t_m distintos, 12, 42, 72 e 102 min. De acordo com Wallevik a modelagem apresentada foi parcialmente bem sucedida, pois em alguns casos, não reproduziu corretamente o acréscimo do torque com o decréscimo na velocidade angular dentro do experimento de 50s.

4.5.4

Modelagem tixotrópica e structural breakdown

Como extensão do trabalho anterior (126), Wallevik (127) introduziu a parcela de *structural breakdown* (quebra irreversível da estrutura devido à hidratação, proposta por Tattersall (116)) em conjunto com a tixotropia na modelagem. Neste trabalho, a abordagem proposta foi intitulada “*Particle Flow Interaction Theory - PFI Theory*”.

Neste trabalho, a hidratação é tratada através da abordagem de Tattersall (116), ou seja, através da ligação (*linkages*) das partículas de cimento devido à uma membrana/película formada após o contato água-cimento. No trabalho de Wallevik (126) é considerado dois tipos de ligações relacionada a criação da mencionada membrana, a primeira pode ser quebrada dada uma força externa, enquanto a outra não sofre quebra.

Na abordagem de Wallevik (127) não há distinção entre partículas que são coaguladas de forma permanente devido à ação da energia potencial entre elas ou devido à geração da membrana de C-S-H, sendo ambos os processos descritos através da junção permanente $J_t^p = J_3^p$. Além disso, é assumido que dentro do tempo do experimento (50s), as partículas ligadas sofrem uma quebra irreversível, não podendo coagular, dispersar ou re-coagular (participar da componente tixotrópica na teoria).

A nova modelagem proposta consiste de um sistema de equações diferenciais composto por três equações de evolução e a equação de Cauchy com densidade constante:

$$\frac{\partial U_3^s}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla U_3^s = -I_3^s U_3^s \quad (4-33)$$

$$\frac{\partial U_3}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla U_3 = H_3 \left([1 - U_{3[0]}^s] - U_3 \right)^2 - I_3 U_3^2 \quad (4-34)$$

$$\frac{\partial U_4^s}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla U_4^s = -I_4^s U_4^s \quad (4-35)$$

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = \nabla \cdot \mathbf{T} + \rho \mathbf{g} \quad (4-36)$$

As partículas do cimento submetidas ao efeito da energia potencial (partículas com diâmetro inferior a 40 μm) recebem o subscrito 3, o subscrito 4 é reservado para as demais partículas onde este efeito está ausente, sendo a

interação por meio de colisões. Este tipo de partícula não sofre coagulação por meio de energia potencial, podendo ser conectadas somente devido à ligação por meio da membrana de C-S-H. As equações (4-33 e 4-35) dizem respeito a quebra irreversível, enquanto a equação (4-34) lida com a tixotropia. Equações de evolução para os parâmetros U_e^p e U_4^p não são apresentadas uma vez que são considerados constantes

Um ponto levantando por Wallevik diz respeito aos valores que o parâmetro U_3 pode assumir. O valor máximo atingido por U_3 não será mais 1, isto ocorre devido à algumas das partículas sofrerem a “quebra irreversível”. Dessa forma, $0 < (U_3 + U_3^s) < 1$, sendo assim $U_3 = (1 - U_3^s)$ seria o máximo valor para U_3 .

Como anteriormente, U , I e H são respectivamente o parâmetro microestrutural indireto, a taxa de dispersão e a taxa de coagulação, enquanto a função $U_{3[0]}^s = U_3^s|_{t=0}$, definido de forma que as partículas quebradas irreversivelmente não participem do processo de re-coagulação.

As funções de coagulação e dispersão foram definidas por Wallevik como:

$$H_3 = \frac{K(t)}{\dot{\gamma}^2 + l} = \frac{(\alpha\dot{\gamma}^{0,01} + \beta\dot{\gamma}^{0,1})}{\dot{\gamma}^2 + l} \exp \left[-\zeta \left(\frac{\partial \dot{\gamma}}{\partial t} \right)^2 \right] + \frac{K_0}{\dot{\gamma}^2 + l} \quad (4-37)$$

$$I_3 = \kappa \dot{\gamma}^a \quad (4-38)$$

$$I_3^s = \vartheta \dot{\gamma}^b \quad (4-39)$$

$$I_4^s = \chi \dot{\gamma}^c \quad (4-40)$$

Os termos l , ζ e K_0 são constantes empíricas e todos os termos descritos dependem da energia potencial de interação entre as partículas; as grandezas a , b , c , κ , ϑ e χ são constantes.

A função viscosidade definida por Wallevik (127) leva em consideração a parcela de “quebra irreversível”, definida como:

$$\eta = \mu_{[t]} + \frac{\tau_{0[t]}}{\dot{\gamma}}, \quad \tau_0 \geq \tau_{0[t]} \quad (4-41)$$

$$\dot{\gamma} = 0, \quad \tau_0 < \tau_{0[t]}$$

sendo $\mu_{[t]}$ e $\tau_{0[t]}$ a viscosidade plástica “total” e tensão limite “total”. As mesmas são definidas de acordo com a definição de tixotropia e “quebra irreversível”:

$$\mu_{[t]} = \mu + \tilde{\mu} + \hat{\mu} \quad (4-42) \quad \tau_{0[t]} = \tau_0 + \tilde{\tau}_0 + \hat{\tau}_0 \quad (4-45)$$

$$\tilde{\mu} = \xi_I [U_3]^q \quad (4-43) \quad \tilde{\tau} = \xi_{II} [U_3]^r \quad (4-46)$$

$$\hat{\mu} = \xi_{III} [U_3]^q + \xi_V U_4^s \quad (4-44) \quad \hat{\tau} = \xi_{IV} [U_3]^q + \xi_{VI} U_4^s \quad (4-47)$$

As viscosidades $\tilde{\mu}$ e $\hat{\mu}$ são devidas a contribuição tixotrópica e da “quebra irreversível”, a mesma denominação se aplica para as tensões $\tilde{\tau}$ e $\hat{\tau}$; enquanto μ e τ são as parcelas mínimas da viscosidade e tensão. Todos os parâmetros ξ_I à ξ_{VI} são determinados empiricamente e dependem da rugosidade da superfície das partículas do cimento, forma da partícula e concentração de sólidos; os coeficientes q e r são considerados igual à $2/3$. Por fim, o acoplamento entre as equações (4-33–4-36) ocorre na viscosidade $\eta = \eta(U_3, U_3^s, U_4^s, \dot{\gamma}, \dots)$, e nas taxas de coagulação e dispersão, $H_3 = H_3(\dot{\gamma}, \frac{\partial \dot{\gamma}}{\partial t})$, $I_3 = I_3(\dot{\gamma})$, $I_4 = I_4(\dot{\gamma})$. Em cada passo temporal, as equações (4-33–4-36) são resolvidas simultaneamente, sendo necessários 17 parâmetros, todos estimados por tentativa e erro.

As simulações foram capazes de modelar o torque obtido dos dados experimentais apresentados anteriormente (126). Embora a hidratação tenha sido considerada por meio da teoria proposta por Tattersall (116), efeitos como o crescimento irreversível da viscosidade não foram abordados pelo autor, uma vez que não são apresentados dados a esse respeito.

5

Um modelo constitutivo fenomenológico irreversível para pasta de cimento

Um novo modelo constitutivo fenomenológico que aborda a tixotropia acoplada com efeito irreversível (causado por processo de hidratação contínua) é proposto para descrever a reologia das pastas de cimento sob escoamento simples de cisalhamento. Para este fim, vários experimentos reológicos serão apresentados, como taxa de deformação constante, construção e destruição da microestrutura, com o objetivo de auxiliar na elaboração das equações necessárias para descrição reológica da pasta. O modelo proposto emprega a própria fluidez, inverso da viscosidade, para descrever a evolução da estrutura. A irreversibilidade é introduzida no modelo por meio da evolução temporal da tensão limite. É importante mencionar que o modelo constitutivo proposto nesta tese foi baseado nos dados oriundos somente da Pasta B (ver tabela 3.1.), pois havia disponível somente este lote de cimento para efetuar os experimentos necessários no momento da elaboração do modelo.

5.1

Introdução

Os modelos constitutivos tixotrópicos baseados na cinética estrutural, descritos anteriormente na Seção 2.5, partem em geral de uma relação funcional (equação de evolução) que envolve uma competição entre os termos de estruturação e desestruturação do material:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = \text{termo de estruturação} - \text{termo de desestruturação} \quad (5-1)$$

Sendo os termos do lado direito da equação (5-1) introduzidos *a priori*. Para a obtenção de uma equação constitutiva, geralmente o passo seguinte envolve o acoplamento entre a equação de evolução e outra para a relação tensão/deformação do material, este tipo de tratamento é visto com frequência na literatura (95–100).

Todavia é encontrada na literatura uma abordagem diferente para a construção da equação de evolução, baseada na viscosidade em si ou no conceito de fluidez (inverso da viscosidade). Para descrição do comportamento tixotrópico de polímeros e óleo mineral, Denny e Brodkey (148) propuseram uma equação de evolução fundamentada na própria viscosidade; Pinder (93) conduzindo experimentos com hidratos, apontou uma concordância entre a variação temporal da fluidez como equação de ajuste aos dados experimentais.

Fredrickson (149) propôs uma equação apoiada na fluidez e acoplada à relação de Newton para viscosidade com o objetivo de descrever o comportamento de suspensões inelásticas:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\varphi_0 - \varphi}{\nu} + k(\varphi_\infty - \varphi)\tau : \mathbf{D} \quad (5-2)$$

sendo φ a fluidez (η^{-1}), φ_0 , φ_∞ são respectivamente a fluidez quando $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ e $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$; ν é o tempo de relaxação até o regime permanente e k uma parâmetro relacionado a tensão crítica abaixo da qual o material apresenta fluência inicial (*primary creep*); \mathbf{D} é o tensor taxa de deformação e τ a tensão.

Bautista et al., (150) estenderam o modelo de Fredrickson (149) para explicar o comportamento de soluções de micelas e dispersões líquido-cristalinas lamelares. Os autores utilizaram o mesmo princípio empregado por Fredrickson em conjunto com a equação convectada de Maxwell.

$$\tau + \delta(r, t) \overset{\nabla}{\tau} = \frac{2\mathbf{D}}{\varphi(r, t)} \quad (5-3)$$

$\delta(r, t) = (G_0\varphi)^{-1}$ é o tempo de relaxação, sendo função do módulo elástico estrutural e da fluidez, $\overset{\nabla}{\tau}$ é a derivada contravariante da tensão (*upper-convected time derivative*). Para um escoamento simples de cisalhamento, isto é, $\dot{\gamma} = cte$, as equação são apresentadas como:

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{\varphi_0 - \varphi}{\nu} + k(\varphi_\infty - \varphi)\tau_{21}\dot{\gamma} \quad (5-4)$$

$$\tau_{12} + \frac{1}{G_0\varphi} \frac{d\tau_{12}}{dt} - \frac{\tau_{22}}{G_0\varphi} = \frac{\dot{\gamma}}{\varphi} \quad (5-5)$$

$$N_1 + \frac{1}{G_0\varphi} \frac{dN_1}{dt} = 2 \frac{\tau_{12}\dot{\gamma}}{G_0\varphi} \quad (5-6)$$

$$N_2 + \frac{1}{G_0\varphi} \frac{dN_2}{dt} = 0 \quad (5-7)$$

$N_1 = (\tau_{11} - \tau_{22})$ e $N_2 = (\tau_{22} - \tau_{33})$ são a 1ª e 2ª diferenças de tensões normais, τ_{12} a tensão cisalhante, τ_{22} e τ_{33} as tensões normais. Os cinco parâmetros, fluidez newtoniana (φ_0), fluidez a altas taxas de deformação (φ_∞), tempo de relaxação (δ), tempo característico para estruturação do material (ν) e a constante cinética para desestruturação (k) são obtidos de testes reológicos.

Recentemente, de Souza Mendes et al. (151) apresentaram um modelo constitutivo baseado também na concepção de fluidez, considerando o comportamento elasto-viscoplástico de materiais e a tensão limite de escoamento. O modelo é composto por duas equações diferenciais, uma tensorial fundamentada no modelo Oldroyd-B (152), relacionando a tensão e a taxa de deformação; o tempo de relaxação e retardo; além da equação de evolução.

5.2

Modelagem Matemática

Nesta seção serão apresentadas as aproximações realizadas na construção do modelo constitutivo para pastas de cimento. O modelo desenvolvido nesta tese, extensão do trabalho de Souza Mendes et al. (151), tem como função acoplar a tixotropia com a irreversibilidade da pasta de cimento. Embora os fenômenos apresentem um efeito pronunciado nas propriedades reológicas em tempos característicos distintos, um modelo com maior completitude deve ser capaz de associar ambos os fenômenos.

Uma questão chave na elaboração do modelo inicia-se com a existência de uma função fluidez. Esta é uma função bijetora, definida como inverso da viscosidade, sendo a mesma responsável por descrever o nível estrutural do material estudado, nesse caso, a pasta de cimento. Sendo assim, a fluidez atua como uma função de mapeamento (evolução) do nível microestrutural no tempo.

5.2.1

A fluidez adimensional

De acordo com de Souza Mendes et al. (151) a fluidez (ϕ_v) é definida como uma propriedade física capaz de indicar a evolução do nível estrutural de um dado material, tal qual sua facilidade para escoar. A fluidez é definida como o inverso da viscosidade e medida em regime permanente caso o nível

estrutural do material seja mantido fixo no momento da medida. Sendo assim, há uma correspondência biunívoca entre a fluidez e o nível microestrutural.

A fluidez adimensional (ϕ_v^*) pode ser definida como:

$$\phi_v^* \equiv \frac{\phi_v - \phi_0}{\phi_\infty - \phi_0}; \quad 0 \leq \phi_v^* \leq 1. \quad (5-8)$$

$$\phi_v \equiv \phi_v^*(\phi_\infty - \phi_0) + \phi_0 \quad (5-9)$$

onde $\phi_v = 1/\eta_v$ e η_v é a viscosidade no equilíbrio, associada com o estado microestrutural presente do material. É possível definir duas variações específicas da fluidez:

$$\phi_0 \equiv \frac{1}{\eta_0} \rightarrow \text{fluidez à taxa zero de deformação} \quad (5-10)$$

$$\phi_\infty \equiv \frac{1}{\eta_\infty} \rightarrow \text{fluidez "solvente"} \quad (5-11)$$

Para materiais com tensão limite, ($\eta_0 \rightarrow \infty$ e $\phi_0 \rightarrow 0$):

$$\phi_v^* \equiv \frac{\phi_v}{\phi_\infty} \quad (5-12)$$

5.2.2

Equação geral para tensão/deformação

A equação diferencial geral ¹ para a tensão/deformação empregada nesta tese é baseada no trabalho de de Souza Mendes et al. (151).

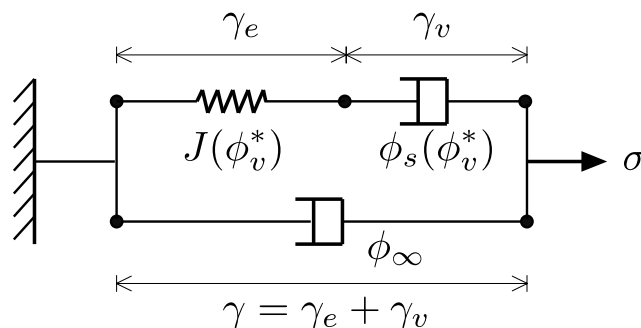


Figura 5.1: Análogo mecânico para a componente-21

¹A expressão “geral” está inserida para salientar que a equação diferencial não está simplificada em função de nenhum tipo de escoamento.

De acordo com o análogo mecânico da Fig. 5.1, de Souza Mendes et al. (151) propuseram uma equação de Jeffreys (ou Oldroyd-B) modificada em termos da fluidez. Conforme a Fig.5.1, $\mathbf{J}(\phi_v^*)$ é a compliância; $\phi_s(\phi_v^*)$ fluidez de relaxação; ϕ_∞ é a fluidez de retardo; γ_e é a deformação elástica; γ_v é a deformação viscosa e γ é a deformação total. Logo, de acordo com os apontamentos e discussões em de Souza e Thompson (100), a equação diferencial (5-13) é empregada para relacionar a taxa de deformação à extra-tensão.

$$\dot{\gamma} + \theta_\infty(\phi_v^*) \overset{\nabla}{\dot{\gamma}} = \phi_v \left[\boldsymbol{\sigma} + \theta_s(\phi_v^*) \overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}} \right] \quad (5-13)$$

Na equação (5-13) $\dot{\gamma}$ é o tensor taxa de deformação; $\boldsymbol{\sigma}$ é o tensor extra-tensão $\overset{\nabla}{\dot{\gamma}}$ e $\overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}}$ são respectivamente as derivadas convectadas no tempo (*upper-convected time derivative*) de $\dot{\gamma}$ e $\boldsymbol{\sigma}$; $\theta_s(\phi_v^*)$ é o tempo de relaxação e $\theta_\infty(\phi_v^*)$ o tempo de retardo. Ambos, $\theta_s(\phi_v^*)$ e $\theta_\infty(\phi_v^*)$ são funções materiais mensuráveis e podem ser descritas como:

$$\theta_s = \left(1 - \frac{\phi_v}{\phi_\infty} \right) \frac{\mathbf{J}}{\phi_v} \quad (5-14)$$

$$\theta_\infty = \left(1 - \frac{\phi_v}{\phi_\infty} \right) \frac{\mathbf{J}}{\phi_\infty} \quad (5-15)$$

Finalmente, para um escoamento homogêneo de cisalhamento simples em regime permanente ($\mathbf{v} = \gamma_{21}x_2\mathbf{e}_1$), θ_s, θ_∞ podem ser reescritos em função do estado microscópico (ϕ_v^*):

$$\theta_s = \frac{\phi_\infty [(\phi_\infty - \phi_0)\phi_v^* + \phi_0] \psi_{1,v}(\phi_v^*)}{(\phi_\infty - \phi_0)(1 - \phi_v^*)} \frac{1}{2} \quad (5-16)$$

$$\theta_\infty = \frac{[(\phi_\infty - \phi_0)\phi_v^* + \phi_0]^2 \psi_{1,v}(\phi_v^*)}{(\phi_\infty - \phi_0)(1 - \phi_v^*)} \frac{1}{2} \quad (5-17)$$

Testes em regime permanente com cisalhamento simples podem ser realizados para calcular a primeira diferença de tensão normal $\psi_{1,v}(\phi_v^*)$.

5.2.3

Equação tensão/deformação para escoamento homogêneo simples de cisalhamento

Para um escoamento homogêneo simples de cisalhamento ($\mathbf{v} = \dot{\gamma}_{21}(t) x_2 \mathbf{e}_1$) e considerando a tensão limite da pastas de cimento ($\phi_0 \rightarrow 0$), a equação (5-13) pode ser simplificada para um escoamento em regime permanente.

$$\dot{\gamma}_{21} = \phi_{\infty} \phi_v^* \sigma_{21} + (1 - \phi_v^*) J_0 \dot{\sigma}_{21} \quad (5-18)$$

onde J_0 é a compliância, que pode ser obtida do experimento de construção (Seção 5.2.6).

5.2.4

Equação geral de evolução da fluidez

Uma equação de evolução pode ser interpretada com uma “lei” descrita através de um operador diferencial capaz de mapear a evolução temporal de um sistema físico (153). Uma equação geral de evolução para ϕ_v^* , expressa como a fluidez adimensional varia com o tempo, independente do material. Nesse caso, a própria evolução da fluidez pode ser empegada para acompanhar a evolução da microestrutura ao longo do tempo, isto é, a natureza tixotrópica. Sendo assim, nenhum parâmetro estrutural (λ) é preciso para completar a descrição do material tixotrópico.

Conforme as ideias propostas por de Souza Mendes e Thompson (100), ou seja, que a tensão é responsável pela quebra da estrutura do material, o seguinte sistema algébrico-diferencial pode ser utilizado como equação geral² de evolução de ϕ_v^* .

$$\frac{d\phi_v^*}{dt} = f(\phi_{eq}^*, \phi_v^*) \quad (5-19)$$

$$\phi_{eq}^* = \phi_{eq}^*(\sigma) \quad (5-20)$$

Nas equações (5-19) e (5-20), ϕ_{eq}^* é a fluidez adimensional no equilíbrio, quando $\phi_v^* = \phi_{eq}^*(\sigma)$, sendo estimada a partir da curva de escoamento. A função tixotrópica f do lado direito da equação (5-19) pode ser avaliada a partir de

²Devido a função f do lado direito da equação (5-19) ser independente do material estudado, o termo “geral” é empregado para salientar a generalidade da equação.

experimentos de construção e destruição da microestrutura do material. Nas duas subseções seguintes (5.2.6 e 5.2.7) serão apresentados os conceitos básicos dos experimentos necessários para avaliar a microestrutura da pasta de cimento e assim construir a função $f(\phi_{eq}^*, \phi_v^*)$.

5.2.5

Taxa de deformação constante

O experimento com taxa de deformação constante foi conduzido primeiramente com intuito de construção da curva de escoamento. Conforme já mencionado na Seção 3.3, este experimento é útil no monitoramento da viscosidade ou tensão durante o tempo, a fim de verificar o alcance do regime permanente.

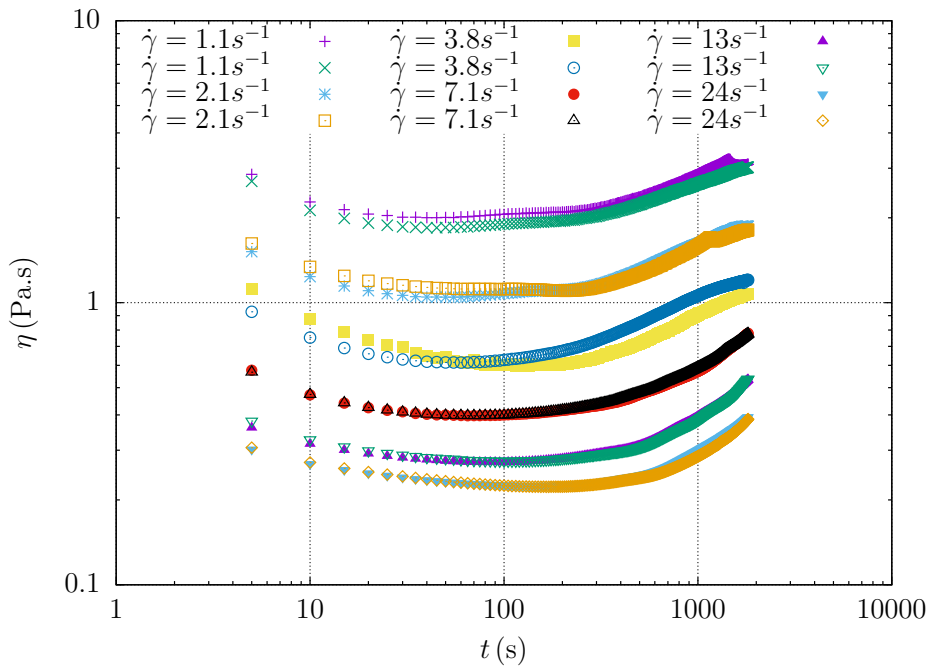


Figura 5.2: Seis taxas de deformação constante para Pasta B

A Figura (5.2) mostra seis diferentes taxas de deformação para Pasta B, mensuradas duas vezes para verificar a repetibilidade. Na Figura fica evidente a quebra da microestrutura representada com a diminuição da viscosidade, e posteriormente um crescimento irreversível devido à reação de hidratação.

5.2.6

Experimento de construção

Conforme mencionado anteriormente na Seção 2.4, as pastas de cimento em sua maioria exibem comportamento tixotrópico. Há na literatura experimentos cujo objetivo é inferir sobre a natureza tixotrópica, além de informações microestruturais (76).

O experimento de construção, conhecido como *creep-recovery*, é indicado em reologia para avaliar o comportamento macroscópico da evolução da microestrutura de materiais, pois evita as limitações impostas pela curva de histerese. O experimento é conduzido em regime permanente através da imposição de uma tensão inicial constante. Basicamente esta tensão inicial constante, acima da limite, é aplicada durante um intervalo de tempo, posteriormente esta tensão é levada para um valor abaixo da tensão limite (tensão final). Neste intervalo a deformação ou a taxa de deformação é monitorada. Dessa forma é possível acessar informações a respeito da construção da microestrutura após sua quebra.

O experimento pode ser definido matematicamente através de um *step change* (função degrau) na tensão $\sigma = \sigma_i - (\sigma_i - \sigma_f)H(t)$, tal qual $\sigma_i > \sigma_y$ e $0 < \sigma_f < \sigma_y$, então a deformação (ou a taxa de deformação) é medida. A Figura 5.3 apresenta a forma dos dados para um experimento teórico.

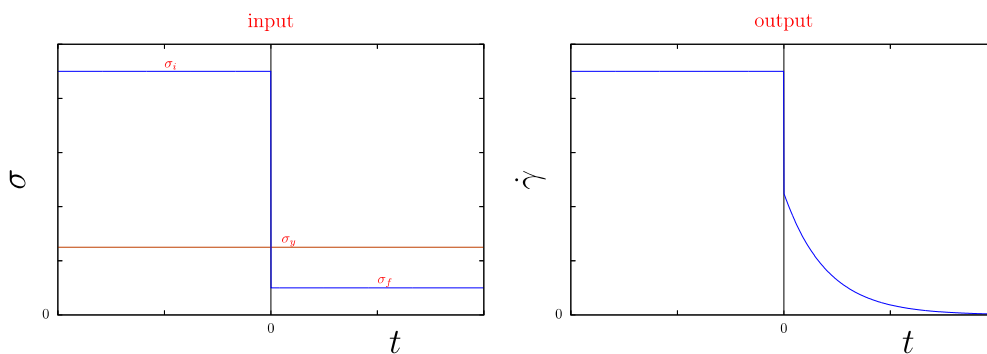


Figura 5.3: Experimento de construção (teórico)

Os dados experimentais podem ser vistos na Figura 5.4. Seis diferentes tensões iniciais (σ_i) foram aplicadas e posteriormente levadas à uma tensão final ($\sigma_f = 0.5 \text{ Pa}$).

Os resultados para $\sigma_i > 2.0 \text{ Pa}$ podem ter sido afetados por efeito de inércia. Além disso, a pasta escoou em alguns testes quando $\sigma_i = 1.5 \text{ Pa}$, em outros não. Possivelmente isto indica que a tensão limite estaria definida

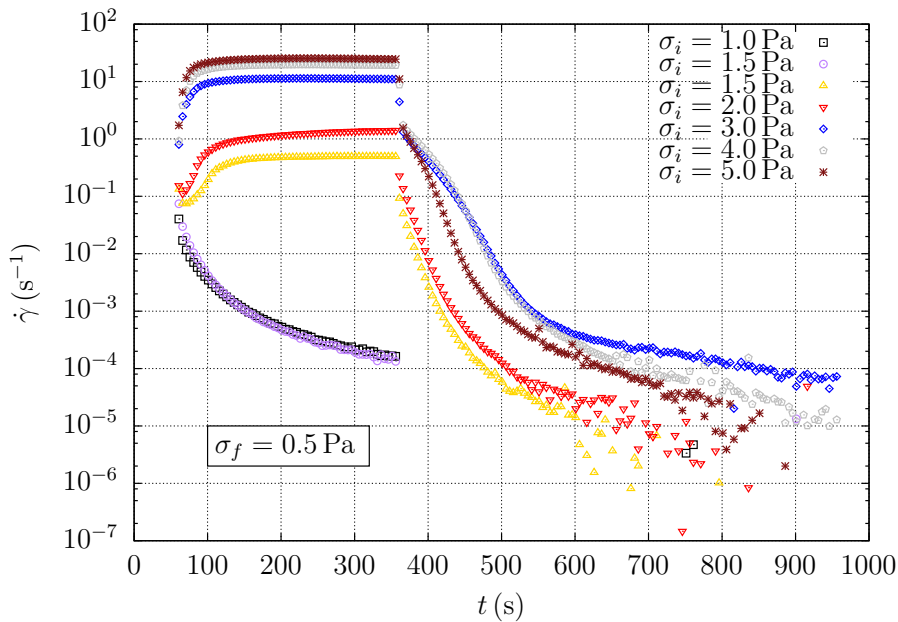


Figura 5.4: Experimento de construção (dado experimental)

no intervalo ($1.5 \text{ Pa} \leq \sigma_y \leq 2.0 \text{ Pa}$). Este comportamento é esperado para pastas de cimento, uma vez que é extremamente difícil garantir que cada pasta preparada apresente exatamente a mesma característica, uma vez que uma série de fatores, por exemplo, como a superfície da partícula de cimento é molhada. Os pontos a partir de 600 s presentes na Fig. 5.4 mostram dispersão, isto ocorre devido à limitação do reômetro na aquisição de dados a taxas de deformação muito baixas.

5.2.7

Experimento de destruição

Ao contrário do experimento de construção, o experimento de destruição é realizado através de um *step change* na tensão conforme $\sigma = \sigma_i + (\sigma_i - \sigma_f)H(t)$, tal qual $0 < \sigma_i < \sigma_y$, e então uma outra tensão acima da limite é aplicada $\sigma_f > \sigma_y$. Este experimento fornece dados sobre a destruição (quebra) da microestrutura do material. A Figura 5.5 apresenta a forma dos dados para um experimento teórico.

A Figura 5.6 mostra os dados experimentais com tensão inicial de $\sigma_i = 1.0 \text{ Pa}$ e sete diferentes tensões finais. É importante notar que existe um tempo mínimo necessário para a amostra sair do nível de tensão inicial e começar a quebrar a microestrutura, para então iniciar o escoamento. Este tempo é referido na literatura como tempo de avalanche (97).

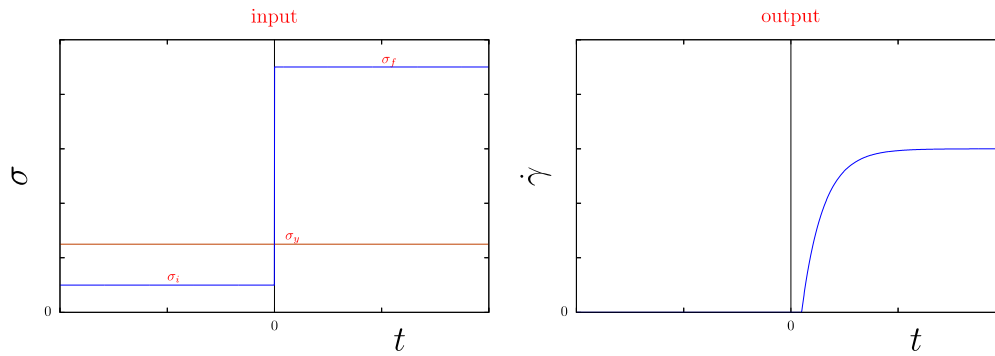


Figura 5.5: Experimento de destruição (teórico)

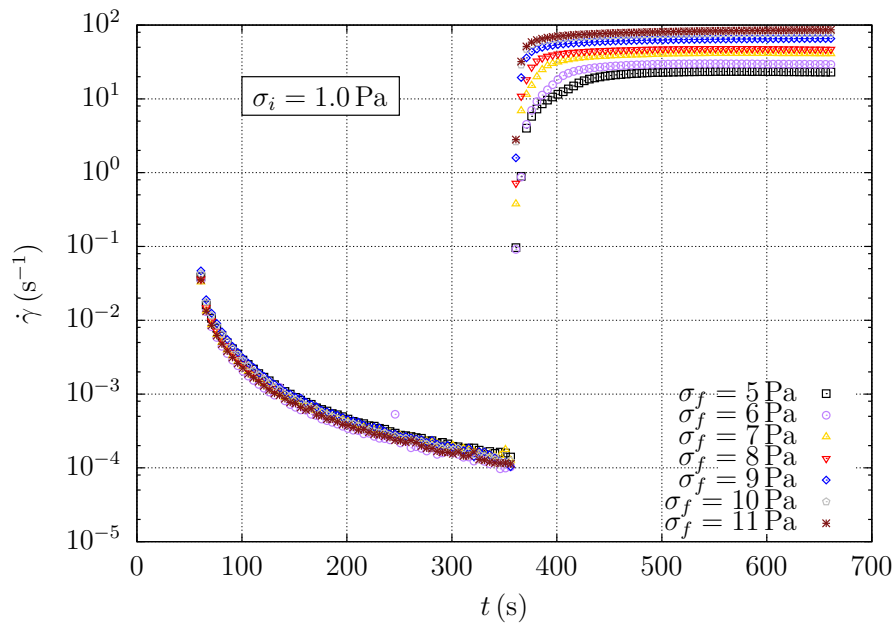


Figura 5.6: Experimento de destruição (dados experimentais)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412761/CA

5.2.8

A construção da função tixotrópica

Uma vez realizados os experimentos de construção e destruição, estamos habilitados para construir a função $f(\phi_{eq}^*, \phi_v^*)$, responsável pela descrição da natureza tixotrópica da pasta estudada.

Primeiramente os dados presentes nas Figuras 5.4 e 5.6 são apresentados em termos da fluidez por meio da equação (5-21), sendo $\theta_\infty(\phi_v^*)$ isolado em termos de J por meio da equação (5-17).

$$\phi_v^* = \frac{\frac{1}{\sigma_f}(\dot{\gamma}_{21} - \theta_\infty(\phi_v^*)\ddot{\gamma}_{21})}{\phi_\infty} \quad (5-21)$$

Os dados em termos da fluidez exibidos na Figura 5.7 pertencem a faixa entre 10^{-2} s^{-1} e 10^{-5} s^{-1} , para as tensões de $\sigma_f = 1.5 \text{ Pa}$ e 2.0 Pa . Na Figura (5.7), ϕ_i^* é a fluidez adimensional inicial; t_c é o tempo necessário para o valor inicial de ϕ_v^* decrescer por um fator e .

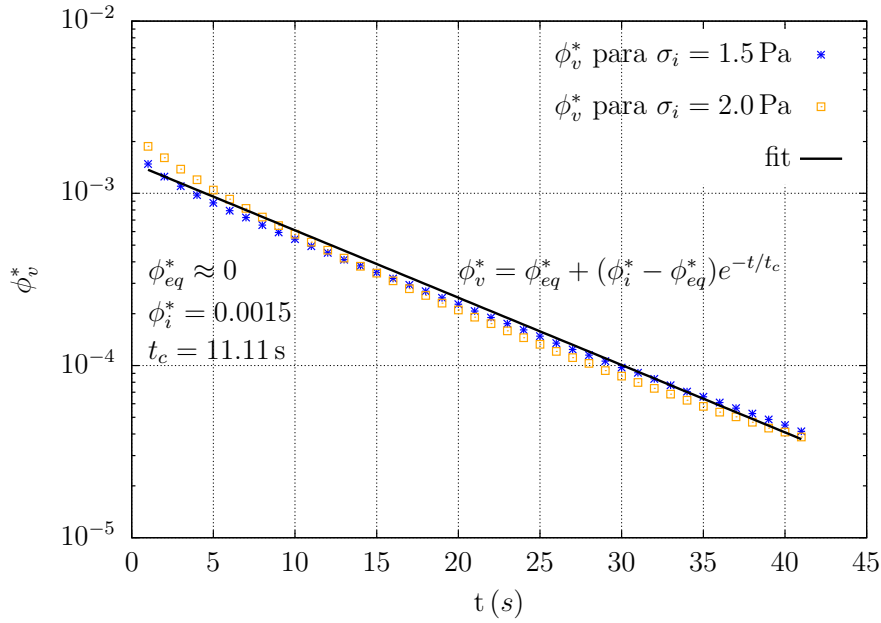


Figura 5.7: Função de ajuste para o experimento de construção

A equação (5-22) é empregada para descrever o comportamento observado nos dados do experimento de construção.

$$\phi_v^* = \phi_{eq}^* + (\phi_i^* - \phi_{eq}^*)e^{-t/t_c} \quad (5-22)$$

A Figura (5.8) mostra agora os dados do experimento de destruição para três níveis de tensão final (σ_f) distintas (5,7 e 10 Pa). De forma análoga ao experimento de construção, a equação (5-23) é empregada para descrever a destruição da microestrutura, sendo t_a o tempo de avalanche. Como exemplo a Figura (5.9) apresenta um teste de destruição com $\sigma_f = 4 \text{ Pa}$, a seta indica o tempo relacionado ao efeito avalanche.

$$\phi_v^* = \frac{\phi_{eq}^* t^s}{t_a^s + t^s} \quad (5-23)$$

A partir das funções de construção e destruição encontradas para fluidez adimensional, respectivamente eq.(5-22) e eq.(5-23), a função tixotrópica $f(\phi_{eq}^*, \phi_v^*)$ é uma função definida por partes, ou seja, quando ($\phi_v^* \geq \phi_{eq}^*$) temos

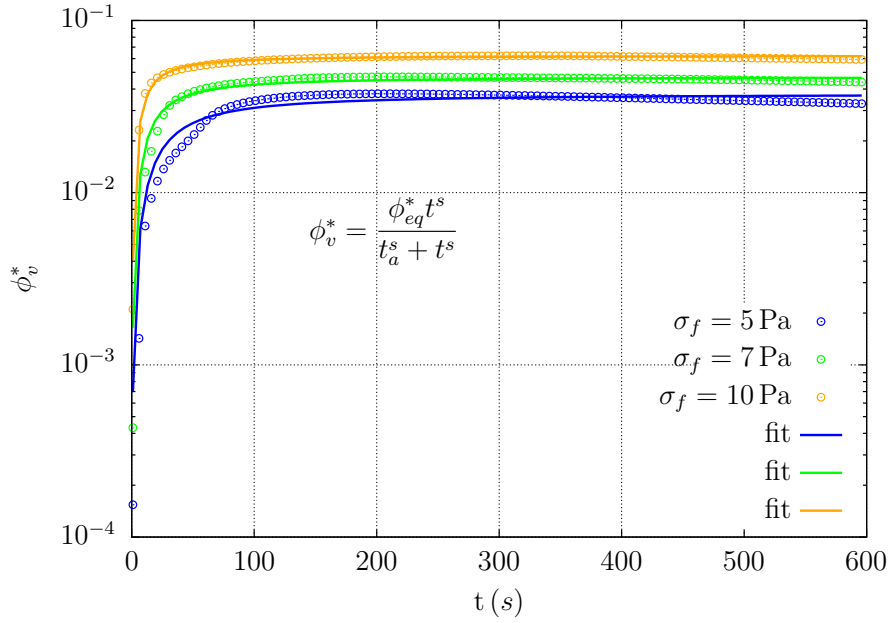


Figura 5.8: Função de ajuste para o experimento de destruição

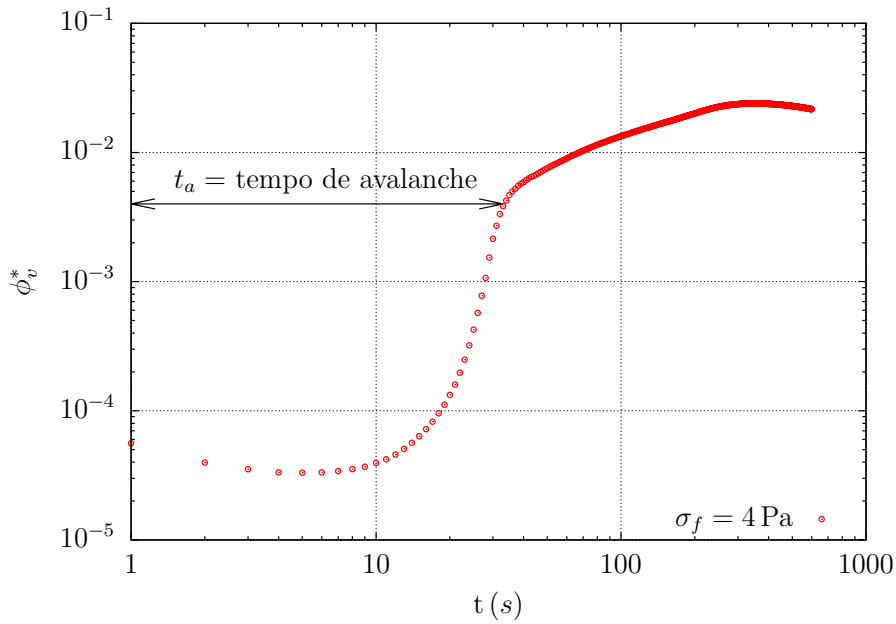


Figura 5.9: Exemplo da definição do tempo de avalanche t_a para $\sigma_f = 4$ Pa

a função definida pela eq.(5-22) e para $(\phi_v^* \leq \phi_{eq}^*)$, a eq.(5-23). Sendo assim, a equação de evolução (5-19) assume a forma:

$$\frac{d\phi_v^*}{dt} = \begin{cases} \frac{\phi_{eq}^* - \phi_v^*}{t_c}; & \phi_v^* \geq \phi_{eq}^* \\ s \frac{[\phi_{eq}^* - \phi_v^*]^{\frac{s+1}{s}} \phi_v^{*\frac{s-1}{s}}}{t_a \phi_{eq}^*}; & \phi_v^* \leq \phi_{eq}^* \end{cases} \quad (5-24)$$

sendo s um parâmetro de ajuste, responsável pelo controle no perfil da

inclinação da curva vista na Figura (5-23). Contudo, o tempo de avalanche (t_a) pode ser reescrito como função da fluidez de equilíbrio (ϕ_{eq}^*), dessa forma os valores de t_a e ϕ_{eq}^* empregados no ajuste da Fig. (5.8) são agora apresentados na Figura 5.10

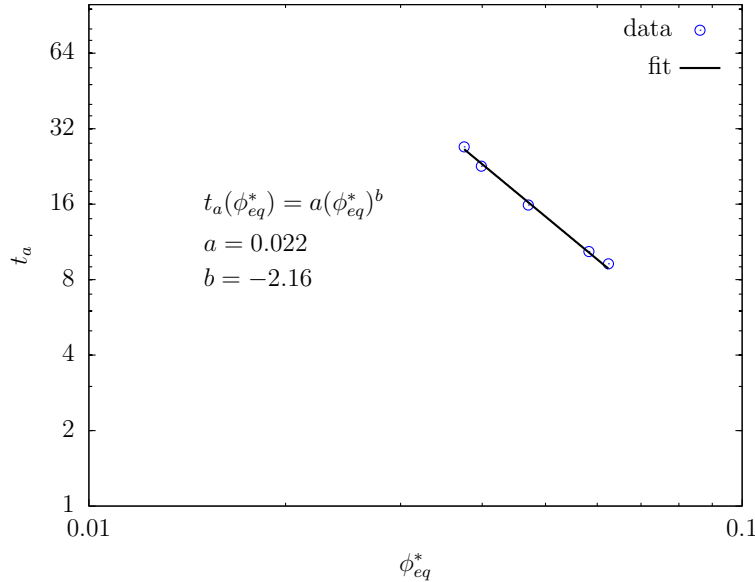


Figura 5.10: Tempo de avalanche t_a como função de ϕ_{eq}^*

Neste contexto, a partir da Figura 5.10, uma função de potência descreve o tempo de avalanche t_a como função da fluidez de equilíbrio ϕ_{eq}^* . Logo a expressão final para equação de evolução em função apenas ϕ_v^* e ϕ_{eq}^* torna-se:

$$\frac{d\phi_v^*}{dt} = \begin{cases} \frac{\phi_{eq}^* - \phi_v^*}{t_c}; & \phi_v^* \geq \phi_{eq}^* \\ \frac{s [\phi_{eq}^* - \phi_v^*]^{\frac{s+1}{s}} \phi_v^{*\frac{s-1}{s}}}{a\phi_{eq}^{*b+1}}; & \phi_v^* \leq \phi_{eq}^* \end{cases} \quad (5-25)$$

com parâmetros ajustáveis a , b e s .

5.2.9

Curva de escoamento da fluidez

Uma vez encontrada a função tixotrópica $f(\phi_{eq}^*, \phi_v^*)$ é necessário definir a função fluidez de equilíbrio $(\phi_{eq}^*(\sigma))$. Para tal tarefa, a curva de escoamento da Fig. 3.11 é reescrita em termos da fluidez de equilíbrio por meio da equação (5-18) com $J_0 = 0.2 \text{ Pa}^{-1}$.

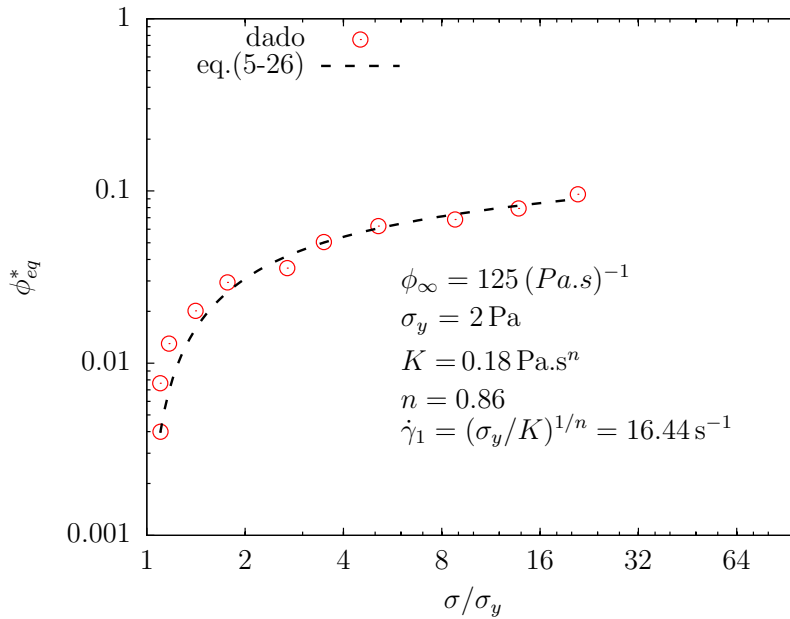


Figura 5.11: Curva de escoamento $\phi_{eq}^*(\sigma/\sigma_y)$

O ajuste dos dados da Fig. 5.11 é realizado por meio de uma equação do tipo Herschel-Bulkley modificada, equação (5-26), sendo H a função de Heaviside e $\dot{\gamma}_1$ uma taxa de deformação característica, correspondendo aproximadamente ao início da região *power-law* na curva de escoamento.

$$\phi_{eq}^*(\sigma/\sigma_y) = \frac{\frac{\sigma_y}{\sigma} (|\sigma/\sigma_y - 1|)^{1/n}}{\frac{\sigma_y \phi_\infty}{\dot{\gamma}_1} + \left[\frac{\sigma_y}{\sigma} (|\sigma/\sigma_y - 1|)^{1/n} \right]} H(\sigma/\sigma_y - 1) \quad (5-26)$$

5.2.10

A irreversibilidade descrita pela tensão limite

Neste momento, conhecemos o par de equação (5-19 e 5-20) que completa a evolução da microestrutura da pasta de cimento, sendo descrito por meio das

equações (5-25) e (5-26). No entanto um último aspecto deve ser observado: a irreversibilidade da pasta de cimento.

As pastas de cimento além da tixotropia, exibem uma transição líquido-sólido, conhecido como *setting*, responsável pelo início do processo de cura, macroscopicamente verificado como um aumento progressivo da viscosidade da pasta ou diminuição da fluidez, causado pela reação química de hidratação (10, 13, 14). Dessa maneira, este tipo de fluido tem sua estrutura alterada ao longo do tempo, seja pelo processo de tixotropia ou pela irreversibilidade. Sendo assim, um “novo” fluido é criado com uma estrutura diferente a cada instante de tempo, tendo suas propriedades reológicas alteradas, como por exemplo, a tensão limite.

Como as propriedades reológicas da pasta mudam ao longo do tempo, utilizo nesta tese o termo tensão “limite transiente” para definir a tensão limite da pasta em cada instante de tempo, embora não esteja formalmente de acordo com a definição de tensão limite (154, 155).

A variação da tensão limite no tempo pode ser verificada eliminando sua dependência na equação (3-1), reescrevendo a tensão limite em termos da tensão. A Figura 5.12 mostra a tensão limite a partir dos dados experimentais para duas taxas de deformação. Não há efeitos tixotrópicos na Fig. 5.12, somente efeito irreversível, caracterizado pelo aumento da tensão limite. Este comportamento está de acordo com os experimentos reportados na literatura (46, 71, 156). Neste contexto, a equação (5-27) é proposta nesta tese para descrever a evolução temporal da tensão limite prevista na Fig. 5.12.

$$\sigma_y(t) = \sigma_{y0} e^{t/t_s} \quad (5-27)$$

Na equação (5-27), σ_{y0} é a tensão limite inicial, isto é, a tensão limite a partir da curva de escoamento; t_s é o tempo característico relacionado ao efeito de *setting*. Quando $t_s \gg t$, a natureza tixotrópica da pasta torna-se relevante, ainda em um curto período, do contrário efeitos irreversíveis devem ser incluídos no modelo constitutivo.

5.2.11

Modelo constitutivo final

Haja vista as discussões em torno do modelo constitutivo, sua forma final para um escoamento homogêneo simples de cisalhamento é descrita por meio

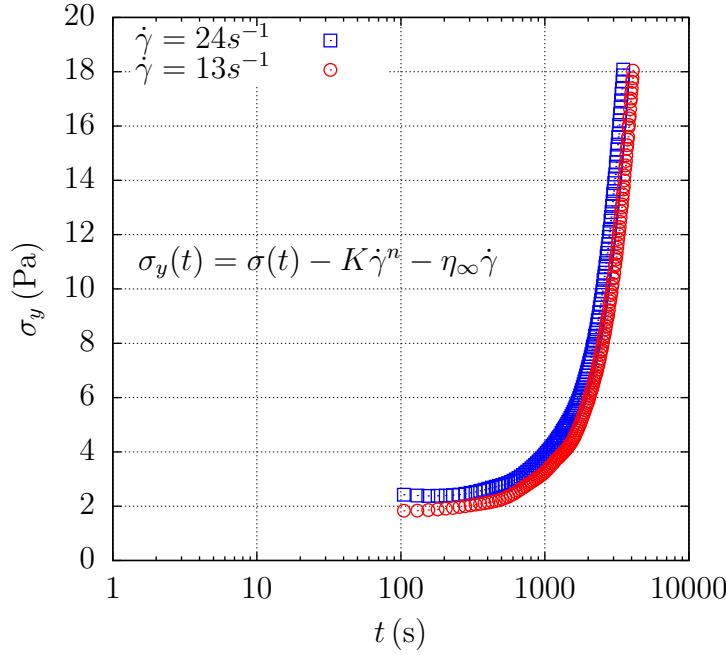


Figura 5.12: Evolução no tempo da tensão limite

das seguintes equações:

$$\dot{\gamma}_{21} = \phi_{\infty} \phi_v^* \sigma_{21} + (1 - \phi_v^*) J_0 \dot{\sigma}_{21} \quad (5-28)$$

$$\sigma_y(t) = \sigma_{y0} e^{t/t_s} \quad (5-29)$$

$$\phi_{eq}^*(\sigma/\sigma_y(t)) = \frac{\frac{\sigma_y(t)}{\sigma} (|\sigma/\sigma_y(t) - 1|)^{1/n}}{\frac{\sigma_y(t)}{\sigma} \phi_{\infty} + \left[\frac{\sigma_y(t)}{\sigma} (|\sigma/\sigma_y(t) - 1|)^{1/n} \right]} H(\sigma/\sigma_y(t) - 1) \quad (5-30)$$

$$\frac{d\phi_v^*}{dt} = \begin{cases} \frac{\phi_{eq}^*(t) - \phi_v^*}{t_c}; & \phi_v^* \geq \phi_{eq}^* \\ \frac{s [\phi_{eq}^*(t) - \phi_v^*]^{\frac{s+1}{s}} \phi_v^{*\frac{s-1}{s}}}{a \phi_{eq}^{*b+1}}; & \phi_v^* \leq \phi_{eq}^* \end{cases} \quad (5-31)$$

O modelo final possui 10 parâmetros ($J_0, \sigma_{y0}, K, n, \phi_{\infty}, t_s, t_c, s, a, b$), direta ou indiretamente, obtidos dos dados experimentais. O modelo é composto por uma relação tensão/deformação (5-28); tensão limite transiente (5-29) para inclusão de efeitos irreversíveis; fluidez de equilíbrio (5-30) e uma equação de evolução da microestrutura (5-31). Todas estas equações formam um sistema de equação algébrico-diferencial com $\sigma(t = 0) = 0$ e $\phi_v^*(t = 0) = 0$ como condição inicial.

Importante salientar que a equação (5-30) é uma modificação da equação

(5-26), agora com o tempo como variável independente devido ao efeito de irreversibilidade. Assim como a equação (5-30), a equação (5-31) é função do tempo $\phi_{eq}^* = \phi_{eq}^*(t)$, também devido à irreversibilidade, sendo esta relevante quando $t_s \ll t$. Contudo, o denominador da equação (5-31) não possui dependência temporal, ou seja, $\phi_{eq}^* = \phi_{eq}^*(\sigma/\sigma_{y0})$, considerando que sua obtenção deu-se a partir dos experimentos de destruição, antes do início da quebra da microestrutura.

5.3

Resultados

Nesta seção os dados experimentais de fluidez e da curva de escoamento são comparados com os resultados numéricos oriundos do modelo constitutivo proposto. A Figura 5.13 mostra seis diferentes curvas de fluidez ϕ_v^* para testes com taxa de deformação constante. Todos os parâmetros utilizados estão presentes nas Figuras (5.7, 5.10 e 5.11), exceto σ_{y0} , t_s e s . A tensão limite inicial (σ_{y0}) utilizada está compreendida na faixa $1.75 \leq \sigma_{y0} \leq 2$ Pa; $s = 1.2$ e t_s inicia de 2300 s para $\dot{\gamma} = 1.1 \text{ s}^{-1}$ com incremento de 100 s para cada taxa de deformação.

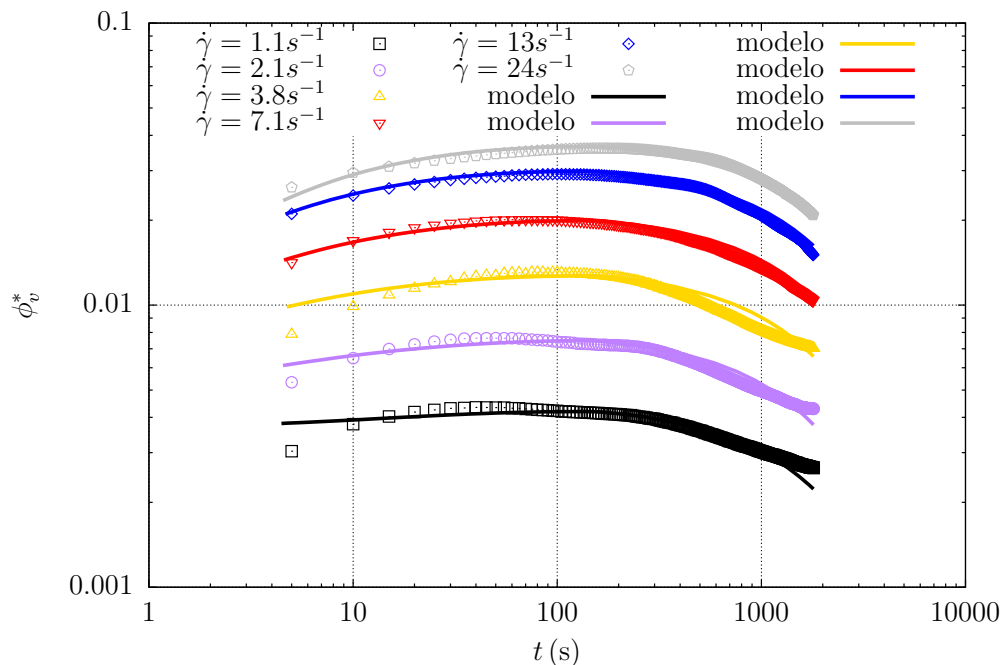


Figura 5.13: Resultados previstos pelo modelo de constitutivo proposto (Fluidez adimensional)

Na Figura 5.13 a fluidez adimensional é comparada com os resultados obtidos com o modelo constitutivo proposto. É possível verificar uma

concordância entre experimento e modelo para as taxas de deformação apresentadas.

No início do processo a fluidez começa a crescer, devido ao efeito tixotrópico associado à quebra da microestrutura, até alcançar um ponto de máxima fluidez. Posteriormente, em virtude da reação química de hidratação (efeito irreversível), há um decréscimo da fluidez. A tendência vislumbrada na Figura 5.13 está de acordo com o dado de viscosidade da Fig.(5.2), isto é, a viscosidade diminui (aumento da fluidez) no início do processo até atingir um ponto de mínimo, decrescendo posteriormente (diminuição da fluidez - efeito irreversível).

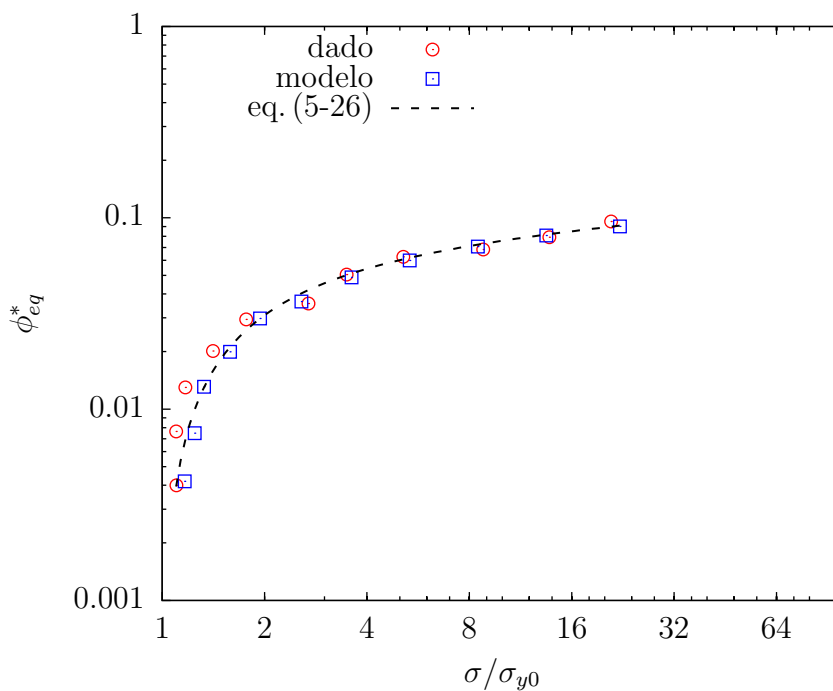


Figura 5.14: Curva de escoamento prevista pelo modelo

Para baixas taxas de deformação, abaixo de 7.1 s^{-1} , o modelo mostra pequenas diferenças em relação aos dados, especialmente no início e final dos testes. A divergência nos primeiros segundos do teste pode estar ligada à dificuldade de obter um valor preciso da compliância J_0 , enquanto no final do período pode ter ocorrido sedimentação devido à baixa taxa de deformação associada ao tempo de teste. Todavia ainda há uma boa concordância entre modelo e experimento.

A curva de escoamento resultante do modelo proposto pode ser vista na Figura (5.14). Novamente há uma concordância entre os dados e o ajuste obtido através da equação (5-26).

5.4

Conclusão

Um modelo constitutivo fenomenológico irreversível para descrição reológica de pastas de cimento sob escoamento homogêneo simples de cisalhamento foi investigado. A introdução da fluidez como medida do nível estrutural da pasta foi explorada, assim como uma equação de evolução que envolve somente funções materiais.

O emprego de uma equação viscoelástica tensorial para a relação tensão/deformação permitiu que a compliância fosse escrita em função do nível estrutural da pasta.

A equação de evolução para o modelo proposto foi obtida a partir de poucos experimentos reológicos, como curva de escoamento, testes de construção e destruição da microestrutura. Os experimentos de construção e destruição permitiram definir a função tixotrópica para a equação de evolução da pasta.

Efeitos irreversíveis, devido à hidratação da pasta, foram incorporados ao modelo constitutivo por meio da tensão limite de escoamento. Por fim, o modelo apresentou quatro equações acopladas, compondo um sistema de equação algébrico-diferencial. Todos os dez parâmetros do modelo, direta ou indiretamente, são obtidos por meio dos dados experimentais.

O modelo mostrou boa concordância com os dados experimentais da curva de escoamento e taxas de deformação constante. Embora tenha ocorrido pequenas diferenças no teste com taxas de deformação constante abaixo de 7.1 s^{-1} .

O modelo proposto pode ser usado a princípio para escoamentos mais complexos, necessitando apenas alterar a relação tensão/deformação para cada escoamento em particular. Dessa maneira, outros experimentos podem ser conduzidos, por exemplo, testes oscilatórios.

Considerações finais

Esta tese apresentou como objetivo central a elaboração de um modelo constitutivo para pastas de cimento, de modo a vislumbrar o efeito irreversível da hidratação.

Durante a Introdução (Capítulo 1) buscou-se explicitar para o leitor a composição material do cimento e alguns mecanismos básicos que regem as reações químicas de hidratação, responsável pela irreversibilidade. Pequenos aspectos econômicos do cimento são salientados como uma perspectiva da importância internacional deste tipo de material. Ainda na Introdução, uma breve revisão sobre a operação de cimentação em poços de petróleo foi apresentada com intuito de indicar que o sucesso da operação está relacionado com o adequado conhecimento da reologia da pasta.

Uma extensa Revisão bibliográfica é conduzida no Capítulo 2, englobando os principais desafios experimentais e estudos reológicos na literatura de cimento, tal qual uma discussão sobre tixotropia e irreversibilidade, incluindo as principais equações constitutivas empregadas atualmente na área de cimentação de poços.

A determinação da curva de escoamento para pasta de cimento, vista no Capítulo 3, é um passo subsidiário, mas não menos importante na elaboração do modelo constitutivo. Durante o desenvolvimento deste trabalho, este autor percebeu ao longo das revisões realizadas, a maioria dos trabalhos reológicos na literatura de cimento empregavam como curva de escoamento uma parte da curva de histerese, seja ascendente ou descendente, contrariando a definição de curva de escoamento. Uma vez que o modelo proposto emprega como parâmetro a curva de escoamento, fez-se necessário um estudo adequado para obtenção desta curva. Sendo assim, no Capítulo 3 um estudo experimental foi conduzido com três métodos diferentes, *ramp-up/ramp-down*, *ramp-down* e método de viscosidade mínima, para duas pastas distintas. Dessa maneira, pôde-se evidenciar quando efeitos transientes estavam presentes na determinação da curva de escoamento. Os resultados desta etapa mostraram

que uma modificação do protocolo API poderia melhorar significativamente a caracterização reológica de pastas de cimento. Primeiramente seria necessário conhecer o tempo de destruição e construção da microestrutura da pasta, e então baseados nesses dados, realizar de forma adequada a escolha do tempo aplicado às rampas de taxa de deformação ascendente (*ramp-up*) e descendente (*ramp-down*).

Em sequência os principais modelos constitutivos tixotrópicos para pastas de cimento foram estudados, Capítulo 4, incluindo os principais autores: G.H. Tattersall, Romano Lapasin, Adriano Papo, Nicolas Roussel e Jon Elvar Wallevik. Todos os modelos estudados na literatura não incluem a irreversibilidade com reflexo no aumento da viscosidade da pasta. Embora Wallevik mencione tal efeito, não está explícito em seu trabalho sua previsão, pois os dados experimentais apresentados não suportam sua afirmação.

A proposição de um novo modelo fenomenológico constitutivo com a inclusão da irreversibilidade é vista no Capítulo 5. Este modelo engloba efeito tixotrópico e irreversível. Diferente da linha encontrada na literatura, o tratamento da tixotropia é realizado por meio da fluidez, isto é, inverso da viscosidade, sendo a própria, responsável pela descrição da microestrutura, dessa forma não há parâmetro λ adicional. A irreversibilidade foi introduzida no modelo por meio da tensão limite. O modelo final apresentou 10 parâmetros ($J_0, \sigma_{y0}, K, n, \phi_\infty, t_s, t_c, s, a, b$), direta ou indiretamente, obtidos dos dados experimentais.

Os testes iniciais sob escoamento homogêneo com cisalhamento simples apresentaram resultados promissores, contudo para baixas taxas de deformação, abaixo de 7.1 s^{-1} , há pequenas diferenças em relação aos dados. Por tratar-se de um modelo incipiente, faz-se necessário no futuro, uma continuidade de testes em regime de escoamento mais complexos, a fim de verificar a extensão do modelo proposto.

Alguns dos tópicos seguintes podem ser tratados futuramente para melhorar a previsão do modelo:

- Testes com baixas taxas de deformação para verificação de *stress overshooting*;
- Estudar outras possíveis funções de destruição para melhorar a previsibilidade em baixas taxas de deformação;
- Testes com escoamentos complexos, por exemplo oscilatório, para estender a capacidade de previsão do modelo.

- Entender como a temperatura influencia a irreversibilidade e adequá-la ao modelo.

Referências bibliográficas

- 1 GUILLOT, D. Rheology of well cement slurries. In: NELSON, E. B. (Ed.). **Well Cementing**. [S.l.]: Elsevier, 1990, (Developments in Petroleum Science, v. 28). p. 4-1 – 4-37.
- 2 SPARAVIGNA, A. C. Some notes on ancient concrete. **International Journal of Sciences**, v. 3, n. 2, p. 1-6, 2006.
- 3 BLEZARD, R. G. The history of calcareous cements. In: HEWLETT, P. C. (Ed.). **Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)**. Fourth edition. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998. p. 1 – 23.
- 4 DAVIDSON, E. Defining the trend: Cement consumption versus gross domestic product. **Global Cement Magazine**, p. 8-14, June 2014.
- 5 MEYER, C. The greening of the concrete industry. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 8, p. 601 – 605, 2009.
- 6 ARMSTRONG, T. An overview of global cement sector trends. In: **XXX Technical Congress FICEM-APCAC, 2 September, Lima, Peru**. [S.l.: s.n.], 2013.
- 7 XU, D. et al. On the future of chinese cement industry. **Cement and Concrete Research**, v. 78, Part A, p. 2 – 13, 2015.
- 8 AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **Specification for Cements and Materials for Well Cementing**. [S.l.], 2013.
- 9 BISHOP, M.; BOTT, S. G.; BARRON, A. R. A new mechanism for cement hydration inhibition: Solid-state chemistry of calcium nitrilotris(methylene)triphosphonate. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 16, p. 3074-3088, 2003.
- 10 SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 651 – 665, 2011.
- 11 ODLER, I. Hydration, setting and hardening of portland cement. In: HEWLETT, P. C. (Ed.). **Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)**. Fourth edition. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998. p. 241 – 297.

- 12 KURDOWSKI, W. **Cement and concrete chemistry**. 1st. ed. [S.l.]: Springer Science & Business, 2014.
- 13 SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. Advances in understanding hydration of portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, Part A, p. 38 – 56, 2015.
- 14 BULLARD, J. W. et al. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208 – 1223, 2011.
- 15 MANGADLAO, J. D.; CAO, P.; ADVINCULA, R. C. Smart cements and cement additives for oil and gas operations. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 129, p. 63 – 76, 2015.
- 16 ROUSSEL, N. **Understanding the rheology of concrete**. 1st edition. ed. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2012.
- 17 SAAK, A. W.; JENNINGS, H. M.; SHAH, S. P. The influence of wall slip on yield stress and viscoelastic measurements of cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 2, p. 205 – 212, 2001.
- 18 WALLEVIK, O. H. et al. Avoiding inaccurate interpretations of rheological measurements for cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 100–109, 2015.
- 19 BANFILL, P. F. G. Rheology of fresh cement and concrete. **Rheology Reviews**, p. 66–130, 2006.
- 20 BANFILL, P.; KITCHING, D. Use of controlled stress rheometer to study the yield value of oilwell cement slurries. In: BANFILL, P. (Ed.). **The rheology of fresh cement and concrete**. [S.l.]: Spon, 1990. (Proceedings of international conference), p. 125–136.
- 21 MANNHEIMER, R. Effect of wall slip on flow properties of cement slurries can flow resistance calculations. **Oil and Gas Journal**, v. 31, n. 2, p. 205 – 212, 1983.
- 22 COUSSOT, P. **Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials: Applications in industry and environment**. [S.l.]: Wiley-Interscience, 2005.
- 23 BHATTY, J.; BANFILL, P. Sedimentation behaviour in cement pastes subjected to continuous shear in rotational viscometers. **Cement and Concrete Research**, v. 12, n. 1, p. 69 – 78, 1982.
- 24 DZUY, N. Q. Yield stress measurement for concentrated suspensions. **Journal of Rheology**, v. 27, n. 4, p. 321, 1983.
- 25 HAIMONI, A.; HANNANT, D. J. Developments in the shear vane test to measure the gel strength of oilwell cement slurry. **Advances in Cement Research**, v. 1, n. 4, p. 221–229, 1988.

- 26 KLEIN, B.; LASKOWSI, J.; PARTRIDGE, S. A new viscometer for rheological measurements of settling suspensions. **Journal of Rheology**, v. 39, n. 5, p. 827–840, 1995.
- 27 VLACHOU, V.; PIAU, J. M. A new tool for the reometric study of oil well cement slurries and other settling suspensions. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 10, p. 1551–1557, 2000.
- 28 FIGURA, B. D.; PRUD'HOMME, R. K. Hydrating cement pastes: Novel rheological measurement techniques of the acceleration of gelation. **Journal of Rheology**, v. 54, n. 6, p. 1363–1378, 2010.
- 29 BARNES, H. A.; CARNALI, J. O. The vane-in-cup as a novel rheometer geometry for shear thinning and thixotropic materials. **Journal of Rheology**, v. 34, n. 6, p. 841, 1990.
- 30 SAVARMAND, S. et al. Analysis of the vane rheometer using 3d finite element simulation. **Journal of Rheology**, v. 51, n. 2, p. 161–177, 2007.
- 31 OVARLEZ, G. et al. Flows and heterogeneities with a vane tool: Magnetic resonance imaging measurements. **Journal of Rheology**, v. 55, n. 2, p. 197–223, 2011.
- 32 AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API Recommended Practice 10B-2 - Recommended Practice for Testing Well Cements**. [S.l.], 2013.
- 33 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency**. [S.l.], 2014.
- 34 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Practice for High-Shear Mixing of Hydraulic Cement Pastesrm**. [S.l.], 2014.
- 35 ROY, D.; ASAGA, K. Rheological properties of cement mixes: III. the effects of mixing procedures on viscometric properties of mixes containing superplasticizers. **Cement and Concrete Research**, v. 9, n. 6, p. 731–739, 1979.
- 36 YANG, M.; JENNINGS, H. Influences of mixing methods on the microstructure and rheological behavior of cement paste. **Advanced Cement Based Materials**, v. 2, n. 2, p. 70 – 78, 1995.
- 37 WILLIAMS, D. A.; SAAK, A. W.; JENNINGS, H. M. The influence of mixing on the rheology of fresh cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 9, p. 1491 – 1496, 1999.
- 38 HAN, D.; FERRON, R. D. Effect of mixing method on microstructure and rheology of cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 93, p. 278 – 288, 2015.

- 39 HAN, D.; FERRON, R. D. Influence of high mixing intensity on rheology, hydration, and microstructure of fresh state cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 84, p. 95–106, 2016.
- 40 ORBAN, J.; PARCEVAUX, P.; GUILLOT, D. Specific mixing energy: A key factor for cement slurry quality. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. [S.l.]: Society of Petroleum Engineers (SPE), 1986.
- 41 VIDICK, B. Critical mixing parameters for good control of cement slurry quality. **Journal of Petroleum Technology**, v. 42, n. 07, p. 924–928, 1990.
- 42 PADGETT, P. Shear rate has greater influence on cement slurry properties than total mixing energy. **Oil and Gas Journal**, v. 94, n. 41, p. 84–90, 1996.
- 43 HODNE, H. et al. Effects of time and shear energy on the rheological behaviour of oilwell cement slurries. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 11, p. 1759–1766, 2000.
- 44 TEODORIU, C.; OKOLIEOCHA, P. A.; FALCONE, G. A theoretical comparison of cement slurry mixing energy in field and laboratory conditions. **Environmental Earth Sciences**, v. 73, n. 11, p. 7043–7051, 2015.
- 45 STRUBLE, L. J.; SCHULTZ, M. A. Using creep and recovery to study flow behavior of fresh cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 23, n. 6, p. 1369–1379, 1993.
- 46 STRUBLE, L. J.; LEI, W.-G. Rheological changes associated with setting of cement paste. **Advanced Cement Based Materials**, v. 2, n. 6, p. 224–230, 1995.
- 47 QIAN, Y.; KAWASHIMA, S. Use of creep recovery protocol to measure static yield stress and structural rebuilding of fresh cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 90, p. 73–79, 2016.
- 48 COUSSOT, P. et al. Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids. **Journal of Rheology**, v. 46, n. 3, p. 573–589, 2002.
- 49 YAHIA, A.; KHAYAT, K. Analytical models for estimating yield stress of high-performance pseudoplastic grout. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 5, p. 731–738, 2001.
- 50 MBASHA, W. et al. The yield stress of cement pastes as obtained by different rheological approaches. **Applied Rheology**, v. 25, n. 5, p. 28–38, 2015.
- 51 STRUBLE, L.; SUN, G.-K. Viscosity of portland cement paste as a function of concentration. **Advanced Cement Based Materials**, v. 2, n. 2, p. 62–69, 1995.
- 52 KRIEGER, I. M.; DOUGHERTY, T. J. A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres. **Transactions of the Society of Rheology**, v. 3, n. 1, p. 137–152, 1959.

- 53 JUSTNES, H.; VIKAN, H. Viscosity of cement slurries as a function of solids content. In: **Annual Transactions of the Nordic Rheology Society**. [S.l.: s.n.], 2005. v. 13.
- 54 MOSTAFA, A. M.; DIEDERICH, P.; YAHIA, A. Effectiveness of rotational shear in dispersing concentrated cement suspensions. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**, v. 4, n. 3-4, p. 205–214, 2015.
- 55 MOSTAFA, A. M.; YAHIA, A. Performance evaluation of different rheometric shearing techniques to disperse concentrated cement suspension. **Applied Rheology**, v. 25, n. 3, p. 45–53, 2015.
- 56 AL-YAMI, A. S. An overview of different chemicals used in designing cement slurries for oil and gas wells. In: **SPE Kuwait Oil and Gas Show and Conference**. [S.l.: s.n.], 2015.
- 57 LOOTENS, D. et al. Gelation, shear-thinning and shear-thickening in cement slurries. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 59, n. 1, p. 31–40, 2004.
- 58 AIAD, I. Influence of time addition of superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 8, p. 1229–1234, 2003.
- 59 PAPO, A.; PIANI, L. Effect of various superplasticizers on the rheological properties of portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 11, p. 2097–2101, 2004.
- 60 PARK, C.; NOH, M.; PARK, T. Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 5, p. 842–849, 2005.
- 61 SHAHRIAR, A.; NEHDI, M. L. Optimization of rheological properties of oil well cement slurries using experimental design. **Materials and Structures**, v. 45, n. 9, p. 1403–1423, 2012.
- 62 FERRARIS, C. F.; OBLA, K. H.; HILL, R. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 2, p. 245–255, 2001.
- 63 BANFILL, P.; FRIAS, M. Rheology and conduction calorimetry of cement modified with calcined paper sludge. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 2, p. 184–190, 2007.
- 64 M.NEHDI; NEHDI; RAHMAN, M. Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry, gap and surface friction. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 11, p. 1993–2007, 2004.
- 65 VANCE, K.; SANT, G.; NEITHALATH, N. The rheology of cementitious suspensions: A closer look at experimental parameters and property determination using common rheological models. **Cement and Concrete Composites**, Elsevier BV, v. 59, p. 38–48, may 2015.

- 66 CARDOSO, F. A. et al. Parallel-plate rotational rheometry of cement paste: Influence of the squeeze velocity during gap positioning. **Cement and Concrete Research**, v. 75, p. 66–74, 2015.
- 67 PAPO, A.; CAUFIN, B. A study of the hydration process of cement pastes by means of oscillatory rheological techniques. **Cement and Concrete Research**, v. 21, n. 6, p. 1111 – 1117, 1991.
- 68 SCHULTZ, M. A.; STRUBLE, L. J. Use of oscillatory shear to study flow behavior of fresh cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 23, n. 2, p. 273–282, 1993.
- 69 NACHBAUR, L. et al. Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 2, p. 183–192, 2001.
- 70 CONTE, T.; CHAOUICHE, M. Rheological behavior of cement pastes under large amplitude oscillatory shear. **Cement and Concrete Research**, v. 89, p. 332–344, 2016.
- 71 LEI, W.-G.; STRUBLE, L. J. Microstructure and flow behavior of fresh cement paste. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 8, p. 2021–2028, 1997.
- 72 BAHAFID, S. et al. Effect of the hydration temperature on the microstructure of class g cement: C-s-h composition and density. **Cement and Concrete Research**, v. 95, p. 270 – 281, 2017.
- 73 KIM, J. H. et al. Rheology of cement paste under high pressure. **Cement and Concrete Composites**, v. 77, p. 60–67, 2017.
- 74 BARNES, H. A. Thixotropy - a review. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 70, n. 1-2, p. 1–33, 1997.
- 75 MEWIS, J. Thixotropy - a general review. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 6, n. 1, p. 1–20, 1979.
- 76 MEWIS, J.; WAGNER, N. Thixotropy. **Advanced in Colloid and Interface Science**, v. 0, n. 147-148, p. 214–227, 2009.
- 77 COUSSOT, P. Rheophysics of pastes: a review of microscopic modelling approaches. **Soft Matter**, v. 3, p. 528–540, 2007.
- 78 ALONSO, M.; J.FINN, E. **Física. Um Curso Universitário - Mecânica**. São Paulo: Edgard Blucher, 1972. v. 1.
- 79 JARNY, S. et al. Modelling thixotropic behavior of fresh cement pastes from mri measurements. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 5, p. 616 – 623, 2008.
- 80 ROUSSEL, N. et al. The origins of thixotropy of fresh cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 1, p. 148–157, 2012.

- 81 BIRD, R. B. et al. **Dynamics of Polymeric Liquids, Fluid Mechanics (Volume 1)**. [S.l.]: Wiley-Interscience, 1987.
- 82 SLIBAR, A.; PASLAY, P. On the analytical description of the flow of thixotropic materials. In: **International Symposium on Second-Order Effects in Elasticity, Plasticity and Fluid Dynamics**. [S.l.: s.n.], 1962.
- 83 BIRD, R. B. et al. **Dynamics of Polymeric Liquids, Kinetic Theory (Volume 2)**. [S.l.]: Wiley-Interscience, 1987.
- 84 BRADER, J. M. Nonlinear rheology of colloidal dispersions. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 22, n. 36, p. 363101, 2010.
- 85 CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, p. 1318–1343, 2006.
- 86 REINHARDT, J.; WEYSER, F.; BRADER, J. M. Density functional approach to nonlinear rheology. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 102, n. 2, p. 28011, 2013.
- 87 JONES, R. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. **Reviews of Modern Physics**, v. 87, n. 3, p. 897–923, 2015.
- 88 REICHMAN, D. R.; CHARBONNEAU, P. Mode-coupling theory. **Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment**, v. 2005, n. 05, p. P05013, 2005.
- 89 FUCHS, M.; CATES, M. E. A mode coupling theory for brownian particles in homogeneous steady shear flow. **Journal of Rheology**, v. 53, n. 4, p. 957–1000, 2009.
- 90 GOTZE, W. **Complex Dynamics of Glass-Forming Liquids: A Mode-Coupling Theory (International Series of Monographs on Physics)**. New York: Oxford University Press, 2009.
- 91 SOLLICH, P. et al. Rheology of soft glassy materials. **Physical Review Letters**, v. 78, n. 10, p. 2020–2023, 1997.
- 92 SOLLICH, P. Rheological constitutive equation for a model of soft glassy materials. **Physical Review E**, v. 58, n. 1, p. 738–759, 1998.
- 93 PINDER, K. L. Time dependent rheology of the tetrahydrofuran-hydrogen sulphide gas hydrate slurry. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 42, n. 3, p. 132–138, 1964.
- 94 LEE, K. H.; BRODKEY, R. S. Time dependent polymer rheology under constant stress and under constant shear conditions. **Transactions of The Society of Rheology**, v. 15, n. 4, p. 627–646, 1971.
- 95 HOUSKA, M. **Engineering aspects of the rheology of thixotropic liquids**. Tese (Doutorado) — Czech Technical University of Prague - CVUT, Prague, 1981.

- 96 YZIQUEL, F. et al. Rheological modeling of concentrated colloidal suspensions. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, v. 86, p. 133–155, 1999.
- 97 COUSSOT, P. et al. Avalanche behavior in yield stress fluids. **Physical Review Letters**, v. 88, p. 175501, 2002.
- 98 MUJUMDAR, A.; BERIS, A. N.; METZNER, A. B. Transient phenomena in thixotropic systems. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, v. 102, p. 157–178, 2002.
- 99 DULLAERT, K.; MEWIS, J. A structural kinetics model for thixotropy. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 139, n. 1-2, p. 21 – 30, 2006.
- 100 MENDES, P. de S.; THOMPSON, R. L. A unified approach to model elasto-viscoplastic thixotropic yield-stress materials and apparent yield-stress fluids. **Rheologica Acta**, v. 52, n. 7, p. 673–694, 2013.
- 101 LARSON, R. G. Constitutive equations for thixotropic fluids. **Journal of Rheology**, v. 59, n. 3, p. 595–611, 2015.
- 102 CHENG, D. C.-H.; EVANS, F. Phenomenological characterization of the rheological behaviour of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids. **British Journal of Applied Physics**, v. 16, n. 11, p. 1599, 1965.
- 103 DE SOUZA MENDES, P. R.; THOMPSON, R. L. A critical overview of elasto-viscoplastic thixotropic modeling. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 187 - 188, p. 8 – 15, 2012.
- 104 NAIR, S. D. et al. Cement displacement and pressure control using magneto-rheological fluids. In: SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS. **SPE/IADC Drilling Conference and Exhibition**. [S.l.], 2015.
- 105 SHAH, S. N.; SHANKER, N.; OGUGBUE, C. Future challenges of drilling fluids and their rheological measurements. In: **AADE fluids conference and exhibition, Houston, Texas**. [S.l.: s.n.], 2010.
- 106 HERZHAFT, B.; RAGOULLIAUX, A.; COUSSOT, P. How to unify low-shear-rate rheology and gel properties of drilling muds: A transient rheological and structural model for complex wells applications. In: **IADC/SPE Drilling Conference**. [S.l.: s.n.], 2006.
- 107 NEGRÃO, C. O.; FRANCO, A. T.; ROCHA, L. L. A weakly compressible flow model for the restart of thixotropic drilling fluids. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 166, n. 23-24, p. 1369–1381, 2011.
- 108 DE SOUZA MENDES, P. R. et al. Startup flow of gelled crudes in pipelines. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 179-180, p. 23–31, 2012.
- 109 FONSECA, C. et al. Flow of elasto-viscoplastic thixotropic liquids past a confined cylinder. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 193, p. 80–88, 2013.

- 110 OLIVEIRA, G. M. de; NEGRÃO, C. O. The effect of compressibility on flow start-up of waxy crude oils. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 220, p. 137–147, 2015.
- 111 SUN, G. et al. Start-up flow behavior of pipelines transporting waxy crude oil emulsion. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 147, p. 746–755, 2016.
- 112 YUAN, B. et al. A starting pressure prediction of thixotropic cement slurry: Theory, model and example. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 133, p. 108–113, 2015.
- 113 ATZENI, C.; MASSIDDA, L.; SANNA, U. Comparison between rheological models for portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 15, n. 3, p. 511–519, 1985.
- 114 PAPO, A. Rheological models for cement pastes. **Materials and Structures**, v. 21, n. 1, p. 41–46, 1988.
- 115 TATTERSALL, G. Structural breakdown of cement paste at constant rate of shear. **Nature**, v. 175, p. 166, 1955.
- 116 TATTERSALL, G. The rheology of portland cement pastes. **British Journal of Applied Physics**, v. 6, n. 5, p. 165–167, 1955.
- 117 WELTMANN, R. N. Breakdown of thixotropic structure as function of time. **Journal of Applied Physics**, v. 14, n. 7, p. 343–350, 1943.
- 118 GREEN, H.; WELTMANN, R. Analysis of thixotropy of pigment-vehicle suspensions - basic principles of the hysteresis loop. **Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition**, v. 15, n. 3, p. 201–206, 1943.
- 119 GREEN, H.; WELTMANN, R. N. Equations of thixotropic breakdown for rotational viscometer. **Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition**, v. 18, n. 3, p. 167–172, 1946.
- 120 LAPASIN, R.; LONGO, V.; RAJGELJ, S. Thixotropic behaviour of cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 9, n. 3, p. 309 – 318, 1979.
- 121 LAPASIN, R.; LONGO, V.; RAJGELJ, S. A thixotropic models for cement pastes. In: ASTARITA, G.; MARRUCCI, G.; NICOLAIS, L. (Ed.). **Rheology - Volume 3 : Applications**. New York: Plenum Press, 1980. (Proceedings of the Eighth International Congress of Rheology, held in Naples, Italy, September 1-5.), p. 659–664.
- 122 LAPASIN, R.; PAPO, A.; RAJGELJ, S. The phenomenological description of the thixotropic behaviour of fresh cement pastes. **Rheologica Acta**, v. 22, n. 4, p. 410–416, 1983.
- 123 PAPO, A. The thixotropic behavior of white portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 18, n. 4, p. 595–603, 1988.

- 124 ROUSSEL, N. Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 9, p. 1656 – 1664, 2005.
- 125 ROUSSEL, N. A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 10, p. 1797 – 1806, 2006.
- 126 WALLEVIK, J. E. Thixotropic investigation on cement paste: Experimental and numerical approach. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 132, n. 1–3, p. 86 – 99, 2005.
- 127 WALLEVIK, J. E. Rheological properties of cement paste: Thixotropic behavior and structural breakdown. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 1, p. 14 – 29, 2009.
- 128 RODRIGUES, E. C. et al. An appraisal of procedures to determine the flow curve of cement slurries. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 159, n. Supplement C, p. 617 – 623, 2017.
- 129 BANFILL, P.; SAUNDERS, D. On the viscometric examination of cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 11, n. 3, p. 363 – 370, 1981.
- 130 BOURAS, R.; CHAOUICHE, M.; KACI, S. Influence of viscosity-modifying admixtures on the thixotropic behaviour of cement pastes. **Appl. Rheol.**, v. 18, p. 45604–1 – 45604–8, 2008.
- 131 ASAGA, K.; ROY, D. Rheological properties of cement mixes: Iv. effects of superplasticizers on viscosity and yield stress. **Cement and Concrete Research**, v. 10, n. 2, p. 287 – 295, 1980.
- 132 ROY, D.; ASAGA, K. Rheological properties of cement mixes: V. the effects of time on viscometric properties of mixes containing superplasticizers; conclusions. **Cement and Concrete Research**, v. 10, n. 3, p. 387 – 394, 1980.
- 133 NAIR, S. D.; FERRON, R. D. Set-on-demand concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 57, p. 13 – 27, 2014.
- 134 PAAR, A. **Product Description List - Measuring Systems**. [S.l.], 2016.
- 135 MICHAUX, M.; NELSON, E. B.; VIDICK, B. Chemistry and characterization of portland cement. In: NELSON, E. B. (Ed.). **Well Cementing**. [S.l.]: Elsevier, 1990, (Developments in Petroleum Science, v. 28). p. 2–1 – 2–17.
- 136 DE SOUZA MENDES, P. R.; A., A. A.; THOMPSON, R. L. Parallel-plate geometry correction for transient rheometric experiments. **Applied Rheology**, v. 24, n. 5, p. 1–10, 2014.
- 137 OTSUBO, Y.; MIYAI, S.; UMEYA, K. Time-dependent flow of cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 10, n. 5, p. 631 – 638, 1980.

- 138 DE SOUZA MENDES, P. R.; DUTRA, E. S. S. Viscosity function for yield-stress liquids. **Applied Rheology**, v. 14, n. 6, p. 296–302, 2004.
- 139 ARVANITI, E. C. et al. Determination of particle size, surface area, and shape of supplementary cementitious materials by different techniques. **Materials and Structures**, v. 48, n. 11, p. 3687–3701, 2014.
- 140 TERRIER, P.; M.MOREAU. Examens au microscope de pâtes de ciment portland. **Rev. Matér. Construction et de Travaux Publics Ciments et Betons**, v. 584, p. 129–137, 1964.
- 141 BERG, W. vom. Influence of specific surface and concentration of solids upon the flow behaviour of cement pastes. **Magazine of Concrete Research**, v. 31, n. 109, p. 211–216, 1979.
- 142 WILLIAMSON, R. V. The flow of pseudoplastic materials. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 21, n. 11, p. 1108–1111, 1929.
- 143 SHANGRAW, R.; GRIM, W.; MATTOCKS, A. M. An equation for non-newtonian flow. **Transactions of the Society of Rheology**, v. 5, n. 1, p. 247–260, 1961.
- 144 N.CASSON. **Rheology of Disperse Systems**. [S.l.]: C.C.Mill, 1989. 84 p.
- 145 BLAIR, G. W. S. The success of casson's equation. **Rheologica Acta**, v. 5, n. 3, p. 184–187, 1966.
- 146 ROUSSEL, N.; ROY, R. L.; COUSSOT, P. Thixotropy modelling at local and macroscopic scales. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 117, n. 2–3, 2004.
- 147 HATTORI, K.; K.IZUMI. A new viscosity equation for non-newtonian suspensions and its application. In: BANFILL, P. (Ed.). **The rheology of fresh cement and concrete**. [S.l.]: Spon, 1990. (Proceedings of international conference), p. 83–92.
- 148 DENNY, D. A.; BRODKEY, R. S. Kinetic interpretation of non-newtonian flow. **Journal of Applied Physics**, v. 33, n. 7, p. 2269–2274, 1962.
- 149 FREDRICKSON, A. A model for the thixotropy of suspensions. **AIChe journal**, v. 16, n. 3, p. 436–441, 1970.
- 150 BAUTISTA, F. et al. Understanding thixotropic and antithixotropic behavior of viscoelastic micellar solutions and liquid crystalline dispersions. i. the model. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 80, n. 2, p. 93–113, 1999.
- 151 DE SOUZA MENDES, P. R. et al. On the mechanical description of thixotropic elasto-viscoplastic materials. In: **51^{ème} Congrès Français de Rheologie**. Lille: [s.n.], 2016.

- 152 OLDROYD, J. G. On the formulation of rheological equations of state. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 200, n. 1063, p. 523–541, 1950.
- 153 WALKER, J. A. **Dynamical Systems and Evolution Equations**. [S.l.]: Springer US, 1980.
- 154 BARNES, H. A. The yield stress—a review or 'παντα ρξει' —everything flows? **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 81, n. 1-2, p. 133–178, 1999.
- 155 BONN, D. et al. Yield stress materials in soft condensed matter. **Rev. Mod. Phys.**, v. 89, p. 035005–1 –035005–40, 2017.
- 156 LECOMPTE, T.; PERROT, A. Non-linear modeling of yield stress increase due to SCC structural build-up at rest. **Cement and Concrete Research**, v. 92, p. 92–97, 2017.