

**ESTUDO EXPERIMENTAL DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS DE ALTA
RESISTÊNCIA MODIFICADOS COM POLÍMEROS
SUPERABSORVENTES (PSAs) COMO AGENTES DE CURA INTERNA**

MANUEL ALEJANDRO ROJAS MANZANO

**TESE DE DOUTORADO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**ESTUDO EXPERIMENTAL DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS DE ALTA
RESISTÊNCIA MODIFICADOS COM POLÍMEROS
SUPERABSORVENTES (PSAs) COMO AGENTES DE CURA INTERNA**

MANUEL ALEJANDRO ROJAS MANZANO

**ORIENTADORA: EUGÊNIA FONSECA DA SILVA.
CO-ORIENTADORA: ANNE NEIRY DE MENDOÇA LOPES.**

TESE DE DOUTORADO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL

**PUBLICAÇÃO: E.TD-005A/16
BRASÍLIA/DF: SETEMBRO – 2016**

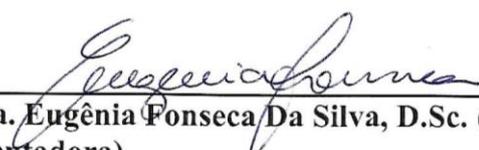
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

**ESTUDO EXPERIMENTAL DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS DE ALTA
RESISTÊNCIA MODIFICADOS COM POLÍMEROS SUPERABSORVENTES
COMO AGENTES DE CURA INTERNA**

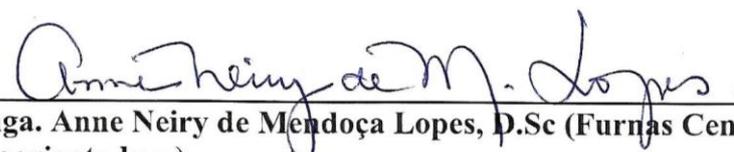
MANUEL ALEJANDRO ROJAS MANZANO

**TESE SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E
AMBIENTAL DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE
BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO
DO GRAU DE DOUTOR EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL**

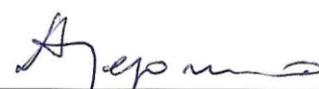
APROVADA POR:



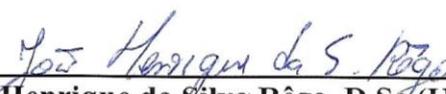
Profa. Eugênia Fonseca Da Silva, D.Sc. (UnB)
(Orientadora)



Enga. Anne Neiry de Mendonça Lopes, D.Sc (Furnas Centrais Elétricas S.A.)
(Coorientadora)



Prof. Antônio Alberto Nepomuceno, D.Sc (UnB)
(Examinador Interno)



Prof. João Henrique da Silva Rêgo, D.Sc (UnB)
(Examinador Interno)



Profa. Denise Carpena Coitinho Dal Molin, D.Sc. (UFRGS)
(Examinador Externo)



Prof. Romildo Dias Toledo Filho, D.Sc. (COPPE/UFRJ)
(Examinador Externo)

BRASÍLIA/DF, 2 DE SETEMBRO DE 2016

FICHA CATALOGRÁFICA

MANZANO, MANUEL ALEJANDRO ROJAS	
Estudo Experimental de Materiais Cimentícios de Alta Resistência modificados com Polímeros Superabsorventes (PSAs) como Agentes de Cura Interna [Distrito Federal] 2016.	
xxvii, 324 p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Doutor, Estruturas e Construção Civil, 2004).	
Tese de Doutorado - Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.	
Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.	
1. Polímeros Superabsorventes	2. Concreto de Alta Resistência
3. Retração Autógena	4. Cura Interna
I. ENC/FT/UnB	II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

MANZANO, M. A. R. (2016). Estudo Experimental de Materiais Cimentícios de Alta Resistência modificados com Polímeros Superabsorventes (PSAs) como Agentes de Cura Interna. Tese de Doutorado em Estruturas e Construção Civil, Publicação E.TD-005A/16, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 324 p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Manuel Alejandro Rojas Manzano

TÍTULO: Estudo Experimental de Materiais Cimentícios de Alta Resistência modificados com Polímeros Superabsorventes como Agentes de Cura Interna.

GRAU: Doutor

ANO: 2016

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta Tese de Doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa Tese de Doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Manuel Alejandro Rojas Manzano
CLN 407 Bloco A apt. 207, Asa Norte.
CEP: 70855510 – Brasília – DF – Brasil.
malroma81@gmail.com

DEDICATÓRIA

*A mi fallecido padre Gustavo Rojas que desde el cielo se sentirá orgulloso,
a mi madre Lucy Manzano por ser el pilar de mi vida,
a mi amada esposa Lorena Medina porque sin su apoyo no hubiera sido posible,
a mis hermanos Gustavo Arnulfo, Pablo Andrés y Catalina.*

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora a professora EUGÊNIA Fonseca Da Silva, por ter acreditado em mim e pela oportunidade de trabalhar no seu grupo de pesquisa num momento crucial da minha vida no Brasil. Agradeço por contribuir intelectual e financeiramente, muitas vezes do próprio bolso; também pelo apoio, a dedicação, a paciência e a orientação para o bom desenvolvimento desta tese. Obrigado por ter sido amiga, conselheira e quase uma mãe.

À minha coorientadora engenheira ANNE Neiry de Mendonça Lopes, por todas as suas recomendações, pela ajuda incondicional e por me permitir trabalhar com uma equipe de tanta qualidade como a de Furnas Centrais Elétricas S.A.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil da Universidade de Brasília pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Laboratório de Ensaio de Materiais (LEM), por me permitir desenvolver o meu trabalho nas suas instalações.

À Furnas Centrais Elétricas pelo apoio ao desenvolvimento de parte da minha pesquisa nos seus laboratórios. Especialmente ao Engenheiro ALEXANDRE de Castro Pereira, por todas as discussões proveitosas sobre reologia, microestrutura e tratamento estatístico dos meus dados.

Ao professor BERNARDO Caicedo da Universidad de los Andes de Colômbia, por possibilitar a execução dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio nas pastas de cimento.

Ao Laboratório de Tecnologias em Biomassa da UnB-Gama, pela execução e interpretação dos resultados do ensaio de análise térmica.

Aos alunos da linha de pesquisa que desenvolveram comigo este trabalho paralelamente, PABLO Borges Couto, MARTA LILIANA González Suarez, WAGNER Nunes De Andrade Neto, THIAGO De Aguiar Freire Sarkis, THIAGO Esteves Corrêa, BÁRBARA Jacinto Moraes e CAROLINA Marreco Cerqueira.

Aos meus companheiros do PECC que sempre estavam no momento preciso para me apoiar e dar uma mão, especialmente, PAULO Francinete da Silva Junior, ELIER Pavón de la Fé, MARÍA CLUADIA Salamão, THYALA Anarelli Cunha, LIVIA Borba Agostinho, MIRELLEN Mara Moreira, MARCUS Vinicius Mendes, CARLOS Mariano Melo, MATHEUS Leoni, DIVINO

Gabriel Lima, Maria de NAZARÉ Batista da Silva, MARÍLIA Marcy Cabral Araújo e WANDERLEY Gustavo Nicácio.

Aos técnicos do Laboratório de Ensaio de Materiais pelo apoio na parte experimental, SEVERINO Joaquim da Silva, WASHINGTON Carlos Lima Assunção e PATRICIA Falcão.

Aos engenheiros de Furnas, RENATO Batista pela ajuda na realização e interpretação dos ensaios de microestrutura, LUCIANA dos Anjos Farias e LEANDRO Cezar Borges pela colaboração na moldagem dos traços, SOLANDA de Oliveira e DAIANE Vitória Machado pela paciência na execução do ensaio de calorimetria. Ao técnico SILVIO Cândido Portes pelo apoio necessário nos ensaios realizados no Laboratório de Furnas.

Aos secretários do PECC, EVA Veloso e RICARDO Gomes pela sua colaboração no dia a dia na minha trajetória como estudante de pós-graduação.

Ao prof. Ole Mejlhede Jensen por ter doado o polímero superabsorvente utilizado nesta pesquisa, assim como às empresas: CIPLAN pela doação do cimento, Areal Lemos pela doação da areia, CIAIMPER pela doação da sílica ativa e BASF pela doação do aditivo superplastificante.

Aos meus amigos colombianos que fizeram esta caminhada mais tranquila: FERNEY Quiñonez, ALEXANDER Narvaez, TATIANA Ordoñez e RODRIGO Muñoz.

Agradeço a cada um dos contribuintes brasileiros que me permitiram a realização de meu sonho, os estudos de Mestrado e Doutorado na Universidade de Brasília, por meio do apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq.

Aos meus pais, Lucy e Gustavo, por tudo seu sacrifício para dar uma melhor vida aos seus filhos. À minha esposa Lorena por estar sempre do meu lado apoiando e me brindando todo seu amor. Aos meus irmãos e sobrinhos, porque vocês me dão a energia para sair adiante sem importar a adversidade. À toda minha família por acreditar cegamente em mim.

Graças à Deus pela oportunidade de morar em Brasil, conhecer personas maravilhosas e viver tantos momentos especiais neste país que aprendi a amar.

RESUMO

ESTUDO EXPERIMENTAL DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS DE ALTA RESISTÊNCIA MODIFICADOS COM POLÍMEROS SUPERABSORVENTES (PSAs) COMO AGENTES DE CURA INTERNA

Autor: Manuel Alejandro Rojas Manzano

Orientadora: Eugênia Fonseca da Silva

Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil

Brasília, Setembro de 2016.

Uma das estratégias que vem sendo estudada nos últimos anos, para mitigar a retração autógena de concretos de alta resistência (CARs), é a utilização de Polímeros Superabsorventes (PSAs), como agentes incorporadores de água de cura interna. Entretanto, diante das lacunas existentes no meio científico sobre os efeitos causados por esses polímeros nas propriedades dos materiais cimentícios de alta resistência mais pesquisas precisam ser realizadas. Neste sentido, esse trabalho, desenvolvido em três partes, trata da investigação experimental do efeito da adição de PSAs em pastas de cimento e também em microconcretos. Na primeira parte, foi realizada a caracterização dos quatro polímeros superabsorventes estudados que deu suporte para que, na segunda parte, fossem avaliadas as pastas de cimento contendo PSAs, por meio de um estudo reológico, ao longo do tempo, utilizando a técnica de reometria rotacional de placas paralelas, análise que foi complementada com a calorimetria de condução isotérmica. A influência da adição de PSA foi avaliada pela análise comparativa da microestrutura de pastas de cimento e sílica ativa, utilizando técnicas como: difração de raios-X, análise térmica, porosimetria por intrusão de mercúrio e microscopia eletrônica de varredura. Na terceira e última parte do programa experimental foi investigado o comportamento de microconcretos modificados com PSA, no tocante ao tempo zero, a propriedades no estado fresco, à retração autógena e a propriedades mecânicas, elásticas e relacionadas à durabilidade. O método de espalhamento de argamassa mostrou-se eficiente e simples para se determinar a principal propriedade do PSA para uso em materiais cimentícios que é a sua capacidade de absorção de água nesse meio. Os resultados do estudo reológico indicam que a incorporação de água de cura interna, usando o PSA, influencia levemente a viscosidade das pastas de cimento, porém, a magnitude do efeito na tensão de escoamento depende das propriedades dos polímeros, sobretudo, da capacidade de retenção de líquido no tempo. A análise da microestrutura revelou que a adição de PSA modifica a porosidade da pasta de cimento e sílica ativa, pela densificação da matriz cimentícia, porém, com o aumento do volume total de poros. A metodologia do pulso ultrassônico mostrou-se precisa para balizar o início da determinação experimental da retração autógena. A calorimetria de condução isotérmica nas pastas mostrou que a água de cura interna, adicionada à mistura usando o polímero, participa das reações de hidratação. Dessa forma, a análise comparativa do efeito do PSA nas diversas propriedades no estado endurecido dos microconcretos deve ser feita em relação à mistura de referência contendo a mesma relação a/c_{total} do traço modificado com polímero. Com essa abordagem sugerida nessa pesquisa o PSA é uma estratégia promissora pois, dependendo do teor adicionado, mitiga, ou mesmo elimina, a retração autógena nos microconcretos, sem prejuízo nas propriedades mecânicas e elásticas.

Palavras-chave: polímero superabsorvente, concreto de alta resistência, retração autógena, cura interna.

ABSTRACT

EXPERIMENTAL STUDY OF HIGH STRENGTH CEMENTITIOUS MATERIALS MODIFIED WITH SUPERABSORBENT POLYMERS (SAP) AS INTERNAL CURING AGENTS

Author: Manuel Alejandro Rojas Manzano

Supervisor: Eugênia Fonseca da Silva

Post-Graduate Program on Structures and Civil Construction

Brasília, September 2016.

One strategy that has been studied in recent years to mitigate autogenous shrinkage of high strength concrete (HSC), is the use of superabsorbent polymers (SAP) as entraining agents of internal water curing. However, given the gaps in the scientific community about the effects caused by these polymers on the properties of high strength cementitious materials more research needs to be conducted. This study was conducted in three parts and discusses the experimental investigation of the addition effect of SAP in cement pastes and also in fine-grained concrete. The first part was conducted to characterize the four superabsorbent polymers studied, in the second part cement pastes containing PSAs were evaluated through a rheological study, over time, using rotational rheometry technique of parallel plates, the analysis was complemented by isothermal conduction calorimetry. The influence of the addition of SAP was evaluated by microstructure comparative analysis of cement pastes with sílica fume, using techniques such as X-ray diffraction, thermal analysis, mercury intrusion porosimetry and scanning electron microscopy. In the third part of the experimental program was investigated the behavior of fine-grained concretes modified with PSA, with respect to time zero, the properties in the fresh state, the autogenous shrinkage and mechanical, elastic and durability properties. The slump flow method proved to be efficient and simple to determine the main property of SAP for use in cementitious materials is their water absorption capacity in this environment. The slump flow test proved to be efficient and simple to determine the water absorption capacity, main property of SAP for use in cementitious materials. The results of the rheological study indicate that the internal curing water incorporation with SAP, slightly influences the viscosity of the cement pastes. However, the magnitude of the effect on yield stress depends on the properties of polymers, particularly of retention capacity liquid time. The microstructure analysis revealed that the addition of SAP modifies the porosity of the cement paste with silica fume, by densification of the cementitious matrix, but with the increase in the total pore volume. The ultrasonic pulse methodology proved to be accurate to mark the beginning of the experimental determination of autogenous shrinkage. The isothermal conduction calorimetry in the pastes showed that internal curing water added to the mixture using the polymer, participates of the hydration reactions. Thus, the comparative analysis of the effect of SAP on hardened state properties of fine-grained concretes should be made with respect to the reference mixture containing the same w/c_{total} ratio of concrete modified with polymer. With this approach, the SAP is a promising strategy because, depending on the added content, mitigates or even eliminates the autogenous shrinkage on fine-grained concretes, without prejudice to the mechanical and elastic properties.

Key words: superabsorbent polymers, high strength concrete, autogenous shrinkage, internal curing.

RESUMEN

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE MATERIALES CEMENTÍCIOS DE ALTA RESISTENCIA MODIFICADOS CON POLÍMEROS SUPERABSORBENTES (PSAs) COMO AGENTES DE CURADO INTERNO

Autor: Manuel Alejandro Rojas Manzano

Orientadora: Eugênia Fonseca da Silva

Programa de Posgrado en Estructuras y Construcción Civil

Brasilia, Septiembre de 2016.

Una de las estrategias que viene siendo estudiada en los últimos años, para mitigar la retracción autógena de concretos de alta resistencia (CARs), es la utilización de Polímeros Superabsorbentes (PSAs), como agentes incorporadores de agua de curado interno. Sin embargo, frente a las lagunas existentes en el medio científico sobre los efectos causados por esos polímeros en las propiedades de los materiales cementicios de alta resistencia, más investigaciones deben ser realizadas. De esta manera, este trabajo, desarrollado en tres partes, trata de la investigación experimental del efecto de la adición de PSAs en pastas de cemento y también en microconcretos. En la primera parte, fue realizada la caracterización de los cuatro polímeros superabsorbentes estudiados, que dio soporte para que, en la segunda parte, fueran evaluadas las pastas de cemento con PSAs, por medio de un estudio reológico, a lo largo del tiempo, utilizando la técnica de reometría rotacional de placas paralelas, análisis que fue complementado con la calorimetría de conducción isotérmica. La influencia de la adición de PSA fue evaluada por el análisis comparativo de la microestructura de pastas de cemento y micro-sílice, utilizando técnicas como: difracción de rayos-X, análisis térmica, porosimetría por inyección de mercurio y microscopía electrónica de barrido. En la tercera y última parte del programa experimental fue investigado el comportamiento de microconcretos modificados con PSA, en lo que respecta a tiempo cero, a propiedades en estado fresco, a retracción autógena y a propiedades mecánicas, elásticas y relacionadas a durabilidad. El método de asentamiento de morteros se mostró eficiente y simple para determinar la principal propiedad del PSA para uso en materiales cementicios que es la capacidad de absorción de agua en ese medio. Los resultados del estudio reológico indican que la incorporación de agua de curado interno, usando PSA, influencia levemente la viscosidad de las pastas de cemento, sin embargo, la magnitud del efecto en el esfuerzo de fluencia depende de las propiedades de los polímeros, sobretodo, de la capacidad de retención de líquido en el tiempo. El análisis de la microestructura reveló que la adición de PSA modifica la porosidad de la pasta de cemento e micro-sílice, debido a la densificación de la matriz cementicia, no obstante, con el aumento del volumen total de poros. La metodología del pulso ultrasónico se mostró precisa para el inicio de la determinación experimental de la retracción autógena. La calorimetría de conducción isotérmica en las pastas mostró que el agua de curado interno, adicionada a la mezcla usando el polímero, participa de las reacciones de hidratación. De esta forma, el análisis comparativo del efecto del PSA en las diversas propiedades en el estado endurecido de los microconcretos debe ser realizada en relación a la mezcla de referencia que contiene la misma relación a/ctotal del concreto modificado con el polímero. Con el enfoque sugerido en esta investigación el PSA es una estrategia promisoriosa pues, dependiendo de la cantidad adicionada, mitiga, o hasta elimina, la retracción autógena en los microconcretos, sin perjuicio en las propiedades mecánicas y elásticas.

Palabras clave: polímero superabsorbente, concreto de alta resistencia, retracción autógena, curado interno.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - ABRANGÊNCIA E IMPORTÂNCIA	1
1.2 - MOTIVAÇÃO DA PESQUISA	3
1.3 - OBJETIVOS DA PESQUISA	4
1.3.1 - Objetivo Geral	4
1.3.2 - Objetivos Específicos	4
1.4 - ESTRUTURA DA TESE	5
2 - REVISÃO DA LITERATURA	8
2.1 - MUDANÇAS DE VOLUME	8
2.1.1 - Deformações não Autógenas	9
2.1.2 - Deformações Autógenas	10
2.2 - RETRAÇÃO AUTÓGENA	13
2.2.1 - Mecanismos da Retração Autógena	15
2.2.2 - Fatores que influenciam a Retração Autógena	21
2.2.3 - Métodos de Medição da Retração Autógena	24
2.2.4 - Estratégias Mitigadoras da Retração Autógena	27
2.3 - CURA INTERNA	28
2.3.1 - Classificação	29
2.3.2 - Modelo de Powers	30
2.3.3 - O modelo de Powers aplicado à cura interna com água incorporada	32
2.4 - POLÍMEROS SUPERABSORVENTES	36
2.4.1 - Produção	38
2.4.2 - Aplicações	39
2.5 - MECANISMO DE ATUAÇÃO DO PSA EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS	40
2.5.1 - Absorção	41
2.5.2 - Dessorção	44
2.5.3 - Modelo esquemático do mecanismo de atuação do PSA como agente de cura interna em um concreto de alta resistência	47
2.5.4 - Métodos de caracterização da absorção em materiais cimentícios	52
2.6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
3 - CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS SUPERABSORVENTES UTILIZADOS EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS	57
3.1 - INTRODUÇÃO	57
3.2 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	57
3.2.1 - Composição Química	58
3.2.2 - Granulometria e Formato das Partículas	60
3.2.3 - Massa Específica	61
3.2.4 - Capacidade de Absorção Livre	61
3.2.5 - Absorção no meio cimentício	63
3.3 - MÉTODOS E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	68
3.3.1 - Fornecimento dos PSAs	68

3.3.2 - Composição Química	69
3.3.3 - Granulometria e formato das partículas	76
3.3.4 - Massa Específica	79
3.3.5 - Capacidade de Absorção no meio aquoso	80
3.3.6 - Capacidade de Absorção no meio cimentício	82
3.3.7 - Isotermas de adsorção e dessorção	84
3.3.8 - Considerações Finais	86
3.4 - CONCLUSÕES	87
4 - ESTUDO REOLÓGICO E CALORIMÉTRICO DE PASTAS DE CIMENTO MODIFICADAS COM DIFERENTES POLÍMEROS SUPERABSORVENTES (PSAS)....	89
4.1 - INTRODUÇÃO	89
4.2 - REVISÃO DA LITERATURA	89
4.2.1 - Considerações sobre Reologia	89
4.2.2 - Conceitos sobre a suspensão de cimento	93
4.2.3 - Trabalhabilidade e Reologia do Concreto Fresco	94
4.2.4 - Comparação de pastas de cimento, argamassas e concretos	97
4.2.5 - Técnicas de caracterização reológica aplicadas às pastas de cimento	99
4.2.6 - Efeitos dos PSAs na Reologia de materiais cimentícios	102
4.2.7 - Avaliação da hidratação por Calorimetria de Condução Isotérmica	108
4.3 - PROGRAMA EXPERIMENTAL	112
4.3.1 - Materiais Constituintes	112
4.3.2 - Pastas de cimento estudadas	114
4.3.3 - Estudo Reológico	116
4.3.4 - Calorimetria Isotérmica	123
4.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	127
4.4.1 - Reologia das Pastas	127
4.4.2 - Calorimetria Isotérmica	137
4.5 - CONCLUSÕES	142
5 - ANÁLISE COMPARATIVA DA MICROESTRUTURA DE PASTAS CONTENDO PSA 144	
5.1 - INTRODUÇÃO	144
5.2 - REVISÃO DA LITERATURA	144
5.2.1 - Microestrutura e Porosidade	144
5.2.2 - Técnicas de Caracterização Microestrutural	149
5.3 - PROGRAMA EXPERIMENTAL	156
5.3.1 - Materiais Constituintes	156
5.3.2 - Pastas de Estudadas	156
5.3.3 - Processo de paralisação da hidratação	158
5.3.4 - Análise Térmica (ATG e DTA)	159
5.3.5 - Difração de raios-X - DRX	160
5.3.6 - Microscopia eletrônica de varredura - MEV	161
5.3.7 - Porosimetria por intrusão de mercúrio – PIM	162
5.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	165
5.4.1 - Análise Térmica (ATG e DTA)	165
5.4.2 - Difração de Raios-X	172

5.4.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura.....	175
5.4.4 - Porosimetria por Intrusão de Mercúrio	180
5.5 - CONCLUSÕES	187
6 - DETERMINAÇÃO DO TEMPO ZERO EM MICROCONCRETOS DE ALTA RESISTÊNCIA CONTENDO POLÍMEROS SUPERABSORVENTES USANDO A TÉCNICA DO ULTRASSOM	188
6.1 - INTRODUÇÃO	188
6.2 - REVISÃO DA LITERATURA.....	188
6.2.1 - Tempo Zero ou Patamar de Percolação.....	188
6.2.2 - Curva calorimétrica	190
6.2.3 - Técnica da Propagação da Onda Ultrassônica	191
6.2.4 - Efeito do PSA no tempo zero de materiais cimentícios	193
6.3 - PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	194
6.3.1 - Materiais Constituintes.....	195
6.3.2 - Fabricação dos Microconcretos.....	195
6.3.3 - Metodologia para determinação do tempo-zero (t_0).....	196
6.4 - ANÁLISE DE RESULTADOS.....	198
6.4.1 - Influência do teor de PSA nos microconcretos com relação $a/c \leq 0,30$	199
6.4.2 - Efeito da relação a/c no tempo zero	200
6.4.3 - Influência do teor de PSA nos microconcretos com relação $a/c > 0,30$	201
6.5 - CONCLUSÕES	202
7 - MITIGAÇÃO DA RETRAÇÃO AUTÓGENA EM MICROCONCRETOS DE ALTA RESISTÊNCIA MODIFICADOS COM POLÍMERO SUPERABSORVENTE E SEU EFEITO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	204
7.1 - INTRODUÇÃO	204
7.2 - REVISÃO DA LITERATURA	204
7.2.1 - Efeito do PSA na retração autógena.....	204
7.2.2 - Efeito do PSA nas propriedades mecânicas de materiais cimentícios	209
7.3 - PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	212
7.3.1 - Planejamento Experimental.....	212
7.3.2 - Materiais Constituintes.....	213
7.3.3 - Dosagem Experimental	217
7.3.4 - Fabricação dos Microconcretos.....	218
7.3.5 - Métodos de Ensaio	220
7.4 - APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS	226
7.4.1 - Propriedades no Estado Fresco	226
7.4.2 - Retração Autógena	228
7.4.3 - Propriedades Mecânicas e Elásticas	236
7.4.4 - Propriedades relacionadas à Durabilidade	271
7.5 - CONCLUSÕES	274
8 - CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	276
8.1 - SINOPSE E CONCLUSÕES	276
8.2 - SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS.....	278

REFERÊNCIAS	280
APÊNDICE A - RESULTADOS INDIVIDUAIS: ENSAIOS EM PASTAS	299
APÊNDICE B - RESULTADOS INDIVIDUAIS: ENSAIOS EM MICROCONCRETOS ..	311

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Esquema da estrutura da Tese.....	6
Figura 2.1 - Tipos de sistemas segundo os conceitos de termodinâmica: a) sistema aberto, b) sistema fechado e c) sistema isolado (SILVA,2007).	8
Figura 2.2 - Organograma com a classificação para as deformações autógenas e não autógenas (SILVA, 2007).	9
Figura 2.3 - Desenho esquemático da variação volumétrica causada pela pressão atmosférica numa suspensão (SILVA, 2007).	11
Figura 2.4 - Evolução da microestrutura em função do tempo para um concreto com baixa relação a/c (VERNET e CADORET, 1992 adaptado por MANZANO <i>et al.</i> , 2014).....	14
Figura 2.5 - Ilustração da equação de Kelvin-Laplace para o caso de um menisco esférico dentro de um capilar cilíndrico, não saturado (GENNES <i>et al.</i> , 2002 adaptado por SILVA, 2007).....	16
Figura 2.6 - Raio de poro como função da umidade relativa (direita) e tensão capilar como função do raio de poro cheio de água (ASSMANN, 2013).	18
Figura 2.7 - Representação esquemática da adsorção da água em um capilar de pasta de cimento (BAZANT, 1972 adaptado por MELO NETO, 2008).	19
Figura 2.8 - Mecanismo de pressão de disjunção para: (a) material seco e (b) material com água adsorvida (KOVLER e ZHUTOVSKY, 2006 adaptado por RODRIGUES, 2010).	19
Figura 2.9 – Mecanismo de retração segundo vários autores (KOVLER e ZHUTOVSKY, 2006 adaptado por RODRIGUES, 2010).	20
Figura 2.10 - Deformação Autógena em função da finura do cimento (BENTZ <i>et al.</i> 2001).....	22
Figura 2.11 - Deformação Autógena para cinco pastas de cimento com relação a/c = 0,30 e substituições de 20% do cimento por compostos puros do clínquer: C ₃ S, C ₂ S e C ₃ A (JENSEN, 2000).....	23
Figura 2.12 - Métodos para a determinação da retração autógena em pastas de cimento: (a) volumétrico e (b) linear (LURA e JENSEN, 2007).	25
Figura 2.13 - Sistema de medição da retração autógena: (a) Moldado com pregos e (b) Pratos metálicos (HAMMER <i>et al.</i> ,2002)	26
Figura 2.14 - Esquema para determinação da retração autógena (SILVA <i>et al.</i> , 2011a).	27
Figura 2.15 - Classificação dos métodos de cura do concreto (RILEM, 2007)	28
Figura 2.16 – Vista esquemática das fases da água numa pasta de cimento (VAN BREUGEL, 1991). 30	
Figura 2.17 - Distribuição volumétrica da fase de pastas de cimento em função do grau de hidratação para relações a/c de 0,50 (esquerda) e 0,30 (direita). Os diagramas de aplicam-se em sistema selados (ASSMANN, 2013).....	32
Figura 2.18 - Distribuição volumétrica de fases em função do grau de hidratação: pasta de cimento com a/c de 0,36 (esquerda) e pasta de cimento com água de cura interna com a/c de 0,36 + 0,06 (direita) (ASSMANN, 2013).....	33
Figura 2.19 – Água incorporada ((a/c) _e) necessária para evitar a autodessecação, como uma função da relação a/c para diferentes teores de sílica (LURA, 2003).	35
Figura 2.20 - Representações Esquemáticas das estruturas moleculares: (a) lineares, (b) ramificadas, (c) cruzadas, e (d) em rede (tridimensional). Círculos designam unidades de mero individuais (CALLISTER, 2012).	37
Figura 2.21 - Imagem de uma partícula esférica colorida de PSA com tinta azul no estado seco e saturada com água (ASSMANN, 2013).	37
Figura 2.22 - Representação de uma partícula de PSA, a base de ácido poliacrilato, seca e inchada, após absorção de água (FRIEDRICH, 2012).	38
Figura 2.23 - Forma das partículas de polímeros produzidos por: a) polimerização de gel; b) polimerização por suspensão inversa; c) poro seco deixado por uma partículas de PSA polimerizada em gel numa pasta de cimento endurecida após a secagem; d) poro seco deixado por uma partícula de PSA polimerizado via polimerização por suspensão inversa numa pasta de cimento endurecido (FRIEDRICH, 2012).	39
Figura 2.24 - Ilustração de um material de PSA aniônico típico à base de acrílico: (a) Uma comparação visual de uma única partícula PSA no estado seco (à direita) e inchada (esquerda). A amostra é um grânulo preparado a partir da técnica de polimerização por suspensão inversa, (b) uma apresentação esquemática do inchamento do PSA (KIATKAMJORNWONG, 2007).	41

Figura 2.25 - Representação esquemática da evolução do PSA em função do tempo em um material cimentício: (a) primeiros 5 minutos - dispersão homogênea de partículas de cimento, água, PSA e agregado; (b) de 5 a 10 minutos - o PSA alcançou a absorção final; (c) Após 7 dias - a água foi transportada para dentro da matriz cimentícia e um poro quase vazio permanece (MONNIG, 2009). ..	45
Figura 2.26 - Modelo da migração de água do PSA para a pasta de cimento. (Nota: A seta símbolo de [→] indica a migração de água.) (WANG <i>et al.</i> , 2015).....	46
Figura 2.27 - Partícula de PSA (130 vezes ampliada): (a) numa pasta de cimento fresca depois de 1 hora e (b) após 24 horas na matriz de cimento (Modificado de MONNIG, 2009).....	47
Figura 2.28 - Imagem com uma seção de materiais secos misturados, antes da adição da água.	48
Figura 2.29 - Imagem da microestrutura de um concreto de alta resistência (100 µm x 100 µm), no período de hidratação inicial (minutos após da adição da água).	49
Figura 2.30 - Imagem da microestrutura do concreto, no período de hidratação (horas após da adição da água).	50
Figura 2.31 - Imagem da microestrutura do concreto, no período final de hidratação (dias após da adição da água).	51
Figura 3.1 - Estrutura da poli(acrilamida) e do poli(acrilato) de sódio, onde H, C, O, N e Na, representam átomos de Hidrogênio, Carbono, Oxigênio, Nitrogênio e Sódio, respectivamente (MARCONATO e FRANCHETTI, 2002).....	58
Figura 3.2 - Distribuição de tamanho de partículas de PSA com granulometria laser (ASSMANN, 2013).	60
Figura 3.3 - Efeito esquemático sugerido do tamanho de partícula de PSA na redução da retração autógena. O diâmetro ideal sugerido, cerca de 100 µm, refere-se ao estado inchado (JENSEN e HANSEN, 2002).	61
Figura 3.4 - Ensaio de cilindros graduados: a) é medida a relação entre volume e massa das partículas de PSA secas soltas. b) certa quantidade pequena da PSA seco é colocada dentro um cilindro graduado; c) o cilindro graduado é preenchido com fluido sintético de poros ou de outro fluido de interesse. O volume ocupado pelas partículas de PSA inchadas é lido depois da regularização (JENSEN, 2011). ...	62
Figura 3.5 – Determinação da absorção de PSAs pela técnica da difração a laser (ESTEVEVES, 2014)...	64
Figura 3.6 - Imagem capturada do varrimento de uma secção transversal da pasta de cimento com PSA. Tal como indicado a partir da forma angular das cavidades o PSA foi polimerizado por solução (JENSEN, 2011).....	65
Figura 3.7 - Resultados dos ensaios de espalhamento de argamassa (ASSMANN, 2013).	66
Figura 3.8 – Isotermas de adsorção e dessorção (idênticas) para o PSA (JENSEN e HANSEN, 2002). 67	67
Figura 3.9 - Medições de dessorção de PSA (linhas grossas) e água pura (linhas tracejadas), expostas a diferentes níveis de Umidade Relativa e a 20 ° C. O nível de UR é indicado ao lado de cada referência (MONNIG,2009).....	67
Figura 3.10 - Microscópio eletrônico de varredura Leica, modelo S440i.	69
Figura 3.11 – Procedimento de preparação de amostras para o MEV: a) fita dupla fase, b) coleta da amostra c) amostra não metalizada, d) metalização, e) amostra metalizada e f) início do ensaio.	70
Figura 3.12 - (a) Aspecto do PSA A (1.000x), (b) Espectro típico realizado na partícula esférica e (c) espectro do aglomerado tipo framboesa.....	71
Figura 3.13 - (a) Aspecto do PSA B (300x), (b) Espectro típico realizado na partícula esférica e (c) espectro do maciço.	71
Figura 3.14 - (a) Aspecto do PSA C (300x), (b) Espectro típico realizado numa partícula de forma granular (vidro quebrado).....	72
Figura 3.15 - (a) Aspecto do PSA D (800x), (b) Espectro típico realizado numa partícula de forma irregular (vidro quebrado).	73
Figura 3.16 - Termobalança <i>TA Instruments</i> , modelo SDT Q600 Simultâneo.	74
Figura 3.17 - Curva de TG e DTG dos PSAs estudados.	75
Figura 3.18 – Equipamento para determinação da distribuição granulométrica: (a) granulômetro laser e (b) esquema básico do funcionamento do aparelho.	76
Figura 3.19 – Distribuição Granulométrica dos PSAs estudados (linha contínua - volume diferencial e linha tracejada - volume acumulado).	77
Figura 3.20 - Aspecto dos polímeros com amplitude de 100x: a) PSA A, b) PSA B c) PSA C e d) PSA D.....	79
Figura 3.21 - Analisador automático de densidade, modelo PENTAPYC 5200e.....	80

Figura 3.22 - Determinação da capacidade de absorção de água pelo método da proveta: a) volume das partículas de PSA secas soltas (V_1) b) massa de PSA seca (m_2) e c) proveta com PSA saturado para leitura final (V_2).	81
Figura 3.23 - Resultados do ensaio de espalhamento de argamassa obtidos para uma mistura contendo: a) PSA A, b) PSA B, c) PSA C e d) PSA D.....	82
Figura 3.24 – Ensaio de Isotermas: a) coleta e pesagem de amostra, b) umidade relativa do recipiente e c) esquema geral do ensaio.....	85
Figura 3.25 – Curva higroscópica de sorção de vapor de água do PSA A.....	86
Figura 4.1 – Representação do modelo de Newton para a definição da viscosidade (PILEGGI, 2001).	90
Figura 4.2 – Classificação dos fluidos.....	90
Figura 4.3 - Comportamento reológico dos fluidos: (1) newtoniano; (2) de Bingham; (3) pseudoplástico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante e (6) dilatante com tensão de escoamento (PILEGGI, 2001).....	91
Figura 4.4 – Gráficos esquemáticos de: a) tixotropia em função da taxa de cisalhamento, b) reopexia em função da taxa de cisalhamento e c) tixotropia e reopexia no tempo em função da taxa de cisalhamento constante (BETIOLI, 2007).....	93
Figura 4.5 – Reômetros para concretos: a) BTRHEOM – placas paralelas (SILVA, 2007), b) BML - cilindros coaxiais (BANFILL <i>et al.</i> , 2001) e c) IBB – palhetas.....	96
Figura 4.6 – Reografia dos efeitos de diferentes constituintes que compõem uma mistura cimentícia de referência, onde τ : tensão de cisalhamento, $\dot{\gamma}$: taxa de cisalhamento e μ : viscosidade plástica (WALLEVIK e WALLEVIK, 2011).	97
Figura 4.7 – Reografia da diferença de comportamento entre pasta de cimento, argamassa e concreto com o aumento da adição de aditivo superplastificante, onde τ_0 : tensão de escoamento e μ : viscosidade plástica (WALLEVIK e WALLEVIK, 2011).	99
Figura 4.8 – Tipos de geometria dos reômetros rotacionais: a) cilindros coaxiais, b) cone-placa e c) placas paralelas (SCHRAMM, 1994).....	100
Figura 4.9 – Ilustração esquemática dos tipos de ensaio do reômetro rotacional de placas paralelas: a) ensaio de fluxo, b) ensaio oscilatório e c) <i>Squeeze-flow</i> (BETIOLI <i>et al.</i> (2009b).....	100
Figura 4.10 - Efeito do teor do agente retentor sobre os parâmetros reológicos: na viscosidade plástica (h) e na tensão de escoamento (g) das argamassas sem adição de aditivo superplastificante (0 minutos de teste). PSA: polímero superabsorvente e MHPC: hidroxipropil metil celulose (PAIVA <i>et al.</i> , 2009).	103
Figura 4.11 - Propriedades reológicas das misturas de argamassa fresca definidas na etapa I: a) tensão de escoamento (g) e b) viscosidade plástica (h) (SENFF <i>et al.</i> , 2015).....	104
Figura 4.12 - a) Reômetro com rotor e célula unitária e b) dimensões da geometria usada (MECHTCHERINE <i>et al.</i> , 2015).....	105
Figura 4.13 - Desenvolvimento da: a) viscosidade plástica μ e b) tensão de escoamento τ_0 ao longo do tempo para a série de argamassa A com e sem PSA-B, em várias dosagens e água extra ($(a/c)_i = 0,05$) (MECHTCHERINE <i>et al.</i> , 2015).....	106
Figura 4.14 - Resultados do desenvolvimento de a) viscosidade plástica e b) tensão de escoamento. Misturas sem PSA - linha sólida, marcadores cheios; misturas com PSA - linha tracejada, marcadores vazios (SECRIERU <i>et al.</i> , 2016).....	108
Figura 4.15 – Representação gráfica da curva de evolução de calor gerada durante as reações de hidratação de uma pasta de cimento (JAWED <i>et al.</i> , 1998 adaptado por MELO, 2000).....	109
Figura 4.16 – Efeito da taxa de evolução de calor nas pastas de cimento: a) com relação $a/c = 0,21$ e b) com relação $a/c = 0,33$ (ZHUTOVSKY e KOVLER, 2013).....	110
Figura 4.17 - Resultados das pastas do ensaio calorimétrico: a) taxa de calor liberado (até 36 h) e b) calor acumulado (até 72 h) (JUSTS <i>et al.</i> , 2014).	111
Figura 4.18 – Processo de mistura das pastas de cimento: a) mistura manual do cimento e da água, b) misturador mecânico e c) colocação da amostra no reômetro.....	115
Figura 4.19 – Reômetro rotacional Ag-2: a) componentes do aparelho (TA INSTRUMENTS, 2010) e b) vista geral.	116
Figura 4.20 – Detalhes da geometria placa a placa: a) raio da placa (R) e distância entre placas (h) e b) anel plástico com água para reduzir a evaporação (TA INSTRUMENTS, 2010).	117
Figura 4.21 – Esquema de varredura da taxa de cisalhamento de uma determinação no tempo para o ensaio de fluxo.	119

Figura 4.22 – Representação gráfica da escolha dos valores de viscosidade nas pastas.....	120
Figura 4.23 - Representação gráfica da escolha dos valores da tensão de escoamento nas pastas para um ciclo.....	121
Figura 4.24 - Esquema do ensaio oscilatório com de deformação e frequência constante (BETIOLI <i>et al.</i> , 2008).	123
Figura 4.25 – Calorímetro de condução isotérmica Thermometric TAM AIR: a) principais componentes (TA INSTRUMENTS, 2011) e b) vista geral.	124
Figura 4.26 - Procedimento de preparação de amostras para ensaio de calorimetria: a) pesagem de amostra de cimento, b) coleta de água e aditivo com seringa, c) pré-mistura das amostras com PSA, d) detalhe do conjunto: ampola, seringas e misturador, e) colocação do conjunto no canal do calorímetro e f) início do ensaio.....	126
Figura 4.27 – Resultados médios de viscosidade no tempo, das pastas da etapa I – efeito do teor de PSA A para uma dada relação a/c.	127
Figura 4.28 - Resultados médios de tensão de escoamento no tempo, das pastas da etapa I – efeito do teor de PSA A para uma dada relação a/c.	129
Figura 4.29 - Resultados médios de viscosidade no tempo, das pastas da etapa I – efeito da relação a/c para um teor fixo de PSA A.	130
Figura 4.30 - Resultados médios de tensão de escoamento no tempo, das pastas da etapa II – efeito da relação a/c para um teor fixo de PSA A.	132
Figura 4.31 - Evolução da componente elástica (G') e viscosa (G'') obtida pelo ensaio de varredura de tempo para a pasta de referência Ref-0,30.	133
Figura 4.32 - Resultados médios de viscosidade no tempo, das pastas da etapa II.....	135
Figura 4.33 - Resultados médios de tensão de escoamento no tempo, das pastas da etapa II.....	136
Figura 4.34 – Curvas calorimétricas em função do tempo das pastas: a) fluxo de calor liberado e b) calor acumulado.	137
Figura 4.35 – Esquema do método gráfico das tangentes: a) etapa de dissolução e b) período de aceleração.....	138
Figura 4.36 - Curvas calorimétricas das pastas na idade de 0,5 h: a) fluxo de calor liberado e b) calor acumulado.	139
Figura 4.37 – Curva de fluxo de calor das pastas entre 12 e 48 h de idade.....	140
Figura 5.1 - Modelo de Feldman e Sereda da microestrutura do C-S-H (FELDMAN e SEREDA, 1968)	145
Figura 5.2 – Tamanho dos poros presentes no material cimentício (METHA e MONTEIRO, 2014)..	147
Figura 5.3 - Repartição de água dentro de uma unidade estrutural de C-S-H, onde A e B são dois exemplos possíveis (SIERRA, 1974 <i>apud</i> BAROGHEL-BOUNY, 1994).	148
Figura 5.4 - Esquema ilustrativo da difração de raios-X, Lei de Bragg (GOBBO, 2009).	151
Figura 5.5 – Capacidade de medição dos diversos métodos de caracterização da porosidade (FITZNER, 1994 <i>apud</i> RATO, 2006).....	153
Figura 5.6 – Esquema do poro tipo “tinteiro” (DIAMOND, 2000)	154
Figura 5.7 - Procedimento de mistura, moldagem e cura das pastas: a) detalhe do misturador planetário, b) adição do PSA seco, c) moldagem dos corpos de prova cilíndricos e d) cura úmida em câmara....	157
Figura 5.8 - Procedimento de paralisação da hidratação: a) detalhe dos corpos de prova, b) corte das amostras com serra, c) secagem superficial, d) fratura das pastilhas, e) pedaço de pasta fraturado e f) imersão em acetona.	158
Figura 5.9 - Procedimento de preparação da amostra para ensaios de ATG e DTA: a) embalagem com sílica gel e cal sodada, b) seleção do prisma central, c) pré-moagem, d) moagem com almofariz, e) peneiramento e f) colocação da amostra no cadinho.....	159
Figura 5.10 - Difrátômetro marca Siemens - modelo D5000.....	160
Figura 5.11 - Procedimento de preparação da amostra para ensaios de MEV: a) colagem do prisma com cola, b) aterramento com tinta prata, c) porta-amostra, d) metalização com ouro, e) amostra metalizada e f) início do ensaio.....	162
Figura 5.12 – Porosímetro de Mercurio Autopore IV.	162
Figura 5.13 – Procedimento de execução do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio: a) aplicação do óleo no bulbo do penetrômetro, b) colocação da tampa metálica, c) introdução do conjunto no porto de baixa pressão, d) pesagem do conjunto, e) introdução do penetrômetro no porto de alta pressão e f) descarte de amostras.	164

Figura 5.14 – Gráfico esquemático típico com as curvas de TG e DTG, para determinação dos pontos de perda de massa.	165
Figura 5.15 – Evolução nas pastas da: a) perda ao fogo e b) teor de CaCO ₃	167
Figura 5.16 – Evolução de teor de Ca(OH) ₂ das pastas calculado por TG.	168
Figura 5.17 – Curvas de DTA e TG das pastas de cimento após 1, 3, 7 e 28 dias. Os dados foram normalizados a uma temperatura de 370°C.	170
Figura 5.18 – a) Evolução de teor de Ca(OH) ₂ das pastas calculado por DTA e b) comparação entre os resultados das técnicas de TG e DTA.	171
Figura 5.19 – Método gráfico para calcular o consumo de água de cura interna liberada pelo PSA ao longo do tempo: a) 1 dia e b) 3 dias.	172
Figura 5.20 – Perfil difratométrico típico das pastas estudadas, de 3° a 70° 2θ (pasta Ref-0,30 com 1 dia de idade).	172
Figura 5.21 – Comparativo dos difratogramas das 3 pastas estudadas para cada idade, no intervalo 2θ de 15° a 40° (a cor azul corresponde à pasta Ref-0,30, a cor roxa à 0,3-PSA e a cor laranja à Ref-0,35).	173
Figura 5.22- Detalhe do pico do Hidróxido de Cálcio ao longo do tempo das pastas (de esquerda a direita: Ref-0,30, 0,3-PSA e Ref-0,35).	174
Figura 5.23 - Aspecto geral (100x) das 3 pastas estudadas com 7 dias de idade: a) Ref-0,30, b) 0,3-PSA e c) Ref-0,35.	176
Figura 5.24 - Regiões com hidróxido de cálcio (Ca(OH) ₂) nas paredes dos poros deixados pelo polímero na pasta 0,3-PSA (800x), função do tempo: a) 1 dia, b) 7 dias e c) 28 dias.	177
Figura 5.25 – Formação de C-S-H na parede de poro deixado pelo polímero na pasta 0,3-PSA (400x), idade 28 dias.	178
Figura 5.26 – Efeito de nucleação da: a) aglomeração de sílica ativa (400x), b) espectro do centro, c) espectro da região perimetral e d) espectro da pasta de cimento.	179
Figura 5.27 - Regiões com: a) cristais de etringita (2.000x), b) periclásico (16.000x), c) hidróxido de cálcio em vazio de ar (1.500x) e d) Ca(OH) ₂ em poro capilar (6.000x).	180
Figura 5.28 - Classificação do diâmetro médio dos poros em pastas de cimento hidratadas (MINDESS e YOUNG, 1981 <i>apud</i> HOPPE FILHO, 2008).	181
Figura 5.29 - Curvas de volume acumulado intrudido de mercúrio das pastas de cimento nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.	182
Figura 5.30 - Curvas de volume incremental intrudido de mercúrio de distribuição do tamanho de poros das pastas de cimento nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.	183
Figura 5.31 – Desenvolvimento da porosidade das pastas segundo a proposta de agrupamento dos poros: a) Ref-0,30, b) 0,3-PSA e c) Ref-0,35.	184
Figura 5.32 – Distribuição granulométrica teórica do PSA no estado seco e inchado.	186
Figura 6.1 - Representação dos estágios desde a mistura do cimento com água, passando pelos tempos de pega e endurecimento.	188
Figura 6.2 - Representação esquemática das noções da teoria da percolação: a) eventos isolados, b) formação de aglomerados e c) primeiro caminho sólido (ACKER, 1998).	189
Figura 6.3 - Ilustração conceitual dos estágios durante o processo de hidratação: (a) evolução da liberação de calor, (b) grau de hidratação, e (c) estado do material (TRTNIK e GAMS, 2014)	191
Figura 6.4 - Esboço 3D Dispositivo para determinação da pega usando pulso ultrassônico (REINHARDT <i>et al.</i> , 2011)	192
Figura 6.5 - Exemplo de desenvolvimento ao longo do tempo da velocidade do concreto, dependendo do tipo de aditivos adicionados a uma mistura padrão (REINHARDT <i>et al.</i> , 2011).	193
Figura 6.6 – Curvas de velocidade de onda ultrassônica ao longo de tempo de microconcretos (Reinhardt e Assmann, 2010).	193
Figura 6.7 - Procedimento para determinação do patamar de percolação, usando método ultrassônico: (a) moldagem do corpo de prova de 150mm x 150mm x 300mm; (b) cobrimento da superfície exposta com filme plástico e fita adesiva e (c) colocação dos transdutores.	197
Figura 6.8 - Esquema do ensaio para determinação do patamar de percolação (tempo zero).	198
Figura 6.9 - Curvas de velocidade da onda ultrassônica em função do tempo dos microconcretos com relação $a/c \leq 0,3$ para diferentes teores de PSA.	199
Figura 6.10 - Curvas de velocidade da onda ultrassônica em função do tempo para os microconcretos de referência.	200

Figura 6.11 – Curvas de velocidade da onda ultrassônica em função do tempo dos microconcretos com relação $a/c > 0,3$ para diferentes teores de PSA.	201
Figura 7.1 - Deformação autógena a partir da pega de pastas de cimento com relação a/c básica 0,3 e diferentes quantidades de PSA Tipo A (JENSEN e HANSEN, 2002).....	205
Figura 7.2 - Medidas lineares de deformação autógena em pastas de cimento com a/c de 0,30 e 20% de adição de sílica ativa, sem PSA ou 0,6% PSA em massa de cimento. Uma pasta com a/c de 0,375 e 20% de sílica também é mostrada para comparação (LURA <i>et al.</i> , 2006).....	206
Figura 7.3 - Resultados médios da evolução da retração autógena dos microconcretos a partir tempo zero (t_0) até a idade de 28 dias, em corpos de prova prismáticos de 75mm x 75mm x 285mm, selados (ORDOÑEZ <i>et al.</i> , 2013).	207
Figura 7.4 - Redução da retração autógena dos microconcretos com PSA 1 durante os primeiros três dias; valores relativos obtidos pelos participantes individuais são mostrados como colunas, valores médios e desvios-padrão em linhas horizontais (MECHTCHERINE <i>et al.</i> , 2014).	207
Figura 7.5 - Retração autógena média dos três traços REF, PSA_0,3 e PSA_0,6 (TRALDI <i>et al.</i> , 2014).	208
Figura 7.6 - Influência do PSA na retração autógena em idades iniciais (PIÉRARD <i>et al.</i> , 2006).	209
Figura 7.7 - Resistências relativa de tração na flexão dos microconcretos com PSA 1 submetidos a cura selada. Os valores são indicados para cada um dos participantes em % como colunas e os valores médios para todos os participantes são marcados com linhas horizontais. Os valores sobre as linhas dão os valores médios e os desvios padrão (MECHTCHERINE <i>et al.</i> , 2014).	210
Figura 7.8 - Resistências relativa de compressão dos microconcretos com PSA 1 medidos em amostras submetidas a cura selada (MECHTCHERINE <i>et al.</i> , 2014).	210
Figura 7.9 – Resistência relativa à compressão de microconcretos de alta resistência com diferentes teores de PSA nos 7 e 28 dias de idade (SILVA <i>et al.</i> , 2014).....	211
Figura 7.10 - Distribuição Granulométrica do agregado miúdo.....	215
Figura 7.11 - Estudo piloto de aditivos superplastificantes.....	215
Figura 7.12 – Imagem do PSA A: (a) Microscópio Digital e (b) Polímero Superabsorvente seco (aumentado 1600x).....	216
Figura 7.13 - Moldagem de corpos de prova: a) fôrmas cilíndricas de 10 cm x 20 cm, b) fôrmas prismáticas de 7,5 cm x 7,5 cm x 28,5 cm para ensaios de retração autógena e c) corpos de prova prismáticos de 4 cm x 4 cm x 16 cm para ensaios de propriedades mecânicas.....	219
Figura 7.14 - Ensaios realizados no microconcreto fresco: a) espalhamento pelo tronco de cone, b) penetração de cone e (c) teor de ar aprisionado.	221
Figura 7.15 - Esquema da metodologia utilizada neste trabalho para a determinação da retração autógena.	222
Figura 7.16 - Ensaio de resistência à compressão dos cilindros 5 x 10 cm: (a) retificação do corpo de prova, (b) execução do ensaio e (c) ruptura do corpo de prova.	223
Figura 7.17 - Ensaio de resistência à compressão dos cubos: a) execução do ensaio e b) ruptura do corpo de prova.....	224
Figura 7.18 - Ensaio de resistência à tração na flexão: a) execução do ensaio e b) ruptura do corpo de prova.....	224
Figura 7.19 – Valores do teor de ar aprisionado dos microconcretos estudados (cor vermelha: misturas de referência e cor azul: contendo PSA).	227
Figura 7.20 - Valores do teor de densidade no estado fresco dos microconcretos estudados.	228
Figura 7.21 - Resultados médios da evolução da retração autógena dos microconcretos com a mesma relação $a/C_{básica}$ de 0,3 e diferentes teores de PSA, determinados desde o tempo zero (t_0) até a idade de 28 dias.	230
Figura 7.22 – Comparativo da evolução da retração autógena dos microconcretos: Ref-0,30, Ref-0,35 e 0,30-PSA 0,3.	232
Figura 7.23 - Resultados médios da evolução da retração autógena dos microconcretos com relação $a/c = 0,30$, determinados desde o tempo zero (t_0) até a idade de 3 dias.	233
Figura 7.24 - Resultados médios da evolução da retração autógena dos microconcretos de referência e contendo 0,2% de PSA, determinados desde o tempo zero (t_0) até a idade de 28 dias.	234
Figura 7.25 - Resultados médios da evolução da retração autógena dos microconcretos de referência e contendo 0,3% de PSA, determinados desde o tempo zero (t_0) até a idade de 28 dias.	235

Figura 7.26 – Evolução da resistência média à compressão em cubos dos microconcretos estudados, para cada condição de cura e de idade.	238
Figura 7.27 - Efeito do teor de PSA na resistência à compressão em cubos dos microconcretos com a mesma relação a/c _{básica} . Foram apresentados os valores médios globais em função do teor de polímero.	240
Figura 7.28 - Efeito da interação entre teor de PSA, a condição de cura e a idade para os microconcretos investigados: a) 7 dias e b) 28 dias.	240
Figura 7.29 – Efeito do teor de 0,2% de PSA na resistência à compressão em cubos dos microconcretos com diferentes relações a/c. Foram apresentados os valores médios globais.	243
Figura 7.30 – Efeito na resistência à compressão de cubos da interação entre o teor de PSA (0% e 0,2%), a condição de cura, a relação a/c e a idade para os microconcretos investigados aos: a) 7 dias e b) 28 dias.	244
Figura 7.31 – Efeito do teor de 0,3% de PSA na resistência à compressão em cubos dos microconcretos com diferentes relações a/c _{total} . Foram apresentados os valores médios globais.	246
Figura 7.32 - Efeito na resistência à compressão de cubos da interação entre o teor de PSA (0% e 0,3%), a condição de cura, a relação a/c _{total} e a idade para os microconcretos investigados aos: a) 7 dias e b) 28 dias.	247
Figura 7.33 - Evolução da resistência média à compressão em cilindros dos microconcretos estudados, para a cura úmida e cada idade.	249
Figura 7.34 - Efeito do teor de PSA na resistência à compressão em cilindros dos microconcretos com a mesma relação a/c _{básica} . Foram apresentados os valores médios globais em função do teor de polímero.	250
Figura 7.35 - Efeito do teor de 0,2% de PSA na resistência à compressão em cilindros dos microconcretos com diferentes relações a/c. Foram apresentados os valores médios globais.	251
Figura 7.36 – Efeito do teor de 0,3% de PSA na resistência à compressão em cilindros dos microconcretos com diferentes relações a/c _{total} . Foram apresentados os valores médios globais.	253
Figura 7.37 - Evolução da resistência média à tração em prismas dos microconcretos estudados, para cada condição de cura e de idade.	254
Figura 7.38 - Efeito do teor de PSA na resistência à tração em prismas dos microconcretos com a mesma relação a/c _{básica} . Foram apresentados os valores médios globais em função do teor de polímero.	255
Figura 7.39 - Efeito do teor de 0,2% de PSA na resistência à tração na flexão em prismas dos microconcretos com diferentes relações a/c. Foram apresentados os valores médios globais.	257
Figura 7.40 - Efeito na resistência á tração na flexão da interação entre o teor de PSA (0% e 0,2%), a condição de cura, a relação a/c e a idade para os microconcretos investigados aos: a) 7 dias e b) 28 dias.	258
Figura 7.41 - Efeito do teor de 0,3% de PSA na resistência à tração na flexão dos microconcretos com diferentes relações a/c _{total} . Foram apresentados os valores médios globais.	260
Figura 7.42 - Efeito na resistência à tração na flexão da interação entre o teor de PSA (0% e 0,3%), a condição de cura, a relação a/c _{total} e a idade para os microconcretos investigados aos: a) 7 dias e b) 28 dias.	261
Figura 7.43 - Evolução da resistência média à tração à tração diametral dos microconcretos estudados, para a cura úmida e cada idade.	262
Figura 7.44 - Efeito do teor de PSA na resistência à tração por compressão diametral dos microconcretos com a mesma relação a/c _{básica} . Foram apresentados os valores médios globais em função do teor de polímero.	263
Figura 7.45 - Efeito do teor de 0,2% de PSA na resistência à tração por compressão diametral dos microconcretos com diferentes relações a/c. Foram apresentados os valores médios globais.	265
Figura 7.46 - Evolução do módulo de elasticidade dos microconcretos estudados, para a cura úmida e 28 dias de idade.	267
Figura 7.47 - Efeito do teor de PSA no módulo de elasticidade dos microconcretos com a mesma relação a/c _{básica} . Foram apresentados os valores médios em função do teor de polímero.	268
Figura 7.48 - Efeito do teor de 0,2% de PSA módulo de elasticidade dos microconcretos com diferentes relações a/c. Foram apresentados os valores médios globais.	269
Figura 7.49 - Efeito do teor de 0,3% de PSA módulo de elasticidade dos microconcretos com diferentes relações a/c _{total} . Foram apresentados os valores médios globais.	270

Figura 7.50 - Valores médios da absorção de água por capilaridade dos microconcretos estudados (cor vermelha: misturas de referência e cor azul: contendo PSA).....	272
Figura 7.51 - Valores médios da absorção de água por imersão dos microconcretos estudados (cor vermelha: misturas de referência e cor azul: contendo PSA).....	273

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Propriedades dos PSAs e técnicas de caracterização.	58
Tabela 3.2 – Polímeros Superabsorventes investigados.	68
Tabela 3.3 – Composição química dos PSAs.	73
Tabela 3.4 - Estágios de perda de massa obtidos através de análise termogravimétrica.	75
Tabela 3.5 – Diâmetros Característicos dos PSAs estudados.	77
Tabela 3.6 – Comparativo de técnicas para determinar a distribuição granulométrica do PSA.	78
Tabela 3.7 – Massa específica dos polímeros estudados.	80
Tabela 3.8 – Absorção no meio aquoso dos polímeros estudados.	81
Tabela 3.9 – Absorção no meio cimentício dos polímeros estudados.	83
Tabela 3.10 – Comparativo de técnicas para determinar a absorção no meio cimentício do PSA A.	84
Tabela 3.11 - Umidade relativa de equilíbrio (%) das soluções saturadas de sais para uma temperatura de 21°C.	85
Tabela 3.12 – Resumo dos resultados de caracterização dos PSAs.	86
Tabela 4.1 – Modelos matemáticos propostos para representar o comportamento reológico dos fluidos.	92
Tabela 4.2 - Terminologia sobre trabalhabilidade do concreto (modificado TATTERSALL e BANFILL, 1983).	95
Tabela 4.3 – Comparativo de parâmetros reológicos de materiais cimentícios (BANFILL, 2003)	98
Tabela 4.4 – Ensaio reológico e parâmetros determinados (BETIOLI <i>et al.</i> , 2009b).	101
Tabela 4.5 - Caracterização física e mecânica do cimento CPV-ARI.	113
Tabela 4.6 - Caracterização química do cimento CPV-ARI.	113
Tabela 4.7 - Propriedades e características do aditivo superplastificante.	114
Tabela 4.8 – Composição das pastas de cimento para caracterização reológica.	115
Tabela 4.9 – Especificações reômetro rotacional AG-R2 (TA INSTRUMENTS, 2010).	116
Tabela 4.10 – Diferenças entre as Etapas I e II do estudo reológico nas pastas.	121
Tabela 4.11 – Parâmetros do ensaio oscilatório.	123
Tabela 4.12 - Especificações do calorímetro de condução isotérmica.	124
Tabela 4.13 – Quantidade de material das pastas para o ensaio de calorimetria.	126
Tabela 4.14 – Resumo dos parâmetros calculados do ensaio de calorimetria de indução isotérmica das pastas.	138
Tabela 5.1 - Composição das pastas de alta resistência.	157
Tabela 5.2 - Patamares de pressão pré-definidos no ensaio de porosimetria de mercúrio.	164
Tabela 5.3 – Perdas de massa de água e teores de carbonato de cálcio (CaCO ₃) e hidróxido de cálcio (Ca(OH) ₂) obtidos por ATG.	166
Tabela 5.4 – Resultados de PIM das pastas de cimento nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.	181
Tabela 6.1 – Nomenclatura dos microconcretos.	196
Tabela 6.2 – Frequência natural do transdutor de acordo com as dimensões da peça a ser ensaiada (RILEM NDT 1, 1972).	196
Tabela 6.3 - Tempo zero obtido pelo ensaio de propagação do pulso ultrassônico.	198
Tabela 6.4 - Classificação da qualidade do concreto com base na velocidade de pulsos ultrassônicos (NEVILLE, 1997).	202
Tabela 7.1 - Matriz Experimental da Pesquisa para Microconcretos.	213
Tabela 7.2 - Caracterização física e química da Sílica Ativa.	214
Tabela 7.3 - Composição do Microconcreto de Referência (a/c = 0,30).	217
Tabela 7.4 - Composição dos microconcretos.	218
Tabela 7.5 - Roteiro de mistura dos microconcretos.	218
Tabela 7.6 - Planejamento dos ensaios das propriedades mecânicas e elásticas.	223
Tabela 7.7 - Resumo de resultados das propriedades dos microconcretos no estado fresco.	226
Tabela 7.8 - Resultados médios de deformação autógena dos microconcretos e porcentagem de redução da retração autógena em relação aos traços de referência, em diversas idades.	229
Tabela 7.9 - Resultados médios de deformação autógena dos microconcretos e porcentagem de redução da retração autógena em relação aos traços de referência, em diversas idades.	235
Tabela 7.10 – Fatores controláveis das propriedades mecânicas e elásticas.	236

Tabela 7.11 - Valores de resistência média à compressão em cubos e percentuais de redução em relação aos microconcretos de referência, para cada condição de cura e de idade.....	238
Tabela 7.12 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de resistência à compressão em cubos, para avaliar o efeito do teor de PSA para uma mesma relação $a/c_{básica}$ de 0,30.	239
Tabela 7.13 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de resistência à compressão em cubos, para avaliar a influência do teor fixo de PSA (0,2%) variando a relação a/c ...	242
Tabela 7.14 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de resistência à compressão em cubos, para avaliar a influência do teor fixo de PSA (0,3%) variando a relação a/c_{total}	245
Tabela 7.15 - Valores de resistência média à compressão em cilindros e percentuais de redução em relação aos microconcretos de referência, para cada condição de cura e de idade.	248
Tabela 7.16 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de resistência à compressão em cilindros, para avaliar o efeito do teor de PSA para uma mesma relação $a/c_{básica}$ de 0,30.	249
Tabela 7.17 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de resistência à compressão em cilindros, para avaliar a influência do teor fixo de PSA (0,2%) variando a relação a/c	251
Tabela 7.18 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de resistência à compressão em cilindros, para avaliar a influência do teor fixo de PSA (0,3%) variando a relação a/c_{total}	252
Tabela 7.19 - Valores de resistência média à tração em prismas e percentuais de redução em relação aos microconcretos de referência, para cada condição de cura e de idade.	254
Tabela 7.20 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de resistência à tração em prismas, para avaliar o efeito do teor de PSA para uma mesma relação $a/c_{básica}$ de 0,30.....	255
Tabela 7.21 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de resistência à tração em prismas, para avaliar a influência do teor fixo de PSA (0,2%) variando a relação a/c	257
Tabela 7.22 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de resistência à tração em prismas, para avaliar a influência do teor fixo de PSA (0,3%) variando a relação a/c_{total}	259
Tabela 7.23 - Valores de resistência média à tração por compressão diametral e percentuais de redução em relação aos microconcretos de referência, para cada condição de cura e de idade.....	262
Tabela 7.24 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de resistência à tração por compressão diametral, para avaliar o efeito do teor de PSA para uma mesma relação $a/c_{básica}$ de 0,30.	263
Tabela 7.25 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de resistência à tração por compressão diametral, para avaliar a influência do teor fixo de PSA (0,2%) variando a relação a/c	264
Tabela 7.26 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de resistência à tração por compressão diametral, para avaliar a influência do teor fixo de PSA (0,3%) variando a relação a/c_{total}	265
Tabela 7.27 - Valores de módulo de elasticidade médio e percentuais de redução em relação aos microconcretos de referência, para a condição de cura úmida e 28 dias de idade.	266
Tabela 7.28 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de módulo de elasticidade, para avaliar o efeito do teor de PSA para uma mesma relação $a/c_{básica}$ de 0,30.....	267
Tabela 7.29 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de módulo de elasticidade, para avaliar a influência do teor fixo de PSA (0,2%) variando a relação a/c	268
Tabela 7.30 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de módulo de elasticidade, para avaliar a influência do teor fixo de PSA (0,3%) variando a relação a/c_{total}	270
Tabela 7.31 – Resultados médios da absorção por capilaridade e por imersão dos microconcretos.	271

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

α	Grau de hidratação do cimento
Å	Angstrom
ϵ	Deformação
η	Viscosidade
μ	Viscosidade plástica de Bingham
μm	Micrómetro
nm	Nanómetro
τ	Tensão de cisalhamento
τ_0	Tensão de escoamento de Bingham
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
a/agl	Relação água/aglomerante
a/c	Relação Água Cimento
a/c _{básica}	Relação Água Cimento Básica
(a/c) _e	Relação de água/cimento incorporada
(a/c) _i	Relação de água/cimento para cura interna
a/c _{total}	Relação Água Cimento Total
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFt	Trissulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita)
AFm	Monossulfoaluminato de cálcio hidratado
ANOVA	Análise de Variância
ARR	Aditivo Redutor de Retração
ATG	Análise Termogravimétrica
C ₃ A	Aluminato de cálcio
C ₄ AF	Aluminatoferrita tetracálcico
C ₂ S	Silicato dicálcico
C ₃ S	Silicato tricálcico
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio

CAR	Concreto de Alta Resistência
CAD	Concreto de Alto Desempenho
CH ou Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
CP	Corpo de prova
CP V – ARI	Cimento Portland de Alta Resistência Inicial
CV	Coeficiente de Variação
DIN	Instituto Alemão de Normalização
DRX	Difração de Raios-X
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Diferencial
E	Módulo de elasticidade
EDANA	Associação internacional que atende os não-tecidos e indústrias relacionadas
EDS	Espectrofotometria por Energia Dispersiva
Furnas	Empresa concessionária de energia elétrica Furnas Centrais Elétricas S.A.
g	Grama
G'	Módulo de Armazenamento
G''	Módulo de Perda
GPa	Gigapascal
J	Joule
JCI	Instituto Japonês do Concreto
kV	Quilovolt
LEM	Laboratório de Ensaio de Materiais
mbar	Milibar
mg	Miligrama
mW	Miliwatts
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPa	Megapascal

NBR	Norma Brasileira Registrada no INMETRO
NM	Norma Mercosul
PA	Poliacrilamida
PAS	Poliacrilato de sódio
PIM	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio
PSA	Polímero Superabsorvente
R ²	Coefficiente de Determinação
RILEM	Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux
SSS	Condição saturada com superfície seca
SAP	Super Absorbent Polymer
SiO ₂	Óxido de silício
SO ₄	Sulfato
SP	Aditivo Superplastificante
t ₀	Tempo zero
TG	Termogravimetria
UnB	Universidade de Brasília
UR	Umidade Relativa

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - ABRANGÊNCIA E IMPORTÂNCIA

Os grandes avanços na tecnologia de materiais fizeram com que a utilização do concreto de alta resistência (CAR) se tornasse uma realidade. Na década de 1970, antes do advento do aditivo superplastificante, os concretos que apresentavam 40 MPa ou mais de resistência à compressão, aos 28 dias, eram chamados de alta resistência. Com a chegada de concretos no mercado com 60 a 120 MPa, o Instituto Americano do Concreto (ACI) revisou a definição para abranger dosagens com resistências de projeto especificadas de 55 MPa ou mais. No Brasil, considera-se como CAR valores entre 55 a 100 MPa, conforme a norma ABNT NBR 8953:2015 que classifica o concreto para fins estruturais. A partir da versão de 2014 da norma Projeto de Estruturas de Concreto - Procedimento ANBT NBR 6118:2014, foi previsto o uso de concreto de alta resistência de até 90 MPa.

O CAR possui uma microestrutura densa e refinada, devido ao uso de adições minerais, ao elevado teor de material cimentício e, principalmente, à baixa relação água/cimento (a/c) alcançada pelo emprego de aditivos superplastificantes. Tais características podem proporcionar grandes vantagens econômicas e estruturais como: alta resistência aos esforços mecânicos, baixa porosidade, baixa permeabilidade, ausência de exsudação, elevada resistência ao desgaste e menor custo de manutenção.

Os concretos feitos com cimentos Portland sofrem mudanças volumétricas por diferentes causas (secagem, temperatura, carregamento, reações de hidratação e mecanismos de degradação), que são críticas nas primeiras idades, quando o concreto é mais vulnerável à fissuração. Os concretos com resistência muito altas são mais propensos à fissuração quando jovens, resultado da elevada retração autógena e térmica. Portanto, concretos mais resistentes nem sempre são mais duráveis. Por isso, algumas estratégias são propostas na literatura técnica para mitigar a retração autógena, objeto desse estudo e, várias medidas conhecidas também na literatura técnica podem ser tomadas para minimizar a fissuração de origem térmica.

Segundo Reinhardt *et al.* (2012), a retração autógena é a redução dimensional externa-macroscópica (volume ou linear) do sistema cimentício que ocorre sob condições seladas isotérmicas e sem restrições. Ela é causada pelo fenômeno da autodessecação, definida como a redução da umidade relativa (UR) no endurecimento da pasta de cimento, devido ao consumo de água capilar no processo da hidratação do cimento. Diferentemente do que acontece no concreto convencional, no CAR a retração autógena é a principal responsável por mudanças volumétricas

nas primeiras idades e, conseqüentemente, provoca uma elevada susceptibilidade à fissuração em estruturas com restrições.

Desse modo, procedimentos de cura devem ser aplicados no CAR com o objetivo de minimizar os efeitos negativos da retração autógena, assim como para manter satisfatoriamente a umidade relativa interna e a temperatura. Devido à densa microestrutura e seu rápido desenvolvimento, a cura externa torna-se inviável no CAR. Porém, destaca-se o método da cura interna, que consiste em introduzir ao concreto um componente, ou agente de cura, que serve como um reservatório interno de água, para ser liberada gradualmente à medida que a hidratação avança. Segundo Kovler e Jensen (2007), esse agente pode ser tanto um agregado normal, introduzido na mistura em condições específicas (por exemplo, no estado saturado com água) ou um novo componente (por exemplo, um aditivo ou um agregado especial). Vários tipos de materiais podem ser utilizados como agentes de cura interna, dentre eles tem-se: os polímeros superabsorventes (PSAs), os agregados leves pré-umedecidos e os produtos derivados da madeira. O uso de PSAs é a estratégia mais recente e eficaz como aditivo regulador de água nos materiais cimentícios de alta resistência (ASSMAN, 2013).

Os PSAs são um grupo especial de materiais poliméricos sintéticos que têm a capacidade de absorver uma grande quantidade de líquido do ambiente e de retê-lo dentro da sua estrutura, sem dissolução (JENSEN e HANSEN, 2001a). Essas características fazem com que o material seja utilizado em diversos propósitos para materiais cimentícios, como resistência ao gelo-degelo, autocicatrização e modificador de viscosidade, porém, sua principal aplicação é como agente de cura interna no combate à autodessecação.

Jensen e Hansen (2001a, 2002) foram os pioneiros na utilização do PSA como estratégia de cura interna para mitigar a retração autógena em materiais cimentícios com baixas relações água/cimento. Esse tema é relevante na literatura técnica, tendo sido realizadas desde o ano 2010 quatro conferências internacionais pela RILEM (*International RILEM Conference on Use of Superabsorbent Polymers and Other New Additives in Concrete*), tratando especificamente sobre este assunto. Além disso um comitê técnico da RILEM (TC 225-SAP) foi criado em 2009 para promover o estudo e a tecnologia dos PSAs em materiais cimentícios, resultando no documento *Application of superabsorbent polymers (SAP) in concrete construction: state-of-the-art report* (RILEM, 2012) e na publicação de um artigo compilando os resultados interlaboratoriais de pesquisadores de diferentes países (MECHTCHERINE *et al.*, 2014). No ano 2015, um novo comitê técnico da RILEM (TC 260 RSC) foi criado para formular as recomendações para construtores sobre a utilização dos PSAs.

1.2 - MOTIVAÇÃO DA PESQUISA

A presente pesquisa justifica-se pela necessidade de aprofundar o conhecimento de um material notadamente recente, o polímero superabsorvente (PSA), como agente de cura interna para uso em concretos de alta resistência, com o propósito de mitigar a retração autógena, tornando-o também mais durável. Embora várias pesquisas estejam sendo desenvolvidas no mundo, ainda existem lacunas no meio científico sobre os efeitos causados por esses polímeros nas propriedades dos materiais cimentícios de alta resistência. Este estudo visa contribuir com o melhor entendimento dos mecanismos de atuação envolvidos na utilização dos diferentes tipos de PSAs como agentes mitigadores da retração autógena. Dado que cada polímero terá um desempenho diferenciado em função de suas propriedades, principalmente de sua composição química (densidade aniônica e grau de reticulação).

Sendo o PSA um agente regulador da água no interior do concreto, características como a facilidade de lançamento, adensamento e acabamento, a durabilidade e a resistência, estão fortemente relacionadas com as propriedades reológicas no seu estado fresco. Na literatura técnica não foram encontrados trabalhos sobre a reologia de pastas de cimento que avaliem o efeito da adição de água de cura interna usando PSAs, o que motivou a realização do estudo reológico utilizando o reômetro rotacional de placas paralelas para pastas.

Como os PSAs possuem uma grande capacidade de absorção, a liberação da água de cura interna, que leva ao desinchamento das partículas de polímero, causa mudanças na estrutura porosa dos materiais cimentícios, que afetam as suas propriedades no estado endurecido, bem como as propriedades associadas à durabilidade. Esse fato incentivou o estudo comparativo da microestrutura, ao longo do tempo, de pastas de cimento contendo sílica ativa e com adição de PSA.

Na literatura técnica ainda não há consenso sobre se a adição de água de cura interna usando PSA causa efeitos negativos nas propriedades mecânicas dos materiais cimentícios de alta resistência. No Brasil, pesquisas envolvendo esse tema são incipientes. Nesta primeira tese de doutorado realizada no país sobre os PSAs em materiais à base de cimento, foi proposta a avaliação da influência de diferentes teores desse polímero em microconcretos de alta resistência com diferentes relações a/c, em propriedades como: resistências mecânicas e elásticas, transição suspensão-sólido (tempo zero), mudanças volumétricas, entre outras. É fundamental o desenvolvimento de pesquisas científicas, com embasamento teórico e experimental, para conseguir entender o comportamento do PSA no concreto, e assim poder contribuir com o estabelecimento de modelos numéricos e fornecer

subsídios para a normalização dos procedimentos do uso adequado, mais seguro e confiável destes polímeros.

Este trabalho faz parte de um projeto de pesquisa, de investigações experimentais, sobre estratégias mitigadoras da retração autógena em concretos de alta resistência, realizadas na Universidade de Brasília (UnB) desde o ano de 2008. Como resultado tem sido publicados artigos em periódicos internacionais (MECHTCHERINE *et al.*, 2014; LOPES *et al.*, 2013), um capítulo de livro (TOLEDO FILHO *et al.*, 2012) e vários artigos em congressos nacionais e internacionais (SANTOS *et al.*, 2016; MANZANO *et al.*, 2015a; MANZANO *et al.*, 2015b; SANTOS *et al.*, 2015; MANZANO *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2014; GONZALEZ *et al.*, 2014; TRALDI *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2013a; SILVA *et al.*, 2013b; ORDOÑEZ *et al.*, 2013; ORDOÑEZ *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2012; LOPES *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2011a; SILVA *et al.*, 2011b; SILVA *et al.*, 2011c; SILVA *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2008).

1.3 - OBJETIVOS DA PESQUISA

1.3.1 - Objetivo Geral

Avaliar o comportamento de materiais cimentícios de alta resistência modificados com a utilização de polímeros superabsorventes (PSAs), como agentes de cura interna, para mitigar a retração autógena, e seus efeitos na reologia, na microestrutura e nas propriedades mecânicas e elásticas.

1.3.2 - Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral, foi necessário o cumprimento dos seguintes objetivos específicos:

- determinar as principais propriedades dos PSAs utilizados nesta pesquisa, por meio de técnicas não convencionais de caracterização de polímeros;
- avaliar o efeito da adição de diferentes tipos de polímeros superabsorventes nas propriedades reológicas (tensão de escoamento e viscosidade) em pastas de cimento de alta resistência ao longo do tempo;
- investigar a influência da adição de PSA na hidratação e na formação da matriz porosa de pastas de cimento contendo sílica ativa, por meio de diversas técnicas de caracterização microestrutural;
- avaliar o efeito da adição de diferentes teores de PSA no estado fresco (ar aprisionado, densidade, penetração de cone), no tempo zero, na retração autógena e nas propriedades

mecânicas e elásticas (resistência à compressão, resistência à tração por compressão diametral, resistência à tração na flexão e módulo de elasticidade) de microconcretos de alta resistência com diversas relações água/cimento.

1.4 - ESTRUTURA DA TESE

O trabalho foi desenvolvido em três partes, como apresentado Figura 1.1, a primeira inclui a revisão da literatura e aborda a caracterização dos PSAs utilizados nesta pesquisa. Na segunda parte, foi realizado um estudo em pastas de cimento modificadas com diferentes tipos de PSA. E na terceira e última parte, foi selecionado um tipo de polímero e foi avaliada a sua influência em microconcretos de alta resistência. A tese foi dividida em 8 capítulos e 2 apêndices.

O Capítulo 2, que dá sequência a esta introdução, é uma revisão do estado da arte sobre as deformações volumétricas dos CARs, na continuação é feita uma explanação de conceitos focada nos PSAs como agentes de cura interna, sua caracterização, suas principais propriedades e seu mecanismo de atuação em materiais cimentícios.

No Capítulo 3 foi realizada a caracterização dos PSAs usados nesta pesquisa por meio de diferentes técnicas, visando determinar propriedades fundamentais para o desenvolvimento do trabalho, tais como: composição química, granulometria e formato das partículas, massa específica e capacidade de absorção.

O Capítulo 4 apresenta os resultados da influência da adição de quatro tipos de PSA nos parâmetros reológicos ao longo do tempo, tensão de escoamento e viscosidade, em pastas de cimento, por meio da técnica de reometria rotacional de placas paralelas. Além disso, foi realizado um estudo da hidratação dessas pastas com a utilização da calorimetria de condução isotérmica.

Um estudo comparativo em função do tempo da microestrutura de pastas de cimento de alta resistência, contendo sílica ativa e um tipo de PSA, é apresentado no Capítulo 5, sendo que várias técnicas de caracterização microestrutural foram empregadas: análise térmica (ATG e DTA), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM).

O Capítulo 6 aborda a metodologia de propagação de onda ultrassônica como ferramenta para determinar o tempo da transição suspensão-sólido ou tempo zero, dos microconcretos de alta resistência modificados com PSA.

PARTE I
POLÍMEROS SUPERABSORVENTES

CAPÍTULO 2
Revisão de Literatura

Cura Interna
Polímeros Superabsorventes (PSAs)
Mecanismos de Atuação

Modelo esquemático do PSA como agente de cura interna

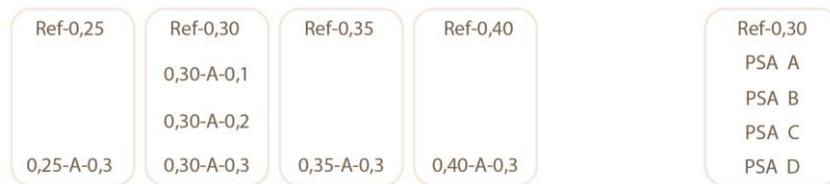
CAPÍTULO 3
Caracterização dos PSAs



CAPÍTULO 4
Estudo Reológico e Calorimétrico

ETAPA I (PSA A)
Estudo Reológico

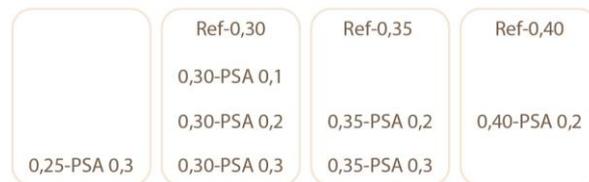
ETAPA II (Todos os PSAs)
Estudo Reológico e Calorimétrico



CAPÍTULO 5
Análise Comparativa da Microestrutura



CAPÍTULO 6
Tempo Zero usando a Técnica de Ultrassom



CAPÍTULO 7
Retração Autógena e Propriedades Mecânicas



PARTE III
MICROCONCRETOS DE ALTA RESISTÊNCIA

Figura 1.1 – Esquema da estrutura da Tese.

No Capítulo 7 são apresentados os resultados obtidos e as discussões sobre a influência da adição de PSA nas propriedades dos microconcretos no estado fresco (ar aprisionado, densidade e penetração de cone), na retração autógena, na resistência à compressão, na resistência à tração na flexão, na resistência à tração por compressão diametral e no módulo de elasticidade.

O oitavo e último capítulo trata das considerações finais, onde são apresentadas as principais conclusões desta pesquisa, e as sugestões para trabalhos futuros. Na sequência deste capítulo estão as referências. Por fim, no Apêndice A, constam os resultados individuais dos ensaios realizados nas pastas e no Apêndice B, os resultados individuais dos ensaios efetuados nos microconcretos.

PARTE I: POLÍMEROS SUPERABSORVENTES

2 - REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo foram abordados assuntos fundamentais no desenvolvimento desta pesquisa como as diferentes mudanças de volume apresentadas nos materiais cimentícios, principalmente o fenômeno da retração autógena. Em seguida apresenta-se uma revisão do estado da arte sobre os conceitos de cura interna e os PSAs. Finalmente, foi feita uma discussão sobre o mecanismo de atuação dos PSAs como agentes mitigadores da retração autógena em materiais cimentícios.

2.1 - MUDANÇAS DE VOLUME

Na literatura técnica não há um consenso sobre a definição dos termos utilizados para os diferentes tipos de deformação que podem ocorrer num material cimentício. A classificação e a terminologia adotadas neste trabalho, das deformações num sistema cimentício, serão as mesmas de Silva (2007). A autora se baseou nos conceitos de termodinâmica, onde foi dividido o universo em duas classes: o sistema e sua vizinhança, separados por uma fronteira. O sistema é a parte do mundo na qual se tem interesse especial. A vizinhança faz parte do universo e interage intensamente com o sistema. Já a fronteira é uma superfície que separa o sistema da vizinhança.

As características da fronteira determinam o tipo de sistema. Os sistemas podem ser classificados como: aberto quando matéria e energia são trocados (pela fronteira) entre sistema e vizinhança; fechado quando energia é trocada mas existe conservação de massa; e isolado quando nem massa nem energia são trocados entre sistema e vizinhança (Figura 2.1).

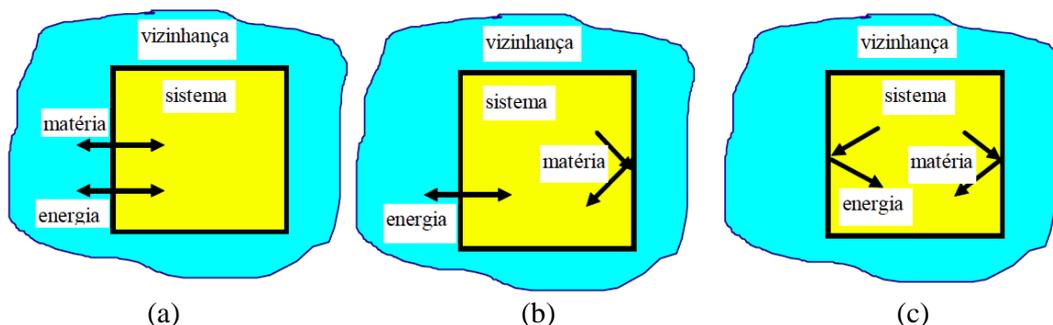


Figura 2.1 - Tipos de sistemas segundo os conceitos de termodinâmica: a) sistema aberto, b) sistema fechado e c) sistema isolado (SILVA,2007).

Segundo a classificação adotada, em sistemas isolados podem ocorrer apenas deformações autógenas. Em sistemas abertos e fechados, além das deformações autógenas, podem ocorrer também deformações não autógenas, como é apresentado no organograma da Figura 2.2.

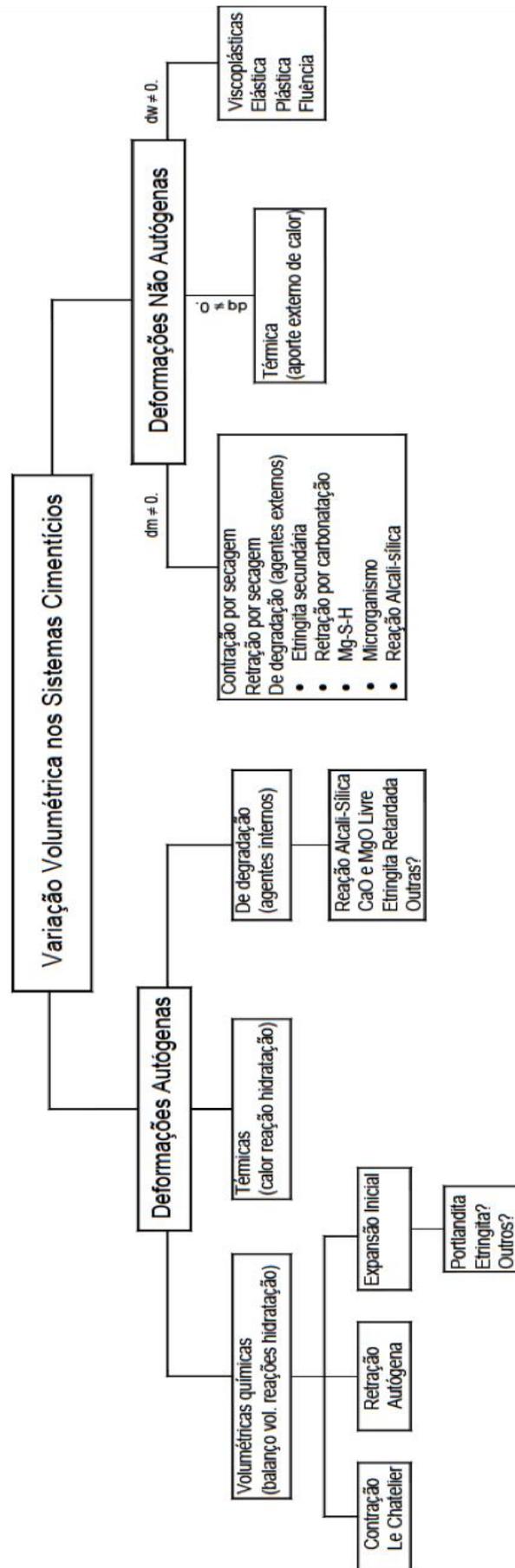


Figura 2.2 - Organograma com a classificação para as deformações autógenas e não autógenas (SILVA, 2007).

2.1.1 - Deformações não Autógenas

Essas deformações podem ser classificadas em função da variação de: massa, calor e trabalho. Dependendo do sistema, podem ocorrer algumas das categorias de deformação volumétrica, por exemplo, no sistema aberto irão se apresentar os três tipos de deformação.

As deformações não autógenas, devido à variação de massa, podem ser do tipo contração e retração por secagem, se o material tem comportamento de suspensão ou de sólido, respectivamente, ou pode ser expansiva de degradação, devido a agentes externos (expansão com aporte externo de íons, no estado sólido). A contração e a retração por secagem são geradas por evaporação ou sucção de água. As deformações não autógenas, devido à variação de calor, são chamadas de deformações térmicas, geradas com aporte externo de calor e podem ocorrer durante todo o intervalo de hidratação. As deformações não autógenas, devido à variação de trabalho, podem ser viscoplásticas, no estado de suspensão e, quando sólido, deformações elásticas, plásticas e por fluência (SILVA, 2007).

2.1.2 - Deformações Autógenas

Segundo a classificação adotada, em sistemas isolados podem ocorrer apenas deformações autógenas, que podem ser divididas em três categorias: volumétricas químicas, devido ao balanço volumétrico das reações de hidratação; térmicas, devido à liberação de calor proveniente da reação de hidratação e expansivas de degradação, devido a agentes internos (reação álcali-sílica, CaO e MgO livres, formação de etringita tardia, com fonte interna de liberação de sulfato)

Como nesta pesquisa será investigada a influência da adição PSA na retração autógena de microconcretos de alta resistência, esta revisão será focada no estudo das deformações autógenas - volumétricas químicas, que dependem do estado do material: suspensão ou sólido. A contração de *Le Chatelier* acontecerá quando o material é uma suspensão e, nesse caso, não apresenta risco de fissuração. Quando o material passa a ter comportamento de sólido, apresenta retração autógena (com risco de fissuração) e pode ocorrer expansão inicial.

2.1.2.1 - Contração de *Le Chatelier*

Quando o material cimentício ainda está em suspensão, após as primeiras horas de hidratação acontece o primeiro estágio da retração química, a contração de *Le Chatelier*. Segundo Silva (2007), ela pode ser definida como um fenômeno físico-químico decorrente do balanço volumétrico das reações de hidratação, que acontece quando a pasta está fluida e submetida à ação da pressão atmosférica. O balanço volumétrico é devido ao fato da soma dos volumes molares

iniciais de água e do componente anidro ser maior que o volume molar dos hidratos formados ($V_1 > V_2$). Como o material se comporta como um fluido, não se opõe às variações de volume impostas pela hidratação e não gera fissuração. Na Figura 2.3 é mostrada uma representação gráfica desta deformação, onde as deformações em x e y são nulas, existindo apenas deformação na direção z.

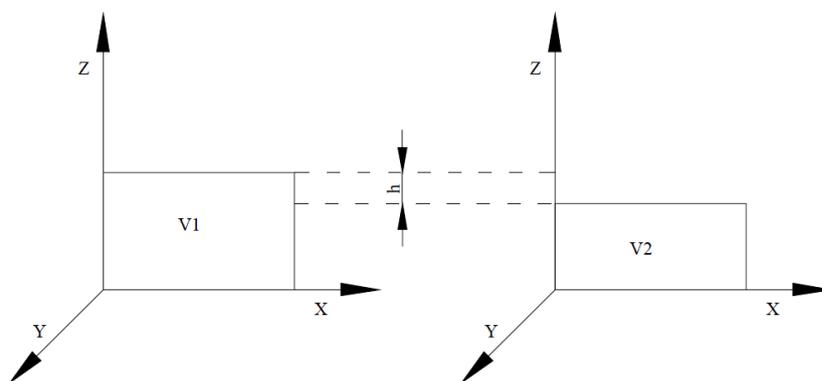


Figura 2.3 - Desenho esquemático da variação volumétrica causada pela pressão atmosférica numa suspensão (SILVA, 2007).

Este fenômeno é anisotrópico porque a pasta está fluida e submetida à ação da pressão atmosférica, que “força” o líquido para se adaptar à forma do molde onde está inserido (SILVA, 2007).

A contração de *Le Chatelier* pode ser estimada calculando o balanço volumétrico da reação de hidratação dos principais composto do cimento (exemplo o C_3S). Lembrando que os valores calculados dependem muito das hipóteses feitas acerca da estequiometria do C-S-H e sobre sua massa específica. Finalmente, ao longo deste texto o termo contração será utilizado para as variações de volume do material no estado fresco, e portanto não se opõe a essas variações. Já o termo retração será empregado quando o material apresenta um esqueleto mineral, rígido o suficiente para se opor às variações de volume (pode causar fissuração).

2.1.2.2 - Expansão Inicial

De acordo com Silva (2007), denomina-se expansão autógena inicial à variação volumétrica macroscópica, que pode ocorrer em sistemas cimentícios, com tempo de duração variando de algumas horas (após a transição suspensão-sólido) até cerca de duas semanas, dependendo da mistura. Cabe mencionar, que a expansão pode continuar ocorrendo microscopicamente e localmente por mais tempo, porém, a magnitude da retração autógena é maior, de modo que, no balanço geral, macroscopicamente predomina a retração autógena, após o período mencionado.

Diversos autores observaram uma fase de expansão para os materiais cimentícios durante o processo de hidratação. *Le Chatelier* (1900) encontrou que a pasta de cimento armazenada em estado saturado expande durante a hidratação, embora ela sofra retração química ao mesmo tempo. Segundo Neville (1997), valores de 1000-2000 μm de deformação foram medidos em pastas de cimento com cura úmida, onde o sistema poroso de pastas com relação a/c alta, supostamente permanece saturado durante a hidratação.

Podem ser descritas quatro possíveis justificativas do acontecimento da expansão inicial:

- crescimento de grandes cristais de hidróxido de cálcio e talvez agulhas de etringita: esta expansão pode ser atribuída à formação e ao crescimento de grandes cristais de hidróxido de cálcio e talvez agulhas de etringita (AFt), durante as reações de hidratação (BAROGHEL-BOUNY *et al.*, 2002). Segundo Lura (2003), a expansão das pastas e concreto, nas idades bem jovens, é atribuída ao aparecimento da pressão produzida pelo crescimento de uma fase sólida;
- formação do C-S-H interno: este mecanismo é baseado no C-S-H interno cujo volume é maior que o das porções de grãos anidros que eles substituem, e que requerem água de fora da borda dos grãos de cimento para sua formação (reações topoquímicas do C_3S). Desse modo, esses produtos estão se desenvolvendo com um aumento no volume de sólido (ao contrário do C-S-H externo). Os resultados de CAD realizados por Baroghel-Bouny *et al.* (2002) mostram que, quando o a/c cresce de 0,25 até 0,60, a rigidez dos C-S-H (próximos aos grãos residuais de cimento anidro) aumenta de 1 para 10 μm , na idade de 28 dias;
- redistribuição da água de exsudação: se a hidratação inicial conduz a uma procura por água, enquanto a água de exsudação ainda está abundante na superfície, essa água de exsudação é reabsorvida em direção ao interior do concreto e ocorre expansão mensurável (LANGE, 2002). Mohr e Hood (2010) observaram apenas uma pequena influência do crescimento da etringita na expansão em idade precoce. O mesmo foi encontrado para dilatação térmica causada pela liberação de calor devido à hidratação. Eles mostraram que a principal causa para a expansão inicial é a reabsorção de água de exsudação;
- pressão de disjunção: segundo Lura (2003), como a superfície total dos produtos de hidratação é maior do que os reagentes, eles emergem. A região onde a adsorção é impedida incrementa-se à medida que prossegue a hidratação. Como resultado, pode ocorrer expansão.

2.2 - RETRAÇÃO AUTÓGENA

Para Silva (2007) a partir de certo grau de hidratação, após o tempo zero (transição suspensão-sólido), quando o material se torna suficientemente rígido para se opor às variações volumétricas, a diminuição de volume se torna incompatível com as deformações mecanicamente admissíveis pelo esqueleto mineral recém formado. O volume gasoso dentro da porosidade da pasta de cimento, inicialmente saturada em água, aumenta devido ao fato do volume dos reagentes ser maior que o dos hidratos, e pela saída de água dos poros para a hidratação. Tal fato, provoca uma tensão capilar no interior dos poros não saturados completamente, gerando a aproximação das partículas de cimento hidratado. Este fenômeno, que sucede à contração de *Le Chatelier*, é chamado de retração autógena (deformação livre que acontece num material cimentício selado, submetido à temperatura constante e sem atuação de carregamento).

O estudo da deformação autógena surgiu no início do século XX, mas só quando os primeiros concretos de alto desempenho (CAD) foram desenvolvidos, na década de 1980, a retração autógena conseguiu aumentar relevância prática (JENSEN e HANSEN, 1996).

Nos concretos usuais, a deformação autógena é desprezível, enquanto no CAD é bastante expressiva, devido à relação água/cimento (a/c) baixa, à adição de material cimentício suplementar, associada ao elevado consumo de cimento (JENSEN e HANSEN, 2001b). A deformação autógena é maior no CAD devido ao desenvolvimento rápido de uma rede porosa e fina, dentro da pasta de cimento, que gera tensão capilar mais elevada. Como as estruturas têm uma ou mais forma de restrição, o risco de fissuração no CAD é maior, sobretudo nas idades iniciais, podendo comprometer sua resistência, durabilidade e estética.

Na Figura 2.4 é apresentada a evolução da microestrutura de uma argamassa de cimento com baixa relação a/c, baseada em micrografias de Vernet e Cadoret (1992). No primeiro estágio (Figura 2.4 - a) os grãos de clínquer começam a se hidratar formando o gel de cimento (C-S-H). Os íons sulfato, provenientes da dissolução da gipsita, se difundem pela água de amassamento. Observa-se uma elevada dissolução do C₃A e também do sulfato de cálcio. Um gel rico em alumina e sílica é formado ao redor da superfície dos grãos de clínquer, logo após a mistura com água. São vistas pequenas hastes de etringita (AFt) primária (TAYLOR, 1997).

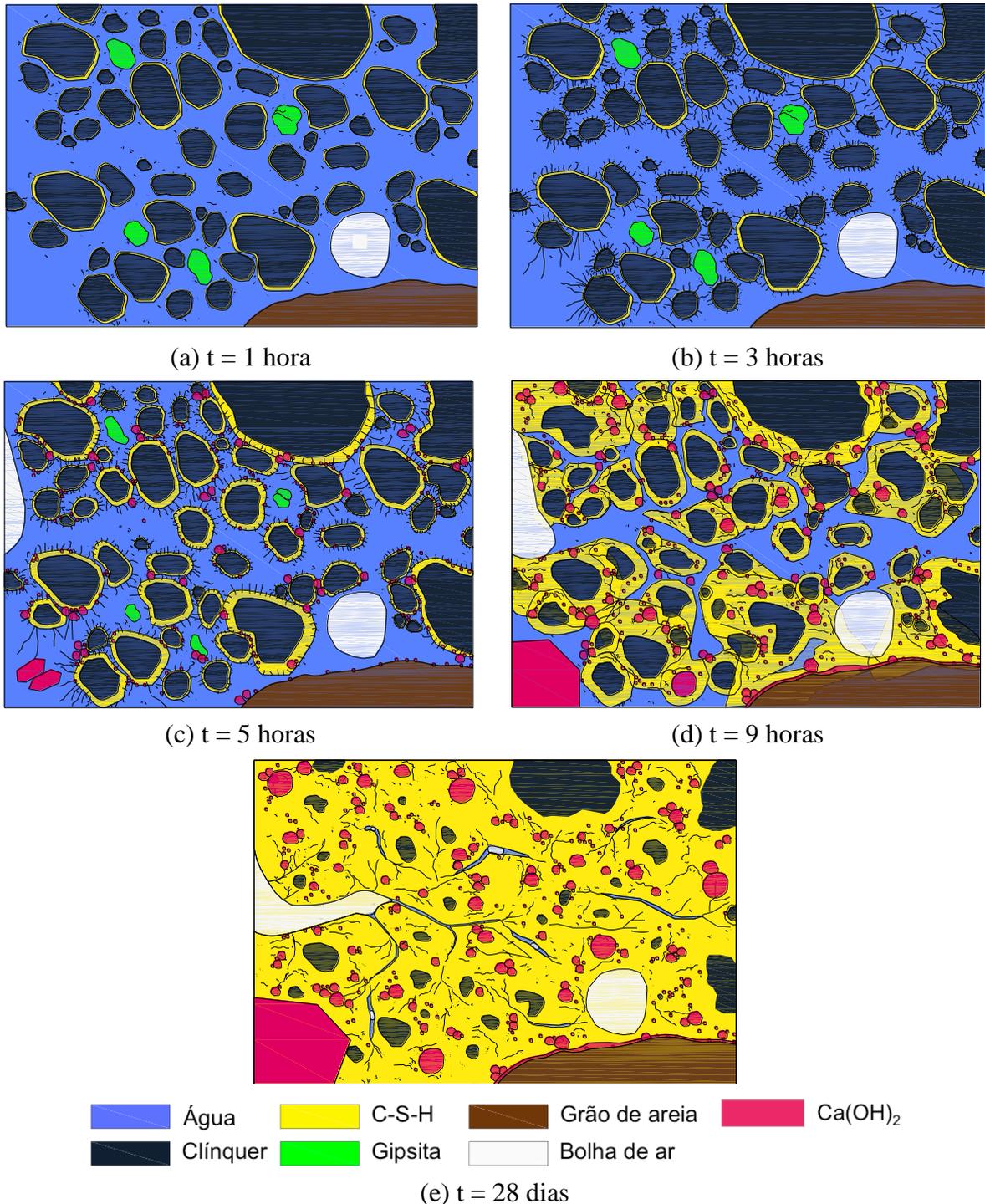


Figura 2.4 - Evolução da microestrutura em função do tempo para um concreto com baixa relação a/c (VERNET e CADORET, 1992 adaptado por MANZANO *et al.*, 2014).

No segundo estágio (Figura 2.4 - b) observa-se um crescimento renovado de cristais de AFt, eles são nitidamente mais aciculares do que aqueles formados anteriormente. A sua formação é associada com um ressalto de calor na curva de evolução do calor. Após cinco horas da adição da água na mistura (Figura 2.4 - c), o C-S-H forma uma camada espessa em torno dos grãos de clínquer anidro. Com o prosseguimento da hidratação, os subconjuntos contínuos de grãos ligados mecanicamente (formados pelos hidratados e por grãos de cimento anidro e grãos não totalmente

hidratados) se interligam, formando o primeiro caminho sólido contínuo de face a face e iniciando o endurecimento do material (patamar de percolação).

Com o prosseguimento da hidratação (Figura 2.4 - d) há aumento da espessura da camada dos produtos de hidratação formada. Além do C-S-H e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, provenientes da hidratação do C_3S , ocorre a dissolução da etringita e a formação de placas hexagonais de AFm, proveniente da reação do C_3A com a etringita. À medida que o tempo passa (Figura 2.4 - e) a água livre no interior dos poros do concreto vai diminuindo, decorrente da sua combinação com o cimento, até que os poros e capilares começam a não estar saturados e o concreto fica conservado num meio com umidade relativa inferior a 100% (COUTINHO, 1994). A hidratação conduz à autodessecação, com os poros capilares se esvaziando pouco a pouco.

2.2.1 - Mecanismos da Retração Autógena

Os mecanismos de atuação que conduzem à retração autógena são ainda parcialmente entendidos e embora, ainda estejam em discussão, é aceito que há uma relação entre retração autógena e variações na umidade relativa (UR) nos poros da pasta endurecida (LURA, 2003). O estudo dos mecanismos da retração autógena (e também da retração por secagem) depende do estado de ligação da água-superfície sólida, dentro do material. O mecanismo básico da retração por secagem é a evaporação da água da rede de capilares do concreto, já na retração autógena, é a autodessecação, causada pela diminuição da umidade relativa interna na pasta de cimento pelas reações de hidratação. Segundo a literatura técnica (HUA *et al.*, 1995; VAN BREUGEL, 1991; BOIVIN, 2001; LURA *et al.*, 2003; NUNES e FIGUEIREDO, 2007), os três principais mecanismos que vêm sendo debatidos para compreender as forças geradoras da retração autógena são: a variação da depressão capilar, a variação da tensão superficial e a variação da pressão de disjunção.

2.2.1.1 - O mecanismo da variação da depressão capilar

O fenômeno da capilaridade pode explicar esse mecanismo, que gera interfaces curvas entre o fluido (água) e o ar contido no interior dos poros. Na interface líquido-gás estabelece-se um gradiente de pressão designado de pressão capilar (ou depressão capilar) que é função da tensão superficial líquido-gás, do raio de curvatura e do ângulo de molhamento (SANTOS *et al.*, 2007).

Em função da tensão superficial, a superfície livre de um líquido tende sempre a se contrair, de maneira que sua área seja a menor possível. Na interface líquido-gás, o líquido tende a reduzir sua área superficial para garantir o menor contato possível com a fase gasosa. Esta é a razão da

formação do menisco em poros não saturados. Uma vez formado o menisco, o ângulo de contato já não é mais zero, ocorrendo a redução da atração entre o líquido e a parede do tubo (LOPES, 2011). Dessa forma, uma pressão negativa é induzida sobre as paredes dos capilares, tendendo a aproximá-las, promovendo o mecanismo de depressão capilar.

O mecanismo pode ser entendido pelas leis de Kelvin (Eq. 2.2) e Laplace (Eq. 2.1) que descrevem o equilíbrio higrométrico entre o líquido e o vapor de água, e o equilíbrio mecânico de um menisco submetido a pressões diferentes. Por causa da tensão superficial, a superfície livre de um líquido tende sempre a se contrair, de maneira que sua área seja a menor possível. Na Figura 2.5 é mostrado como na interface da superfície líquido-gás, o líquido tende a reduzir sua área superficial para garantir o menor contato possível com a fase gasosa, gerando a formação de um menisco. Uma vez formado o menisco, o ângulo de contato já não é mais zero, ocorrendo a redução da atração entre o líquido e a parede do tubo (LOPES, 2011).

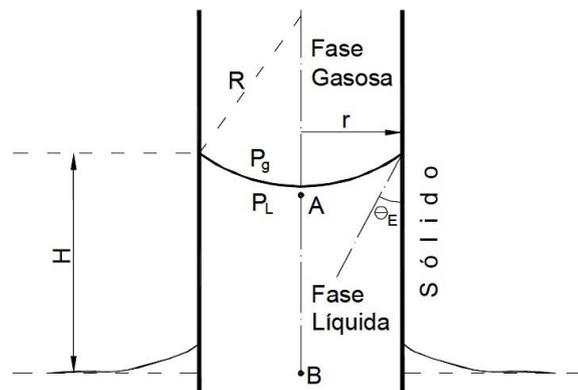


Figura 2.5 - Ilustração da equação de Kelvin-Laplace para o caso de um menisco esférico dentro de um capilar cilíndrico, não saturado (GENNES *et al.*, 2002 adaptado por SILVA, 2007).

- Lei de Laplace

$$\Delta P = P_g - P_L = \frac{2\sigma}{r} \cos\theta_E \quad (2.1)$$

$\Delta P = P_g - P_L =$ intensidade da depressão capilar (MPa)

$P_g = P_a + P_v$: pressão da fase gasosa úmida (ar seco + vapor d'água)

P_a = pressão parcial do ar seco (MPa)

P_v = pressão parcial do vapor de água (MPa)

P_L = pressão do líquido (MPa)

σ = tensão superficial na interface líquido/gás (N/m)

r = raio do maior poro cilíndrico onde existe menisco (m)

θ_E = ângulo de contato entre a superfície sólida e a fase líquida

- Lei de Kelvin

$$P_g - P_L = \frac{RT\rho_l}{V_m} \ln UR \quad (2.2)$$

R = constante dos gases perfeitos (8,314 J/mol.K)

T = temperatura (K)

ρ_l = massa específica do líquido

V_m = volume molar do líquido (m³/mol)

UR = umidade relativa (%)

As leis de Kelvin e Laplace podem ser combinadas, originando uma relação entre o raio do poro, onde está o menisco, e a umidade relativa:

$$P_g - P_L = \frac{2\sigma}{r} \cos\theta_E = - \frac{RT\rho_l}{V_m} \ln UR \quad (2.3)$$

Desta combinação das leis pode-se observar:

- quanto mais estreitos forem os poros em processo de esvaziamento, maior a intensidade da depressão capilar, uma vez que ΔP e r são grandezas inversamente proporcionais;
- quanto menor a umidade relativa, menor a dimensão do poro não saturado (onde pode existir menisco).

De acordo com Silva (2007), à medida que o material seca, ocorre primeiramente a criação de meniscos dentro do capilares, seguida de uma diminuição progressiva do raio de curvatura desse meniscos, para manter o equilíbrio entre o líquido e a fase gasosa. Aparece assim uma diferença de pressão entre a fase líquida e a fase gasosa (depressão capilar) que se acentua à medida que a secagem se intensifica. Essa depressão do líquido deve ser globalmente equilibrada por uma retração do sólido.

A intensidade da depressão capilar aumenta à medida que a hidratação avança. Primeiro porque a autodessecação progride dentro do material, atingindo os poros cada vez mais esbeltos, evidenciado por uma redução na umidade relativa interna. Segundo porque, paralelamente ao fenômeno de saída de água dos poros, a porosidade do material se refina, sob o efeito da

hidratação. O tamanho e a distribuição dos poros capilares diminui à medida que a hidratação avança, pela formação dos hidratos que vão preenchendo os vazios, provocando depressões capilares mais fortes (BOIVIN, 2001).

Na Figura 2.6 é apresentado o raio do poro maior cheio de água como uma função da umidade relativa (UR). De acordo com Assmann (2013), assumindo a tensão superficial na interface líquido/gás como 0,073 N/m e aplicando a Lei de Laplace, pode-se plotar a tensão capilar em função do raio do poro cheio de água.

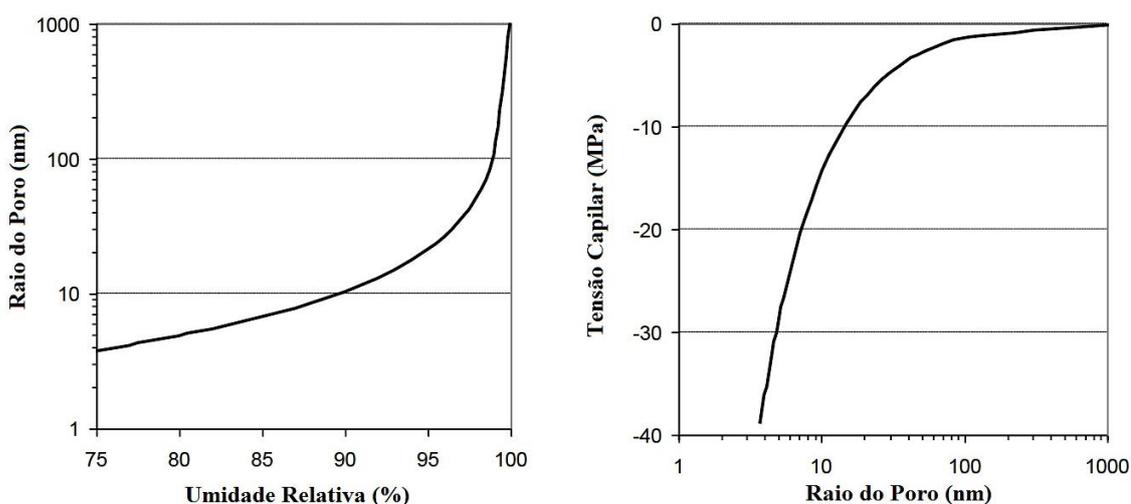


Figura 2.6 - Raio de poro como função da umidade relativa (direita) e tensão capilar como função do raio de poro cheio de água (ASSMANN, 2013).

Tanto a lei de Kelvin como a lei de Laplace, aplicam ao pressuposto de poros cilíndricos circulares. Teoricamente, a tensão capilar máxima em 75% de UR é -38,4 MPa, como relatado na Figura 2.6 (à direita). Ao mesmo tempo poros de diâmetro $> 3,8$ nm já estão esvaziados devido à auto-dessecação.

2.2.1.2 - O mecanismo da variação da tensão superficial

Segundo Lopes (2011), a tensão superficial é uma propriedade dos líquidos explicada pelas forças de atração que as moléculas internas do líquido exercem junto às da superfície. As moléculas situadas no interior de um líquido são atraídas em todas as direções pelas moléculas vizinhas e, por isso, a resultante das forças que atuam sobre cada molécula é praticamente nula. As moléculas da superfície do líquido, entretanto, sofrem apenas atração lateral e inferior. Esta força para o lado e para baixo cria a tensão na superfície, que a faz contrair e comportar-se como uma película elástica.

Em materiais cimentícios, onde os produtos de hidratação têm uma elevada área específica, tem-se a formação de inúmeras interfaces sólido-líquido nos meniscos formados, conforme Figura 2.7. Então, com a diminuição da umidade relativa, há um aumento da tensão superficial na interface sólido-líquido em cada menisco tendo, por consequência, uma retração macroscópica do material.

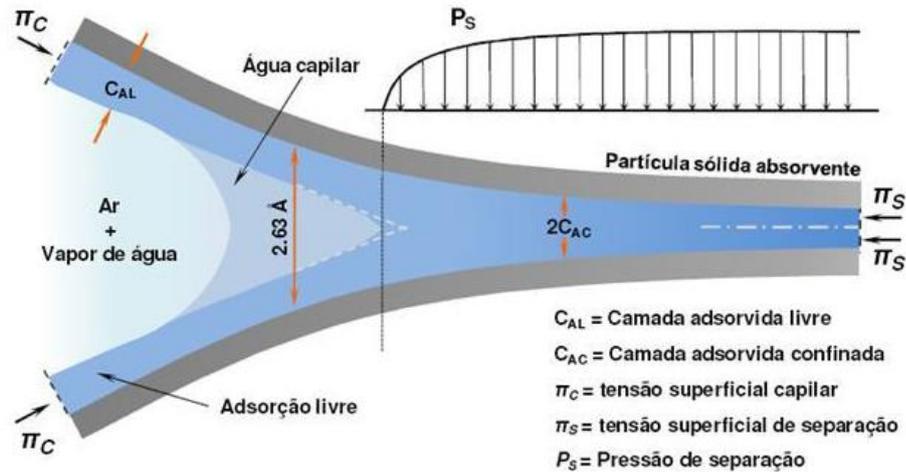


Figura 2.7 - Representação esquemática da adsorção da água em um capilar de pasta de cimento (BAZANT, 1972 adaptado por MELO NETO, 2008).

A alteração na espessura das camadas de água que cobrem as partículas sólidas têm uma influência menor da tensão superficial, somente se houver mais do que três camadas de água adsorvidas (ASSMANN, 2013 *apud* WITTMANN, 1977). Segundo Jensen e Hansen (1995), a tensão superficial das partículas de gel sólidas não desempenha um papel importante em termos de retração, quando a UR não fica abaixo dos 75%.

2.2.1.3 - O mecanismo da variação da pressão de disjunção

De acordo com Lura (2003), esse mecanismo ativa-se em zonas onde a adsorção é impedida, isto é, quando as distâncias entre as superfícies sólidas são menores do que duas vezes a espessura da camada de água livre adsorvida (Figura 2.8). Não há consenso na literatura técnica sobre esse assunto. Para Hagymassy *et al.* (1969) esse efeito é importante quando a UR é alta, uma vez que a alteração do número de camadas de água adsorvida é muito acentuada nesta região.

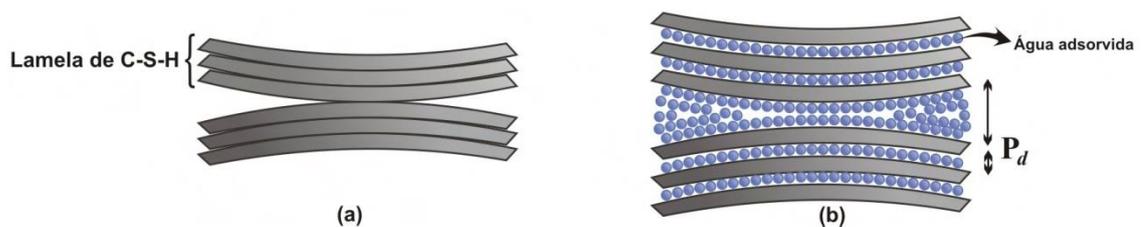


Figura 2.8 - Mecanismo de pressão de disjunção para: (a) material seco e (b) material com água adsorvida (KOVLER e ZHUTOVSKY, 2006 adaptado por RODRIGUES, 2010).

Segundo Silva (2007), numa dada temperatura, a espessura da camada de água adsorvida depende da umidade relativa. Porém, acima de uma certa UR, essa camada não consegue mais se desenvolver livremente porque a distância entre as duas superfícies de contato é muito pequena. Se a UR continuar a crescer, a adsorção de água tende a separar as duas superfícies sólidas e a aumentar a espessura da camada de água adsorvida. As duas superfícies sólidas sofrem uma pressão chamada de pressão de disjunção. Essa pressão é máxima no estado saturado, de modo que, quando o sistema passa de um estado saturado para um não saturado, ocorre retração porque a pressão de disjunção diminui e as duas superfícies se movem, ficando mais próximas. Para Ferraris (1986) a pressão de disjunção é praticamente constante quando a umidade relativa varia de 80% a 100%, que é intervalo de UR usual onde ocorrem as reações de hidratação.

2.2.1.4 - O mecanismo responsável pela autodessecação

O assunto abordado ainda é controverso dentro da comunidade científica. De acordo com Baroghel-Bouny (1994) em CAD, no domínio $UR > 76\%$, cujo tamanho de poro correspondeu a $r_p \approx 50 \text{ \AA}$, pode-se pensar que a autodessecação concerne essencialmente a água capilar e, por consequência, o mecanismo de variação da depressão capilar é o predominante. O mecanismo da variação da tensão de superfície de partículas coloidais é relevante para umidades relativas baixas e a pressão de disjunção é praticamente constante, quando a umidade relativa varia de 80% a 100%.

Kovler e Zhutovsky (2006) realizaram uma discussão sobre os mecanismos causadores da retração autógena. Eles concluíram que segundo vários autores, o mecanismo da variação da depressão capilar era o mais influente quando a água dos poros é contínua. Enquanto que, o mecanismo da variação da pressão de disjunção é preponderante quando o sistema tem baixo grau de hidratação (Figura 2.9).

Autor	Umidade relativa (%)										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Kovler e Zhutovsky	Variações na pressão de disjunção Acréscimo nos efeitos capilares										
Powers	Variações na energia de superfície						Variação da pressão capilar				
Feldman e Sereda	Movimento da água interlamelar					Variação da pressão capilar e na energia de superfície					
Wittmann	Variações na energia de superfície					Variações na pressão de disjunção					

Figura 2.9 – Mecanismo de retração segundo vários autores (KOVLER e ZHUTOVSKY, 2006 adaptado por RODRIGUES, 2010).

Segundo Silva (2007), há uma concordância geral sobre a existência de uma relação entre retração autógena e variação de UR nos poros da pasta de cimento endurecida. Porém, o mecanismo continua sob discussão. Para cada um dos mecanismos, é necessário um estudo aprofundado do desenvolvimento do volume e distribuição de poros, do estado da água (livre ou adsorvida) nos poros capilares e das propriedades mecânicas do esqueleto sólido, à medida que a hidratação avança. As leis macroscópicas de Kelvin-Laplace são válidas para uma umidade relativa acima de 80%, abaixo de 80%, outros mecanismos podem ser preponderantes.

2.2.2 - Fatores que influenciam a Retração Autógena

De modo geral, os mesmos fatores que afetam a evolução das propriedades mecânicas do concreto, afetam a retração autógena. Tazawa (1999) descreveu e estudou vários fatores que podem afetar os valores da retração autógena em materiais cimentícios, como por exemplo: a composição mineralógica do cimento, as adições minerais, os aditivos, os parâmetros de mistura, os agregados, o teor de ar incorporado, as condições de cura e o processo de fabricação. Nesta revisão do estado da arte serão descritos apenas os fatores mais influentes.

2.2.2.1 - A relação água/cimento

A relação a/c desempenha um papel fundamental na retração autógena. Como foi demonstrado por Tazawa (1999), a diminuição desta relação leva a um aumento dos valores de retração autógena nas idades iniciais. Isto devido a que a intensidade na diminuição da umidade relativa interna do material cimentício está associada diretamente com a redução da relação a/c (BAROGHEL-BOUNY, 1994).

De acordo com Melo Neto (2008), a redução da relação a/c está ligada ao incremento da retração autógena, uma vez que o refinamento da estrutura de poros contribui para o incremento das tensões capilares que se desenvolvem durante a movimentação da água dentro dos poros do concreto.

Segundo Kojima *et al.* (2001), para uma mesma relação água/aglomerante, as deformações aumentaram com o incremento do teor de sílica ativa. Quando estudaram a influência da relação a/c e da sílica ativa na retração autógena de concretos até a idade de dois anos, verificaram maiores deformações nas idades iniciais para o concretos com menor relação a/(c+s). Por outro lado, a retração autógena aumentou tanto na sua quantidade e sua porcentagem na deformação total por retração, com a diminuição da relação água/aglomerante.

2.2.2.2 - O Tipo de Cimento

Segundo Bentz *et al.* (2001), existe uma relação diretamente proporcional entre a finura do cimento e a velocidade de evolução da retração autógena nas primeiras idades. Eles estudaram o efeito da distribuição granulométrica das partículas de cimento na retração autógena em materiais cimentícios (Figura 2.10). Atribuindo esse comportamento ao arranjo inicial das partículas de cimento, devido a que controla a distribuição inicial do tamanho de poros da pasta de cimento, o que, por sua vez, regula a magnitude das tensões da retração autógena induzidas pelos meniscos de água/ar nos poros cheios de ar formados em todo o processo de hidratação.

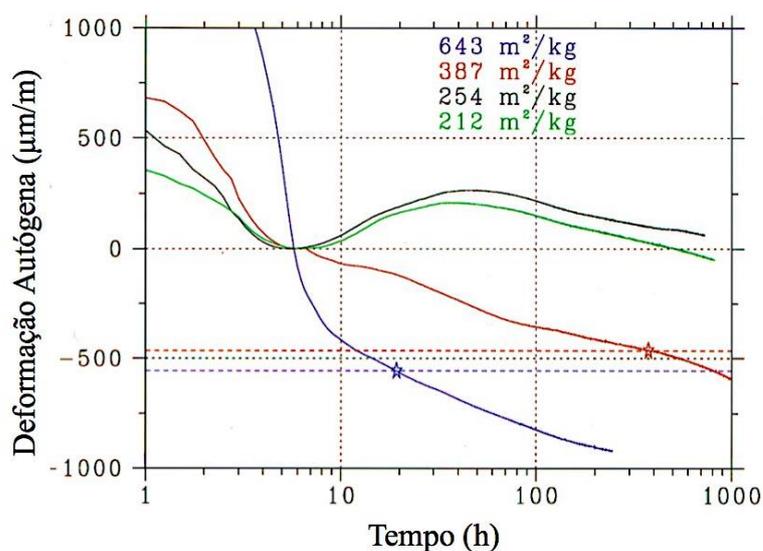


Figura 2.10 - Deformação Autógena em função da finura do cimento (BENTZ *et al.* 2001).

Tazawa e Miyazawa (1995) estudaram o comportamento da retração autógena em pastas com relação $a/c = 0,3$ produzidas com diferentes tipos de cimento. Concluíram que os valores de retração para pastas feitas com cimento de alta resistência inicial e com cimento aluminoso, foram consideravelmente superiores comparados com os valores alcançados de retração pelas pasta preparadas com cimento de moderada liberação de calor e cimento com alto teor de belita – C_2S (baixa liberação de calor).

Jensen (2000) pesquisou a influência da composição de cimento na deformação autógena e na mudança da umidade relativa. O estudo focou-se nos principais compostos do clínquer: C_3S , C_2S e C_3A , com substituição de 20% do cimento das pastas pelos compostos de clínquer puros. O autor conclui que um incremento no teor de C_3A ou da gipsita no cimento, leva a uma marcada redução na deformação autógena (Figura 2.11) e na mudança da influência nas propriedades estudadas.

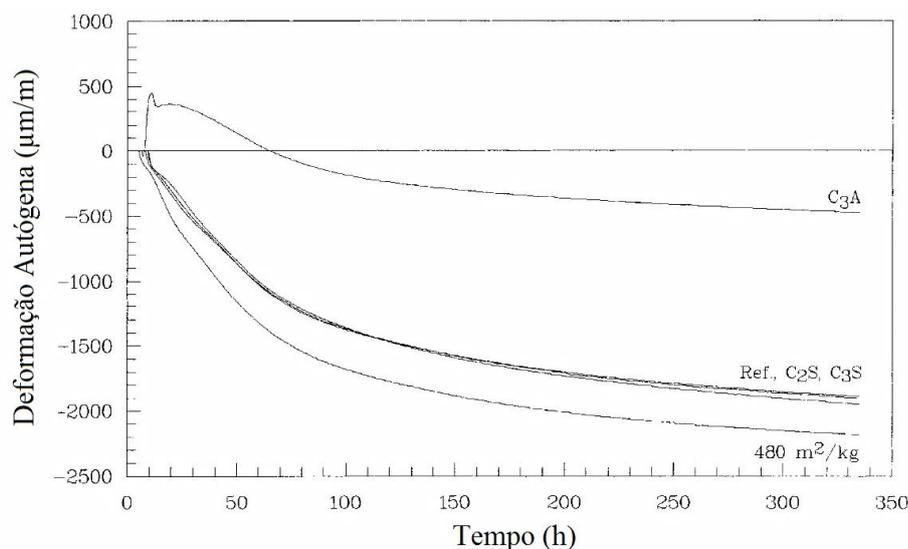


Figura 2.11 - Deformação Autógena para cinco pastas de cimento com relação a/c = 0,30 e substituições de 20% do cimento por compostos puros do clínquer: C₃S, C₂S e C₃A (JENSEN, 2000).

Tazawa e Miyazawa (1995) utilizaram uma formulação para o cálculo teórico da magnitude da retração autógena através dos principais compostos do cimento (Eq. 2.4). A equação foi obtida por meio da regressão múltipla dos compostos com a retração autógena medida para os respectivos cimentos nas respectivas idades.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{as}(t) = & -0,012 \alpha C_3S(t)(\%C_3S) - 0,070 \alpha C_2S(t)(\%C_2S) \\ & + 2,256 \alpha C_3A(t)(\%C_3A) + 0,859 \alpha C_4AF(t)(\%C_4AF) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Onde:

$\varepsilon_{as}(t)$ = deformação autógena no tempo t .

$\alpha(t)$ = grau de hidratação do composto no tempo t .

$\%C_3S$ = teor do composto.

Analisando a formulação apresentada, Kumm (2009) conclui que alguns compostos minerais que compõem o cimento têm maior influência na magnitude da retração autógena, importando não somente os seus teores, mas também o grau de hidratação dos mesmos. Enquanto a maior quantidade e maior grau de hidratação dos compostos C₃A e C₄AF contribuem para altos valores de retração, os compostos C₃S e C₂S aparentemente não apresentam uma contribuição significativa. Esse comportamento é contrário aos resultados encontrados por Jensen (2000), portanto, parece que a literatura técnica ainda não tem consenso sobre o efeito desses compostos na retração autógena.

2.2.3 - Métodos de Medição da Retração Autógena

Na literatura existem várias metodologias para a determinação da retração autógena, porém, só foi normatizado o método do dilatômetro em tubo corrugado desenvolvido por Jensen e Hansen (1995), por meio da norma ASTM C1698-09. Isso faz com que seja difícil a interpretação e comparação de resultados. Segundo Silva (2007), a discrepância entre os resultados é causada principalmente por dois fatores:

a) a variação com relação ao tempo de início da determinação da retração autógena por um e outro método;

b) a variação com relação ao que está sendo determinado com o procedimento adotado (muitas vezes se mede não somente a retração autógena, mas a soma de autógena com a contração *Le Chatelier*).

2.2.3.1 - Determinação em pasta

De acordo com Jensen e Hansen (2001b), as determinações da deformação autógena em pastas têm sido realizadas de duas formas diferentes, a medição de deformação volumétrica e a medição de deformação linear. A medição volumétrica de deformação autógena é frequentemente realizada através da colocação da pasta de cimento fresco em um balão de borracha apertado e imerso em água. A alteração do volume da pasta de cimento é medida pela quantidade de água deslocada pela amostra imersa. A medição linear da deformação autógena é frequentemente realizada com a colocação da pasta de cimento em um molde rígido com baixo atrito. A variação de comprimento da pasta de cimento é registrado por um transdutor de deslocamento no final da amostra.

Lura e Jensen (2007) determinaram a retração autógena em pastas de cimento, por meio de três métodos (volumétricos e lineares) diferentes:

- medidas de massa submersa de amostras de pasta de cimento envoltas em preservativos de látex e submersos em um banho de água (método volumétricos);
- medidas de massa submersa de amostras de pasta de cimento envoltas em preservativos de poliuretano e submersas em um banho de óleo de parafina, como mostrado na Figura 2.12 - a;
- a medição da variação do comprimento da amostras fundidas em moldes de tubos corrugados num dilatômetro (JENSEN e HANSEN, 1995), como ilustrado na Figura 2.12 - b.

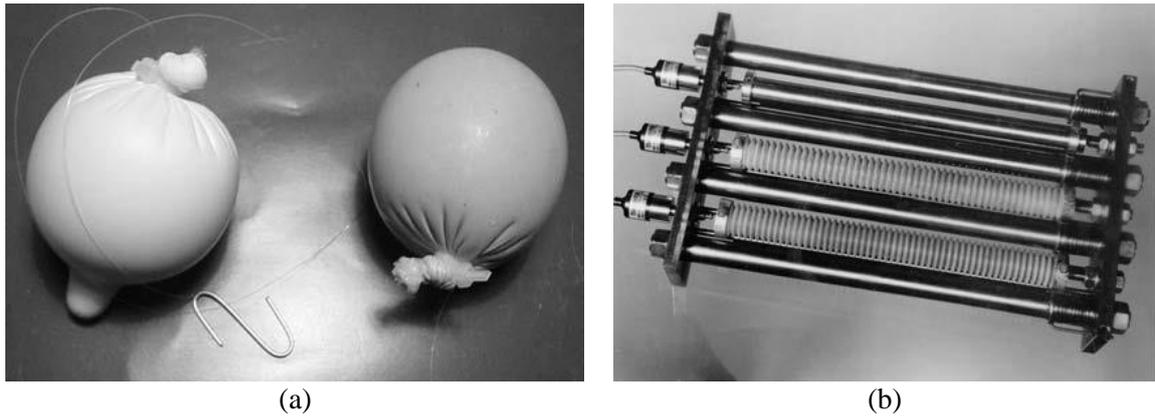


Figura 2.12 - Métodos para a determinação da retração autógena em pastas de cimento: (a) volumétrico e (b) linear (LURA e JENSEN, 2007).

Os autores concluíram que o método utilizando preservativos de poliuretano em banho de parafina foi validado pela proximidade dos resultados encontrados ao ser comparado com os outros dois métodos.

2.2.3.2 - Determinação em argamassa ou concreto

Para argamassa e concreto a medição linear da deformação autógena é a mais utilizada, pois o método volumétrico não pode ser usado para concreto, já que o agregado danificaria a membrana de borracha do equipamento desenvolvido para esse fim. Segundo Hammer *et al.* (2002), vários tipos de sistemas de medição têm sido usados para medir a variação de comprimento em vigas, lajes ou cilindros. Eles podem ser divididos em seis grupos:

- a) moldado com pregos (*Cast in nails*) através de um furo no meio das placas finais com as cabeças dos pregos embutidos em uma viga de concreto (Figura 2.13 - a);
- b) placas terminais móveis com tampões (*plugs*) em uma viga de concreto;
- c) transversal horizontal moldado em barras a través de una viga de concreto;
- d) barras verticais fundidas numa laje de concreto;
- e) *strain gage* embebido;
- f) pratos metálicos colocadas em cima dos cilindros (Figura 2.13 - b);

Esses pesquisadores utilizaram para as medições, transdutores indutivos de deslocamento (IDT) ou transdutores diferenciais lineares variáveis (LVDT). Mas também foram usados no concreto transdutores "sem contato", como reflexo de pulsos eletrônicos ou laser contra um chip de metal.

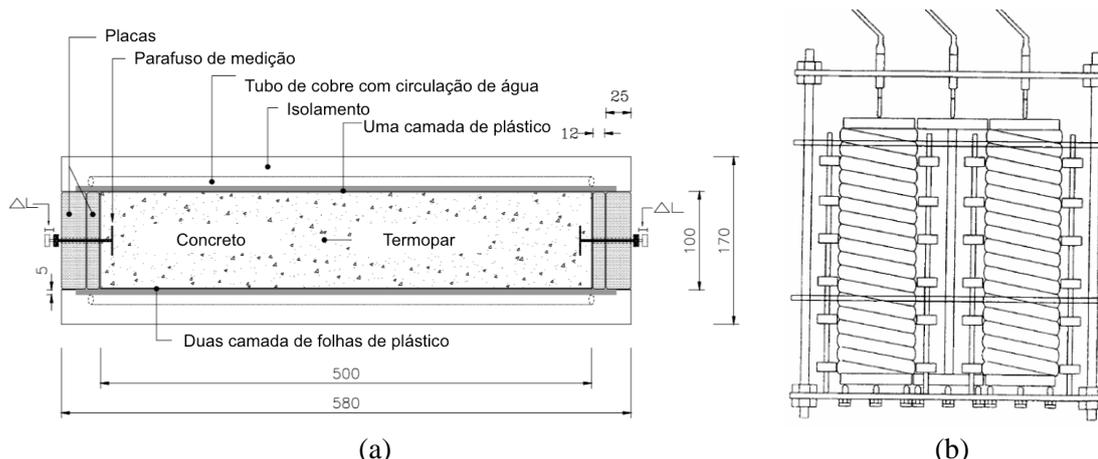


Figura 2.13 - Sistema de medição da retração autógena: (a) Moldado com pregos e (b) Pratos metálicos (HAMMER *et al.*,2002)

Para determinar a retração autógena nos microconcretos desta pesquisa, foi utilizado o método da determinação unidirecional horizontal proposto por Tazawa e Miyazawa (1999) juntamente com o JCI - *Technical Committee on Autogenous Shrinkage of Concrete* (1998), do Instituto Japonês do Concreto.

Segundo Silva (2007), a metodologia estabelece uma amostragem de no mínimo de 3 corpos de prova para cada ensaio. Os corpos-de-prova são prismáticos, com largura e altura de pelo menos 3 vezes a dimensão máxima do agregado graúdo, no caso da determinação em concreto. O comprimento deve ser mais de 3,5 vezes a largura ou a altura. A fôrma deve ser de aço e rígida, com um orifício de 3 a 5 mm de diâmetro no centro das duas placas laterais, de menor dimensão, para encaixar os pinos metálicos (um em cada extremidade através do orifício), para leitura da distância inicial entre as extremidades dos pinos, antes da moldagem e, demais leituras, após o tempo de pega, usando extensômetros, com acurácia de 0,001 mm, ou seja, milésimo de milímetro. Os corpos de prova são moldados em fôrmas metálicas, previamente forradas com folha de politetrafluoretileno (no fundo) e de poliestireno (nas laterais), de modo a não restringir o movimento livre. Antes da desforma, as medidas são efetuadas horizontalmente, e podem começar a partir do tempo de início de pega.

A deformação autógena pode ser determinada pela Equação 2.5:

$$\Delta L = \frac{(X_{ia} - X_{0a}) + (X_{ib} - X_{0b})}{G} \quad (2.5)$$

Onde:

ΔL = deformação relativa de comprimento, antes da desforma.

X_{0a} , X_{0b} = leituras iniciais nos extensômetros.

X_{ia} , X_{ib} = leituras nos extensômetros horizontais no tempo i .

G = comprimento inicial entre as extremidades internas dos pinos metálicos.

A metodologia desenvolvida por Tazawa e Miyazawa (1999) e modificada por Silva (2007) prevê a moldagem de 3 corpos de prova prismáticos, com dimensões de 75mm x 75mm x 285mm, para cada tipo de concreto. O esquema do ensaio é apresentado na Figura 2.14.

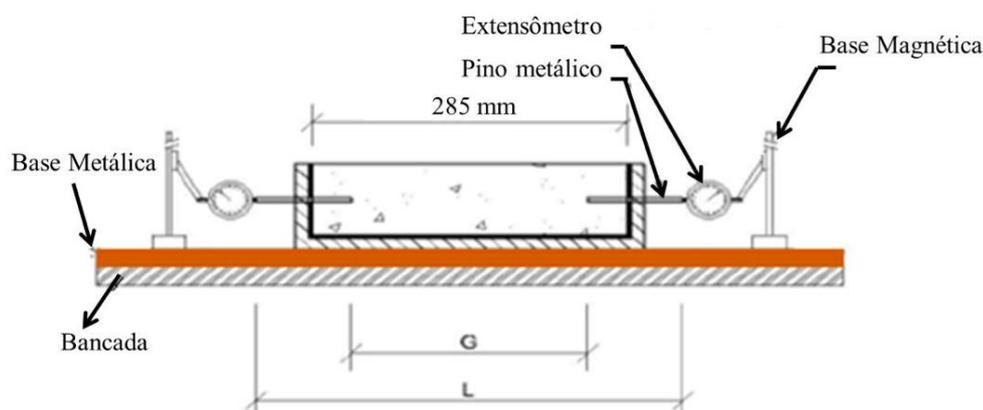


Figura 2.14 - Esquema para determinação da retração autóloga (SILVA *et al.*, 2011a).

2.2.4 - Estratégias Mitigadoras da Retração Autóloga

O concreto de alta resistência (CAR) está sujeito a um efeito intenso de retração autóloga, devido à baixa relação água-aglomerante e ao processo inerente de autodessecação. Os efeitos desta retração podem causar fissuração, o que pode levar à redução da resistência à compressão, redução da durabilidade, perda de protensão e problemas de ordem estética.

Bentz e Jensen (2004) enumeram várias estratégias mitigadoras da fissuração causada pela retração autóloga, estudadas por diferentes autores:

- uso de aditivo redutor de retração: diminui a tensão superficial da água e, assim, reduz a tensão capilar;
- modificação da composição mineralógica do cimento;
- controle da distribuição do tamanho das partículas do cimento;
- uso de aditivos expansivos;
- uso de aditivos compensadores da retração: promovem a formação de etringita;
- adição de fibras (poliméricas, de celulose, metálicas ou de carbono): aumentam a resistência à propagação de fissuras;
- utilização de cimento expansivos: incrementam a formação de etringita;
- uso de fôrmas flexíveis;

- promoção da Cura Interna com agregados leves saturados ou polímeros superabsorventes;
- uso combinado de uma ou mais estratégias.

Dentre as soluções mitigadoras da retração autógena, a que apresenta maior aplicação prática é a utilização de materiais que funcionam como reservatórios de água, que a liberam à medida que evolui a hidratação (conceito de “cura interna”). Esta pesquisa será focada no estudo da estratégia de cura interna através da utilização de polímeros superabsorventes (PSAs), com o intuito de melhor conhecer a influência desse material no material cimentício e assim poder usá-lo com mais segurança onde sua aplicação for adequada.

2.3 - CURA INTERNA

De acordo com Aitcin (2000), depois que o concreto convencional é colocado, o conteúdo de umidade satisfatório e a temperatura devem ser mantidos, através de um processo chamado cura. A cura é realizada não apenas para promover a hidratação com eficiência, mas também para minimizar a retração.

Segundo Kovler e Jensen (2007), a maioria dos concretos de alta resistência ou de alto desempenho, com uma baixa relação água/aglomerante, contém água de mistura insuficiente para manter os capilares maiores cheios de água, necessários para sustentar a hidratação do cimento e as reações pozolânicas. Por essa razão, é geralmente aceito que os métodos baseados na adição de água são mais eficazes para este tipo de concreto.

A RILEM possui um comitê técnico encarregado do estudo da cura interna do concreto (RILEM TC-196). Este órgão classifica a cura em: cura externa e cura interna. Na Figura 2.15 é mostrada a classificação adotada pela RILEM (2007).



Figura 2.15 - Classificação dos métodos de cura do concreto (RILEM, 2007)

A maioria dos métodos tradicionais se encaixam dentro da cura externa, estes incluem a formação de lagoas de água, a pulverização de água, o uso estopas molhadas, lonas de plástico, compostos de cura, entre outras. A cura externa pode ser dividida em:

- cura externa com água: aqueles métodos que fornecem a umidade adicional e também evitam a perda de umidade;
- cura externa com película seladora: apenas aqueles que impedem a perda de umidade.

De acordo com Reinhardt *et al.* (2012), a cura interna é outro conceito de cura de concreto, que é diferente da cura aplicada externamente. Este termo implica a introdução na mistura de concreto de um componente, o qual serve como um agente de cura. Este pode ser tanto um agregado normal, introduzido na mistura de concreto em condições específicas (por exemplo, no estado saturado com água) ou um novo componente (por exemplo, um aditivo ou um agregado especial).

2.3.1 - Classificação

A cura interna pode ser classificada em duas categorias: água de cura interna (ou água incorporada) e vedação interna. O agente de cura interna é o material que armazena água no concreto e libera-a ao longo do tempo, a fim de evitar a autodessecação no material cimentício. Na vedação interna, o agente de cura é destinado para atrasar ou prevenir a perda de água a partir do endurecimento do concreto.

Como foi citado por Assmann (2013) o princípio básico da cura interna é o fornecimento de fontes de água para evitar no concreto a autodessecação, por um lado, e por outro lado, para promover a hidratação. A autodessecação pode ser mitigada pela movimentação da água de reserva interna para o espaço dos poros, criado pela retração química. Desta forma, a formação de meniscos ar-água é minimizada e a queda de UR é reduzida ou até mesmo evitada. Conseqüentemente, o risco de fissuras em idades precoces provocado pela retração por autodessecação é reduzido drasticamente. Uma vez que a água de cura interna é considerada como água extra, que é acessível para a hidratação, a cura interna leva a um aumento do grau de hidratação.

Em geral, a forma como a água está presa aos sólidos está baseada em diversos princípios físicos ou químicos. Jensen e Lura (2006) propõem uma classificação para os agentes de cura interna baseada no modo como a água está armazenada. Para o PSA, trata-se de água absorvida baseada em ligações químicas secundárias (fracamente segurada), de modo que toda ela pode ser considerada como água livre.

Vários autores pesquisaram outra técnica, a incorporação de agregados leves saturados na mistura como agentes de cura interna; esses agregados atuam como reservatórios de água, liberando-a no momento que a umidade relativa do concreto diminui (BENTUR *et al.*, 2001; CUSSON e HOOGEVEEN, 2008; BENTZ, 2009; CASTRO *et al.*, 2011 e GOLIAS *et al.*, 2012).

O uso de Polímeros Superabsorventes (PSAs), objeto desta pesquisa, parece ser o método mais promissor, como agente de cura interna, para concretos com baixa relação a/c (SILVA *et al.*, 2014). Uma revisão do estado da arte da utilização dos PSAs em materiais cimentícios é apresentada a seguir.

2.3.2 - Modelo de Powers

Powers e Brownyard (1948) apresentaram um modelo empírico para a distribuição de fases de uma pasta de cimento endurecimento, que permite realizar os cálculos quantitativos da composição volumétrica de materiais à base de cimento. De acordo com o modelo, a pasta de cimento endurecido é dividida em cimento não hidratado, produtos de hidratação e poros. Não há nenhuma distinção adicional entre os vários produtos de hidratação, uma vez que são todos referidos como gel de cimento, que consiste de gel sólido e água de gel. O modelo também classifica empiricamente a água contida nas pastas de cimento em três fases: a água capilar (água livre), água de gel ou adsorvida (água fisicamente ligada) e água quimicamente ligada (água não evaporável), como apresentado na Figura 2.16.

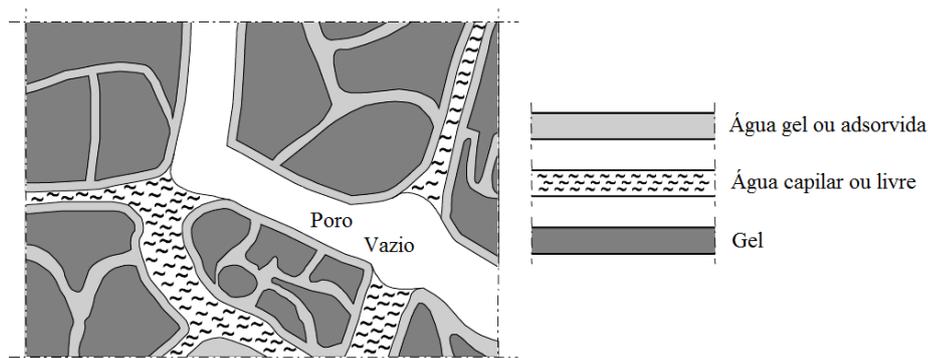


Figura 2.16 – Vista esquemática das fases da água numa pasta de cimento (VAN BREUGEL, 1991).

O modelo além de explicar a estrutura da pasta endurecida, mostra como estimar o volume fracionado dos constituintes importantes da estrutura física do cimento Portland curado à temperatura ambiente, a partir da relação água/cimento e do grau de hidratação do cimento (HANSEN, 1986). Como citado por Kumm (2009), no estado fresco, a pasta de cimento Portland é composta de grãos de cimento em solução aquosa. No estado endurecido, esta estrutura é de

natureza multifásica, composta de inúmeras unidades primárias interligadas, formando uma estrutura porosa. Os produtos de hidratação do cimento são densos, mas apresentam uma porosidade característica (os poros de gel). Esta substância densa e porosa é denominada gel de cimento, e sua composição consiste principalmente em silicatos de cálcio hidratados (C-S-H).

Jensen e Hansen (2001a) explicam que as determinações feitas em relação à 1g de cimento, num sistema fechado (sistema isotérmico não submetido a forças externas), mostraram aproximadamente 0,23 g de água quimicamente ligada por grama de cimento hidratado, uma vez que é uma parte integrante da estrutura do sólido de gel, e é expulsa apenas a temperaturas acima de 105 ° C. Na superfície do sólido de gel, uma quantidade de água fica adsorvida, equivalente a cerca de 0,19 g de água por grama de cimento hidratado. Esta água de gel tem uma série de energias de ligação correspondentes ao intervalo da UR de $0 \pm 100\%$. A água não ligada na pasta de cimento é denominada água livre, indicando que é a água presente nos poros capilares de maior dimensão. Só a água livre é acessível para hidratação do cimento. Os produtos de reação formados durante a hidratação do cimento têm um volume menor do que os volumes de cimento e água. Essa redução de volume é denominada retração química e equivale a aproximadamente 6,4 ml/100 g de cimento hidratado. Assim, a hidratação completa é apenas possível em relações a/c acima de 0,42 (= 0,23 + 0,19). Portanto, numa pasta com relação a/c inferior a 0,42, o acesso livre da água aumentará o grau máximo de hidratação do cimento.

De acordo com Assmann (2013), num sistema aberto, a hidratação completa é possível, mesmo na faixa de $0,36 < a/c < 0,42$, desde que a água de cura externa esteja disponível e a amostra seja o suficiente pequena para facilitar o consumo de água. Ao fazê-lo, o espaço cheio de ar criado a partir da retração química é substituído por água. Na Figura 2.17 é apresentada uma comparação entre a distribuição volumétrica de fases, calculadas como o Modelo de Powers, de duas pasta de cimento com relação a/c de 0,50 e 0,30 na condição selada.

No primeiro caso ($a/c = 0,50$) o cimento tem o grau máximo de hidratação devido ao excesso de água livre disponível, o que mantém a UR dos poros em 100%. Pelo contrário, para a relação a/c de 0,30 a hidratação cessa pelo consumo total da água capilar. Como resultado acontece a autodessecação na pasta de cimento, ficando uma parte do cimento sem reagir (anidro). Naturalmente, o grau máximo de hidratação diminui com a diminuição da relação a/c. Em contraste, a porosidade capilar no grau máximo de hidratação é maior quando se aumenta a relação a/c, desde que $a/c > 0,42$.

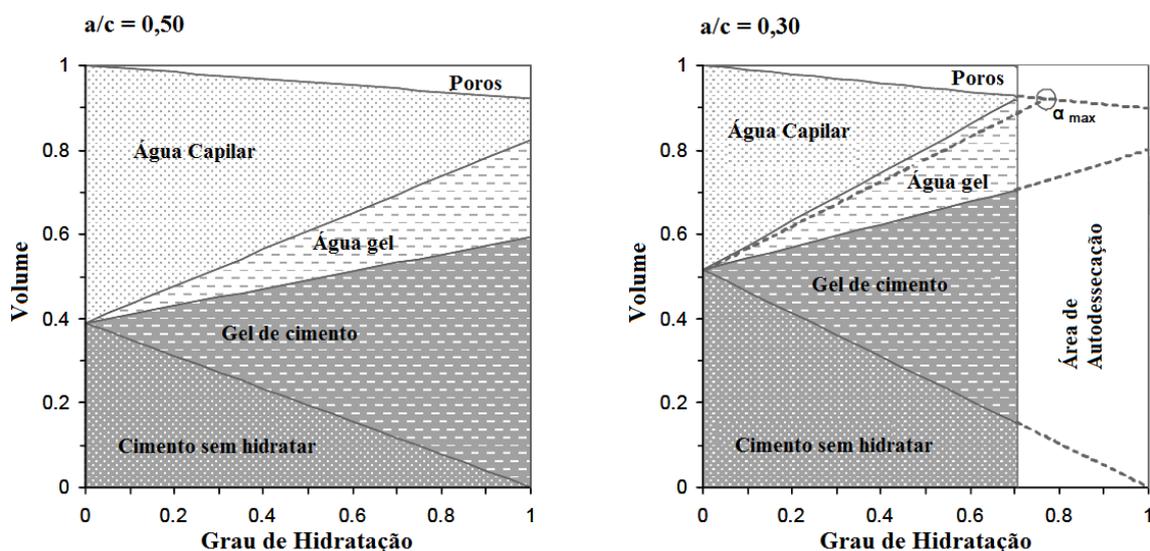


Figura 2.17 - Distribuição volumétrica da fase de pastas de cimento em função do grau de hidratação para relações a/c de 0,50 (esquerda) e 0,30 (direita). Os diagramas de aplicam-se em sistema selados (ASSMANN, 2013).

2.3.3 - O modelo de Powers aplicado à cura interna com água incorporada

Jensen e Hansen (2001a) foram os primeiros autores a introduzir o conceito dos PSA como agentes de cura interna. Eles utilizaram o modelo de Powers para explicar o comportamento da água incorporada com PSA para cura interna em materiais cimentícios.

Como citado por Ordóñez (2013) o modelo de Powers pode ser adaptado para diferentes sistemas, por exemplo, podem-se fazer adaptações a sistemas abertos onde há cura externa com água ou cura interna com água incorporada, que é o caso do polímero superabsorvente. A Figura 2.18 apresenta a distribuição volumétrica de fases em função do grau de hidratação, na condição selada, para uma pasta de cimento com a/c de 0,36 em comparação com uma pasta de cimento com água de cura interna com a/c de 0,42 ($0,36 + 0,06$). A parte extra da denominação refere-se à quantidade de água incorporada, $(a/c)_e$ de 0,06. Enquanto que a hidratação de um sistema de pasta com baixa relação a/c cessa quando toda a água capilar é consumida, a hidratação do sistema de pasta com água incorporada prossegue com água de cura interna. No caso da relação $a/c = 0,36 + 0,06$, a hidratação máxima ($\alpha_{\max} = 1$) é possível (ASSMANN, 2013).

Como os poros geralmente têm uma influência negativa sobre as propriedades de um material cimentício, apenas a quantidade de água de cura interna deve ser adicionada para impedir a autodessecação. Baseado no modelo Powers, é possível estimar a quantidade de água incorporada que é necessária para evitar a autodessecação (JENSEN e HANSEN, 2001a).

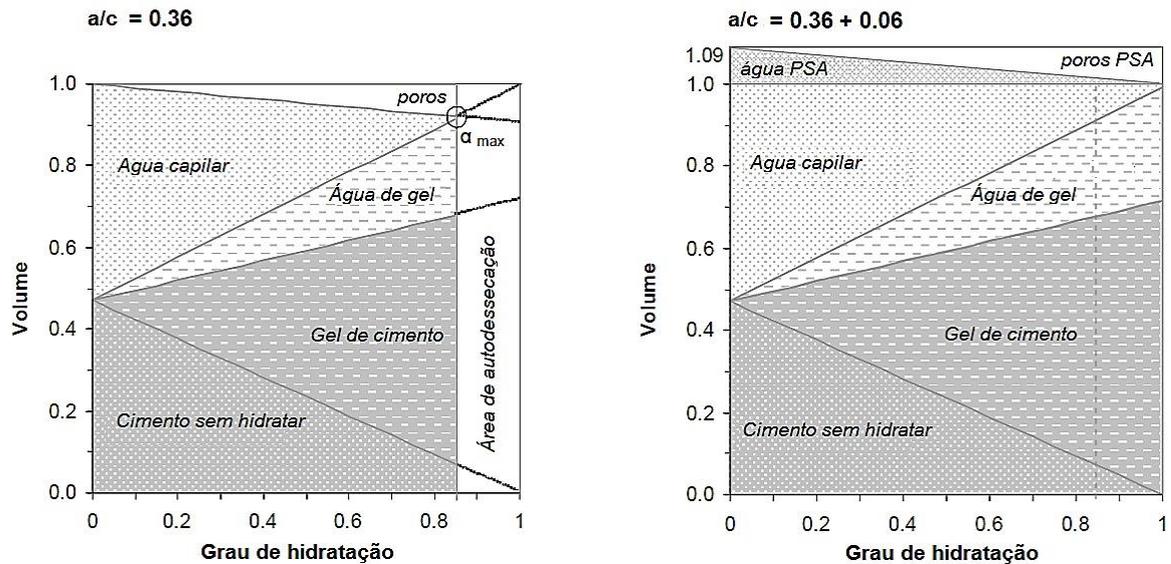


Figura 2.18 - Distribuição volumétrica de fases em função do grau de hidratação: pasta de cimento com a/c de 0,36 (esquerda) e pasta de cimento com água de cura interna com a/c de 0,36 + 0,06 (direita) (ASSMANN, 2013).

O seguinte conjunto de fórmulas descreve o modelo matemático para a determinação do volume relativo das fases que compõem uma pasta endurecida de cimento Portland hidratada com adição de sílica ativa (LURA, 2003). Este modelo foi baseado no método desenvolvido por Powers (1948).

- Retração química: $V_{CS} = k \cdot (0.20 + 0.69 (s/c)) \cdot (1 - p) \cdot \alpha$
- Água Capilar: $V_{CW} = p - k \cdot (1.32 + 1.57 \cdot (s/c)) \cdot (1 - p) \cdot \alpha$
- Água de Gel: $V_{GW} = k \cdot (0.60 + 1.57 \cdot (s/c)) \cdot (1 - p) \cdot \alpha$
- Sólido de Gel: $V_{GS} = k \cdot (1.52 + 0.74 \cdot (s/c)) \cdot (1 - p) \cdot \alpha$
- Cimento: $V_C = k \cdot (1 - p) \cdot (1 - \alpha)$
- Sílica Ativa: $V_S = k \cdot (1.43 \cdot (s/c)) \cdot (1 - p) \cdot (1 - \alpha)$

Onde:

$$\sum_i V_i = 1 \quad p = \frac{a/c}{(a/c) + (\rho_w/\rho_c) + (\rho_w/\rho_c) \cdot (s/c)} \quad k = \frac{1}{1 + \rho_c/\rho_s \cdot (s/c)}$$

w , c e s referem-se á massas de água, cimento e sílica.

p = porosidade inicial.

α = grau de hidratação do cimento (kg de cimento hidratado/ kg de cimento anidro).

$$\rho_c \cong 3150 \text{ kg/m}^3, \quad \rho_s \cong 2200 \text{ kg/m}^3, \quad \rho_w \cong 1000 \text{ kg/m}^3$$

As constantes no modelo volumétrico de Powers são derivadas dos seguintes dados:

- Água não evaporável: $W_n = 0 \text{ g / g de sílica reagida}$
- Água de Gel: $W_{gw} = 0.5 \text{ g / g de sílica reagida}$
- Retração Química: $\Delta V = 22 \text{ ml / 100g de sílica reagida}$

A quantidade de água incorporada necessária para evitar a autodessecação é igual a retração química de uma pasta de cimento em condições de saturação (grau máximo de hidratação). Supõe-se que a hidratação cessa com baixas relações a/c, quando toda a água capilar é consumida e o espaço disponível é ocupado pela água de gel, sólido de gel e o cimento anidro. Partindo de:

$$\alpha = \alpha_{max} \quad \text{para} \quad V_{gw} + V_{gs} + V_c + V_s = 1 \quad (2.6)$$

$$k \cdot (0.60 + 1.57 \cdot (s/c)) \cdot (1 - p) \cdot \alpha_{max} + k \cdot (1.52 + 0.74 \cdot (s/c)) \cdot (1 - p) \cdot \alpha_{max} + k \cdot (1 - p) \cdot (1 - \alpha_{max}) k \cdot (1.43 \cdot (c/s)) \cdot (1 - p) \cdot (1 - \alpha_{max}) = 1 \quad (2.7)$$

$$\alpha_{max} = \frac{p}{k \cdot (1.12 + 0.88 \cdot (s/c)) \cdot (1 - p)} \quad (2.8)$$

O volume relativo de água inicialmente incorporada, $V_{ew,0}$, equivalente à retração química desenvolvida no grau máximo de hidratação, é reescrita como:

$$V_{ew,0} = k \cdot (0.20 + 0.69 (s/c)) \cdot (1 - p) \cdot \alpha_{max}$$

$$V_{ew,0} = k \cdot (0.20 + 0.69 (s/c)) \cdot (1 - p) \cdot \frac{p}{k \cdot (1.12 + 0.88 \cdot (s/c)) \cdot (1 - p)}$$

$$V_{ew,0} = \frac{(0.2 + 0.69 \cdot (s/c)) \cdot p}{(1.12 + 0.88 \cdot (s/c))} \quad (2.9)$$

O volume relativo da água incorporada inicial é igual à retração química no máximo grau de hidratação, desde que a porosidade da pasta (p) seja igual ao volume relativo da água capilar (V_{cw}). A quantidade de água incorporada para uma pasta de cimento com sílica com baixa relação a/c pode ser escrita assim:

$$(a/c)_e = \frac{0.2 + 0.69 \cdot (s/c)}{1.12 + 0.88 \cdot (s/c)} \cdot a/c \quad \text{para} \quad (a/c) \leq (0.36 + 0.28 \cdot (s/c)) \quad (2.10)$$

A equação anterior é relevante apenas para a menor relação a/c , suficiente para se obter uma hidratação completa na condição de saturação, a qual foi encontrada através da imposição de $\alpha_{\max} = 1$ na Eq. 2.8. Para uma pasta de cimento modificada com sílica, a relação a/c necessária para a hidratação completa em condições seladas pode ser obtida mediante a imposição de que toda a água capilar é consumida no grau de hidratação $\alpha_{\max} = 1$. A relação a/c mínima resultante em condições seladas, $(a/c)_{\min,se}$, é:

$$(a/c)_{\min,se} = (0.42 + 0.73 \cdot (s/c)) \quad (2.11)$$

Acima desta relação a/c , a hidratação completa pode ser obtida com menos água incorporada do que o indicado na Eq. 2.10. De acordo com o modelo de Powers, a hidratação completa num sistema aberto é possível no intervalo $(0.36 + 0.28 \cdot (s/c)) \leq (a/c) \leq (0.42 + 0.73 \cdot (s/c))$, se:

$$(a/c) + (a/c)_e = (0.42 + 0.73 \cdot (s/c)) \quad (2.12)$$

Assim, a condição necessária para a obtenção $\alpha_{\max} = 1$ neste intervalo de a/c é:

$$(a/c)_e = (0.42 + 0.73 \cdot (s/c)) - (a/c) \quad (2.13)$$

Na Figura 2.19 mostra-se a relação a/c de água incorporada necessária para evitar a autodessecação como uma função da relação a/c em pastas de cimento com diferente teores de sílica (s/c). Esta pode ser usada para projetar a quantidade de água incorporada numa mistura contendo PSA.

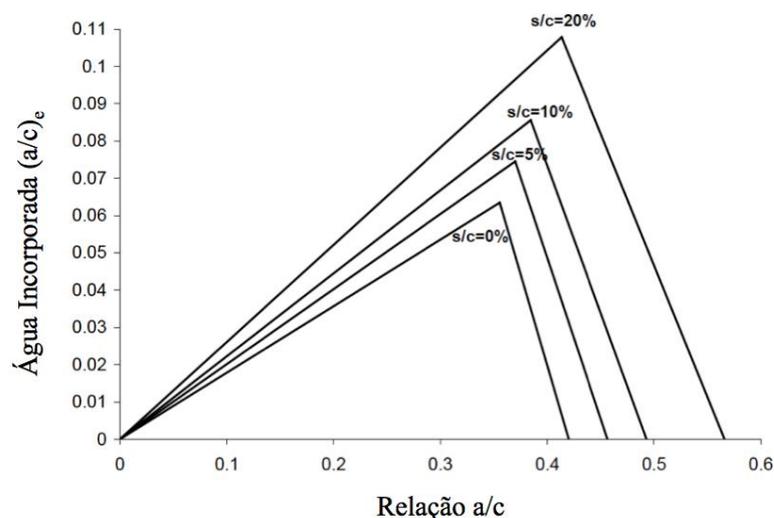


Figura 2.19 – Água incorporada $((a/c)_e)$ necessária para evitar a autodessecação, como uma função da relação a/c para diferentes teores de sílica (LURA, 2003).

Note-se que, de acordo com o modelo, o grau máximo possível de hidratação é diminuído pela adição de sílica ativa em cada relação a/c, devido à absorção de uma parte da água capilar sobre a superfície do gel de C-S-H pozolânico. A água absorvida torna-se indisponível para a hidratação do cimento. No entanto, uma vez que a reação pozolânica produz uma grande retração química (cerca de 3 vezes a retração química do cimento Portland), a quantidade de água incorporada necessária é significativamente aumentada através da adição de sílica, tal como mostrado na Figura 2.19 (LURA, 2003).

Como exemplo, pode-se determinar que para um microconcreto com relação a/c = 0,30 e teor de sílica ativa de 10%, a água incorporada necessária para evitar a autodessecação é $(a/c)_e = 0,07$. Cabe lembrar que esse tipo de microconcreto será estudado e avaliado nesta pesquisa.

2.4 - POLÍMEROS SUPERABSORVENTES

Segundo Callister (2012), os materiais sólidos podem ser agrupados em três classificações básicas: metais, cerâmicas e polímeros. A palavra polímero vem do grego *poli* (muitos) + *meros* (iguais). Os polímeros são um tipo de macromolécula (molécula formada por milhes de átomos com peso molecular elevado), que tem como característica possuir uma unidade química que se repete ao longo da molécula. As pequenas moléculas, que se combinam na reação de polimerização (ligação covalente) para formar o polímero, são chamadas de monômeros.

Os polímeros podem ser agrupados segundo várias classificações, dentre elas em relação: a sua ocorrência, a sua estrutura molecular, a natureza de sua cadeia, a sua morfologia e a seu comportamento mecânico. Conforme a sua ocorrência, eles podem se considerados naturais (existem na natureza) e sintéticos (a maioria orgânicos) que são produzidos pelo homem, por exemplo: o nylon, o polietileno, o PVC, entre outros. Os polímeros sintéticos podem se classificar em: elastômeros (possuem alta elasticidade), as fibras (são capazes de se orientar para formar filamentos compridos finos com grande resistência) e os plásticos (podem ser moldados sobre pressão e se transformar em diversos objetos).

Segundo a sua estrutura molecular, os polímeros podem se classificar em: lineares (as unidades de mero se encontram ligadas entre si, terminal a terminal, em cadeias únicas), ramificados (as cadeias com ramificações laterais estão conectadas às cadeias principais), com ligações cruzadas (as cadeias lineares adjacentes se juntam entre si em várias posições por ligações covalentes) e em rede (as unidades de mero têm 3 ligações covalentes ativas, formando redes tridimensionais). A Figura 2.20 mostra a representação esquemática de cada um dos tipos de polímeros descritos anteriormente.

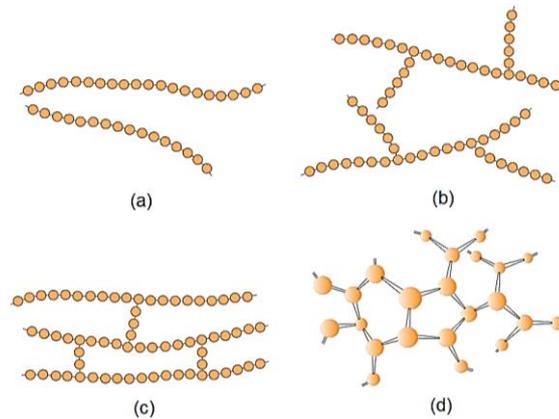


Figura 2.20 - Representações Esquemáticas das estruturas moleculares: (a) lineares, (b) ramificadas, (c) cruzadas, e (d) em rede (tridimensional). Círculos designam unidades de mero individuais (CALLISTER, 2012).

Os polímeros superabsorventes (PSAs) são um grupo de materiais poliméricos sintéticos que têm a capacidade de absorver uma grande quantidade de líquido do ambiente e de retê-lo dentro da sua estrutura, sem dissolução (JENSEN e HANSEN, 2001a). Este tipo de polímeros tem a capacidade de absorver água até um 100.000 vezes seu peso próprio, como é mostrado na Figura 2.21.

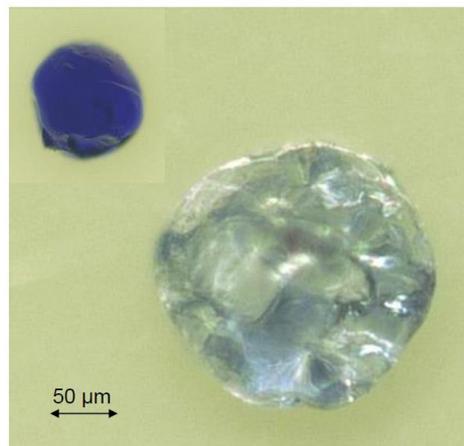


Figura 2.21 - Imagem de uma partícula esférica colorida de PSA com tinta azul no estado seco e saturada com água (ASSMANN, 2013)

Segundo Zohuriaan-Mehr e Kabiri (2008), os polímeros superabsorventes podem ser classificados em quatro grupos com base na presença ou ausência de carga eléctrica situada nas cadeias reticuladas: (a) não-iônico, (b) iônico (incluindo aniônico e catiônico), (c) eletrólito anfotérico (anfolíticos) contendo ambos os grupos ácidos e básicos e (d) zwitteriônico.

Os PSAs são polieletrólitos reticulados que começam a inchar em contato com água ou soluções aquosas, resultando na formação de um hidrogel. Na prática da engenharia, os PSAs são, na sua maioria poliacrilatos interligados por ligações covalentes cruzadas, ou poliacrilatos-poliacrilamidas copolimerizados. Na indústria de higiene apenas PSAs baseados em ácido

poliacrilato reticulado são usados (Figura 2.22), o qual é parcialmente neutralizado com hidróxidos de metais alcalinos, habitualmente de sódio (FRIEDRICH, 2012).

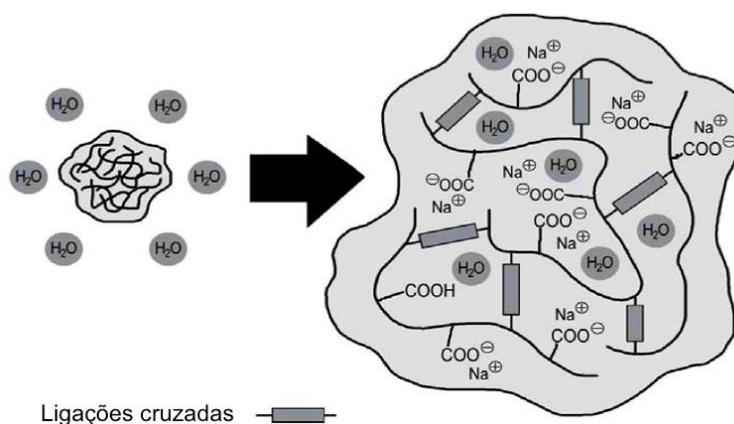


Figura 2.22 - Representação de uma partícula de PSA, a base de ácido poliacrilato, seca e inchada, após absorção de água (FRIEDRICH, 2012).

2.4.1 - Produção

De acordo com Assmann (2013), cerca de 95% da produção de PSA é destinada à aplicação em fraldas de bebê. A apresentação de PSA mais comumente disponível é seca, em pó granular e duro, com uma variedade de tamanho de partícula de aproximadamente 100 a 1000 μm . Os PSAs podem ser produzidos por dois processos: por polimerização por solução (também chamado de polimerização em gel) ou polimerização por suspensão inversa.

Segundo Friedrich (2012), a produção de PSA por polimerização em gel inicia-se com uma solução aquosa de monômeros com uma concentração entre 25 a 40% em massa. A solução é arrefecida de 0 a 10°C e transferida para o reator. Este pode ser de correia sem fim ou um amassador. No caso do reator de correia, a solução de monômero é derramada no início da correia e a polimerização é realizada adiabaticamente, formando um gel semelhante à uma borracha dura. No final da correia uma máquina de extrusão corta o gel em partes pequenas, que são secas posteriormente. As partículas secas são moídas ao tamanho de partícula desejado. No caso do amassador, a polimerização e o corte do gel são feitos num único passo. Ambos os processos são usados em larga escala. As partículas feitas via polimerização por solução, têm uma forma irregular e aparecem como vidros quebrados sob um microscópio (Figura 2.23 - a e c).

No processo de polimerização por suspensão inversa, a solução aquosa de monômeros é suspensa num solvente orgânico, por exemplo o hexano ou o ciclo-hexano. A polimerização é iniciada entre 50 e 70 ° C e, após este processo, a água pode ser removida por destilação azeotrópica. O produto é filtrado e secado. Os PSAs que são feitos por esse método são esféricos (Figura 2.23 - b e d). Eles podem ser partículas esféricas individuais ou em forma de framboesa, como aglomerados de

partículas esféricas menores. As variáveis que podem afetar os dois processos de polimerização são as concentrações de monômero e o agente de ligação cruzada, a concentração e o tipo de iniciador utilizado e a temperatura de reação (FRIEDRICH, 2012).

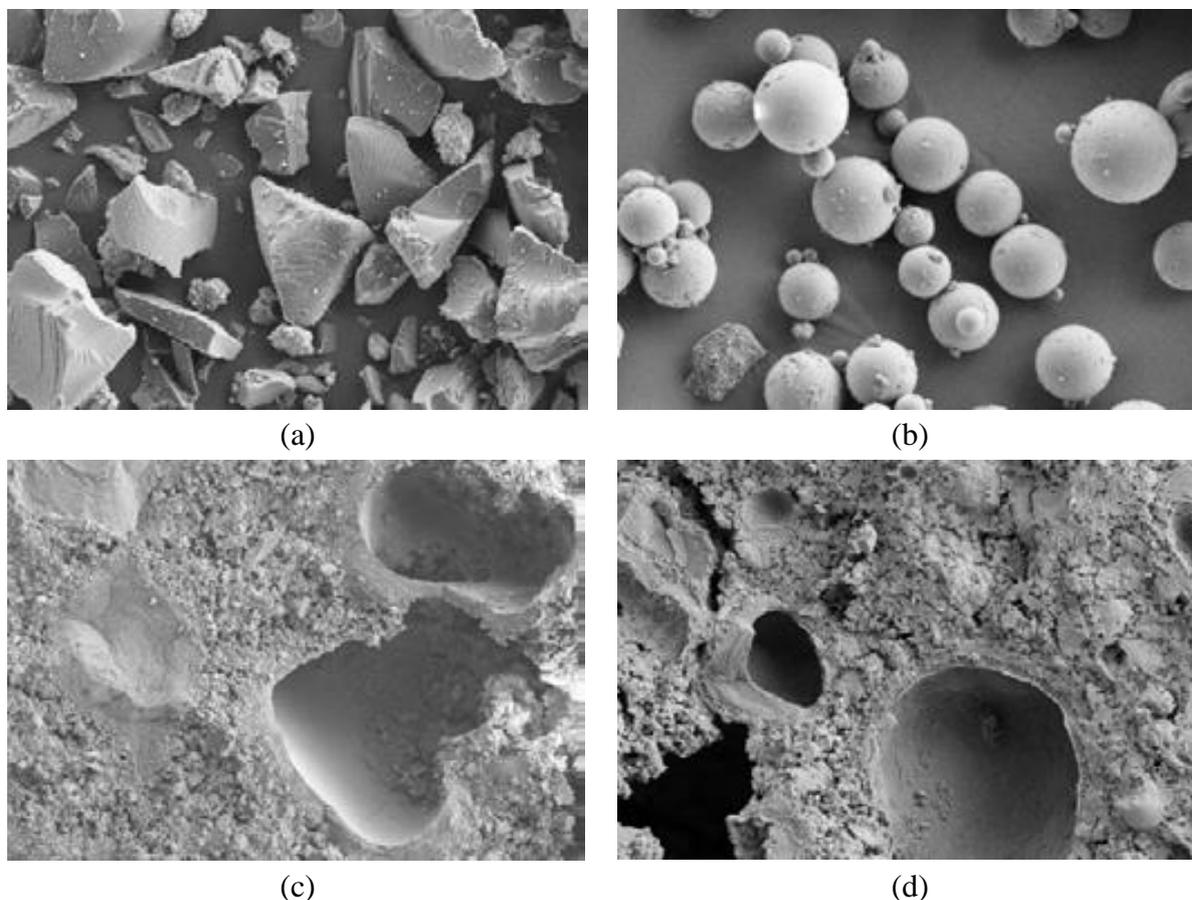


Figura 2.23 - Forma das partículas de polímeros produzidos por: a) polimerização de gel; b) polimerização por suspensão inversa; c) poro seco deixado por uma partículas de PSA polimerizada em gel numa pasta de cimento endurecida após a secagem; d) poro seco deixado por uma partícula de PSA polimerizado via polimerização por suspensão inversa numa pasta de cimento endurecido (FRIEDRICH, 2012).

As fibras superabsorventes (FSA) representam uma outra configuração de material de polímero superabsorvente. As FSA podem ser produzidas por fiação a seco a partir essencialmente de um termopolímero de ácido acrílico, acrilato de metilo e hidroxilo, contendo monômeros, como por exemplo, o hidroxietil acrilato (ASSMANN, 2013).

2.4.2 - Aplicações

Os chamados polímeros superabsorventes, ainda hoje, são utilizados com maior frequência na fabricação de produtos de higiene pessoal. Zohuriaan-Mehr *et al.* (2010) classificam os PSAs segundo a sua aplicação em: uso médico e farmacêutico, fibras e têxteis, utilizações agrícolas,

reservatório de água e condicionamento de solos, sistemas de liberação controlada de agroquímicos, separação e tratamento de água, usos elétricos e engenharia civil.

Mas existem, também, aplicações como: combate a incêndios, produção de neve artificial, fabricação de produtos ornamentais (coloridos) e embalagem de alimentos. Já na área da engenharia civil, os PSAs têm as suas maiores aplicações em sistemas cimentícios, ou seja, a cura interna do concreto, para mitigar a retração autógena, e a fim de melhorar a durabilidade do concreto, ao promover a redistribuição da água capilar através de inclusões artificiais de macroporos cheios de água. A possibilidade do uso de polímeros superabsorventes para evitar a autodessecação em concretos de alta resistência foi introduzida por Ole Mejlhede Jensen, em 2000 (JENSEN e HANSEN, 2001; JENSEN e HANSEN, 2002). Como foi citado por Monnig (2009), esse tipo de polímero teoricamente pode cumprir mais funções:

- ✓ neutralizar ou adiar a retração por secagem;
- ✓ funcionar como agentes incorporadores de poros de ar, melhorando a resistência ao gelo-degelo, a durabilidade e a densidade do concreto;
- ✓ extrair a água da mistura do concreto fresco, causando o endurecimento da pasta, que é acompanhada por uma redução da porosidade capilar.

Na literatura podem ser encontrados outros usos dos PSAs em materiais cimentícios como: agente de controle do coeficiente de expansão térmica (WYRZYKOWSKI e LURA, 2013) e aditivo autocicatrizante (LEE *et al.*, 2010; KIM e SCHLANGEN, 2011; SNOECK *et al.*, 2012; MANOJ KUMAR e MARUTHACHALAM, 2013).

2.5 - MECANISMO DE ATUAÇÃO DO PSA EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

A eficiência dos PSAs na mitigação da retração autógena nos materiais cimentícios de alta resistência envolve o mecanismo de liberação da água armazenada no polímero que leva a um aumento da umidade relativa interna e promove a hidratação. Para um melhor entendimento do conceito da utilização dos PSAs como agentes de cura interna como estratégia mitigadora da retração autógena em materiais cimentícios, é fundamental o conhecimento da cinética da migração de água dentro e fora das partículas de polímero. A seguir são abordados conceitos básicos sobre a absorção e dessorção dos polímeros, com base nisso é apresentado um modelo esquemático do mecanismo de atuação do PSA como agente de cura interna.

2.5.1 - Absorção

Os mecanismos de transporte de água para a partícula PSA são: a pressão osmótica, a interação eletrostática, a entropia, a ação capilar e a interação de Coulomb. Estes mecanismos dependem da natureza química do polímero. Segundo Jensen e Hansen (2001a), os polímeros existem na condição seca (colapsada) e na condição inchada (saturada). O processo de transição entre esses dois estados, de fases diferentes, é resultado de um balanço entre forças repulsivas que tendem a expandir a rede polimérica e de forças atrativas que tendem a retrai-la (Figura 2.24).

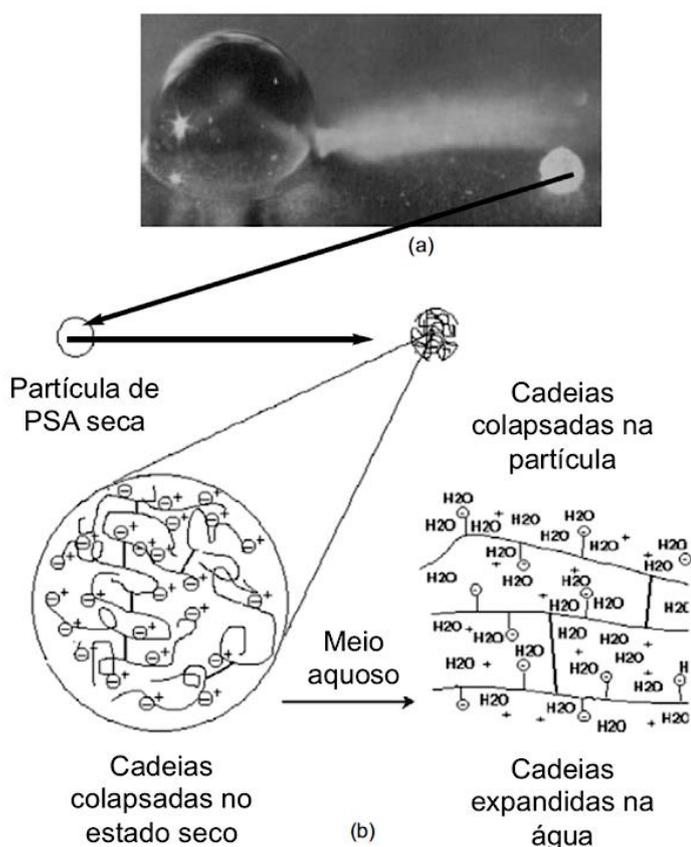


Figura 2.24 - Ilustração de um material de PSA aniônico típico à base de acrílico: (a) Uma comparação visual de uma única partícula PSA no estado seco (à direita) e inchada (esquerda). A amostra é um grânulo preparado a partir da técnica de polimerização por suspensão inversa, (b) uma apresentação esquemática do inchamento do PSA (KIATKAMJORNWONG, 2007).

Quando um PSA de ligação cruzada é introduzido num meio aquoso, as unidades iônicas dissociam-se e criam uma densidade de carga ao longo das cadeias que geram repulsões eletrostáticas e tendem a expandir o gel, promovendo o inchamento (Figura 2.24). Além disso, se produz uma elevada concentração de íons no gel, o que causa uma pressão osmótica que é reduzida pela diluição da carga, isto é, pelo inchamento do gel (KIATKAMJORNWONG, 2007). A osmose pode ser definida como um fenômeno físico-químico que ocorre quando duas soluções aquosas, com concentrações diferentes, entram em contato através de uma membrana

semipermeável. Esta força determina a movimentação de água de um lado mais diluído para um lado mais concentrado.

A capacidade de absorção de um PSA, em termos gerais, depende das propriedades do polímero e do ambiente de exposição. Os principais parâmetros que podem influenciar, positiva ou negativamente, a capacidade de absorção são:

- o tipo de PSA: depende do método de polimerização (por solução ou por suspensão inversa), devido ao fato da geometria do PSA influenciar a taxa de troca de água com o ambiente (JENSEN, 2011);
- a densidade de grupos aniônicos do PSA: Schrofl *et al.* (2012) avaliaram diferentes tipos de PSAs e concluíram que polímeros com alta densidade de grupo aniônico absorveram o líquido rapidamente e liberaram grande parte dele nas primeiras horas. Contrariamente, o PSA com a densidade aniônica menor armazenou o líquido absorvido ao longo de todo o tempo do experimento;
- a densidade da estrutura reticulada do PSA: em princípio, o grau ou densidade de reticulação corresponde ao número de ligações químicas. O maior grau de reticulação indica menor distância entre duas ligações cruzadas (KLEMM e SIKORA, 2011). A densidade de reticulação da rede do polímero é controlada durante a produção do PSA. Um aumento da densidade pode levar a um aumento proporcional no módulo de cisalhamento e a uma redução na capacidade de absorção do polímero (JENSEN, 2011);
- o tamanho das partículas de PSA: Vários autores, dentre eles Esteves (2010) e Assmann (2013), pesquisaram esse efeito concluindo que, com o aumento do diâmetro da partícula, incrementa-se a absorção. No entanto, quanto menor for o tamanho de partícula, mais rápido é o processo de absorção. De acordo com Jensen e Hansen (2002), as partículas pequenas absorvem menos porque sua superfície é menos ativa que sua massa;
- a composição da solução de poros cimentícia (concentração iônica do líquido): segundo Schrofl *et al.* (2012), a absorção em soluções salinas, dos tipos de PSA estudados, foi muito fraca se comparada com água destilada. A razão é a seleção geral das cargas do PSA pelos íons dissolvidos, reduzindo assim a pressão osmótica que causa o inchamento. Já Esteves e Jensen (2012) encontraram que, até mesmo concentrações iônicas muito baixas, podem reduzir a absorção a um terço do valor medido em água destilada, à temperatura ambiente;

- a temperatura do sistema: estudos realizados por Esteves e Jensen (2012) concluíram que, em temperaturas mais baixas, a capacidade de absorção do polímero diminui.

Para o melhor entendimento do exposto anteriormente, a absorção de água “Q” de um polímero com ligações cruzadas pode ser expressa como uma função da densidade de reticulação de gel e na aproximação de uma solução diluída, a partir da teoria da elasticidade de Flory, por meio da Equação 2.14 (CHEN *et al.*, 2004):

$$Q_{eq}^{5/3} = \left[\left(\frac{i}{2 V_u S^{1/2}} \right)^2 + \left(\frac{1}{2} - x_1 \right) / v_1 \right] / \left(\frac{v_e}{v_0} \right) \quad (2.14)$$

Onde o primeiro termo, $i/(2V_u S^{1/2})^2$, indica a pressão osmótica; o segundo termo, $(1/2 - x_1)/v_1$, indica apetência à água; e o denominador v_e/v_0 indica a densidade de reticulação. Essa formulação mostra que, quanto maior for a concentração do lado de fora da solução, menor é a absorção do PSA.

A determinação da absorção de água no meio cimentício pelo PSA é um tema ainda em investigação. Logo após a mistura do material cimentício e o PSA com água, desenvolvem-se altas concentrações iônicas que se mantêm mais ou menos constantes até o tempo de pega. Segundo Jensen (2011), quando o PSA seco é exposto a este tipo de líquido, ele vai absorver tanto a água quimicamente pura, bem como algumas das substâncias dissolvidas presentes na solução aquosa, podendo até mesmo acumulá-las.

De acordo com Friedrich (2012), existe uma propriedade dos PSAs muito finos (tamanho de partículas inferior a 100 µm), chamada bloqueio de gel (*gel bloking*). Se os PSAs são postos em contato com água, em estado puro, pouca absorção ocorre na superfície e as partículas levemente inchadas ficam juntas. Se os PSAs finos incham como partículas individuais, é muito mais efetivo distribuí-los antes do inchamento, por exemplo, pré-misturando-os com o cimento antes da mistura.

Segundo Assmann (2013), imediatamente após o PSA entrar em contato com a água, as partículas ficam unidas devido à absorção na superfície. Uma vez que as partículas são misturadas, elas não desagregam mais. O bloqueio de gel é um efeito desejado para a aplicação de material de PSA como vedação. As pesquisas mostram que 30 segundos de pré-mistura do PSA com o cimento seco é suficiente para impedir, com sucesso, o bloqueio de gel no concreto.

2.5.2 - Dessorção

No decorrer da absorção de água pelo PSA, as cargas iônicas presentes no seu interior são diluídas, reduzindo a pressão osmótica e expandindo a rede polimérica até seu volume de equilíbrio. Então, as forças de reposição da rede polimérica e a pressão osmótica externa atuam se opondo à pressão osmótica interior, que vai diminuindo, assim como o inchamento do PSA (MANZANO *et al.*, 2014).

Quando a pasta de cimento autodesseca devido à hidratação, é gerado um gradiente de umidade relativa dentro do concreto e a água migra do PSA para a pasta (LURA *et al.*, 2007). Parte deste gradiente é estabelecido pela pressão capilar em desenvolvimento no fluido dos poros, como consequência do esvaziamento dos poros, devido à hidratação ou à secagem externa (LURA *et al.*, 2003). Uma contribuição adicional do desinchamento do polímero, pode ser a pressão osmótica, devido ao fato da composição da solução de poros na pasta de cimento a partir da pega, ser diferente daquela solução absorvida no PSA inicialmente. O processo de dessorção do polímero pode ser descrito como uma competição pela água entre o PSA e a pasta de cimento (MONNIG, 2009). Assim, na hidratação do cimento, a pressão osmótica externa se torna maior, gerando um fluxo de água para fora do PSA, desinchando-o. Quando a umidade relativa (UR) do PSA é maior do que a UR da pasta, a água migra do PSA para o material cimentício.

Na Figura 2.25 é apresentada esquematicamente a evolução no tempo do PSA em um material cimentício. Segundo Lura *et al.* (2012), quando as partículas secas de PSA entram em contato com a água, durante a mistura do concreto, elas rapidamente a absorvem e formam cavidades cheias de água (Figura 2.25 - a). A cinética de absorção e a quantidade de líquido absorvido pelo PSA depende tanto da natureza do PSA, quanto da pasta de cimento ou concreto, em especial sobre a composição da solução de poros. Uma vez que o PSA tenha atingido o seu tamanho final, formam-se inclusões estáveis (Figura 2.25 - b) ligadas por forças de *Van der Waals*, cuja água é subsequentemente liberada para os poros capilares da vizinhança e consumida pela hidratação do cimento (Figura 2.25 - c).

A distribuição do tamanho das partículas e a absorção de água dos polímeros determinam a porosidade, a conectividade e a durabilidade de um concreto com a adição de PSA. Para concretos com baixa relação a/c, os poros capilares podem ser substituídos por vazios formados pelos polímeros saturados. A dispersão e tamanho desses vazios podem ser estimados pelas propriedades do PSA (MONNIG, 2009).

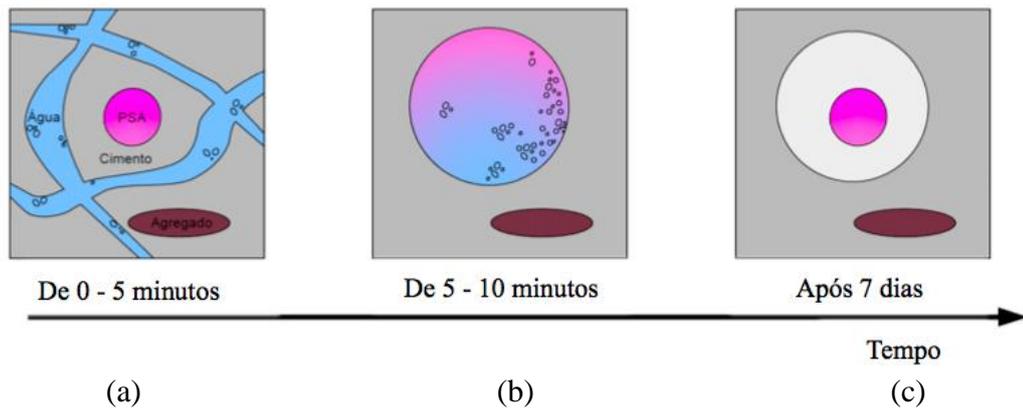


Figura 2.25 - Representação esquemática da evolução do PSA em função do tempo em um material cimentício: (a) primeiros 5 minutos - dispersão homogênea de partículas de cimento, água, PSA e agregado; (b) de 5 a 10 minutos - o PSA alcançou a absorção final; (c) Após 7 dias - a água foi transportada para dentro da matriz cimentícia e um poro quase vazio permanece (MONNIG, 2009).

A cinética de dessorção de água do PSA ao longo do tempo é um parâmetro fundamental para o entendimento do mecanismo de atuação do polímero como agente mitigador da retração autógena em materiais cimentícios com baixa relação água/cimento. Segundo Esteves (2010), esse assunto ainda não foi completamente compreendido.

Jensen e Lura (2006) descrevem os requisitos para os agentes de cura interna. Depois da pega, a água armazenada no PSA deve ser de livre acesso para a hidratação do cimento, o que significa que a água deve estar cinética e termodinamicamente disponível para as reações do cimento. Ter disponibilidade termodinâmica significa que a água precisa ter uma atividade próxima de 1, ou em outras palavras, uma umidade relativa de equilíbrio próxima à 100%. A disponibilidade cinética refere-se ao transporte de água, a partir do reservatório, para todas as partes da autodessecação do material cimentício. Em primeiro lugar, isto requer que a água não esteja confinada, e sim facilmente liberada à medida que a umidade relativa diminui ao redor da pasta de cimento. Em segundo lugar, é necessário que a água de cura interna seja adequadamente distribuída espacialmente.

Wang *et al.* (2015) estudaram o efeito de diversos fatores potenciais sobre o comportamento de dessorção de polímeros superabsorventes saturados no concreto, por meio da simulação com diferentes soluções sintéticas da concentração salina interna, a alcalinidade e a umidade relativa. Eles descreveram o mecanismo de dessorção do PSA em 3 estágios (Figura 2.26). Como o PSA inchado está em contato direta e completamente com a pasta de cimento fresco numa idade precoce, a pressão osmótica atua e a água é liberada, a partir do PSA, numa velocidade relativamente rápida (Estágio I). Após 7 horas de hidratação, a concentração iônica total

aumentou drasticamente, o que foi benéfico para o processo osmótico. Deste modo, a duração da fase I seria de aproximadamente 12 horas.

Ao mesmo tempo, a umidade interna de concreto ainda se situa num nível elevado ($> 90\%$ de UR) e a força do gradiente de umidade ainda é muito fraca. Como resultado, a dessorção do PSA se transformaria numa fase fraca (Estágio II). A duração desta etapa está relacionada com a dosagem de PSA e as condições ambientais, como por exemplo, a umidade. Quando a dosagem de polímero ou a umidade do ambiente é baixa, a duração desta etapa é conseqüentemente curta. Com a redução de umidade relativa interna (URI) do concreto, o gradiente de umidade entre a pasta de cimento e a cavidade cheia de vapor começa desempenhar um papel importante. A dessorção do PSA é acelerada novamente e assim retardaria a redução da URI do concreto (Estágio III) (WANG *et al.*, 2015). Porém, a anterior abordagem não está em concordância com a sensibilidade dos PSAs às mudanças da UR. Segundo ensaios que determinaram as isotermas de adsorção e dessorção de um PSA (JENSEN, 2013) pode-se concluir que 99% da massa de água absorvida pelo polímero foi liberada quando a UR cai para 95%. Mais estudos sobre esses fenômenos são necessários para esclarecer a cinética de dessorção dos PSAs.

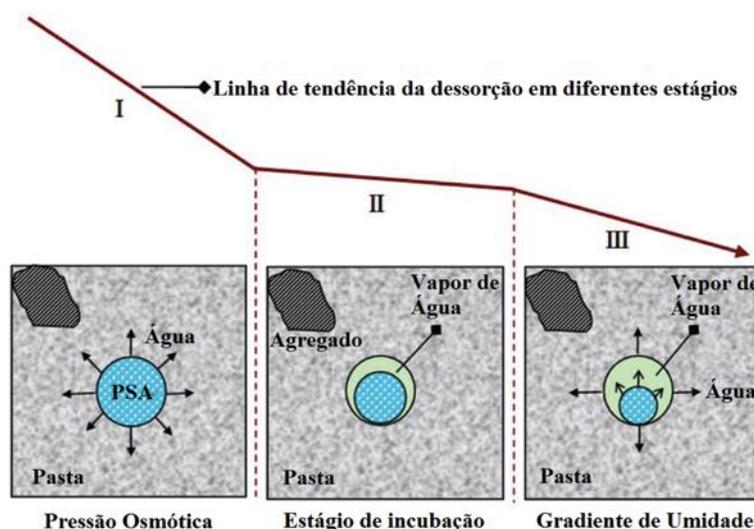


Figura 2.26 - Modelo da migração de água do PSA para a pasta de cimento. (Nota: A seta símbolo de $[-\rightarrow]$ indica a migração de água.) (WANG *et al.*, 2015).

Trtik *et al.* (2010) investigaram a dessorção de grandes partículas de PSA (cerca de 2 mm no estado inchado) numa pasta com cimento de baixa relação *a/c*, monitorada por meio de fotografias por tomografia de nêutrons. Os resultados mostram que o PSA inicia o esvaziamento próximo ao tempo de início de pega e que libera a maior parte da água no primeiro dia de hidratação. As partículas de PSA permanecem no estado inchado durante o período de dormência da hidratação do cimento e, em seguida, no período de aceleração, rapidamente perdem água, alcançando o ponto em que se encontravam quase vazias com 20,5 h de idade.

Como apresentado por Monnig (2009), na Figura 2.27 é mostrada uma partícula de PSA durante a hidratação de uma pasta de cimento, em função do tempo de hidratação. Observa-se uma coroa brilhante em torno da partícula de PSA (Figura 2.27 - a) que indica um aumento da relação a/c da pasta. A Figura 2.27 - b apresenta a zona de influência da partícula e se observa, não apenas as mudanças de coloração na proximidade da partícula, mas também as mudanças de perfil na microestrutura, em relação às outras regiões da pasta de cimento. A seção transversal original do PSA foi de 168 μm , mas a zona de influência tinha um diâmetro de 280 μm . A água de cura interna do PSA é capaz de promover a cura da pasta, pelo menos, dentro da proximidade das partículas de PSA, que depende ainda da porosidade e do grau de hidratação do material cimentício.

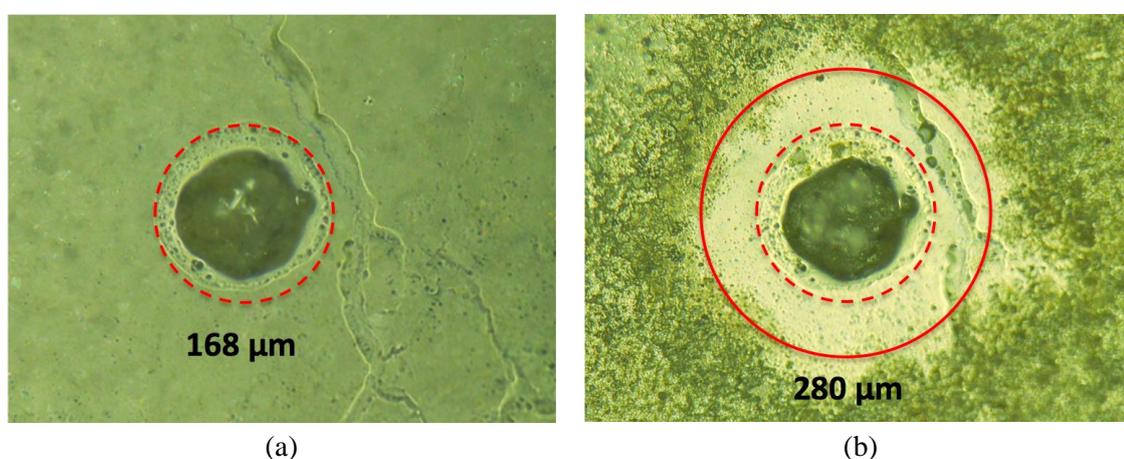


Figura 2.27 - Partícula de PSA (130 vezes ampliada): (a) numa pasta de cimento fresca depois de 1 hora e (b) após 24 horas na matriz de cimento (Modificado de MONNIG, 2009).

Finalmente, Schrofl *et al.* (2012) encontraram que a cinética de liberação de líquido ou do seu armazenamento no PSA, como observado nos ensaios de absorção, pode ser bem reconhecida como uma tendência das deformações autógenas dos materiais cimentícios. No entanto, uma compreensão completa do processo de dessorção do PSA, incluindo a determinação da distância de transporte de água na pasta de cimento em endurecimento, ainda precisa ser melhor estudada.

2.5.3 - Modelo esquemático do mecanismo de atuação do PSA como agente de cura interna em um concreto de alta resistência

Com o intuito de esclarecer o comportamento da água de cura interna incorporada pelo PSA em um material cimentício de alta resistência, propõe-se um modelo esquemático do mecanismo de atuação do polímero. O modelo proposto toma como referência os conceitos da evolução da microestrutura ao longo do tempo de um concreto com baixa relação a/c (VERNET e CADORET, 1992), associados aos três estágios de hidratação do método da curva calorimétrica (TAYLOR, 1992).

1997) e também os resultados da caracterização do PSA utilizado no trabalho de Manzano *et al.* (2015). Além disso, foi tomado como referência um modelo de simulação computacional de hidratação e microestrutura desenvolvido por Dai e Ji (2013).

Na Figura 2.28 é apresentada uma seção quadrada, com dimensões de 100 μm x 100 μm , que mostra os materiais secos (cimento, agregados e PSA) de um concreto, antes da adição da água. O modelo esquemático pode ser aplicado para cimento Portland puro. Para simplificar a sua apresentação a forma das partículas do cimento foi adotada como esférica. O PSA escolhido foi produzido por polimerização por suspensão inversa e possui uma distribuição granulométrica contínua (MANZANO *et al.*, 2015). Com o objetivo de evitar o bloqueio de gel, assume-se que o polímero foi adicionado seco e que foi realizada uma pré-mistura dos materiais, assim, são observadas três partículas de polímero de diferentes diâmetros (10 μm , 20 μm e 40 μm) homogeneamente distribuídas. A relação $a/c_{\text{básica}}$ do concreto foi 0,30, seguindo as recomendações do modelo de Powers adicionou-se água de cura interna para eliminar a autodessecação ($a/c_i = 0,054$), para uma relação a/c_{total} de 0,354. Dado que a absorção do PSA no meio cimentício foi 15 $\text{g}_{\text{água}}/\text{g}_{\text{PSA}}$, o teor de polímero utilizado foi 0,36% em massa do cimento.

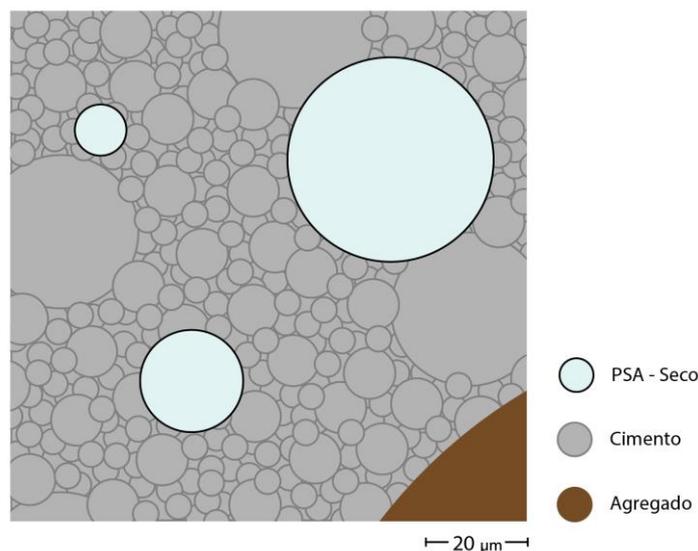


Figura 2.28 - Imagem com uma seção de materiais secos misturados, antes da adição da água.

Na Figura 2.29 é apresentado o concreto após os primeiros minutos da adição da água (de mistura e de cura). Nesse período inicial de hidratação apresenta-se o primeiro pico da evolução do calor de hidratação. A principal reação responsável deste pico é a dissolução do Aluminato Tricálcico (C_3A) e do Sulfato de Cálcio (CaSO_4), formando Etringita (AFt). Passados 10 minutos, um gel amorfo rico em Alumina e Silicato é formado ao redor da superfície dos grãos de cimento. Este

gel é o responsável pelo período, de algumas horas com taxa de hidratação baixa e umidade relativa de 100%, também conhecido como dormente.

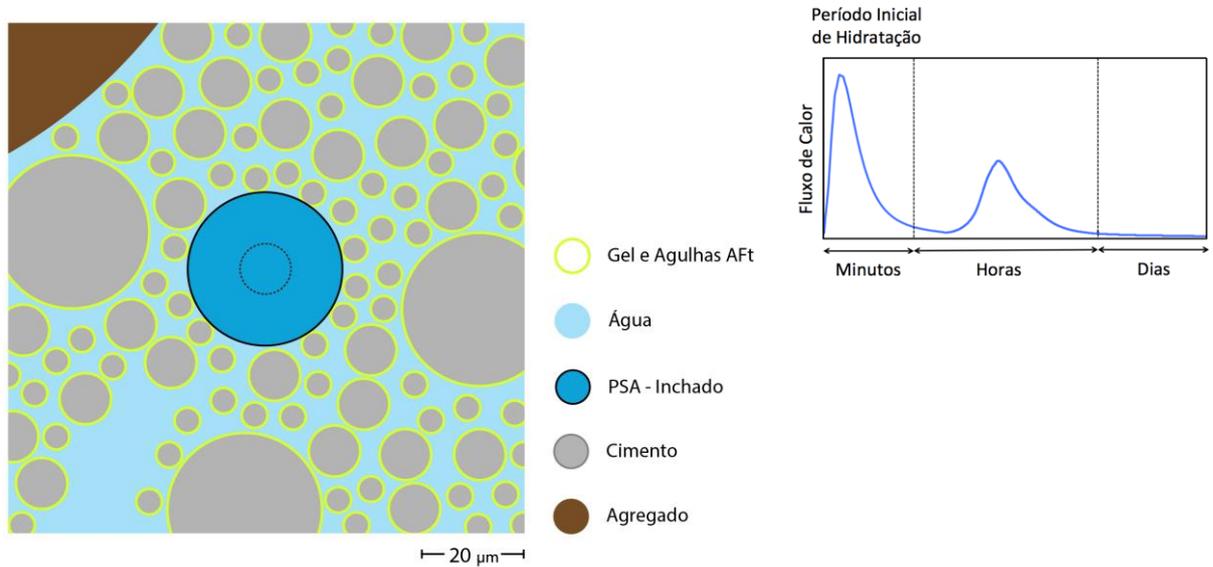


Figura 2.29 - Imagem da microestrutura de um concreto de alta resistência (100 μm x 100 μm), no período de hidratação inicial (minutos após da adição da água).

É importante notar que a absorção do PSA em água destilada é aproximadamente 100 g_{água}/g_{PSA}, porém, a dissolução das partículas de cimento gera uma alta concentração iônica no fluido de poros (Ca²⁺, OH⁻, Al(OH)₄⁻, SO₄²⁻, Na⁺ e K⁺) e um elevado ambiente alcalino (pH > 12), o que causa uma diminuição da pressão osmótica, reduzindo a capacidade de absorção do polímero uns 85% (15 g_{água}/g_{PSA}). Para uma melhor interpretação do efeito do PSA e devido a sua rápida absorção, uma partícula de polímero com diâmetro seco de 10 μm é isolada e analisada. O diâmetro inchado dessa partícula foi calculado usando a Equação 2.15 (REINHARDT *et al.*, 2008).

$$D_{\text{Inch}} = D_{\text{Seco}} \sqrt[3]{\frac{\rho_S}{\rho_I} (1 + \chi)} \quad (2.15)$$

onde D_{Seco} é o diâmetro seco da partícula (10 μm), ρ_S é a massa específica do polímero seco (1,46 g/ml), ρ_I é a massa específica do PSA inchado (1,03 g/ml) e, χ é a capacidade de absorção no meio cimentício. Assim, o diâmetro inchado (D_{Inch}) da partícula de PSA foi 28 μm, como mostrado na Figura 2.29.

Neste período toma importância o estudo do efeito do PSA nas propriedades reológicas do concreto, dado que o polímero se comporta como um agregado miúdo na mistura. Por outro lado, uma propriedade fundamental dos PSAs é sua composição química e, portanto, a sua estabilidade

no ambiente alcalino, dado que se o polímero for do tipo não retentivo, libera água no período dormente antes da autodessecação acontecer, o que não é recomendável para o uso destes como agentes mitigadores da retração autógena. Essa água pode ser considerada como livre e não como de cura interna.

Após várias horas, ocorre o período de hidratação (Figura 2.30) de forte evolução de calor, responsável pelo segundo pico. Nesta fase, os principais constituintes do cimento, o Silicato Tricálcico (C_3S) e o Silicato Dicálcico (C_2S), reagem com a água e formam rapidamente o silicato de cálcio hidratado amorfo (C-S-H) externo à superfície do grão de cimento, assim como o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$). Com o prosseguimento da hidratação as camadas de C-S-H na superfície dos grãos se interligam, formando o primeiro caminho sólido, iniciando o endurecimento do material, é a transição suspensão-sólido ou patamar de percolação (tempo zero). A partir desse momento, observa-se o crescimento do esqueleto mineral, ocorrendo uma substituição progressiva da porosidade da pasta pelos hidratos e a diminuição da UR nos espaços dos poros, ocorrendo aumento no tamanho dos vazios (devido ao fato do volume dos reagentes ser maior que o dos hidratos e pela saída de água dos poros para a hidratação), fenômeno conhecido como autodessecação (LOPES, 2011).

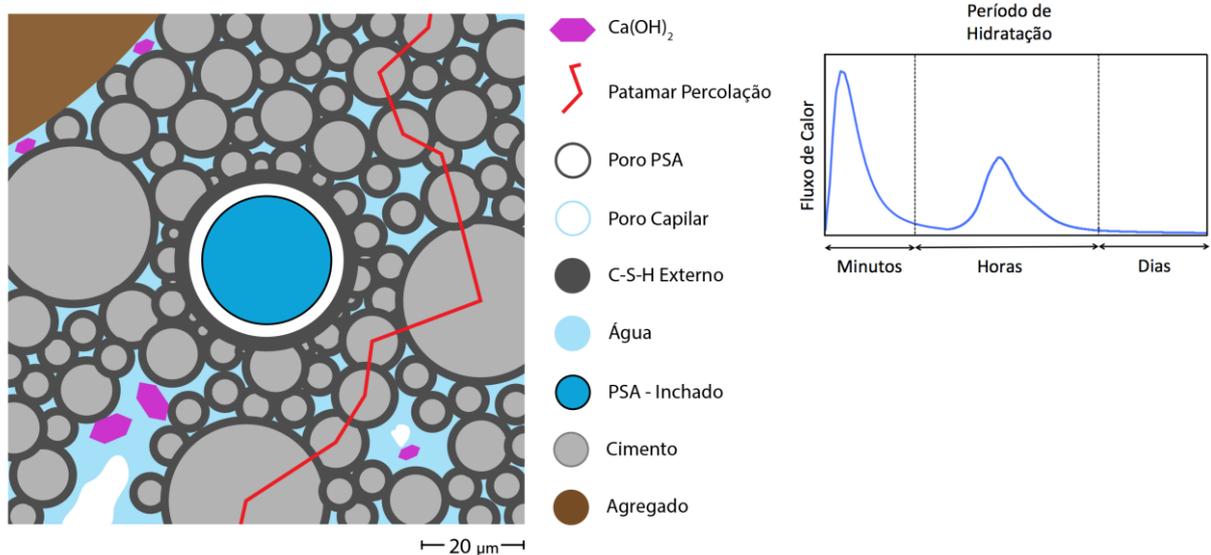


Figura 2.30 - Imagem da microestrutura do concreto, no período de hidratação (horas após da adição da água).

Nesta fase inicia a retração autógena, porém, a presença do PSA muda o cenário, dado que ele foi classificado como um polímero retentivo (ASSMANN, 2013). Após o tempo zero é criado um gradiente de UR na matriz cimentícia que leva ao início do processo de dessorção de água de cura interna da partícula de polímero, outro parâmetro que pode causar esse comportamento é a mudança da concentração iônica do fluido de poros. Essa liberação de água para a matriz

cimentícia, ao redor das partículas de PSA, evita o esvaziamento dos poros capilares e a formação do menisco (mecanismo da variação da depressão capilar), o que traz três consequências principais: evita a diminuição da UR no interior do concreto, elimina a autodessecação e promove a hidratação. Outro efeito da adição do PSA é a expansão autógena, várias pesquisas reportaram esse comportamento como positivo na mitigação da retração autógena (LURA *et al.*, 2006; ORDOÑEZ, 2013; SILVA *et al.*, 2013a; TRALDI *et al.*, 2014), o mecanismo por trás desse fenômeno ainda não foi esclarecido pela comunidade científica.

Após dias, o processo de endurecimento continua e apresenta-se o período final da hidratação (Figura 2.31). Nele os produtos de hidratação formam uma camada densa em torno aos grãos que age como uma barreira para a difusão de íons, diminuindo a taxa de reação. Assim, a hidratação é controlada pela velocidade de difusão dos íons através da camada de hidratos, onde é formado o C-S-H interno. Toda a água é consumida nas reações e é formada a porosidade capilar do concreto. Devido à baixa relação *a/c*, que impossibilitou a hidratação completa, podem ser observadas partículas de cimento anidro na pasta.

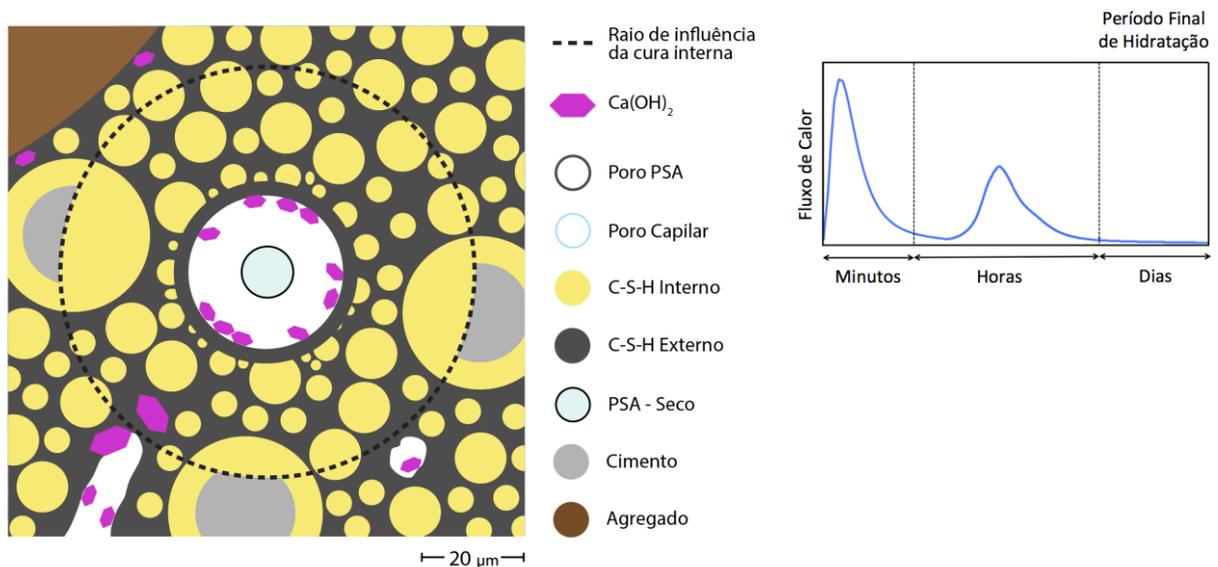


Figura 2.31 - Imagem da microestrutura do concreto, no período final de hidratação (dias após da adição da água).

Após a total liberação da água do PSA foi criado um poro capilar esférico de 28 μm de diâmetro. Observa-se que existe um raio de influência da cura interna (Δr) a partir da partícula de polímero, onde foi mitigada a autodessecação da matriz cimentícia. Para o cálculo desse parâmetro foi utilizada a Equação 2.16 (MONNIG, 2009), sendo que foram assumidas algumas hipóteses simplificadoras: toda a água absorvida pelo PSA estava disponível para cura interna e as mudanças da permeabilidade no tempo e da distribuição de poros da pasta foram desconsideradas.

$$\Delta r = R_1 \left[\left(\sqrt[3]{\frac{100}{V_{cs}} + 1} \right) - 1 \right] \quad (2.16)$$

onde R_1 é o raio de polímero inchado (14 μm) e V_{cs} é a retração química em porcentagem para uma pasta com relação a/c de 0,30 segundo o modelo de Powers (5,4%).

Dessa maneira foi encontrada a distância de influência do PSA (Δr) como 24 μm , marcada na Figura 2.31 com uma linha tracejada (diâmetro total foi de 76 μm). Essa distância é um parâmetro crítico para a eficiência da cura interna.

É importante ressaltar dois efeitos da incorporação de água de cura interna pelo PSA na microestrutura da matriz cimentícia, apontados pela literatura técnica. Primeiro nota-se o aumento da hidratação no raio de influência da partícula de PSA, ou seja, é promovida a densificação da microestrutura mudando a distribuição de poros (KLEMM e SIKORA, 2013). Por fim, a porosidade total é incrementada pelos vazios deixados após o desinchamento das partículas de PSA (SNOECK e DE BELIE, 2013). Tal fato pode causar a redução das propriedades mecânicas e elásticas do material cimentício de alta resistência. Embora a microestrutura densa e refinada da pasta possa restringir a formação das fases hidratadas, os vazios deixados pelo PSA promovem a formação de produtos de hidratação como o hidróxido de cálcio (item 5.4.3 -), esse efeito pode ser benéfico quando utilizadas adições minerais pozolânicas.

Após explorar o comportamento do PSA no material cimentício de alta resistência, é importante concluir que, como citado por Siramanont *et al.* (2010), os parâmetros que determinam a eficácia da cura interna são: a absorção do PSA durante a mistura, a quantidade e taxa de liberação de água para a matriz cimentícia após o tempo zero e o espaçamento entre as partículas do polímero. Dado que na literatura técnica ainda não foi desenvolvido um método que determine com exatidão a capacidade de absorção dos PSAs no meio cimentício, pesquisas mais aprofundadas sobre o tema devem ser realizadas. Na continuação apresenta-se uma revisão crítica de cada um dos métodos disponíveis.

2.5.4 - Métodos de caracterização da absorção em materiais cimentícios

A capacidade de absorção pode ser definida como a relação entre a massa do líquido absorvido até que o equilíbrio seja atendido e a massa inicial de polímero seco. Os métodos normalizados para determinar a absorção do PSA são geralmente realizados em água, o que não reproduz as condições reais que ocorrem no material cimentício. Como foi discutido no item 2.5.1 -, a capacidade de absorção muda em função do líquido de exposição.

A propriedade mais importante para a utilização de PSA em materiais cimentícios é a capacidade de absorção, sobretudo quando os PSAs serão utilizados como agentes de cura interna, para mitigar a retração autógena. Este resultado é fundamental para se determinar a quantidade necessária de polímero seco e de água de cura interna, calculada para evitar a autodessecação. Devido a isso, é essencial que essa propriedade do PSA seja avaliada em condições semelhantes às do concreto real.

Ainda não foi normalizado nenhum método para a determinação da absorção dos PSA no meio cimentício. Porém, vários pesquisadores têm desenvolvido em suas pesquisas, metodologias para determinar essa propriedade. Os métodos utilizados na literatura técnica para se determinar a absorção do PSA, em meio aquoso e em meio cimentício, são mencionados a seguir.

2.5.4.1 - Método do saco de chá ou *tea bag*

Foi padronizado pela EDANA (associação internacional que atende os não-tecidos e indústrias relacionadas) por meio da norma ERT 440.2-02:2002a. Segundo Friedrich (2012), o ensaio consiste em colocar uma quantidade conhecida de PSA num saco lacrado e depositá-lo numa solução de ensaio. Após o tempo de inchamento o saquinho é retirado da solução e pendurado para remover o excesso de líquido, sendo pesado em seguida. O resultado da diferença entre as massas do PSA seco e inchado, é a capacidade de absorção. Na indústria de higiene esse é um método muito comum, porque tem uma elevada reprodutibilidade. Esse método foi utilizado por vários autores que simularam a cinética de absorção dos PSAs em materiais cimentícios, por meio de soluções sintéticas de poros com diferentes concentrações (ESTEVEVES, 2010; JENSEN e HANSEN, 2001a; ESTEVEVES e JENSEN, 2012; SCHROFL *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2015). No entanto, esta metodologia não fornece uma estimativa realista da absorção em meio cimentício, já que não considera vários fatores como: a constante mudança da composição química do fluido e outras influências externas como as forças que agem durante a mistura, o transporte e a colocação do material cimentício.

2.5.4.2 - Método dos Cilindros Graduados

Foi desenvolvido por Jensen (2011) e consiste em se determinar a variação de volume de uma determinada massa de PSA (não compactada) à medida que absorve água, dentro de um cilindro graduado. A metodologia pode ser aplicada em meios cimentícios, usando para isso um fluido sintético com características da solução que seria encontrada neles (ESTEVEVES e JENSEN, 2012). Embora não estime a absorção real, devido a que envolve algumas suposições (assume-se que o volume do PSA inchado é a soma do volume do PSA seco inicial e o volume de água antes da

absorção pelo polímero), é um método simples que necessita de equipamentos comuns, facilitando sua aplicação, porém com as mesmas limitações do procedimento anterior.

2.5.4.3 - Método por Microscopia e comparação de tamanho das partículas

Foi desenvolvido por Esteves (2009) e consiste em isolar algumas partículas de PSA no microscópio ótico para que depois sejam hidratadas com água ou fluido sintético. Por meio da determinação do tamanho das partículas de PSA e do tempo nas imagens geradas pelo equipamento, podem ser calculadas a capacidade de absorção e a taxa ou velocidade de inchamento. Apesar de que esta metodologia pode ser empregada em meio cimentício, precisa da aplicação de um software de análise de imagens, onde a maior preocupação é a precisão, já que vai depender da representatividade da amostra analisada (número de partículas).

2.5.4.4 - Método para determinação em materiais cimentícios endurecidos

Consiste em preparar secções planas polidas de argamassas de cimento com água de cura interna com pasta fluorescente e examiná-las por microscopia ótica. Tanto a quantidade quanto a distribuição do PSA podem ser estudadas com este método. De acordo com Jensen (2011), a determinação direta das cavidades formadas pelo PSA em materiais de cimento endurecido, obviamente, tem algumas vantagens consideráveis. O PSA é estudado no meio atuante e as cavidades representam diretamente a propriedade de interesse, no caso de água para cura interna ou da engenharia de incorporação de ar. Nesse método, as imagens digitais das microsecções adquiridas podem ser avaliadas por um software. Infelizmente, não é aplicável no caso de partículas esféricas, uma vez que o software não é capaz de distinguir entre o volume de vazios e os poros de PSAs esféricos.

2.5.4.5 - Método do Espalhamento ou *slump-flow* de Argamassas

Foi desenvolvido por Monnig (2005). A ideia é comparar o espalhamento, ao longo do tempo, de uma mistura de argamassa contendo uma quantidade específica de PSA, com o espalhamento de argamassas sem PSA, mas com conteúdo de água variável. É premissa desta metodologia que a água absorvida pelo PSA não contribui no espalhamento. Portanto, a capacidade de absorção é determinada por meio da diferença do consumo de água, entre a argamassa sem polímero que mais se aproxima da curva de espalhamento da argamassa modificada com PSA, numa idade de aproximadamente 50 minutos (o PSA chegou ao inchamento máximo). Essa metodologia já foi validada e empregada por vários autores como parâmetro de dosagem de PSA em sistemas cimentícios com incorporação de água de cura interna (MONNIG, 2009; ASSMANN, 2013; MANZANO *et al.*, 2015) e será utilizada nesta pesquisa.

2.5.4.6 - Método da Difração a Laser

Foi desenvolvido por Esteves (2014). Baseia-se na comparação de duas análises feitas separadamente da distribuição granulométrica obtida no equipamento de difração a laser. A primeira determinação corresponde ao PSA no estado seco (colapsado) realizada num líquido não absorvente (etanol de alta pureza). A segunda medição é feita no líquido de exposição (solução sintética de poros). A capacidade de absorção é calculada por uma formulação que envolve o diâmetro médio (D50) das partículas nas duas determinações (seco e inchado) e a massa específica do PSA e do líquido de exposição. Apesar de esta metodologia não considerar vários fatores externos, tem um grande potencial de se tornar um método normatizado para a caracterização da absorção de PSA para uso em meios cimentícios.

2.5.4.7 - Método da Calorimetria Isotérmica

Foi desenvolvido por Johansen *et al.* (2009). Neste método são preparadas pastas de cimento variando-se ligeiramente a relação a/c. Os dados do calor de hidratação inicial das pastas são comparados com os dados de uma pasta contendo um agente de cura interna. Sabendo o conteúdo de umidade inicial do agente de cura interna e as proporções de mistura, a comparação do comportamento inicial de hidratação revela a quantidade de água absorvida pelo agente de cura interna.

2.5.4.8 - Microtomografia Tridimensional de Raios-X

Segundo Lura *et al.* (2007), esse método pode fornecer uma visão ainda mais detalhada do transporte de água durante a cura interna. Assmann (2013) afirma que podem ser visualizados os fenômenos de absorção de água e processos de desorção na pasta de cimento fresco após a mistura. No entanto, essa metodologia requer acesso à instrumentação muito cara, além de uma posterior análise de dados complexa (JENSEN, 2011).

De acordo com Lura *et al.* (2007), a quantidade de água e a sua distribuição em diferentes tamanhos de poros podem ser medidas por uma série de técnicas, tais como a calorimetria de baixa temperatura, diferentes tipos de espalhamento de nêutrons ou técnicas baseadas na ressonância magnética nuclear. A técnica de ressonância magnética nuclear é capaz de determinar a quantidade de água nos poros de diferente tamanho, o que permite distinguir entre água na hidratação de pasta de cimento e a água no agente de cura interna. Com ressonância magnética nuclear, uma única amostra pode ser seguida durante a hidratação, enquanto que outras técnicas são, muitas vezes, destrutivas e requerem múltiplas amostras.

2.6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

A retração autógena é um fenômeno inevitável em concretos de alto desempenho, pois é decorrente das variações volumétricas químicas devido à hidratação do cimento e consequente diminuição da umidade relativa interna (autodessecação). Este fenômeno é relevante em concretos com baixa relação a/c, sobretudo nas idades iniciais e pode dar origem ao desenvolvimento de fissuras no concreto, que podem causar diferentes manifestações patológicas e contribuir na deterioração da estrutura, além de comprometer a estética. Portanto, é indispensável o estudo de estratégias mitigadoras da retração autógena para proporcionar durabilidade ao concreto de alto desempenho.

Dentre as várias alternativas para reduzir os efeitos da retração autógena, o uso de PSA, como agente de cura interna, mostrou ser a estratégia mitigadora mais eficiente em materiais cimentícios com baixa relação a/c (JENSEN e HANSEN, 2002; LURA *et al.*, 2006; ORDÓÑEZ *et al.*, 2013; MECHTCHERINE *et al.*, 2014). Entretanto, o desempenho do polímero depende, principalmente, da capacidade de absorção no meio cimentício, do mecanismo da dessorção e do momento da liberação da água de cura para a matriz cimentícia. Os fatores que podem influenciar essas propriedades são: as características do PSA (o tipo de polimerização, a densidade aniônica, o grau de reticulação e o tamanho das partículas) e o ambiente de exposição (a composição da solução de poros cimentícia e a temperatura do sistema).

O modelo desenvolvido serviu para entender o mecanismo de atuação dos PSAs como agentes mitigadores da retração autógena e os efeitos da adição de polímero em materiais cimentícios de alta resistência. Cabe ressaltar que a propriedade mais importante do PSA é sua capacidade de absorção no meio cimentício e, embora tenham sido propostas várias metodologias para sua determinação, não há ensaio normalizado. Portanto, é indispensável determinar com precisão essa propriedade, com o objetivo de definir a quantidade de PSA seco necessária para incorporar a água de cura interna calculada, a fim de mitigar a autodessecação. Em conclusão é imprescindível a caracterização de cada tipo de polímero, com o intuito de determinar a sua dosagem ideal como agente de cura interna.

3 - CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS SUPERABSORVENTES UTILIZADOS EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

3.1 - INTRODUÇÃO

Os PSAs representam uma nova solução para a mitigação da retração autógena em concretos de alto desempenho, atuando como agentes de cura interna. Contudo, o seu uso para esse fim ainda é um assunto que precisa de mais pesquisas. Este estudo tem como objetivo a validação de diferentes técnicas utilizadas para materiais da construção civil e, outras desenvolvidas por diversos autores, aplicadas na caracterização dos quatro PSAs utilizados nesta pesquisa. Foram avaliadas as principais propriedades dos polímeros, como: a composição química, a forma e a distribuição granulométrica das partículas, a massa específica e a capacidade de absorção no meio aquoso e no meio cimentício. A caracterização dos PSAs pode facilitar o entendimento do seu comportamento como agentes de cura, assim como possibilitar a criação de métodos seguros e mais precisos de dosagem desses polímeros em materiais cimentícios.

3.2 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As principais características dos PSAs, do ponto de vista prático, para análises acadêmicas e industriais são: a capacidade absorção livre, a absorção sob carga (AUL), a taxa de inchamento, a resistência do gel inchado, a fração solúvel, o monômero residual e a sensibilidade iônica (ZOHURIAAN-MEHR e KABIRI, 2008).

Contudo, segundo Assmann (2013), as propriedades dos PSAs que mais influenciam os materiais cimentícios são: a capacidade de absorção e a distribuição do tamanho das partículas quando secas e quando inchadas, após a absorção. Portanto, é de especial importância caracterizar os polímeros, com o intuito de melhor entender o comportamento e a influência destes nos sistemas à base de cimento. A Tabela 3.1 mostra cada técnica associada com a propriedade que pode ser determinada.

A seguir é apresentada uma revisão do estado da arte das propriedades, relacionadas às técnicas de caracterização, que foram estudadas no desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 3.1 - Propriedades dos PSAs e técnicas de caracterização.

Técnica de Caracterização	PROPRIIDADE						
	Composição Química	Forma	Distribuição Granul.	Massa Esp.	Absorção no meio		Cinética Dessorção
					Aquoso	Cimentício	
1. Microscopia Ótica		✓	✓		✓	✓	
2. MEV	✓	✓	✓				
3. Análise Térmica	✓						
4. Granul. Laser			✓		✓	✓	
5. Penta-picnômetro				✓			
6. Cilindro Graduado					✓	✓	
7. <i>Slump-flow</i>						✓	
8. Isotermas					✓		✓

3.2.1 - Composição Química

Os PSAs mais utilizados na indústria são produzidos à base de poliácridamida (PA) e poliácridato de sódio (PAS), sua estrutura química é apresentada na Figura 3.1.

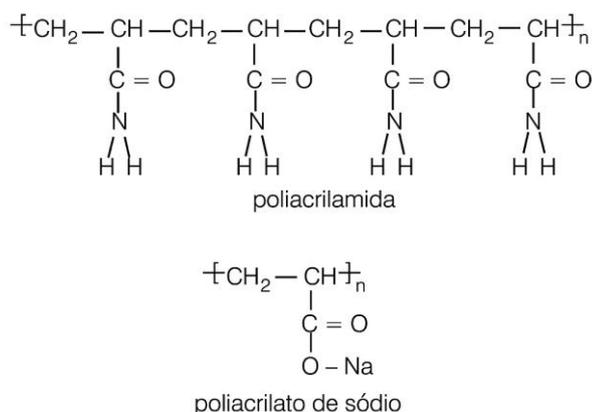


Figura 3.1 - Estrutura da poliácridamida e do poliácridato de sódio, onde H, C, O, N e Na, representam átomos de Hidrogênio, Carbono, Oxigênio, Nitrogênio e Sódio, respectivamente (MARCONATO e FRANCHETTI, 2002).

A composição química influencia diretamente a capacidade de absorção do PSA, dela dependem parâmetros como a densidade da estrutura reticulada e a densidade de grupos aniônicos, relacionadas intimamente com o processo de produção ou também chamado polimerização. Várias técnicas para caracterizar a composição química podem ser citadas: a microscopia eletrônica de varredura (MEV) pela espectrometria de energia dispersiva (EDS), a análise termogravimétrica (TG e DTG), a espectroscopia no infravermelho (FTIR) e a cromatografia de gases.

O microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons, no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca (DEDAVID *et al.*, 2007). Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode ser observada a morfologia dos polímeros. O equipamento pode estar integrado a um espectrofotômetro de raios-X, que através da Espectrofotometria por Energia Dispersiva (EDS) permite fazer uma microanálise semi-quantitativa dos elementos químicos que compõem a amostra, já que o equipamento não registra a presença de Hidrogênio e Nitrogênio (elementos leves).

A microanálise eletrônica consiste na medida de raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-X característicos são específicas do número atômico da amostra e o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação. Vários autores avaliaram a morfologia e a composição química de PSAs, por meio do MEV, dentre eles podem-se citar: Bakass *et al.* (2006), Nasser *et al.* (2007) e Tsuda *et al.* (2014).

De acordo com Queiroz (2010), a temperatura pode definir os estados físicos dos polímeros (quanto maior a temperatura, maior o movimento molecular). A baixas temperaturas, os polímeros encontram-se no estado vítreo ou estado sólido rígido. Eles também apresentam um estado intermediário entre o sólido rígido e o fundido, denominado de estado de borracha, onde exibem propriedades elásticas. Esses estados borracha ou vítreo são delimitados pelas temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_m), específicas para cada polímero.

Na temperatura de transição vítrea (T_g) as cadeias que formam os cristais se desprendem umas das outras se tornando amorfas. Numa temperatura mais elevada, de fusão (T_m), as cadeias adquirem mobilidade, e o polímero se torna viscoso, podendo ser moldado. Na temperatura de degradação (T_d) o polímero sofre rompimento de suas cadeias primárias, o que causa a diminuição da massa molar.

A determinação dessas temperaturas pode ser realizada pela termogravimetria (TG), definida como uma técnica de análise instrumental que mede a variação de massa de uma amostra em relação à temperatura e/ou tempo, enquanto é submetida a uma programação controlada de temperatura. A partir da TG pode ser feito um estudo comparativo da estabilidade térmica dos polímeros, assim como determinar a umidade, e assinalar as temperaturas onde há volatilização de materiais para sua identificação. Esta técnica e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas na caracterização dos diferentes PSAs utilizados nesta pesquisa.

3.2.2 - Granulometria e Formato das Partículas

Propriedades como a distribuição granulométrica e o formato das partículas do PSA podem influenciar a capacidade de absorção do polímero, como foi discutido no item 2.5.1 -. Para a caracterização da granulometria das partículas de PSA, podem ser citadas várias técnicas. Dentre elas, destaca-se a granulometria a laser, ensaio descrito pela norma EDANA ERT 420.2-02:2002b e utilizado por Assmann (2013) e Esteves (2014). Outro método utilizado por vários autores (MONNIG, 2009 e ASSMANN, 2013) foi o peneiramento por jato de ar. Uma distribuição granulométrica típica de PSAs, com diferentes tamanhos de partículas utilizados em materiais cimentícios, é mostrada na Figura 3.2.

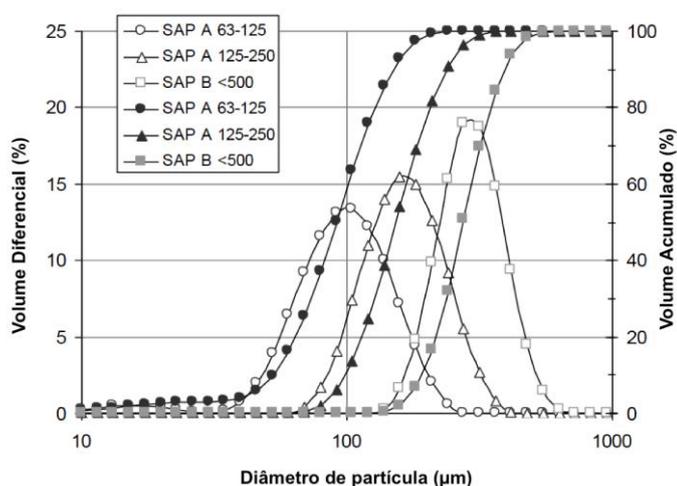


Figura 3.2 - Distribuição de tamanho de partículas de PSA com granulometria laser (ASSMANN, 2013).

Para a determinação da forma das partículas o método mais utilizado é a microscopia ótica. Esteves (2009, 2010, 2011a) utilizou essa técnica para estudar a cinética de hidratação de água e de fluido poroso sintético com PSA. E ainda, por análise quantitativa de imagens digitais geradas por microscopia ótica, conseguiu determinar a distribuição granulométrica das partículas de polímero, além de sua capacidade de absorção. Cabe lembrar que a partir do formato das partículas, pode-se determinar o método de polimerização do PSA.

De acordo com Jensen e Hansen (2002), o tamanho das partículas de PSA afeta o seu desempenho em materiais cimentícios, tal como a sua estabilidade mecânica durante a mistura e a sua influência na reologia do concreto fresco. No que diz respeito à capacidade de PSA de reduzir a retração autógena, o tamanho das partículas do PSA é também de fundamental importância. Uma série de experimentos preliminares de deformação autógena indicou que existe um tamanho de partícula ótimo de PSA, aproximadamente 100 µm no estado inchado, como indicado na Figura 3.3.

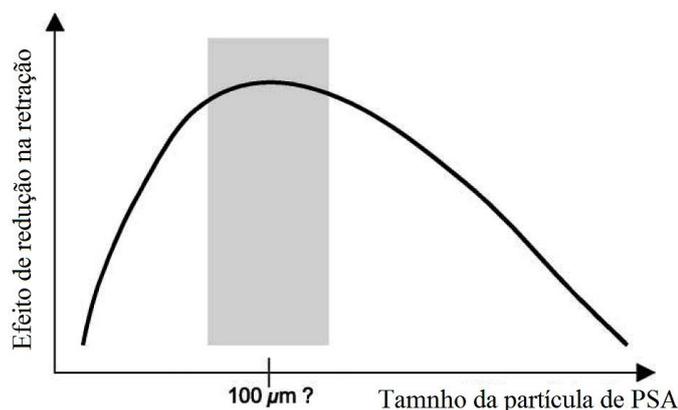


Figura 3.3 - Efeito esquemático sugerido do tamanho de partícula de PSA na redução da retração autóloga. O diâmetro ideal sugerido, cerca de 100 μm , refere-se ao estado inchado (JENSEN e HANSEN, 2002).

Outra técnica utilizada para determinar a morfologia das partículas de PSA é a microscopia eletrônica de varredura (MEV), que permite a observação e análise da superfície de amostras espessas através de imagens tridimensionais, com a utilização de elétrons secundários (SE). O método de análise digital para a distribuição granulométrica também pode ser aplicado para as imagens geradas no MEV.

Para a caracterização do formato das partículas dos PSAs desta pesquisa, foi usada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A determinação da distribuição granulométrica foi realizada pelo aparelho do granulômetro a laser.

3.2.3 - Massa Específica

Essa propriedade é uma ferramenta fundamental nas formulações matemáticas utilizadas nas distintas metodologias que determinam a capacidade de absorção dos PSAs, como: cilindros graduados, granulometria laser e análise digital de imagens. Na literatura técnica, vários autores assumem valores no intervalo de 1,4 - 1,5 g/ml de massa específica, indistintamente do tipo de PSA e sem aplicar técnicas para sua determinação (BUCHHOLTZ & GRAHAM, 1998; JENSEN, 2011; ASSMANN, 2013; ESTEVES, 2014). Nesta pesquisa foi utilizado o analisador automático de densidade (picnômetro), comumente usado em materiais como: carvão, cimento, solos, cerâmico, entre outros.

3.2.4 - Capacidade de Absorção Livre

A capacidade de absorção pode ser definida como a relação entre a massa do meio absorvido até que o equilíbrio seja atendido e a massa inicial de polímero seco. Portanto, a absorção livre é

aquela que ocorre com contato ou imersão do PSA, somente com a solução a ser absorvida, sem efeito de ação de carga sobre o polímero ou o sistema.

Como foi explicado no item 2.5.1 -, essa propriedade depende principalmente das características do fluido (concentração iônica) que vai entrar em contato com o PSA. Para a determinação da absorção, quando o fluido é água, existem vários métodos padronizados pela EDANA. Por exemplo a absorção livre pelo método do saco de chá ou *tea bag* (ERT 440.2-02:2002a). Diversos autores, em seus estudos, usaram diferentes técnicas com resultados satisfatórios. Na sequência é descrito o método utilizado neste trabalho para mensurar essa propriedade.

3.2.4.1 - Método dos Cilindros Graduados

Este método foi desenvolvido por Jensen (2011) e também pode ser aplicado em meios cimentícios (fluido sintético de poros). A metodologia consiste em medir a variação do volume de uma determinada massa de PSA solta à medida que absorve água. Em primeiro lugar, a capacidade de absorção no estado de equilíbrio pode ser medida, no entanto, para um PSA com absorção lenta de água, é possível medir alguns pontos ao longo do tempo. O princípio de medição e as quantidades medidas são indicados na Figura 3.4.

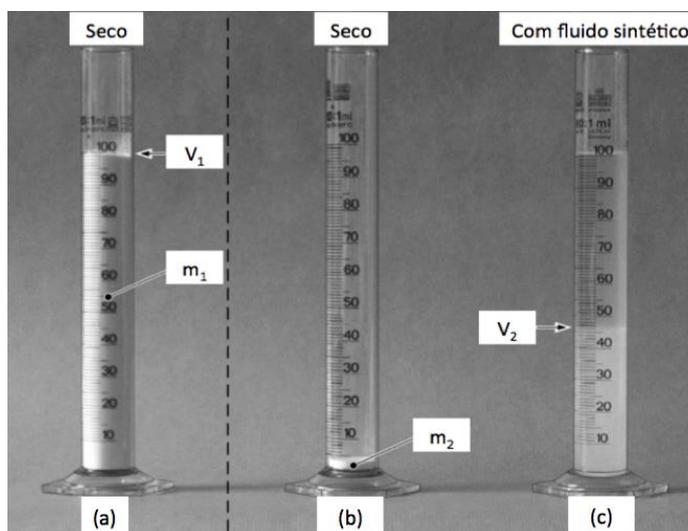


Figura 3.4 - Ensaio de cilindros graduados: a) é medida a relação entre volume e massa das partículas de PSA secas soltas. b) certa quantidade pequena da PSA seco é colocada dentro um cilindro graduado; c) o cilindro graduado é preenchido com fluido sintético de poros ou de outro fluido de interesse. O volume ocupado pelas partículas de PSA inchadas é lido depois da regularização (JENSEN, 2011).

Inicialmente, a relação entre o volume e a massa do PSA seco é determinada. Isto é feito, enchendo um cilindro graduado até sua leitura máxima com PSA seco, e determinando a massa de polímero (Figura 3.4 - a). O volume refere-se ao volume exterior de partículas de PSA soltas.

Depois, uma pequena quantidade de PSA com massa conhecida é preenchida no interior do cilindro (Figura 3.4 – b). Com base na relação estabelecida inicialmente entre volume e massa, pode ser calculado o volume com uma precisão muito maior do que o que pode ser lido no cilindro graduado. Em seguida, o líquido é vertido para dentro do cilindro. Durante a absorção, a mistura é agitada para permitir que o PSA inche livremente. A medição do volume da absorção do fluido é feita quando encerra o processo agitação, e aguardando que as partículas de PSA se assentem por meio da gravidade (Figura 3.4 - c). Tal como mostrado pela Equação 3.1, a absorção livre (K) pode subsequentemente ser calculada com base nos volumes de medição (V_1 , V_2), as massas de PSA (m_1 , m_2), a massa específica do PSA (ρ_{PSA}) e a densidade da água (ρ_w). A unidade usual para a absorção de água é ml/g ou g/g; na Equação 3.1 é dada em g/g.

$$K = \frac{\rho_w}{\rho_{PSA}} \left[\frac{V_2}{V_1} * \frac{m_1}{m_2} - 1 \right] \quad (3.1)$$

Esse método envolve algumas suposições. Como em outras técnicas volumétricas, assume-se que o volume do PSA inchado é a soma do volume do PSA seco inicial e o volume de água antes da absorção pelo polímero. Assim, a densidade de assentamento do PSA inchado é a mesma do PSA seco. Porém, esse método ainda representa uma interessante estratégia para a estimativa da absorção em meio aquoso ou meio cimentício. Essa metodologia foi usada nesta pesquisa para determinar a absorção dos PSAs no meio aquoso.

3.2.4.2 - Outras técnicas

Com o intuito de avaliar a capacidade de absorção livre dos PSAs, podem ser citadas metodologias como: o ensaio de saco de chá ou *tea bag*, a microscopia ótica e comparação de tamanho das partículas, a difração a laser e as isotermas de adsorção e dessorção.

3.2.5 - Absorção no meio cimentício

A propriedade mais importante para a utilização de PSA em materiais cimentícios é a capacidade de absorção, sobretudo quando os PSAs serão utilizados como agentes de cura interna, para mitigar a retração autógena em concretos de alta resistência. Este resultado é fundamental para determinar a quantidade de polímero seco necessária para a incorporação da água calculada para evitar a autodessecação.

De acordo com Jensen (2011), mesmo dentro dos limites dos sistemas cimentícios, também podem haver requisitos para cada técnica de medição, dependendo da utilização mais específica do PSA. Quando o polímero é utilizado para cura interna (JENSEN e HANSEN, 2001a e 2002), em princípio, a quantidade relevante é o teor de água que o PSA é capaz de liberar para o sistema

cimentício a partir do tempo zero. Para o PSA utilizado em concreto projetado (JENSEN, 2008), o fator importante pode ser a alteração da reologia criada pela polímero, ou seja, a absorção de água em poucos segundos. Se o PSA é usado na engenharia de incorporação de ar (LAUSTSEN *et al.*, 2008 e LAUSTSEN, 2011), a quantidade procurada é o volume das cavidades criadas pelo PSA no material endurecido.

Ainda não foi normalizado nenhum método para a determinação da absorção dos PSAs no meio cimentício. Porém, vários pesquisadores têm desenvolvido técnicas para determinar essa propriedade. Por exemplo, Esteves (2014) desenvolveu um método que baseia-se numa técnica de medição, validada por meio de um procedimento padrão internacional de análise por difração a laser do tamanho de partícula, e que permite uma medição fácil e confiável da capacidade de absorção de PSA utilizando solução sintética de poros (Figura 3.5). A seguir serão apresentados os dois métodos mais utilizadas em pesquisas com PSA.

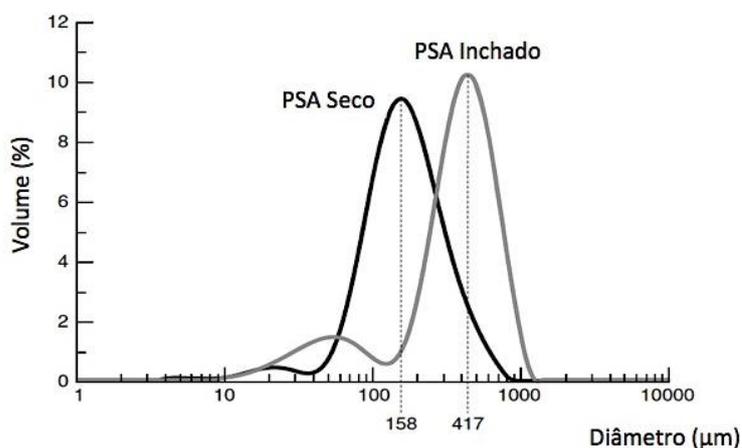


Figura 3.5 – Determinação da absorção de PSAs pela técnica da difração a laser (ESTEVES, 2014).

3.2.5.1 - Medições em materiais cimentícios endurecidos

De acordo com Jensen (2011), a medição direta das cavidades formadas em materiais de cimento endurecido, obviamente, tem algumas vantagens consideráveis: o PSA é submetido com precisão ao meio atuante e, por conseguinte, qualquer aspecto complexo de mudanças na composição iônica do fluido dos poros antes da pega, é levado perfeitamente em consideração. Por essa razão, as cavidades representam diretamente a propriedade de interesse, no caso de água para cura interna ou da engenharia de incorporação de ar.

Nesse método as imagens digitais das microseções adquiridas podem ser avaliadas por um software de processamento de imagens. A Figura 3.6 mostra um exemplo de tal medição, que foi realizada uma análise tradicional semelhante ao de vazios de ar. Com base na análise de imagem

digital da secção transversal, a capacidade de absorção do PSA neste ambiente é calculada como aproximadamente 13 g/g (JENSEN, 2011). Infelizmente, o método não é aplicável no caso de partículas esféricas, uma vez que o software não é capaz de distinguir entre o volume de vazios e os poros de PSA esféricos.

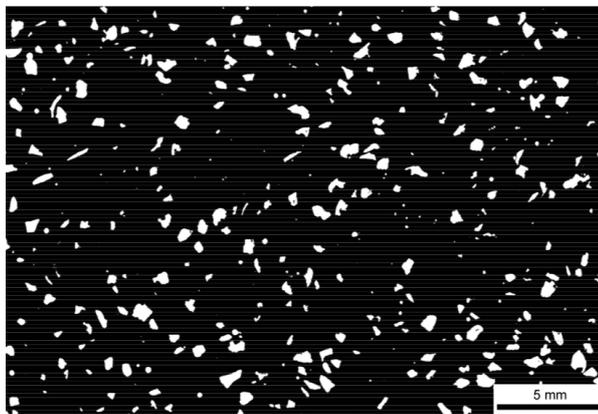


Figura 3.6 - Imagem capturada do varrimento de uma secção transversal da pasta de cimento com PSA. Tal como indicado a partir da forma angular das cavidades o PSA foi polimerizado por solução (JENSEN, 2011).

Com este tipo de análise, também é possível investigar outros fenômenos muito relevantes em relação à utilização de PSA no concreto, tais como a integridade das partículas individuais de PSA e a distribuição espacial do polímero dentro da matriz de cimento.

3.2.5.2 - Método do Espalhamento ou *slump-flow* de argamassas

Este método desenvolvido por Monnig (2005) pode ser facilmente reproduzido pela sua simplicidade, pela sua eficiência e porque usa equipamentos simples. O método considera o impacto de forças externas durante a mistura e o impacto resultante do peso líquido dos constituintes do concreto. A ideia é comparar o espalhamento de uma mistura de argamassa contendo uma quantidade específica de PSA, com o espalhamento de argamassas sem PSA, mas com conteúdo de água variável. Ao fazê-lo, o espalhamento de cada mistura é medido de acordo com a norma DIN 18555-2, em intervalos de 6 minutos, dos quais os primeiros dois minutos de cada intervalo são considerados como tempo de mistura adicional. A capacidade de absorção é determinada na suposição que a água absorvida pelo PSA não contribui no espalhamento. Portanto, a curva de espalhamento da argamassa de referência é na demanda, a que mais se aproxima da curva de espalhamento da argamassa modificada com PSA. A diferença no teor total de água é considerada para ser absorvida pelo PSA. A capacidade de absorção de água χ (g/g) resulta da Equação 3.2 (MONNIG, 2009):

$$\chi = \frac{m_{\text{água}} - m_{\text{dispon}}}{m_{\text{PSA}}} \quad (3.2)$$

onde $m_{\text{água}}$ (g) é a massa de água total adicionada na mistura contendo o polímero, m_{PSA} (g) é a massa de PSA adicionada. A massa de água disponível (m_{dispon}) é a quantidade de água da argamassa de referência mais próxima da curva de espalhamento da mistura com PSA.

Na Figura 3.7 são apresentados os resultados de absorção obtidos por Assmann (2013), para um dos PSAs que ele avaliou com esta metodologia.

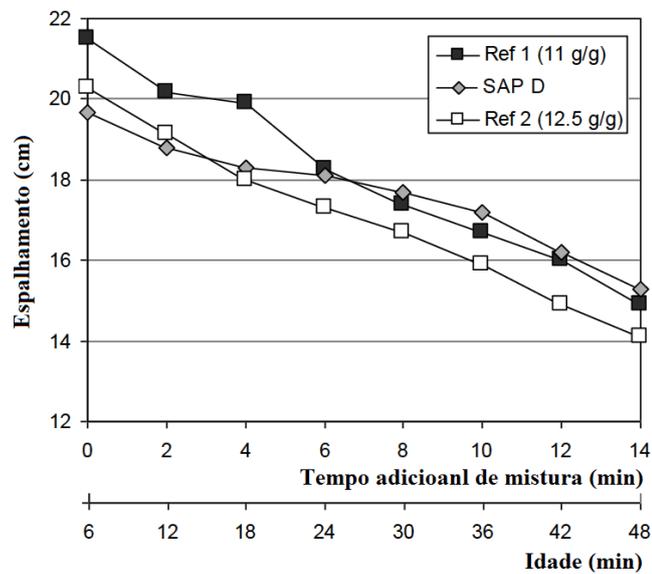


Figura 3.7 - Resultados dos ensaios de espalhamento de argamassa (ASSMANN, 2013).

A comparação entre qual curva de comportamento de espalhamento mais se aproxima do traço com PSA é realizada nos tempos mais avançados, onde o PSA já teve tempo suficiente para alcançar sua máxima absorção. Portanto, o PSA estudado por Assmann foi comparado com a argamassa de referência Ref 1, pois esta é a que se aproxima mais do comportamento do traço realizado com PSA. A absorção encontrada foi de 11 g/g. Este método será utilizado nesta pesquisa para a determinação da absorção do PSA em materiais cimentícios.

3.2.5.3 - Isotermas de adsorção e dessorção

O ensaio oferece informações sobre a cinética de adsorção e dessorção de água do PSA. Esse parâmetro é essencial para o entendimento do comportamento do polímero como agente de cura interna em materiais cimentícios, já que pode-se determinar a quantidade de água liberada pelo PSA para a matriz cimentícia em função da umidade relativa, e assim mitigar a autodessecação. Poucos trabalhos de caracterização dos PSAs com essa metodologia foram encontrados na

literatura técnica. Jensen e Hansen (2002) determinaram as curvas de adsorção e dessorção (idênticas) de um PSA utilizado como agente mitigador da retração autógena. Para o controle da umidade relativa usaram soluções salinas saturadas. Da curva pode ser observado o teor de água dentro do polímero em função da umidade relativa, como mostra a Figura 3.8.

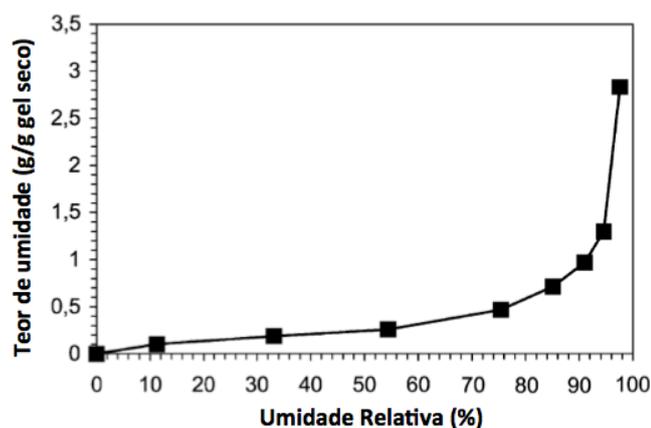


Figura 3.8 – Isotermas de adsorção e dessorção (idênticas) para o PSA (JENSEN e HANSEN, 2002).

Monnig (2009) determinou a taxa de dessorção das partículas de PSA por monitoramento da perda de massa em diferentes níveis de UR, de camadas saturadas de PSA com a espessura de uma partícula; os polímeros foram saturados por pulverização. Os resultados são apresentados na Figura 3.9. Depois de um período inicial em que a dessorção do PSA é semelhante à evaporação de água livre, as curvas de dessorção afastam-se da linearidade. De acordo com autor a água próxima da superfície dos polímeros é perdida rapidamente, mas a água mais perto ao núcleo do polímero deve ultrapassar mais cadeias laterais no polímero, os quais interagem com as moléculas de água pelas forças de *Van der Waals*.

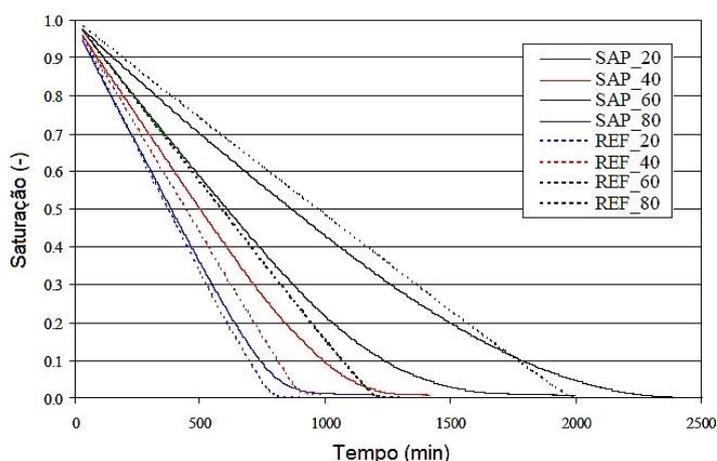


Figura 3.9 - Medições de dessorção de PSA (linhas grossas) e água pura (linhas tracejadas), expostas a diferentes níveis de Umidade Relativa e a 20 ° C. O nível de UR é indicado ao lado de cada referência (MONNIG,2009).

Snoeck *et al.* (2015) avaliaram o efeito dos PSAs na microestrutura de materiais cimentícios utilizando diferentes ensaios de sorção. Os autores caracterizaram os PSAs e as pastas por meio de isotermas de sorção de vapor de água e correlacionaram os resultados obtidos com a técnica de adsorção de nitrogênio. Cabe lembrar que a cinética de liberação de líquido pelo PSA pode ser associada ao comportamento da deformação autógena em materiais cimentícios (SCHROFL *et al.*, 2012).

3.3 - MÉTODOS E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

3.3.1 - Fornecimento dos PSAs

Os PSAs investigados nesta pesquisa foram disponibilizados por diferentes fornecedores, como mostrado na Tabela 3.2. Não foram entregues informações sobre suas propriedades ou caracterização. Para o desenvolvimento da primeira etapa desta tese foi utilizado o PSA A, doado pelo Prof. Ole Mejlhede Jensen e desenvolvido na Universidade Técnica de Dinamarca (DTU). Quimicamente, esse polímero é um ácido acrílico/acrilamida com ligações cruzadas covalentes, produzido pela técnica de polimerização por suspensão inversa (JENSEN e HANSEN, 2001a). O PSA foi desenvolvido para uso especial em ambiente alcalino elevado, tais como a suspensão cimentícia.

Posteriormente, quando a pesquisa estava em andamento foram fornecidos os outros três polímeros. O PSA B foi produzido por SNF Floerger, Andrézieux Cedex, e foi enviado pelo comitê técnico da RILEM TC 225-SAP, para os participantes dos ensaios interlaboratoriais sobre retração autógena (MECHTCHERINE *et al.*, 2014). É um polímero produzido pela técnica de polimerização por suspensão inversa. Os PSAs C e D foram disponibilizados pelo comitê técnico da RILEM TC SAP 225 RRT-2, que pesquisa o efeito do PSA na resistência ao gelo-degelo do concreto. Os dois polímeros foram produzidos pela técnica de polimerização por solução ou polimerização em gel. Os polímeros foram utilizados da maneira como fornecidos, sem alterações em suas características iniciais.

Tabela 3.2 – Polímeros Superabsorventes investigados.

Amostra	Classificação	Fornecedor
PSA A	Suspensão polimerizada	Universidade Técnica de Dinamarca (JENSEN, 2001a)
PSA B	Suspensão polimerizada	RILEM TC 225-SAP (MECHTCHERINE <i>et al.</i> , 2014)
PSA C	Gel polimerizado	RILEM TC 225-SAP RRT-2
PSA D	Gel polimerizado	

O programa experimental foi desenvolvido com o intuito de caracterizar as propriedades de quatro tipos de PSA utilizados em materiais cimentícios, possibilitando um melhor conhecimento sobre seu funcionamento como agente de cura interna, e permitindo uma validação das técnicas existentes de caracterização de materiais, aplicadas a PSAs. A seguir serão descritas as metodologias utilizadas, associadas a cada propriedade dos PSAs, os resultados e discussão dos ensaios.

3.3.2 - Composição Química

Essa propriedade foi avaliada por duas técnicas descritas a seguir, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o auxílio da espectrometria de energia dispersiva (EDS), e a análise termogravimétrica (ATG).

3.3.2.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

a) Metodologia de Ensaio

O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura da marca Leica, modelo S440i (Figura 3.10) do Laboratório de Furnas Centrais Elétricas S.A - Aparecida de Goiânia, de magnificação 5x a 300.000x, resolução de 3,5 nm e voltagem de aceleração de 300V a 30 kV, que é integrado a um espectrofotômetro de raios-X (microanálise semi-quantitativa através da Espectrofotometria por Energia Dispersiva – EDS). Para obtenção das imagens foram utilizados os detectores de elétrons secundários (SE), pois fornecem informações topológicas da amostra.

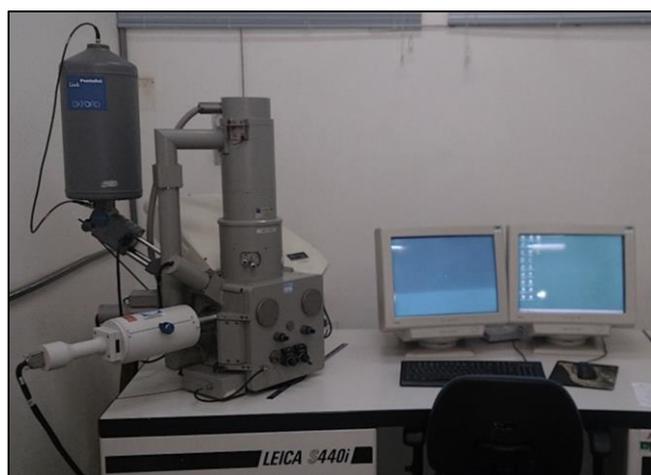


Figura 3.10 - Microscópio eletrônico de varredura Leica, modelo S440i.

Para o tipo de polímero coletado, em pó seco, foi executado o seguinte processo de preparação de amostra:

1. colocação de uma fita de dupla face no porta-amostra;
2. uma quantidade suficiente de PSA é depositada em uma placa de vidro;
3. o porta-amostra é levado até a placa petri, aplicando-se uma pressão para coletar a amostra de polímero;
4. para tornar a amostra condutora, é preciso de um recobrimento por uma deposição de íons metálicos. Neste processo, a amostra é colocada em uma câmara com pressão em torno de 0,1 a 0,05 mbar e o alvo metálico (ouro – Au) é bombardeado com átomos de gás inerte como, por exemplo, argônio. Os átomos do alvo são depositados sobre a amostra;
5. o porta-amostra é introduzido no microscópio e inicia-se o ensaio.

Na Figura 3.11 é mostrado o processo anteriormente descrito.

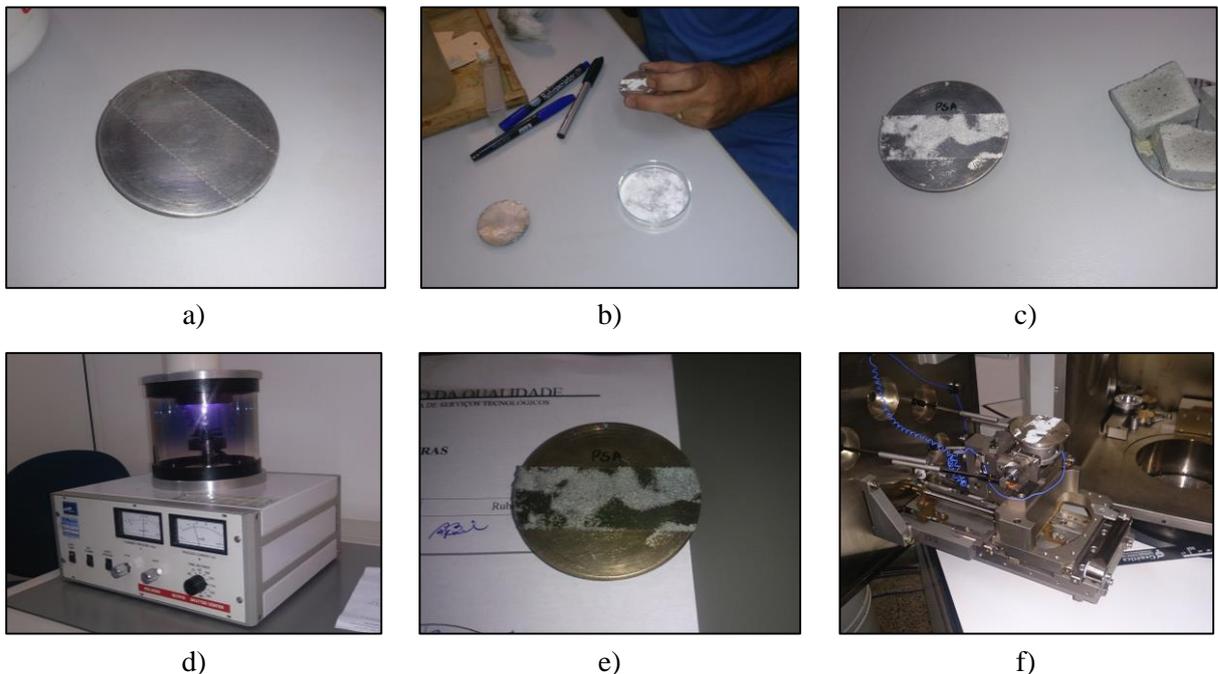


Figura 3.11 – Procedimento de preparação de amostras para o MEV: a) fita dupla fase, b) coleta da amostra c) amostra não metalizada, d) metalização, e) amostra metalizada e f) início do ensaio.

b) Resultados

Com o objetivo de fazer uma análise qualitativa da composição dos PSAs, são apresentadas as imagens geradas pelo MEV dos 4 polímeros, incluindo seus respectivos espectros da microanálise realizada por EDS em diferentes pontos. O ensaio apenas permite observar quais componentes químicos possui a amostra sem a precisão de quantificá-los.

Para uma melhor compreensão, são apresentados juntamente os resultados do PSA A e do PSA B, que como descrito na Tabela 3.2, foram polimerizados pela mesma técnica (suspensão inversa). A

Figura 3.12 mostra em detalhe o PSA A com uma ampliação de 1.000x e os espectrogramas das partículas. Na Figura 3.13 é apresentada uma imagem do PSA B com ampliação de 300x, também os espectros feitos em uma partícula esférica e em uma tipo maciça.

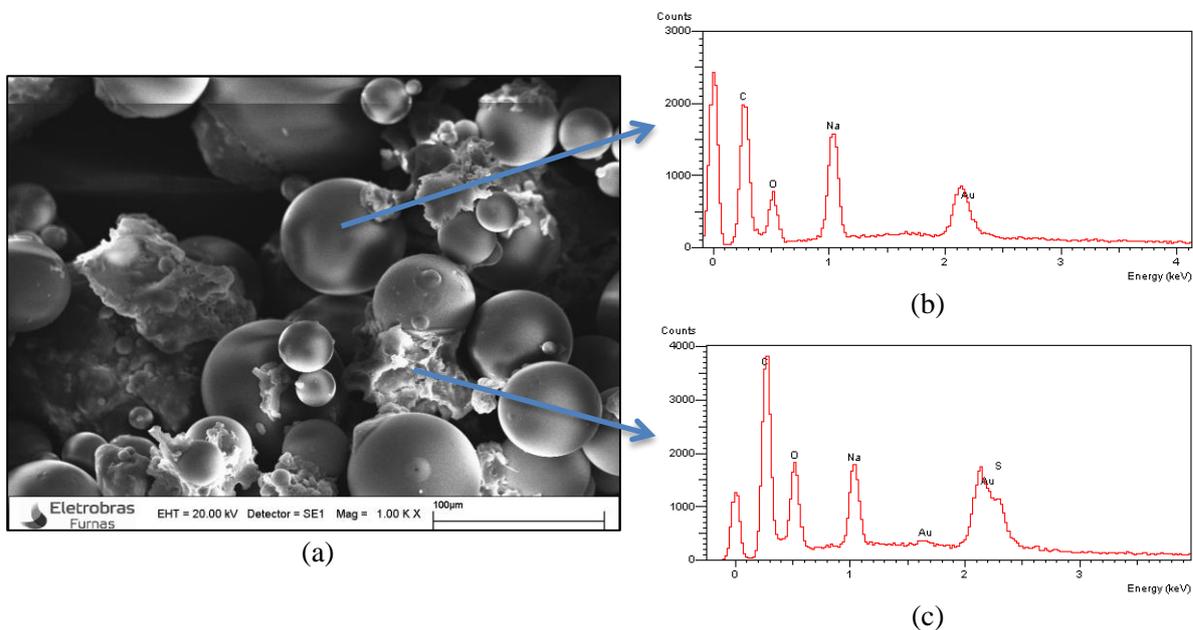


Figura 3.12 - (a) Aspecto do PSA A (1.000x), (b) Espectro típico realizado na partícula esférica e (c) espectro do aglomerado tipo framboesa.

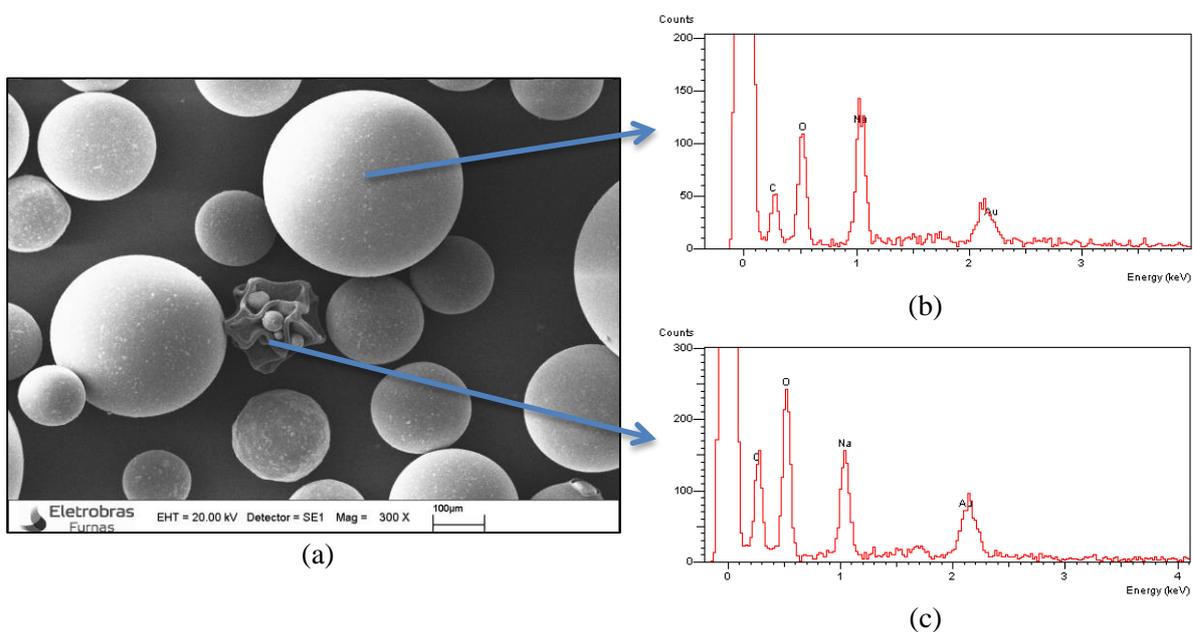


Figura 3.13 - (a) Aspecto do PSA B (300x), (b) Espectro típico realizado na partícula esférica e (c) espectro do maciço.

A partir dos espectrogramas mostrados nas Figura 3.12 – b e c, pode-se analisar a composição química do PSA A. As partículas esféricas são compostas basicamente pelos seguintes elementos: Carbono (C), Oxigênio (O) e Sódio (Na). É importante notar que o aparecimento do pico do

elemento Ouro (Au) é causado pelo processo de metalização das amostras, portanto será desconsiderado das análises. Chama-se a atenção a diferença de composição das partículas aglomeradas em forma de framboesa, onde apareceu um novo elemento, o Enxofre (S). Sobre a intensidade dos picos, é importante dizer que foram feitas microanálises por EDS, em diferentes partículas, tanto esféricas como framboidais, onde não pode ser determinado um padrão de comportamento.

As partículas esféricas tanto do PSA A, como do PSA B (Figura 3.13 – b), possuem a mesma composição: Carbono (C), Oxigênio (O) e Sódio (Na). No entanto, pode ser observada uma diferença notória, o PSA A contém um grande teor de partículas framboidais de menor dimensão compostas por enxofre. Já o PSA B, possui maciços maiores em menor quantidade, mas com a mesma composição das partículas esféricas (C, O e Na). Ou seja, mesmo que polymerizados pela mesma técnica (suspensão inversa), os dois PSAs apresentaram composição química diferente, como esperado devido aos fornecedores distintos. A diferença entre o tamanho das partículas é discutida no item 3.3.3 -.

A composição do PSA C e do PSA D foi analisada a partir da Figura 3.14 e da Figura 3.15, respectivamente. Nelas foi mostrado o espectro de uma partícula típica com forma granular, chamada por outros autores como vidro quebrado. Os dois polímeros foram fabricados pela mesma técnica de polimerização por solução.

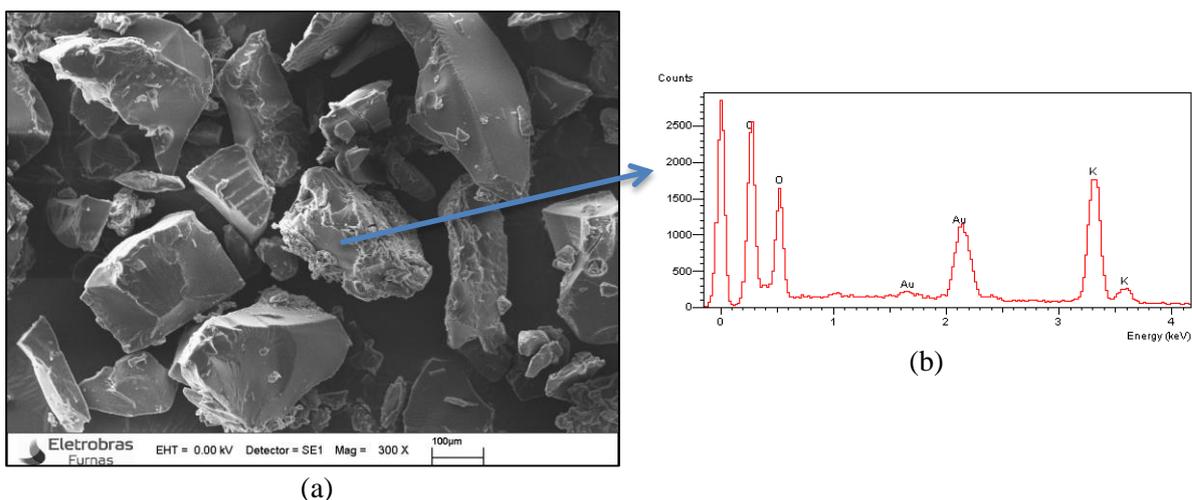


Figura 3.14 - (a) Aspecto do PSA C (300x), (b) Espectro típico realizado numa partícula de forma granular (vidro quebrado).

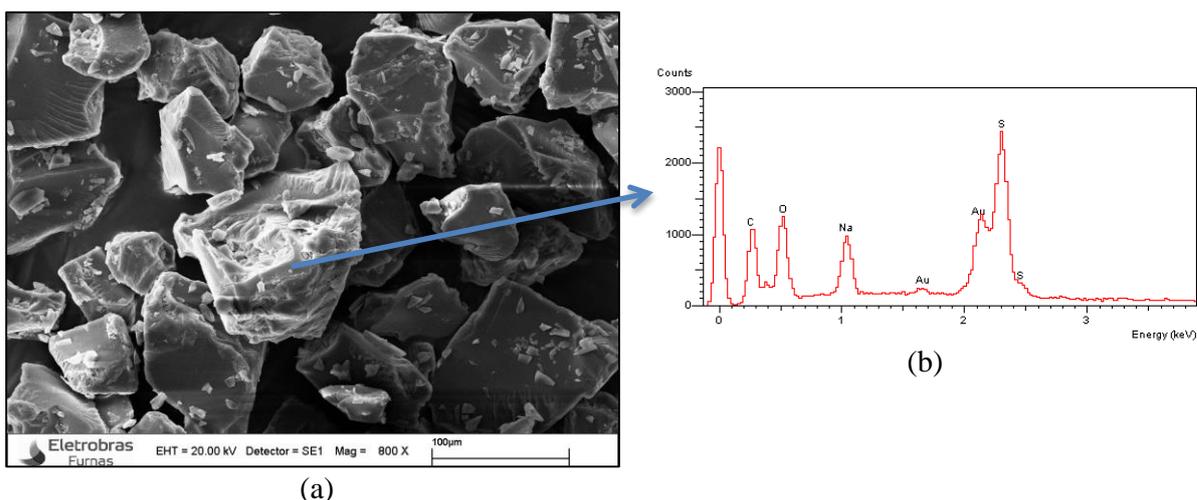


Figura 3.15 - (a) Aspecto do PSA D (800x), (b) Espectro típico realizado numa partícula de forma irregular (vidro quebrado).

Nas Figuras observa-se que os dois PSAs contém partículas de forma irregular com superfícies fraturadas, produzidas pelo processo de moagem do método de polimerização por solução. A partir do espectro mostrado na Figura 3.14 – b, observa-se que o PSA C é composto pelos elementos Carbono (C), Oxigênio (O) e Potássio (K). Já a composição do PSA D foi: Carbono (C), Oxigênio (O), Sódio (Na) e Enxofre (S). O que permite concluir que ainda sendo produzidos pelo mesmo método de polimerização (por solução), os PSAs possuem composições químicas diferentes. Tal fato pode afetar propriedades como a densidade de grupos aniônicos e a densidade da estrutura reticulada, que influenciam diretamente na capacidade de absorção e portanto, no desempenho como agentes de cura interna. Na Tabela 3.3 é apresentado um resumo da composição química dos PSAs.

Tabela 3.3 – Composição química dos PSAs.

Amostra	Partículas	Elementos Químicos				
		C	O	Na	S	K
PSA A	Esféricas	✓	✓	✓		
	Framboidais	✓	✓	✓	✓	
PSA B	Esféricas	✓	✓	✓		
	Maciços	✓	✓	✓		
PSA C	Granulares	✓	✓			✓
PSA D	Granulares	✓	✓	✓	✓	

3.3.2.2 - Análise Termogravimétrica (ATG)

a) Metodologia de Ensaio

As curvas de termogravimetria - TG e sua derivada - DTG dos PSAs foram obtidas do equipamento SDT Q600 Simultâneo da *TA Instruments* (Figura 3.16) do Laboratório de Tecnologias em Biomassa da UnB-Gama. Os parâmetros de ensaio foram: tipo de amostra em pó, taxa de aquecimento de 10°C/min, temperatura inicial do ambiente até a temperatura máxima de 370°C, sendo utilizados cadinhos de alumina, o aquecimento foi feito sob atmosfera de nitrogênio (N₂) com fluxo de 100 mL.min⁻¹ e com massas aproximadamente entre 5-10 mg para cada amostra.



Figura 3.16 - Termobalança *TA Instruments*, modelo SDT Q600 Simultâneo.

b) Resultados

A análise termogravimétrica consiste na obtenção de uma curva através da variação da perda ou ganho de massa em função da temperatura ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. A seguir, na Figura 3.17 são apresentadas as curvas de TG e DTG dos 4 PSAs estudados.

Observa-se na Figura 3.17, que os padrões de degradação térmica dos polímeros tem grandes diferenças, esse desempenho parece estar associado com a composição química de cada PSA. A temperatura de transição vítrea (T_g) pode ser determinada pela identificação do primeiro pico de perda significativa de massa, como apresentado na Tabela 3.4.

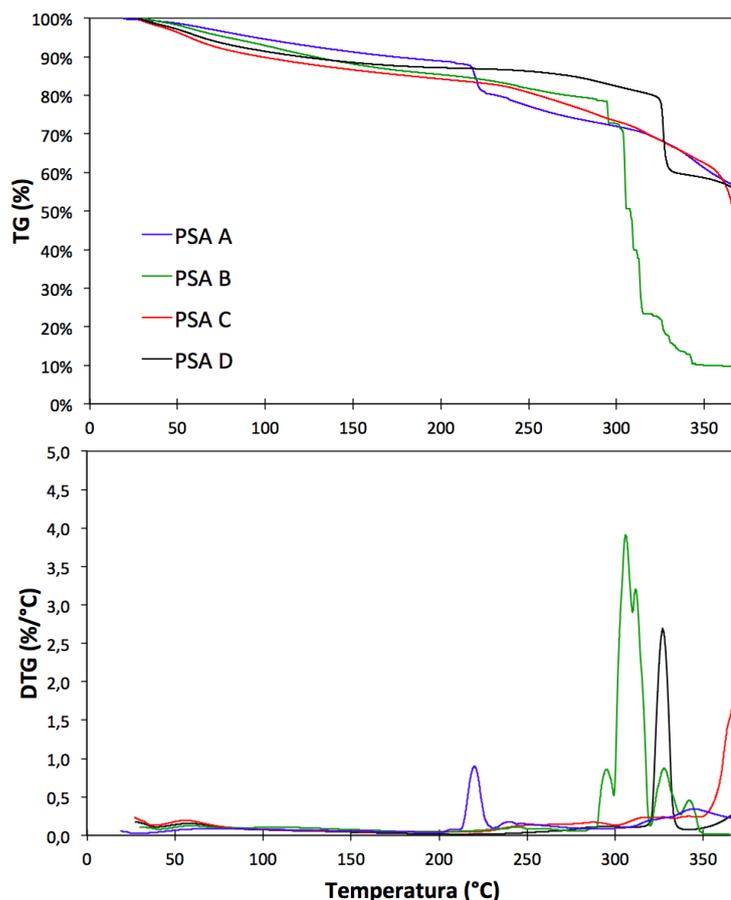


Figura 3.17 - Curva de TG e DTG dos PSAs estudados.

Tabela 3.4 - Estágios de perda de massa obtidos através de análise termogravimétrica.

Amostra	Estágio I		Estágio II		Massa Residual (%)
	T _g (°C)	P _g * (%)	T ₃₇₀ (°C)	P ₃₇₀ (%)	
PSA A	218,7	19,6	370,0	44,1	55,9
PSA B	305,2	76,1		90,3	9,7
PSA C	370,0	55,1		55,1	44,9
PSA D	325,9	40,3		45,1	54,9

*P_g: perda de massa da temperatura de transição vítrea (T_g)

Com os dados fornecidos da Tabela 3.4, conclui-se que o PSA B exibe a menor resistência à degradação, já que a uma temperatura de 370°C, apresentou uma grande perda de massa (90,3%). Os outros PSAs mostram maior estabilidade térmica, pelas perdas de massa menores, entre 44% e 55% no intervalo de temperatura avaliado. Os PSAs produzidos com a técnica de polimerização por suspensão inversa apresentam valores menores de temperatura de transição vítrea (T_g), se comparados com os PSAs produzidos por solução. No entanto, a perda de massa nesse primeiro estágio de 19,6% e 76,1%, para o PSA A e o PSA B, respectivamente, indica diferença na composição química mesmo que seja utilizada a mesma técnica de polimerização.

3.3.3 - Granulometria e formato das partículas

Para investigar essa propriedade foi utilizada a técnica de difração a laser, que fornece a distribuição granulométrica das partículas do polímero. Além, disso foi empregada a microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o intuito de verificar os resultados obtidos com a primeira metodologia.

3.3.3.1 - Granulometria Laser

a) Metodologia de Ensaio

Visando determinar a distribuição granulométrica das partículas de PSA secas, foi usado o equipamento: Granulômetro a Laser - CILAS - Mod. Microcurve (Figura 3.18) do Laboratório de Furnas Centrais Elétricas S.A. Antes e depois de cada ensaio é executado o procedimento de limpeza com a solução de ensaio, até que não hajam depósitos de material no tanque de dispersão da amostra. Como o polímero não absorve álcool (99,8%) foi utilizado como dispersante. As amostras em pó secas de PSA, após depositadas no equipamento, foram submetidas ao ultrassom por 60 seg. Como o PSA é fornecido em pó, não foi preciso o tratamento adicional das amostras.

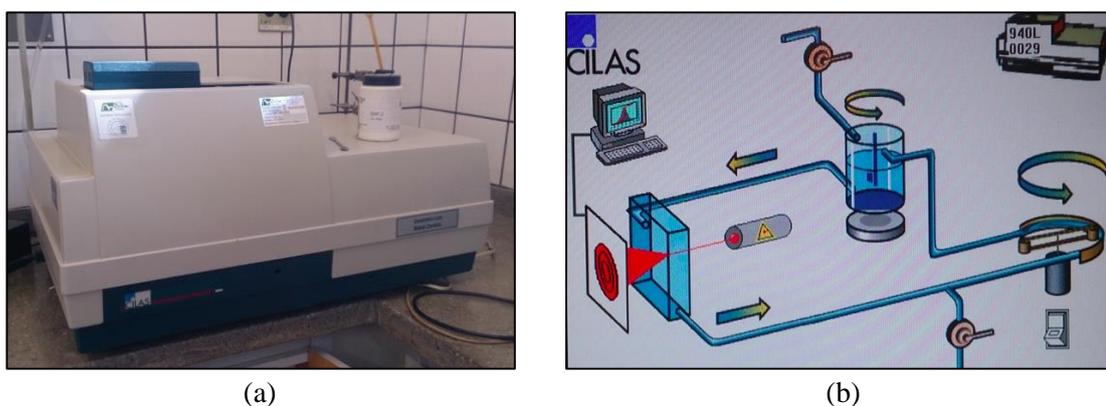


Figura 3.18 – Equipamento para determinação da distribuição granulométrica: (a) granulômetro laser e (b) esquema básico do funcionamento do aparelho.

Para determinar o diâmetro das partículas foram analisadas três amostras de polímero e realizados três ensaios para cada amostra, em associação ao software “*The Particle Expert*”, para a análise dos dados. A metodologia adotada para a realização deste ensaio foi desenvolvida por Esteves (2014). A amostra do polímero foi colocada em pequenas quantidades até a obtenção da concentração de 150 ml/ml. Com as leituras realizadas, foram obtidos os gráficos de granulometria, e os respectivos diâmetros característicos: D_{10} , D_{50} e D_{90} .

b) Resultados

O ensaio de granulometria a laser para todos os PSAs, realizado com três amostras, resultou em um desvio padrão menor que 1%. O gráfico obtido para distribuição granulométrica das partículas dos polímeros é mostrado na Figura 3.19.

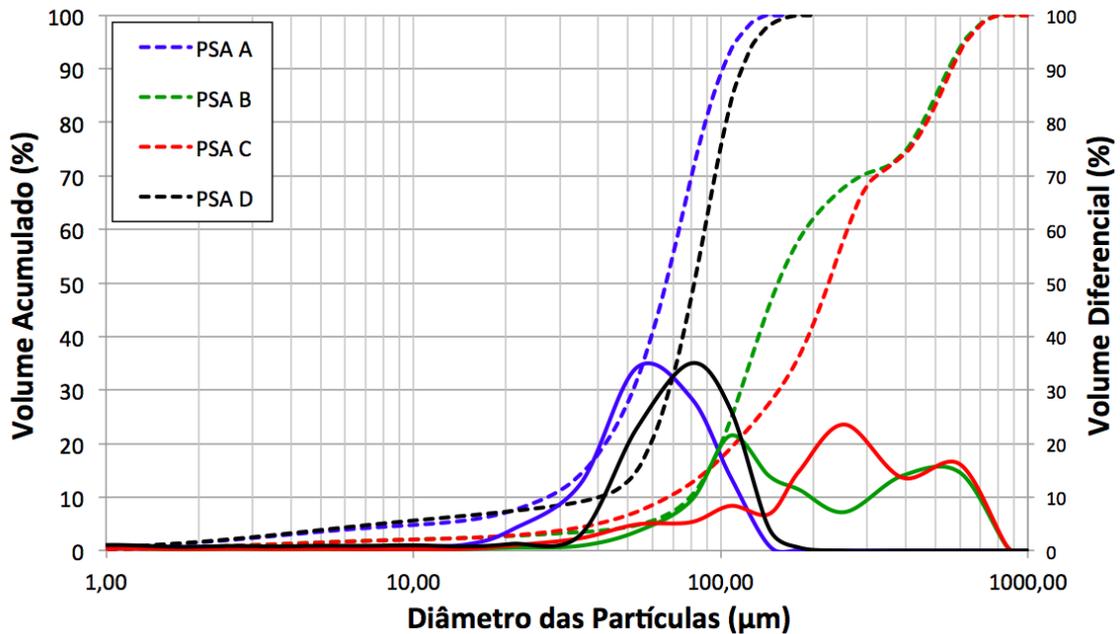


Figura 3.19 – Distribuição Granulométrica dos PSAs estudados (linha contínua - volume diferencial e linha tracejada - volume acumulado).

Como observado na Figura 3.19, o PSA A e o PSA D possuem uma granulometria contínua, com um diâmetro médio característico. Embora a distribuição do PSA B e do PSA C abrangem mais tamanhos, das curvas observa-se que a continuidade granulométrica é afetada pelo incremento de partículas com diâmetros entre 500-600 μm . Na Tabela 3.5 é apresentado um resumo com os resultados do ensaio.

Tabela 3.5 – Diâmetros Característicos dos PSAs estudados.

Amostra	Forma	Diâmetro Característico (μm)		
		D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
PSA A	Esférica	27,3	66,3	101,7
PSA B	Esférica	79,5	153,7	551,4
PSA C	Granular	67,4	224,5	564,7
PSA D	Granular	40,2	82,0	117,6

Com os resultados da Tabela 3.5, conclui-se que os polímeros podem ser classificados em duas categorias: os PSAs finos (A e D), com diâmetro médio de partículas entre 60- 90 μm , e os PSAs

grossos (B e C), com maiores diâmetros médios (150-230 μm). Cabe lembrar, que o tamanho da partícula influencia a capacidade de absorção dos polímeros. Segundo Jensen e Hansen (2002), existe um tamanho ideal das partículas de polímero inchado para a mitigação da retração, que é cerca de 100 μm .

Na Tabela 3.6 é apresentado um comparativo das técnicas utilizadas para determinar os valores de diâmetro médio de partículas para o polímero desenvolvido pela Universidade Tecnológica de Dinamarca (PSA A). Baseando-se nas diferentes pesquisas em que este PSA tem sido utilizado como agente mitigador da retração autógena.

Tabela 3.6 – Comparativo de técnicas para determinar a distribuição granulométrica do PSA.

	PSA A		
Autor	Assmann (2013)	Esteves (2011a)	Manzano (2016)
Técnica	Peneiramento por jato de ar	Microscopia ótica	Granulometria Laser
D ₅₀ (μm)	130,0	90,0	66,3

A diferença no resultados do diâmetro médio pode ser atribuída ao tipo de técnica utilizada, métodos de peneiramento são pouco recomendados para materiais com diâmetro menor que 150 μm . No método da microscopia, a precisão pode ser afetada pela representatividade da amostra avaliada. Na granulometria a laser além do dispersante, foi utilizado o ultrassom para garantir uma melhor dispersão das partículas, tornando a metodologia mais confiável. Finalmente, foram realizadas três determinações em cada amostra, com uma variação menor do que 1%, demonstrando uma adequada repetitividade.

3.3.3.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para determinar a morfologia das partículas dos PSAs, foram utilizadas as imagens geradas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), com a metodologia descrita no item 3.3.2.1 -. Cabe lembrar que pela análise da forma, pode ser definido o processo de polimerização do PSA. Na Figura 3.20 são apresentadas as imagens dos PSAs investigados.

A técnica de MEV permitiu identificar a morfologia das partículas dos polímeros estudados. O PSA A e o PSA B possuem partículas esféricas e portanto foram produzidos pela técnica de polimerização por suspensão inversa. A técnica de polimerização de gel ou por solução foi utilizada na produção do PSA C e do PSA D, pois suas partículas tem formato granular. Além disso, uma análise com as imagens geradas no MEV, para uma mesma amplitude (100x),

favoreceu a verificação dos resultados obtidos na granulometria a laser. Conclui-se que existem duas categorias segundo o tamanho das partículas: PSAs finos e PSAs grossos.

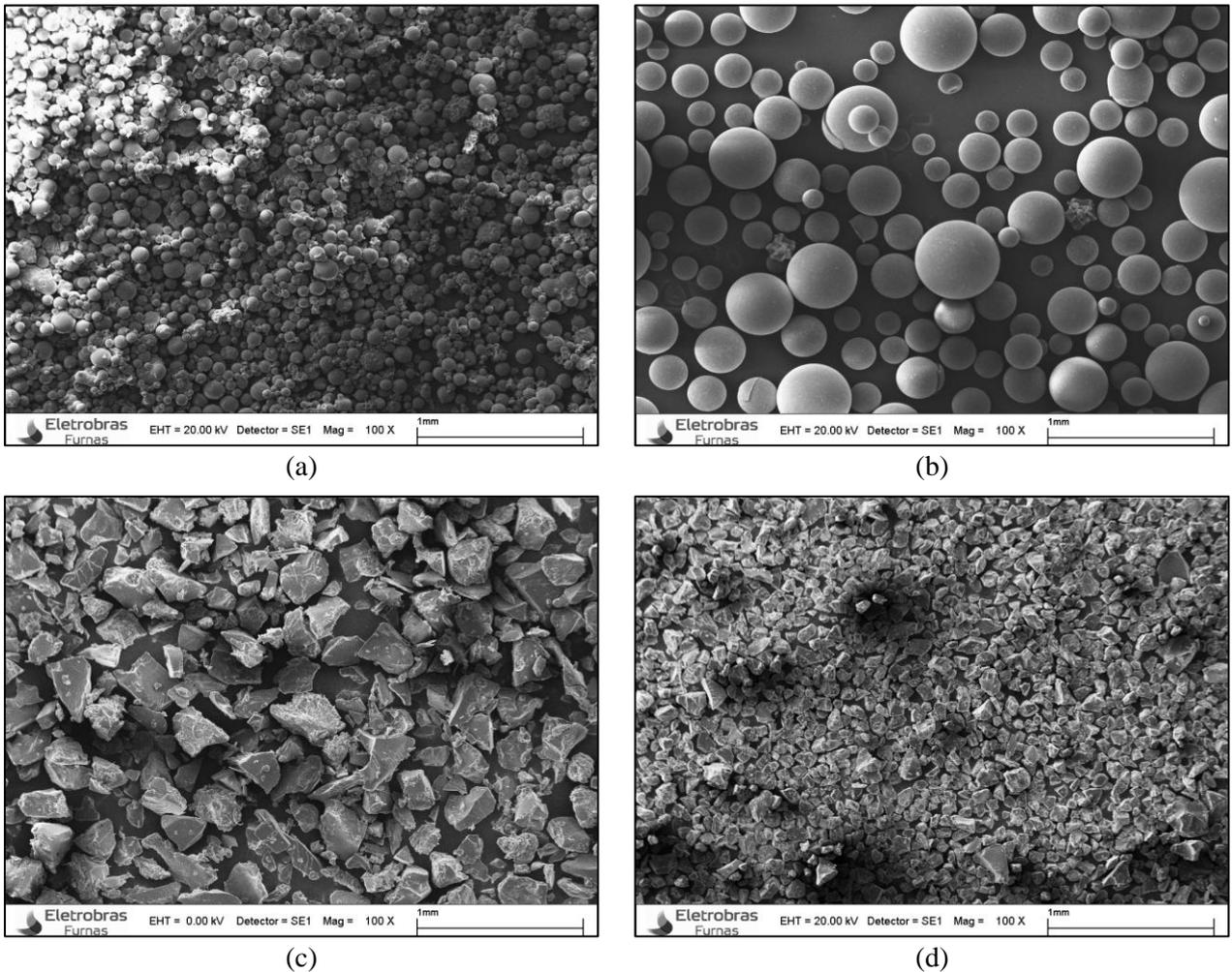


Figura 3.20 - Aspecto dos polímeros com amplitude de 100x: a) PSA A, b) PSA B c) PSA C e d) PSA D.

3.3.4 - Massa Específica

O equipamento utilizado para a determinação dessa propriedade no estado seco do PSA foi o analisador automático de densidade (picnômetro), de marca *Quantachrome Instruments* e modelo PENTAPYC 5200e (Figura 3.21), do Laboratório de Geotecnia da UnB. Foram analisadas 2 amostras e realizadas 5 determinações em cada uma delas.



Figura 3.21 - Analisador automático de densidade, modelo PENTAPYC 5200e.

Na Tabela 3.7 é apresentado o resumo dos resultados da massa específica para os PSAs estudados.

Tabela 3.7 – Massa específica dos polímeros estudados.

Amostra	Classificação	D ₅₀ (μm)	Massa Específica (g/ml)
PSA A	Suspensão polimerizada	66,3	1,456
PSA B	Suspensão polimerizada	153,7	1,560
PSA C	Gel polimerizado	224,5	1,486
PSA D	Gel polimerizado	82,0	1,451

Pode-se comparar os resultado com os valores utilizados por outros pesquisadores em seus respectivos estudos, Jensen (2001a) e Esteves (2014) assumiram 1,5 g/ml, já o valor adotado por Assmann (2013) foi 1,4 g/ml. Todos os valores encontrados nesta pesquisa ficaram dentro do intervalo de 1,4 –1,5 g/ml, portanto é possível concluir que a metodologia do picnômetro mostrou-se adequada para avaliar a massa específica dos PSAs no estado seco.

3.3.5 - Capacidade de Absorção no meio aquoso

O método de ensaio do cilindro graduado foi realizado com o intuito de determinar a capacidade de absorção do polímero em meio aquoso. A realização deste método seguiu a metodologia sugerida por Jensen (2011) apresentada no item 3.2.5.1 -, mas com a diferença do uso de água destilada em vez da solução porosa sintética. A capacidade de absorção foi determinada por meio de comparação de volumes do polímero seco e inchado, após a absorção, considerando que a massa unitária do polímero não se altera na transição entre os dois estados (Figura 3.22).

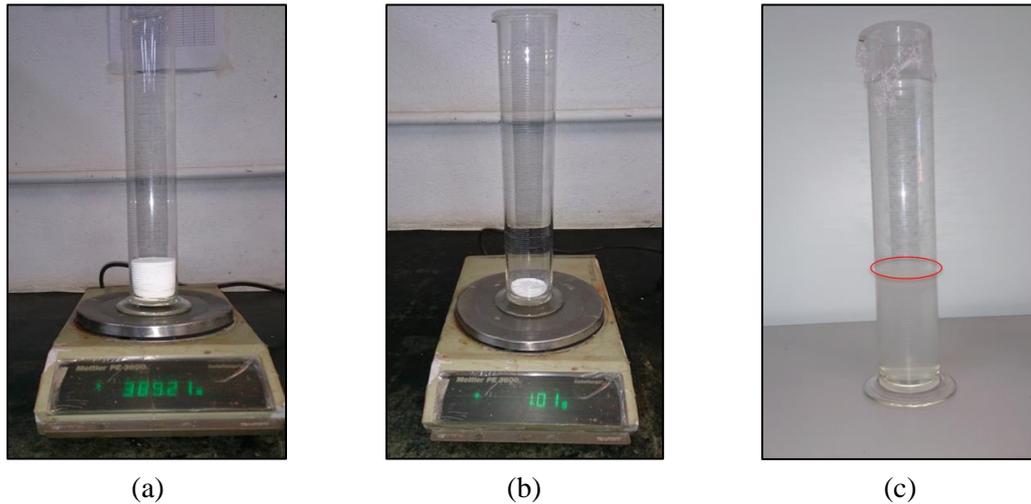


Figura 3.22 - Determinação da capacidade de absorção de água pelo método da proveta: a) volume das partículas de PSA secas soltas (V_1) b) massa de PSA seca (m_2) e c) proveta com PSA saturado para leitura final (V_2).

Na Figura 3.22 - a é mostrada a proveta com o volume solto das partículas de PSA, e na Figura 3.22 - b exibe-se a massa de polímero seco para calcular o seu volume unitário solto. Na Figura 3.22 - c é apresentada a leitura do volume máximo ocupado pelas partículas inchadas do PSA. Com os parâmetros de massas e volumes determinados e o valor das massas específicas do PSA e da água, aplicando formulação da equação 3.1, foi calculada a capacidade de absorção dos PSAs. Na Tabela 3.8 é apresentado um resumo dos resultados.

Tabela 3.8 – Absorção no meio aquoso dos polímeros estudados.

Amostra	Classificação	Absorção (g_{água}/g_{PSA})	D₅₀ (μm)
PSA A	Suspensão polimerizada	96	66,3
PSA B	Suspensão polimerizada	146	153,7
PSA C	Gel polimerizado	163	224,5
PSA D	Gel polimerizado	179	82,0

A capacidade de absorção por PSA depende principalmente das propriedades do polímero e das condições do ambiente de exposição. Neste caso, os parâmetros do ambiente de exposição foram constantes (líquido de exposição e temperatura). Como observado na Tabela 3.8 os polímeros produzidos por suspensão (forma esférica) apresentam absorção menor. Esse comportamento pode ser associado com a forma das partículas, pelo aumento da superfície específica dos PSAs de formato granular. Esse efeito parece ser mais significativo nos PSAs com partículas finas, já que mesmo com um diâmetro médio semelhante, o PSA D apresentou uma absorção 86% maior, se comparada com o valor do PSA A.

3.3.6 - Capacidade de Absorção no meio cimentício

Como foi dito anteriormente a determinação da absorção do PSA em meio cimentício é fundamental para cálculo correto da água de cura interna que será liberada para diminuir a retração autóloga. Nesta pesquisa foi utilizado o método de *slump-flow test* ou espalhamento de argamassa, proposto por Monnig (2005). Porém, foi modificada a metodologia do ensaio, já que utilizou-se a composição do microconcreto de referência com relação *a/c* de 0,30, proposta pelo comitê organizador TC 225-SAP (RILEM, 2012) para a realização dos ensaios interlaboratoriais.

As curvas de espalhamento foram determinadas a partir de 9 determinações realizadas durante um período de 56 minutos, contando desde a adição da água. Para cada PSA o ensaio foi realizado duas vezes, mostrando uma boa repetitividade. Na Figura 3.23 são mostrados os resultados das determinações de espalhamento dos microconcretos de referência (sem adição de polímero) que contém diferentes teores de água, em comparação com a mistura contendo cada tipo de PSA.

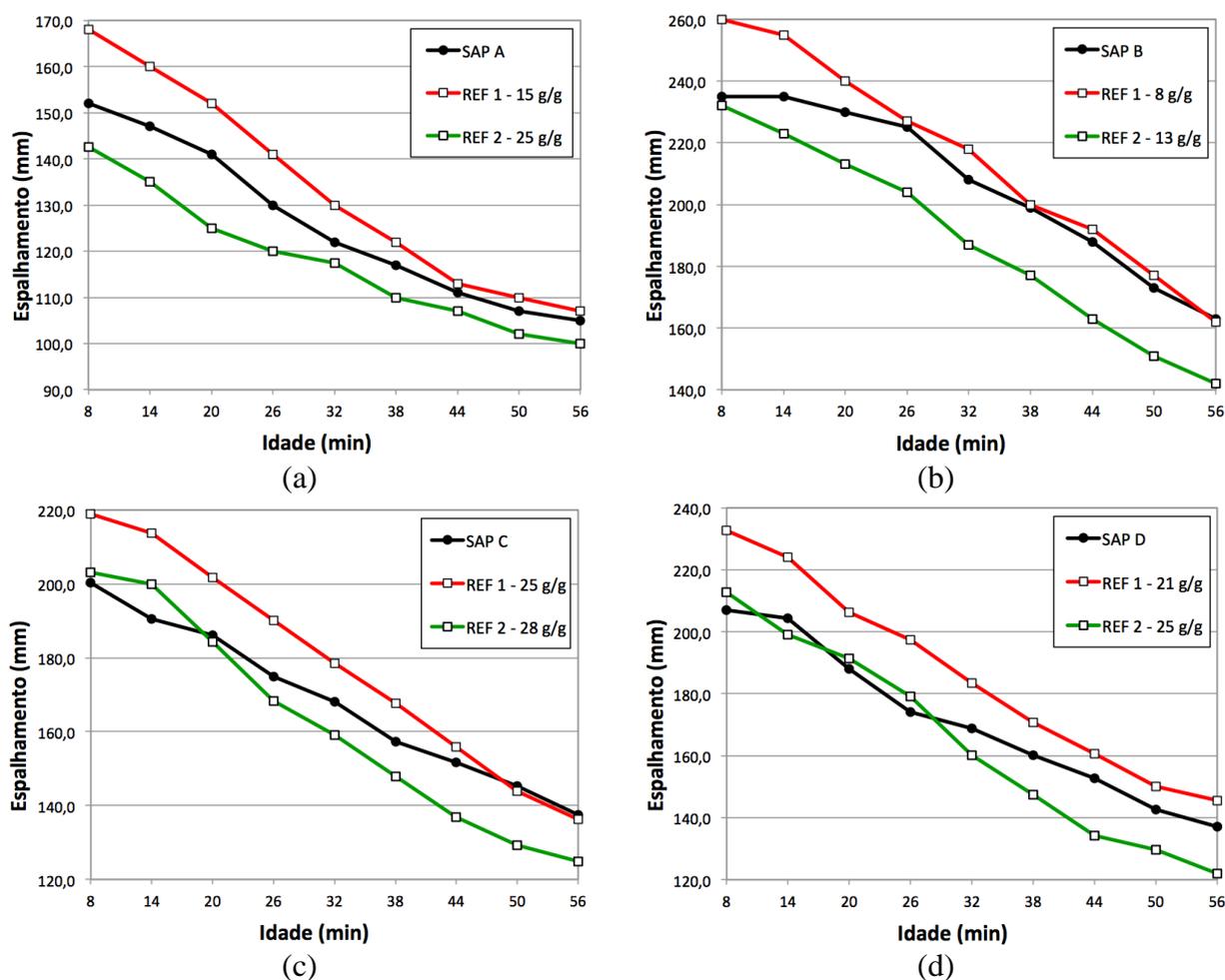


Figura 3.23 - Resultados do ensaio de espalhamento de argamassa obtidos para uma mistura contendo: a) PSA A, b) PSA B, c) PSA C e d) PSA D.

A comparação dos traços é feita na idade mais avançada, pois presume-se que nesse período, o PSA já alcançou o seu inchamento de equilíbrio. Um resumo dos resultados da capacidade de absorção no meio cimentício ($\text{g}_{\text{líquido}}/\text{g}_{\text{PSA}}$) de cada PSA, é apresentado na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Absorção no meio cimentício dos polímeros estudados.

Amostra	Classificação	A. Cimento ($\text{g}_{\text{líquido}}/\text{g}_{\text{PSA}}$)	A. Água ($\text{g}_{\text{água}}/\text{g}_{\text{PSA}}$)	Diminuição (%)	D₅₀ (μm)
PSA A	Suspensão polimerizada	15	96	84,4	66,3
PSA B	Suspensão polimerizada	8	146	95,6	153,7
PSA C	Gel polimerizado	25	163	84,7	224,5
PSA D	Gel polimerizado	21	179	88,3	82,0

Analisando a Tabela 3.9, conclui-se que os PSAs polimerizados por gel apresentaram maiores valores de absorção no meio cimentício, o mesmo comportamento foi encontrado para a absorção em meio aquoso, o que constata que o método de produção tem uma grande influência nessa propriedade.

A redução média da capacidade de absorção de água do PSA A, PSA C e PSA D, foi de 85,8%. Esse comportamento foi ocasionado pela composição da solução cimentícia de poros, já que possui maior concentração iônica que a água destilada, prejudicando o principal mecanismo de transporte de líquido para o PSA, a pressão osmótica (item 2.5.1 -). Essa diminuição foi mais acentuada no PSA B (95,6%). Schrofl *et al.* (2012) estudaram a absorção do PSA B numa solução sintética de poros de cimento e encontraram que o polímero alcança a absorção máxima ($30 \text{ g}_{\text{fluido}}/\text{g}_{\text{PSA}}$) após 10 minutos do contato com o fluido. Em seguida, o PSA sofre uma diminuição nos valores de absorção (dessorção) até atingir um valor de equilíbrio ($5 \text{ g}_{\text{fluido}}/\text{g}_{\text{PSA}}$), decorridos 180 minutos. Esse comportamento pode explicar a queda acentuada da absorção no meio cimentício do PSA B.

Na Tabela 3.10 é apresentado um resumo dos valores de absorção no meio aquoso, determinados por diferentes autores e metodologias para o PSA A, fornecido pela Universidade Tecnológica de Dinamarca, porém, de diferentes lotes de fabricação.

Tabela 3.10 – Comparativo de técnicas para determinar a absorção no meio cimentício do PSA A.

	PSA A				
Autor	Jensen e Hansen (2002)	Monnig (2005)	Assmann (2013)	Esteves (2014)	Manzano (2016)
Técnica	<i>Tea Bag</i> (fluido sintético)	Espalhamento de argamassa	Espalhamento de argamassa	Granulometria Laser	Espalhamento de argamassa
Absorção (g _{fluido} /g _{PSA})	12,5	10,0	11,0	13,8	15,0

Os resultados obtidos com a técnica de espalhamento de argamassas pelos distintos autores, para o mesmo tipo de PSA, mostram uma aproximação aceitável, dado que as condições de ensaio podem ter sido alteradas, especialmente pelas diferenças de composição dos materiais utilizados na confecção das argamassas. Além disso, os valores alcançados com as diferentes técnicas empregadas por outros autores, mostram concordância razoável com o resultado de absorção determinado pelo espalhamento de argamassa. Portanto, mostrou-se que essa metodologia pode ser utilizada para a determinação da absorção no meio cimentício de PSAs usados como agentes de cura interna na mitigação da retração autógena.

3.3.7 - Isotermas de adsorção e dessorção

Nesta tese as isotermas de adsorção e dessorção foram determinadas somente para o PSA A, porque esse polímero foi utilizado como agente mitigador da retração autógena no programa experimental desenvolvido em microconcretos de alta resistência (Capítulo 7). O método gravimétrico estático foi empregado para a determinação das isotermas, seguindo as recomendações da norma ASTM C1498:2004. A metodologia consiste na colocação de uma amostra de polímero seco (aproximadamente 50,0 mg) dentro de um recipiente plástico hermético com uma atmosfera em equilíbrio; que contém uma solução salina saturada no fundo, cujo objetivo é manter a umidade relativa constante. A determinação da quantidade de água adsorvida, para diferentes valores de umidade relativa, é realizada pelo método gravimétrico quando o ambiente atingir o equilíbrio higroscópico. Na Figura 3.24 são mostradas algumas etapas da execução do ensaio.

O ensaio foi realizado numa sala com temperatura ($21 \pm 2^\circ\text{C}$) e umidade relativa ($50\% \pm 2\%$) controlada. Para a realização da isoterma de dessorção foram coletadas amostras de PSA inchado, de aproximadamente 1.500 mg, do ensaio de absorção no meio aquoso dos cilindros graduados (item 3.3.5 -). Na Tabela 3.11 são apresentados os sais utilizados e seus correspondentes valores

de umidade relativa (UR). Devido ao tempo necessário para atingir a estabilização da UR nos recipientes, a técnica não permite a avaliação da taxa de adsorção e dessorção do polímero.

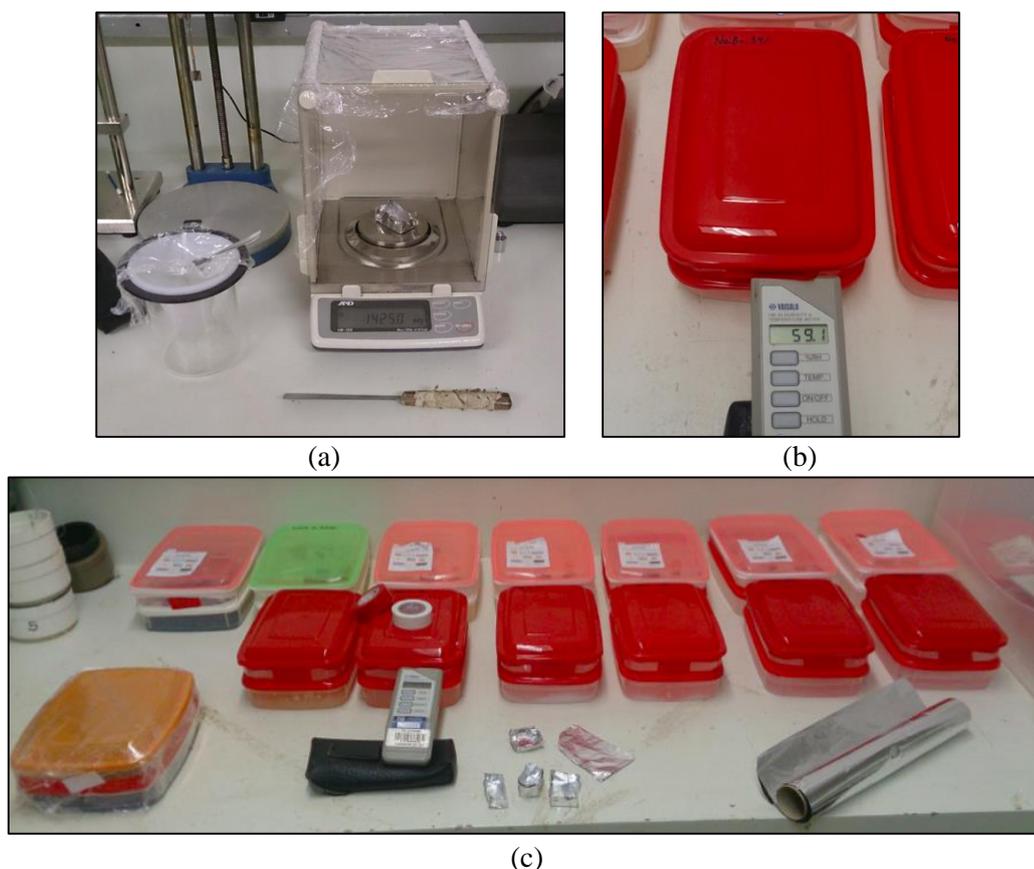


Figura 3.24 – Ensaio de Isotermas: a) coleta e pesagem de amostra, b) umidade relativa do recipiente e c) esquema geral do ensaio.

Tabela 3.11 - Umidade relativa de equilíbrio (%) das soluções saturadas de sais para uma temperatura de 21°C.

Sal	Sílica Gel	CH ₃ CO ₂ K	MgCl ₂	NaBr	NaCl	KCl	BaCl ₂	K ₂ SO ₄	Água
UR (%)	12,6	31,60	45,00	60,30	74,70	82,80	89,60	93,50	95,00

Após a realização do ensaio determinou-se que tanto as curvas de adsorção de vapor de água como as de dessorção, não apresentavam área de histerese, ou seja, eram idênticas. Na Figura 3.25 é apresentada a curva higroscópica de sorção de vapor de água do PSA A.

Para a análise do efeito do PSA em materiais cimentícios é fundamental conhecer a cinética de liberação de água, que está ligada com o comportamento da isoterma de dessorção do polímero. Uma vez que o valor da capacidade de absorção do PSA A no meio aquoso pode-se associar com a umidade relativa de 100%, conclui-se que 99% da massa absorvida de água foi liberada com 90% de UR. Isso mostra a sensibilidade do polímero às mudanças de gradiente de umidade no interior da matriz cimentícia.

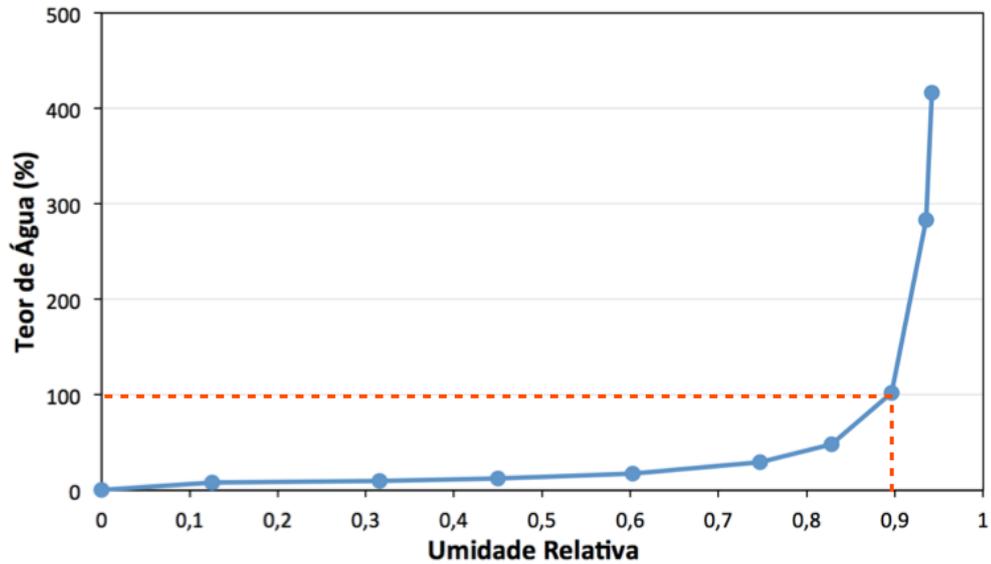


Figura 3.25 – Curva higroscópica de sorção de vapor de água do PSA A.

3.3.8 - Considerações Finais

Um dos principais parâmetros dos PSAs que pode afetar as propriedades dos materiais cimentícios é o diâmetro das partículas inchadas. Reinhardt *et al.* (2008) propõem uma formulação (Equação 3.3) para determinar esse valor em função das propriedades de cada polímero.

$$D_{\text{Inch}} = D_{\text{Seco}} \sqrt[3]{\frac{\rho_S}{\rho_I} (1 + \chi)} \quad (3.3)$$

onde D_{Inch} é o diâmetro inchado do polímero, D_{Seco} é o diâmetro seco do PSA, ρ_S é a massa específica do polímero seco, ρ_I é a massa específica do PSA inchado e χ é a capacidade de absorção de água.

Na Tabela 3.12 é apresentado um resumo dos resultados dos ensaios de caracterização dos PSAs.

Tabela 3.12 – Resumo dos resultados de caracterização dos PSAs.

Amostra	Comp. Química	Forma	Método Polim.	D ₅₀ (µm)	D ₅₀ Inch. (µm)	Massa Esp. (g/ml)	Absorção (g/g _{PSA})	
							Água	Cim.
PSA A	C, O, Na, S	Esférica	Suspensão	66,3	189,6	1,456	96	15
PSA B	C, O, Na	Esférica	Suspensão	153,7	365,8	1,560	146	8
PSA C	C, O, K	Granular	Gel	224,5	755,8	1,486	163	25
PSA D	C, O, Na, S	Granular	Gel	82,0	258,9	1,451	179	21

Os quatro polímeros estudados possuem composições químicas diferentes, eles podem ser classificados segundo o seu método de polimerização (suspensão ou gel) ou pela sua distribuição granulométrica (finos ou grossos). A sua capacidade de absorção no meio aquoso variou em função do tamanho das partículas e do processo de polimerização, associado ao formato das partículas. Houve uma grande diminuição da absorção quando o meio foi cimentício, causada pelo aumento da concentração iônica do líquido de exposição. A determinação dessas propriedades é fundamental na aplicação destes polímeros em materiais cimentícios, tanto para cura interna, resistência gelo-degelo ou modificação da viscosidade.

3.4 - CONCLUSÕES

Este estudo, realizado em quatro PSAs utilizados em materiais cimentícios, permitiu a caracterização de suas principais propriedades, tais como: a composição química, a forma e a distribuição granulométrica das partículas, a massa específica e a capacidade de absorção no meio aquoso e no meio cimentício. Foram validadas várias técnicas aplicadas comumente nos materiais de construção e outras desenvolvidas por diversos autores, como descrito a seguir:

- a microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu fazer uma análise qualitativa dos elementos químicos que compõem os PSAs. Além disso, possibilitou a determinação do formato das partículas, assim como uma verificação da sua granulometria. A técnica mostrou-se útil e pode ser usada amplamente nesse tipo de polímeros;
- apesar da análise termogravimétrica (TG e DTG) é uma metodologia amplamente empregada em polímeros, para as condições de aplicações em materiais cimentícios não proporciona informações relevantes da composição química dos PSAs;
- o uso do granulômetro a laser representa uma ferramenta confiável e precisa para a análise granulométrica dos PSAs, com desvios menores que 1%. O álcool absoluto mostrou-se eficaz como dispersante, pois possibilitou a determinação das dimensões do polímero seco, sem riscos de que este apresentasse absorção e conseqüente erros nas medidas realizadas. Devido à precisão apresentada pelo método a metodologia proposta por Esteves (2014) tem potencial para ser normalizada, com o intuito de determinar a absorção do PSA no meio cimentício, por meio da utilização de soluções sintéticas de poros;
- o analisador automático de densidade (picnômetro) mostrou-se como uma metodologia simples e confiável, podendo ser facilmente utilizada na caracterização de PSAs para uso em materiais cimentícios. A importância da determinação da massa específica reside na

formulação para a determinação da capacidade de absorção dos polímeros. A massa específica possibilita a medição da absorção tanto por volume, quanto por massa;

- o procedimento dos cilindros graduados, proposto por Jensen (2011), é uma metodologia acessível para a caracterização da capacidade de absorção de PSAs em água. Além disso, pode ser empregada para determinar a absorção dos polímeros no meio cimentício, quando utilizado fluido sintético de poros;
- o método eficiente utilizado para a determinação da absorção em meio cimentício foi o espalhamento de argamassas, ou *slump-flow test*, proposto por Monnig (2005). Esse procedimento foi validado para a utilização em materiais cimentícios, pois simula as condições de mistura e o tempo necessário para a absorção do polímero, além de que gerou resultados similares aos obtidos por outros pesquisadores com diferentes técnicas. A absorção no meio cimentício é um parâmetro fundamental para calcular o teor de PSA, associado à quantidade de água de cura interna necessária para mitigar a retração autógena em concretos de alto desempenho.

Para o estudo da cinética de liberação de água dos polímeros dentro do material cimentício, é fundamental conhecer as curvas de dessorção. Sugere-se, para estudos futuros, realizar esse ensaio com os outros PSAs empregados nesta pesquisa, porém, utilizando uma solução sintética de poros que simule a concentração iônica e as condições reais do material cimentício.

PARTE II: PASTAS DE CIMENTO

4 - ESTUDO REOLÓGICO E CALORIMÉTRICO DE PASTAS DE CIMENTO MODIFICADAS COM DIFERENTES POLÍMEROS SUPERABSORVENTES (PSAs)

4.1 - INTRODUÇÃO

A utilização de PSAs no CAR, pode gerar benefícios como: a mitigação da retração autógena, o incremento na resistência ao gelo-degelo, a autocicatrização e a modificação da viscosidade. Quando o polímero é usado como agente de cura interna para a mitigação da retração autógena, é necessário determinar o efeito da adição do PSA no comportamento reológico no estado fresco do material cimentício ao longo do tempo. Esse efeito pode estar profundamente ligado às características do polímero como: a capacidade de absorção e dessorção, a distribuição granulométrica e o formato das partículas. Além disso, o uso de PSAs pode proporcionar benefícios na tecnologia do concreto, por exemplo, no transporte, na bombeabilidade, no lançamento e na trabalhabilidade.

Poucos estudos tem sido publicados na literatura sobre o efeito da adição de PSAs nas propriedades reológicas dos materiais cimentícios, entre os quais podem-se citar: Paiva *et al.*, 2009; Toledo Filho *et al.*, 2012; Secrieru, 2012; Mechtcherine *et al.*, 2015, Senff *et al.*, 2015 e Secrieru *et al.*, 2016. Portanto, é necessária a realização de mais pesquisas sobre o tema, o que motivou o desenvolvimento deste trabalho, que tem como objetivo investigar a influência da adição de diferentes tipos de PSAs nas propriedades reológicas de pastas de cimento de alta resistência ao longo do tempo, por meio da reometria rotacional de placas paralelas.

4.2 - REVISÃO DA LITERATURA

4.2.1 - Considerações sobre Reologia

A Reologia é a ciência que estuda o fluxo da matéria e a deformação de materiais, e que está relacionada com a interação entre as tensões de cisalhamento, as deformações e o tempo (TATTERSALL e BANFILL, 1983). Newton desenvolveu um modelo para descrever o escoamento de fluidos e assim definir o conceito de viscosidade, como mostrado na Figura 4.1.

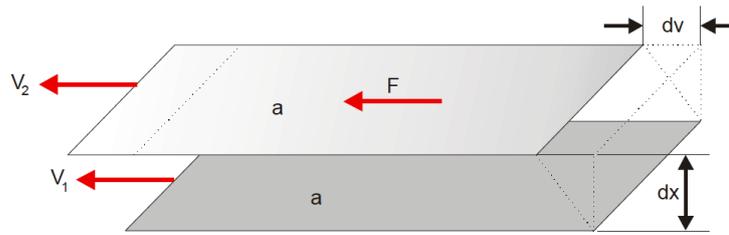


Figura 4.1 – Representação do modelo de Newton para a definição da viscosidade (PILEGGI, 2001).

Considerando que entre duas placas paralelas “a”, em movimento com velocidades diferentes (V_1 e V_2) e separadas por uma distância “dx” infinitesimal, existe um fluido; a viscosidade (η) pode-se definir como a relação diretamente proporcional entre a taxa ($\dot{\gamma}$) com a tensão de cisalhamento (τ) aplicada, como descrito na Equação 4.1.

$$\tau = \frac{F}{a} = \eta \frac{dv}{dx} = \eta \dot{\gamma} \quad (4.1)$$

O líquido que obedece a esta equação é chamado newtoniano, onde a viscosidade é uma característica intrínseca do material. Porém, nem todos os fluidos exibem esse comportamento, ou seja, existem os fluidos não-newtonianos que não apresentam uma relação linear entre a tensão e a taxa de cisalhamento. Na Figura 4.2 é apresentado um diagrama esquemático com a classificação dos fluidos.



Figura 4.2 – Classificação dos fluidos.

Os fluidos não-newtoniano podem ser classificados em função da dependência do comportamento reológico no tempo, como descrito a seguir.

a) Independentes do Tempo

É importante mencionar que os fluidos newtonianos também podem se inserir neste grupo, porque dependem somente da taxa de cisalhamento. Os fluidos independentes do tempo podem se dividir em:

- a. Pseudoplástico: quando a viscosidade aparente do fluido diminui com o aumento da taxa e/ou da tensão de cisalhamento (Modelo de potência);
- b. Dilatante: caracterizam-se pelo aumento da viscosidade aparente do fluido à medida que se eleva a taxa e/ou a tensão de cisalhamento (Modelo de potência).

Segundo Betioli (2007), certos fluidos e suspensões requerem uma tensão mínima de cisalhamento para iniciar seu escoamento. Quando solicitados abaixo desta tensão, tais fluidos se comportam como sólidos elásticos rígidos. Esta tensão mínima de cisalhamento é denominada tensão de escoamento (τ_0). Após essa colocação, os comportamentos básicos podem gerar outros 3 tipos:

- c. Newtoniano com tensão de escoamento (Modelo de Bingham);
- d. Pseudoplástico com tensão de escoamento (Modelo de Herschel-Bulkley);
- e. Dilatante com tensão de escoamento (Modelo de Herschel-Bulkley).

As propriedades do fluxo de cada tipo de fluido, com seu comportamento reológico, são representadas na Figura 4.3 por curvas de tensão de cisalhamento (τ) e viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).

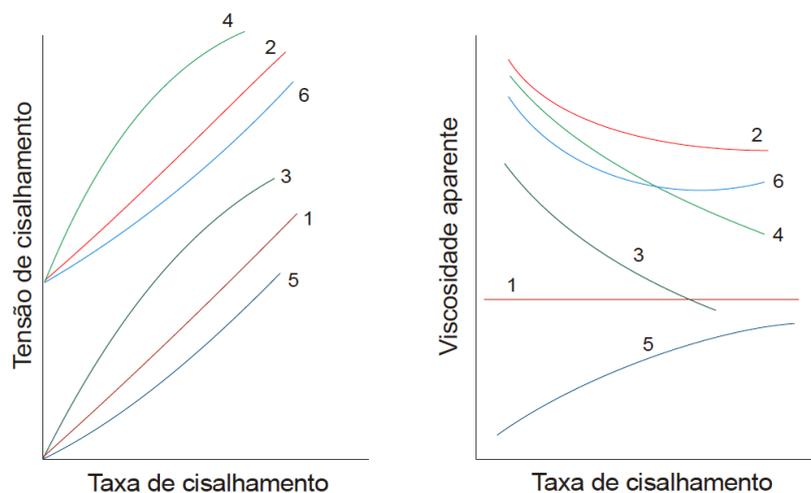


Figura 4.3 - Comportamento reológico dos fluidos: (1) newtoniano; (2) de Bingham; (3) pseudoplástico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante e (6) dilatante com tensão de escoamento (PILEGGI, 2001).

Cada tipo de fluido pode ser representado por um modelo matemático de comportamento, que envolve os parâmetros de tensão e taxa de cisalhamento. Na Tabela 4.1 são mostrados os modelos mais utilizados para a caracterização dos fluidos.

Tabela 4.1 – Modelos matemáticos propostos para representar o comportamento reológico dos fluidos.

Modelo	Equação	Observações
Newtoniano	$\tau = \eta \dot{\gamma}$	τ : Tensão de cisalhamento $\dot{\gamma}$: Taxa de cisalhamento
Bingham	$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}$	η : Viscosidade K : Índice de consistência
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n$	n : Índice de comportamento $n < 1$, o fluido é pseudoplástico
Potência	$\tau = K \eta \dot{\gamma}^n$	$n > 1$ o fluido é dilatante $n = 1$ o fluido é Newtoniano

b) Dependentes do tempo

Os fluidos que dependem do tempo de aplicação da taxa de cisalhamento podem ser classificados em dois grupos de comportamento.

1. Tixotropia: acontece quando uma taxa de cisalhamento é aplicada e mantida constante, então a viscosidade aparente diminui em função do tempo. A tixotropia é um fenômeno reversível, pois o fluido recupera o seu estado inicial e o conserva por um longo tempo após a interrupção do fluxo. Com o intuito de avaliar o comportamento dos fluidos dependentes do tempo, são determinados ciclos de cisalhamento (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento), ou seja, aceleração e desaceleração da taxa de cisalhamento, conforme mostra a Figura 4.4 - a. Nos materiais tixotrópicos a curva de aceleração apresenta valores de tensão de cisalhamento superiores aos valores da curva de desaceleração, e a área entre as curvas corresponde ao grau de tixotropia do material, denominada de área de histerese (MIRANDA, 2008);
2. Reopexia: comportamento inverso à tixotropia, onde ocorre o aumento da viscosidade aparente em função do tempo em fluidos submetidos a uma taxa (ou tensão) de cisalhamento constante. Na Figura 4.4 - b, observa-se que a curva de aceleração exibe valores inferiores de tensão de cisalhamento comparados com a curva de desaceleração.

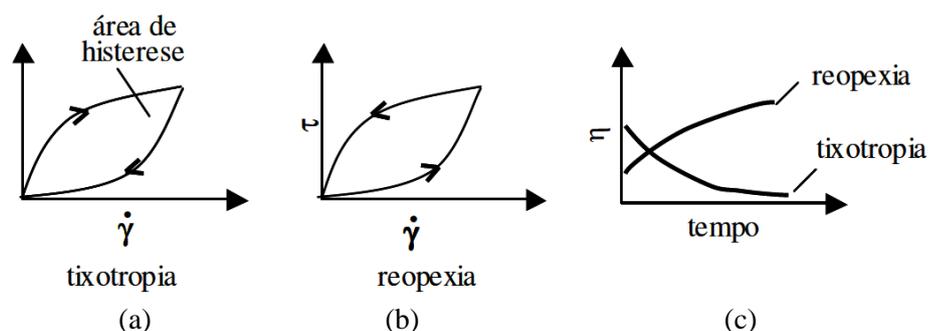


Figura 4.4 – Gráficos esquemáticos de: a) tixotropia em função da taxa de cisalhamento, b) reopexia em função da taxa de cisalhamento e c) tixotropia e reopexia no tempo em função da taxa de cisalhamento constante (BETIOLI, 2007).

Finalmente, também podem citar-se os fluidos viscoelásticos, que se caracterizam por apresentar comportamento, tanto viscoso, como elástico. Caso típico dos materiais cimentícios (materiais reativos), que após o contato com a água, comportam-se como fluidos e que por diversos fatores, posteriormente, endurecem e convertem-se em sólidos. Segundo Betioli (2007), existem ensaios oscilatórios (dinâmicos), tipo *creep-recovery* e de relaxação, que permitem avaliar a natureza viscoelástica desses materiais. No ensaio oscilatório, caso o mesmo não exceda a tensão de escoamento ou a deformação crítica, o material se comporta como um sólido, acima desta deformação/tensão, o material escoar e passa a se comportar como líquido (SCHULTZ e STRUBLE, 1993).

4.2.2 - Conceitos sobre a suspensão de cimento

A classificação e a representação matemática dos fluidos, antes discutida, também pode ser aplicada a suspensões, como as pastas de cimento, definidas como uma mistura uniforme de partículas num meio líquido, sem que haja dissolução significativa das partículas de cimento no tempo. Segundo Miranda (2008), num líquido a presença de partículas faz com que se crie uma maior dificuldade para o fluxo. Considerando-se que a viscosidade é uma medida de resistência que o fluido oferece ao escoamento, a presença de partículas sólidas aumenta a viscosidade.

Os materiais cimentícios podem sofrer alterações na consistência em função do tempo, causadas pelas reações químicas de hidratação do cimento (TAYLOR, 1997) e pelos fenômenos físicos, como por exemplo, a aglomeração das partículas no meio aquoso (BETIOLI *et al.*, 2009a). Vários pesquisadores consideram que os materiais à base de cimento apresentam comportamento viscoelástico desde as primeiras horas de hidratação até o início de pega (SCHULTZ, 1991 e SAAK *et al.*, 2001).

Segundo Betioli (2007), é importante lembrar para o efeito reversível na tixotropia, que o fator tempo para ruptura e para reconstituição da estrutura varia de sistema para sistema e, no caso de materiais cimentícios, como a estrutura modifica-se continuamente com o tempo, este comportamento nunca é reversível, e por isso para esses materiais este conceito não é válido.

De acordo com Pandolfelli *et al.* (2000), quando uma suspensão tem grande concentração de sólidos (fluido não-newtoniano), como as pastas de cimento objeto deste trabalho, os principais fatores que afetam a viscosidade da suspensão são: a concentração volumétrica de sólidos, as características do meio líquido (viscosidade, densidade, entre outros), a temperatura, as características físicas das partículas (distribuição granulométrica, densidade, formato, área superficial específica, rugosidade, entre outros) e o tipo de interação entre partículas.

Quando for utilizado dispersante (aditivo superplastificante) outros fatores também influenciam na reologia: a concentração do dispersante no meio líquido, a composição química do dispersante, o peso molecular e a conformação espacial da molécula de dispersante e a espessura da camada de dispersante adsorvida em torno das partículas.

4.2.3 - Trabalhabilidade e Reologia do Concreto Fresco

De acordo com Ferraris (1999), no campo da construção, termos como trabalhabilidade, fluidez e de coesão são usados, às vezes alternadamente, para descrever o comportamento do concreto sob fluxo. As definições destes termos são muito subjetivas. Diversos autores definem a trabalhabilidade envolvendo conceitos como consistência e plasticidade, outros associam o termo com efeitos (segregação e exsudação) ou com propriedades, como a estabilidade, a compatibilidade e a mobilidade.

Neste trabalho será adotada a definição proposta por Tattersall (1976), que define a trabalhabilidade como a capacidade do concreto de fluir numa fôrma e preenchê-la completamente, mesmo na presença de armadura densa, com a habilidade de ser adensado até o volume mínimo, e com desempenho satisfatório nas operações de mistura, transporte, lançamento, adensamento e acabamento. Sendo a trabalhabilidade uma propriedade física, a sua terminologia pode ser definida em três classes, como apresentado na Tabela 4.2.

Os ensaios monoponto determinam apenas um único parâmetro de um conjunto de variáveis, portanto não são suficientes para determinar a trabalhabilidade no concreto (fluido não-newtoniano). Nessas metodologias os resultados dependem do equipamento e podem considerar

dois concretos idênticos, mesmo quando eles se comportam de forma diferente em outras condições (TATTERSALL e BANFILL, 1983).

Tabela 4.2 - Terminologia sobre trabalhabilidade do concreto (modificado TATTERSALL e BANFILL, 1983).

Classe	Termo	Aplicação	Tipo de Ensaio
Classe I – Qualitativa	Trabalhabilidade Fluidez Compactabilidade Estabilidade Acababilidade Bombeabilidade	Para serem usados apenas de forma geral e descritiva, sem qualquer tentativa de quantificar. Podem ser utilizados em situações muito particulares.	Inspeção visual, ocultação.
Classe II – Quantitativa empírica	Abatimento Fator de compactação Tempo V-B Número de fluxo entre outros	Usados como uma indicação quantitativa simples de comportamento, sob determinadas circunstâncias. Representam os resultados de ensaios empíricos constante em norma.	Ensaio monoponto: • Abatimento do tronco de cone • Fator de compactação • Ensaio consistômetro Ve-Be • Ensaio de espalhamento na mesa
Classe III – Quantitativa fundamental	Viscosidade Mobilidade Tensão de escoamento Consistência entre outros	Utilizados somente de acordo com definições padrão, cujos termos físicos estão rigorosamente definidos. Não devem descrever resultado de um ensaio empírico.	Ensaio multipontos: • Reômetros • Viscosímetros

A trabalhabilidade na classe III é rigorosamente definida pela consideração de um modelo matemático, em termos de constantes físicas, provenientes de quantidades fundamentais. Dois pontos podem ser suficientes para fins práticos para determiná-la. As constantes fundamentais que podem definir a reologia do concreto são a tensão de escoamento e a viscosidade plástica. A obtenção destas propriedades reológicas é feita em viscosímetros e reômetros. Portanto, os ensaios multipontos, para fins práticos da determinação de dois parâmetros, são suficientes para definir a trabalhabilidade de um concreto.

Para Castro (2007), com os reômetros, a avaliação da trabalhabilidade em função do tempo foi muito simplificada. Apenas uma pequena amostra precisa ser preparada, a qual é colocada no equipamento para sucessivos ensaios sob cisalhamento. O reômetro permite ao usuário não apenas detectar perdas de trabalhabilidade, mas também conhecer a origem do fenômeno.

No caso das pastas de cimento (a dimensão máxima de uma partícula é pequena), a curva de cisalhamento completa pode ser obtida em um reômetro com um espaçamento de poucos milímetros entre as superfícies cisalhantes e os parâmetros reológicos (tensão de escoamento e viscosidade plástica) podem ser determinados por meio de análises convencionais considerando o escoamento laminar (DOMONE *et al.*, 1999).

De acordo com Castro (2007), nas argamassas, compostas por partículas de diâmetro máximo igual a 2 mm, têm sido satisfatoriamente ensaiadas com reômetros de cilindros coaxiais com um espaçamento de 20 mm. Para os concretos a dificuldade em desenvolver ensaios capazes de medir diretamente os valores corretos destes parâmetros está relacionada à dimensão máxima característica do agregado graúdo, a tendência à segregação e aos efeitos do tempo (FERRARIS, 1999). Porém, a utilização do reômetro para concreto destaca-se como uma solução de grande sucesso, embora os valores medidos por estes equipamentos não permitem necessariamente um cálculo direto da viscosidade e da tensão de escoamento.

Segundo Pileggi (2001), existem inúmeros equipamentos disponíveis comercialmente, os quais se baseiam em dois princípios básicos de funcionamento: a) o reômetro em que o torque (proporcional à tensão) aplicado ao fluido é controlado, sendo avaliado o cisalhamento resultante; b) o reômetro em que o cisalhamento aplicado ao material é controlado, sendo registrada a força necessária para tal. Na Figura 4.5 são apresentados reômetros utilizados na caracterização reológica de concretos.

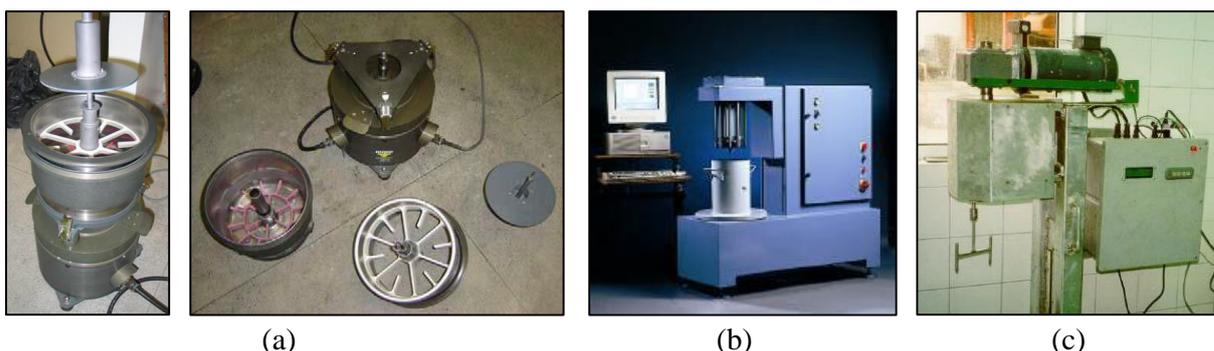


Figura 4.5 – Reômetros para concretos: a) BTRHEOM – placas paralelas (SILVA, 2007), b) BML - cilindros coaxiais (BANFILL *et al.*, 2001) e c) IBB – palhetas.

Brower e Ferraris (2003) estudaram os resultados de cinco reômetros comerciais para concreto. Cada aparelho emprega uma geometria de rotação diferente: dois usaram cilindros coaxiais (BML e CEMAGREF-IMG); um, placas paralelas (BTRHEOM); e os dois últimos empregaram palhetas ou hélices (*Two-Point* e IBB). Do modo ideal, esperava-se que todos os reômetros forneceria os mesmos valores absolutos de tensão e a viscosidade para cada mistura concreto. No entanto, os resultados mostraram que cada reômetro não produziu valores idênticos entre si. Apesar disso, os autores concluíram que os valores obtidos, em todos os reômetros, exibiram o mesmo padrão geral de resposta para a viscosidade e a tensão de escoamento entre as misturas.

Vários autores afirmaram que o melhor modelo para descrever o comportamento reológico dos concretos no estado fresco é o de Bingham (TATTERSALL, 1991; FERRARIS, 1999;

WALLEVIK, 2006). No entanto, para o concreto auto-adensável (CAA), caracterizado por uma baixa tensão de escoamento, o modelo que vem sendo usado com maior frequência e considerado o mais suscetível para descrevê-lo quanto ao seu comportamento reológico é o modelo de Herschel-Bulkley (JIN, 2002; WALLEVIK e WALLEVIK, 2011). Uma das razões para usar esse modelo, deve-se ao fato dos valores da tensão de escoamento dificilmente serem negativos, ao contrário, de quando se aplica o modelo de Bingham (WALLEVIK e WALLEVIK, 2011).

Wallevik, em 1983, desenvolveu um estudo sistemático e abrangente de concretos utilizando o reômetro MK II. O autor investigou o efeito da adição de água (água), ar incorporado (ar), aditivo superplastificante (SP) e sílica ativa (SF) numa mistura de concreto. Uma representação geral dos resultados da sua investigação é mostrada na Figura 4.6, os dois gráficos da esquerda e os dois da direita são curvas de fluxo. Os resultados destas quatro curvas de fluxo são combinados em uma única reografia principal mostrada ao centro.

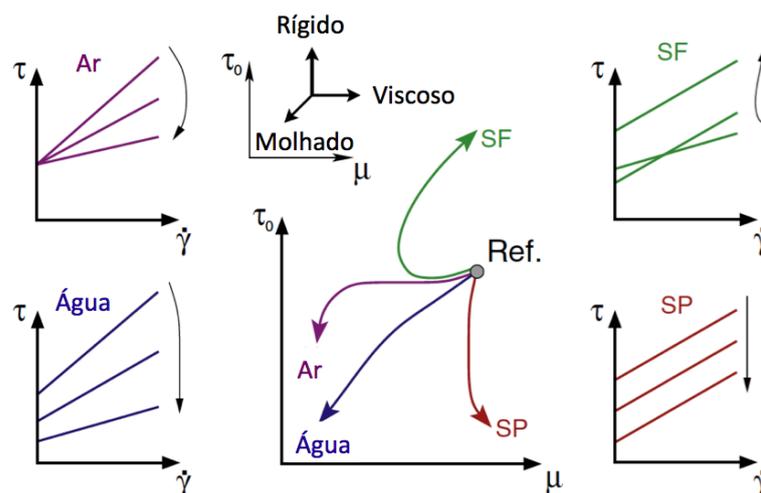


Figura 4.6 – Reografia dos efeitos de diferentes constituintes que compõem uma mistura cimentícia de referência, onde τ : tensão de cisalhamento, $\dot{\gamma}$: taxa de cisalhamento e μ : viscosidade plástica (WALLEVIK e WALLEVIK, 2011).

Observa-se, na Figura 4.6, que quando aumentam os teores de ar e superplastificante há uma tendência de redução da tensão de escoamento da mistura, efeito contrário, do aumento do teor de substituição do cimento por sílica ativa. Quanto à viscosidade plástica, nota-se, evidentemente, que o aumento dos teores de ar incorporado e água propicia redução, enquanto que o aumento de superplastificante não altera este parâmetro.

4.2.4 - Comparação de pastas de cimento, argamassas e concretos

Segundo Ferraris (1999), a reologia está preocupada com a previsão do fluxo do concreto a partir das propriedades de seus componentes (pasta de cimento e argamassa) ou a partir da configuração

da mistura (relação a/c, teor agregado, tipo de cimento e dosagem). Nenhuma tentativa de desenvolver um modelo de previsão ainda obteve sucesso. Principalmente, pelo fato de que a gama de tamanho das partículas é muito ampla (micrómetros para dezenas de milímetros). Além disso, os fatores que influenciam as propriedades de fluxo do concreto são maiores do que os que influenciam a reologia das partes (pasta de cimento e agregados).

Portanto, não existe uma relação linear entre os parâmetros reológicos da pasta de cimento e os de concreto. A principal razão é a distância entre os agregados, que varia de acordo com o volume de pasta de cimento no concreto. De acordo com Ferraris e Gaidis (1992), a pasta de cimento tem um comportamento reológico diferente, dependendo da diferença de altura entre as placas de um reômetro, esse parâmetro simula a distância entre os agregados.

Para Banfill (2003) há uma tendência de comportamento das propriedades reológicas de materiais à base de cimento (pasta, argamassa e concreto), que pode ser explicada quantitativamente pela presença dos agregados. As propriedades de fluxo de suspensões são governadas pelas interfaces entre sólidos e água, e em termos de área de superfície de contato, a contribuição dominante é devido à interface cimento-água. Esta é progressivamente diluída com a presença dos agregados. Na Tabela 4.3 são apresentados valores característicos das propriedades reológicas de materiais a base de cimento.

Tabela 4.3 – Comparativo de parâmetros reológicos de materiais cimentícios (BANFILL, 2003)

Material	Pasta de Cimento	Argamassa	Concreto Fluido	Concreto Auto-adensável	Concreto Convencional
Tensão Escoamento (Pa)	10-100	80-400	400	50-200	500-2000
Viscosidade Plástica (Pa.s)	0,01-1	1-3	20	20-100	50-100
Ruptura Estrutural	Significativa	Leve	Nenhuma	Nenhuma	Nenhuma

Como observado na Tabela 4.3, o valor da tensão de escoamento e da viscosidade aumentam, quando é incrementado o tamanho máximo de partículas. Isso acontece porque no concreto, pelo menos, 50% do volume é formado de agregados, que são capazes de resistir às tensões aplicadas sem deformação (TATTERSALL e BANFILL, 1983). O aumento da viscosidade plástica é, em parte, devido ao aumento do contato interpartículas e da superfície de intertravamento. Além disso, também pela incapacidade do agregado de ser cisalhado.

Na Figura 4.7 é apresentada uma reografia comparativa do efeito da adição de aditivo superplastificante no comportamento reológico de: água, pasta de cimento, argamassa e concreto.

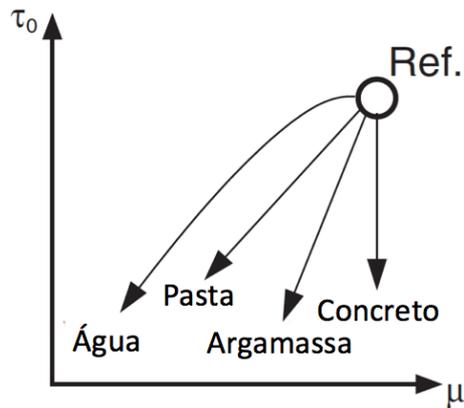


Figura 4.7 – Reografia da diferença de comportamento entre pasta de cimento, argamassa e concreto com o aumento da adição de aditivo superplastificante, onde τ_0 : tensão de escoamento e μ : viscosidade plástica (WALLEVIK e WALLEVIK, 2011).

Na Figura 4.7 verifica-se que quando o aditivo superplastificante (SP) é adicionado ao concreto (mistura de referência), a viscosidade plástica (μ) permanece relativamente inalterada, enquanto que para a pasta de cimento, o SP poderia reduzir a viscosidade plástica de uma maneira semelhante como quando a água é adicionada (WALLEVIK e WALLEVIK, 2011).

Os resultados mostrados na Figura 4.6 e Figura 4.7 geralmente podem ser válidos tanto para concretos, como para argamassas. Para pastas de cimento a situação não é simples, devido ao fato de que o comportamento dependente do tempo da pasta parece ser principalmente regulado pela combinação de coagulação, dispersão e re-coagulação das partículas de cimento (resultando em um comportamento tixotrópico), em combinação com ruptura de ligações quimicamente formadas entre as partículas (resultando em um comportamento de ruptura estrutural) (WALLEVIK, 2009). A tixotropia e ruptura estrutural são mais pronunciados nas pastas, em relação ao concreto e à argamassa.

4.2.5 - Técnicas de caracterização reológica aplicadas às pastas de cimento

Existem dois tipos de equipamentos que podem ser utilizados para a caracterização reológica de pastas de cimento. Os viscosímetros, que baseiam-se na medida da resistência ao escoamento do torque produzido pelo movimento de um elemento no interior do fluido. Os reômetros, que podem medir um grande intervalo de taxas de deformação e construir gráficos completos que incluem comportamento tixotrópico e, também, executar ensaios dinâmicos para a determinação das propriedades viscoelásticas do material, além de poder programar varreduras de temperatura (SCHRAMM, 1994).

A reometria rotacional é a mais comumente utilizada na determinação das propriedades reológicas das pastas de cimento. Esses tipos de equipamentos podem ser classificados em relação à variável

controlada (tensão ou deformação controlada) e em relação à geometria do sensor (cilindros coaxiais, cone-placa e placas paralelas). Na Figura 4.8 são apresentadas as geometrias dos reômetros rotacionais.

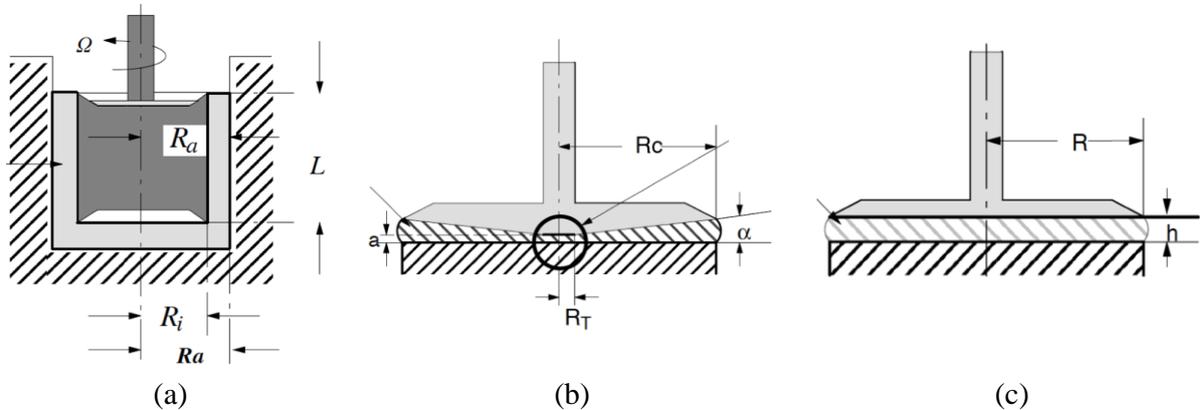


Figura 4.8 – Tipos de geometria dos reômetros rotacionais: a) cilindros coaxiais, b) cone-placa e c) placas paralelas (SCHRAMM, 1994).

O equipamento utilizado neste trabalho foi o reômetro rotacional de placas paralelas, a mesma geometria promove solicitações diferentes e, portanto, três métodos distintos de ensaio: fluxo, oscilatório e *squeeze-flow* (Figura 4.9).

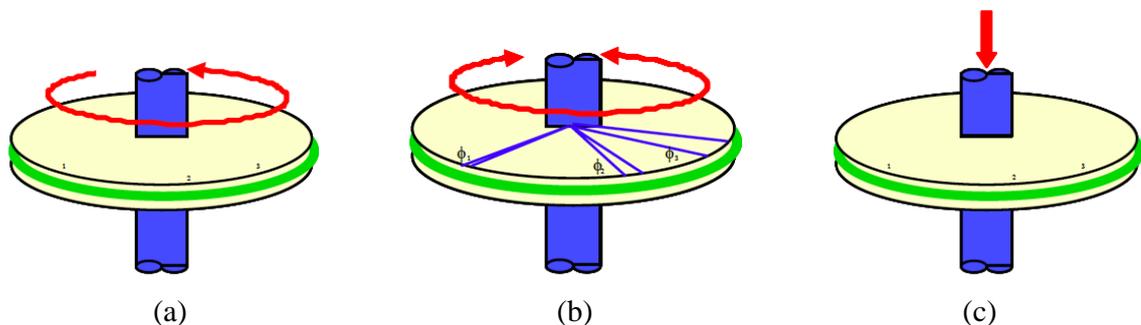


Figura 4.9 – Ilustração esquemática dos tipos de ensaio do reômetro rotacional de placas paralelas: a) ensaio de fluxo, b) ensaio oscilatório e c) *Squeeze-flow* (BETIOLI *et al.* (2009b).

Segundo Betioli *et al.* (2009b), o reômetro rotacional de placas paralelas possibilita a simulação de processos relacionados à mistura, transporte e aplicação de materiais cimentícios, variando-se a taxa de cisalhamento por meio de ensaios de fluxo. Ainda, é possível avaliar a consolidação desses materiais, isto é, medir as alterações viscoelásticas associadas à pega do cimento, por meio ensaio oscilatório. Para outros processos, como extrusão, formação por compressão e aplicações submetidas ao cisalhamento e à elongação, o ensaio de *squeeze-flow* é o mais apropriado (MIN *et al.*, 1994). Na Tabela 4.4 são apresentados os parâmetros determinados por cada ensaio.

Tabela 4.4 – Ensaio reológicos e parâmetros determinados (BETIOLI *et al.*, 2009b).

Reometria	Parâmetros determinados
Fluxo	Perfil de fluxo, tensão de escoamento, viscosidade e área de histerese.
Oscilatório	Módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G''), esforço normal e tensão de escoamento.
<i>Squeeze-flow</i>	Perfil da curva carga x deslocamento, carga máxima, tensão de escoamento, viscosidade elongacional.

A seguir é feita uma breve descrição das características de cada um dos métodos de ensaio da reometria rotacional de placas paralelas.

4.2.5.1 - Ensaio de fluxo

Também conhecido como ensaio estático, essa metodologia consiste em aplicar uma força ou deformação e medir a resistência do material a este esforço aplicado. Com a variação da taxa ou tensão de cisalhamento, pode-se traçar a curva de escoamento e, através desta ou de equações adequadas de estado reológico, podem ser obtidas as propriedades reológicas: viscosidade e tensão de escoamento (QUARCIONI, 2008).

Com os resultados pode ser apresentado o comportamento reológico das pastas, por meio de curvas de tensão x taxa de cisalhamento ou viscosidade x taxa de cisalhamento. O ensaio simula o comportamento do material durante o seu manuseio e aplicação. Dependendo do reômetro utilizado, parâmetros como: o diâmetro da placa, o espaçamento entre as placas, a textura da superfície, a temperatura e a taxa de cisalhamento podem ser definidos em função das condições a serem simuladas.

4.2.5.2 - Ensaio oscilatório

Chamado também de teste dinâmico, relaciona a velocidade angular ou frequência imposta com a tensão ou deformação oscilatória resultante. Segundo Betioli (2007), é indicado quando se pretende avaliar a cinética da hidratação do cimento sem afetar a estrutura que se forma continuamente com o tempo, graças à capacidade de aplicação de pequenas deformações, mantém a estrutura em repouso.

De acordo com Betioli *et al.* (2008), o material é submetido a baixas deformações, menores que a deformação crítica (deformação máxima aplicada a um material sem perturbar a estrutura que se forma continuamente com o tempo), garantindo que as medidas sejam realizadas dentro do regime viscoelástico linear (RVL), no qual o módulo elástico independe da deformação aplicada (SCHULTZ, 1991).

Com formulações que envolvem parâmetros como: a velocidade angular, o tempo, a amplitude máxima de deformação e o ângulo de fase, obtém-se como resposta a tensão e a deformação. Com esses valores podem ser determinados os módulos elástico (ou módulo de armazenamento - G') e viscoso (ou módulo de perda - G''), e plotados em função do tempo.

4.2.5.3 - Ensaio *Squeeze-flow*

A técnica baseia-se na compressão axial de uma amostra cilíndrica entre duas placas paralelas com força ou a taxa de deslocamento controlada. A deformação desenvolvida no interior do material depende de suas características, das condições de contorno do material/placa e da configuração geométrica da placa (MEETEN, 2000). Como demonstrado por vários autores, o ensaio é de fácil execução, oferece repetitividade e fornece resultados de carga em função do tempo e do deslocamento (KOLENDA *et al.*, 2003; BETIOLI, 2009b, CARDOSO *et al.*, 2009).

Nesta metodologia, quando a condição de perfeito deslizamento é atingida na interface de material/placa, o material é submetido à deformação de alongamento. Porém, se o atrito ocorre entre o material e as placas, aparece a deformação de cisalhamento (CARDOSO *et al.*, 2009). O ensaio fornece resultados de carga em função do tempo e do deslocamento, podendo gerar parâmetros reológicos fundamentais, como viscosidade e tensão de escoamento. Na prática, essa técnica simula as condições de fluxo sofrido pela pasta de cimento, por exemplo, entre os agregados finos e graúdos no interior de argamassas e concretos (BETIOLI *et al.*, 2008).

4.2.6 - Efeitos dos PSAs na Reologia de materiais cimentícios

Segundo Toledo Filho *et al.* (2012), atualmente, apenas alguns resultados estão disponíveis na literatura sobre a influência dos PSA na trabalhabilidade. Portanto, serão necessários esforços em pesquisas para entender completamente o comportamento reológico do concreto contendo PSA. A seguir é feita uma análise dos trabalhos que avaliaram a influência dos PSAs na reologia de materiais cimentícios.

A capacidade de absorção dos PSA pode mudar drasticamente as propriedades do concreto fresco. Monnig (2005) observou que a adição de PSA é equivalente à remoção da água livre do sistema, que resultou na redução do espalhamento medido na argamassa. Se não for adicionada água extra para compensar essa tendência, a tensão de escoamento e a viscosidade plástica aumentam como demonstram as medições feitas com reômetro (TOLEDO FILHO *et al.*, 2012). Piérard *et al.* (2006) concluem que a adição de PSA reduz a trabalhabilidade e atrasa o tempo de pega do concreto. O efeito espessante do PSA no concreto fresco, como observado por Jensen e Hansen

(2002), pode ser vantajoso para aplicações práticas especiais, tais como bombeamento ou concreto projetado.

Paiva *et al.* (2009) estudaram as propriedades reológicas de argamassas com diferentes tipos de agentes retentores de água, entre eles o PSA. Foram avaliadas misturas contendo diferentes teores de PSA (desde 0% até 0,15%), com e sem aditivo superplastificante. Em termos de comportamento reológico, as argamassas tipicamente comportam-se como um fluido de Bingham, sendo caracterizadas pela tensão de escoamento e a viscosidade plástica. Os parâmetros reológicos foram determinados com um reômetro (*Viskomat PC, Schleibinger*), específico para argamassas. A Figura 4.10 apresenta os resultados relativos ao efeito de agentes de retenção de água na viscosidade plástica (h) e na tensão de escoamento (g) das argamassas.

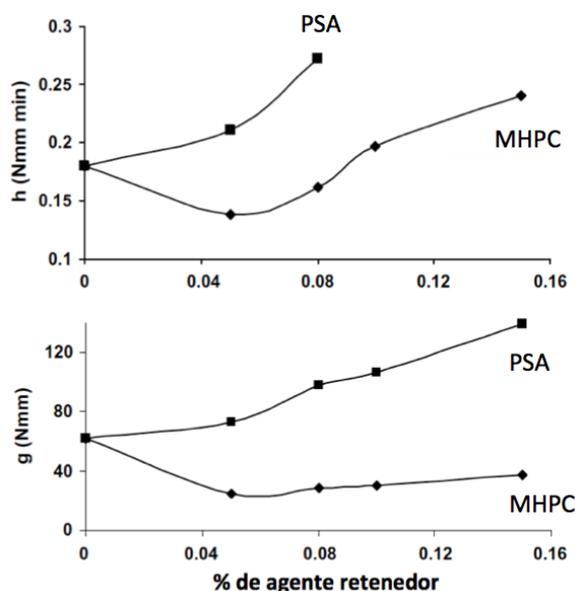


Figura 4.10 - Efeito do teor do agente retedor sobre os parâmetros reológicos: na viscosidade plástica (h) e na tensão de escoamento (g) das argamassas sem adição de aditivo superplastificante (0 minutos de teste). PSA: polímero superabsorvente e MHPC: hidroxipropil metil celulose (PAIVA *et al.*, 2009).

Os autores concluem que a adição de PSA sempre incrementa os valores dos parâmetros reológicos, uma clara ação de espessamento. O aumento do teor de PSA é equivalente à remoção de água do sistema, promovendo uma redução na trabalhabilidade. Neste caso, o comportamento foi o esperado, porque o PSA foi utilizado como um agente modificador da viscosidade, por tanto, o valor da água devido à absorção do polímero não foi incrementada na mistura. Para determinar o efeito do PSA nas propriedades reológicas como agente mitigador da retração autógena, é preciso determinar e adicionar a água de cura interna, correspondente à absorção do polímero no meio cimentício.

Senff *et al.* (2015) avaliaram o comportamento reológico de argamassas de cimento e cal, contendo diferentes teores de PSA, porém, sem a adição de água de cura interna. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência individual e combinada das partículas de PSA e de distintas relações água/aglomerante (a/b), a fim de otimizar a formulação de argamassa de acordo com a sua aplicação. Várias propriedades foram avaliadas, cobrindo o estado fresco (reologia e espalhamento) e o estado endurecido (resistência à tração na flexão, índice de capilaridade, porosidade, bem como a capacidade de retenção de água).

O programa experimental foi desenvolvido em dezesseis misturas de argamassas. O comportamento reológico no estado fresco foi medido em um reômetro apropriado para pastas de cimento e argamassas - Viskomat PC. A duração total de cada ensaio foi de 40 min, e curvas de fluxo foram definidas pelo modelo de Bingham, assim como o cálculo da viscosidade e tensão de escoamento. Na primeira etapa, foram estimados os efeitos individuais e interativos dos parâmetros: PSA e relação a/b. No entanto, o forte impacto das partículas de PSA sobre a trabalhabilidade reduziu a dosagem máxima de polímero nas misturas. Nas seguintes duas etapas, foram ajustados os parâmetros de trabalhabilidade das argamassas. Na Figura 4.11 são apresentadas as curvas dos parâmetros reológicos das argamassas da primeira etapa.

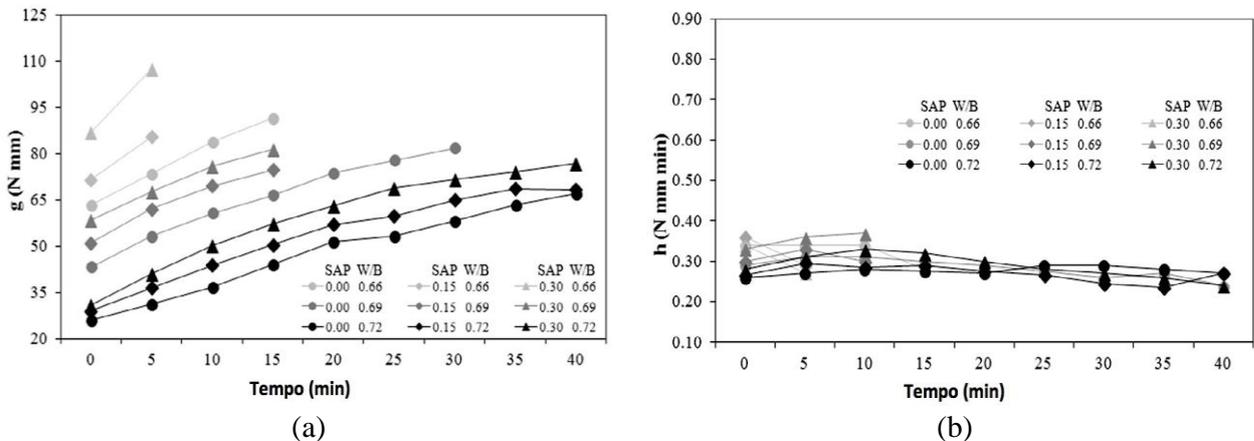


Figura 4.11 - Propriedades reológicas das misturas de argamassa fresca definidas na etapa I: a) tensão de escoamento (g) e b) viscosidade plástica (h) (SENNFF *et al.*, 2015).

Como observado na Figura 4.11, quando as partículas de PSA foram adicionadas nas misturas, o comportamento reológico das argamassas revelou um aumento significativo dos valores de tensão de escoamento, enquanto que o tempo de ensaio foi reduzido. Isso pode ser explicado pela diminuição da quantidade de água livre disponível na mistura. Em alguns casos, a presença de partículas de PSA tornaram as amostras demasiado rígidas para serem ensaiadas no reômetro disponível. Os autores concluem que o processo de absorção contínuo do PSA nas argamassas pode ser acompanhado usando o reômetro, em particular, comparando a progressão dos valores da

tensão de escoamento com o tempo. O impacto negativo do polímero não foi constante e depende da dosagem de água adicionada na mistura.

Mechtcherine *et al.* (2015) apresentam os resultados de um estudo sobre os efeitos do PSA sobre o comportamento reológico de dezoito argamassas à base de cimento no estado fresco. Foram utilizados dois tipos de PSA (B e D) disponíveis comercialmente com diferentes cinéticas de absorção e dessorção de água, diversas gradações do PSA D foram investigadas. Três misturas de argamassa de referência foram estudadas variando: a relação água/aglomerante, o teor de aditivo superplastificante e a presença de sílica ativa. Foi analisada a influência das variações de parâmetros relativos às propriedades reológicas das argamassas frescas durante 90 minutos após a mistura. Todas as misturas foram testadas por reometria de fluxo contínuo, usando um reômetro universal com uma célula de medição projetada especificamente para pasta de cimento e argamassa (Figura 4.12).

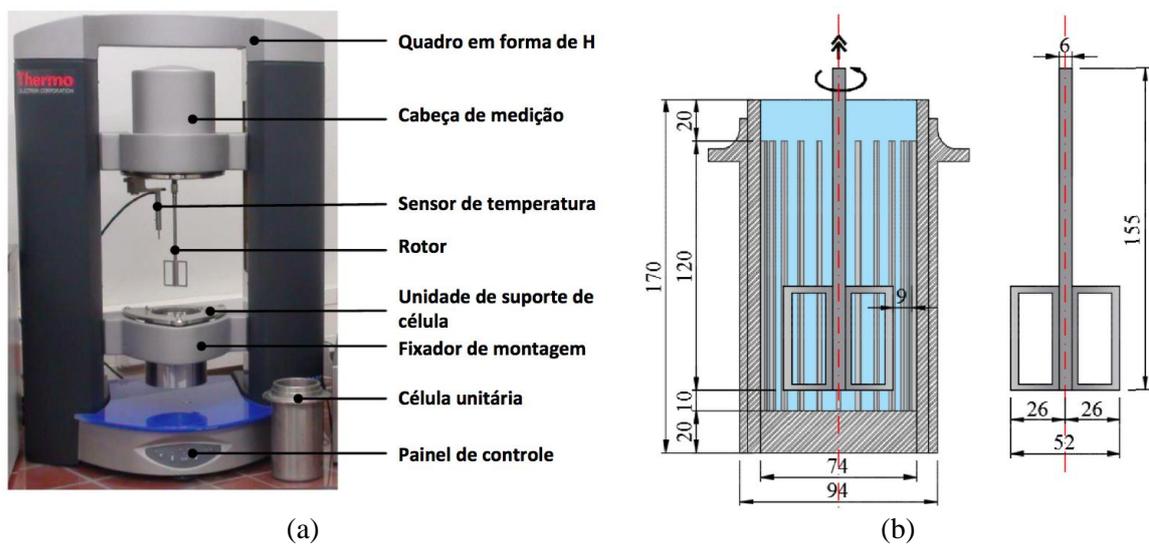


Figura 4.12 - a) Reômetro com rotor e célula unitária e b) dimensões da geometria usada (MECHTCHERINE *et al.*, 2015).

Nas misturas contendo PSA, foi fornecida água adicional ($a/c_i = 0,05$), a fim de compensar a perda importante de trabalhabilidade. Foram feitos ensaios preliminares de absorção (*tea bag*) com fluido sintético de poros, para determinar o teor de cada polímero (PSA B: 0,2 % e PSA D: 0,4 %) em função da água de cura interna. De acordo com Moller *et al.* (2006), a determinação da tensão de escoamento depende principalmente do procedimento experimental e do histórico de cisalhamento. Assim, Mechtcherine *et al.* (2015) consideraram a viscosidade plástica como o parâmetro mais confiável para determinar a absorção dos polímeros, por meio da comparação do comportamento reológico das argamassas de referência e as contendo PSA e água de cura interna.

O programa experimental foi desenvolvido em três etapas (A, B e C), sendo que em cada uma delas, a relação a/c e o teor de aditivo superplastificante foram fixados. O foco principal deste estudo foi elucidar os efeitos combinados do PSA e da água de cura interna, no desenvolvimento das propriedades reológicas individuais ao longo do tempo. Na etapa A foram analisadas cinco misturas, uma de referência (sem PSA ou água extra) com a/c de 0,30 e quatro contendo PSAs, com a/c_{total} de 0,35. O teor de aditivo superplastificante foi de 1,40% para todos os traços. Os valores da viscosidade plástica e da tensão de escoamento das misturas da etapa A, são mostrados na Figura 4.13.

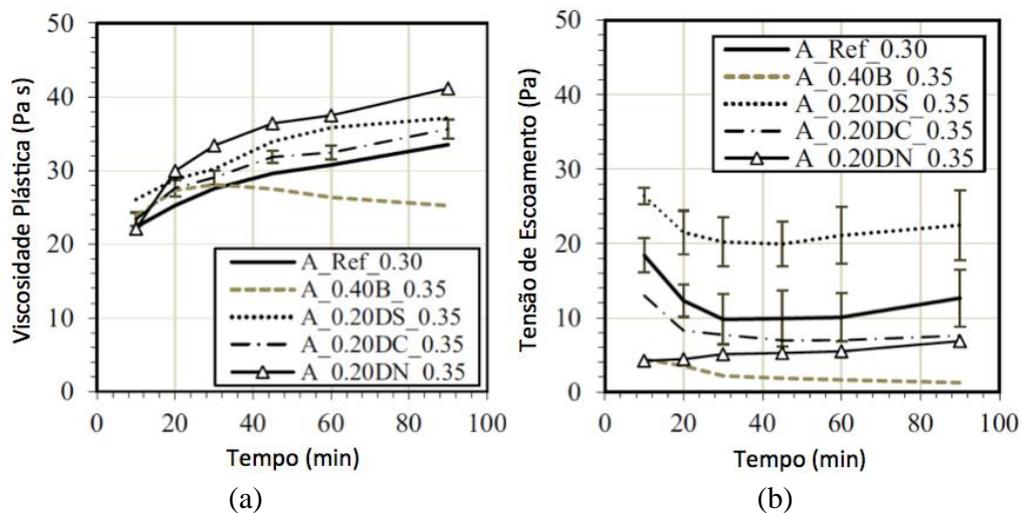


Figura 4.13 - Desenvolvimento da: a) viscosidade plástica μ e b) tensão de escoamento τ_0 ao longo do tempo para a série de argamassa A com e sem PSA-B, em várias dosagens e água extra ($(a/c)_i = 0,05$) (MECHTCHERINE *et al.*, 2015).

Como observado na Figura 4.13, a distribuição do tamanho das partículas do PSA D (DS > DC > DN) exibe um efeito considerável sobre os valores da viscosidade plástica. Sob a hipótese de que as partículas de PSA, devido a sua baixa percentagem, não têm qualquer efeito significativo sobre a viscosidade, pode concluir-se que para a mesma dosagem de PSA D, as partículas menores absorvem, nos primeiros 10 min, toda a água extra para a cura interna, mas também alguma parte da água de mistura. O incremento no valor da tensão de escoamento na mistura contendo as maiores partículas de PSA D foi causado pela contínua absorção do polímero ao longo do tempo.

Várias conclusões importantes deste trabalho na reologia das argamassas podem ser relatadas:

- as diferenças de absorção dos PSAs afetam especificamente a tensão de escoamento e a viscosidade plástica das argamassas no estado fresco. A liberação de uma parte do líquido inicialmente absorvido pelo PSA B causou um aumento mais lento da viscosidade plástica ao longo do tempo, em comparação com a mistura de referência, ou mesmo um ligeiro

decréscimo. Enquanto que as argamassas contendo PSA D (retentivo) mostraram um aumento constante neste parâmetro seja por dessorção insignificante de líquido do PSA ou por causa de alguma absorção adicional pelo PSA;

- o tamanho das partículas de PSA influencia as suas cinéticas de absorção e dessorção. Para a mesma quantidade de água de cura interna, argamassas contendo as partículas menores de PSA-D proporcionaram os maiores valores de tensão de escoamento e viscosidade plástica devido à maior superfície de absorção total das partículas e, conseqüentemente, a consolidação mais rápida do equilíbrio. No entanto, as partículas maiores de PSA D, enquanto lentas no início, continuaram a absorver a água ao longo de todo o tempo dos ensaios, levando a um aumento constante e mais pronunciado nos valores dos parâmetros do modelo de Bingham;
- a utilização de sílica ativa leva a mudanças na absorção de água e na cinética de dessorção de PSA em argamassas frescas. Parece que a "concorrência" para absorver e atingir a água se torna mais difícil para o PSA na presença de sílica ativa.

Secieru *et al.* (2016) avaliaram o comportamento reológico no estado fresco de microconcretos com a adição de PSA e água de cura interna, por meio de reometria, bombeabilidade e tribologia. O efeito da variação da temperatura (10°C, 20°C e 30°C) também foi estudado. Além disso, dois métodos para estimar a bombeabilidade das misturas foram aplicados, o tribômetro e o reômetro de tubulação deslizante (SLIPPER). O polímero investigado foi o PSA D (tipo retentivo), que foi também utilizado por Mechtcherine *et al.* (2015).

O programa experimental desenvolvido pelos autores consistiu na preparação de duas misturas com relação água/aglomerante de 0,30, uma de referência e a outra contendo 0,2% de PSA e água de cura interna ($a/c_i = 0,05$). As medidas reológicas foram realizadas em quatro diferentes idades: 15, 30, 45 e 60 min, ou seja, no intervalo de tempo incluindo o período de indução e, parcialmente, o estágio dormente de hidratação do cimento. Na Figura 4.14 são apresentados os resultados dos parâmetros reológicos das duas misturas (contendo fibras de álcool polivinílico - PVA), calculados pelo modelo de Bingham a partir da rampa de desaceleração.

Como observado na Figura 4.14, a adição de polímero incrementou levemente a viscosidade das misturas, mostrando pouca influência neste parâmetro. Porém, a presença de PSA induziu um grande acréscimo na tensão de escoamento dos microconcretos, independente da temperatura. Além disso, foi notado que a diferença entre os valores aumenta ao longo do tempo de ensaio,

pelos autores concluem que a desorção parcial da água das partículas polímero pode ser considerada negligenciável.

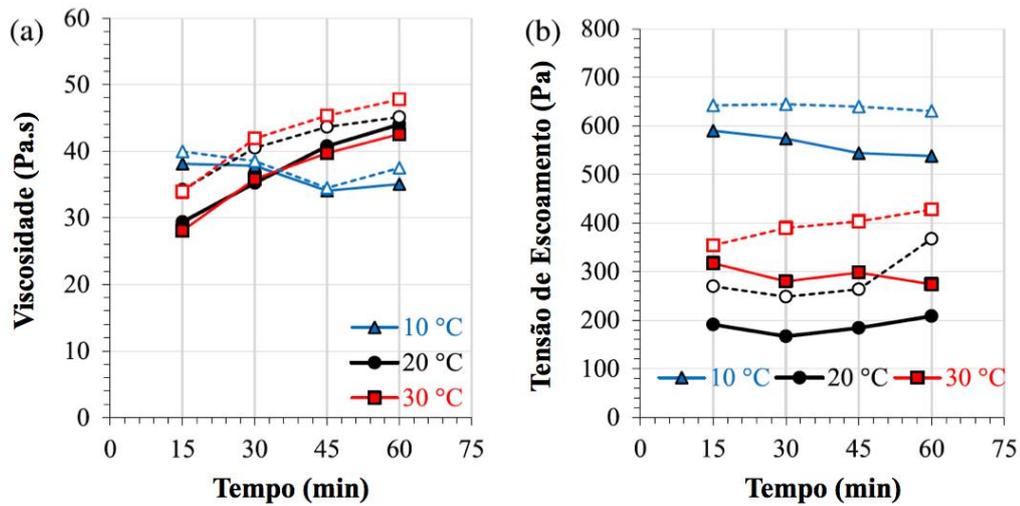


Figura 4.14 - Resultados do desenvolvimento de a) viscosidade plástica e b) tensão de escoamento. Misturas sem PSA - linha sólida, marcadores cheios; misturas com PSA - linha tracejada, marcadores vazios (SECRIERU *et al.*, 2016).

Finalmente, deve-se salientar que em função do uso de cada tipo de PSA, a abordagem do estudo de sua influência na reologia nos materiais cimentícios deve mudar. Por exemplo, quando o polímero é utilizado como agente de cura interna para mitigar a retração autógena, um parâmetro essencial deve ser tido em conta, a quantidade de água absorvida pelo PSA, que precisa ser adicionada como extra na mistura. Se isso não for feito, é evidente que a absorção do polímero influencia negativamente na tensão de escoamento e na viscosidade do material. No caso do uso do PSA como agente modificador da viscosidade, o valor da água absorvida não deve ser adicionado na mistura para a realização da análise reológica.

4.2.7 - Avaliação da hidratação por Calorimetria de Condução Isotérmica

A calorimetria de condução isotérmica quantifica diretamente o calor liberado na hidratação do cimento, por meio do monitoramento do fluxo de calor da pasta, quando esta e o seu meio ambiente circundante são, simultaneamente, mantidos em condições isotérmicas, sem a aceleração provocada pelo calor liberado (QUARCIONI, 2008). Empregando esta técnica pode ser avaliada, de forma simplificada e eficiente, a velocidade das reações de hidratação ao longo do tempo, utilizando as curvas de evolução de calor.

O termo hidratação resume a totalidade das reações dos constituintes do cimento (compostos anidros) quando misturados com água, formando um sólido (hidratos). O processo da hidratação é uma reação exotérmica irreversível que acontece primeiro por dissolução-precipitação e

finalmente por um processo topoquímico ou também chamado hidratação por difusão. Como é mostrado na Figura 4.15, o mecanismo de hidratação das pastas de cimento pode ser representado graficamente pela evolução da liberação de calor no tempo. Segundo Jawed *et al.* (1983), pode ser dividido em cinco etapas: I – Reação inicial (pré-indução), II – Período de indução, III – Período de aceleração, IV – Período de desaceleração e endurecimento, V – Período de reação lenta e contínua (difusão).

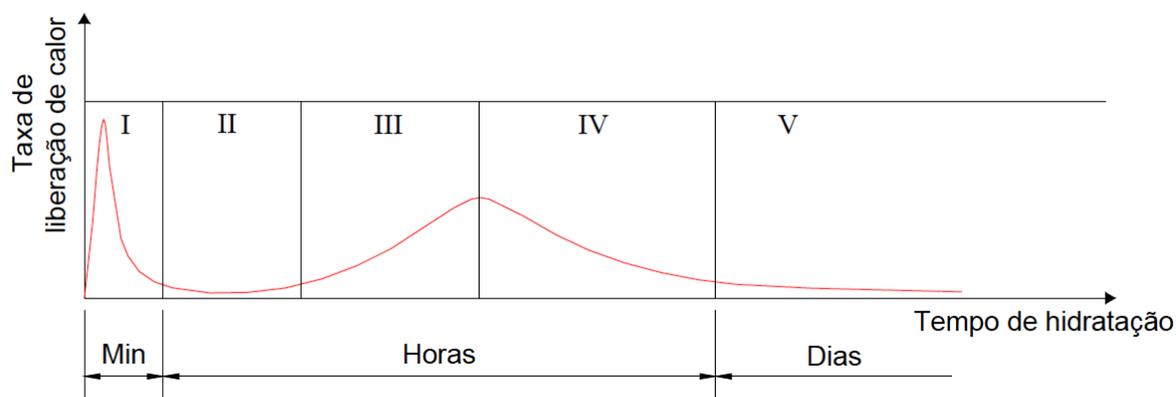


Figura 4.15 – Representação gráfica da curva de evolução de calor gerada durante as reações de hidratação de uma pasta de cimento (JAWED *et al.*, 1998 adaptado por MELO, 2000).

O estágio I - reação inicial, acontece nos primeiros minutos logo após a adição da água, quando os grãos de cimento começam a reagir. Nesta fase, apresenta-se o primeiro pico da evolução do calor de hidratação. A principal reação responsável deste pico é a dissolução do Aluminato Tricálcico (C_3A) e do Sulfato de Cálcio ($CaSO_4$), formando Etringita (AFt). Passados alguns minutos, um gel amorfo rico em Alumina e Silicato (também com um alto teor de Cálcio e Sulfato) é formado ao redor da superfície dos grãos de cimento. Este gel causa o período II - indução, de algumas horas de duração e com taxa de hidratação baixa.

O estágio III - aceleração, é responsável pelo segundo pico exotérmico. É causado pela supersaturação iônica da fase aquosa (mecanismo de dissolução-precipitação). Nesta fase, os principais constituintes do cimento, o Silicato Tricálcico (C_3S) e o Silicato Dicálcico (C_2S), reagem com a água e formam rapidamente o silicato de cálcio hidratado amorfo (C-S-H) e o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$). Nesta etapa acontece a pega do cimento. O período IV - desaceleração, inicia-se com a redução da taxa de calor, devido à diminuição da concentração dos íons na solução. A hidratação agora é controlada pelo mecanismo topoquímico. Finalmente, ocorre o estágio V - reação lenta, associado com a transformação de AFt em Monossulfato (AFm).

Poucos estudos foram encontrados na literatura sobre a utilização da técnica de calorimetria isotérmica em materiais cimentícios modificados com PSAs. Destacam-se os trabalhos de: Zhutovsky e Kovler (2013), Wyrzykowski e Lura (2013), Justs *et al.* (2014), Justs *et al.* (2015) e Wang *et al.* (2016).

Zhutovsky e Kovler (2013) avaliaram a eficiência de diferentes tipos de cura por meio da calorimetria isotérmica. Foram estudadas pastas com quatro diferentes relações a/c (0,21, 0,25, 0,33 e 0,45) e foi utilizado o PSA como agente de cura interna. As medições começaram após 40 min da adição da água, e terminaram com 160 h. Na Figura 4.16 são apresentados os resultados da taxa de calor de hidratação de duas pastas com diferentes métodos de cura.

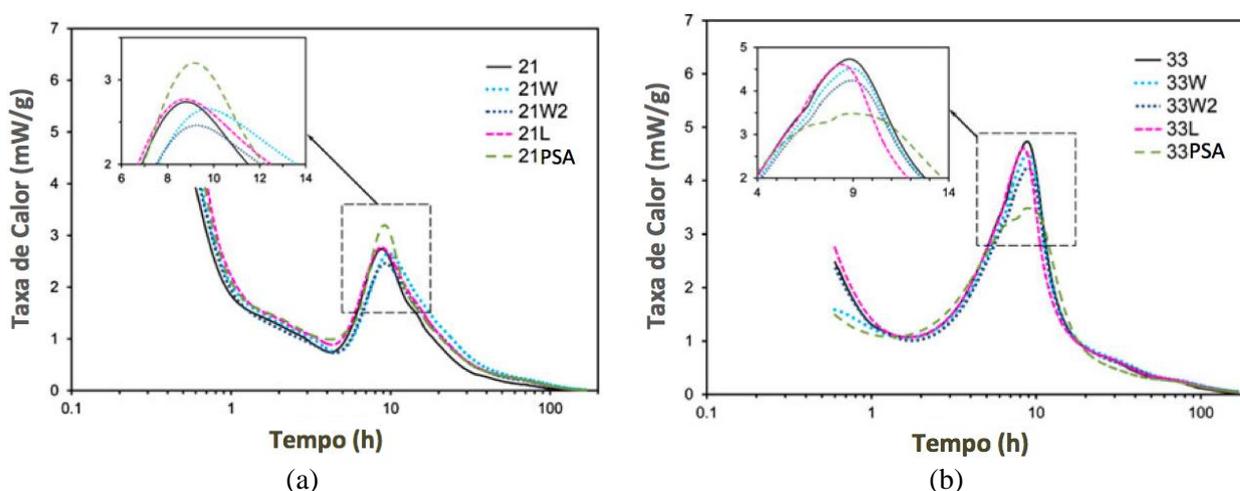


Figura 4.16 – Efeito da taxa de evolução de calor nas pastas de cimento: a) com relação a/c = 0,21 e b) com relação a/c = 0,33 (ZHUTOVSKY e KOVLER, 2013).

Como mostrado na Figura 4.16, a incorporação de PSA e água de cura interna causou um ligeiro desvio para a direita (retardamento) do pico principal da taxa de calor, e uma redução notável, exceto para a pasta com relação a/c de 0,21, onde o pico da mistura com polímero foi maior. Finalmente, os autores concluíram que quanto menor é a relação a/c das pastas, maior foi a eficiência dos diferentes tipos de cura na promoção da hidratação do cimento, incluindo o uso de PSA e água de cura interna.

Justs *et al.* (2014) avaliaram o efeito da adição de PSA na cinética de hidratação de pastas com baixa relação a/c. Foram estudadas nove pastas com relações a/c entre 0,20 e 0,30, sendo cinco de referência e quatro contendo PSA e água de cura interna. O teor de aditivo superplastificante foi constante em todas as misturas (1,0 % da massa de cimento). O fluxo de calor foi medido num Calorímetro de condução isotérmica Thermometric TAM AIR, as leituras começaram uma hora depois da adição da água. Na Figura 4.17 são apresentados os resultados do ensaio calorimétrico das nove pastas estudadas.

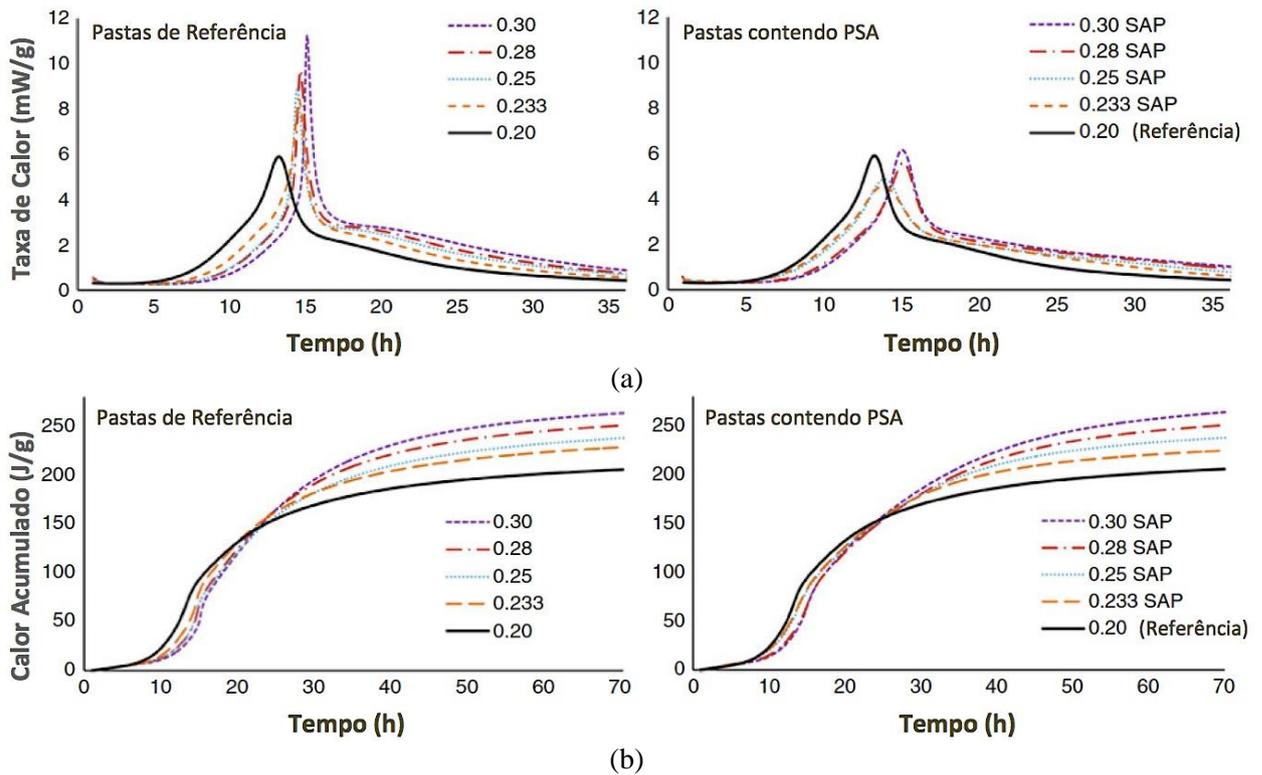


Figura 4.17 - Resultados das pastas do ensaio calorimétrico: a) taxa de calor liberado (até 36 h) e b) calor acumulado (até 72 h) (JUSTS *et al.*, 2014).

Na Figura 4.17 - a observa-se que o aumento da relação a/c nas pastas de referência levou a um retardamento do pico calorimétrico principal, assim como um incremento no seu valor. Além disso, nota-se que a adição de PSA modifica radicalmente a cinética de hidratação de pastas de cimento, especialmente nas primeiras 30 h. O calor acumulado aumentou com o incremento da relação a/c das pastas de referência. Todas as misturas contendo PSA alcançaram maiores valores de calor de hidratação, se comparadas com a referência. O calor acumulado dessas pastas só excedeu o valor da mistura de referência após 24 h.

Os autores concluíram que os picos principais de hidratação das pastas contendo polímero são inferiores e aparecem antes, se comparados com as misturas de referência, que possuem a mesma relação a/c total. Esse comportamento é causado pela liberação gradual da água de cura interna do PSA. Por outro lado, os picos principais das pastas com PSA foram ligeiramente retardados em comparação com a mistura de referência, que contém a mesma quantidade de água livre ou a mesma relação a/c básica. Duas possíveis explicações para isso são: a lixiviação da fração solúvel do PSA que pode interferir na hidratação, e a absorção de íons alcalinos dentro do polímero.

A utilização da técnica de calorimetria isotérmica pode-se tornar uma ferramenta adequada para o entendimento do processo de absorção e desorção dos PSAs na matriz cimentícia, parâmetro fundamental que determina a eficiência dos polímeros como agentes mitigadores da retração

autógena. Essa metodologia também permite dar subsídios sobre a participação da água incorporada pelo polímero, na cinética de hidratação do cimento.

4.3 - PROGRAMA EXPERIMENTAL

Para atender um dos objetivos desta pesquisa foi implementado o programa experimental em pastas de cimento de alta resistência, visando investigar o efeito da adição de quatro tipos de polímeros superabsorventes nas propriedades reológicas (tensão de escoamento e viscosidade) ao longo do tempo. Os ensaios foram executados nos laboratórios de Furnas Centrais Elétricas S.A - Aparecida de Goiânia e no Laboratório de Ensaio de Materiais do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília (LEM/UnB).

Para uma melhor estruturação do programa, este foi dividido em duas partes consecutivas: na primeira, foi realizado um estudo reológico que avaliou a influência da adição de quatro tipos de PSAs em pastas de cimento, o equipamento utilizado foi o reômetro rotacional de placas paralelas, e os ensaios de fluxo e oscilatório foram empregados. Esse estudo foi executado em duas etapas, sendo que primeiro foi analisado o efeito de diferentes teores PSA A e água de cura interna em pastas com diferentes relações a/c (Etapa I). Por fim, na Etapa II foi avaliada a influência da adição de um teor fixo de água de cura interna usando os quatro PSAs, em pastas com a mesma relação a/c. Na segunda parte do programa experimental, utilizou-se a técnica de calorimetria de condução isotérmica, com o objetivo de analisar a evolução da hidratação das pastas da Etapa II do estudo reológico. A seguir, são apresentadas as metodologias para caracterização de materiais, assim como os métodos de ensaio usados em cada uma das etapas.

4.3.1 - Materiais Constituintes

A seleção dos materiais utilizados nesta pesquisa foi realizada de acordo com a disponibilidade na região. Os materiais foram utilizados de maneira como são fornecidos comercialmente, sem alterações em suas características iniciais.

4.3.1.1 - Cimento Portland

No estudo experimental de toda a pesquisa foi utilizado o cimento Portland de Alta Resistência Inicial, CPV-ARI, proveniente da mesma partida de fabricação. O cimento CPV foi proposto por conter elevado teor de clínquer e, conseqüentemente, menos conteúdo de adição mineral, minimizando assim o seu efeito nas propriedades avaliadas. Além disso, este tipo de cimento tem uma elevada empregabilidade, é fabricado em Brasília e é de grande utilização em concretos de alta resistência (CAR).

Os ensaios de caracterização física, mecânica e química do cimento utilizado nesta pesquisa foram feitos no Laboratório de Furnas Centrais Elétricas S.A. As características físicas e mecânicas são apresentadas na Tabela 4.5, e as químicas na Tabela 4.6.

Tabela 4.5 - Caracterização física e mecânica do cimento CPV-ARI.

Ensaio	Unidade	Resultado	Limites NBR 5733	Referência normativa	
Massa específica	g/cm ³	3,03	---	NBR NM 23:2001	
Área específica - Blaine	cm ² /g	5.723	≥ 3000	NBR NM 23:2001	
Tempo de início de pega	h:min	03:00	≥ 1:00	NBR NM 65:2003	
Tempo de fim de pega	h:min	04:10	≤ 10:00	NBR NM 65:2003	
Água de consistência – Pasta	(%)	32,8	---	NBR NM 43:2003	
Expansão em Autoclave	(%)	0,1	---	ASTM C151	
Resistência à compressão	1 dia	MPa	22,3	≥ 14,0	NBR 7215:1996
	3 dias	MPa	30,7	≥ 24,0	NBR 7215:1996
	7 dias	MPa	39,5	≥ 34,0	NBR 7215:1996

Tabela 4.6 - Caracterização química do cimento CPV-ARI.

Composição química	Teores (%)	Limites NBR 5733	Método de ensaio	
Perda ao fogo	2,18	≤ 4,5	NBR NM 18:2012	
Resíduo insolúvel	0,59	≤ 1,0	NBR NM 15:2012	
Trióxido de enxofre – SO ₃	4,22	*	NBR NM 16:2012	
Óxido de magnésio – MgO	4,45	≤ 6,5	NBR NM 11-2:2012	
Dióxido de silício – SiO ₂	24,06	---	NBR NM 11-2:2012	
Óxido de ferro – Fe ₂ O ₃	2,98	---	NBR NM 11-2:2012	
Óxido de alumínio – Al ₂ O ₃	7,27	---	NBR NM 11-2:2012	
Óxido de cálcio- CaO	53,35	---	NBR NM 11-2:2012	
Óxido de cálcio livre - CaO	1,2	≤ 3,0	NBR NM 13:2012	
Sulfato de cálcio (CaSO ₄)	7,17	---	NBR NM 16:2012	
Álcalis Totais	Óxido de sódio – Na ₂ O	0,35	---	NBR NM 17:2012
	Óxido de potássio – K ₂ O	1,16	---	NBR NM 17:2012
	Equivalente alcalino	1,11	---	NBR NM 17:2012
Álcalis Solúveis em Água	Óxido de sódio – Na ₂ O	0,17	---	NBR NM 17:2012
	Óxido de potássio – K ₂ O	0,62	---	NBR NM 17:2012
	Equivalente alcalino	0,58	---	NBR NM 17:2012

* Quando C3A do clínquer < 8% - limite < 3,0; para cimentos RS
Quando C3A do clínquer > 8% - limite < 4,5

A respeito aos resultados pode-se afirmar que o material cumpre com os requisitos prescritos pela norma brasileira. É importante salientar o teor de resíduo insolúvel baixo; e que não se tem evidência da presença de material pozolânico. Os teores de óxido de cálcio e óxido de magnésio

estão em níveis aceitáveis, o que provavelmente não irá causar reação expansiva do cimento devido à hidratação tardia destes compostos (CaO e MgO).

4.3.1.2 - Aditivo Superplastificante

O aditivo químico utilizado nesta pesquisa foi Glenium 51, do tipo Redutor de água de grande eficiência (superplastificante tipo II – SPII-N), a base de policarboxilato e de pega normal, segundo a classificação da ABNT NBR 11768:2011. Na Tabela 4.7 são apresentadas as características físico-químicas do aditivo empregado, fornecidas pelo fabricante.

Tabela 4.7 - Propriedades e características do aditivo superplastificante.

Característica/propriedade	Resultado
Base química	Éterpolicarboxilato
Aspecto	Líquido Viscoso
Cor	Branco turvo
Mass Específica	1,067 - 1,107 g/cm ³
pH	6
Teor de Sólidos	30%
Teor de Cloretos	Isento

4.3.1.3 - Polímeros Superabsorventes

Os quatro polímeros superabsorventes utilizados neste trabalho foram caracterizados no Capítulo 3. Na Tabela 3.12 foi apresentado um resumo com as principais propriedades dos polímeros como: composição química, granulometria e formato das partículas, massa específica, capacidade de absorção no meio aquoso e no meio cimentício.

4.3.2 - Pastas de cimento estudadas

Na Tabela 4.8 é apresentada a composição de cada uma das pastas deste trabalho. O estudo reológico foi dividido em duas etapas, na primeira (Etapa I) foi estudada a influência da adição do PSA A em dez pastas de cimento, com diferentes relações a/c. Os teores de PSA A avaliados são típicos em função do desempenho da água de cura interna incorporada com o objetivo de mitigar a retração de CARs (TRALDI *et al.*, 2014), as relações a/c estudadas são características de materiais cimentícios de alta resistência, como será analisado no Capítulo 7 desta tese. Finalmente, na segunda etapa (Etapa II) foi avaliado o efeito na reologia da adição de um teor fixo de água de cura interna usando os quatro PSAs em cinco pastas com a relação a/c_{básica}. Os ensaios de calorimetria isotérmica foram realizados nas cinco pastas da Etapa II.

Tabela 4.8 – Composição das pastas de cimento para caracterização reológica.

Etapa	No.	Nomenclatura	a/c _{básica}	a/c _i	SP (%cim)	PSA	Teor PSA (%cim)
I	1	Ref-0,30	0,30	---	3,0	---	---
	2	0,30-A-0,1	0,30	0,015		A	0,100
	3	0,30-A-0,2	0,30	0,030			0,200
	4	0,30-A-0,3	0,30	0,045			0,300
	5	Ref-0,25	0,25	---		---	---
	6	0,25-A-0,3	0,25	0,045		A	0,300
	7	Ref-0,35	0,35	---		---	---
	8	0,35-A-0,3	0,35	0,045		A	0,300
	9	Ref-0,40	0,40	---		---	---
	10	0,40-A-0,3	0,40	0,045		A	0,300
II	11	Ref-2-0,30	0,30	---	2,0	---	---
	12	PSA-A	0,30	0,050		A	0,333
	13	PSA-B				B	0,625
	14	PSA-C				C	0,200
	15	PSA-D				D	0,238

a/c_i: água de cura interna; SP: aditivo superplastificante.

O processo de mistura para os ensaios reológicos de todas as amostras foi o seguinte: inicialmente foram colocados os materiais secos (cimento e PSA) num beaker, em seguida foi feita uma homogeneização manual para garantir a dispersão do polímero por um minuto. Em seguida foi adicionada a água (de mistura e de cura interna) pré-misturada com o aditivo superplastificante. Depois é feita uma mistura manual durante um minuto (Figura 4.18 – a), logo na sequência, a pasta é levada a um misturador IKA RW 20 digital, a uma velocidade de rotação de 2500 rpm, por um tempo de três minutos (Figura 4.18 – b). Finalmente, a amostra é levada para o reômetro e é iniciado o ensaio (Figura 4.18 – c). Ao longo dos ensaios não se apresentou exsudação nas pastas.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.18 – Processo de mistura das pastas de cimento: a) mistura manual do cimento e da água, b) misturador mecânico e c) colocação da amostra no reômetro.

A mistura das pastas para o ensaio de calorimetria isotérmica foi feita segundo as recomendações descritas no item 4.3.4.1 -.

4.3.3 - Estudo Reológico

Esse estudo foi desenvolvido nos laboratórios de Furnas Centrais Elétricas S.A., utilizando o reômetro rotacional para pastas AR-G2, fabricado pela *TA Instruments*. O equipamento está ligado a um computador, onde os dados são coletados e tratados pelo software *Rheology Advantage Instrument Control AR*. Esse reômetro oferece diferentes sistemas de medição em função da geometria, como: cilindros coaxiais, cone-placa e placas paralelas. Na Figura 4.19 são mostrados em detalhe os componentes, assim como uma vista geral do aparelho. A Tabela 4.9 apresenta as especificações técnicas do reômetro rotacional para pastas AG-R2.

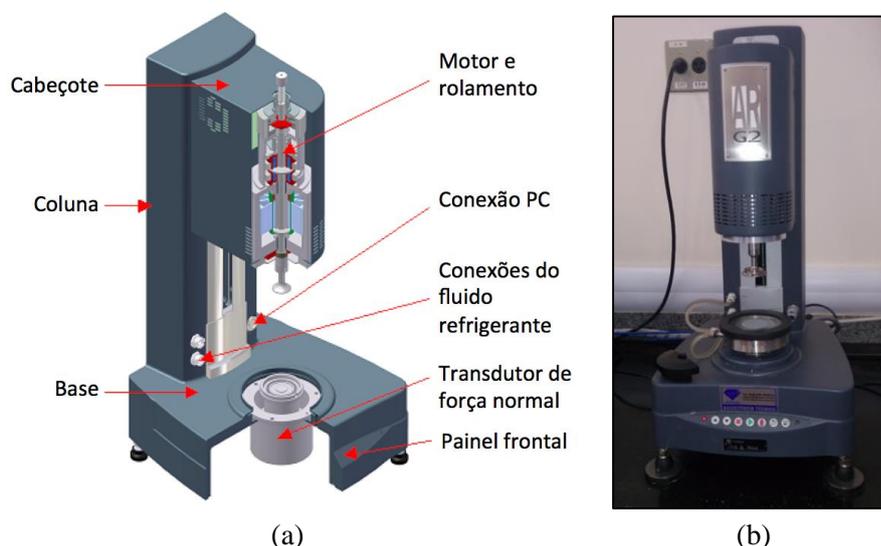


Figura 4.19 – Reômetro rotacional Ag-2: a) componentes do aparelho (TA INSTRUMENTS, 2010) e b) vista geral.

Tabela 4.9 – Especificações reômetro rotacional AG-R2 (TA INSTRUMENTS, 2010).

Característica	Valor
Torque máximo	200 mNm
Torque mínimo oscilatório	0.003 $\mu\text{N.m}$
Torque mínimo estacionário	0.01 $\mu\text{N.m}$
Intervalo de frequência	7.5 E-7 até 628 rad s^{-1}
Intervalo de velocidade angular	Tensão controlada: 0 até 300 rad s^{-1} Deformação controlada: 1.4 E-9 até 300 rad s^{-1}
Resolução de deslocamento angular	25 nRad
Passo de mudança na velocidade	7 ms
Passo de mudança na deformação	30 ms
Intervalo da força normal	0.005 até 50 N

Para o desenvolvimento desta pesquisa decidiu-se trabalhar com a geometria de placas paralelas. Essa configuração usa pequenos volumes de amostras de baixa inércia, é fácil de limpar e pode, potencialmente, atingir altas taxas de cisalhamento. O sistema de placas paralelas tem a vantagem, sobre o cone-placa, que o espaço entre as placas (*gap*) consegue ser alterado, e, portanto, pode ser utilizado com amostras que contêm partículas de maiores dimensões. A recomendação é que essa distância deve ser pelo menos dez vezes maior que o tamanho máximo de partículas da amostra. A altura mínima utilizável é sugerida como sendo 1% do diâmetro da geometria (TA INSTRUMENTS, 2010). Na Figura 4.20 são apresentadas as características comuns dos ensaios.

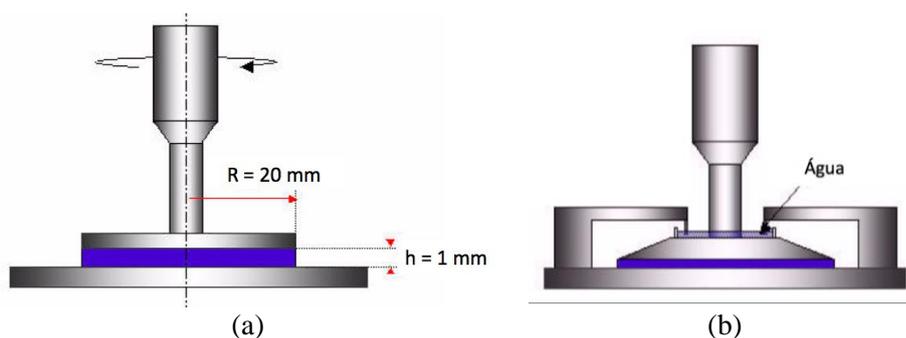


Figura 4.20 – Detalhes da geometria placa a placa: a) raio da placa (R) e distância entre placas (h) e b) anel plástico com água para reduzir a evaporação (TA INSTRUMENTS, 2010).

Os ensaios foram padronizados com o intuito de reduzir a influência do meio externo. A sala de ensaio tinha temperatura ($21 \pm 2^\circ\text{C}$) e umidade relativa ($50\% \pm 2\%$) controladas. A temperatura programada no reômetro para a execução dos experimentos foi de 23°C . Como mostrado na Figura 4.20 – b, foi necessário colocar um anel plástico com água para evitar a perda de umidade por evaporação. Para eliminar o escorregamento entre as placas, um adesivo com superfície rugosa foi usado em conjunto com o sistema de placas. O diâmetro de 40 mm da placa é adequado para a maioria dos propósitos, e é uma boa escolha a partir de uma amostra desconhecida (TA INSTRUMENTS, 2010).

Com o sistema de medição placas paralelas foram executados dois tipos de ensaios: o de fluxo rotacional, que tem como objetivo a determinação dos parâmetros reológicos (tensão de escoamento e viscosidade); e o oscilatório dinâmico, com o intuito de avaliar a cinética da hidratação do cimento. A seguir é feita uma descrição de cada uma dessas metodologias de ensaio.

4.3.3.1 - Ensaio de Fluxo Rotacional

Este ensaio consiste em submeter ao cisalhamento um volume fixo de pasta, entre duas placas paralelas com raio (R) e distância (h) constantes, enquanto se mede o torque resultante. Com esses

dados podem ser determinados os parâmetros reológicos (tensão de escoamento e viscosidade) das pastas, a partir de formulações matemáticas. As quinze pastas do programa experimental foram avaliadas por meio desta metodologia. Na continuação são descritas a base teórica de cálculo e a metodologia do ensaio.

a) Base teórica

As variáveis operacionais do reômetro neste experimento são: deslocamento angular, velocidade angular, torque e força normal, e os fatores que são necessários para converter essas variáveis em variáveis de amostra são: deformação de cisalhamento, taxa de cisalhamento, tensão de cisalhamento e tensão normal, respectivamente. Os fatores dependem do tipo e das dimensões do sistema de medição utilizado. Segundo Schramm (1994), no caso do sistema de placas paralelas, a taxa de cisalhamento experimentada pela amostra, varia com a posição radial e o seu máximo valor ocorre na borda da geometria. A taxa de cisalhamento pode ser calculada com as equações 4.2 e 4.3.

$$\dot{\gamma}_{max} = M \cdot \Omega \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (4.2)$$

$$\Omega = \frac{2 \cdot \pi \cdot n}{60} \quad (4.3)$$

onde: M é um fator de geometria, $M = R/h$; n é a velocidade do rotor (min^{-1}).

A deformação de cisalhamento, que relaciona a geometria do sistema com o deslocamento angular, pode ser calculada a partir da equação 4.4.

$$\gamma = M \cdot \varphi \quad (4.4)$$

onde: φ é deslocamento angular (rad).

A tensão de cisalhamento na aresta exterior da placa é proporcional ao torque (M_d) e ao fator de geometria (A), como mostram as equações 4.5 e 4.6.

$$\tau = M_d \cdot A \quad (4.5)$$

$$A = \frac{2}{\pi \cdot R^3} \quad (4.6)$$

Para fluidos que mostram um comportamento de fluxo não-newtoniano, a tensão de cisalhamento deve ser corrigida de acordo com a equação 4.7.

$$\tau = M_d \cdot A \left(\frac{3 + n}{4} \right) \quad (4.7)$$

A formulação anteriormente descrita é utilizada pelo software *Rheology Advantage Instrument Control AR*, para o cálculo dos parâmetros reológicos das pastas. Além disso, por meio do software, são controladas as diferentes especificações para cada tipo de ensaio como: *gap*, força normal, temperatura, tempo, taxa de cisalhamento, deformação e frequência.

b) Metodologia de ensaio

Para a avaliação do perfil reológico das pastas, foi adotada a metodologia recomendada no estudo de Pileggi (2014), descrita na continuação:

1. preparação de 100 ml de amostra;
2. colocação de aproximadamente 2 ml de pasta no reômetro;
3. esmagamento da pasta até atingir uma distância entre as placas (*gap*) de 1 mm;
4. início da primeira determinação, 10 minutos depois da adição da água no cimento;
5. é realizada a primeira determinação no tempo, executada em três ciclos, cada um deles é composto por uma rampa de aceleração (ida) e uma de desaceleração (volta). Primeiro, a taxa de cisalhamento para cada ciclo foi incrementada a uma aceleração de 0 até 400 s^{-1} em 1 minuto (rampa de ida), e imediatamente foi desacelerada de volta para 0 s^{-1} em um tempo adicional de 1 minuto (rampa de volta). O software coletou os dados a cada 2 segundos, para um total de 60 registros por ciclo. Na Figura 4.21 é mostrado o esquema de varredura em função da taxa de cisalhamento;
6. na Etapa I (PSA A) foram realizadas 10 determinações a cada 10 minutos, para um tempo total de 100 minutos. Já na Etapa II (todos os PSAs), foram elaboradas 4 determinações a cada 2 horas, sendo que o ensaio teve uma duração de 6 horas;
7. confecção dos gráficos: tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento e viscosidade x taxa de cisalhamento, para cada um dos ciclos a serem analisados.

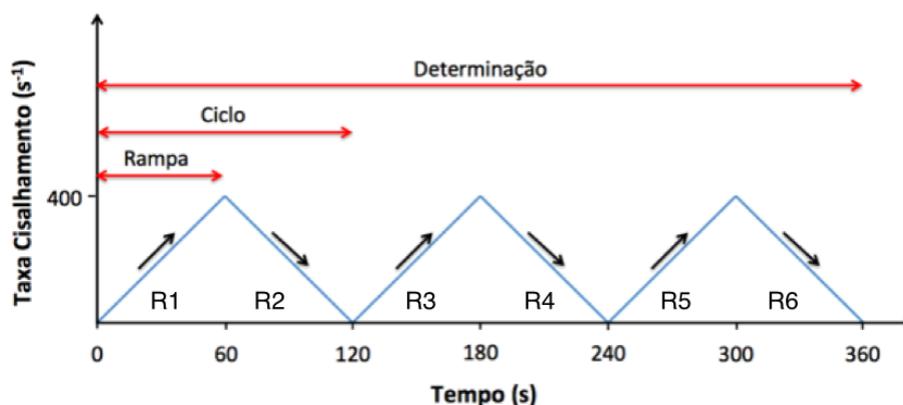


Figura 4.21 – Esquema de varredura da taxa de cisalhamento de uma determinação no tempo para o ensaio de fluxo.

Com o intuito de garantir a confiabilidade nos dados, o primeiro ciclo da determinação foi desconsiderado (rampas 1 e 2 da Figura 4.21), já que se assume que a pasta ainda está em homogeneização e que deve-se garantir o contato entre a placa e o material. O segundo ciclo apresenta valores mais precisos dos parâmetros reológicos, com o intuito de comprovar essas informações foi realizado um terceiro ciclo. Portanto, os valores da tensão de escoamento e a viscosidade foram determinados a partir do segundo e do terceiro ciclo de cada determinação no tempo. A seguir são explicados os procedimentos para a escolha dos valores de viscosidade e tensão de escoamento.

O modelo mais usado para descrever o comportamento reológico de materiais cimentícios é o de Bingham. Porém, as pastas estudadas de alta resistência apresentaram alta fluidez e baixas tensões de escoamento, em função dos elevados teores de aditivo superplastificante utilizados (entre 2% e 3% da massa do cimento). O modelo de Herschel-Bulkley foi adotado nesta pesquisa, devido ao melhor ajuste do comportamento das curvas, e assim evitou-se que valores da tensão de escoamento fossem negativos (WALLEVIK e WALLEVIK, 2011).

Um gráfico típico de viscosidade x taxa de cisalhamento é mostrado na Figura 4.22, observa-se que o valor da viscosidade tende a se estabilizar nas maiores taxas de cisalhamento ($\sim 400 \text{ s}^{-1}$). Portanto, determinou-se que a viscosidade de cada rampa é o valor correspondente da maior taxa de cisalhamento mensurada. Assim, para cada determinação no tempo, é feita uma média das quatro medidas de viscosidade coletadas nas rampas.

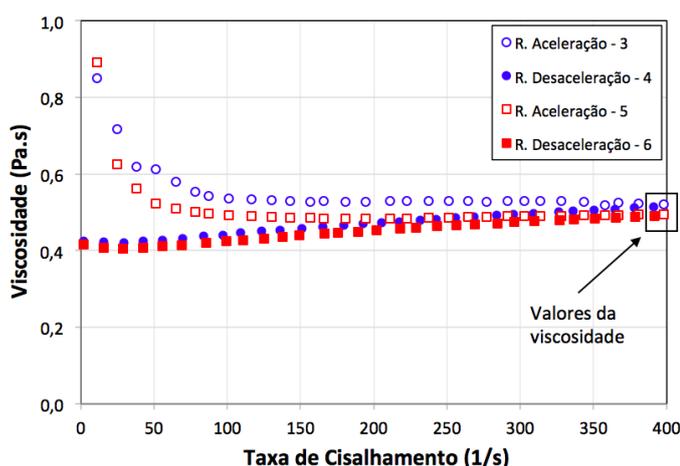


Figura 4.22 – Representação gráfica da escolha dos valores de viscosidade nas pastas.

Na literatura ainda não se tem um consenso sobre o cálculo da tensão de escoamento em materiais cimentícios, quando empregados reômetros rotacionais. Diversos autores utilizam a rampa de aceleração (BETIOLI *et al.*, 2009b; BETIOLI *et al.*, 2012; TEIXEIRA *et al.*, 2014) e outros usam a rampa de desaceleração (NEHDI e RAHMAN, 2004; MECHTCHERINE *et al.*, 2015; SENFF *et*

al., 2015, SECRIERU *et al.*, 2016). Assim como também podem ser apresentados as determinações, tanto na rampa de aceleração, como na rampa de desaceleração (ROMANO *et al.*, 2012). Neste trabalho será adotado o critério que apresenta os valores da rampa de desaceleração, como assumido pelas pesquisas sobre reologia com PSAs.

Para determinar os valores da tensão de escoamento a análise foi realizada separadamente nas duas rampas de desaceleração, posteriormente, foi gerada uma projeção do modelo de Herschel – Bulkley pelo software *Rheology Advantage Instrument Control AR*, e na taxa de cisalhamento zero foi obtida a medida da tensão de escoamento (Figura 4.23). Assim, foi feita uma média com os dois valores para gerar o gráfico de tensão de escoamento x taxa de cisalhamento, para cada determinação no tempo.

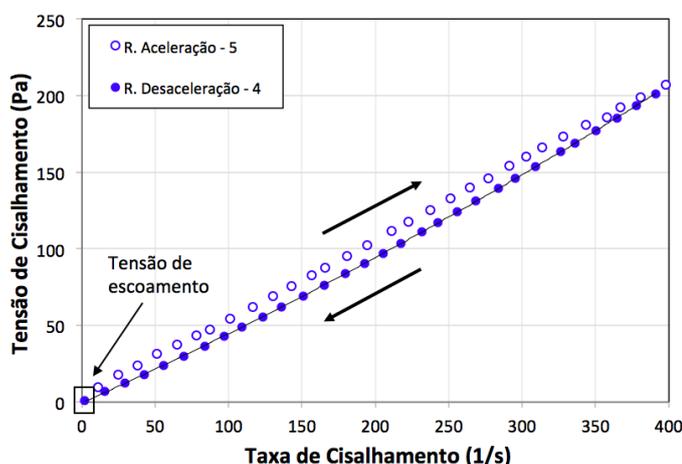


Figura 4.23 - Representação gráfica da escolha dos valores da tensão de escoamento nas pastas para um ciclo.

Na Etapa I os ensaios foram realizados numa mesma amostra ao longo do tempo. Na Etapa II uma amostra diferente foi utilizada em cada uma das quatro determinações feitas pelo reômetro. Nessas pastas, antes de coletar a amostra, era realizada uma pré-mistura por um minuto a 500 rpm, apenas para homogeneizar o material, que permanecia em repouso. Na Tabela 4.10 são apresentadas as principais diferenças entre cada uma das etapas do estudo reológico. O teor de aditivo superplastificante foi menor na Etapa II (2%) com o objetivo de evitar o comportamento tixotrópico apresentado nas pastas, esse tema é abordado em detalhe no item 4.4.1.1 -.

Tabela 4.10 – Diferenças entre as Etapas I e II do estudo reológico nas pastas.

	PSA Utilizado	Tipo de Amostra	Tempo entre determinações	Nro. Total Determinações	Tempo Final	Teor SP
Etapa I	A	Única	Cada 10 min	10	100 min	3%
Etapa II	A, B, C e D	Uma em cada determinação	Cada 2 horas	4	6 horas	2%

4.3.3.2 - Ensaio Oscilatório

O ensaio oscilatório é uma metodologia frequentemente utilizada para avaliar as propriedades de pastas de cimento no estado fresco, desde a mistura até a pega. É um método dinâmico capaz de aplicar uma pequena deformação ou baixa tensão à amostra, sem causar a sua ruptura (BETIOLI *et al.*, 2009a). Foi executado apenas para uma pasta de referência (Ref-0,30 da Etapa I), com o objetivo de avaliar a influência do teor de aditivo superplastificante na cinética de hidratação.

a) Base teórica

Quando uma amostra de pasta é submetida à uma deformação senoidal, a resposta dessa solitação é uma tensão, como mostrado nas Equações 4.8 e 4.9.

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (4.8)$$

$$\tau = \tau_0 \cdot \cos(\omega t + \delta) \quad (4.9)$$

onde: ω é a velocidade angular, t é o tempo, γ_0 é a amplitude máxima de deformação e δ é o ângulo de fase.

Se a tensão for dividida pela deformação, conforme a Equação 4.10, é obtido o módulo G^* , denominado módulo complexo.

$$G^* = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \quad (4.10)$$

Este módulo, por ser um número complexo, pode ser dividido em duas componentes, real e imaginária. A componente real ou elástica, denominada de módulo de armazenamento (G'), segundo a Equação 4.11, e a componente imaginária ou viscosa, chamada módulo de perda (G''), Equação 4.12.

$$G' = G^* \cos \delta \quad (4.11)$$

$$G'' = G^* \sin \delta \quad (4.12)$$

O comportamento viscoelástico da pasta pode ser estudado através do ensaio oscilatório de varredura no tempo, com deformação e frequência constantes, como mostrado na Figura 4.24. Com a formulação descrita anteriormente, o software *Rheology Advantage Instrument Control AR* do reômetro, determina o valor de cada uma das componentes (G' e G'') ao longo do tempo.

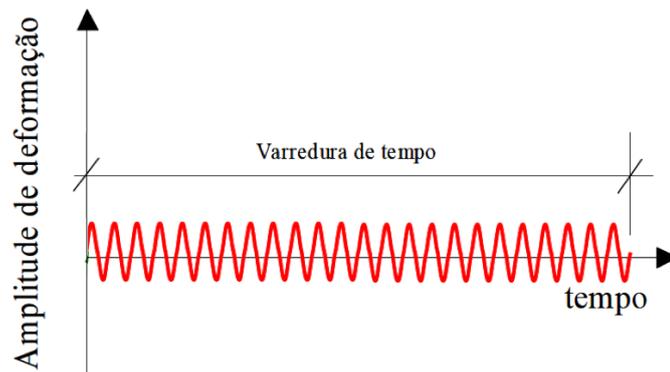


Figura 4.24 - Esquema do ensaio oscilatório com de deformação e frequência constante (BETIOLI *et al.*, 2008).

b) Parâmetros de ensaio

Após a preparação da pasta, como apresentado no item 4.3.2 -, uma quantidade de aproximadamente 2 ml é levada para o reômetro para iniciar o experimento. Na Tabela 4.11 é apresentado um resumo com as especificações do ensaio.

Tabela 4.11 – Parâmetros do ensaio oscilatório.

Parâmetro	Valor
Temperatura	23°C
Tempo	6 horas
Distância entre placas (<i>gap</i>)	1 mm
Deformação Máxima	10 ⁻⁴ rad
Frequência	1 Hertz

Esses parâmetros foram utilizados no ensaio oscilatório com o objetivo de assegurar que a consolidação fosse realizada na região viscoelástica linear (RVL) da pasta, e para garantir que a sua estrutura não fosse rompida durante o ensaio. Neste experimento é obtido o módulo de armazenamento de energia ou componente elástica (G'), e o módulo de perda de energia ou componente viscosa (G''), das pastas em função do tempo.

4.3.4 - Calorimetria Isotérmica

Os ensaios foram realizados nos laboratórios de Furnas Centrais Elétricas S.A., utilizando o calorímetro de condução isotérmica Thermometric TAM AIR de oito canais com controle de temperatura, fabricado pela *TA Instruments*, a aquisição de dados foi feita pelo software *PicoLog*. Uma vista geral do calorímetro e dos seus componentes é apresentada na Figura 4.25.

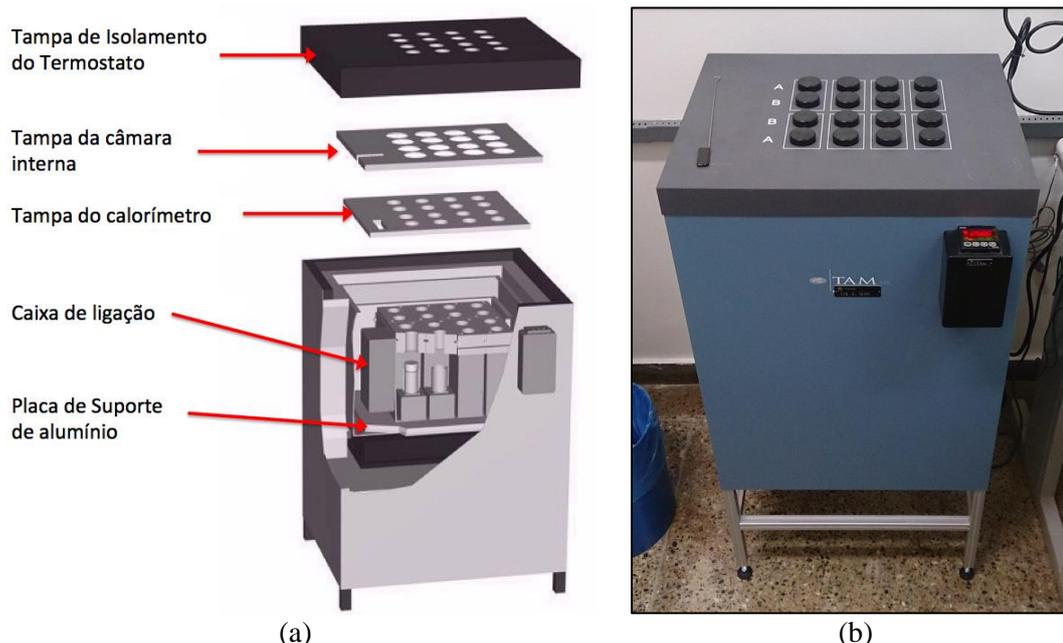


Figura 4.25 – Calorímetro de condução isotérmica Thermometric TAM AIR: a) principais componentes (TA INSTRUMENTS, 2011) e b) vista geral.

Neste equipamento, a mistura do cimento com a água pode ser realizada de duas formas, a primeira dentro do calorímetro, onde a preparação de amostras é feita numa ampola e posteriormente é colocada dentro do aparelho. A mistura e a determinação terão início após, aproximadamente 1,5 hs, quando for atingido o equilíbrio térmico, com o intuito de estudar as reações de hidratação iniciais (pré-indução). A segunda forma é fora do dispositivo, nesse caso a mistura é realizada na ampola, logo após é colocada dentro do calorímetro. O objetivo é avaliar as reações de hidratação tardias (os primeiros 30 min não são utilizáveis). Na Tabela 4.12 são apresentadas as especificações técnicas do calorímetro de condução isotérmica usado nesta pesquisa.

Tabela 4.12 - Especificações do calorímetro de condução isotérmica.

Característica	Valor
Canais duplos (amostra + ref.)	8 und
Volume de ampola	20 ml
Intervalo de temperatura	5-90 °C
Tipo de Termostato	Ar
Precisão do termostato	$\pm 0.2^{\circ}\text{C}$
Limite de detecção	4 μW
Precisão	$\pm 20 \mu\text{W}$
Tempo duração máx.	14 dias
Menor volume de amostra	1 g cimento

4.3.4.1 - Preparação e execução do ensaio

Como o objetivo do trabalho era avaliar a influência dos PSAs nas reações iniciais, foi adotada a metodologia de mistura do cimento com a água dentro do calorímetro. O processo de preparação e execução do ensaio é descrito a seguir:

1. foi coletada uma amostra de 4 g de cimento dentro da ampola de vidro (Figura 4.26 – a);
2. utilizando uma lâmina de papel alumínio e uma balança de precisão, foram pesadas as massas correspondentes de cada PSA. Posteriormente, cada polímero é introduzido na ampola;
3. foram usados dois recipientes de vidro para coletar a água. No primeiro foi misturada água destilada com o teor de aditivo superplastificante necessário para cada relação a/c (2% da massa do cimento). No segundo é colocada água destilada;
4. cada dispositivo ou canal é composto por duas seringas, em uma delas é armazenada a metade da água de cada traço. Na outra seringa é coletado o aditivo que está diluído na outra metade da água (Figura 4.26 – b);
5. conectou-se o conjunto ampola-seringas. Para as pastas contendo PSAs realizou-se uma pré-mistura dos materiais secos durante 2 minutos (Figura 4.26 – c);
6. cada um dos conjuntos é introduzido no canal correspondente do calorímetro (Figura 4.26 – e);
7. para garantir a estabilização da temperatura (25°C), todas as amostras foram deixadas no equipamento por 2 horas;
8. foram cadastradas as amostras no software e iniciou-se a procura da linha base (estabilidade da leitura de calor gerado) de cada um dos canais do calorímetro;
9. após atingir a linha base, pode ser iniciado o ensaio. Os motores de cada conjunto foram ligados individualmente. Começou-se a aquisição dos valores gerados da liberação de calor pelo software (Figura 4.26 – f);
10. o procedimento de mistura iniciou-se com a injeção da primeira metade da água ao longo de 1 minuto. Em seguida, o aditivo diluído com a outra parte da água foi adicionado por um tempo de 1 minuto. Para garantir a homogeneidade o tempo total de mistura foi de 10 minutos.

Todas as avaliações foram feitas com controle de temperatura a 25°C, durante 4 dias (96 horas), sendo que a frequência média para cada coleta de dados foi de 10 segundos. Na Figura 4.26 são apresentadas várias das etapas que compõem a preparação e execução do ensaio com o calorímetro.

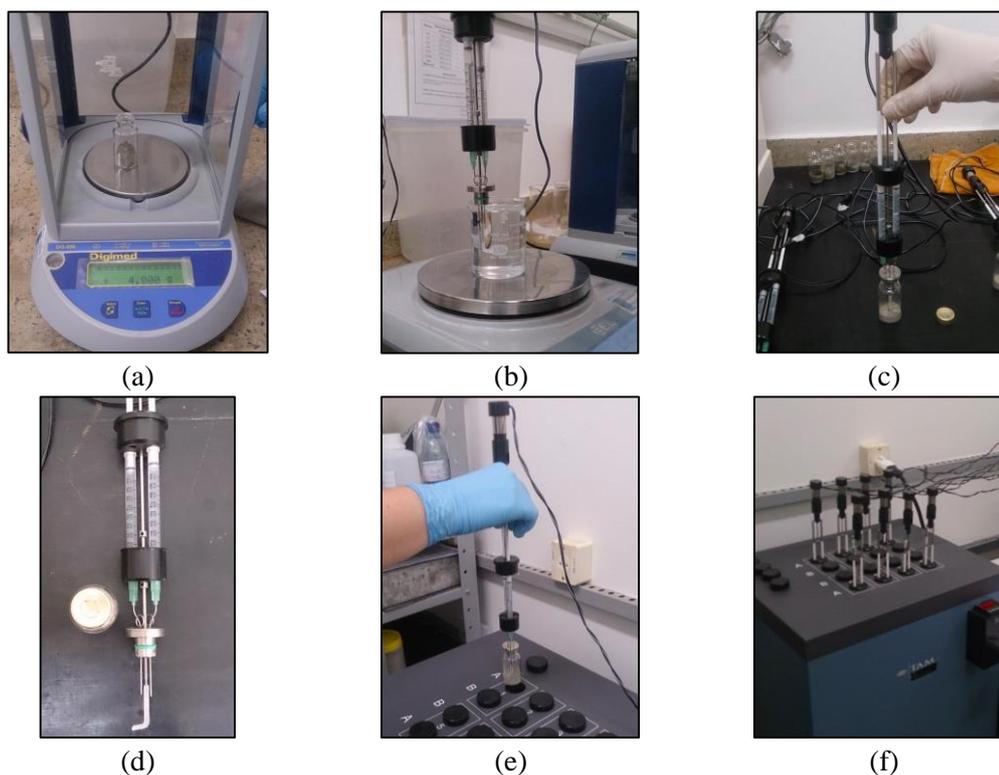


Figura 4.26 - Procedimento de preparação de amostras para ensaio de calorimetria: a) pesagem de amostra de cimento, b) coleta de água e aditivo com seringa, c) pré-mistura das amostras com PSA, d) detalhe do conjunto: ampola, seringas e misturador, e) colocação do conjunto no canal do calorímetro e f) início do ensaio.

4.3.4.2 - Composição das pastas

Na Tabela 4.13 são apresentadas as quantidades de material utilizadas na confecção das pastas de cimento de alta resistência ensaiadas no calorímetro de condução isotérmica.

Tabela 4.13 – Quantidade de material das pastas para o ensaio de calorimetria.

Pasta	Massa de materiais (g)				a/c	a/c _i
	Cimento	PSA	Água	SP		
Ref-0,30	4,000	---	1,200	0,080	0,30	---
PSA-A		0,013	1,400		0,30	0,05
PSA-B		0,025	1,400		0,30	0,05
PSA-C		0,008	1,400		0,30	0,05
PSA-D		0,019	1,400		0,30	0,05

Para garantir a homogeneização das pastas, foram feitos diversos testes de mistura, variando a massa de cimento, a altura da paleta, a velocidade de rotação do misturador, a forma de adição do aditivo superplastificante e o tempo de mistura. Após várias tentativas, encontrou-se que uma massa de 4 g de cimento e a velocidade de rotação máxima foram os parâmetros ótimos para o desenvolvimento deste ensaio e assim assegurar uma mistura uniforme dos componentes.

4.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiro são apresentados os resultados do estudo reológico das pastas de cimento contendo diferentes tipos de PSAs. No Apêndice A são apresentados as tabelas com os valores dos parâmetros reológicos da cada etapa. Na sequência são analisados os efeitos da adição desses polímeros no fluxo de calor liberado pelas reações de hidratação.

4.4.1 - Reologia das Pastas

4.4.1.1 - Etapa I: PSA A

Nesta primeira etapa foram avaliados, ao longo do tempo (100 min), dois efeitos nas pastas: a influência do teor de PSA para uma dada relação a/c e a influência da relação a/c para um teor fixo de PSA. A seguir é feita a análise de cada efeito.

a) Efeito do teor de PSA A para uma dada relação a/C_{básica}

Com o intuito de avaliar esse efeito, foram estudadas quatro pastas com a mesma relação a/c_{básica} de 0,30, sendo uma de referência e três mais contendo diferentes teores de água de cura interna e de PSA (0,1%, 0,2% e 0,3%), como mostrado na Tabela 4.8. A análise das duas propriedades reológicas avaliadas (Viscosidade e Tensão de Escoamento) foi realizada em função das curvas de comportamento típico dos fluidos, mostradas na Figura 4.3. As curvas de viscosidade x tempo das quatro pastas estudadas são apresentadas na Figura 4.27. Cada determinação no tempo representa a média de quatro valores de viscosidade, como explicado no item 4.3.3.1 -.

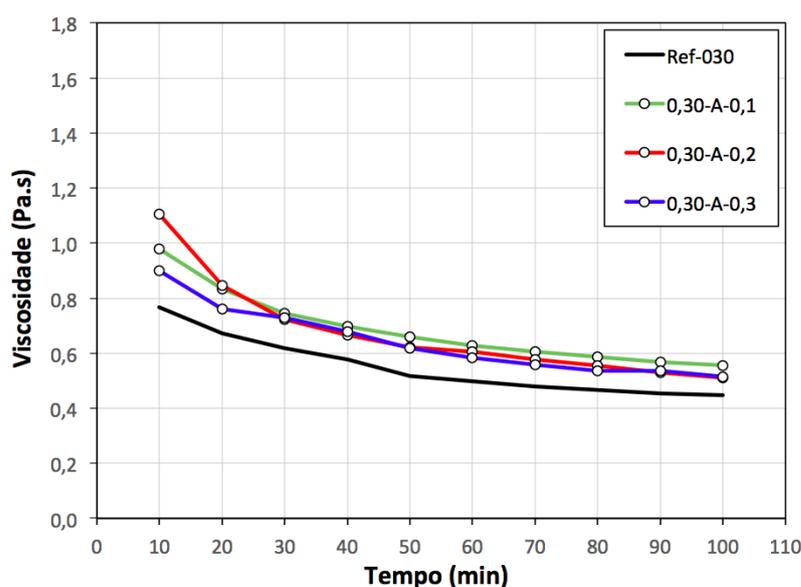


Figura 4.27 – Resultados médios de viscosidade no tempo, das pastas da etapa I – efeito do teor de PSA A para uma dada relação a/c.

As magnitudes da viscosidade para as quatro pastas variaram entre 0,4 e 1,1 Pa.s, se comparadas com a Tabela 4.3 pode-se afirmar que estão dentro da faixa de valores característicos de pastas (0,01 até 1,00 Pa.s).

As curvas de viscosidade x tempo das quatro pastas apresentaram o mesmo padrão de comportamento, até os 50 min houve uma grande diminuição da viscosidade. Após esse tempo, percebeu-se que as curvas sofrem uma estabilização até a idade de 100 min. Esse comportamento, aparentemente tixotrópico (redução da viscosidade ao longo do tempo), não era esperado, em razão de que as pastas de cimento podem sofrer alterações na consistência em função do tempo, pelas reações químicas de hidratação do cimento. Esse tema será discutido com maior profundidade nos próximos itens.

A adição de diferentes teores de PSA A e água de cura interna produz um pequeno incremento em todos os valores da viscosidade ao longo do tempo, de aproximadamente 20% em média, como observado na Figura 4.27. Esse acréscimo, embora seja leve, indica que o PSA A influenciou na viscosidade das pastas. Porém, não foi possível identificar diferenças de desempenho para o aumento do conteúdo de PSA A.

Na literatura técnica não foram encontrados estudos reológicos de materiais cimentícios modificados com o PSA A. No entanto, Mechtcherine *et al.* (2015) indicaram que a adição de um PSA (tipo retentivo), em argamassas com relação a/c de 0,30, levou a um leve incremento nos valores da viscosidade ao longo do tempo (até 90 min). Embora os autores assumam que, devido ao baixo teor de PSA utilizado (0,2%), o efeito do polímero na viscosidade é insignificante.

Na Figura 4.28 são apresentadas as curvas de tensão de escoamento x tempo para as quatro pastas. Como foi comentado no item 4.3.3.1 -, o modelo de Herschel-Bulkley foi utilizado para calcular os valores de tensão de escoamento para cada rampa de desaceleração.

Ao comparar os valores típicos apresentados na Tabela 4.3 da tensão de escoamento (10-100 Pa), observou-se que as magnitudes encontradas nas pastas de cimento foram inferiores aos propostos pelo autor (BANFILL, 2003). Esse comportamento foi causado pelo elevado conteúdo de aditivo superplastificante, como mostra a Figura 4.6 e a Figura 4.7. Em testes preliminares foi usado um teor menor (2%), porém, não foi possível a execução do ensaio nas pastas com menor relação a/c, porque o equipamento atingiu o limite de torque máximo de 200 mNm (Tabela 4.9). Cabe lembrar que o teor máximo recomendado pelo fabricante é 1%. Além disso, o fato de usar uma mesma amostra durante o ensaio, pode ter favorecido esse comportamento atípico, devido à influência do histórico da taxa de cisalhamento.

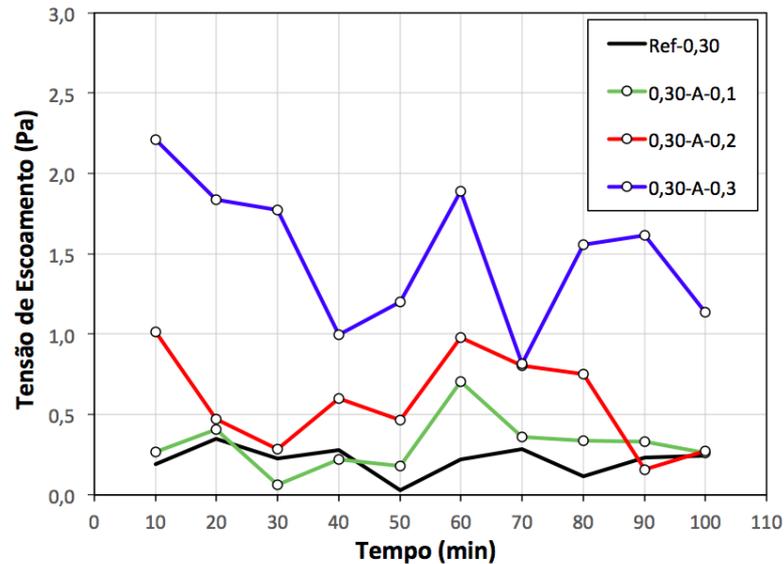


Figura 4.28 - Resultados médios de tensão de escoamento no tempo, das pastas da etapa I – efeito do teor de PSA A para uma dada relação a/c .

Embora as curvas de tensão de escoamento apresentem flutuações ao longo do tempo, causadas provavelmente pela elevada fluidez das pastas, é possível fazer uma análise comparativa do comportamento entre as misturas. Parece que a adição de PSA A influencia nesse parâmetro reológico, já que o incremento do teor de polímero levou a um aumento nos valores da tensão de escoamento, se comparados com a pasta de referência. Essa influência poderia ser explicada pela presença física do polímero, ou seja, o PSA quando inchado possui um diâmetro maior do que as partículas de cimento e comporta-se como um agregado dentro da mistura, criando uma maior dificuldade para o fluxo da suspensão (água e cimento). Outra hipótese levantada, é que o polímero absorve no seu interior, partículas de aditivo superplastificante, diminuindo o efeito deste na mistura e incrementando a tensão de escoamento das pastas.

Segundo Secrieru *et al.* (2016), a presença de PSA (teor de 0,2%), mesmo com a adição de água de cura interna ($a/c_i = 0,05$), incrementou os valores da tensão de escoamento ao longo do tempo em microconcretos de alta resistência, independente das mudanças na temperatura.

Secrieru (2012) encontrou uma boa correspondência entre a tensão de escoamento inicial (aos 10 min) e o valor do espalhamento de tronco de cone, em argamassas modificadas com PSA e água de cura interna. Esse parâmetro foi determinado por meio da utilização de dois equipamentos, um viscosímetro e um reômetro. De acordo com Secrieru *et al.* (2016), os resultados da tensão de escoamento determinados com o viscosímetro, tanto do microconcreto de referência, como do modificado com PSA, mostraram uma correlação com os valores do espalhamento avaliados ao longo do tempo. Portanto, é importante analisar esse parâmetro reológico, pois pode ser associado com os ensaios tecnológicos no estado fresco.

No Capítulo 7, foram estudados microconcretos com relação a/c de 0,30 e contendo diferentes teores de PSA A (0,1%; 0,2% e 0,3%). O espalhamento foi determinado pelo método do tronco de cone de Hagermann sem golpes (DIN 18555-2), e fixado em todas as misturas dentro de um intervalo, como premissa do projeto (190 ± 10 mm). Para atingir essa medida, houve a necessidade de ajustar o teor de aditivo superplastificante (Tabela 7.4). Os teores de aditivo para as misturas Ref-0,30, 0,30-PSA 0,1, 0,30-PSA 0,2 e 0,30-PSA 0,3 foram de 2,6%, 2,6%, 3,0% e 3,2%, respectivamente. Assim, à medida que aumentou o teor de PSA A nos microconcretos, foi necessário incrementar a quantidade de aditivo, o que pode ser associado com os valores encontrados da tensão de escoamento nas pastas aos 10 min. O evento anterior mostra o aparente incremento desse parâmetro reológico em materiais cimentícios, causado pela adição do polímero.

b) Efeito da relação a/c para um teor fixo de PSA A

Com o objetivo de avaliar esse efeito ao longo do tempo, foram estudadas 8 pastas, variando-se a relação a/c (0,25; 0,30; 0,35 e 0,40). Sendo que, quatro delas foram de referência, e as outras quatro contém teor constante de PSA A (0,3% da massa de cimento) e água de cura interna ($a/c_i = 0,045$). Na Tabela 4.8 são mostrados os detalhes de cada pasta. Na Figura 4.29 são apresentados os valores da viscosidade em função do tempo das oito pastas analisadas.

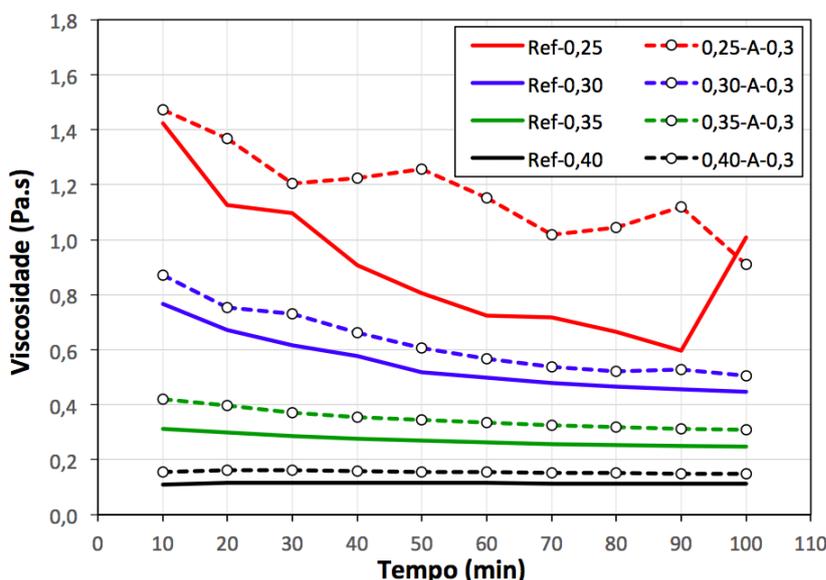


Figura 4.29 - Resultados médios de viscosidade no tempo, das pastas da etapa I – efeito da relação a/c para um teor fixo de PSA A.

Ao comparar os resultados médios de viscosidade, com a Tabela 4.3, observa-se que só as pastas com relação a/c de 0,25, obtiveram valores maiores do que o intervalo proposto pelo autor (0,01 até 1,00 Pa.s). Uma possível explicação para este comportamento é que esse valor de relação a/c

somente é utilizada em concretos de alta resistência; sendo que os valores encontrados são excepcionais.

Mesmo que adicionada água de cura interna, foi observado que o teor de PSA (0,3%) incrementou levemente a viscosidade de todas as pastas com diferentes relações a/c. Secrieru (2012) adotou um critério particular para a análise comparativa da viscosidade: quando uma mistura de argamassa contendo PSA tem o mesmo comportamento que a de referência, assume-se que toda a água de cura interna foi absorvida pelo polímero. Se as pastas foram analisadas seguindo essa prescrição (o PSA não influencia na viscosidade), a absorção real do polímero foi maior do que a calculada, portanto, o PSA A absorveu água de amassamento incrementando assim, a viscosidade das pastas.

Como esperado, parece que o fator mais influente na viscosidade é a relação a/c das pastas. Por exemplo, o valor da viscosidade inicial (10 min) da pasta Ref-0,35 foi de 0,30 Pa.s, a diminuição da relação a/c para 0,30 (Ref-0,30) significou um incremento de 156%, já que o valor encontrado foi de 0,77 Pa.s. Secrieru (2012) notou o mesmo comportamento para duas argamassas com relações a/c de 0,30 e 0,45, mesmo utilizando um maior teor de aditivo superplastificante na mistura com a/c de 0,30, concluindo que com o aumento da relação a/c houve uma diminuição da fricção interna entre as partículas, diminuindo assim a viscosidade da argamassa. Segundo Banfill (2006), a redução do teor de água no material cimentício, resulta no incremento dos valores dos parâmetros reológicos (viscosidade e tensão de escoamento).

O comportamento tixotrópico, da diminuição da viscosidade ao longo do tempo, apresentou-se em todas as pastas com diferentes relações a/c da Etapa I, tanto de referência como contendo PSA A. Duas hipóteses foram levantadas para tentar explicar esse desempenho: o elevado teor de aditivo superplastificante (3%) e a contínua agitação da mesma amostra utilizada ao longo do ensaio. No item 4.4.1.2 - é apresentado o resultado do ensaio oscilatório na pasta de referência Ref-0,30, feito com o intuito de avaliar o efeito do aditivo na cinética de hidratação das pastas.

Na Figura 4.30 são apresentados os resultados médios da tensão de escoamento (rampas de desaceleração) ao longo do tempo, das pastas de cimento com diferentes relação a/c e o mesmo teor de PSA A e água de cura interna. As magnitudes dos valores de tensão de escoamento foram baixos se comparados com os valores da Tabela 4.3, sobretudo para as pastas com relação a/c maiores do que 0,35, que foram próximos de zero, o que prejudicou a análise deste parâmetro reológico. Esse desempenho foi causado pelo elevado teor de aditivo superabsorvente (3%), utilizado com o intuito de avaliar as diferentes relações a/c, o que incrementou a fluidez das pastas.

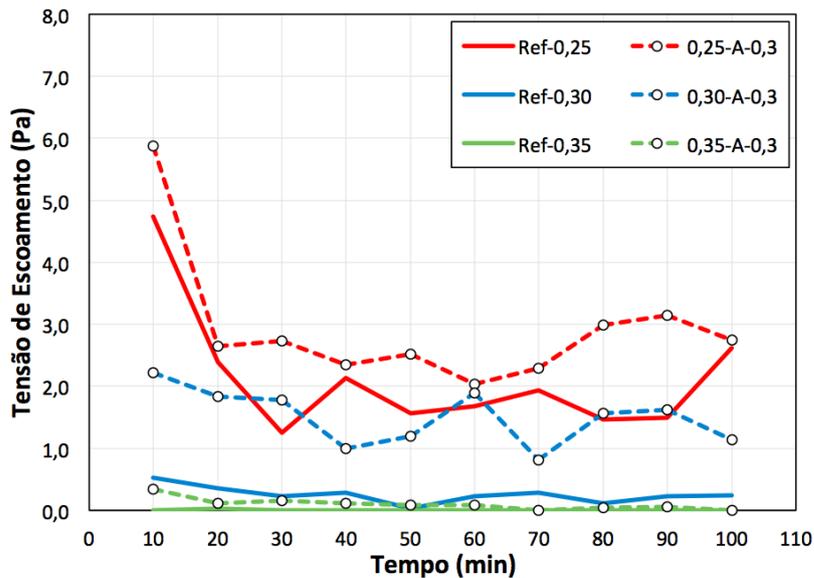


Figura 4.30 - Resultados médios de tensão de escoamento no tempo, das pastas da etapa II – efeito da relação a/c para um teor fixo de PSA A.

Ao analisar as curvas de tensão de escoamento x tempo, observa-se um comportamento atípico, o decréscimo nos valores em função do tempo, sendo que o maior valor atingido pelas pastas foi aos 10 min. Esse comportamento pode ser ocasionado, primeiramente pela tixotropia apresentada das pastas, causada pelo elevado teor de aditivo superplastificante, e porque uma mesma amostra foi mantida durante todo o ensaio no equipamento, promovendo uma contínua agitação e gerando um histórico de taxa de cisalhamento.

Embora as curvas apresentem algumas flutuações, pode ser identificado que a adição de um teor fixo de PSA levou a um incremento nos valores da tensão de escoamento ao longo do tempo, se comparados com os valores da pasta de referência. Esse comportamento também foi encontrado nas pesquisas de Secrieru (2012), Mechtcherine *et al.* (2015) e Secrieru *et al.* (2016). Parece que o efeito é mais intenso à medida que diminui a relação a/c das misturas. Esse desempenho pode ser explicado pela maior quantidade de partículas de polímero inchadas nas pastas com menor relação a/c, o que aumentaria a interferência do PSA no fluxo da suspensão cimentícia.

É importante mencionar que todas as pastas da Etapa I apresentaram uma elevada fluidez, espalhando-se fora da base de medição do ensaio de mini-slump. Além disso, ao se analisar as curvas de tensão x taxa de cisalhamento, as pastas se comportaram como fluidos pseudoplásticos com tensão de escoamento. Por último, como foi apresentado na Figura 4.23, em todas as determinações no tempo, os valores da tensão de cisalhamento da rampa de aceleração foram maiores do que a rampa de desaceleração, mostrando uma área de histerese positiva que indica a tixotropia das pastas. Segundo Romano *et al.* (2012), esse comportamento é válido apenas no

instante de observação do ensaio e indica que nessas misturas a desaglomeração das partículas de cimento foi mais rápida que a reestruturação dos aglomerados.

4.4.1.2 - Ensaio Oscilatório

Foi observada uma diminuição da viscosidade ao longo do tempo, em todas as pastas da Etapa I, com tendência à estabilização no final do ensaio (100 min). Este comportamento não era esperado, já que o material analisado é reativo. Uma hipótese levantada para explicar este desempenho foi o elevado teor de aditivo superplastificante utilizado (3% da massa do cimento) que pode retardar a pega. Com o objetivo de investigar o efeito do aditivo na cinética de hidratação nas pastas, foi realizado o ensaio oscilatório de varredura no tempo (6 horas), na pasta de referência Ref-0,30. A evolução das componentes elásticas (G') e viscosas (G'') foram determinadas em função do tempo, como mostra a Figura 4.31.

Segundo Pileggi (2014), a componente elástica ou módulo de armazenamento (G') representa a energia armazenada em cada ciclo (do ensaio oscilatório), ou seja, trata-se da medida de elasticidade do material. Seu acréscimo no tempo é reflexo do fenômeno de aglomeração das partículas de cimento, devido às reações de hidratação. Como os valores da componente elástica foram maiores do que a componente viscosa, pode-se afirmar que o comportamento sólido foi predominante.

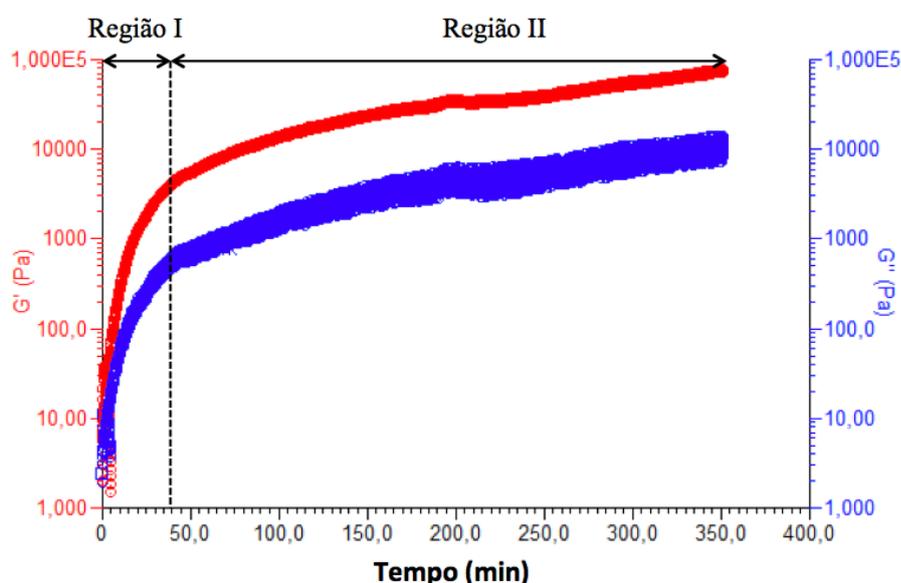


Figura 4.31 - Evolução da componente elástica (G') e viscosa (G'') obtida pelo ensaio de varredura de tempo para a pasta de referência Ref-0,30.

Como explicado por Betioli (2007), um indicador do fenômeno de aglomeração é o incremento na componente elástica (G') na pasta (Figura 4.31), a qual inicia com valor baixo, e cresce rapidamente até aproximadamente 40 minutos de hidratação (Região I). Após este período, a taxa

de crescimento de G' e G'' diminuí, apresentando um aumento linear em relação à escala logarítmica de G . Esta diminuição na taxa de crescimento das componentes indica que, durante este período, o fenômeno de consolidação é mais lento (Região II). Quando acontecer um aumento intenso nas componentes, causado pela maior taxa de hidratação (SCHULTZ e STRUBLE, 1993), pode-se associar ao tempo de início de pega da pasta (Região III).

Assim, para a pasta Ref-0,30 não foi possível identificar o início da região III na Figura 4.31, concluindo-se que o teor elevado de aditivo superplastificante (3%) levou a um retardo no tempo de pega, influenciando o comportamento dos parâmetros reológicos das pastas. O resultado deste ensaio, está em concordância com o valor de tempo zero de 7 hs e 54 min, obtido (capítulo 6) pelo método do pulso ultrassônico, do microconcreto de referência com relação a/c de 0,30 e teor de aditivo superplastificante de 2,6%.

Em vista desses resultados, e procurando maior sensibilidade para a discussão dos parâmetros reológicos, determinou-se para a Etapa II do estudo, reduzir o teor de aditivo superplastificante para 2%. Além disso, resolveu-se utilizar uma amostra distinta em cada uma das quatro determinações feitas, sendo que a duração do ensaio foi seis horas.

4.4.1.3 - Etapa II: Diferentes tipos de PSA

Com o intuito de avaliar o efeito de adição de distintos tipos de PSAs nas propriedades reológicas nas pastas, foi desenvolvida a Etapa II por meio do ensaio de fluxo rotacional. Foram produzidas cinco pastas com a mesma relação a/c_{básica} de 0,30, sendo uma de referência e quatro contendo polímero. Como foi fixada a água de cura interna ($a/c_i = 0,05$), o teor de cada PSA variou um função da sua capacidade de absorção. Na Tabela 4.8 foi apresentada a composição de cada mistura, o teor de 2% de aditivo superplastificante foi mantido constante. Os resultados médios da viscosidade ao longo do tempo (6 horas) são mostrados na Figura 4.32.

A magnitude dos resultados no tempo inicial (até 2 horas) podem ser encaixados dentro do intervalo dos valores recomendados na Tabela 4.3 (0,01 até 1,00 Pa.s). Porém, após passado esse tempo os valores de viscosidade aumentaram. Como esperado, um comportamento típico foi identificado em todas as pastas, o incremento da viscosidade ao longo do tempo, causado pela diminuição do teor de aditivo superplastificante nesta etapa, e conseqüentemente, o maior avanço das reações de hidratação.

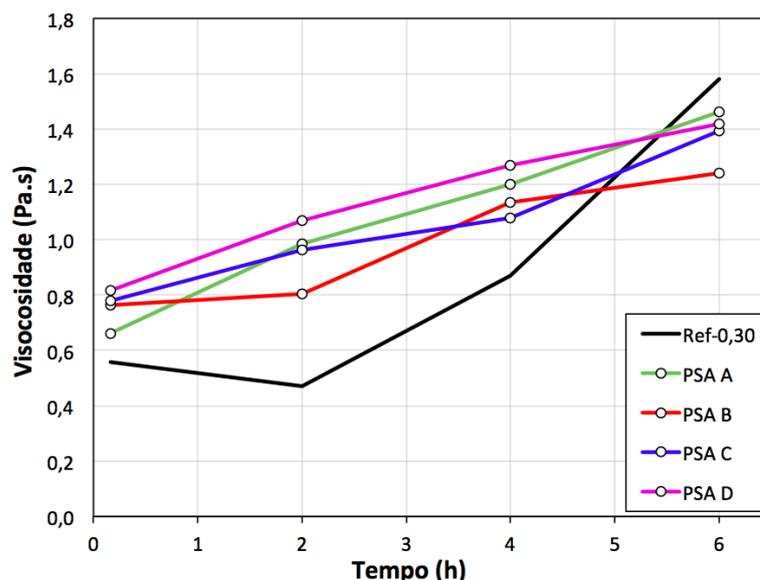


Figura 4.32 - Resultados médios de viscosidade no tempo, das pastas da etapa II.

Os valores da viscosidade de todas as misturas contendo PSA, foram maiores do que a mistura de referência, até uma idade de 4 hs, mostrando que o polímero parece influenciar nesse parâmetro reológico. Por exemplo, a pasta PSA D apresentou os maiores valores de viscosidade nesse intervalo de idade, esse polímero foi classificado como fino e suas partículas possuem forma granular. Somente após 6 hs a pasta de referência apresentou um valor maior de viscosidade que as misturas contendo PSA, esse desempenho pode estar associado com o maior avanço das reações de hidratação da pasta de referência.

Se for associada a capacidade de liberação de água do polímero com a viscosidade na idade de 6 hs, pode-se afirmar que o PSA A, por apresentar o maior valor, seria o polímero com a maior capacidade de retenção de líquido. Já o PSA B, que foi classificado como não retentivo (SCHROFL *et al.*, 2012), apresentaria a maior dessorção entre os quatro polímeros analisados.

Os resultados da Figura 4.32 podem ser analisados pelo critério adotado por Scireu (2012), Mechtcherine *et al.* (2015) e Secieru *et al.* (2016), ou seja, o PSA não influencia na viscosidade devido aos baixos teores. Assim, poderia dizer-se que a absorção no meio cimentício dos polímeros foi subestimada, devido ao incremento nos valores desse parâmetro nas primeiras 4 hs. É importante lembrar que os autores avaliaram a reologia em argamassas até uma idade de 100 minutos.

Na Figura 4.33 são apresentados os resultados médios da tensão de escoamento das quatro pastas analisadas, calculados a partir do modelo de Herschel-Bulkley na rampa de desaceleração.

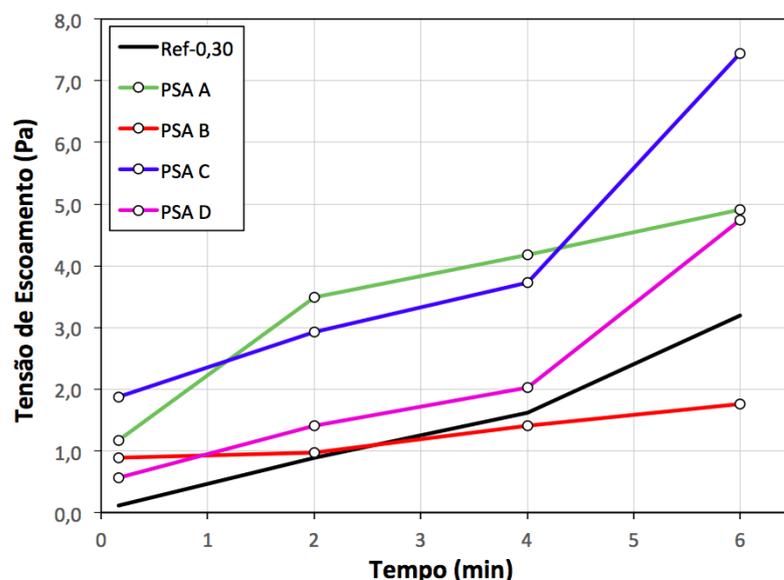


Figura 4.33 - Resultados médios de tensão de escoamento no tempo, das pastas da etapa II.

Ao se analisar os valores médios da tensão de escoamento, pode-se observar que a adição de PSAs influencia principalmente esse parâmetro reológico. Como foi dito anteriormente, acredita-se que esse efeito é causado pela presença física do polímero inchado, assim como pela absorção de partículas de aditivo superplastificante no interior dos PSAs. Romano *et al.* (2012) encontraram que a presença de aditivos incorporadores de ar levou a um aumento na tensão de escoamento, em pastas feitas com cimento CII E, causado pelo incremento da coesão das misturas. Nos resultados apresentados no Capítulo 7 é mostrado que a adição de PSA A levou a um acréscimo nos valores do teor de ar aprisionado nos microconcretos, o que seria uma terceira possível causa da influência dos PSAs na tensão de escoamento.

Parece que a magnitude do efeito na tensão de escoamento muda em função do tipo de polímero, e em consequência, das suas propriedades. A pasta contendo PSA C foi a que obteve maiores valores quando comparada com a referência. Esse polímero tem um formato granular, além de apresentar o maior tamanho quando inchado (Tabela 3.12). O segundo PSA que mais influencia neste parâmetro é o A, neste caso o polímero possui o menor diâmetro médio inchado e a sua forma é esférica. Assim, pode-se inferir que o efeito do diâmetro das partículas inchadas vai depender da forma, ou seja, quando esféricas, o menor diâmetro inchado, maiores valores de tensão de escoamento. Pelo contrário, quando as partículas inchadas são granulares, menores diâmetros diminuem esse parâmetro reológico. Estudos mais aprofundados serão necessários para comprovar essa tendência.

O comportamento da tensão de escoamento ao longo pode ser um indicador da cinética de desorção dos polímeros. A pasta com adição de PSA B mostrou um desempenho diferenciado, se

comparada com as misturas contendo os outros polímeros estudados, pois a magnitude da tensão de escoamento atingiu os menores valores ao longo do tempo. Isso indica que esse polímero é do tipo não retentivo, ou seja, libera água de cura interna mais rapidamente para a matriz cimentícia. Por fim, observa-se na Figura 4.33, que as pastas contendo polímeros A, C e D mostraram maiores valores de tensão de escoamento ao longo do tempo, quando comparadas com a mistura de referência. Tal fato sugere que esses PSAs possuem uma maior capacidade de retenção de água ao longo do tempo.

4.4.2 - Calorimetria Isotérmica

Na Figura 4.34 são apresentadas as curvas de fluxo de calor liberado e calor acumulado ao longo do tempo (96 horas) das cinco pastas estudadas. Pode-se observar que a adição do aditivo superplastificante, no teor de 2%, retardou a cinética de reação do cimento em todas as pastas, sobretudo no período de indução. Segundo Lyra *et al.* (2012), dois fenômenos são responsáveis por esse comportamento. Primeiramente, os grupos ionizáveis das moléculas poliméricas do aditivo atuam nas cargas superficiais das partículas de cimento, diminuindo a concentração de Ca^{+2} , o que torna a precipitação mais lenta. Finalmente, a formação de camadas adsorvidas do aditivo na superfície das partículas de cimento dificulta a aproximação das moléculas de água, levando a uma redução da taxa de dissolução do cimento anidro (GARCIA *et al.*, 2007).

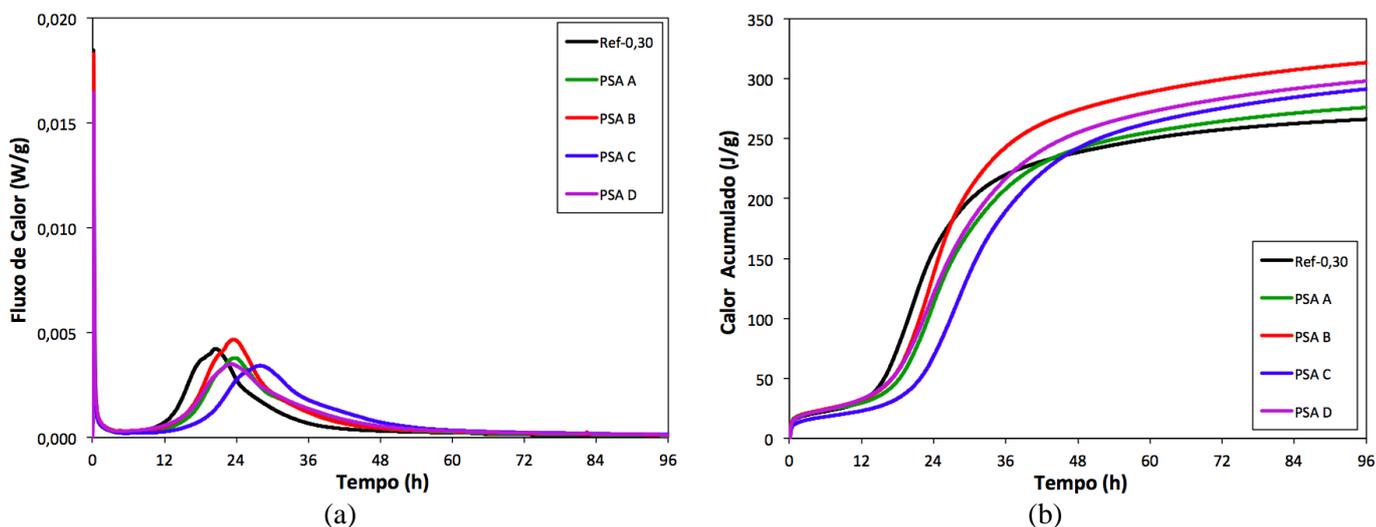


Figura 4.34 – Curvas calorimétricas em função do tempo das pastas: a) fluxo de calor liberado e b) calor acumulado.

Nota-se na Figura 4.34 que a adição dos polímeros gerou grandes mudanças no perfil da curva de evolução de calor das pastas. Foi utilizado o método gráfico das tangentes, como ilustrado na Figura 4.35, para o cálculo de parâmetros calorimétricos como o início de pega e o tempo final de pega, e assim, realizar uma melhor análise dos resultados.

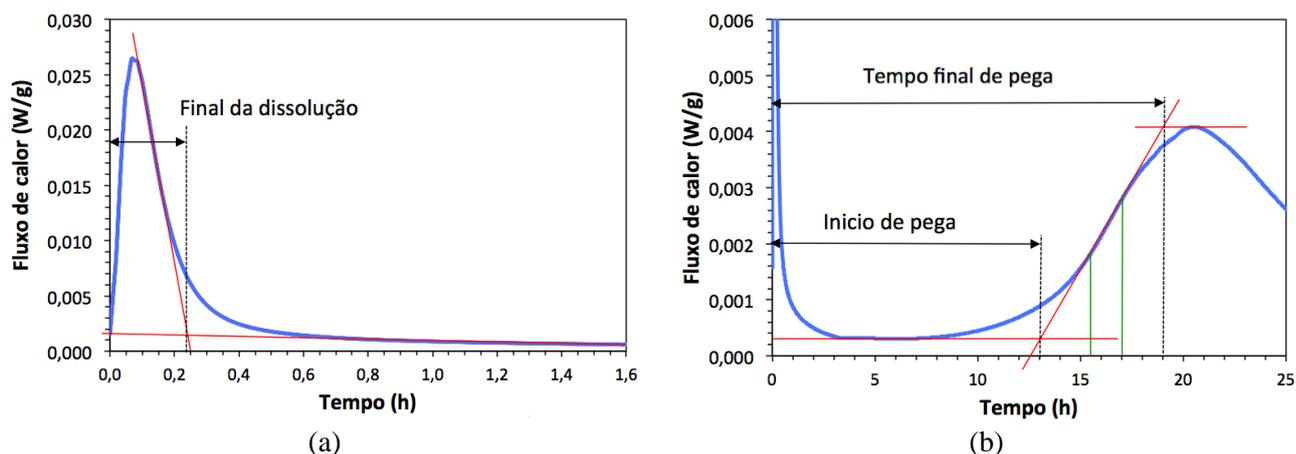


Figura 4.35 – Esquema do método gráfico das tangentes: a) etapa de dissolução e b) período de aceleração.

A taxa de aceleração foi calculada a partir de uma regressão linear do segmento específico da curva de fluxo de calor em função do tempo em horas (inclinação da curva de aceleração). Com a análise gráfica foram coletados os dados da Tabela 4.14, onde é apresentado um resumo com os resultados dos ensaios.

Tabela 4.14 – Resumo dos parâmetros calculados do ensaio de calorimetria de indução isotérmica das pastas.

	Unidade	Ref-0,30	PSA A	PSA B	PSA C	PSA D
Calor de molhagem	mW/g	18,45	14,69	18,29	11,77	16,45
Calor acumulado total	J/g	266,15	276,04	313,46	291,38	298,09
Tempo final da dissolução	h	0,33	0,48	0,35	0,40	0,42
Calor acumulado final da dissolução	J/g	11,83	14,56	12,74	9,27	12,99
Tempo início de pega	h	12,50	15,30	15,00	18,00	14,50
Calor acumulado início pega	J/g	32,42	36,45	40,08	33,26	39,01
Tempo final de pega	h	18,30	21,80	21,90	25,20	21,20
Pico de calor C-S-H	mW/g	4,23	3,80	4,67	3,43	3,51
Taxa de aceleração	%	0,673	0,527	0,653	0,416	0,457

A discussão dos resultados será dividida em três etapas, como mostrado na Figura 4.15, o estudo da influência dos PSAs no período I de reação inicial (pré-indução), entre os estágios de aceleração - III e desaceleração - IV, e na fase de reação lenta.

4.4.2.1 - Estágio I - reação inicial

Na Figura 4.36 são apresentadas as curvas de fluxo de calor e de calor acumulado das pastas até a idade de 0,5 h.

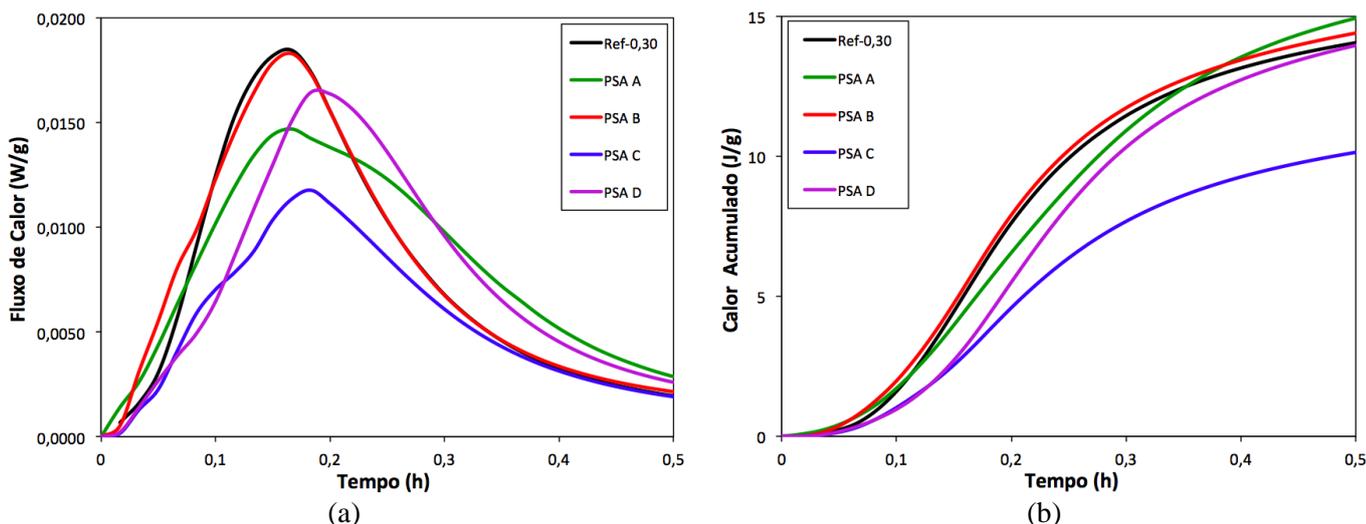


Figura 4.36 - Curvas calorimétricas das pastas na idade de 0,5 h: a) fluxo de calor liberado e b) calor acumulado.

Como mostrado na Tabela 4.14 e na Figura 4.36 – a, o valor do fluxo de calor do primeiro pico, ou calor de molhagem, diminuiu com a adição dos PSAs. Esse comportamento parece estar associado com a velocidade de absorção dos PSAs, ou seja, com o incremento de água livre na mistura, que torna a solução de poros mais diluída com respeito aos álcalis, diminuindo a aceleração da hidratação. A mistura Ref-0,30 apresentou o maior resultado de fluxo de calor, 18,45 mW/g.

O período de reação inicial é importante para a análise da cinética de absorção dos polímeros, porque assume-se que os PSAs já alcançaram sua capacidade máxima de inchamento após essa idade. Mediante a comparação do comportamento e da forma das curvas de fluxo de calor, pode-se dizer que o PSA B foi o que absorveu mais rápido a água, pela sua semelhança com a curva da pasta Ref-0,30. A maior velocidade do PSA B pode estar associada ao menor valor de absorção no meio cimentício que apresentou esse polímero (Tabela 3.9). Já os PSAs finos (A e D) aumentaram a amplitude da curva com menores valores de calor de molhagem. A pasta contendo polímero C foi a que apresentou o menor valor, o que indica um maior tempo de absorção pela maior disponibilidade de água de amassamento na mistura, cabe notar que esse polímero apresentou o maior valor de absorção no meio cimentício.

Outro parâmetro afetado pela adição dos polímeros foi o tempo final de dissolução. Em todas as pastas contendo PSA, esse tempo foi maior se comparado com a pasta Ref-0,30. Nas misturas contendo os PSAs A e D (finos) o tempo final de dissolução foi superior, por tanto, parece que esses polímeros diminuem a dissolução dos álcalis ou sulfato de cálcio e íons como K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , Ca^{+2} .

Observa-se na Figura 4.36 – b que a cinética de reação inicial (0,5 h) do cimento foi similar na pasta de referência e nas misturas contendo os polímeros A, B e D. Somente a pasta PSA C obteve um valor menor de calor acumulado, o que pode ser causado pelo desempenho da absorção do polímero.

4.4.2.2 - Entre os estágios: III – aceleração e IV – desaceleração.

Na Figura 4.37 é apresentada a curva de fluxo de calor das pastas entre as 12 e 48 h de idade. O segundo pico calorimétrico é causado pela reação dos principais compostos do cimento (C_3S e C_2S) e pode ser associado com os tempos de pega.

Como observado na Figura 4.37, a adição dos PSAs causou dois efeitos relevantes. Primeiro, houve um deslocamento à direita do segundo pico calorimétrico, ou seja, um incremento no tempo de início de pega das pastas com polímero, se comparadas com a mistura Ref-0,30 (Tabela 4.14), sendo que a pasta PSA C obteve o maior valor 18,0 h. O segundo diz respeito a uma desaceleração da cinética de reação do cimento, visto que os valores da taxa das pastas contendo PSAs foram menores que os resultados da mistura de referência. Segundo Just *et al.* (2014), duas possíveis razões desses comportamentos são: a lixiviação de algumas partículas não-reticuladas dos PSAs e a absorção de íons alcalinos dentro do polímero.

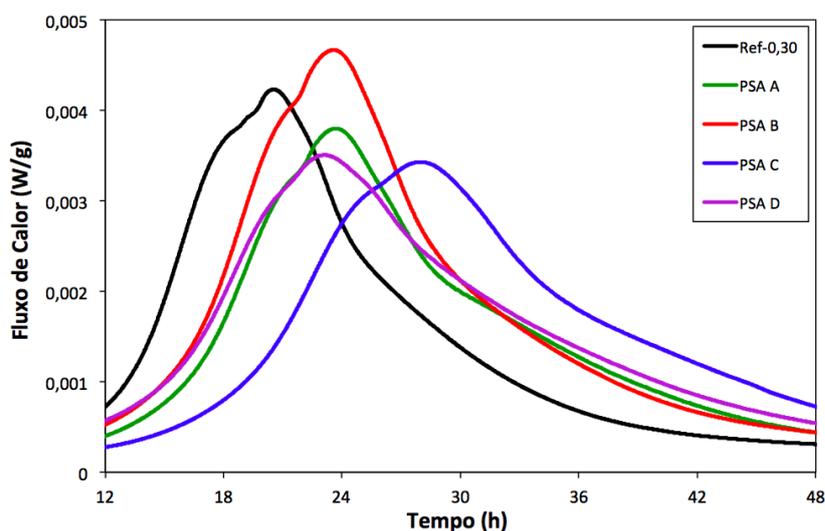


Figura 4.37 – Curva de fluxo de calor das pastas entre 12 e 48 h de idade.

De novo, nota-se um comportamento similar nas misturas contendo os polímeros finos (A e D), sendo que os valores do fluxo de calor atingido no pico e da taxa de aceleração foram parecidos e, menores do que o resultado da referência. A presença do PSA C parece inibir a formação do silicato de cálcio hidratado amorfo (C-S-H) e do hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), pois atingiu os menores valores de fluxo de calor e de taxa de aceleração de hidratação. Esse desempenho parece

estar associado com a maior disponibilidade de água no período III de aceleração, ou seja, com a cinética de dessorção desses polímeros.

Além disso, a mistura PSA B atingiu o maior valor de fluxo de calor no segundo pico, assim como um desempenho muito parecido na taxa de aceleração com a Ref-0,30. Esse fato pode indicar que o polímero liberou grande parte da água de cura interna para a matriz cimentícia no período de indução, ou seja, antes do tempo de início de pega. O que poderia explicar o comportamento menos eficiente desse PSA na mitigação da retração autógena em microconcretos de alta resistência, reportado por Silva *et al.* (2014).

O desempenho da cinética de dessorção dos polímeros não retentivos, por exemplo o PSA B, não é recomendável para o uso destes como agentes mitigadores da retração autógena, pois essa deformação inicia na transição de suspensão para sólido do material cimentício (tempo zero), e é crítica nas idades iniciais, aproximadamente nos 3 primeiros dias. Porém, se o PSA libera água antes do tempo zero, quando o material ainda é fluido, diminuiria a porosidade deixada após o desinchamento do polímero, tendo um efeito menos prejudicial nas propriedades mecânicas e elásticas do material cimentício.

Trtik *et al.* (2010) quantificaram a liberação de água de uma partícula de PSA numa pasta de cimento, por meio da técnica de tomografia de nêutrons. Os autores concluíram que o início da dessorção de água a partir do polímero coincidiu com a transição do período dormente para o de aceleração. Nestle *et al.* (2009), utilizando ressonância magnética nuclear (RMN), descobriram que a liberação da água das partículas de PSA na matriz da pasta foi iniciada no período de aceleração e finalizou um ou dois dias depois, dependendo do tamanho do polímero.

É importante mencionar que a cinética de dessorção de água vai depender do tipo de PSA. Schroeﬂ *et al.* (2015) determinaram, pela técnica de radiografia de nêutrons, que um PSA do tipo não retentivo iniciou a liberação da água para a matriz cimentícia, quase imediatamente depois da preparação da pasta. Por outro lado, um PSA do tipo retentivo começou a liberar a água no início do período de aceleração.

4.4.2.3 - Estágio V: de reação lenta e contínua (difusão).

Por fim, pode ser feita uma análise do calor acumulado das pastas na idade de 96 h. Observa-se na Figura 4.34 – b, que a adição dos PSAs modificou a cinética de hidratação das pastas, incrementando o valor do calor acumulado, o que está relacionado com a participação da água de cura interna nas reações, gerando um maior grau de hidratação. Just *et al.* (2014) encontraram esse

mesmo comportamento, porém, para diferentes teores de um mesmo PSA e utilizando a técnica de mistura das pastas fora do calorímetro, o que impede coletar os dados do Estágio I de reação inicial. Cabe salientar que somente até 24 h do início do ensaio, o calor acumulado da pasta Ref-0,30 conseguiu ser maior do que das misturas com polímeros.

Schrofl *et al.* (2012) e Mechtcherine *et al.* (2015) determinaram que o PSA B pode ser considerado como um polímero não retentivo, por meio de ensaios de absorção de solução sintética de poros e de reologia em microconcretos, respectivamente. Esse comportamento também foi verificado neste estudo pela curva de calor acumulado, sendo que a pasta contendo este polímero atingiu o maior valor após 96 h. Esse fato pode indicar que efetivamente o PSA B libera a água de cura interna antes do tempo zero, promovendo um maior grau de hidratação da matriz cimentícia, como foi discutido na análise reológica no item 4.4.1.3 -.

A mistura contendo o polímero A atingiu o menor valor de calor acumulado, isso pode ser explicado em função da capacidade de retenção de água desse PSA, ou seja, o processo de dessorção é lento e a totalidade da água absorvida não é liberada até as 96 h de idade do ensaio. Portanto, parece que o PSA A é do tipo retentivo. As pastas contendo os polímeros fabricados por polimerização por gel (C e D) apresentaram um comportamento intermediário com cinéticas de calor acumulado similares. Por fim, da análise do período V de difusão pode-se concluir que a água liberada pelos polímeros A, C e D participou da hidratação e que essa dessorção aconteceu principalmente após o tempo zero.

4.5 - CONCLUSÕES

O desenvolvimento do programa experimental nas pastas de cimento modificadas com diferentes tipos de PSAs, por meio das técnicas de reologia de placas paralelas e da calorimetria isotérmica, permitiu concluir que:

- quando foram adicionados diferentes teores de PSA A e água de cura interna, em pastas com a mesma relação a/c, houve um leve aumento da viscosidade ao longo do tempo. Os valores da tensão de escoamento foram incrementados com a presença do polímero, se comparados com a pasta de referência. Esse comportamento pode ser explicado pela presença física do PSA, que quando inchado, atua como um agregado miúdo, e porque o polímero parece absorver partículas de aditivo superplastificante, diminuindo o seu efeito;
- a adição de um teor fixo de PSA A (0,3%), em pastas com diferentes relações a/c, incrementou levemente a viscosidade ao longo do tempo. Apresentou-se um acréscimo da

tensão de escoamento nas pastas contendo polímero, aparentemente esse efeito é mais acentuado com a diminuição da relação a/c das misturas. Esse desempenho pode estar relacionado com a maior quantidade de partículas de polímero inchadas, que incrementam a interferência do PSA na suspensão cimentícia;

- o teor elevado de aditivo superplastificante, utilizado na Etapa I, ocasionou uma elevada fluidez das pastas, o que causou comportamentos não esperados, como a diminuição dos parâmetros reológicos ao longo do tempo (efeito tixotrópico). O ensaio oscilatório de varredura no tempo mostrou que esse teor de aditivo retardou o tempo de pega das pastas;
- a adição de quatro tipos de PSAs e de água de cura interna fixa em pastas com a mesma relação $a/c_{básica}$ aumentou os valores da viscosidade até uma idade de 4 h. Somente após 6 hs a pasta de referência apresentou um valor maior de viscosidade que as misturas contendo PSAs, esse desempenho pode estar associado com o maior avanço das reações de hidratação da pasta de referência. A tensão de escoamento sofreu uma maior influência da adição dos PSAs, sendo que essa magnitude muda em função do tipo de polímero, e em consequência, da cinética de dessorção. O PSA B foi classificado como não retentivo;
- a presença dos PSAs alterou a cinética de hidratação das pastas. A avaliação do calor de molhagem no estágio I de reação inicial pode dar subsídios sobre a cinética de absorção dos polímeros. Além disso, a adição dos quatro PSAs gerou um retardo do tempo inicial de pega das pastas e uma desaceleração da cinética de reação do cimento, quando comparadas com a mistura de referência com a mesma relação $a/c_{básica}$. Esse comportamento parece estar relacionado com a cinética de dessorção dos polímeros, com a lixiviação de algumas partículas não-reticuladas dos PSAs e com a absorção de íons alcalinos dentro dos polímeros.
- A cinética de dessorção de cada PSA deve ser avaliada com o intuito de conhecer a influência dos polímeros nas propriedades no estado fresco e endurecido dos materiais cimentícios. Tal efeito depende principalmente do momento no qual acontece essa liberação. A técnica de calorimetria isotérmica pode dar subsídios sobre esse parâmetro, se a dessorção ocorre no período de indução (PSA não retentivo), essa água de cura interna pode ser considerada como livre e participa da hidratação, gerando maior calor acumulado. Porém, sem efeitos benéficos na mitigação da retração autógena. Já se a água for entregue para a matriz cimentícia após o tempo zero pode-se designar o PSA como retentivo e apropriado como agente de cura interna.

5 - ANÁLISE COMPARATIVA DA MICROESTRUTURA DE PASTAS CONTENDO PSA

5.1 - INTRODUÇÃO

O uso de polímeros superabsorventes (PSAs) vem sendo pesquisado como uma alternativa viável na mitigação da retração autógena de materiais cimentícios de alta resistência, também como aditivo para melhorar a durabilidade do concreto quando submetido a ciclos de gelo-degelo. Porém, ainda existem lacunas no meio científico sobre o efeito destes polímeros na microestrutura dos materiais a base de cimento. Várias técnicas de caracterização microestrutural são abordadas neste capítulo com o intuito de dar subsídios sobre a influência das mudanças produzidas pelos PSAs no comportamento das variações volumétricas, das propriedades mecânicas, elásticas e relacionadas à durabilidade dos materiais cimentícios.

5.2 - REVISÃO DA LITERATURA

Inicialmente é realizada uma explanação sobre conceitos de microestrutura e de porosidade dos materiais à base de cimento, na sequência é feita uma descrição das técnicas de caracterização microestrutural que foram aplicadas neste capítulo, assim como referências de sua utilização em materiais cimentícios com a adição de PSAs.

5.2.1 - Microestrutura e Porosidade

Como consequência da formação de hidratos, as partículas de cimento interconectam-se, formando um esqueleto sólido. O sistema de água/cimento evolui a partir de uma suspensão coloidal em água para um sólido poroso com fases líquidas e gasosas presentes nos poros. As características desses poros têm uma grande influência nas propriedades do material cimentício. A velocidade da remoção de água dos poros está diretamente ligada a fenômenos como a retração ou a fluência.

O comportamento mecânico do material “pasta de cimento” é governado pelo arranjo de seus diferentes constituintes. As “fases” da pasta de cimento, são:

- a fase sólida, estrutura nanocristalina (“gel”) de hidratos, essencialmente constituída de C-S-H;
- os espaços de vazios (porosidade total incluindo a porosidade do C-S-H);
- a água (preenchendo parcialmente os espaços vazios).

5.2.1.1 - Fase Sólida

Segundo Baroghel-Bouny (1994), essa fase é constituída por diferentes produtos de hidratação, divididos em três classes:

- hidratos simples ou hidróxidos: Hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Hidróxido de alumínio e Ácido silício;
- hidratos binários: Aluminatos de cálcio hidratados e Silicatos de cálcio hidratado (C-S-H);
- hidratos ternários: Sulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita e monossulfato) e Gelenita ou alumino-silicato de cálcio hidratado.

No entanto, será considerado que a fase sólida é essencialmente composta pelo gel de C-S-H. As partículas de C-S-H formam uma estrutura interna nanocristalina amorfa. A morfologia varia, desde fibras pouco cristalinas até redes reticulares e que, por suas dimensões coloidais, só puderam ser analisadas, graças ao advento do microscópio eletrônico. A estrutura interna nanocristalina também pode permanecer indefinida. A sua estrutura parece constituída de folhas muito finas (duas a três folhas com espessura média de 30 \AA e com espaços interlamelares com 17 \AA , antigamente chamados de poros gel) (BAROGHEL-BOUNY, 1994).

Embora a unidade microestrutural exata do C-S-H não seja conhecida, vários modelos têm sido propostos para explicar as propriedades do material, a sua evolução (em particular as interações entre água e microestrutura) e correlacioná-las com as manifestações mecânicas macroscópicas, notadamente sob carga. O modelo considerado hoje em dia, como sendo aquele capaz de justificar a maior parte dos componentes mecânicos, em particular no que diz respeito à retração, à fluência e aos fenômenos de sorção é o modelo de Feldman e Sereda (Figura 5.1).

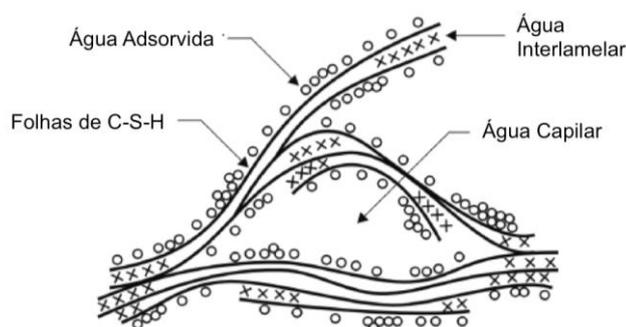


Figura 5.1 - Modelo de Feldman e Sereda da microestrutura do C-S-H (FELDMAN e SEREDA, 1968)

O modelo de Feldman-Sereda representa a estrutura de C-S-H como um arranjo irregular ou dobrado de camadas que são randomicamente dispostas, criando espaços interlamelares com diferentes formas e tamanhos. Feldman-Sereda (1968) sugeriram que este espaço pode variar de 5

a 25 Å. Este tamanho de vazios é muito pequeno para que tenha efeito adverso na resistência e na permeabilidade da pasta de cimento hidratada. Mas as pontes de hidrogênio, como será visto adiante, podem reter água nesses pequenos vazios e sua remoção pode contribuir para retração por secagem e fluência.

5.2.1.2 - Fase Porosa

Na pasta de cimento pode-se encontrar três escalas principais de porosidade: a escala nanométrica (porosidade interna dos hidratos), a escala micrométrica (porosidade capilar dos mesoporos e macroporos) e a escala milimétrica (bolhas de ar). A distribuição de poros considerada neste trabalho foi adotada de Baroghel-Bouny (1994). Os diferentes tipos de poros presentes no material cimentício endurecido têm uma geometria complexa e dimensões muito variáveis. A classificação segundo a autora compreende três modos porosos:

- primeiro modo poroso: corresponde aos raios de poro da ordem de 1000 Å. Ou seja, ao espaço situado inicialmente entre os grãos de cimento. Estes são os poros ditos capilares. À medida que a hidratação avança, esse modo dá lugar a um segundo modo poroso correspondendo a vazios menores (o desenvolvimento dos hidratos vai preenchendo progressivamente os espaços inicialmente ocupados pela água). Esta transição ocorre mais ou menos rapidamente, dependendo da relação a/c da pasta;
- segundo modo poroso: corresponde aos poros da ordem de 100-200 Å. Esse modo é representativo da rede porosa residual após a formação dos hidratos externos e situa-se entre as suas amas (conjunto contínuo de grãos interligados mecanicamente). A porosidade relativa desse modo aumenta com a hidratação, à medida que o C-S-H vem preencher os espaços intergrãos iniciais;
- terceiro modo poroso: corresponde àqueles poros na faixa de 20-50 Å. Este modo é característico dos poros de C-S-H (interlamelar). A porosidade do C-S-H parece ser dependente do tipo de material considerado. Segundo a experiência da autora, em pastas de alto desempenho, contendo sílica ativa e a/c = 0,17, a distribuição de tamanho de poros é bem estreita, com um pico em 16,5 Å (C-S-H densos). Para as pastas qualificadas como ordinárias (a/c=0,35), a zona porosa é bem ampla, compreendida entre 20 e 50 Å, com pico em 30 Å (C-S-H bem desenvolvidos e fibrosos).

É importante notar que nos extremos dos modos porosos 1 e 3 pode-se considerar: (i) a porosidade associada às falhas do material (bolhas de ar), cujo tamanho característico pode variar de

micrômetro a milímetro, e (ii) a porosidade do poro de gel de C-S-H (poros interfolhas), cujo pico se situa a alguns Å (BOIVIN, 2001). As cavidades deixadas pelos PSAs como poros vazios, podem ser consideradas dentro do limite superior desta classificação (aproximadamente 200 µm). Na Figura 5.2 é apresentada uma ilustração gráfica da classificação dos poros.

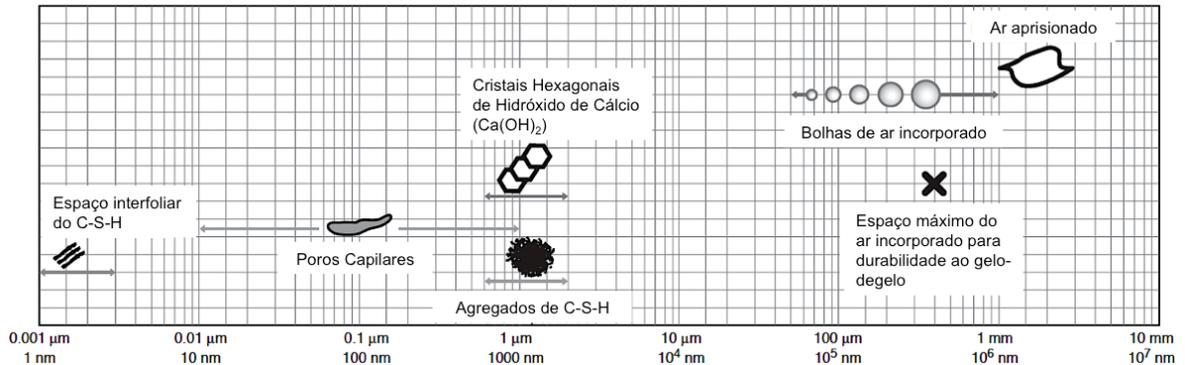


Figura 5.2 – Tamanho dos poros presentes no material cimentício (METHA e MONTEIRO, 2014).

5.2.1.3 - Estado da Água

A água que está dentro do material cimentício pode estar presente como água residual após a hidratação ou como a umidade proveniente do meio ambiente. Diversos fenômenos, que causam as mudanças de volume nas primeiras idades dos materiais cimentícios, estão relacionados com a remoção da água dos poros da pasta de cimento. Segundo Lopes (2011), o estado hídrico da pasta depende essencialmente do grau de hidratação do material, da umidade relativa na rede porosa e do tamanho dos poros considerados. Os vazios numa pasta de cimento sempre estarão com uma quantidade de água.

Existem na literatura várias classificações dos tipos de água nos materiais cimentícios. Dando continuidade nos conceitos apresentados, será adotada uma classificação com base no trabalho de Baroghel-Bouny (1994):

- água quimicamente ligada: é aquela que foi consumida durante as reações de hidratação do cimento e que está combinada com outros compostos dentro dos hidratos. Ela não é mais considerada como fazendo parte da fase líquida do material. Esta água não se perde por secagem. É liberada quando os hidratos se decompõem por aquecimento (150-300°C). Pode-se dividir em:
 - água de hidroxila: são as hidroxilas OH^- que fazem parte da estrutura dos hidratos, ligadas quimicamente aos átomos Si e aos átomos Ca;

- água molecular: é a água de cristalização (REGOURD, 1985 *apud* BAROGHEL-BOUNY, 1994). É a água que se encontra presente nos compostos cristalinos, mas não é ligada covalentemente à molécula. As moléculas de água podem simplesmente ocupar posições na rede do cristal ou podem formar ligações com os ânions e os cátions presentes.
- água adsorvida: é constituída pelas primeiras camadas de moléculas de água submetidas ao campo das forças elétricas superficiais das partículas de C-S-H. Dependendo se a energia destas forças de ligação é forte ou fraca (daí originando o caráter de ligação como provisório ou principalmente permanente), se fala de água fisi ou quimissorvida. A fisissorção diz respeito às ligações por forças intermoleculares de atração (tipicamente as forças de *Van der Waals*), correspondendo a energias relativamente fracas, da ordem de uma dezena de kJ/mol. A quimissorção diz respeito a uma transferência de elétrons, num processo que concerne uma energia de algumas centenas de kJ/mol (SILVA, 2007). Essa água pode-se dividir em:
 - água externa ou interlamelar ($< 20 \text{ \AA}$) - adsorvida sobre a superfície externa das partículas (lamelas);
 - água interfolhas (de alguns Angstroms) - fixada nos pequenos espaços entre as folhas das partículas;
 - água de solvatação dos cátions situados à superfície dos sólidos.

A Figura 5.3 ilustra a repartição da água adsorvida dentro de uma unidade estrutural de C-S-H com três folhas (SIERRA, 1974 *apud* BAROGHEL-BOUNY, 1994). Representou-se somente a metade das figuras A e B, simétricas em relação ao eixo.

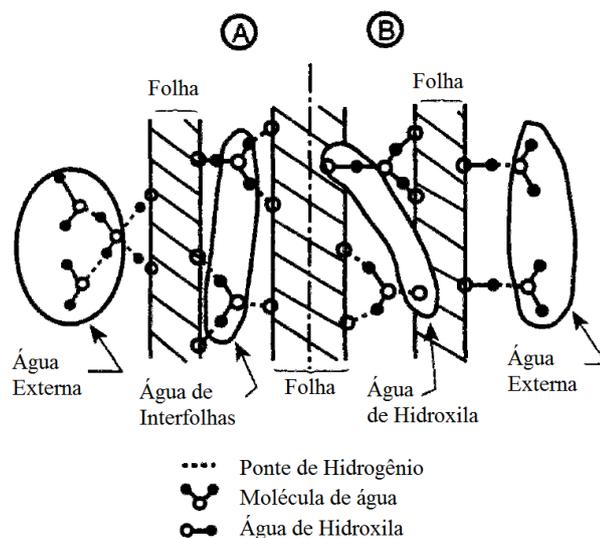


Figura 5.3 - Repartição de água dentro de uma unidade estrutural de C-S-H, onde A e B são dois exemplos possíveis (SIERRA, 1974 *apud* BAROGHEL-BOUNY, 1994).

- A água capilar: é constituída da fase condensada preenchendo (por condensação capilar) o volume poroso ao lado da camada adsorvida e separada da fase gasosa pelos meniscos. A movimentação da água capilar, quando bem ligada ao sólido por forças de tensão superficial, pode conduzir a deformações da matriz (retração ou expansão). Obedece à lei de Kelvin-Laplace. De acordo com Metha e Monteiro (2014), a água capilar está presente em vazios maiores que 50 Å, e pode ser descrita como o volume de água livre da influência das forças de atração exercidas pela superfície sólida, além disso, está disponível para a hidratação do cimento.
- Água livre: representa um caso particular da água capilar, é constituída pela fase condensada que não está mais sob o campo de influência das forças superficiais e está em equilíbrio com a fase gasosa por intermédio de uma interface plana. Ela pode estar presente dentro dos poros grandes (nas zonas suficientemente afastadas da superfície do sólido).

Excetuando a água quimicamente combinada, os outros estados da água são função do tamanho dos vazios dentro dos quais a água se encontra. O estado da água está relacionado à dificuldade que se tem de esvaziar o poro em questão.

5.2.2 - Técnicas de Caracterização Microestrutural

5.2.2.1 - Análise Térmica

A análise térmica é um grupo de técnicas de análise instrumental, na qual uma ou mais propriedades físicas do material são medidas em relação a uma variação controlada de temperatura. Dentre essas técnicas destaca-se a análise termogravimétrica (ATG) que mede a variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo. A metodologia permite conhecer temperaturas de decomposição de materiais, assim como o desenvolvimento de reações químicas como: desidratação, oxidação, entre outras. A análise térmica diferencial (DTA) permite observar fenômenos caloríficos endo ou exotérmicos, que são provocados pelas transformações de transição de fase.

A análise termogravimétrica (ATG) pode ser classificada em: a) TG Isotérmica, quando é mantida constante a variação de massa no tempo; b) TG quasi-isotérmica, quando a amostra é aquecida a uma temperatura constante até uma variação de massa; c) TG dinâmica, onde a variação de temperatura é programada no tempo e geralmente de modo linear. Os principais fatores que podem influenciar ao erro nestas técnicas são: os instrumentais, como as diferentes taxas de

aquecimento e as atmosferas do forno; e as características das amostras, principalmente a massa e a granulometria.

Para aplicação em materiais cimentícios a técnica mais utilizada é a TG dinâmica, pois permite determinar faixas de temperatura, correspondentes às transformações térmicas dos principais produtos hidratados para o cimento Portland (TAYLOR, 1997), dentre elas Lopes (2011) ressalta:

- 50°C - 245°C: correspondem ao silicato de cálcio hidratado (C-S-H), gipsita e ao trissulfoaluminato de cálcio hidratado (AFt), com pico referente na curva DTG entre 103 e 113°C. A transformação térmica desses produtos abrange toda essa faixa de temperatura e conseqüentemente, as reações se sobrepõem;
- 175°C: desidratação dos aluminatos de cálcio hidratado (C₄AH₁₃ ou C₂AH₈), o pico da curva DTG coincide com o do C-S-H;
- 50°C - 600°C: corresponde ao monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm). Essa reação é mais lenta que as duas anteriores, dando-se a maior parte na faixa de até 200°C, sendo o pico da curva DTG em torno de 195°C;
- 400°C - 500°C: corresponde ao hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), fase de hidratação do C₃S e do C₂S;
- Acima de 600°C: decomposição do carbonato, proveniente do fíler calcário do cimento, do agregado calcário ou por carbonatação da amostra exposta ao ambiente.

Além disso, segundo Roszczynialski (2002), a análise térmica (TG e DTA) foi utilizada com sucesso no estudo de pastas de cimento hidratadas e particularmente com o objetivo de avaliar a atividade pozolânica dessas misturas. Essa atividade pode ser medida por meio da redução do Ca(OH)₂ ao longo do tempo. Os resultados reportados por este autor mostram boa correlação com a avaliação analítica da atividade pozolânica pelo método ASTM C593-06. Essa técnica também foi utilizada para avaliar a extensão da atividade pozolânica em pastas de cimento de baixa e média resistência (VEDALAKSHMI *et al.*, 2003).

Poucos trabalhos foram encontrados sobre a avaliação da microestrutura de materiais cimentícios modificados com PSAs utilizando TG, a seguir apresentam-se os mais destacados. Assmann e Reinhardt (2011) concluíram que a técnica TG é apropriada para detectar a quantidade de água quimicamente ligada em pastas de cimento Portland durante a hidratação selada. Esteves (2011b) realizou um estudo comparativo da hidratação de pastas com sílica ativa e PSA, concluindo que a análise térmica (TG e DTA) pode ser utilizada para diferenciar o consumo de água do polímero e para quantificar o conteúdo de Ca(OH)₂ nos sistemas. Snoeck *et al.* (2015) estudaram a

microestrutura de materiais cimentícios contendo PSA por meio de metodologias de adsorção; as técnicas de TG e DTA foram utilizadas para verificar se as amostras de ensaio apresentavam carbonatação.

Esteves *et al.* (2014) pesquisaram pastas de cimento com adição de PSA por meio de análise térmica, com enfoque nos seguintes parâmetros: a concentração de polímero, o efeito da distribuição do tamanho de partícula e sua influência sobre o processo de hidratação. Os autores concluem que a introdução do PSA em materiais cimentícios afeta significativamente o equilíbrio químico do cimento Portland. O efeito não é apenas em termos da quantidade de hidratos, mas também do tipo de hidratos sendo formados termodinamicamente, favorecendo a precipitação do hidróxido de cálcio.

5.2.2.2 - Difração de Raios-X

Segundo Gobbo (2009), a técnica de difração de raios-X (DRX) representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente (os raios-X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia, pelos elétrons de um átomo). A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Segundo Cullity (1978), em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg (Equação 5.1). Admitindo que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) incide sobre um cristal a um ângulo θ , chamado de ângulo de Bragg, tem-se:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (5.1)$$

Onde, θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, “d” é a distância entre os planos de átomos e “n” a ordem de difração, como representado na Figura 5.4.

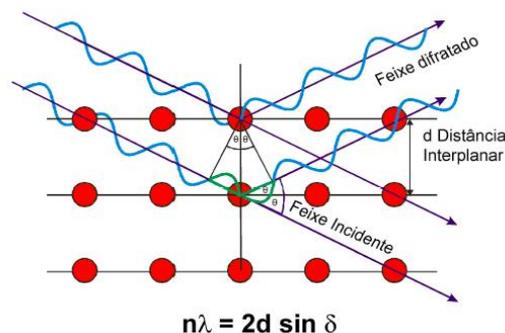


Figura 5.4 - Esquema ilustrativo da difração de raios-X, Lei de Bragg (GOBBO, 2009).

O equipamento típico utilizado é o difratômetro, onde a produção dos raios-X se dá em um tubo fechado, que contém um filamento de tungstênio (cátodo) separado, por vácuo, do ânodo, que pode ser de cobre, ferro, cobalto, ou outro tipo de material. Nos equipamentos modernos a amostra em pó se mantém na posição horizontal, sendo movimentado o tubo e o detector no círculo do difratômetro.

O resultado desta técnica é um difratograma constituído por picos registrados num espectro de intensidade em função do ângulo 2θ . As informações obtidas de cada pico são a intensidade, a posição angular (2θ) ou distância interplanar (d) e o perfil. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados.

A principal aplicação desta metodologia é a identificação de fases do cimento Portland, em caráter qualitativo, ou pelo método de Rietveld de caráter quantitativo. Embora a hidratação do cimento envolva reações químicas complexas, a DRX pode ser usada para a caracterização das fases cristalinas presentes nos produtos de hidratação de materiais cimentícios.

Poucas pesquisas foram encontradas na literatura técnica utilizando DRX em materiais cimentícios contendo PSA. Destaca-se aqui o trabalho de Esteves (2009), que empregou esse método com o intuito de avaliar a hidratação de três pastas de cimento, sendo uma de referência, outra com adição de sílica ativa e uma contendo sílica ativa e com adição de água de cura interna por meio de PSA. Verificou que a quantificação da fase de Ca(OH)_2 através da DRX é controversa, visto que parece que uma fase cristalina fraca ocorre dentro deste produto de hidratação, induzindo assim incertezas relevantes no perfil de hidratação das pastas. Assim, o autor sugere uma análise conjunta de DRX com TG/DTA, a fim de promover uma melhor compreensão dos fenômenos de hidratação.

Esteves *et al.* (2014) utilizaram a técnica de DRX para confirmar os resultados obtidos por TG e DTA, do desenvolvimento da hidratação de pastas de cimento contendo PSA. Os autores concluem que um ligeiro incremento no teor de polímero é favorável para a precipitação do hidróxido de cálcio nas pastas.

5.2.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura

Segundo Dedavid *et al.* (2007), o princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica. Dentre os sinais

emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários (SE), onde o contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo da amostra; e/ou dos elétrons retroespalhados (BSE), a imagem gerada por estes fornece diferentes informações em relação ao contraste, gerando imagem topográfica ou de composição. Na literatura internacional encontram-se vários trabalhos que utilizam essa técnica para avaliar diferentes propriedades nos materiais cimentícios modificados com PSA (SNOECK *et al.*, 2014; KLEMM e SIKORA, 2013; ESTEVES, 2011b; ESTEVES, 2009).

Kong *et al.* (2014) utilizaram o MEV em amostras fraturadas com o objetivo de avaliar os poros na matriz cimentícia, deixados pelo desinchamento das partículas de PSA. Farzarian *et al.* (2016) analisaram amostras polidas de 5 pastas modificadas com 4 tipos de PSAs, com o objetivo de estudar os macrovazios na microestrutura e obter informações sobre o comportamento de absorção e dessorção dos polímeros nas pastas.

5.2.2.4 - Porosimetria por Intrusão Mercúrio

Diversas técnicas têm sido desenvolvidas com o objetivo de caracterizar a estrutura porosa de materiais sólidos. Destacam-se, pela sua maior aplicação, a adsorção de nitrogênio, que tem seu principal emprego em materiais com poros de dimensões muito pequenas, e a porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM), utilizada em materiais com poros maiores. Porém, outras metodologias vêm sendo usadas como: a adsorção de vapor de água, as técnicas de processamento digital de imagens (microscopia ótica e eletrônica) e, mais recentemente, os métodos não destrutivos como a ressonância magnética nuclear (RMN) e a tomografia de raios-X. Na Figura 5.5 são apresentados os principais métodos de caracterização da porosidade e seus limites de aplicação.

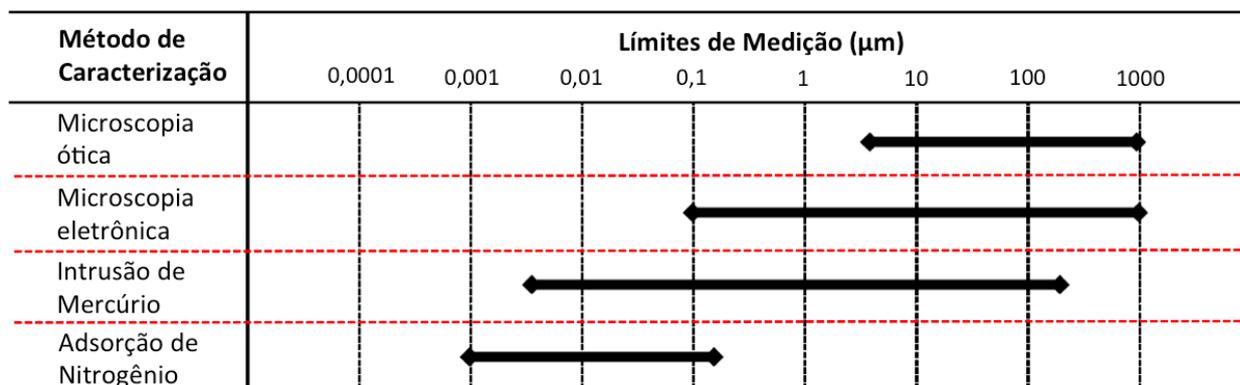


Figura 5.5 – Capacidade de medição dos diversos métodos de caracterização da porosidade (FITZNER, 1994 *apud* RATO, 2006).

O método da intrusão de mercúrio é o mais empregado na caracterização da estrutura porosa de materiais cimentícios como pastas, argamassas ou concretos. Segundo Rato (2006), a metodologia baseia-se no princípio físico que determina que a pressão necessária para provocar a intrusão de um líquido que não molha, num capilar de secção circular, é inversamente proporcional ao diâmetro do capilar e diretamente proporcional à tensão superficial do líquido (referente à interface líquido-gás) e ao ângulo de contato do líquido (sendo que a superfície sólida é a que delimita o capilar). O diâmetro do poro D pode ser calculado pela Equação 5.2 de Washburn.

$$D = \frac{-4 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{P} \quad (5.2)$$

onde: σ é a tensão superficial do mercúrio [N/m];

θ é o ângulo de contato entre o mercúrio e as paredes dos poros [°];

P é a pressão exercida [Pa].

O método é aplicado para a medição de poros na faixa de 0,003 a 400 μm , sendo mais adequado na faixa de 0,1 a 100 μm . Os equipamentos disponíveis podem ser divididos em dois grandes tipos, de acordo com a pressão máxima exercida, chegando aos valores de 230 MPa e 400 MPa.

Segundo pesquisas da literatura internacional, o método tem algumas críticas: a) a suposição de que todos os poros são cilíndricos (SILVA, 2001); b) o pressuposto de que os poros sejam independentes, ou seja, assume-se que os poros menores vão sendo preenchidos à medida que se aumenta a pressão, independente de sua posição no espaço poroso, no caso de poros tipo “tinteiro” (Figura 5.6) o volume de mercúrio pode ser atribuído a poros menores (SATO, 1998); c) as altas pressões podem danificar a amostra, afetando os resultados da porosidade (LARA, 2003).

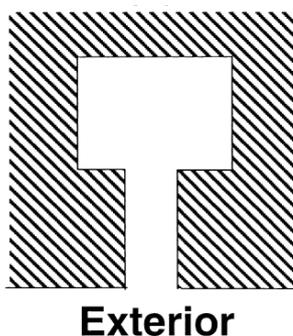


Figura 5.6 – Esquema do poro tipo “tinteiro” (DIAMOND, 2000)

Conhecendo as limitações do método, a avaliação das medições de PIM deve ser focada em três parâmetros considerados como índices comparativos da estrutura porosa de materiais cimentícios: a) o volume de poros total intrudido; b) o raio modal, relacionado com o valor máximo da curva

de distribuição de tamanho de poro relativo; e c) o raio crítico, relacionado com a pressão da primeira intrusão de grandes quantidades de mercúrio e que pode ser determinado graficamente como o ponto de intersecção das tangentes da parte plana e a primeira parte da curva de distribuição de tamanho de poro acumulado. (DIAMOND, 2000).

Esta metodologia tem várias aplicações em materiais cimentícios de alta resistência, Chen *et al.* (2013) criaram um modelo para estimar a autodessecação em pastas com baixas relações a/c por meio da evolução da distribuição do tamanho de poros, de medições da retração autógena e da composição da solução de poros. Vários trabalhos empregando a porosimetria por intrusão de mercúrio em materiais cimentícios modificados com PSAs foram encontrados na literatura técnica.

Reinhardt *et al.* (2008) estudaram a influência da adição de PSA na durabilidade de concretos em comparação com outros agentes incorporadores de ar. Propõem um modelo, onde a porosidade total é dividida em: poros capilares, vazios do PSA e vazios de ar. Os vazios de ar foram medidos durante os ensaios. Os vazios do PSA são calculados em função do raio inchado do polímero, da distribuição granulométrica e do conteúdo total. A porosidade capilar foi calculada com os resultados da PIM.

Reinhardt e Assmann (2010) avaliaram a porosidade de concretos com diferentes relações a/c e teores de PSA. Relatam que os resultados obtidos por PIM podem ser usados para estimar a capacidade de absorção de água do polímero e que a água armazenada no PSA definitivamente leva a poros que são diferentes dos poros capilares. Além disso, concluem que o raio médio dos poros, de uma mistura modificada com PSA, deve adotar valores de uma mistura de referência com a mesma relação a/C_{básica}.

Klemm e Sikora (2013) estudaram o efeito da adição de diferentes tipos de PSA na microestrutura e propriedades mecânicas de microconcretos com cinza volante por meio das técnicas de PIM e MEV. Encontraram que a maioria dos poros gerados pelo desinchamento do PSA é do tipo tinteiro ou fechados, além disso, a cinética de dessecção dos polímeros promove a densificação da microestrutura da matriz cimentícia.

Snoeck e De Biele (2013) pesquisaram a influência de dois tipos de PSA na microestrutura de microconcretos com diferentes relações a/c. Os resultados da PIM mostram que os polímeros diminuem do diâmetro crítico e, portanto, causam uma densificação da matriz cimentícia. Por outro lado, também incrementam a porosidade total das amostras. Concluem que misturas com a mesma relação a/C_{básica} mostram a mesma porosidade capilar.

Kong *et al.* (2014) investigaram o efeito da adição de PSA pré-saturado na estrutura de poros de pastas de cimento, numa idade de 14 dias, utilizando a técnica de PIM. Descreeveram que o polímero incrementou a porosidade total das misturas com a mesma relação $a/c_{básica}$, pela água de cura interna incorporada. Todavia, os autores concluem que a porosidade capilar das pastas com PSA é menor que da referência, com a mesma relação a/c_{total} ; assim os dois tipos de água (cura interna e livre) produzem diferentes estruturas de poros.

5.3 - PROGRAMA EXPERIMENTAL

O objetivo principal deste capítulo foi realizar uma análise comparativa em função do tempo, da microestrutura de três pastas de cimento de alta resistência, sendo duas de referência e uma contendo PSA e água de cura interna. O programa experimental foi desenvolvido nos laboratórios de Furnas Centrais Elétricas S.A em Aparecida de Goiânia, no Laboratório de Modelos Geotécnicos da Universidad de los Andes - Colômbia e no Laboratório de Tecnologias em Biomassa da UnB-Gama.

As amostras das pastas foram submetidas a diferentes técnicas de caracterização microestrutural nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias. A seguir é apresentada uma descrição de cada uma das etapas do programa experimental, incluindo: os materiais utilizados, as pastas estudadas, o procedimento de preparação das amostras e as metodologias empregadas.

5.3.1 - Materiais Constituintes

Os materiais utilizados para a confecção das pastas foram: cimento Portland de Alta Resistência Inicial CPV-ARI, sílica ativa nacional, PSA A, aditivo superplastificante Glenium 51 e água destilada. A caracterização destes foi descrita nos itens 4.3.1 - e 7.3.2 -. Cabe lembrar que todos os materiais utilizados foram provenientes de um mesmo lote de fabricação.

5.3.2 - Pastas de Estudadas

Na Tabela 5.1 é apresentada a composição das duas misturas de referência com relações água/cimento diferentes (0,30 e 0,35), e da pasta com relação $a/c_{básica}$ de 0,30 e contendo 0,3% de PSA em relação à massa de cimento. A escolha dessas pastas baseou-se no desempenho de retração autógena dos microconcretos investigados no capítulo 7. Procurou-se investigar uma pasta contendo PSA A por meio da comparação com as duas misturas de referência, uma contendo a mesma relação $a/c_{básica}$ (Ref-0,30) e outra com a mesma relação a/c_{total} (Ref-0,35).

Tabela 5.1 - Composição das pastas de alta resistência.

		Ref-0,30	0,3-PSA	Ref-0,35
Dados de composição (kg/m ³)	Cimento	1347,30	1347,30	1254,20
	Sílica	134,73	134,73	125,42
	Água	404,19	404,19	438,97
	Água PSA	---	60,63	---
	PSA seco	---	4,04	---
	(a/c) _{básica}	0,300	0,300	0,350
	(a/c) _i	---	0,045	---
	Aditivo SP	35,03 2,60%	43,11 3,20%	20,69 1,65%

a/c: água de cura interna; SP: aditivo superplastificante.

O roteiro para a produção das pastas foi baseado nas recomendações do Comitê TC 225-SAP (RILEM, 2012) para realização de ensaios interlaboratoriais. Foi utilizado um misturador planetário de massas Hobart modelo N50 (Figura 5.7 – a) com capacidade de 5 litros. O PSA seco foi pré-misturado com os materiais secos (cimento e sílica ativa) antes da adição da água, como mostra a Figura 5.7 - b. O aditivo superplastificante foi pré-dissolvido junto com a água de amassamento. Foram moldados 4 corpos de prova cilíndricos de 5 x 10 cm para cada pasta (Figura 5.7 – c) e posteriormente foram levados para cura em câmara úmida (Figura 5.7 – d).

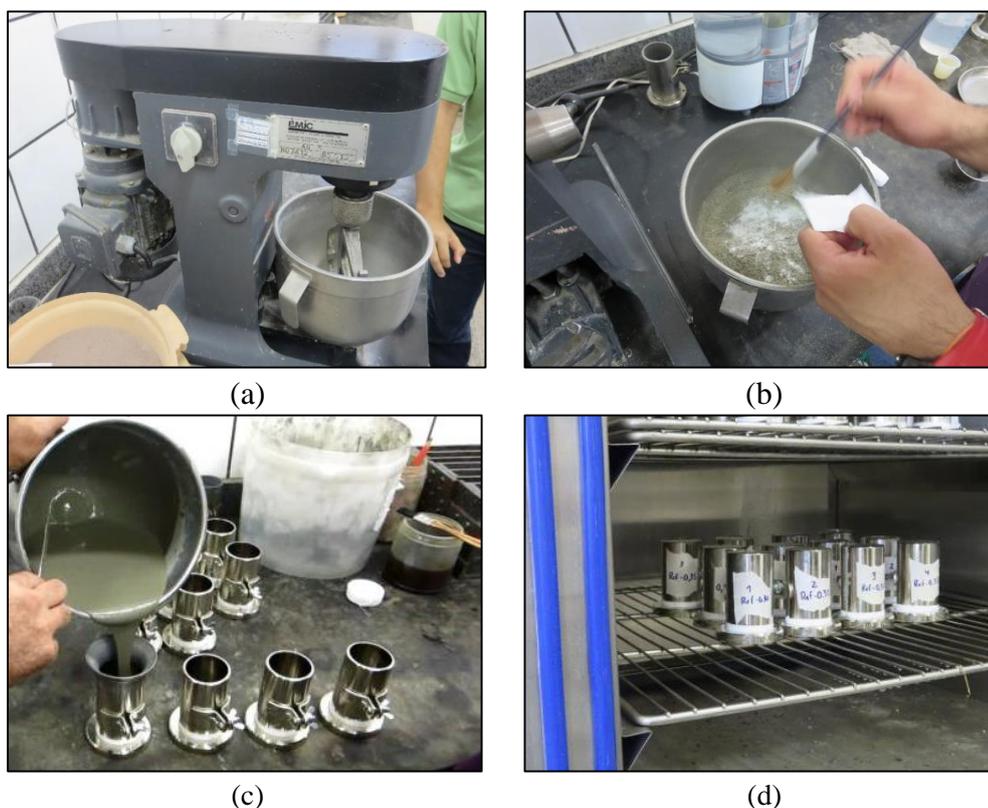


Figura 5.7 - Procedimento de mistura, moldagem e cura das pastas: a) detalhe do misturador planetário, b) adição do PSA seco, c) moldagem dos corpos de prova cilíndricos e d) cura úmida em câmara.

5.3.3 - Processo de paralisação da hidratação

Uma vez alcançadas as idades de ensaio (1, 3, 7 e 28 dias), as amostras foram submetidas à paralisação do processo de hidratação do cimento (Figura 5.8), realizado conforme as seguintes etapas:

1. o corpo de prova é cortado em 4 seções com o auxílio de uma serra circular (Figura 5.8 – b). As faces externas foram descartadas;
2. as amostras são lavadas e secas superficialmente utilizando papel e um secador (Figura 5.8 – c);
3. as pastilhas são fraturadas em várias partes utilizando uma marreta e talhadeira (Figura 5.8 – d);
4. num recipiente plástico, lacrado e identificado, são colocados os pedaços das pastilhas de pasta em acetona por 24 horas (Figura 5.8 – f);
5. depois as amostras são levadas para a estufa à 60°C por 24 horas. Essa etapa não foi executada para as amostras da análise termogravimétrica.

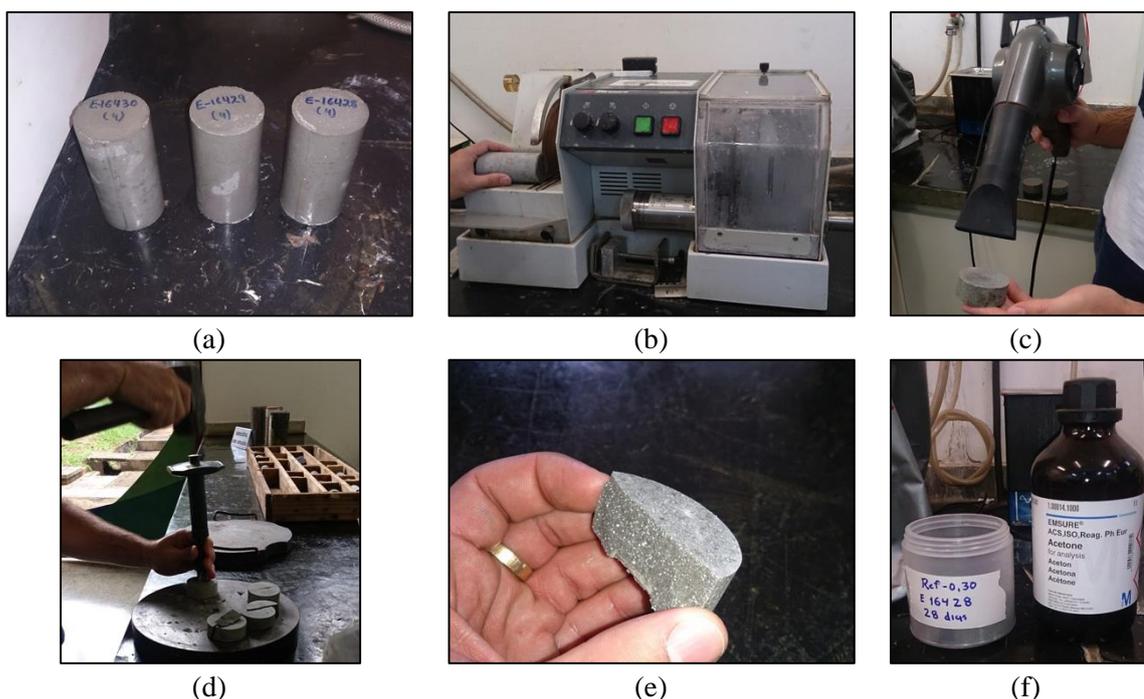


Figura 5.8 - Procedimento de paralisação da hidratação: a) detalhe dos corpos de prova, b) corte das amostras com serra, c) secagem superficial, d) fratura das pastilhas, e) pedaço de pasta fraturado e f) imersão em acetona.

Esse procedimento foi utilizado em várias pesquisas, demonstrando confiabilidade nos resultados (LOUKILI *et al.*, 1999; RÊGO, 2004; LOPES, 2011). Cada metodologia exigiu um tratamento específico de amostra, como descrito a seguir.

5.3.4 - Análise Térmica (ATG e DTA)

Após a paralisação da hidratação, foi realizada a preparação das amostras para o ensaio de análise térmica. O processo é descrito na continuação:

1. os pedaços fraturados das pastilhas são cadastrados e estocados em sacos plásticos com sílica gel e cal sodada (Figura 5.9 – a), para evitar ingresso de umidade e a carbonatação, até a realização do ensaio;
2. para descartar as faces externas das amostras, são fraturadas com marreta e talhadeira, e é selecionado um prisma do centro com torquês (Figura 5.9 – b);
3. é realizada uma pré-moagem do prisma central com marreta (Figura 5.9 – c);
4. procede-se a moagem do material com o auxílio de um almofariz de ágata (Figura 5.9 – d);
5. é feito o peneiramento do pó com um pincel para a melhor dispersão, até que passe pela peneira número 200 da série de Tyler, com abertura de 0,075 mm (Figura 5.9 – e);
6. finalmente, é coletada a amostra para o ensaio e introduzida no cadinho do calorímetro (Figura 5.9 – f).

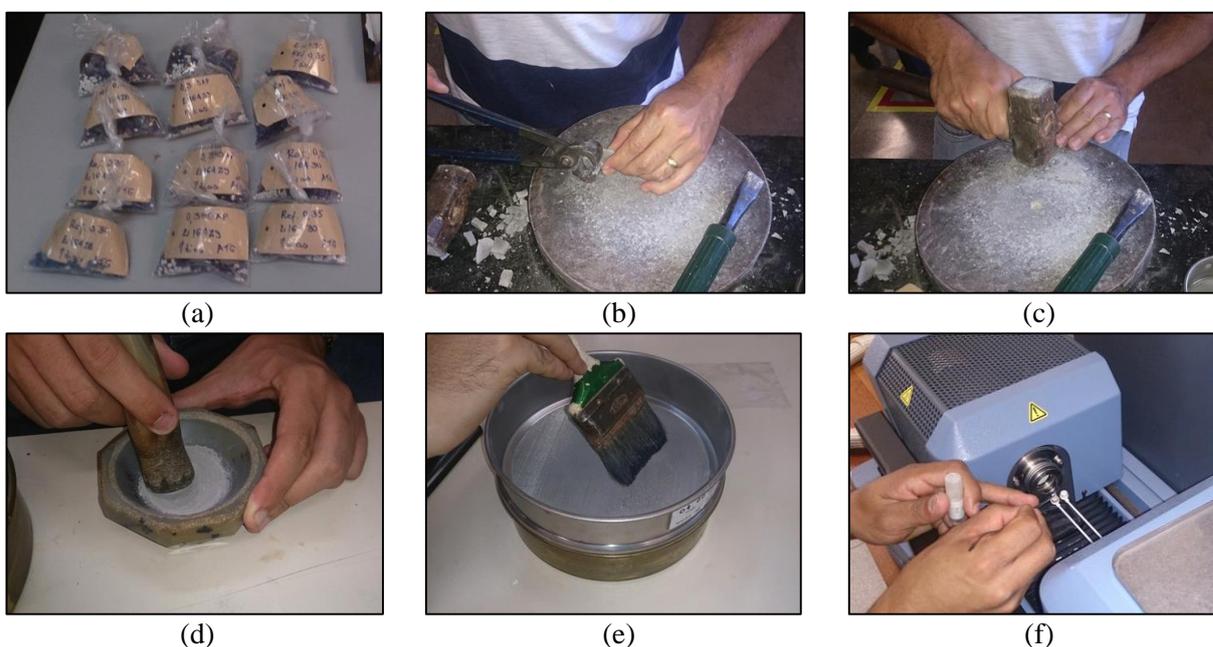


Figura 5.9 - Procedimento de preparação da amostra para ensaios de ATG e DTA: a) embalagem com sílica gel e cal sodada, b) seleção do prisma central, c) pré-moagem, d) moagem com almofariz, e) peneiramento e f) colocação da amostra no cadinho.

Os experimentos foram executados no equipamento SDT Q600 Simultâneo da *TA Instruments* (Figura 3.16) do Laboratório de Tecnologias em Biomassa da UnB-Gama. Os parâmetros de ensaio foram: tipo de amostra em pó, taxa de aquecimento de 10°C/min, temperatura inicial do

ambiente até a temperatura máxima de 1050°C, sendo utilizados cadinhos de alumina. O aquecimento foi feito sob atmosfera de nitrogênio (N₂) com fluxo de 100 mL.min⁻¹ e com massa de aproximadamente 10 mg para cada amostra de pasta.

Esta técnica foi utilizada com o objetivo de acompanhar o processo de hidratação ao longo do tempo nas pastas, por meio do cálculo do teor de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), que pode ser derivado diretamente da estequiometria da desidroxilação desse produto (geralmente entre a faixa de temperatura compreendida entre 400°C a 500°C). Entre essas temperaturas o Ca(OH)₂ se decompõe em H₂O e CaO. A perda de massa relatada pela termogravimétrica se dá pela volatilização da água. Sendo assim, com os valores conseguidos pela curva TG e com cálculos estequiométricos é possível determinar a quantidade de hidróxido de cálcio em uma determinada pasta de cimento Portland hidratada, aplicando a Equação 5.3:



Essa metodologia é simples e não precisa de calibração, a partir da relação molar entre os reagentes e os produtos da reação química, um coeficiente de 4,111 é encontrado, com o teor de água volatilizada pode ser calculado diretamente o teor de Ca(OH)₂ do sistema.

5.3.5 - Difração de raios-X - DRX

O procedimento de preparação de amostra em pó foi o mesmo descrito no item 5.3.4 - do ensaio de ATG e DTA. O equipamento utilizado nas análises de difração de raios-X foi o difratômetro marca Siemens, modelo D5000, do Laboratório de Furnas Centrais Elétricas S.A., como mostrado na Figura 5.10. As análises foram realizadas pelo método do pó não-orientado.

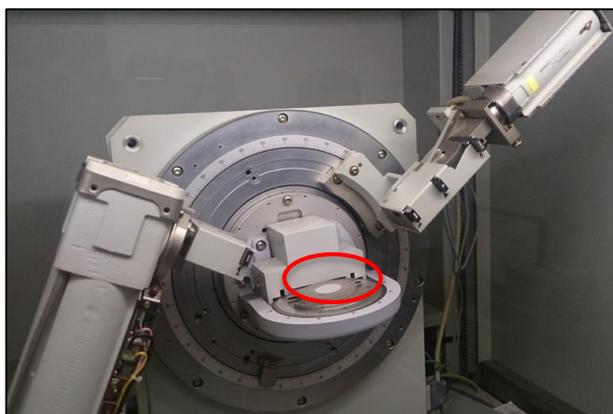


Figura 5.10 - Difratômetro marca Siemens - modelo D5000.

Os parâmetros do equipamento foram: voltagem de 40 kV e amperagem de 30 mA, em sistema $\theta/2\theta$, com velocidade de varredura de 0,02°/seg a cada 2 segundos, de 3° a 70° em 2θ . A fonte de

energia é um filamento de tungstênio (cátodo) e o tubo de raios-X é de cobre (ânodo), cujos comprimentos de onda são $K\alpha$ 1,5406 Å e $K\beta_1$ 1,3922 Å. As interpretações foram realizadas em computador acoplado ao difratômetro, fazendo-se uso do software EVA – Diffrac Plus, versão 15 de 2009, com banco de dados ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) de 2009, que contém cerca de 218 mil fichas entre minerais, cimentos e materiais cimentícios.

5.3.6 - Microscopia eletrônica de varredura - MEV

Após o processo de paralisação da hidratação, as pastilhas das pastas são levadas ao processo de preparação e seleção das amostras para microscopia, descrito a seguir:

1. após passar o tempo na estufa, as metades das pastilhas são armazenadas em sacolas com sílica gel e cal sodada;
2. as amostras são fraturadas com marreta e talhadeira, depois são retiradas as superfícies externas, e é selecionado um prisma do centro com torquês;
3. os prismas são fixados no porta-amostra com cola branca (Figura 5.11 - a);
4. é feito o aterramento das amostras com tinta prata (Figura 5.11 - b);
5. é realizado um croqui com a disposição e localização dos prismas;
6. as amostras são levadas para a câmara de metalização, onde primeiro é criada uma pressão de vácuo de 4×10^{-2} mbar/Pa. Depois é feita uma limpeza com atmosfera de argônio e cria-se de novo o vácuo (4×10^{-2} mbar/Pa). Ajusta-se a corrente num valor de 18 mA e inicia-se a metalização no ambiente com argônio e com tempo de deposição de 60 seg;
7. depois os porta-amostras foram acondicionados em um dessecador a vácuo com sílica gel e cal sodada, a fim de impedir a umidade e a carbonatação das amostras, até a idade de análise;
8. o porta-amostra é levado para o microscópio e inicia-se o ensaio (Figura 5.11 - f).

O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura da marca Leica, modelo S440i do Laboratório de Furnas Centrais Elétricas S.A - Aparecida de Goiânia, como descrito no item 3.3.2.1 -. O procedimento do recobrimento por uma deposição de íons metálicos de ouro torna as amostras condutoras, o que gera imagens com boa resolução no MEV. Dado que o método de preparação das amostras foi por fratura, a técnica da MEV por meio do detector de elétrons secundários (SE) permitiu avaliar com detalhe as características da superfície das pastas por meio de imagens tridimensionais.

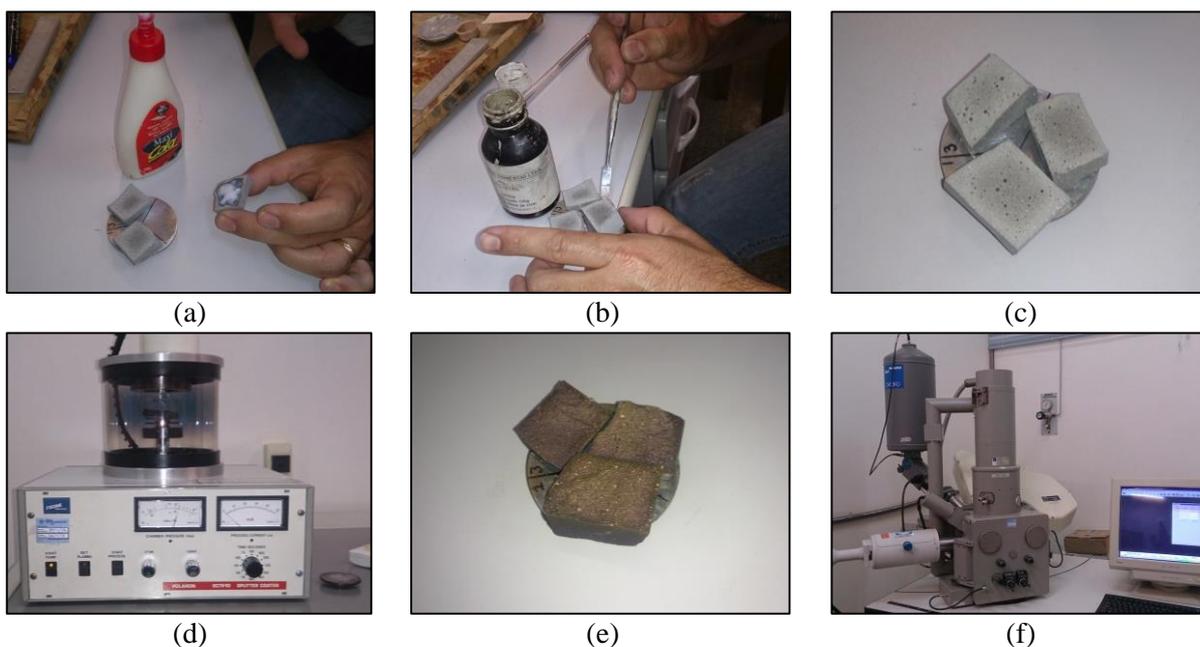


Figura 5.11 - Procedimento de preparação da amostra para ensaios de MEV: a) colagem do prisma com cola, b) aterramento com tinta prata, c) porta-amostra, d) metalização com ouro, e) amostra metalizada e f) início do ensaio.

5.3.7 - Porosimetria por intrusão de mercúrio – PIM

Seguindo as recomendações para a execução do ensaio, foram selecionados prismas centrais em forma de cubos com aproximadamente 1 cm de lado, utilizando a talhadeira e o torquês. As amostras foram estocadas em sacolas plásticas contendo sílica gel e cal sodada até a idade de ensaio. Com o intuito de diminuir os tempos de execução do ensaio e garantir o vácuo das amostras, os prismas ficaram 24 h na estufa a uma temperatura de 30°C. Os ensaios foram realizados em um porosímetro fabricado pela *Micromeritics Instrument Corporation*, chamado de Autopore IV (Figura 5.12), do Laboratório de Modelos Geotécnicos da Universidad de los Andes - Colômbia. O equipamento dispõe de duas portas de baixa pressão e uma outra de alta pressão.

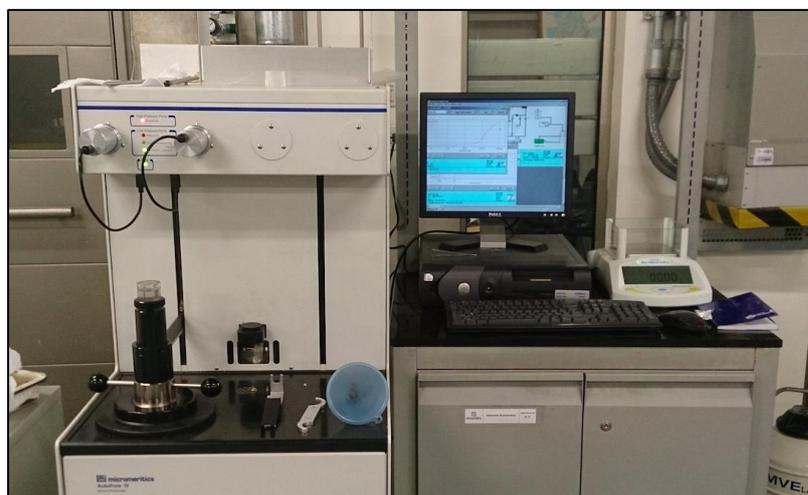


Figura 5.12 – Porosímetro de Mercurio Autopore IV.

A massa média de cada dupla de prismas variou entre 3 – 4 g, para conseguir ensaiar várias amostras em paralelo, foram usados três penetrômetros com as mesmas especificações, ou seja, com volume interior do bulbo de 5 cm³. Cada penetrômetro está composto por um bulbo e uma haste. O procedimento de ensaio para cada fase (baixa e alta pressão) é descrito a seguir:

1. os dois prismas de volume aproximado de 1 cm³ são pesados e colocados no interior do bulbo;
2. na borda do bulbo é aplicada uma fina camada de óleo de selagem (Figura 5.13 – a), para depois colocar a tampa metálica do penetrômetro e o conjunto é fechado com um aro de plástico roscado (Figura 5.13 – b);
3. no comprimento da parte externa da haste é colocado óleo para garantir o vácuo. A seguir, é determinada a massa do conjunto penetrômetro e amostras;
4. com a ajuda de uma guia plástica transparente, o conjunto é introduzido no porto de baixa pressão (Figura 5.13 – c). São digitados os dados iniciais no software;
5. a pressão de vácuo no interior do sistema deve atingir um valor de 50 µmHg (6.7×10^{-6} MPa);
6. inicia a intrusão do mercúrio dentro do penetrômetro por meio de patamares de pressão, alcançando um valor máximo de 0,2068 MPa (30 psi);
7. por fim a pressão interna do sistema é reduzida até a pressão atmosférica, para poder retirar do porto o conjunto (penetrômetro, amostras e mercúrio) e determinar a sua massa (Figura 5.13 – d);
8. é realizada a abertura do porto de alta pressão, o conjunto inicialmente é encaixado pela parte superior. A seguir, o porta-amostra desce e serve como guia para inserir o conjunto na parte inferior do porto;
9. o porta-amostra é abaixado e fechado. É preciso fazer uma inspeção do nível de óleo da válvula ventosa, antes de iniciar o ensaio;
10. os dados da programação do ensaio são ingressados ao software e inicia-se o processo de alta pressão por etapas de pressão, até um valor máximo de 227,53 Mpa (33.000 psi);
11. após atingir a pressão máxima o sistema continua com a extrusão do mercúrio por meio de vários patamares de pressão;
12. quando terminado o ensaio, o conjunto é retirado do porto para remover o mercúrio do penetrômetro e descartar as amostras.

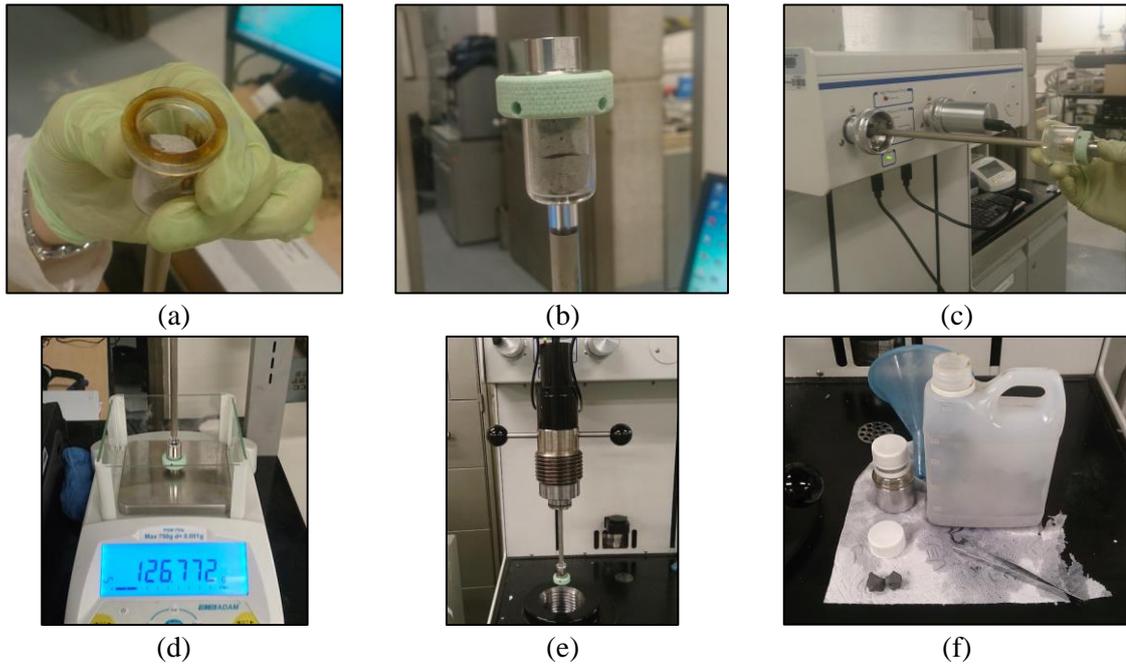


Figura 5.13 – Procedimento de execução do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio: a) aplicação do óleo no bulbo do penetrômetro, b) colocação da tampa metálica, c) introdução do conjunto no porto de baixa pressão, d) pesagem do conjunto, e) introdução do penetrômetro no porto de alta pressão e f) descarte de amostras.

Em cada patamar de pressão, tanto na baixa como na alta pressão, foi mantido um tempo de espera de 60 segundos. Após esse intervalo de tempo, o software registrava o valor do volume de mercúrio introduzido. Na Tabela 5.2 são apresentados os valores de cada patamar de pressão, em cada uma das etapas do ensaio.

Tabela 5.2 - Patamares de pressão pré-definidos no ensaio de porosimetria de mercúrio.

Baixa Pressão (MPa)	Alta Pressão - Intrusão (MPa)			Alta Pressão - Extrusão (MPa)	
0,0034	0,2758	5,5158	102,0424	206,8428	6,2053
0,0138	0,3447	6,8258	113,0741	188,2269	4,8263
0,0207	0,4137	8,2737	137,8952	144,7900	3,4474
0,0276	0,5171	10,3421	172,3690	110,3162	2,7579
0,0379	0,6205	13,1000	206,8428	85,4950	2,0684
0,0414	0,7929	16,2027	227,5271	66,1897	1,6547
0,0517	0,9653	19,9948		50,3317	1,3100
0,0586	1,2066	24,8211		39,3001	0,9997
0,0724	1,5168	31,0264		29,6475	0,7584
0,0896	1,8616	38,6107		22,7527	0,5861
0,1103	2,2753	47,5738		17,9264	0,4482
0,1379	2,8958	59,2949		13,7895	0,3447
0,1724	3,5853	73,0845		10,3421	0,2068
0,2068	4,4126	91,0108		8,2737	0,1034

Os parâmetros do mercúrio utilizados pelo software para o cálculo dos resultados foram: ângulo de contato de avanço: 130°; ângulo de contato de retrocesso: 130°; tensão superficial do mercúrio: 0,485 N/m; massa específica do mercúrio: 13,5335 g/ml.

5.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de verificar o efeito na microestrutura do material cimentício da adição da água de cura interna, por meio do PSA, foram realizados os ensaios de análise termogravimétrica, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e porosimetria por intrusão de mercúrio nas pastas de referência (Ref-0,30 e Ref-0,35) e numa contendo polímero (PSA-0,3), nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias. Os resultados de cada técnica de análise microestrutural são apresentados a seguir.

5.4.1 - Análise Térmica (ATG e DTA)

Para facilitar a apresentação dos resultados, na Figura 5.14 é mostrado um gráfico esquemático típico contendo as curvas TG e DTG de uma das pastas. Podem ser observados cada um dos pontos considerados para determinação das perdas de massa. Além disso, os três picos característicos das reações endotérmicas, ao longo do incremento da temperatura de ensaio, o primeiro corresponde a uma liberação da água combinada das fases hidratadas (110°C). Já o segundo, é atribuído à decomposição do hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) presente na pastas (380°C – 460°C), e finalmente, o último pico é associado com a decomposição das fases carbonáticas (460°C – 700°C).

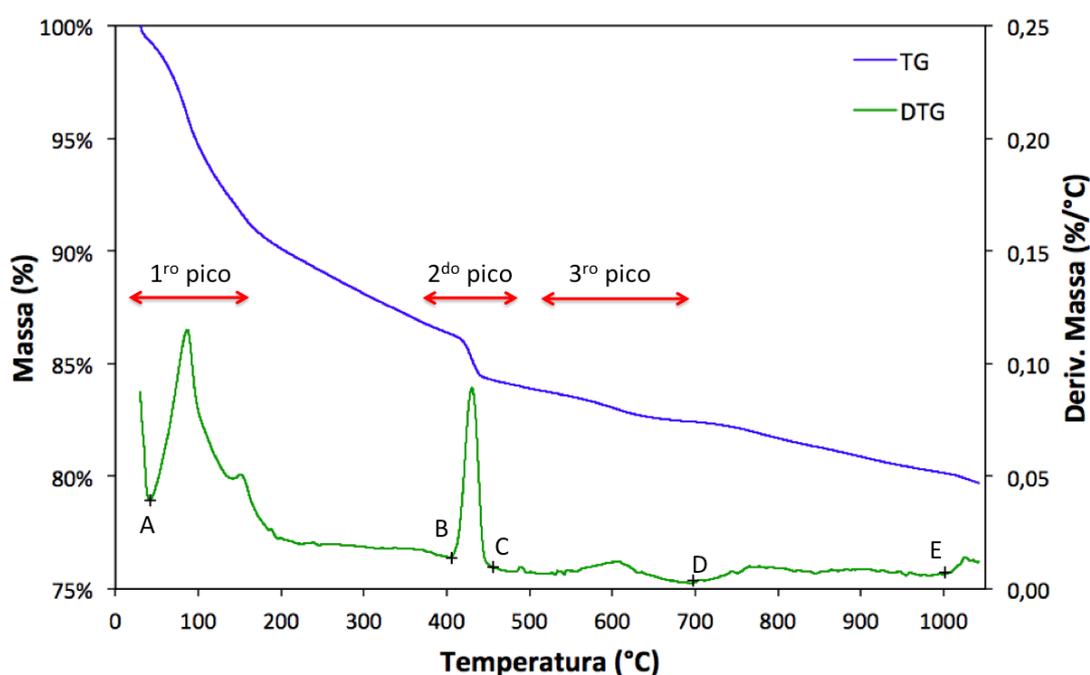


Figura 5.14 – Gráfico esquemático típico com as curvas de TG e DTG, para determinação dos pontos de perda de massa.

As curvas de TG e DTG das pastas estudadas em todas as condições encontram-se no Apêndice A. Seguindo as recomendações de Taylor (1997), os cálculos das perdas de massa para estimar os teores dos produtos hidratados foram realizados com base na massa de pasta calcinada numa temperatura de 1000°C. Essa consideração é importante para evitar possíveis erros na interpretação dos resultados. Determinaram-se as perdas de massa, expressas em relação à massa de cimento calcinado, das faixas de temperatura da curva de DTG, conforme os pontos da Figura 5.14, a fim de se obter:

- teor de hidróxido de cálcio, na faixa de temperatura entre pontos B e C, com pico marcante da decomposição deste produto de hidratação do cimento;
- teor de carbonato de cálcio, no intervalo de temperatura entre C e D;
- perda ao Fogo, medida da perda de massa das amostras no intervalo de temperatura desde 100°C até 1000°C.

Na Tabela 5.3 é apresentado um resumo com os resultados das análises termogravimétricas das pastas ao longo do tempo, contendo as perdas de massa de água em cada uma das faixas de temperatura e os valores do teor de carbonato de cálcio (CaCO₃) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂).

Tabela 5.3 – Perdas de massa de água e teores de carbonato de cálcio (CaCO₃) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) obtidos por ATG.

Pasta	Idade	Perda de massa referente à massa calcinada (%)			Teores* (%)		
		Água Ca(OH) ₂	Água CaCO ₃	Perda ao Fogo	Ca(OH) ₂ *	Ca(OH) ₂ **	CaCO ₃ *
Ref-0,30	1	16,63	2,14	15,49	7,33	7,51	4,86
	3	19,09	2,31	19,76	10,59	11,96	5,24
	7	18,21	2,63	20,73	9,83	10,46	5,98
	28	18,92	2,41	20,99	9,87	9,28	5,48
0,3-PSA	1	19,34	2,67	20,79	9,60	10,37	6,06
	3	17,96	2,66	20,84	10,65	11,88	6,04
	7	20,19	2,72	21,86	10,39	11,16	6,19
	28	19,55	2,93	22,83	10,97	9,83	6,67
Ref-0,35	1	18,14	2,06	19,36	11,18	11,71	4,68
	3	20,14	2,30	21,09	11,05	12,25	5,22
	7	21,10	2,23	21,32	11,1	9,96	5,07
	28	21,80	2,44	22,71	12,00	8,70	5,56

* Os teores foram determinados a partir de cálculos estequiométricos.

** Os teores foram determinados a partir de DTA

Na Figura 5.15 são apresentados os resultados da evolução da perda ao fogo e do teor de CaCO_3 ao longo do tempo, para as três pastas estudadas. Sendo que o valor da perda ao fogo é um indicador indireto do grau de reação dos principais compostos do cimento Portland (ESTEVES, 2009).

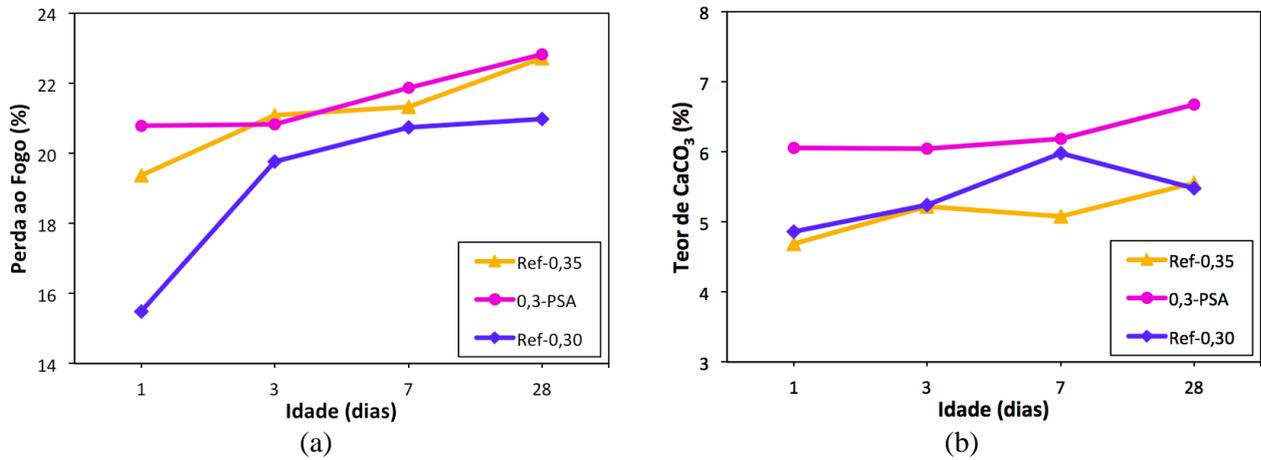


Figura 5.15 – Evolução nas pastas da: a) perda ao fogo e b) teor de CaCO_3 .

A Figura 5.15 – a mostrou um incremento dos teores de perda ao fogo no tempo, o que indica um maior grau de hidratação das pastas. Esse comportamento era o esperado. Ao analisar o desempenho da pasta contendo PSA, cujo $a/c_{\text{total}} \approx 0,35$, percebeu-se que a perda ao fogo apresentou valores próximos com a mistura Ref-0,35, ao longo do tempo. Como ambas as misturas possuem a mesma relação a/c_{total} , isso pode ser um indicador de que a água de cura interna participa na hidratação do material cimentício.

No que se refere à fase carbonática (CaCO_3), pode-se observar na Figura 5.15 - b que a adição do PSA, de maneira geral, influenciou a quantidade de carbonato de cálcio, com a tendência de incremento em função do tempo. O comportamento das misturas de referência foi muito próximo. Não foram encontrados na literatura trabalhos que avaliassem o efeito do polímero na formação de CaCO_3 e suas possíveis causas. Porém, como foi explicado no item 3.3.2 - o PSA A é um material orgânico e provavelmente, o aumento da perda de massa na decomposição da fase carbonática pode ter sido causado pela interação da fase orgânica do polímero com as fases do cimento.

Com o intuito de avaliar a atividade pozolânica das pastas foi utilizada a técnica de ATG e a estequiometria. Na Figura 5.16 é apresentada a evolução do teor de hidróxido de cálcio das três pastas estudadas calculado por meio da perda de água registrada pela TG.

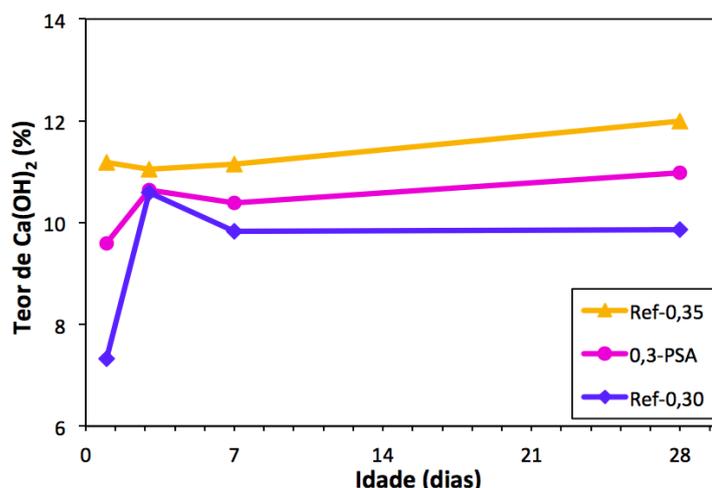


Figura 5.16 – Evolução de teor de Ca(OH)_2 das pastas calculado por TG.

Sendo que o hidróxido de cálcio reage com a sílica ativa para criar uma fase de C-S-H adicional, a atividade pozolânica pode ser avaliada pela Figura 5.16. No primeiro dia, foi observado que a pasta Ref-0,30 produziu o menor valor de Ca(OH)_2 , já a mistura PSA-0,3 teve um comportamento intermediário entre as pastas de referência. Como a hidratação das fases anidras do cimento Portland (C_3A , C_3S , C_2S e C_4AF) reflete no crescente aumento do hidróxido de cálcio, isso pode indicar que a água de cura interna participa nas reações de hidratação e acontece nos primeiros 3 dias.

Na idade de 3 dias, o teor de Ca(OH)_2 atingiu valores praticamente iguais (11%) nas 3 pastas estudadas, mostrando que nas misturas contendo a mesma relação $a/c_{\text{básica}}$ de 0,30 (Ref-0,30 e PSA-0,3) houve um incremento na taxa de produção de hidróxido de cálcio nesse intervalo de tempo. Posteriormente, aos 7 dias houve uma queda no teor de Ca(OH)_2 nessas pastas. Isso pode indicar que nessa idade a magnitude da atividade pozolânica excede a taxa de formação do hidróxido de cálcio. A mistura Ref-0,35 teve um comportamento constante na produção desta fase cristalina até os 7 dias.

Na idade final, 28 dias, percebe-se novamente o comportamento intermediário da mistura contendo PSA, o que demonstra o incremento da atividade pozolânica quando comparada com a pasta com a mesma relação a/c_{total} (Ref-0,35). O crescimento do teor de Ca(OH)_2 nas três pastas é mínimo, o que leva a inferir que a atividade pozolânica na idade de 7 para 28 dias não é expressiva. Isto pode ser explicado pela falta de água para completar a hidratação e porque as misturas estudadas são de alta resistência e contém sílica ativa, assim há um refinamento da microestrutura e a rede poros é mais fechada, restringindo desta maneira a formação das fases hidratadas. Esteves (2011b) encontrou o mesmo comportamento da Figura 5.16, quando

comparou duas pastas de cimento e sílica ativa, sendo uma de referência com relação a/c de 0,30 e outra contendo 0,4% de PSA e um teor de água de cura interna a/c_i de 0,05.

Após liberar toda a água de cura interna, as partículas de PSA formam vazios esféricos distribuídos homogeneamente na matriz cimentícia. Esses poros podem atuar como pontos de promoção da atividade pozolânica, consequentemente maior consumo de Ca(OH)₂, e portanto formação de produtos de hidratação. Esse fenômeno será melhor explicado nas análises das imagens de MEV.

Outro método explorado por Esteves (2011b) e Esteves *et al.* (2014) para o cálculo do teor de Ca(OH)₂ foi a análise da curva de DTA. Essa técnica fornece informações sobre as transformações de fase, devido à variação de energia com um padrão de referência, neste ensaio foi utilizado o óxido de alumínio (Al₂O₃). Esteves (2011b) realizou uma determinação utilizando o Ca(OH)₂ puro, para verificar a entalpia deste composto. Assim, a quantidade de Ca(OH)₂ no sistema foi então derivada a partir da Equação 5.4:

$$\text{Teor de Ca(OH)}_2 \text{ em \%} = k * A_{P450} \quad (5.4)$$

Onde k é a constante de calibração do composto puro e A_{P450} é a área do pico obtido do perfil DTA em μV. Um valor k de 8,01×10⁻⁴ foi encontrado pelo autor na medição de Ca(OH)₂ puro. Na Figura 5.17 é apresentada a comparação das curvas de DTA e TG de cada uma das pastas ao longo do tempo, sendo que os dados foram normalizados a uma temperatura de 370°C.

A análise das áreas dos picos das reações endotérmicas nos perfis de DTA correspondem ao crescimento da fase Ca(OH)₂ durante os 28 dias de hidratação e pode ser realizada uma avaliação qualitativa da evolução dessa fase. Observa-se que os maiores teores deste composto foram encontrados aos 3 dias de idades.

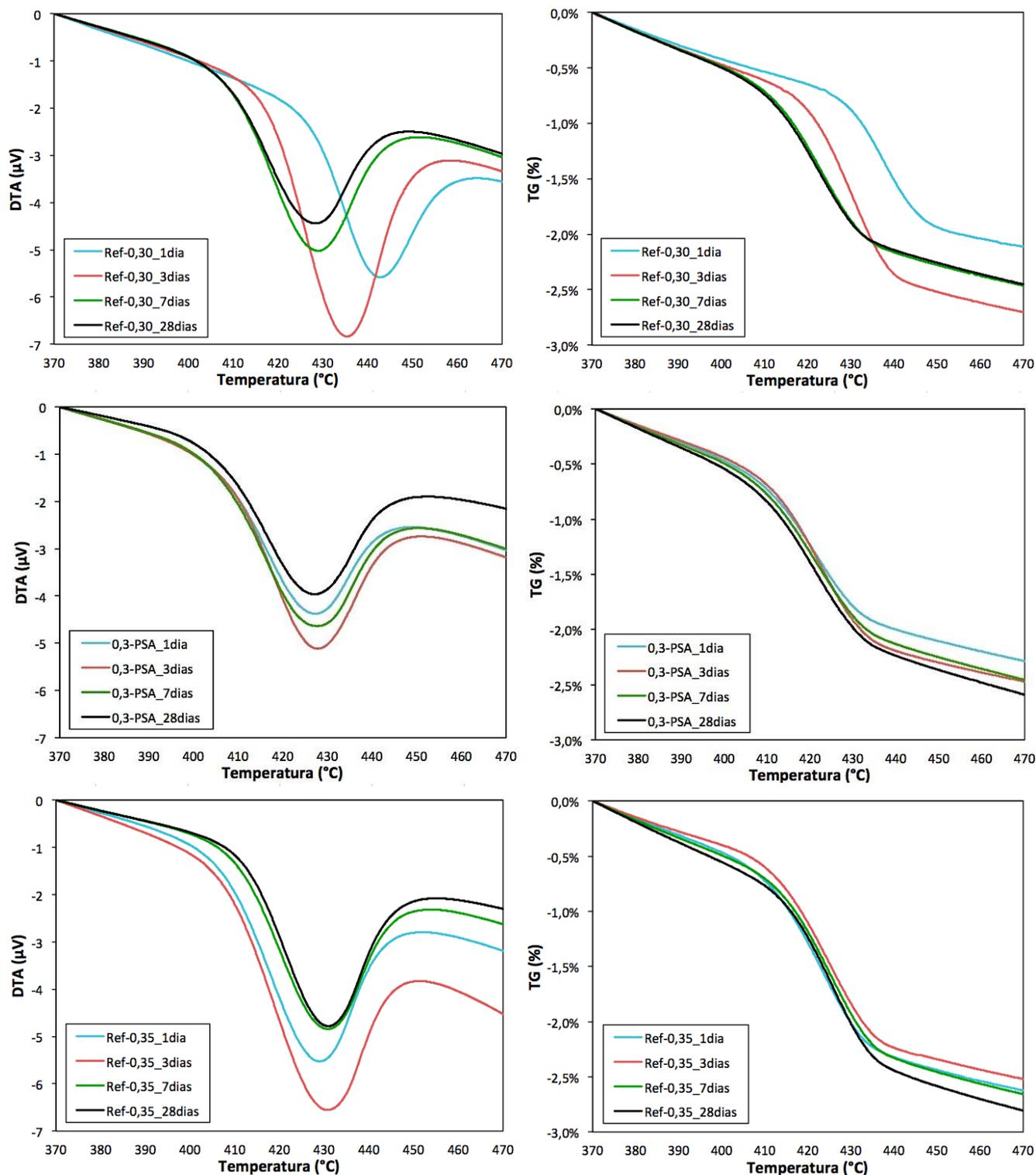


Figura 5.17 – Curvas de DTA e TG das pastas de cimento após 1, 3, 7 e 28 dias. Os dados foram normalizados a uma temperatura de 370 $^{\circ}\text{C}$.

Com os dados das curvas apresentadas na Figura 5.17 e aplicando a Equação 5.4 foi plotada a Figura 5.18, que apresenta a evolução do teor de hidróxido de cálcio, calculado por meio da técnica de DTA. Além disso, é mostrada uma comparação entre as duas técnicas utilizadas para a avaliação desta fase cristalina.

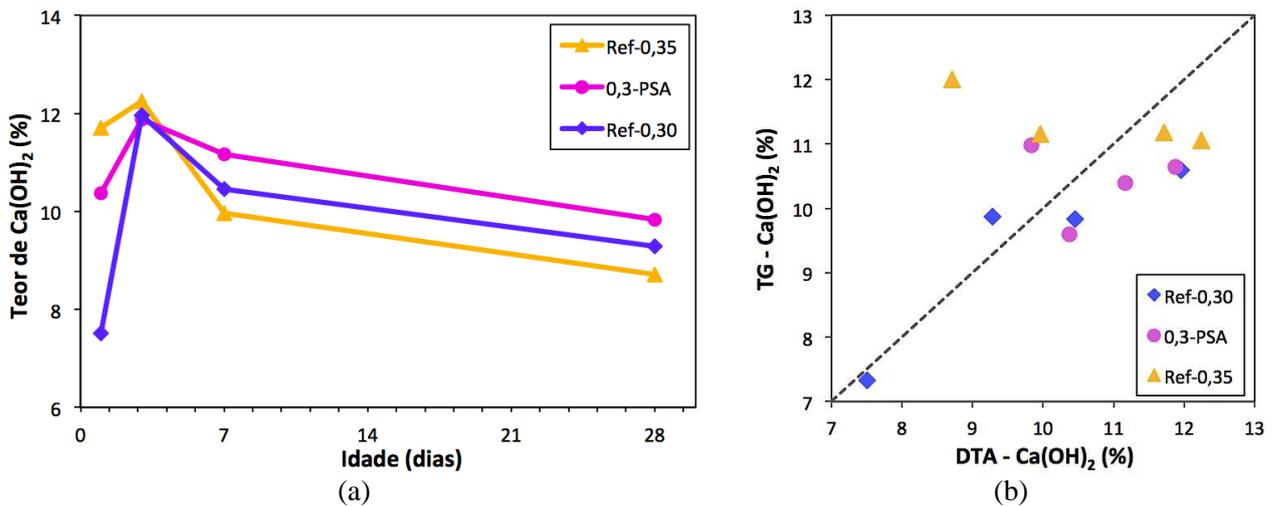


Figura 5.18 – a) Evolução de teor de Ca(OH)_2 das pastas calculado por DTA e b) comparação entre os resultados das técnicas de TG e DTA.

Ao se comparar as duas metodologias observa-se que a variação dos teores de Ca(OH)_2 é mínima nas idades de 1 e 3 dias, porém, depois desse período houve uma inversão de comportamento, pela técnica de DTA (Figura 5.18 - a) registrou-se uma diminuição dos teores dessa fase nas idades de 7 e 28 dias quando comparados à técnica de TG (Figura 5.16). Os cálculos com TG mostraram um leve incremento do teor de Ca(OH)_2 na idade final do estudo. Como indicado na Figura 5.18 - b, parece que a análise por meio dos picos endotérmicos das curvas de DTA é uma metodologia que pode ser aplicada, mas devem ser realizados mais estudos para aumentar a confiabilidade dos resultados.

Esteves (2009) desenvolveu uma metodologia para avaliar o consumo da água de cura interna por meio da comparação das curvas TG de duas pastas, uma contendo PSA e outra de referência, com a mesma relação $a/c_{\text{básica}}$. Assume-se que tanto a água presente no material superabsorvente, como a água fisicamente ligada saem do sistema a uma temperatura de 110°C . Na Figura 5.19 é mostrada graficamente a evolução do consumo da água de cura interna do polímero.

Com os dados do traço em massa foi calculado que a água de cura interna absorvida pelo PSA representa 3,2% da massa total da pasta. Pelo método gráfico da comparação da água evaporável observa-se que até o primeiro dia o valor da água retida no interior do polímero foi de 0,7%, o que indica que a maior parte foi consumida nas reações de hidratação nas primeiras 24 h. Até os 3 dias praticamente o PSA liberou toda a água, como mostra a Figura 5.19 - b, e nessa idade é quando a retração autógena é mais intensa e pode causar maiores problemas pela baixa resistência à tração do concreto, daí a eficácia desse PSA. A cinética de liberação da água pode explicar o ótimo desempenho do teor de 0,3% de PSA como agente mitigador da retração autógena. Esse comportamento será melhor estudado no capítulo 7.

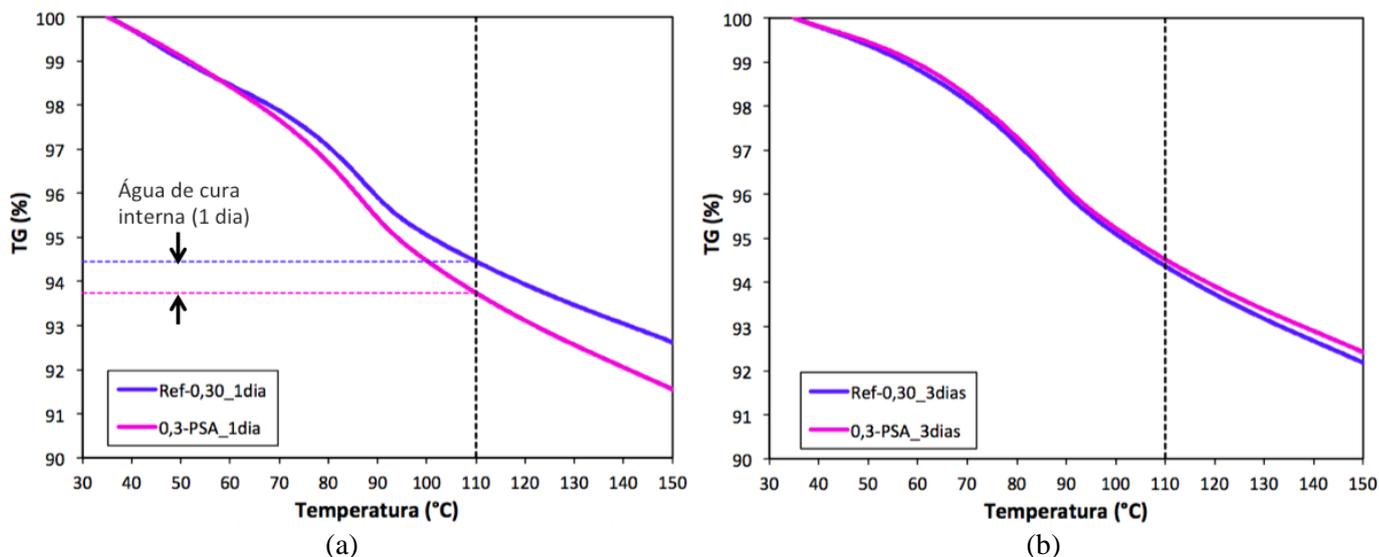


Figura 5.19 – Método gráfico para calcular o consumo de água de cura interna liberada pelo PSA ao longo do tempo: a) 1 dia e b) 3 dias.

5.4.2 - Difração de Raios-X

Após a realização do ensaio de difração de raios-x, foram obtidos doze difratogramas, referente a cada uma das idades (1, 3, 7 e 28 dias) para cada uma das três pastas estudadas (Ref-0,30, 0,3-PSA e Ref-0,35). Na Figura 5.20 é apresentado um perfil difratométrico típico das pastas, os demais difratogramas estão apresentados no Apêndice A.

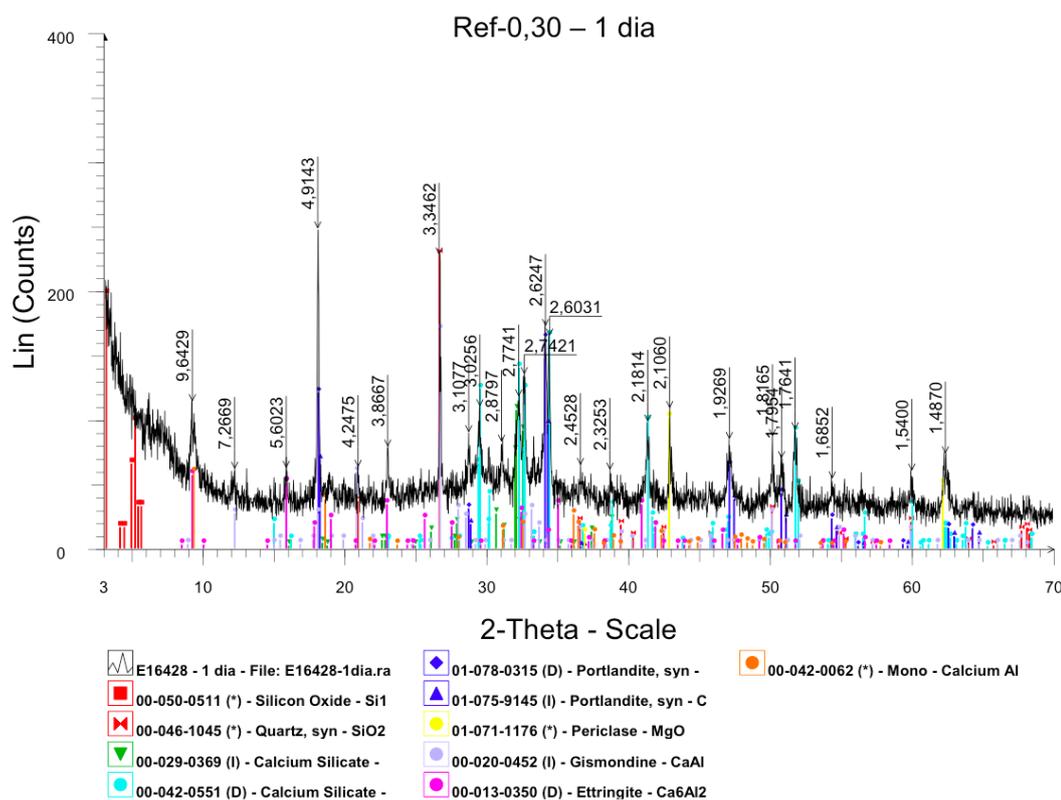


Figura 5.20 – Perfil difratométrico típico das pastas estudadas, de 3° a 70° 2θ (pasta Ref-0,30 com 1 dia de idade).

Como apresentado na Figura 5.20, pode ser feita uma análise qualitativa dos espectros de difração de raios-x com o objetivo de identificar as fases cristalinas anidras e hidratadas nas pastas (etringita, hidróxido de cálcio, C_3S e C_2S), e principalmente para a investigação e identificação de eventuais fases cristalinas formadas por interação dos compostos do cimento com a adição do PSA.

Os doze difratogramas foram então analisados pela comparação da evolução no tempo de cada pasta e pelo paralelo das três pastas para uma única idade. Na Figura 5.21 é apresentado o comparativo da evolução dos difratogramas de cada uma das pastas estudadas (Ref-0,30, 0,3-PSA e Ref-0,35) para cada idade (1, 3, 7 e 28 dias), sendo que a análise focou-se no intervalo de 15° a 40° em 2θ .

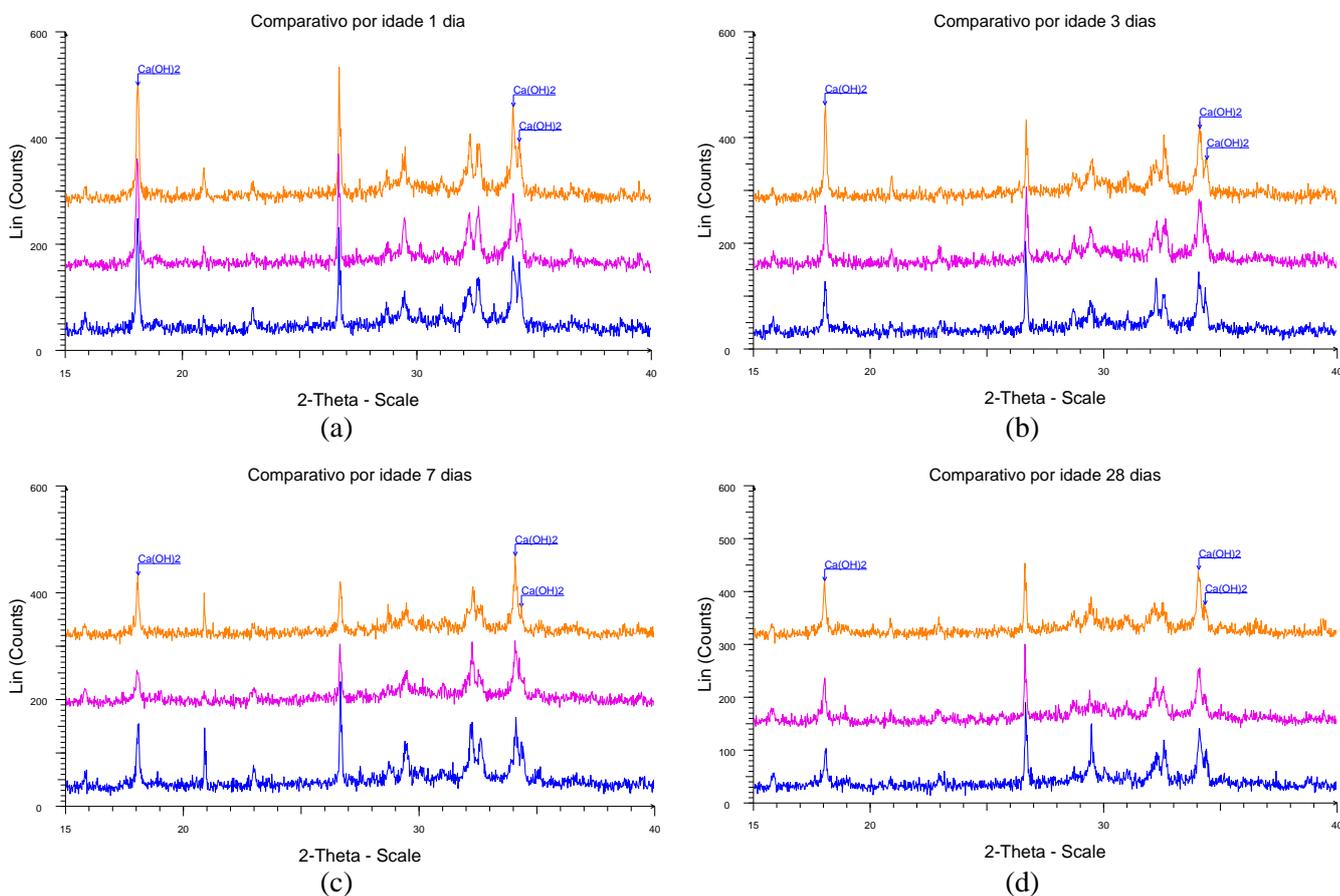


Figura 5.21 – Comparativo dos difratogramas das 3 pastas estudadas para cada idade, no intervalo 2θ de 15° a 40° (a cor azul corresponde à pasta Ref-0,30, a cor roxa à 0,3-PSA e a cor laranja à Ref-0,35).

Como as três pastas analisadas são de alta resistência (relações a/c de 0,30 e 0,35), não foram observadas grandes diferenças entre os difratogramas para todas as idades. Na pasta contendo PSA não foram encontrados novos compostos quando comparada com as misturas de referência. Lembrando que parte do cimento anidro e da sílica ativa ainda ficaram sem reagir, o que pode

afetar a interpretação dos resultados. Uma banda amorfa de SiO_2 foi encontrada em todas as pastas (Figura 5.20), no ângulo 2θ entre 3° e 6° , em razão da presença da adição de sílica ativa.

Na Figura 5.21 também foi observada uma diminuição, ao longo do tempo, dos picos do C_3S no espaçamento interplanar (d): $3,03 \text{ \AA}$, que indica a evolução da hidratação das misturas pelo consumo dos compostos do cimento, confirmando o que já é conhecido em vasta literatura. Segundo Taylor (1997), o C-S-H apresenta-se como uma banda difusa entre os espaçamentos interplanares de $3,04$ e $2,70 \text{ \AA}$. Devido à natureza amorfa do PSA não foi possível identificar sua influência na formação do C-S-H pela técnica de DRX. Portanto, não é possível afirmar se o polímero afeta a formação desse composto.

De modo geral, o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) foi o composto mais facilmente detectável, identificado pelos picos dos seguintes espaçamentos interplanares (d): $4,91$; $3,11$; $2,61$; $1,92$; $1,79$; $1,68 \text{ \AA}$. Detectou-se a presença do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em todas as pastas e em todas as idades, mesmo com a adição de sílica ativa, o que está em concordância com os resultados da análise térmica. Na Figura 5.22 é apresentada a evolução no tempo da intensidade, dispostos na mesma escala, do pico de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (d $\sim 4,91 \text{ \AA}$) das 3 pastas estudadas.

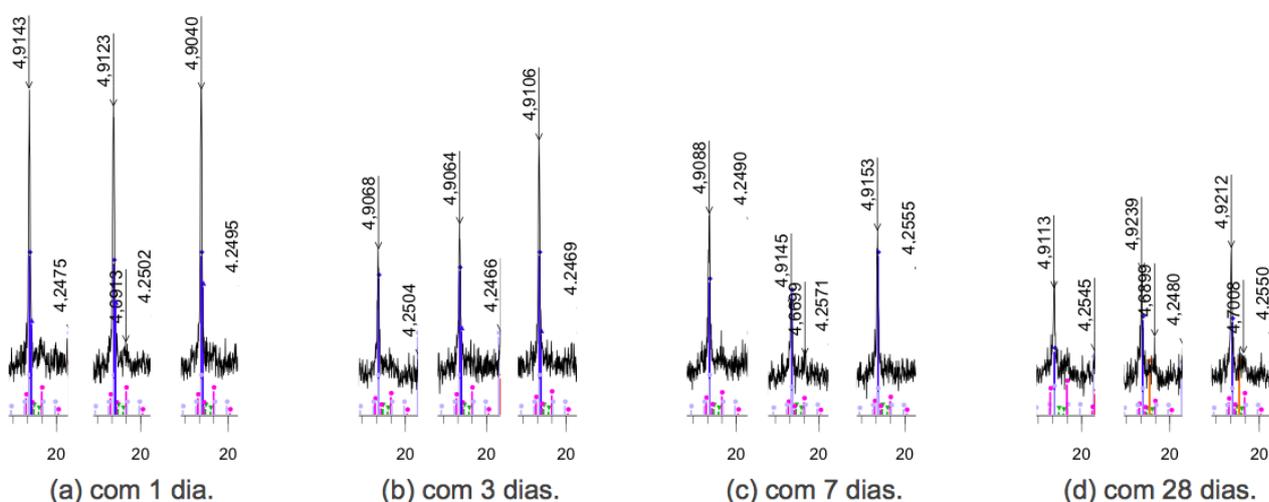


Figura 5.22- Detalhe do pico do Hidróxido de Cálcio ao longo do tempo das pastas (de esquerda a direita: Ref-0,30, 0,3-PSA e Ref-0,35).

Foi constatada uma tendência à diminuição da intensidade dos picos do hidróxido de cálcio em função do tempo. Ressalta-se também que, até a idade de 3 dias, foram utilizadas duas fichas padrão do hidróxido de cálcio (01-078-0375 e 01-075-9145) para a interpretação dos difratogramas, como pode ser observado na Figura 5.20. A partir desta idade somente uma ficha padrão (01-078-0375) do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foi utilizada. O que indica que o hidróxido de cálcio esteve presente em quantidades maiores nas primeiras idades e ao longo do tempo ocorreu o consumo de

parte dele pela reação pozolânica, devido à presença da sílica ativa. Esse fenômeno fica mais claro se forem observados os picos de Ca(OH)_2 no ângulo de 2θ de 34° ($d \sim 2,61 \text{ \AA}$), onde a ficha padrão (01-075-9145) deixou de ser apresentada pois o pico tende a se extinguir, restando somente o pico de outro composto, o C_3S , na mesma posição.

Ao comparar os teores de Ca(OH)_2 calculados na ATG, com a avaliação qualitativa dos picos da DRX, não foram encontradas tendências claras. Segundo Esteves (2011b), a técnica de DRX utilizada para quantificar o Ca(OH)_2 é controversa, pois uma fase cristalina fraca está prevista para ocorrer dentro deste produto hidratação, induzindo assim incertezas relevantes no perfil devido às limitações na identificação desse tipo de fases. Porém, ao comparar os resultados obtidos pela técnica de DTA foi observado comportamentos similares da evolução do Ca(OH)_2 avaliada pela DRX, principalmente após 3 dias, mostrando uma diminuição da intensidade dos picos característicos desta fase ao longo do tempo (reação pozolânica).

5.4.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise microscópica foi efetuada nas 3 pastas, nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias. A seguir são descritas as principais observações realizadas na análise microscópica e química das pastas com MEV. É válido salientar, que, frente à heterogeneidade da microestrutura, é provável que as características descritas não sejam válidas para as amostras como um todo. Na Figura 5.23 é apresentada uma comparação do aspecto geral de cada uma das amostras fraturadas das pastas com 7 dias de idade (100 X).

Observa-se a presença de aglomerações de sílica ativa sem reagir e bolhas de ar aprisionado em todas as pastas avaliadas. Porém, a mistura com a incorporação de polímero tem uma porosidade maior, se comparada com as outras duas de referência. Isso será analisado com mais detalhe nos resultados do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio. Cabe lembrar que as partículas de PSA, após o seu desinchamento, formam inclusões de ar esféricas aumentando a porosidade do material cimentício e mudando a morfologia e a conectividade desses poros. No item 7.3.5.1 - foi constatado que a adição de PSA levou a um aumento no teor de ar aprisionado nos microconcretos, o que parece ocorrer também nas pastas.

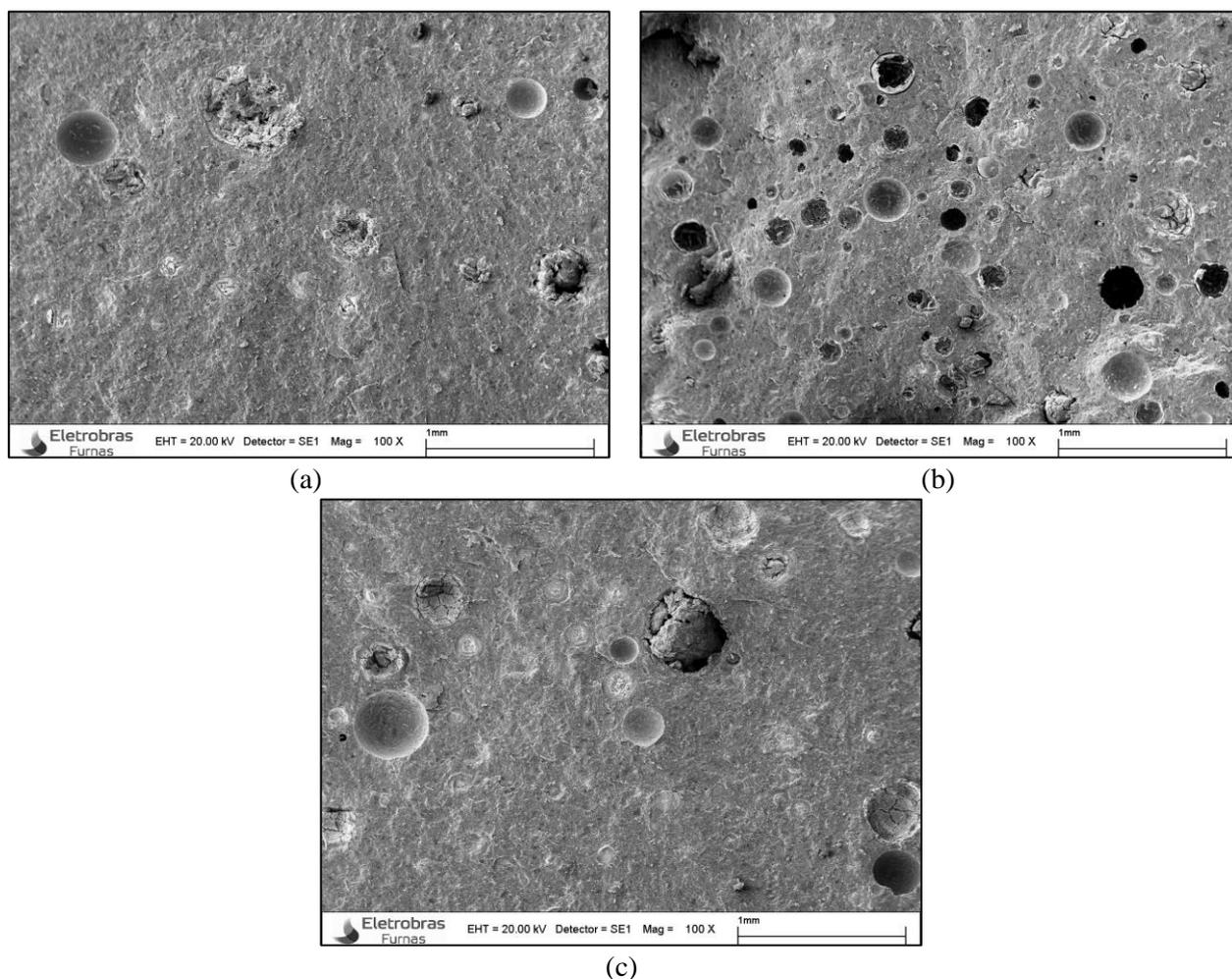


Figura 5.23 - Aspecto geral (100x) das 3 pastas estudadas com 7 dias de idade: a) Ref-0,30, b) 0,3-PSA e c) Ref-0,35

Outro importante aspecto a se comentar foi a distribuição uniforme das partículas de PSA na matriz cimentícia, o que leva a concluir que o procedimento de mistura da adição do PSA junto com os materiais secos foi satisfatório. Esse parâmetro é fundamental para o desempenho da mitigação da retração autógena, pois garante uma boa distribuição da água de cura interna. Como o PSA A tem uma granulometria contínua, parece que os poros deixados pelo desinchamento das suas partículas e o acréscimo nos vazios de ar aprisionado, são os responsáveis pela queda nas propriedades mecânicas reportadas pela literatura e no Capítulo 7 deste trabalho.

Foi realizada a microanálise semi-quantitativa por meio da Espectrofotometria por Energia Dispersiva – EDS, com o intuito de avaliar o efeito da adição de PSA na pasta ao longo do tempo. Determinou-se que nas amostras da pasta contendo polímero podem ser diferenciados os poros deixados pelo PSA pela formação de produtos de hidratação ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) aderidos às suas paredes, daqueles vazios de ar aprisionado que foram encontrados nas pastas de referência sem polímero. Na Figura 5.24 apresenta-se a análise da composição dos poros deixados pelo polímero ao longo do tempo.

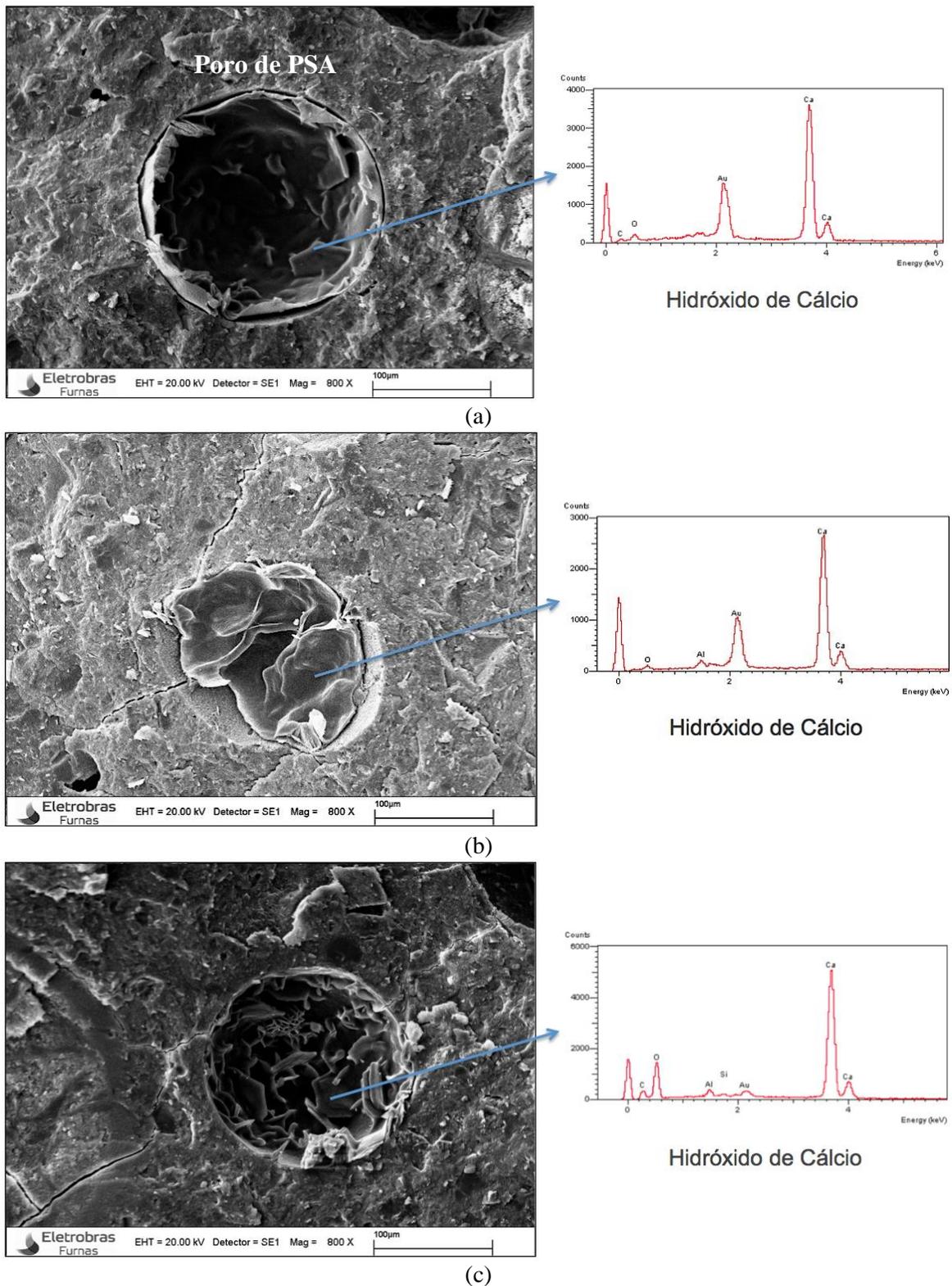


Figura 5.24 - Regiões com hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) nas paredes dos poros deixados pelo polímero na pasta 0,3-PSA (800x), função do tempo: a) 1 dia, b) 7 dias e c) 28 dias.

Nota-se na Figura 5.24, que o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formado nas paredes do poro de PSA, parece mudar a sua morfologia em função do tempo, sendo mais cristalino nas idades iniciais. Também foi constatado em outros poros de PSA analisados, a presença de silicato de cálcio hidratado C-S-H nas idades

mais avançadas (Figura 5.25). Dentro da porosidade adicional criada pelo desinchamento do polímero ocorre a formação de diferentes produtos de hidratação, portanto parece que as partículas de PSA funcionam como ponto de nucleação. Esse fato favoreceria o fechamento dos poros de PSA de menores dimensões e pode causar um aumento na atividade pozolânica da pasta contendo polímero. A densificação da microestrutura da matriz cimentícia foi comprovada adiante usando a técnica de PIM. Mais pesquisas serão necessárias para comprovar esse fenômeno.

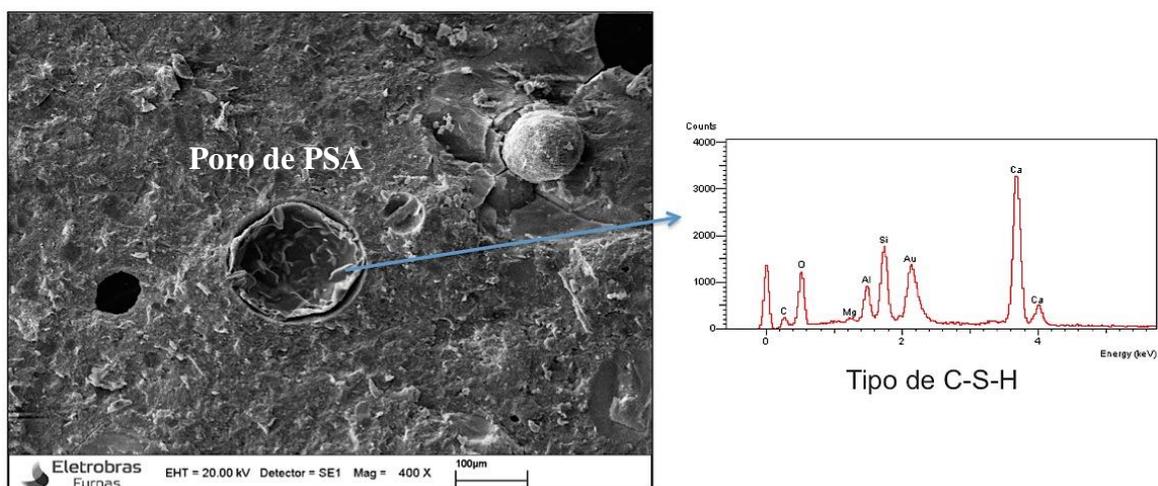


Figura 5.25 – Formação de C-S-H na parede de poro deixado pelo polímero na pasta 0,3-PSA (400x), idade 28 dias.

Em todas as pastas estudadas, as análises microscópicas detectaram a presença de grãos de cimento anidro e aglomerações de sílica ativa sem reagir, constatando que mesmo com o tipo de cura úmida, não foi possível alcançar 100% de hidratação. Além disso, comprovou-se que o teor de 10% de sílica ativa não foi consumido na sua totalidade pela reação pozolânica e pela falta de água para as reações de hidratação, até a idade de 28 dias. Foi confirmado que as três pastas de alta resistência possuem uma microestrutura densa e refinada, não sendo possível encontrar diferenças entre elas, além dos poros deixados pelo polímero. Esse fato mostrou que a reação pozolânica parece ter sido limitada devido à microestrutura fechada das misturas, como foi explicado na análise termogravimétrica.

Foi realizada uma avaliação da composição da área de influência de uma aglomeração de partículas de sílica ativa por meio da microanálise por EDS, como apresentado na Figura 5.26.. Estudou-se o efeito de nucleação produzido pela adição de sílica, onde o tipo de C-S-H formado muda a sua composição e morfologia em função da distância da aglomeração. Esse fato foi constatado qualitativamente pela comparação das intensidades dos picos de Si e Ca nos espectros, portanto a relação Ca/Si do C-S-H da matriz é maior a medida que se afasta da aglomeração de sílica ativa.

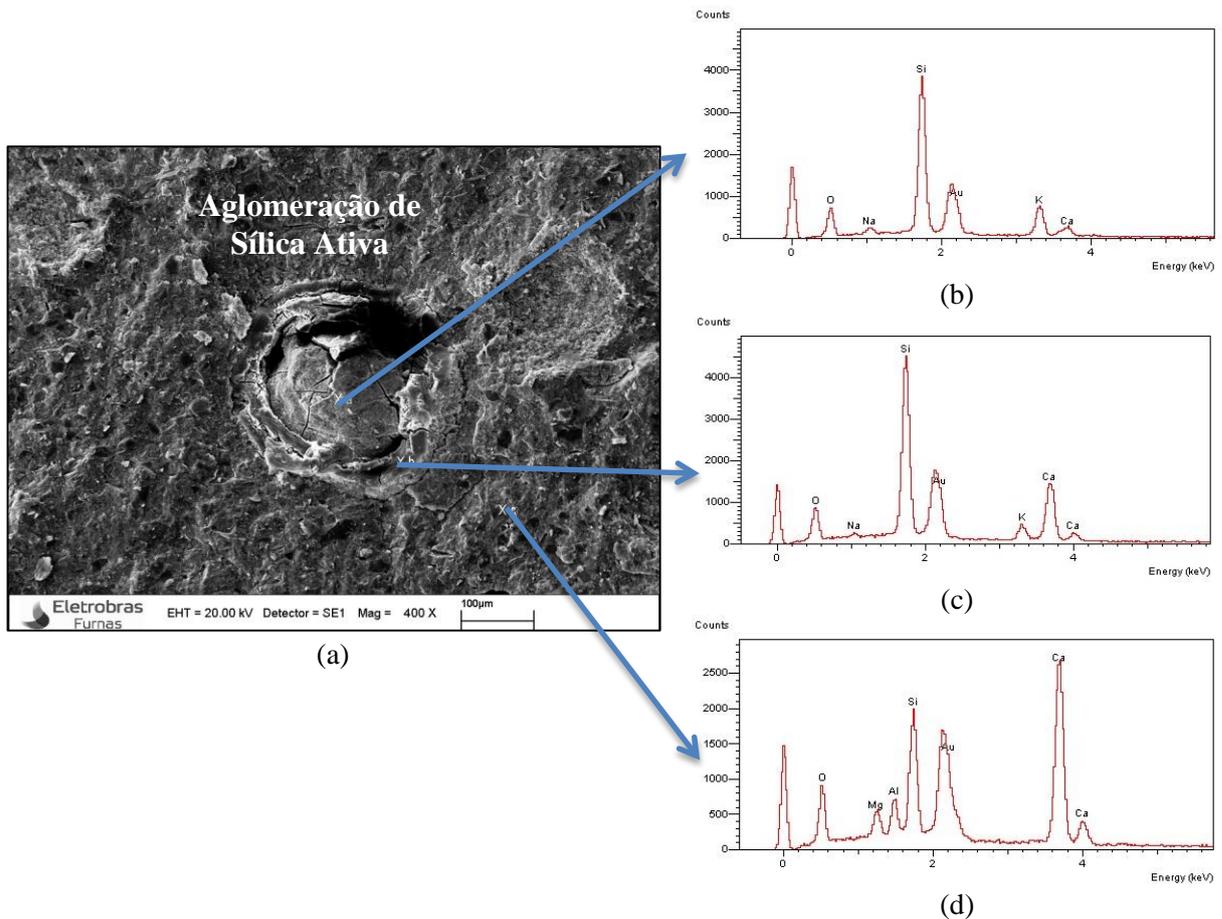


Figura 5.26 – Efeito de nucleação da: a) aglomeração de sílica ativa (400x), b) espectro do centro, c) espectro da região perimetral e d) espectro da pasta de cimento.

Por meio da microanálise semi-quantitativa por EDS também foi verificada a presença de diferentes produtos de hidratação na matriz cimentícia, como cristais alongados de etringita (Figura 5.27 - a), periclásico (Figura 5.27 - b) e C-S-H. Foram detectadas em todas as pastas, com e sem adição de PSA, pequenos cristais de hidróxido de cálcio incrustados no interior dos vazios de ar aprisionado (Figura 5.27 - c) e nos poros capilares (Figura 5.27 - d), com morfologias diferentes em função da idade.

A microscopia eletrônica de varredura mostrou-se como uma ferramenta eficiente para complementar análises microestruturais em materiais cimentícios de alta resistência, essencialmente, com o intuito de investigar o efeito da adição de PSAs na estrutura porosa das pastas.

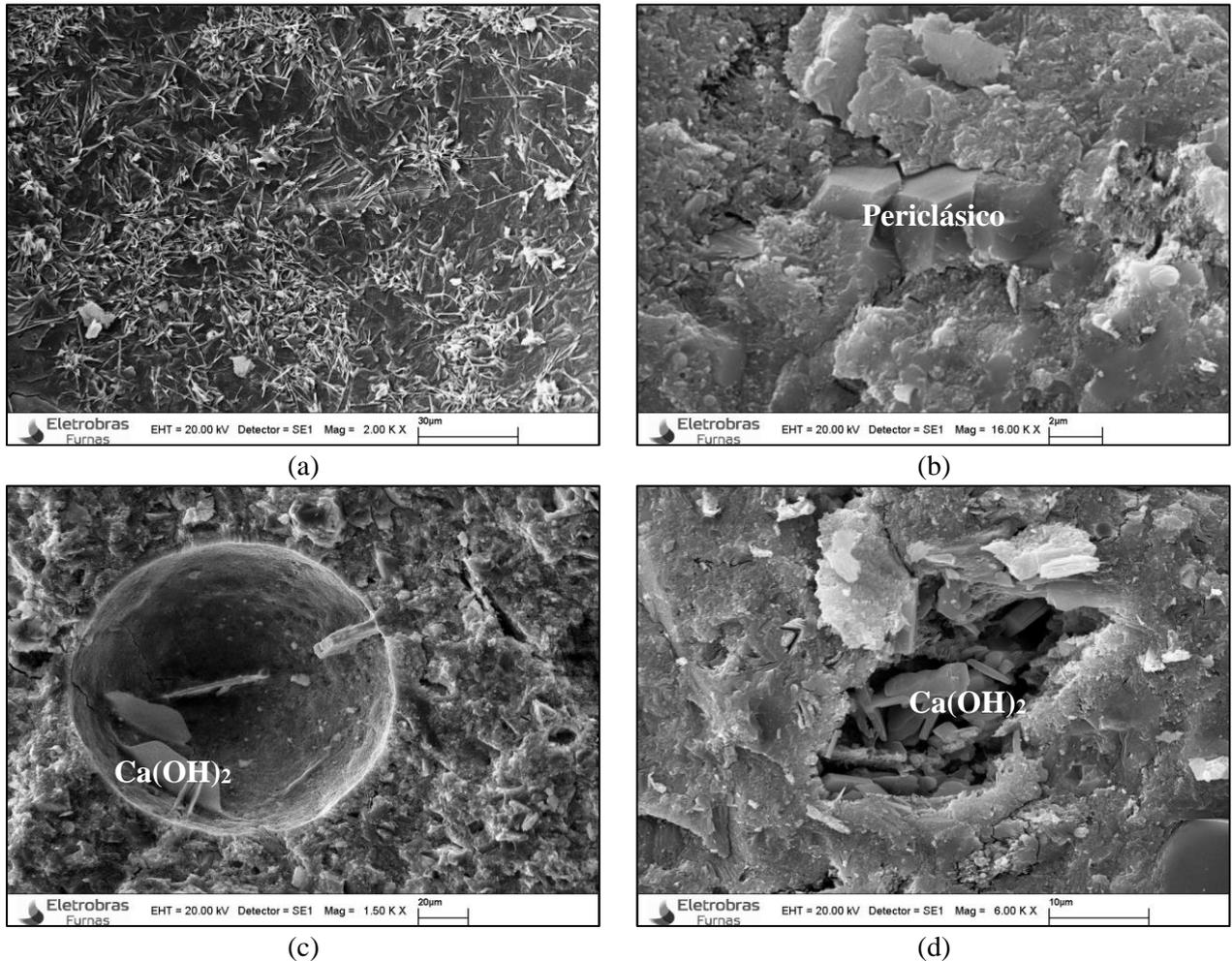


Figura 5.27 - Regiões com: a) cristais de etringita (2.000x), b) periclásico (16.000x), c) hidróxido de cálcio em vazio de ar (1.500x) e d) Ca(OH)_2 em poro capilar (6.000x).

5.4.4 - Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

O equipamento utilizado para o estudo da estrutura porosa das pastas (Autopore IV) caracteriza-se por aplicar um intervalo de pressão de intrusão de Mercúrio de 0 até cerca de 230 MPa, o que corresponde a uma faixa de poros entre 340 μm e 5,5 nm. Por meio desta metodologia podem ser avaliados parâmetros como: o volume total de poros, o diâmetro crítico, o diâmetro médio e a retenção de mercúrio.

Procurando uma melhor interpretação dos resultados, realizou-se o agrupamento dos valores de mercúrio intrudido (volume de Hg por unidade de massa de pasta - ml/g) em quatro faixas de diâmetro de poros, segundo a classificação proposta por Mindess e Young (1981). Na Figura 5.28 é apresentada a descrição de cada tipo de poro, assim como as propriedades dos materiais cimentícios afetadas.

Designação	Diâmetro	Descrição	Função da água	Propriedades da pasta afetadas
Poros Capilares	10 µm – 50 nm	Capilares grandes (macroporos)	Comporta como água de enchimento	Resistência mecânica Permeabilidade
	50 nm ~ 10 nm	Capilares médios (mesoporos)	Gera moderadas forças de tensão superficial	Resistência mecânica Permeabilidade Retração em umidades elevadas
Poros de Gel	10 nm ~ 2,5 nm	Capilares pequenos (gel)	Gera fortes forças de tensão superficial	Retração em umidade relativa de 50%
	2,5 nm ~ 0,5 nm	Microporos	Forte adsorção de água sem formação de meniscos	Retração Fluência
	< 0,5 nm	Microporos interlamelares	Água ligada por pontes de hidrogênio	Retração Fluência

Figura 5.28 - Classificação do diâmetro médio dos poros em pastas de cimento hidratadas (MINDESS e YOUNG, 1981 *apud* HOPPE FILHO, 2008).

Segundo a classificação apresentada na Figura 5.28, a primeira faixa de classificação da estrutura de poros é chamada de vazios de ar, composta pelos poros com diâmetro médio maiores que 1 µm. Os macroporos compreendem valores entre 1 µm e 50 nm, já os mesoporos possuem dimensões médias entre 10 nm e 50 nm. Por fim, os poros de gel tem diâmetros menores que 10 nm.

Na Tabela 5.4 são apresentados os resultados do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio realizado nas 3 pastas de cimento de alta resistência, para as 4 idades avaliadas. O diâmetro crítico foi calculado pelo método gráfico das tangentes. O diâmetro médio foi associado com um volume de intrusão de mercúrio correspondente ao 50% do valor total intrudido. O volume retido mercúrio em % foi calculado como a relação entre o valor total intrudido e o volume extraído.

Tabela 5.4 – Resultados de PIM das pastas de cimento nas idade de 1, 3, 7 e 28 dias.

Pasta	Idade	Vol. Total (ml/g)	Diâm. Crítico (nm)	Diâm. Médio (nm)	Vol. Retido (%)	Poros Gel 5,5 – 10 nm (ml/g)	Mesoporos 10 - 50nm (ml/g)	Macroporos 50 – 1 µm (ml/g)	Vazios Ar >1 µm (ml/g)
Ref-0,30	1	0,0781	91,0	64,0	69,9	0,0046	0,0182	0,0518	0,0035
	3	0,0743	85,0	35,7	77,5	0,0082	0,0392	0,0227	0,0043
	7	0,0678	82,0	31,2	77,7	0,0069	0,0397	0,0170	0,0042
	28	0,0572	83,0	29,6	84,9	0,0123	0,0254	0,0160	0,0036
0,3-PSA	1	0,1332	75,0	43,7	78,8	0,0108	0,0683	0,0476	0,0065
	3	0,1226	78,0	46,6	81,4	0,0113	0,0557	0,0484	0,0072
	7	0,1081	55,0	26,6	86,8	0,0086	0,0801	0,0103	0,0091
	28	0,1117	66,0	20,0	87,0	0,0157	0,0756	0,0138	0,0065
Ref-0,35	1	0,1016	98,0	67,2	70,3	0,0087	0,0209	0,0668	0,0052
	3	0,0951	95,0	50,7	74,6	0,0101	0,0370	0,0435	0,0044
	7	0,0944	95,0	49,4	75,3	0,0103	0,0376	0,0417	0,0048
	28	0,0858	95,0	29,4	82,6	0,0088	0,0539	0,0171	0,0059

A Figura 5.29 apresenta um comparativo das curvas de volume acumulado intrudido de mercúrio das 3 pastas, para cada uma das idades de estudo. Como esperado, com o aumento da idade ocorre uma diminuição da porosidade em todas as pastas, causada pelo incremento no grau de hidratação e pela adição de sílica ativa (efeitos físicos e reação pozolânica). De modo geral, nota-se que a adição de PSA causa um acréscimo do volume total de mercúrio intrudido na mistura, quando comparada com o das pastas de referência. Esse fato é explicado pela adição da água de cura interna incorporada pelo polímero e pode ter um efeito significativo nas propriedades mecânicas e elásticas do material cimentício (Capítulo 7).

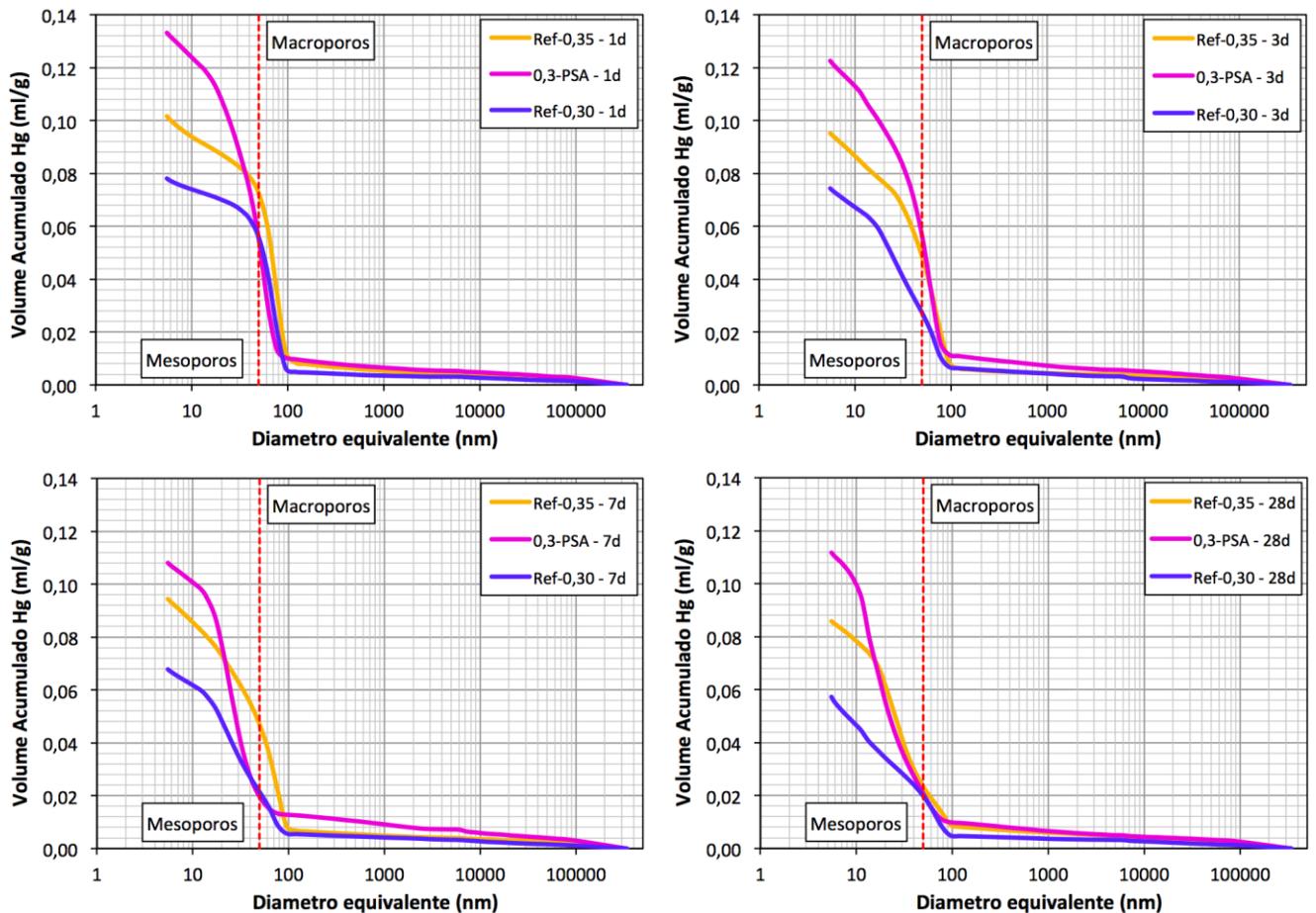


Figura 5.29 - Curvas de volume acumulado intrudido de mercúrio das pastas de cimento nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.

Observa-se que a pasta contendo polímero apresenta um comportamento diferenciado na microestrutura, com maior porosidade que as referências em todas as idades, o que está relacionado com os poros deixados após o desinchamento do polímero e com o incremento do ar aprisionado. Portanto, devem ser analisados outros fatores que influenciam a estrutura porosa do material cimentício. A linha tracejada vermelha indica o diâmetro de poro de 50 nm, que delimita os mesoporos e os macroporos, segundo a classificação de Mindess e Young (1981). Nesse sentido, nota-se que o polímero muda a estrutura de poros do material. Esse efeito pode ser

melhor observado na Figura 5.30, que apresenta as curvas de volume incremental de mercúrio em função do tamanho do poro das pastas, para cada idade analisada.

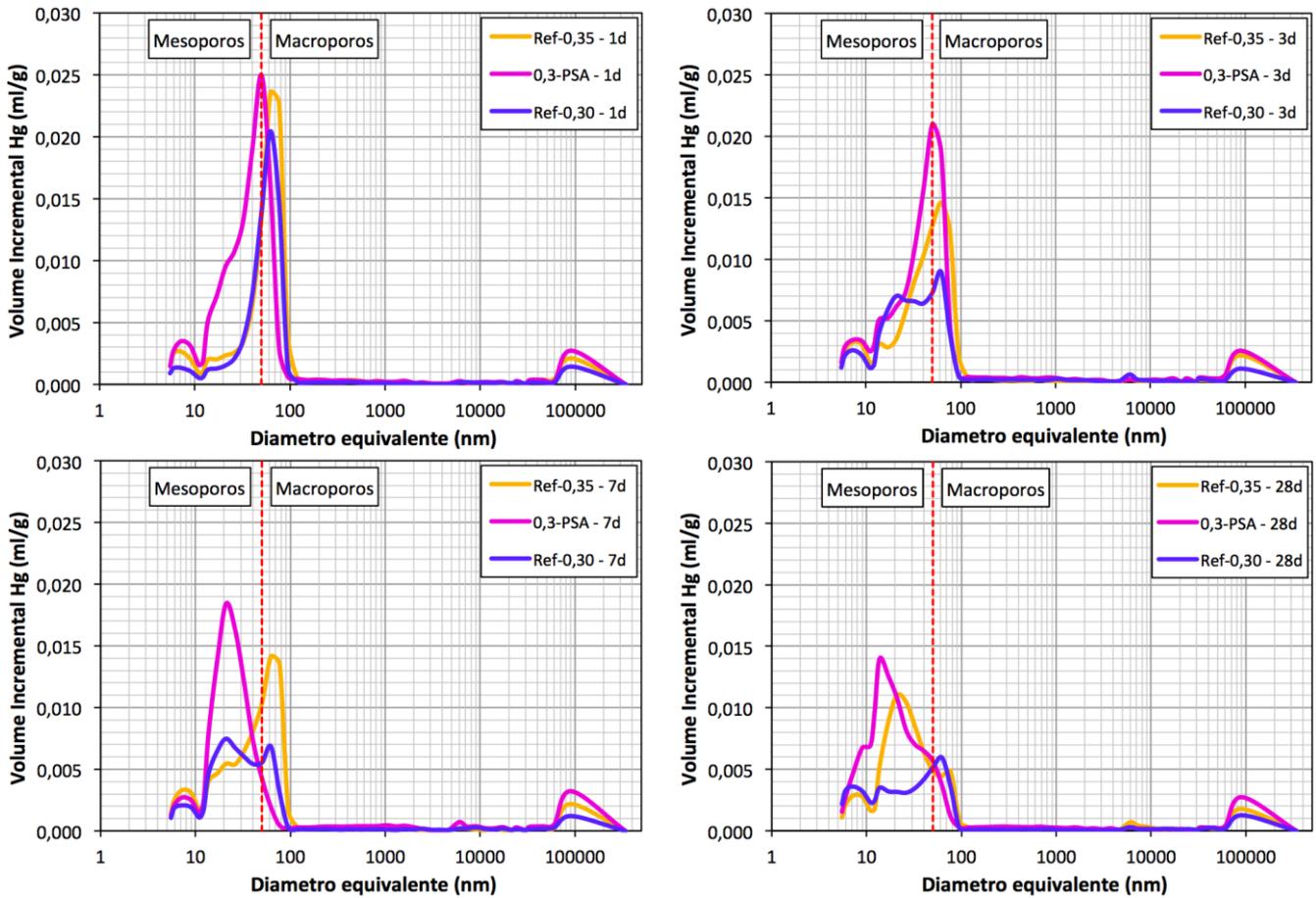


Figura 5.30 - Curvas de volume incremental intrudido de mercúrio de distribuição do tamanho de poros das pastas de cimento nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.

Nota-se o refinamento da porosidade de cada mistura, evidenciada pela redução da intensidade dos picos e pela diminuição dos diâmetros de poro representativos ao longo do tempo. Assim, observou-se que a adição de PSA altera claramente o desenvolvimento da matriz porosa do cimento, provocando um aumento da porosidade total, mas com um refinamento ou densificação da estrutura porosa. Esse fato também ficou evidenciado pelas medidas de diâmetro crítico dos poros, já que a pasta contendo polímero atingiu os menores valores ao longo do tempo, como apresentado na Tabela 5.4. Segundo Cook e Hover (1999), esse diâmetro pode dar uma indicação das características de permeabilidade e difusão da pasta de cimento. Além disso, o diâmetro médio também foi menor para a mistura contendo PSA. Esse refinamento pode ser causado pelo incremento do grau de hidratação da pasta e pelo efeito de nucleação das partículas de PSA, com posterior promoção da reação pozolânica nos poros deixados pelo polímero, como evidenciado pela técnica de MEV.

Chama a atenção que, em todas as pastas e para todas as idades, apresenta-se um pico no diâmetro médio de 90 μm , que pode ser classificado como vazio de ar. Nota-se que a adição de PSA leva a um aumento no valor desse primeiro pico, pois o incremento médio foi de 126% em relação à Ref-0,30, e de 37% em relação à Ref-0,35. Esse comportamento também foi observado no teor de ar aprisionado determinado nos microconcretos: Ref-0,30, 0,30-PSA 0,3 e Ref-0,35 (Figura 7.19), que correspondem às pastas avaliadas neste capítulo. Logo, esse parâmetro pode-se associar com o volume intrudido no diâmetro médio de 90 μm . Portanto, infere-se que a adição de PSA incrementa o teor de ar aprisionado nos materiais cimentícios, influenciando as suas propriedades mecânicas e elásticas.

Com o objetivo de realizar uma melhor análise da evolução da microestrutura, na Figura 5.31 é mostrada a distribuição de poros por meio dos valores do volume de mercúrio intrudido em cada uma das faixas (vazios de ar, macroporos, mesoporos e poros de gel) das três pastas investigadas.

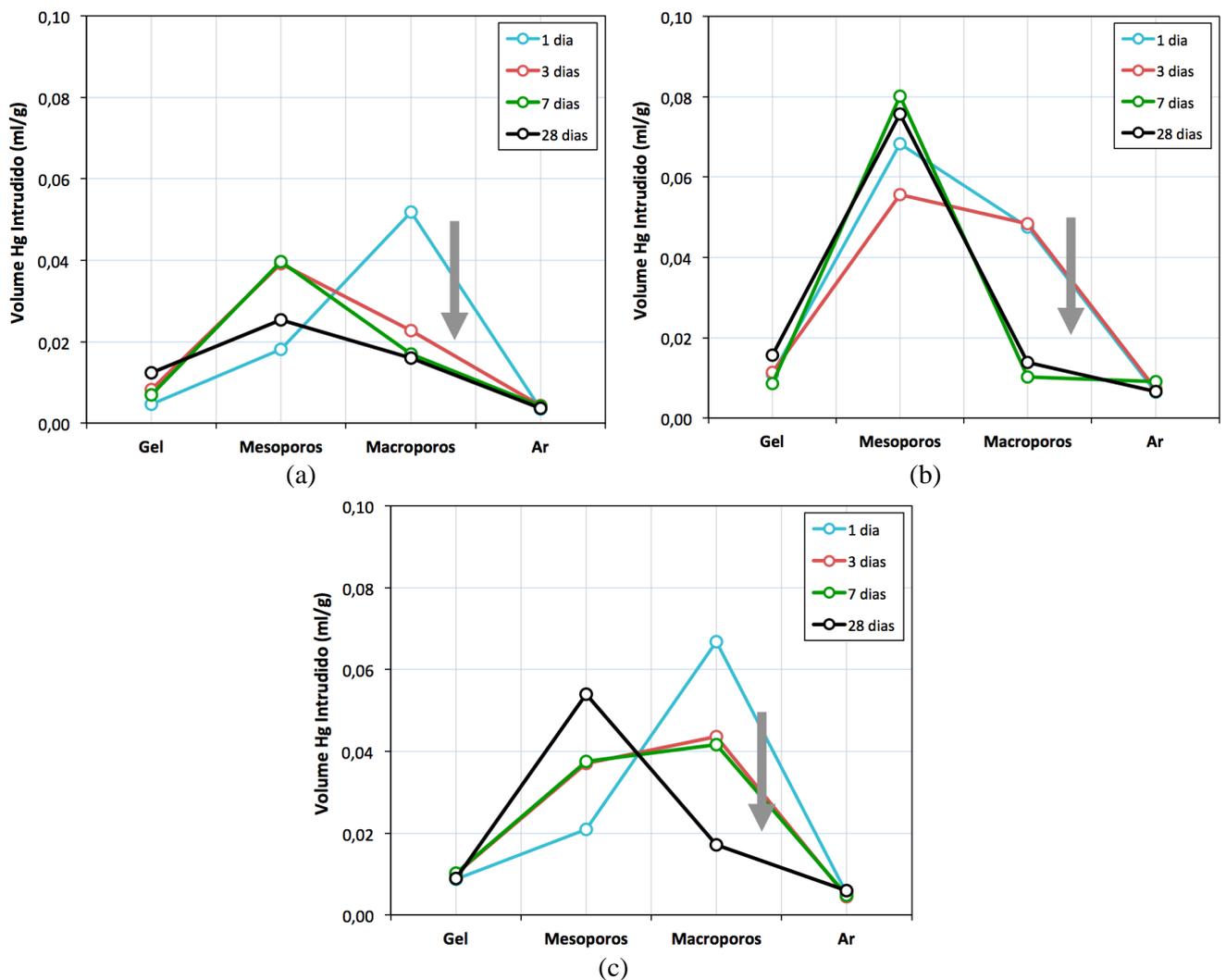


Figura 5.31 – Desenvolvimento da porosidade das pastas segundo a proposta de agrupamento dos poros: a) Ref-0,30, b) 0,3-PSA e c) Ref-0,35.

Segundo Kumar e Bhattacharjee (2003), os poros de gel da pasta de cimento são diretamente proporcionais ao grau de hidratação do cimento, enquanto a porosidade capilar está intimamente relacionada com a relação a/c e o grau hidratação. A análise da influência da idade na distribuição de tamanho de poros das pastas mostra que a concentração na faixa dos macroporos (diâmetro entre 50 nm e 1 µm) vai diminuindo concomitantemente ao avanço da idade, como indica a seta cinza. Essa redução expressiva do volume intrudido, de 1 dia para 28 dias, foi de 69%, 71% e 74%, nas pastas Ref-0,30, 0,3-PSA e Ref-0,35, respectivamente. Por outro lado, o aumento da porosidade da pasta modificada com PSA se dá principalmente pelo incremento dos mesoporos (diâmetro entre 5,5 nm e 50 nm), devido ao maior grau de hidratação. Já a densificação da estrutura porosa pode ser causada pelo incremento da reação pozolânica originada pela presença do polímero e devido ao efeito de nucleação das partículas de PSA nas idades mais avançadas.

Ao comparar as pastas 0,3-PSA e Ref-0,35, que possuem a mesma relação a/c_{total} , pode-se analisar o efeito da adição de dois tipos de água: de cura interna e livre. A primeira incrementou a porosidade total, porém, conseguiu um refinamento da microestrutura. A segunda proporcionou uma porosidade total menor, mas com um diâmetro crítico maior. Esses comportamentos podem ser atribuídos a uma possível diferença da distribuição espacial dos dois tipos de água, sendo que a livre está homogeneamente distribuída e a de cura interna, está localizada no interior do PSA e só é liberada com a diminuição da umidade relativa interna do material cimentício (Kong *et al.*, 2014).

Com o intuito de avaliar em qual faixa de poros a adição de PSA e água de cura interna tem seu maior efeito, é mostrada na Figura 5.32 a distribuição granulométrica do polímero no estado seco e inchado. Porém, foram adotadas algumas hipóteses simplificadoras: todas as partículas de polímero são esféricas e a sua capacidade de absorção no meio cimentício não muda em função do diâmetro.

Observa-se que praticamente 100% das partículas inchadas de PSA podem ser classificadas dentro da faixa de vazios de ar, ou seja, diâmetros médios maiores do que 1 µm. Como a granulometria do polímero é contínua, foram calculados os diâmetros característicos, sendo: $D_{10} = 78 \mu\text{m}$, $D_{50} = 190 \mu\text{m}$ e $D_{90} = 278 \mu\text{m}$, eles são importantes para avaliar a distribuição do tamanho de poros deixado pelo polímero. Esses valores estão em concordância com as imagens da pasta 0,3-PSA, que foram geradas pelo MEV e mostradas na Figura 5.23 – b, indicando que a maioria desses poros esféricos são fechados e que influenciam negativamente nas propriedades mecânicas do material cimentício. Por fim, as características desses poros podem trazer uma vantagem no quesito de resistência ao gelo-degelo do concreto, como já foi comprovado por diferentes

pesquisadores (MONNIG e LURA, 2007, REINHARDT *et al.*, 2008; ASSMANN, 2013; LAUSTSEN *et al.*; 2015).

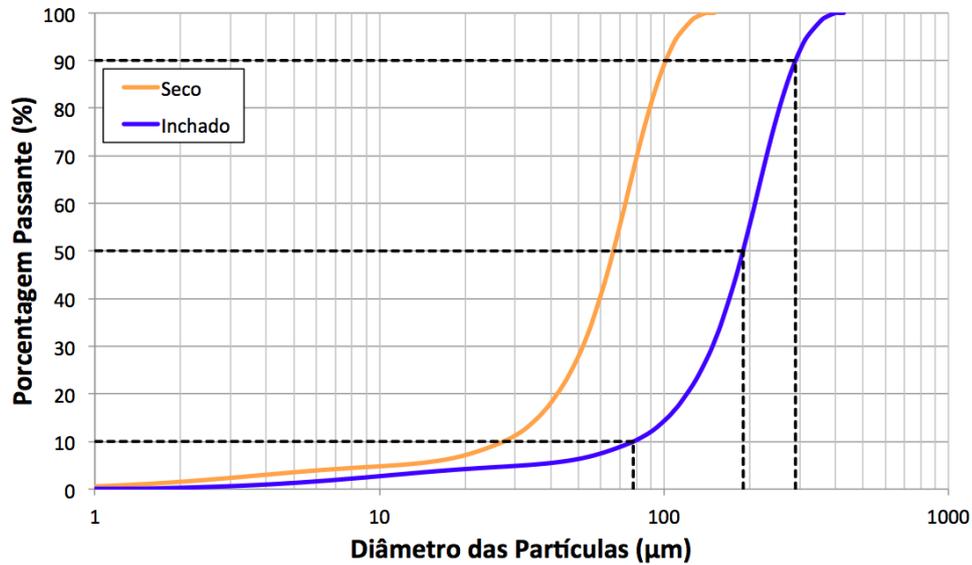


Figura 5.32 – Distribuição granulométrica teórica do PSA no estado seco e inchado.

Outro parâmetro da técnica de PIM que pode ser avaliado é o volume de mercúrio retido (Tabela 5.4), indicado pela histerese no processo de intrusão-extrusão do ensaio. Segundo Klemm e Sikora (2013), alguns poros podem ser fechados, outros ligados por aberturas muito estreitas (poros tinteiro), em consequência, a alta porosidade registrada num intervalo de poros pequenos (abaixo de 100 nm) pode estar incorreta. Os resultados indicaram que grande parte do mercúrio foi retido dentro das pastas e o volume se incrementou com a idade, porém, destaca-se que a mistura com adição de PSA apresentou valores superiores. Isso pode estar associado com o maior conteúdo de poros tipo tinteiro, criados pelo desinchamento das partículas de PSA, como mostra a Figura 5.23 – b.

Assim, ao comparar a microestrutura das pastas 0,3-PSA e Ref-0,35, que possuem a mesma relação a/c_{total} , observa-se que a água de cura interna fornecida pelo polímero participou das reações de hidratação e modificou a estrutura porosa da mistura, incrementando a porosidade total, os vazios de ar e os mesoporos. Entretanto, houve uma diminuição dos diâmetros crítico e médio, o que levou ao refinamento da matriz cimentícia. Para evitar penalizar o efeito do PSA nas propriedades mecânicas e elásticas do material cimentício, sugere-se que a avaliação das diferentes propriedades seja feita entre misturas contendo a mesma relação a/c_{total} .

5.5 - CONCLUSÕES

Por meio da avaliação e interpretação dos resultados obtidos das diferentes técnicas de caracterização microestrutural utilizadas nesta pesquisa, destacam-se algumas conclusões apresentadas a seguir:

- foi constatado, pela análise termogravimétrica, que a adição de água de cura interna, incorporada pelo PSA, leva a um incremento do grau de hidratação da pasta. Além disso, o polímero promove a atividade pozolânica das misturas, principalmente até os 7 dias de idade. Porém, essa reação secundária é limitada pela falta de água para completar a hidratação e, pela microestrutura densa e refinada das pastas de alta resistência, que restringe a formação das fases hidratadas. Por fim, destaca-se que esta metodologia pode ser utilizada para avaliar a cinética de liberação de água de cura interna dos PSAs, por meio da análise da água fisicamente ligada;
- pela técnica de difração de raios-X verificou-se que não houve a formação de novas fases cristalinas formadas por interação dos compostos do cimento com a adição do PSA. Contudo, encontrou-se uma fraca correlação com a análise termogravimétrica (TG), quando comparados os resultados da avaliação do hidróxido de cálcio;
- a análise comparativa das imagens das pastas geradas da microscopia eletrônica de varredura serviu para confirmar vários comportamentos encontrados pelas outras técnicas de caracterização;
- de maneira geral, o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio mostrou que a incorporação de água de cura interna pelo PSA modificou a estrutura porosa das pastas, aumentando a porosidade total e alterando a distribuição de tamanho de poros. Essa mudança causada pelo polímero se dá principalmente pelo incremento dos mesoporos (diâmetro entre 5,5 nm e 50 nm), devido ao maior grau de hidratação das pastas. Outra consequência do PSA foi densificação da matriz cimentícia, devido ao incremento da reação pozolânica e ao efeito de nucleação das partículas de PSA nas idades mais avançadas;
- com o intuito de evitar penalizar o efeito do PSA nas propriedades mecânicas e elásticas do material cimentício, sugere-se que a avaliação das diferentes propriedades seja realizada entre misturas contendo a mesma relação a/c_{total} .

PARTE III: MICROCONCRETOS DE ALTA RESISTÊNCIA

6 - DETERMINAÇÃO DO TEMPO ZERO EM MICROCONCRETOS DE ALTA RESISTÊNCIA CONTENDO POLÍMEROS SUPERABSORVENTES USANDO A TÉCNICA DO ULTRASSOM

6.1 - INTRODUÇÃO

A determinação do tempo zero nos materiais cimentícios torna-se importante devido ao fato de que, a partir desse momento, o material passa a ter comportamento de sólido e, portanto, pode apresentar retração com possibilidade de fissuração devido à formação do esqueleto suficientemente rígido capaz de se opor às variações de volume causadas pela pasta. Embora existam diversas metodologias para avaliar a pega, o objetivo deste capítulo foi determinar com precisão esse valor, utilizando a técnica do ultrassom. Esse resultado é de suma importância pois estabelece o início para a determinação experimental da retração autógena (Capítulo 7).

6.2 - REVISÃO DA LITERATURA

É importante a definição da terminologia que será utilizada nesta pesquisa, a pega é a mudança do material cimentício de um estado fluido para um estado sólido (NEVILLE, 1997). Esse termo também é utilizado para designar o enrijecimento da pasta de cimento. De acordo com Metha e Monteiro (2014), o enrijecimento é a perda de consistência da pasta plástica ou a perda de água livre do sistema, e está associado à formação dos produtos de hidratação, à adsorção superficial dos produtos pouco cristalinos (etringita e C-S-H) e à evaporação. Finalmente, o endurecimento é o ganho de resistência com o tempo, que é contado após o fim de pega. A Figura 6.1 ilustra a representação gráfica desses termos.

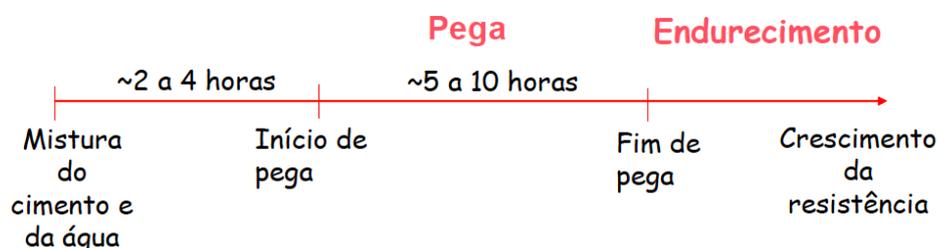


Figura 6.1 - Representação dos estágios desde a mistura do cimento com água, passando pelos tempos de pega e endurecimento.

6.2.1 - Tempo Zero ou Patamar de Percolação

De acordo com Silva *et al.* (2010), o termo patamar de percolação ou tempo zero (t_0) é o intervalo de tempo decorrido desde o instante em que a água entra em contato com o cimento, até o instante

no qual o concreto desenvolve uma estrutura suficientemente rígida para se opor às variações de volume, impostas pela hidratação, e permite a transferência de tensões de tração através do concreto. Segundo Aitcin (1998), a determinação do tempo zero é importante porque os resultados experimentais de retração autógena podem ser substancialmente subestimados. Cabe salientar que antes do concreto cumprir suas primeiras 24 horas podem ser encontrados grandes valores de expansão ou retração autógena.

As variações dimensionais que acontecem no estágio quando o material cimentício se comporta como um fluido, normalmente não têm grande importância do ponto de vista prático, pois o material se deforma plasticamente, sem gerar tensões. A redução de volume externo é uma simples contração plástica (Contração *Le Chatelier*). Entretanto, quando o material cimentício passa de um fluido para um sólido viscoelástico, são geradas: (i) tensões internas devido às variações volumétricas da pasta contra as inclusões rígidas e sólidas de agregados, e (ii) tensões que são provocadas por todo o material cimentício se o elemento estrutural estiver externamente restringido (BENTUR, 2001).

A expressão ‘patamar de percolação’ vem de um conceito matemático que significa a formação de uma conexão contínua de elementos, em sistemas aleatórios. A teoria de Acker (1988) permite simular a hidratação do cimento e estimar a pega. Quando é misturada a água com o cimento, começam as reações de hidratação. Em torno aos grãos que estão em suspensão, formam-se produtos de hidratação e aleatoriamente surgem ligações mecânicas entre eles formando aglomerados (Figura 6.2 - a e b). Quando se forma o primeiro caminho contínuo de grãos mecanicamente ligados, atravessando o subconjunto de face a face, é constituído o patamar de percolação (Figura 6.2- c). Teoricamente, o material passa de ser líquido a sólido.

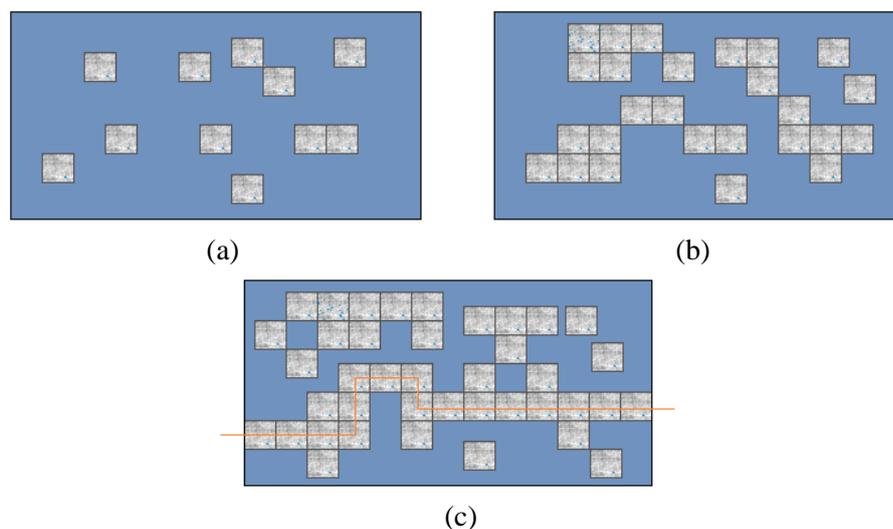


Figura 6.2 - Representação esquemática das noções da teoria da percolação: a) eventos isolados, b) formação de aglomerados e c) primeiro caminho sólido (ACKER, 1998).

Existem diferentes métodos para determinar o tempo de pega de materiais cimentícios, entre eles destaca-se: a resistência à penetração, a curva calorimétrica, a emissão acústica, a condutividade elétrica, a resistividade elétrica e a velocidade de pulso ultrassônico. Alguns destes métodos são arbitrários e não têm em conta as condições reais do material cimentício, podendo gerar grandes diferenças de resultado comparados com o tempo zero (t_0). Um exemplo disto é o método da agulha de Vicat padronizado pela norma ANBT NBR NM 65:2003, realizado numa pasta de consistência normal e que não leva em consideração os materiais constituintes e os parâmetros de mistura do concreto ou da argamassa (agregado graúdo, miúdo, aditivos, teor de água, relação a/c, etc.).

Embora, a determinação precisa do tempo zero seja de suma importância para área experimental e numérica, com aplicações também de natureza prática, em canteiros de obra, não há método estabelecido para sua determinação. Como um dos objetivos deste estudo é avaliar a influência da adição de PSA na retração autógena, é fundamental determinar, com exatidão, o tempo zero através de um método confiável como a técnica da propagação da onda ultrassônica.

6.2.2 - Curva calorimétrica

Este método consiste em avaliar a evolução da liberação de temperatura, provocada pelo calor de hidratação, à medida que o sistema se hidrata. Este procedimento é usado com frequência como método comparativo com outros que estimam a pega e o endurecimento. O processo de hidratação pode ser dividido em 5 fases, como apresentado na Figura 6.3.

Segundo Trtnik e Gams (2014), imediatamente após a mistura, um período de pré-indução (fase 1) começa. Neste período inicial de curta duração, as partículas de cimento são completamente separadas pela água. Durante a segunda fase de baixa reatividade, os primeiros produtos de hidratação são formados, principalmente, agulhas de etringita. Embora estas agulhas ainda não formem ligações rígidas entre as partículas de cimento, elas enchem o espaço poroso, que foi anteriormente ocupado pela água, com produtos sólidos. Durante essa fase dormente, o material plástico permanece altamente trabalhável. Num determinado momento, entre as fases 2 e 3, acontece o conhecido patamar de percolação. Aproximadamente neste momento a terceira fase, conhecida como fase de aceleração, começa. A taxa de hidratação do C_3S se acelera e começa a hidratação do C_2S . O resultado desses fenômenos é um rápido aumento do volume de C-S-H e $Ca(OH)_2$, o que provoca a pega e o desenvolvimento da resistência na idade precoce. O estágio de aceleração é seguido pelo período de desaceleração (fase 4) e pelo período de estabilização da hidratação (fase 5). Nesses estágios, todos os produtos de hidratação são conectados e a fase sólida aumenta lentamente.

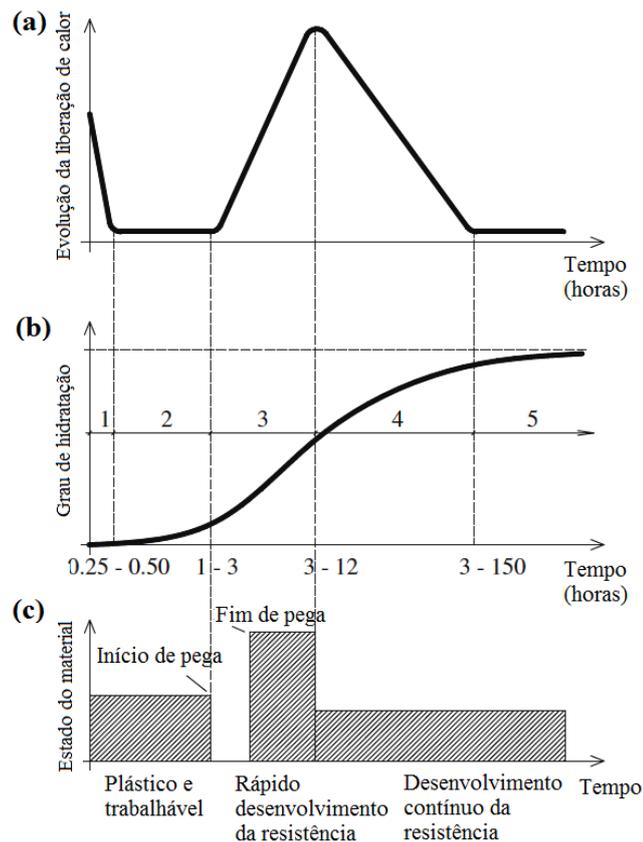


Figura 6.3 - Ilustração conceitual dos estágios durante o processo de hidratação: (a) evolução da liberação de calor, (b) grau de hidratação, e (c) estado do material (TRTNIK e GAMS, 2014)

6.2.3 - Técnica da Propagação da Onda Ultrassônica

Os métodos mais utilizados na última década para monitorar o processo de hidratação e a formação da estrutura de materiais cimentícios são baseados na metodologia de ultrassom (US). Embora essa técnica não seja normalizada, vem sendo utilizada amplamente devido à sua clara base física, precisão, facilidade de uso e a sua natureza não-destrutiva. De acordo com o tipo de ondas ultrassônicas, duas categorias principais podem ser distinguidas, os métodos de transmissão onda US (USWT) e de reflexão onda US (USWR).

Casson e Demone (1982) foram pesquisadores pioneiros no monitoramento das propriedades no estado fresco do concreto através de ultrassom. Keating *et al.* (1989) demonstraram que a propagação das ondas US é dificultada quando o concreto está no estado fluido, mas após o patamar de percolação foi observada uma mudança nos valores da resposta. Reinhardt *et al.* (2000) desenvolveram um dispositivo, quase totalmente automatizado, adequado para o monitoramento contínuo da pega e do endurecimento de pastas de cimento e argamassas no estado fresco (Figura 6.4). Esse equipamento tem sido grandemente utilizado por vários grupos de pesquisa, e é citado em diferentes publicações como: Grosse e Reinhardt (2001), Grosse (2002), Reinhardt e Grosse (2004) e De Belie (2005).

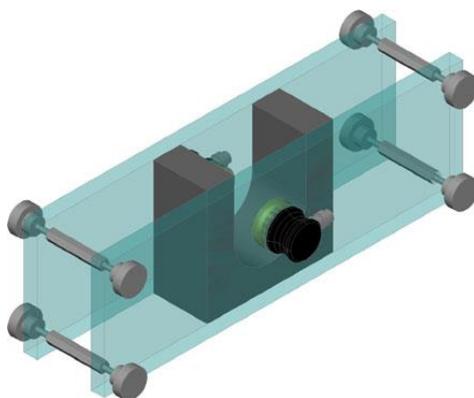


Figura 6.4 - Esboço 3D Dispositivo para determinação da pega usando pulso ultrassônico (REINHARDT *et al.*, 2011)

No Brasil, Silva (2007) desenvolveu uma técnica, a partir da pesquisa de Reinhardt *et al.* (2000), para determinar o t_0 em concretos de alto desempenho. A autora utilizou aparelhos comerciais de ultrassom. Os ensaios foram realizados segundo a norma ABNT NBR NM 58 (1996) e ABNT NBR 8802 (1992). As dimensões do corpo de prova foram determinadas de acordo com as prescrições da RILEM (1972), em função da frequência do transdutor. Diversas pesquisas em materiais cimentícios de alta resistência foram desenvolvidas com essa metodologia, dentre elas destaca-se: Silva *et al.* (2010), Silva *et al.* (2011), Silva *et al.* (2013b) e Traldi *et al.* (2014).

Após anos de pesquisa, Reinhardt *et al.* (2011) criaram uma Recomendação da RILEM TC 218-SFC: métodos sônicos para o controle de qualidade de materiais cimentícios no estado fresco. O princípio básico do método é que um pulso de ondas longitudinais (primária ou onda P) é produzido por um transdutor eletroacústico, que é mantido em contato com a parede de um recipiente cheio com material cimentício fresco. Depois de atravessar um comprimento conhecido de percurso G , a onda P é convertida num sinal elétrico por um segundo transdutor eletroacústico, que é montado na parede oposta do recipiente. Ao determinar o tempo de chegada da onda (tempo de trânsito t), e após algumas correções, a velocidade de onda v é calculada pela Equação 6.1:

$$v = L/t \text{ (m/s)} \quad (6.1)$$

Por meio de medições de repetição, por exemplo com um intervalo de medição de 1-5 min, o método permite uma avaliação quase contínua do endurecimento do concreto após a mistura. Normalmente, a velocidade é uma função do tempo de endurecimento, bem como do material testado. Os gráficos de velocidade de onda US de diferentes materiais, podem ser plotados em um único gráfico. Um exemplo disso, é um concreto padrão fabricado com um mesmo tipo de cimento, e com a adição de diferentes aditivos. As curvas geradas são suavizadas, como é mostrado na Figura 6.5.

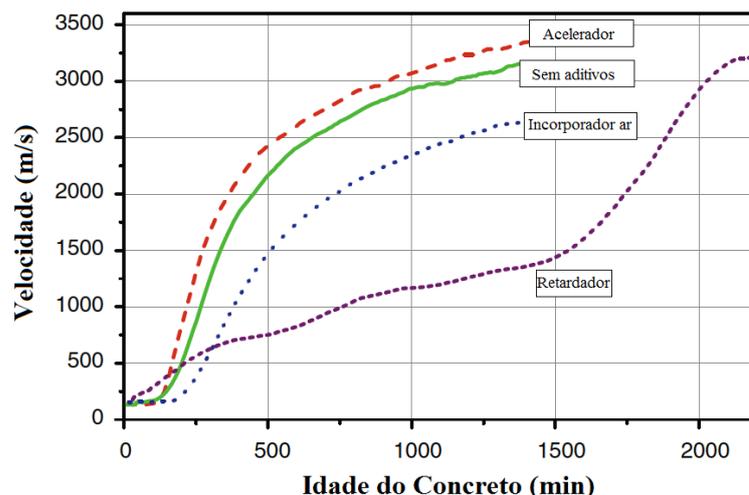


Figura 6.5 - Exemplo de desenvolvimento ao longo do tempo da velocidade do concreto, dependendo do tipo de aditivos adicionados a uma mistura padrão (REINHARDT *et al.*, 2011).

Foi observado que o uso de aditivos pode ter grande influência no tempo zero dos materiais cimentícios, demonstrado nas leituras de propagação da onda US. Como um dos objetivos da pesquisa é avaliar a influência da adição de PSA no tempo zero, a técnica de transmissão de onda US (USWT), baseada na metodologia proposta por Silva (2007), será adotada neste trabalho.

6.2.4 - Efeito do PSA no tempo zero de materiais cimentícios

Poucos trabalhos foram encontrados na literatura técnica sobre a influência da adição de PSAs e água de cura interna em materiais cimentícios de alta resistência. Reinhardt e Assmann (2010) avaliaram o tempo zero em pastas de cimento e em microconcretos modificados com PSA por meio da técnica de propagação da onda ultrassônica. Na Figura 6.6 são apresentados os resultados do ensaio das 3 misturas avaliadas, sendo duas de referência e uma contendo PSA.

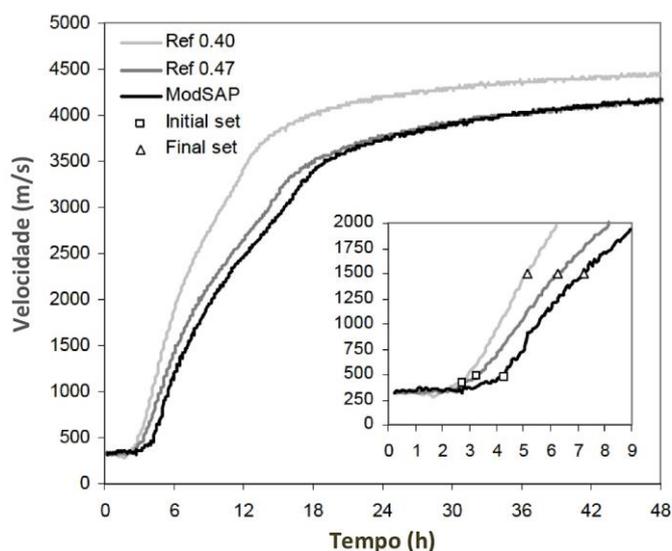


Figura 6.6 – Curvas de velocidade de onda ultrassônica ao longo de tempo de microconcretos (Reinhardt e Assmann, 2010)

Os autores concluem que a adição de PSA causa um incremento no tempo zero tanto nas pastas quanto nos microconcretos, as razões são ainda desconhecidas. A redistribuição de água nos poros maiores, deixados pelo PSA, poderia ser mal interpretada pelo procedimento matemático que avalia o tempo zero. A fim de esclarecer o efeito do PSA no t_0 , os autores recomendam estudos de ressonância magnética nuclear (RMN).

Kong *et al.* (2014), no seu estudo de retração autógena em CAD, avaliaram o tempo zero das pastas dos concretos por meio da técnica calorimétrica isotérmica. Concluem que a adição de PSA pré-saturado causa um retardamento no período de indução e, portanto, um incremento no tempo zero das pastas.

Silva *et al.* (2013b) utilizaram a técnica do ultrassom para determinar o tempo zero de microconcretos de alta resistência modificados com PSA. Utilizaram 3 teores de polímero e encontraram que houve um retardo do t_0 em todas as misturas. Além disso, usaram a técnica do aparelho de Vicat, porém, concluíram que não apresentou resultados similares aos obtidos com aparelho de ultrassom, sendo necessária uma análise mais profunda. Segundo Ordoñez (2013), o efeito retardador do PSA no tempo zero possivelmente se deve a um aumento das partículas floculadas de cimento e ao fato da adição da quantidade de água para cura interna, provocando o afastamento das partículas de cimento umas das outras.

Dudziak e Mechtcherine (2010) estudaram o efeito da adição de PSA em microconcretos de ultra alta resistência. Os autores encontraram que a incorporação de água de cura interna por meio do polímero leva a um acréscimo do tempo zero das misturas. Além disso, as curvas do ensaio de pulso ultrassônico mostram uma mudança mais pronunciada na velocidade ao longo do tempo nos concretos com PSA. Isto leva a um atraso no desenvolvimento da resistência do material nas idades iniciais (1 e 3 dias).

Com o objetivo de estudar a influência da adição de diferentes teores de PSA tipo A em microconcretos de alta resistência com diferentes relações a/c, foi desenvolvido o programa experimental apresentado a seguir.

6.3 - PROGRAMA EXPERIMENTAL

Com o objetivo de avaliar o efeito da adição de distintos teores de PSA no tempo zero de microconcretos de alta resistência com diferentes relações a/c, foi utilizada a técnica de ultrassom. O programa experimental foi desenvolvido nos laboratórios de Furnas Centrais Elétricas S.A -

Aparecida de Goiânia. A seguir é apresentada uma descrição de cada etapa, incluindo: os materiais utilizados, os microconcretos estudados e a metodologia empregada.

6.3.1 - Materiais Constituintes

Todos os materiais utilizados foram provenientes de um mesmo lote de fabricação. No estudo foi usado Cimento Portland de Alta Resistência Inicial (CPV-ARI), a sílica ativa foi do tipo não densificada, o agregado miúdo foi areia natural lavada com distribuição granulométrica contínua, dentro da zona utilizável e mais próxima da zona ótima segundo a norma ANBT NBR 7211:2013. O aditivo químico empregado nesta pesquisa foi Glenium 51, do tipo Redutor de água de grande eficiência (superplastificante tipo II – SPII-N), a base de policarboxilato e de pega normal, segundo a classificação da ABNT NBR 11768:2011. O polímero superabsorvente utilizado neste capítulo foi o tipo A, fornecido pelo Prof. Ole Mejlhede Jensen e desenvolvido na Universidade Técnica de Dinamarca (DTU). Mais detalhes sobre a caracterização dos materiais são apresentados no item 7.3.2 -.

6.3.2 - Fabricação dos Microconcretos

O programa experimental consiste em três misturas de referência com relações água/cimento diferentes (0,30, 0,35 e 0,40). Para a primeira mistura de referência foram fabricados três microconcretos adicionando-se teores de PSA de 0,1%, 0,2% e 0,3% em relação à massa de cimento, com a finalidade de avaliar o efeito da adição do PSA no tempo zero. Além disso, foram confeccionadas quatro misturas com distintos teores de PSA e com relações a/c diferentes. Sendo que foram estudadas as mesmas misturas do capítulo 7, a composição de cada microconcreto é apresentada na Tabela 7.4.

Os microconcretos foram produzidos numa sala com temperatura controlada de $21 \pm 2^\circ\text{C}$, com os constituintes também nessa temperatura. O roteiro de mistura foi baseado nas recomendações do Comitê TC-225 SAP (RILEM, 2012). O teor de aditivo superplastificante para cada um dos traços variou com o objetivo de manter o mesmo espalhamento de 190 ± 10 mm, fixado como premissa da pesquisa e determinado no ensaio de índice de consistência pelo tronco de cone, de acordo com a DIN 18555-2, porém, sem golpes. O PSA foi pré-misturado junto com os demais materiais secos, na primeira etapa da mistura. Numa segunda etapa, foi adicionada a água, incluindo o superplastificante pré-dissolvido. Na Tabela 6.1 é apresentada a nomenclatura e as informações gerais de cada microconcreto.

Tabela 6.1 – Nomenclatura dos microconcretos.

Traço	Relação a/C_{básica}	Água Cura a/c_i	Teor PSA* (%)	Teor Aditivo SP* (%)
0,25-PSA 0,3	0,25	0,045	0,30	4,00
Ref-0,30	0,30	--	--	2,60
0,30-PSA 0,1	0,30	0,015	0,10	2,60
0,30-PSA 0,2	0,30	0,045	0,20	3,00
0,30-PSA 0,3	0,30	0,045	0,30	3,20
Ref-0,35	0,35	--	--	1,65
0,35-PSA 0,2	0,35	0,045	0,20	1,85
0,35-PSA 0,3	0,35	0,045	0,30	1,85
Ref-0,40	0,35	--	--	1,30
0,40-PSA 0,2	0,40	0,045	0,20	1,35

* Teores em relação à massa do cimento.

6.3.3 - Metodologia para determinação do tempo-zero (t_0)

Após a concretagem de cada mistura, foi moldado um corpo de prova para o ensaio de propagação do pulso ultrassônico. As dimensões deste corpo de prova foram propostas por SILVA (2007), seguindo as prescrições da RILEM NDT 1 (1972), que estabelece as dimensões em função da frequência do transdutor, como apresentado na Tabela 6.2. A frequência dos transdutores do aparelho utilizado é de 54 kHz e os limites estabelecidos são: entre 200 e 1500 mm para a dimensão longitudinal e 150 mm para a transversal.

Tabela 6.2 – Frequência natural do transdutor de acordo com as dimensões da peça a ser ensaiada (RILEM NDT 1, 1972)

Distância a ser percorrida pela onda (mm)	Frequência natural do transdutor (kHz)	Dimensão transversal mínima do elemento (mm)
100 – 700	≥ 60	70
200 – 1500	≥ 40	150
>1500	≥ 20	300

O corpo de prova adotado apresenta uma fôrma prismática com 300 mm e 150 mm de dimensões longitudinal e transversal, respectivamente, além do furo nas faces da menor dimensão com 50 mm de diâmetro. Foram utilizadas chapas de compensado de madeira para a fôrma e foi aplicado silicone nas arestas para garantir que não houvesse vazamento de microconcreto.

O procedimento para determinar o tempo de transição suspensão-sólido (tempo zero) foi baseado na metodologia proposta por Silva (2007), além disso, foi utilizada como referência a norma ABNT NBR 8802:2013. A finalidade do ensaio é determinar a velocidade propagação de uma

onda emitida pelo aparelho de ultrassom, através do tempo percorrido pela onda numa distância fixa. Como proposto por Silva (2007), o ensaio foi realizado seguindo as etapas a seguir:

- 1) fabricar o concreto com materiais na temperatura da sala ($21 \pm 2^{\circ}\text{C}$), com constituintes também nessa temperatura;
- 2) aferir o equipamento usando a barra de referência metálica, que acompanha o aparelho, com vibração do tempo de trânsito conhecida;
- 3) colocar uma camada fina de gel de silicone, nas faces dos transdutores, para garantir contato contínuo entre as superfícies dos transdutores e o concreto;
- 4) acoplar os transdutores (receptor e transmissor) nos furos de 50mm de diâmetro, existentes nas laterais. Penetrar os transdutores de modo a facear a fôrma internamente, proporcionando um arranjo com transmissão direta (do pulso elétrico em onda de choque);
- 5) moldar o corpo de prova numa fôrma prismática, com seção transversal de 150 mm x 150 mm e comprimento de 300 mm, adensado manualmente com soquete do cone de Abrams, em três camadas de 30 golpes cada;
- 6) cobrir a superfície exposta do concreto com filme plástico e fita adesiva, para impedir a saída de umidade do concreto;
- 7) fazer a aquisição automática dos dados de velocidade de propagação da onda longitudinal. O intervalo entre as leituras foi de 3 min;
- 8) traçar a curva velocidade de propagação versus idade do concreto;
- 9) o patamar de percolação (tempo zero) é assumido como sendo a idade do concreto onde houve um aumento brusco na velocidade de propagação da onda ultrassônica.

Na Figura 6.7 são mostradas algumas etapas do procedimento do ensaio.

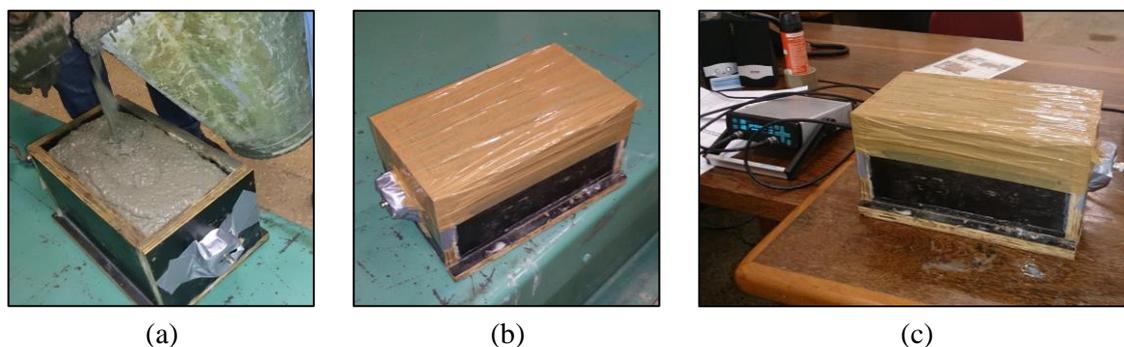


Figura 6.7 - Procedimento para determinação do patamar de percolação, usando método ultrassônico: (a) moldagem do corpo de prova de 150mm x 150mm x 300mm; (b) cobrimento da superfície exposta com filme plástico e fita adesiva e (c) colocação dos transdutores.

O ensaio foi realizado no laboratório de Furnas Centrais Elétricas S.A., para cada um dos 10 microconcretos estudados. Utilizou-se o aparelho de determinação de propagação de ondas

ultrassônicas Pundit (*Portable Ultrasonic Nondestructive Digital Indicating Tester*) Lab da marca PROCEQ®. O aparelho é composto por uma unidade eletrônica e dois transdutores com frequência de 54 kHz, com diâmetro aproximado de 50 mm. O aparelho tem um *software* para aquisição automática de dados (Pundit Link) e calcula a velocidade de propagação em m/s. Na Figura 6.8 mostra-se o esquema geral do ensaio.



Figura 6.8 - Esquema do ensaio para determinação do patamar de percolação (tempo zero).

6.4 - ANÁLISE DE RESULTADOS

O tempo zero foi determinado com o intuito de balizar o momento inicial da determinação experimental da retração autógena, no qual o microconcreto desenvolve uma estrutura suficientemente rígida para se opor às variações de volume. O período total de tempo considerado para a execução do ensaio foi de 48 horas, procurando a estabilização das leituras de velocidade de pulso ultrassônico. Na Tabela 6.3 é apresentado o resumo dos valores de tempo zero, determinados por meio da análise de cada curva de velocidade de onda ultrassônica dos microconcretos estudados.

Tabela 6.3 - Tempo zero obtido pelo ensaio de propagação do pulso ultrassônico.

Traço	Tempo Zero	Vel. Final (m/s)
0,25-PSA 0,3	11h 17min (677min)	4490
Ref-0,30	7h 54min (474min)	4360
0,30-PSA 0,1	8h 24min (504min)	4410
0,30-PSA 0,2	8h 12min (492min)	4400
0,30-PSA 0,3	8h 48min (528min)	4400
Ref-0,35	5h 30min (330min)	4340
0,35-PSA 0,2	6h 06min (366min)	4220
0,35-PSA 0,3	6h 10min (370min)	4090
Ref-0,40	5h 18min (318min)	4120
0,40-PSA 0,2	6h 24min (384min)	3960

A análise dos resultados foi dividida em três itens, primeiro a avaliação da influência do teor de PSA nos microconcretos contendo relações $a/c_{\text{básica}}$ menores ou iguais que 0,30. A seguir é estudado o efeito no tempo zero da relação a/c nas misturas de referência. Por fim, é avaliada a influência de diferentes teores de PSA nos microconcretos com relações $a/c_{\text{básica}}$ maiores que 0,30.

6.4.1 - Influência do teor de PSA nos microconcretos com relação $a/c \leq 0,30$

Inicialmente é abordada a análise dos quatro microconcretos com a relação a/c de 0,30, assim como a mistura 0,25-PSA 0,3 para efeitos comparativos. Na Figura 6.9 são mostradas as curvas de velocidade de pulso ultrassônico em função do tempo das cinco misturas avaliadas.

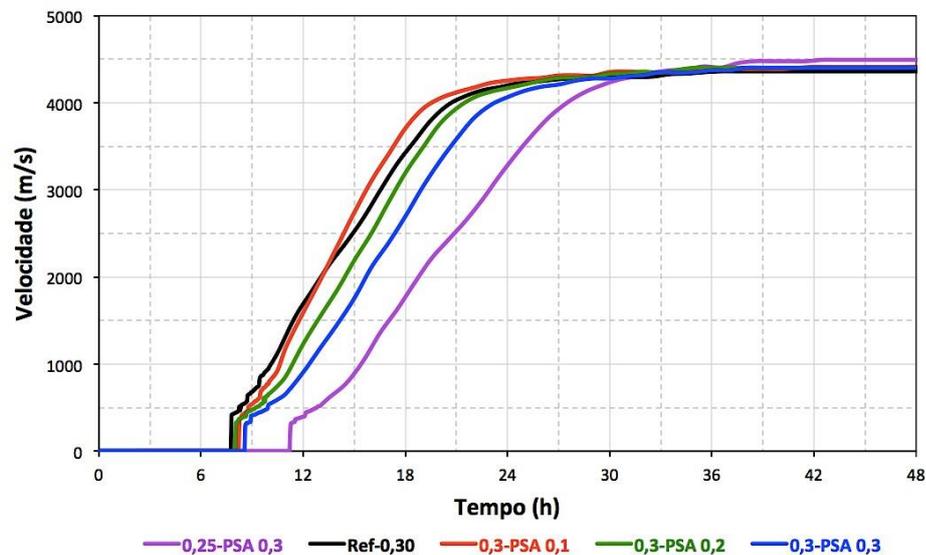


Figura 6.9 - Curvas de velocidade da onda ultrassônica em função do tempo dos microconcretos com relação $a/c \leq 0,3$ para diferentes teores de PSA.

Pode ser observado que o comportamento das quatro curvas de propagação da onda ultrassônica, dos microconcretos com relação a/c de 0,30 são muito próximas, em conformidade com a cinética da curva padrão. Analisando os resultados, nota-se que a adição de PSA parece incrementar levemente o tempo zero dos microconcretos, se comparados com a mistura de referência. Destaca-se que segundo o encontrado no ensaio de calorimetria isotérmica nas pastas de cimento, apresentado no item 4.4.2.2 -, a adição de 0,33% de PSA A levou à um incremento do tempo inicial de pega.

Esse comportamento também foi encontrado por Ordoñez (2013) que utilizou a mesma metodologia, mas com tipo de PSA diferente. A autora cita que esse fato pode ser provavelmente explicado pelo incremento da água para cura interna incorporada pelo PSA no microconcreto, ocasionando maior dispersão das partículas floculadas de cimento e melhor lubrificação da pasta e afastando as partículas de cimento entre elas.

No entanto, o teor de aditivo superplastificante pode influenciar fortemente o resultado. Por exemplo, a mistura 0,25-PSA 0,3, que contém um teor de 4,0% de aditivo, incrementou em 83% o tempo zero, quando comparada com o microconcreto 0,35-PSA 0,3 (conteúdo de 1,85%). Esse comportamento ficou também evidenciado na seguinte análise da relação a/c nos microconcretos de referência.

6.4.2 - Efeito da relação a/c no tempo zero

Na Figura 6.10 são apresentadas as curvas de velocidade de pulso ultrassônico em função do tempo dos microconcretos de referência com diferentes relações a/c e sem adição de PSA.

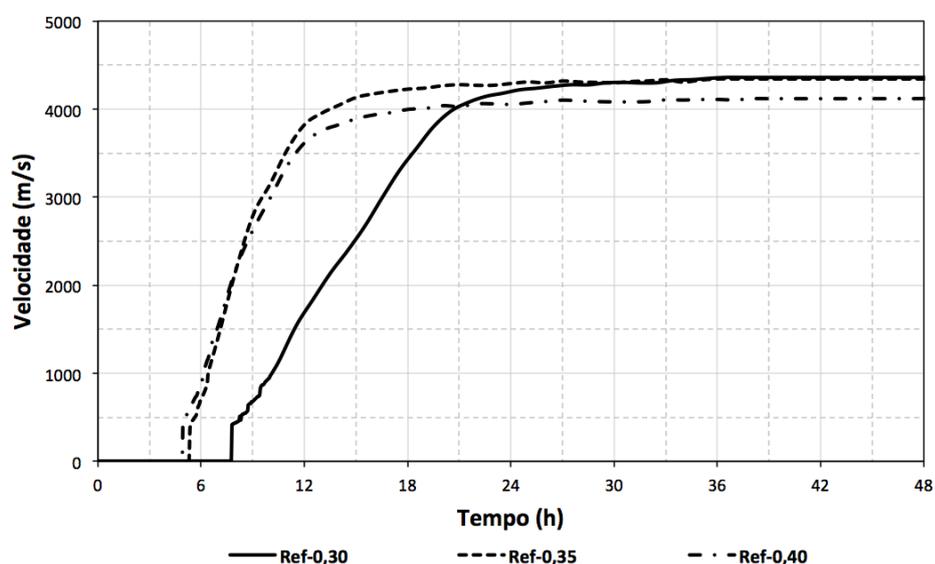


Figura 6.10 - Curvas de velocidade da onda ultrassônica em função do tempo para os microconcretos de referência.

Foi observado que com a diminuição da relação a/c, incrementou-se o valor do tempo zero. Este comportamento não era esperado, pois teoricamente a maior quantidade de água livre presente na mistura dificulta a aglomeração das partículas de cimento, aumentando o tempo de transição suspensão-sólido dos microconcretos em condições normais. No entanto, neste trabalho pode ser considerado como determinante deste desempenho o teor de aditivo superplastificante que, mesmo sendo de pega normal, teve um efeito retardador nos microconcretos estudados, principalmente naquele com menor relação água/cimento (a/c de 0,30), em função da elevada dosagem de aditivo. Destaca-se que nesta pesquisa foi utilizada uma dosagem acima da recomendada pelo fabricante, com a finalidade de atingir o intervalo de espalhamento estabelecido como premissa de pesquisa.

Analisando a fase de desenvolvimento das curvas de propagação do pulso ultrassônico (Figura 6.10), após a primeira leitura de velocidade, nota-se que aquela correspondente ao microconcreto

de referência com relação a/c de 0,30, apresenta uma inclinação menos acentuada em relação às outras curvas, levando um tempo maior para atingir a sua velocidade máxima. Este comportamento parece estar relacionado com o tempo que tardam em acontecer as reações de hidratação, que pode estar influenciado pelo elevado teor de aditivo superplastificante na composição deste microconcreto (2,6% em relação à massa de cimento). Para esta mesma fase, as misturas de referência com relações a/c de 0,35 e de 0,40 apresentaram um comportamento similar quanto à inclinação da curva e estabilização da velocidade de propagação do pulso ultrassônico, devido a que o teor de aditivo utilizado foi de 1,65% e 1,30%, respectivamente.

6.4.3 - Influência do teor de PSA nos microconcretos com relação a/c > 0,30

Na Figura 6.11 são apresentados os resultados da determinação da transição suspensão- sólido dos microconcretos com diferentes teores de PSA e com relação a/c maiores do que 0,30.

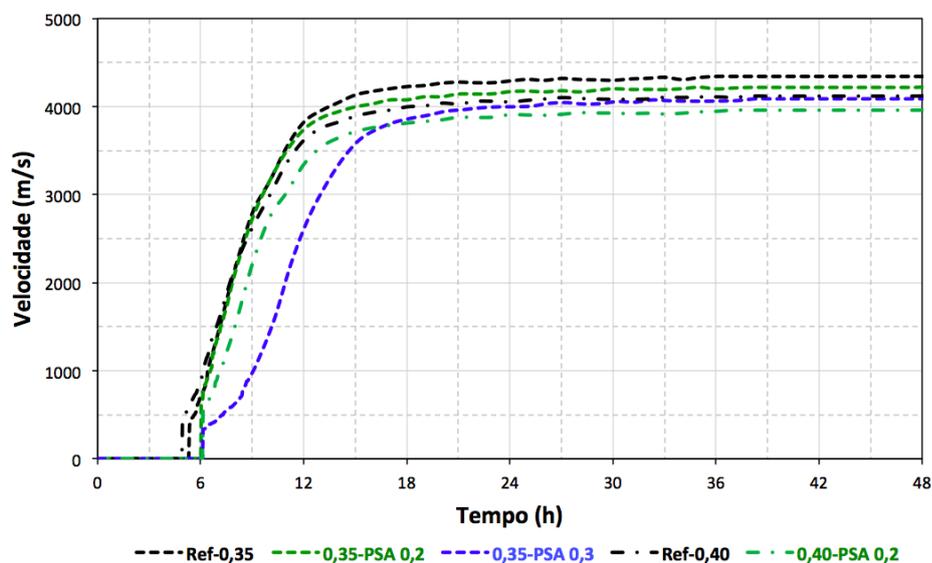


Figura 6.11 – Curvas de velocidade da onda ultrassônica em função do tempo dos microconcretos com relação a/c > 0,3 para diferentes teores de PSA.

Na Figura 6.11 pode ser comparado cada microconcreto de referência com seus respectivos traços contendo PSA, observou-se um pequeno incremento no resultado de tempo zero nas misturas com polímero. Porém, como foi explicado no item anterior, persiste a influência do aditivo superplastificante. Da mesma forma, notou-se que os microconcretos com 0,2% de PSA apresentaram um comportamento bastante próximo ao respectivo microconcreto de referência, tanto no tempo zero como na cinética da curva de propagação do pulso ultrassônico, atingindo a estabilização da velocidade em intervalos de tempo similares.

A metodologia do ultrassom se enquadra dentro da categoria de ensaios não destrutivos para a avaliação das características no estado endurecido do concreto. Segundo Neville (1997), esta

técnica pode ser utilizada como meio de controle de qualidade do concreto, que há uma tendência geral dos concretos de massa específica mais alta terem resistência maior desde que não varie a massa específica do agregado. Na Tabela 6.4 é apresentada uma classificação da qualidade do concreto em função da velocidade de onda ultrassônica.

Tabela 6.4 - Classificação da qualidade do concreto com base na velocidade de pulsos ultrassônicos (NEVILLE, 1997).

Velocidade do Pulso Ultrassônico (m/s)	Qualidade do Concreto
> 4.500	Excelente
3.500 – 4.500	Boa
3.000 – 3.500	Duvidosa
2.000 – 3.000	Pobre
< 2.000	Muito pobre

Todos os microconcretos apresentaram velocidade maiores do que 4.000 m/s, portanto, podem ser classificados como de boa qualidade. Lembrando que a avaliação foi realizada apenas na idade de 2 dias e os teores de aditivo superplastificante foram elevados, o que pode influenciar o desenvolvimento da microestrutura dos concretos.

Por último, o período de estabilização da hidratação, ou fase 5 do método calorimétrico, é caracterizado por uma queda na taxa de aceleração e conseqüentemente pode-se associar com a manutenção de uma velocidade de propagação aproximadamente constante. O valor atingido pela velocidade final de propagação de onda ultrassônica depende da evolução da fração de volume sólido total dos microconcretos. Assim, a maior velocidade final atingida pelos traços com menores relações a/c, mostrada na Tabela 6.3, pode ser associada ao fato dessas misturas possuírem uma fração sólida maior, ou seja, uma maior densidade e conseqüentemente menor porosidade.

6.5 - CONCLUSÕES

O método do pulso ultrassônico, apresentado neste trabalho, fornece uma determinação precisa do tempo de transição suspensão-sólido (tempo zero), com o objetivo de balizar o início da determinação experimental da retração autógena. A adição de PSA parece incrementar levemente o tempo zero dos microconcretos estudados.

Nas misturas de referência (sem PSA), o teor de aditivo superplastificante é um fator determinante na transição suspensão-sólido, levando ao incremento nos valores de tempo zero, e mudando a cinética da curva de velocidade da onda ultrassônica em função do tempo. Sugere-se a análise, em

pesquisas futuras, da influência da adição dos PSAs no tempo zero, com o teor de aditivo superplastificante fixo.

Por fim, o valor atingido pela velocidade final de propagação de onda ultrassônica, às 48 h, mostrou-se como uma alternativa de análise da evolução da fração de volume sólido total, pois as misturas com maiores relações a/c atingiram velocidades menores. A densidade no estado fresco das misturas pode estar associada com esse comportamento.

7 - MITIGAÇÃO DA RETRAÇÃO AUTÓGENA EM MICROCONCRETOS DE ALTA RESISTÊNCIA MODIFICADOS COM POLÍMERO SUPERABSORVENTE E SEU EFEITO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

7.1 - INTRODUÇÃO

O uso de concretos de alta resistência (CARs) tornou-se cada vez mais comum na construção civil. As suas principais vantagens são alcançadas pelo uso de relações a/c baixas, aditivos superplastificantes, adições minerais e o elevado consumo de material cimentício. Isso proporciona uma microestrutura mais densa e refinada, o que torna esse concreto mais susceptível às mudanças de volume, especialmente a retração autógena.

Diversos métodos tem sido investigados para mitigar a retração autógena, destaca-se a cura interna por meio da utilização de materiais como: agregados porosos leves, derivados de madeira, materiais finos reciclados e polímeros superabsorventes (PSAs).

O uso de PSAs tornou-se a estratégia mais eficiente e promissora para mitigar a retração autógena em CARs. O objetivo deste capítulo é avaliar o comportamento de microconcretos de alta resistência modificados com a utilização de um tipo de polímero superabsorvente (PSA), como agente de cura interna, pelo estudo de variações volumétricas, de propriedades mecânicas e elásticas, e relacionadas à durabilidade.

7.2 - REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo é abordada primeiramente, a influência da adição de PSAs na retração autógena de materiais cimentícios com baixa relação a/c. Posteriormente, é feito uma análise do efeito dos polímeros nas propriedades mecânicas.

7.2.1 - Efeito do PSA na retração autógena

Como foi dito anteriormente, as principais aplicações dos PSAs na área da construção civil em materiais cimentícios são: a incorporação de água com o objetivo da cura interna, e a redistribuição da água capilar em inclusões artificiais de macroporos cheios de água de pré-concebido tamanho, forma, espaçamento e volume (resistência ao gelo-degelo). A primeira abordagem visa a mitigação da auto-dessecação em materiais de baixa relação a/c, e, portanto, a redução da retração autógena.

Os primeiros pesquisadores em estudar os PSAs como agentes de cura interna foram Jensen e Hansen (2002). Eles avaliaram as mudanças na umidade relativa interna e a deformação autógena em condições isotérmicas (Figura 7.1), de pastas de cimento modificadas com dois tipos de PSA, com diferentes teores em relação à massa de cimento. Para a determinação da deformação autógena utilizaram moldes de polietileno finos, corrugados, com relação comprimento/diâmetro de aproximadamente 300:30 mm.

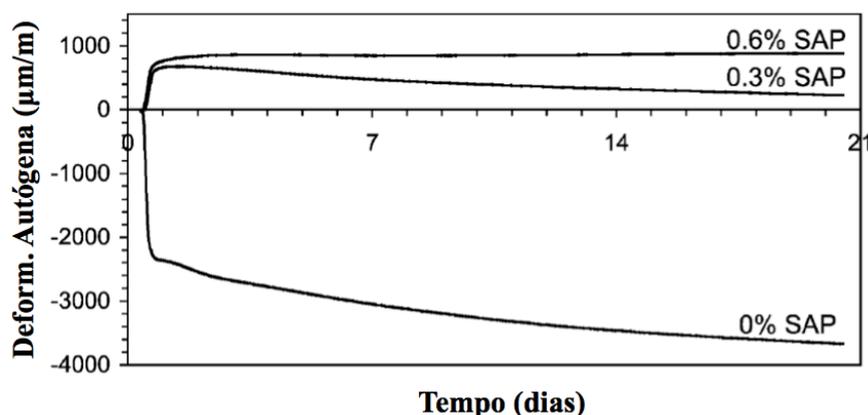


Figura 7.1 - Deformação autógena a partir da pega de pastas de cimento com relação a/c básica 0,3 e diferentes quantidades de PSA Tipo A (JENSEN e HANSEN, 2002).

Os resultados apresentados no referido trabalho mostram que é possível evitar a auto-dessecação em concretos de alta resistência (CARs) por meio do fornecimento de água de cura interna. A mudança autógena da umidade relativa (UR) e a retração autógena após a pega, bem como fissuras durante o endurecimento restringido, podem ser evitadas quando os PSAs são utilizados como agentes de cura. Além disso, a eliminação completa de retração autógena pode não ser necessária. Idealmente, só a quantidade de água requerida para evitar as fissuras devido à retração autógena deve ser utilizada. Isto será economicamente mais atrativo, e minimizará possíveis efeitos colaterais negativos, como retração residual ou influência adversa sobre as propriedades reológicas.

Lura *et al.* (2006) investigaram a influência do tamanho das partículas de PSA na deformação autógena, em pastas de cimento de alto desempenho, com uma relação água/cimento de 0,3 e com 20% de adição de sílica ativa. A técnica dos moldes de polietileno finos e corrugados também foi utilizada. O PSA estudado foi uma suspensão polimerizada, com diferentes diâmetros de partículas no estado seco, que foi peneirado nas seguintes faixas de tamanho: 90-125 µm, 125-160 µm e 160-250 µm. Durante a mistura o polímero absorveu cerca de 12,5 g de fluido sintético de poros por g de PSA. Na Figura 7.2 é apresentada uma comparação dos resultados obtidos nesta pesquisa.

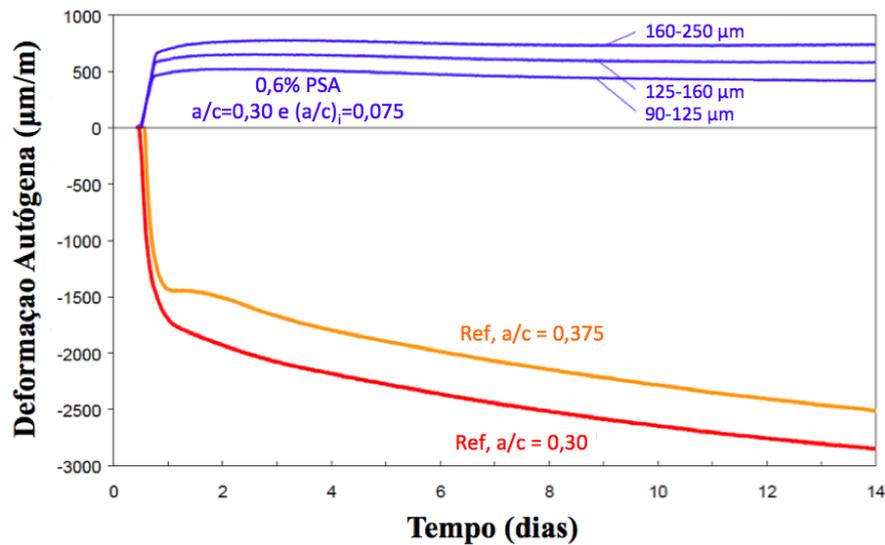


Figura 7.2 - Medidas lineares de deformação autógena em pastas de cimento com a/c de 0,30 e 20% de adição de sílica ativa, sem PSA ou 0,6% PSA em massa de cimento. Uma pasta com a/c de 0,375 e 20% de sílica também é mostrada para comparação (LURA *et al.*, 2006).

Como pode ser observado na Figura 7.2, os autores verificaram que a redução do tamanho das partículas de PSA não reduz a retração (resultados muito próximos). No entanto, como a quantidade de polímero foi suficiente para evitar a autodessecação, todos os tamanhos de PSA foram igualmente eficientes na eliminação de retração autógena dentro das duas semanas de observação.

Ordoñez *et al.* (2013) avaliaram duas estratégias para a mitigação da retração autógena em microconcretos de alta resistência, a adição de polímero superabsorvente (PSA) e de aditivo redutor de retração (ARR). O PSA utilizado apresentava partículas esféricas produzidas usando a técnica de polimerização por suspensão inversa. A autora investigou três teores de PSA e dois teores de ARR, a metodologia usada para determinação da retração autógena foi a prescrita pelo JCI - *Technical Committee on Autogenous Shrinkage of Concrete*, em corpos de prova prismáticos. Na Figura 7.3 são apresentados os principais resultados obtidos.

Os resultados indicam que as duas estratégias mitigadoras são eficazes na redução da retração autógena, sem alterar de forma relevante as propriedades mecânicas e a durabilidade, como mostraram os resultados dos ensaios. O PSA é bastante promissor, pois no teor de 0,6% em relação à massa de cimento, na idade de três dias, proporcionou uma expressiva redução na retração autógena (80%) face à pequena redução nas propriedades mecânicas (até 15%) em relação à mistura de referência.

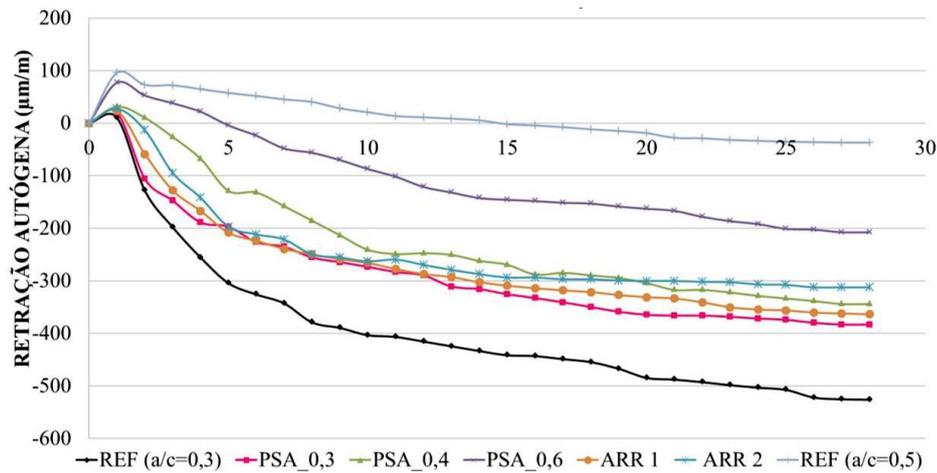


Figura 7.3 - Resultados médios da evolução da retração autóloga dos microconcretos a partir tempo zero (t_0) até a idade de 28 dias, em corpos de prova prismáticos de 75mm x 75mm x 285mm, selados (ORDOÑEZ *et al.*, 2013).

Mechtcherine *et al.* (2014) apresentam os resultados do ensaio interlaboratorial realizado por 13 grupos de investigação internacionais (representando quinze instituições), no âmbito das atividades do Comitê Técnico RILEM 225-SAP "Aplicações de polímeros superabsorventes em Construção de Concreto". Foram utilizados dois PSAs comercialmente disponíveis, para a cura interna de microconcretos de alta resistência. Foi mantida a mesma composição das misturas em todos os laboratórios envolvidos, mas com o uso de materiais locais. Na Figura 7.4 é apresentado o resultado da redução da retração autóloga para o tipo de PSA 1 nos primeiros 3 dias.

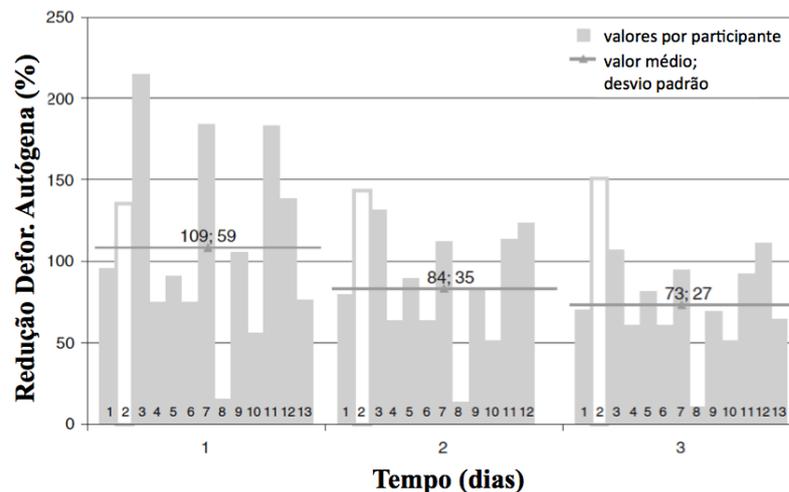


Figura 7.4 - Redução da retração autóloga dos microconcretos com PSA 1 durante os primeiros três dias; valores relativos obtidos pelos participantes individuais são mostrados como colunas, valores médios e desvios-padrão em linhas horizontais (MECHTCHERINE *et al.*, 2014).

Como pode ser observado, todos os participantes encontraram uma diminuição considerável da retração autóloga atribuível à cura interna. Além disso, no que diz respeito ao efeito de mitigação da retração de ambos os PSAs, os resultados foram consistentes. Isto demonstra claramente que a

cura interna por meio de PSA é uma abordagem que age de forma independente de algumas variações nas matérias primas do concreto, o processo de produção, ou a técnica de medição (MECHTCHERINE *et al.*, 2014).

Traldi *et al.* (2014) estudaram a redução da retração autógena de microconcretos de alta resistência com relação a/c de 0,30, utilizando o mesmo tipo de PSA dessa pesquisa e avaliaram dois teores (0,3% e 0,6%). A metodologia para a determinação experimental da retração autógena unidirecional livre foi proposta por Tazawa (1999), utilizando prismas de 75 mm x 75 mm x 75 mm, realizada numa sala com controle de temperatura e umidade relativa, desde o tempo zero até a idade de 28 dias. Na Figura 7.5 são apresentados os resultados de retração autógena das misturas estudadas.

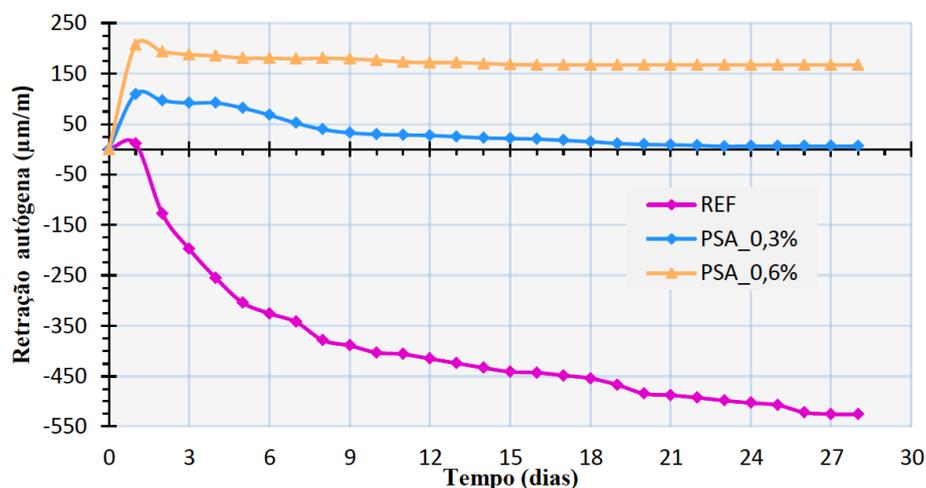


Figura 7.5 - Retração autógena média dos três traços REF, PSA_0,3 e PSA_0,6 (TRALDI *et al.*, 2014).

Os resultados mostram que esse tipo de PSA é bastante promissor para mitigar a retração autógena de concretos de alta resistência. Com o teor de PSA 0,6% praticamente não houve retração autógena, no entanto, os resultados mostraram que a redução das propriedades mecânicas foi significativa. É necessário encontrar uma dosagem ótima do PSA, suficiente para mitigar a retração autógena em níveis aceitáveis, sem comprometimento das propriedades mecânicas.

Piérard *et al.* (2006) avaliaram a redução da retração autógena em concretos de alto desempenho (CAD) por meio da adição de PSA como agente de cura interna. O método de ensaio utilizado para determinar a retração autógena longitudinal foram prismas de 70 mm x 70 mm x 280 mm. A relação a/c do concreto de referência foi 0,35, além disso foi utilizada 5% de sílica ativa, além de dois teores de PSA (0,3% e 0,6%). A Figura 7.6 mostra os resultados das determinações de retração autógena até 144 horas (6 dias), para os concretos. Cada curva de deformação é a média de três medições individuais.

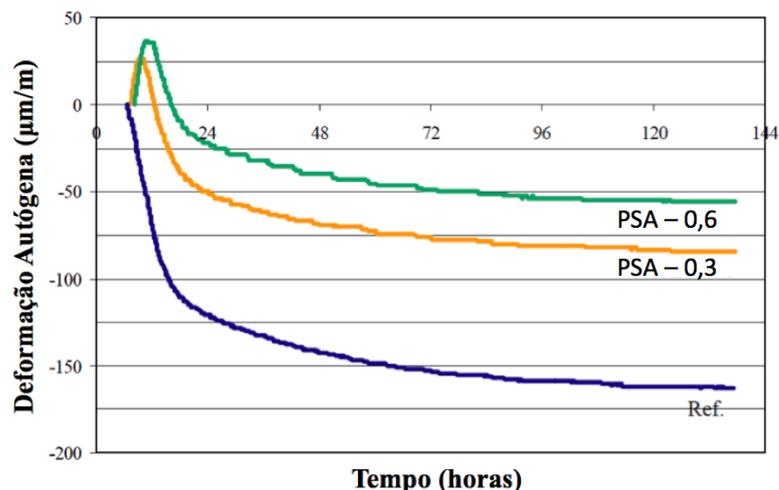


Figura 7.6 - Influência do PSA na retração autógena em idades iniciais (PIÉRARD *et al.*, 2006).

Com base nos resultados experimentais do referido trabalho, os autores concluíram que a cura interna usando PSA parece ter efeito significativo na mitigação da retração autógena do CAD. Após 6 dias, uma redução de 66% é conseguida através da utilização de 0,6% de PSA. No entanto, os pesquisadores observaram que o uso do PSA como agente de cura interna, pode levar a alguns efeitos negativos, tais como a perda de trabalhabilidade, o retardamento do tempo de pega e a redução da resistência à compressão (especialmente em idade iniciais).

Após a análise das diferentes pesquisas citadas, cabe salientar as grandes diferenças entre as magnitudes da retração autógena em função do tipo de material (pasta, microconcreto e concreto), o que mostra a marcada influência da presença dos agregados neste tipo de deformação. Além disso, pode-se afirmar que o uso de PSAs como agentes de cura interna é uma estratégia eficiente na mitigação da retração autógena em materiais cimentícios de baixa relação a/c. Este efeito torna-se ainda mais acentuado com o aumento do teor de PSA e água de cura interna. Apesar disso, é fundamental o conhecimento e estudo da influência da adição destes polímeros em propriedades como: a reologia no estado fresco, as propriedades mecânicas ao longo do tempo e a durabilidade dos materiais cimentícios.

7.2.2 - Efeito do PSA nas propriedades mecânicas de materiais cimentícios

Na literatura podem encontrar-se várias pesquisas sobre a influência da adição de PSA em propriedades no estado endurecido dos materiais cimentícios, como a resistência à compressão, à tração e as propriedades elásticas. Poucos trabalhos têm sido publicados sobre as propriedades viscoelásticas, como a fluência (ASSMANN e REINHARDT, 2014).

Mechtcherine *et al.* (2014) além de avaliarem o efeito da cura interna na retração autógena, usando dois tipos de PSA, também analisaram a influência dos polímeros na resistência à tração por flexão de prismas e na resistência à compressão. A maioria dos grupos de investigação utilizaram corpos de prova prismáticos e cubos, para a determinação dessas propriedades. Os resultados relativos foram obtidos, relacionando os valores de resistência médios dos corpos de prova das misturas contendo PSA e os correspondentes aos corpos de prova dos microconcretos de referência. Na Figura 7.7 são mostrados os resultados da resistência relativa à tração na flexão, obtidos para amostras com cura selada e utilizando PSA tipo 1.

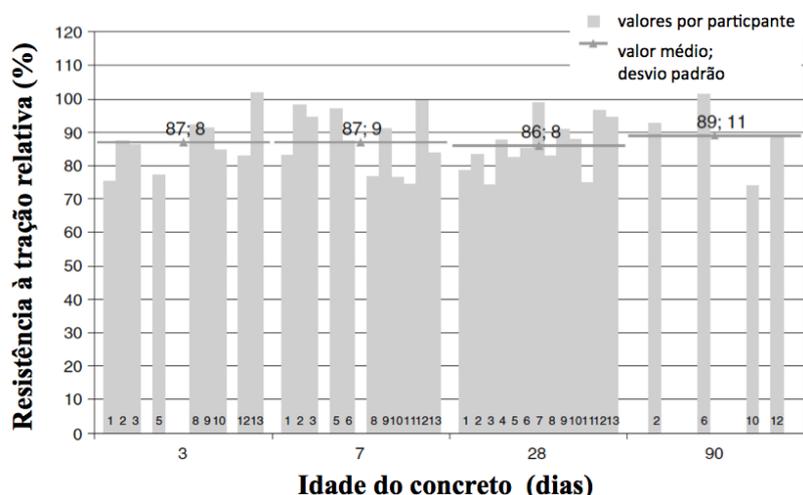


Figura 7.7 - Resistências relativa de tração na flexão dos microconcretos com PSA 1 submetidos a cura selada. Os valores são indicados para cada um dos participantes em % como colunas e os valores médios para todos os participantes são marcados com linhas horizontais. Os valores sobre as linhas dão os valores médios e os desvios padrão (MECHTCHERINE *et al.*, 2014).

Na Figura 7.8 são apresentados os resultados da resistência relativa à compressão dos corpos de prova curados na condição de selagem, para diferentes idades com a adição de PSA tipo 1.

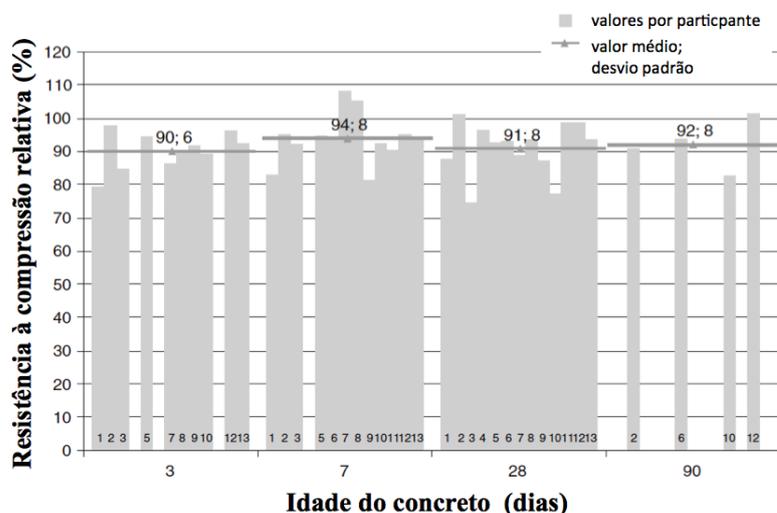


Figura 7.8 - Resistências relativa de compressão dos microconcretos com PSA 1 medidos em amostras submetidas a cura selada (MECHTCHERINE *et al.*, 2014).

Mechtcherine *et al.* (2014) concluem que na maioria dos ensaios realizados por laboratórios individuais, a adição de PSA e a água de cura interna resultou numa diminuição mais ou menos pronunciada, em ambas as resistências à tração na flexão e à compressão. Portanto, os valores médios de resistência para microconcretos modificados com PSA, calculados a partir dos dados de todos os participantes, são sempre mais baixos do que os correspondentes valores médios para a mistura de referência. O efeito global negativo da adição de PSA é mais evidente para a resistência à tração na flexão.

Silva *et al.* (2014) avaliaram o efeito da adição de três tipos de PSA sobre a retração autógena e a resistência à compressão de microconcretos de alta resistência. As misturas tinham uma relação a/c de 0,3 com adição de 10% de sílica ativa e os teores de PSA estudados foram 0,3% e 0,6%. A trabalhabilidade dos microconcretos foi fixada pelo espalhamento sem golpes da norma DIN 18555-2. A Figura 7.9 mostra os resultados da resistência relativa à compressão das misturas contendo diferentes teores de PSA (em relação a mistura de referência) e nas idades de estudo.

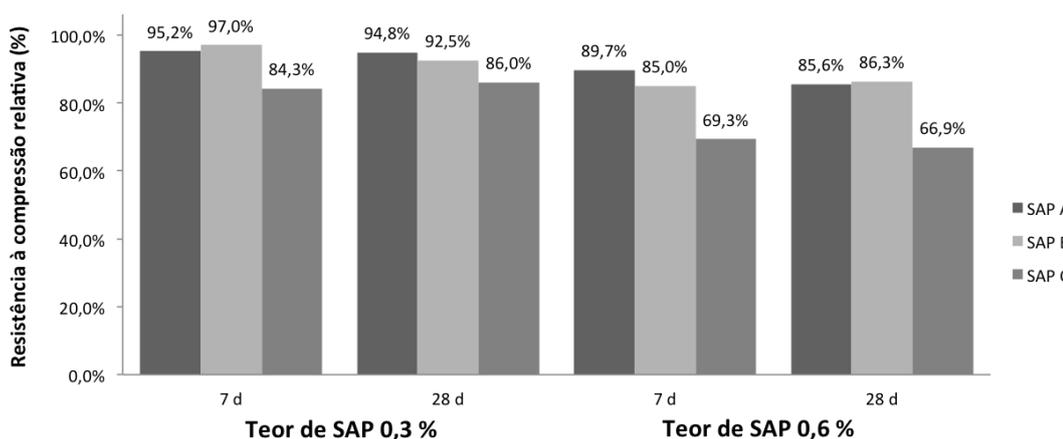


Figura 7.9 – Resistência relativa à compressão de microconcretos de alta resistência com diferentes teores de PSA nos 7 e 28 dias de idade (SILVA *et al.*, 2014).

De acordo com os autores, a resistência à compressão dos microconcretos de referência sempre foi maior, nas duas idades, quando comparadas com as misturas com adição de PSA. Nota-se que o teor mais elevado de PSA nas misturas, provocou maior redução na resistência à compressão. Este efeito na resistência pode ser explicado pelo incremento do teor de água de cura interna, que leva à modificação da microestrutura da pasta de cimento, após o desinchamento do PSA deixando vazios maiores e, portanto, aumentando a sua porosidade.

Jensen e Hansen (2002) fizeram um ensaio preliminar da influência da água de cura interna sobre as propriedades mecânicas de microconcretos de alta resistência. Os autores encontraram que a adição de PSA e de água de cura interna, levou à uma diminuição da resistência, o que pode ser um resultado da condição de umidade relativa das amostras. Esteves (2012) esclarece que a adição

do polímero afeta principalmente a porosidade e a umidade relativa interna do material cimentício. Porém, deve ser considerado o efeito da microfissuração no material sem adição de PSA, quando submetido a restrições de livre movimentação. Farzarian *et al.* (2016) concluíram que a adição de diferentes tipos e teores de PSAs diminuíram a resistência à compressão de pastas de cimento, pelo aumento da formação de macrovazios na matriz cimentícia.

Por fim, é necessário considerar a redução nas propriedades mecânicas devido concreto à adição dos PSAs. Tal consideração deve ser avaliada para cada tipo de polímero e em cada aplicação específica do concreto. Portanto, é fundamental a realização de ensaios de caracterização do PSAs tais como a capacidade de absorção e granulometria, além de saber o processo de fabricação do polímero. Para cada tipo de PSA, faz-se necessária a determinação experimental da sua dosagem ideal, com o intuito de otimizar a mitigação da retração autógena e ao mesmo tempo, minimizar o efeito da redução das propriedades mecânicas e elásticas.

7.3 - PROGRAMA EXPERIMENTAL

Foram estudados os efeitos da adição de um tipo de PSA nas propriedades de microconcretos de alta resistência. O polímero utilizado nesta etapa foi o PSA A, como descrito no Capítulo 3, pois várias pesquisas comprovaram a sua eficiência na mitigação da retração autógena. Ele foi desenvolvido e fornecido pelo Prof. Ole Mejlhede Jensen da Universidade Técnica de Dinamarca, membro do comitê técnico da RILEM sobre polímeros superabsorventes TC 225-SAP (RILEM, 2012). O programa experimental foi desenvolvido no Laboratório de Ensaio de Materiais do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília (LEM/UnB) e nos laboratórios de Furnas Centrais Elétricas S.A - Aparecida de Goiânia.

7.3.1 - Planejamento Experimental

7.3.1.1 - Determinação das Variáveis de Resposta do Projeto Experimental

As variáveis resposta ou variáveis dependentes são as que possibilitam a quantificação de características e propriedades relacionadas à qualidade dos microconcretos e que podem ser determinadas experimentalmente. Essas variáveis podem ser divididas em:

- a) estado fresco: espalhamento pela norma ABNT NBR 13276:2005, penetração de cone, teor de ar aprisionado e densidade no estado fresco;
- b) estado endurecido: resistência à compressão, resistência à tração na flexão, resistência à tração por compressão diametral, módulo de elasticidade, retração autógena, absorção por capilaridade e absorção por imersão.

7.3.1.2 - Escolha dos Fatores Controláveis do Projeto Experimental

Os fatores controláveis ou variáveis independentes são os parâmetros que podem exercer influência sobre as variáveis resposta ou dependentes. Para as 10 misturas de microconcretos foram considerados os seguintes fatores controláveis: a relação água/cimento a/c (0,30; 0,35; 0,40), o teor de PSA (0%; 0,1%; 0,2% e 0,3%), os tipos de cura (úmida e ao ar) e a idade (variável dependente do ensaio). Foi premissa do projeto experimental fixar o espalhamento dos microconcretos dentro do intervalo de 190 ± 10 mm, determinado pelo ensaio de cone da norma DIN 18555-2 sem golpes, seguindo as recomendações do comitê técnico da RILEM sobre polímeros superabsorventes TC 225-SAP (RILEM, 2012).

7.3.1.3 - Matriz Experimental

Na Tabela 7.1 é apresentada a matriz experimental dos microconcretos de alta resistência, para o desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 7.1 - Matriz Experimental da Pesquisa para Microconcretos.

Traço	Fatores Controláveis		Variáveis de Resposta						
	Relação a/c	Teor de PSA (%)	Resist. Compressão	Resist. Tração Flexão	Resist. Tração Comp. Diam.	Módulo de Elasticidade	Retração Autógena	Absorção	Capilaridade
0,25-PSA 0,3	0,25	0,3	7 e 28 dias	7 e 28 dias	7 e 28 dias	28 dias	Contínuo desde t_0 até 28 dias	28 dias	28 dias
Ref-0,30	0,30	--							
0,30-PSA 0,1	0,30	0,1							
0,30-PSA 0,2	0,30	0,2							
0,30-PSA 0,3	0,30	0,3							
Ref-0,35	0,35	--							
0,35-PSA 0,2	0,35	0,2							
0,35-PSA 0,3	0,35	0,3							
Ref-0,40	0,40	--							
0,40-PSA 0,2	0,40	0,2							

1. O fator controlável dos tipos de cura foi avaliado para as propriedades de: resistência à tração na flexão de prismas e resistência à compressão em cubos, aos 7 e 28 dias.

2. Para todos os microconcretos foi estabelecido o espalhamento de 190 ± 10 mm (Cone DIN 18555-2).

7.3.2 - Materiais Constituintes

Os materiais utilizados ao longo do desenvolvimento desta pesquisa foram os mesmos para cada etapa e pertenciam ao mesmo lote de fabricação. Na continuação são descritos os seguintes

materiais: sílica ativa, agregado miúdo, aditivo superplastificante e PSA. A caracterização do cimento CP V ARI pode ser consultada no item 4.3.1 -, além de informações adicionais sobre as propriedades do PSA A.

7.3.2.1 - Sílica Ativa

A sílica ativa utilizada na fabricação dos microconcretos foi nacional, do tipo não-densificada, proveniente de um mesmo lote de fabricação e fornecida em sacos de papel kraft de 15 kg cada. Foi usado um teor fixo de 10 % em relação à massa do cimento, teor usual em CARs e recomendado pelo Comitê TC 225-SAP (RILEM, 2012). Os ensaios de caracterização física e química foram feitos no Laboratório de Furnas Centrais Elétricas S.A. Na Tabela 7.2 é apresentado um resumo das características determinadas experimentalmente.

Tabela 7.2 - Caracterização física e química da Sílica Ativa.

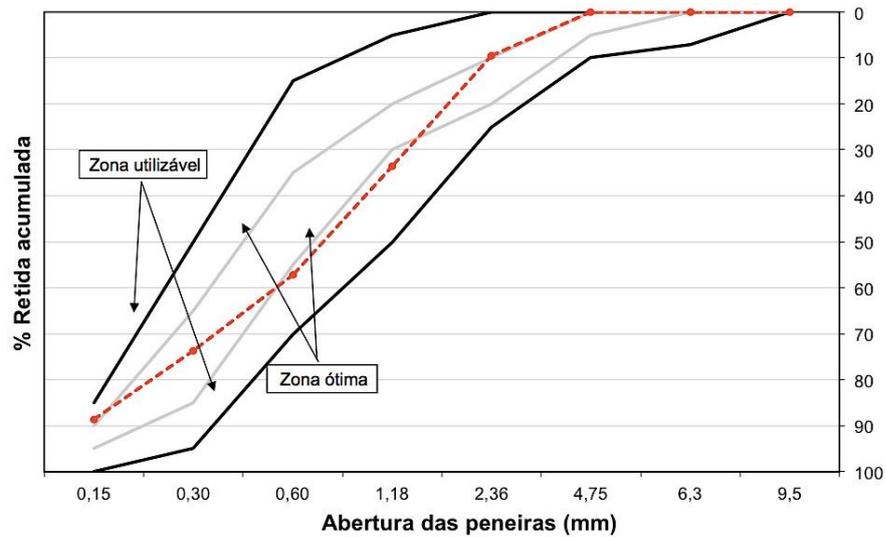
Propriedades determinadas		Teores	Limites NBR 13956:2012	Método de ensaio	
Massa específica (g/cm ³)		3,33	---	NBR NM 23:2001	
Área específica (cm ² /g) - Blaine		8,584	---	NBR NM 23:2001	
Componentes químicos (%)	Perda ao fogo	2,94	≤ 6,0	NBR NM 15:2012	
	Óxido de magnésio (MgO)	0,86	---	NBR 13956-2:2012	
	Dióxido de silício (SiO ₂)	93,95	≥ 85	NBR 13956-2:2012	
	Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	0,27	---	NBR 13956-2:2012	
	Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	0,16	---	NBR 13956-2:2012	
	Óxido de cálcio (CaO)	0,74	---	NBR 13956-2:2012	
	Álcalis Totais	Óxido de sódio – Na ₂ O	0,37	---	NBR NM 17:2004
		Óxido de potássio – K ₂ O	0,84	---	NBR NM 17:2004
		Equivalente alcalino	0,91	≤ 1,5	NBR NM 17:2004
Teor de Umidade		0,22	≤ 3,0	NBR NM 24:2003	

Os resultados encontrados para a sílica ativa, utilizada na produção dos microconcretos, encontram-se dentro das especificações da norma ABNT NBR 13956:2012. Ou seja, este material é apto para o uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta.

7.3.2.2 - Agregado Miúdo

O agregado miúdo utilizado na produção das misturas foi areia natural lavada proveniente do depósito aluvial do Rio Corumbá, situada a cerca de 220 Km de Brasília. O ensaio da composição granulométrica foi realizado no Laboratório de Ensaio de Materiais da Universidade de Brasília (LEM/UnB). A escolha do agregado miúdo foi baseada na distribuição granulométrica, sendo

preferida uma composição contínua, dentro da zona utilizável e mais próxima da zona ótima segundo as recomendações da norma ABNT NBR 7211:2011, como mostra a Figura 7.10.



Módulo de finura	2,73
Dimensão máxima característica (mm)	4,75
Massa específica (kg/dm ³)	2,65

Figura 7.10 - Distribuição Granulométrica do agregado miúdo.

7.3.2.3 - Aditivo Superplastificante

A escolha do aditivo químico superplastificante foi feita após um estudo piloto na mistura do microconcreto de referência (Ref-0,30), utilizando-se quatro aditivos químicos de terceira geração e quatro teores distintos em relação a massa do cimento (1,8%; 2,2%; 2,6% e 3,0%). O critério para seleção baseou-se no aditivo que apresentou o menor teor para atender o espalhamento especificado (190 ± 10 mm). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 7.11.

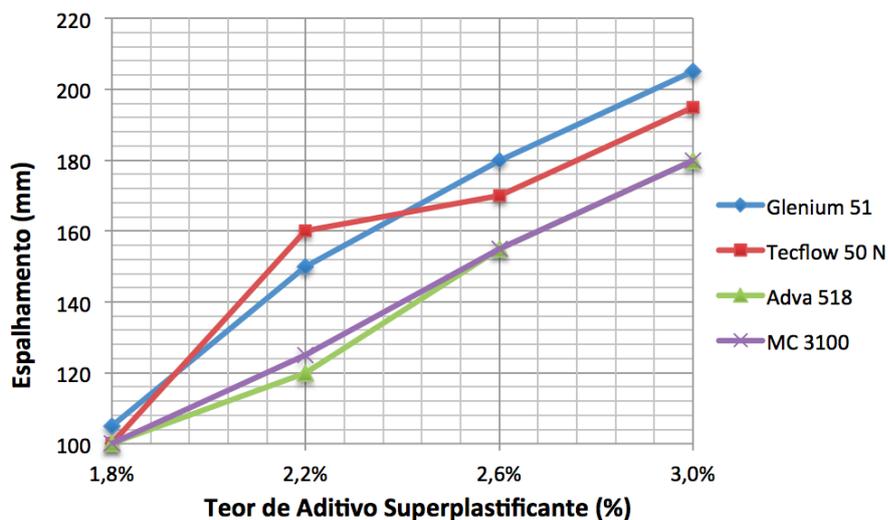


Figura 7.11 - Estudo piloto de aditivos superplastificantes.

O aditivo superplastificante que apresentou melhor desempenho foi o Glenium 51 (superplastificante tipo II – SPII-N), pois com uma dosagem de 2,6% proporcionou o espalhamento dentro do intervalo fixado nesta pesquisa.

7.3.2.4 - Polímero Superabsorvente

O polímero superabsorvente utilizado neste capítulo foi fornecido pelo Prof. Ole Mejlhede Jensen e desenvolvido na Universidade Técnica de Dinamarca (DTU). Quimicamente falando esse polímero é um ácido acrílico/acrilamida com ligações cruzadas covalentes, produzido pela técnica de polimerização por suspensão inversa (JENSEN e HANSEN, 2001a). O PSA A foi desenvolvido para uso especial em ambiente alcalino elevado, tais como a suspensão cimentícia. Ele é fornecido em pó seco e de coloração branca, com partículas de forma esférica. Na Figura 7.12 apresenta-se o polímero no estado seco, visto pelo Microscópio Digital Profissional LCD marca CELESTRON Modelo # 44345, com um aumento de 1600X.

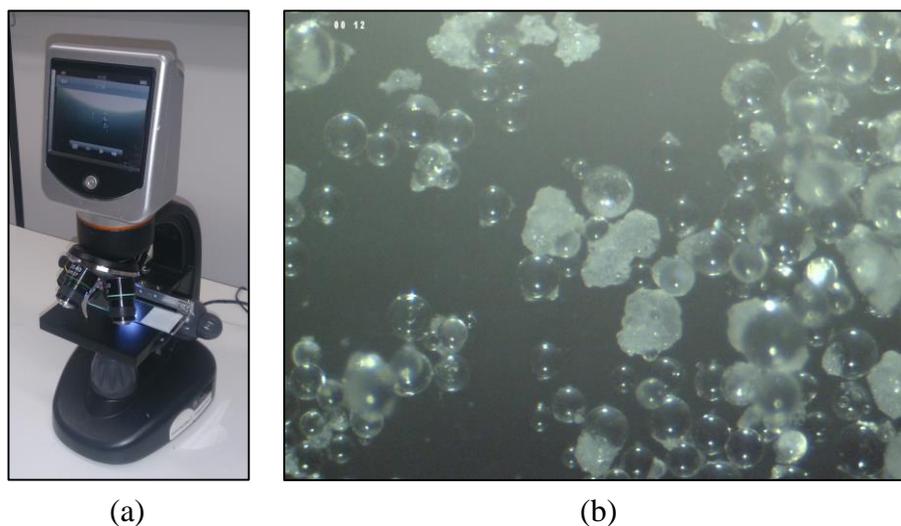


Figura 7.12 – Imagem do PSA A: (a) Microscópio Digital e (b) Polímero Superabsorvente seco (aumentado 1600x).

Os teores de PSA estudados nessa pesquisa são 0,1%; 0,2% e 0,3% relativos à massa do cimento. O limite superior foi estabelecido após um estudo anterior realizado com esse polímero (TRALDI *et al.*, 2014), cujo teor de 0,3% foi suficiente para a mitigação da retração autógena em microconcretos de alta resistência, não justificando um teor mais elevado. Dois teores menores (0,1% e 0,2%) foram especificados para se avaliar a influência do PSA nas propriedades propostas. A caracterização do PSA A foi realizado no Capítulo 3, na Tabela 3.12 mostra-se um resumo com as propriedades necessárias para o desenvolvimento deste trabalho, como: a massa específica, a distribuição granulométrica e a absorção no meio cimentício.

7.3.3 - Dosagem Experimental

O programa experimental dessa pesquisa foi planejado considerando uma matriz 3x4, sendo três relações a/c (0,30; 0,35 e 0,40) e quatro teores distintos de PSA (0%; 0,1%; 0,2% e 0,3%). Foi prevista uma dosagem adicional com relação a/c de 0,25, para fins comparativos, totalizando 10 misturas, como visto anteriormente.

7.3.3.1 - Mistura de Referência a/c de 0,30

A composição do microconcreto de referência com relação a/c de 0,30 foi proposta pelo comitê organizador TC 225-SAP (RILEM, 2012) para realização dos ensaios interlaboratoriais (Tabela 7.3). A relação a/c estabelecida é usual para concretos de alta resistência.

Tabela 7.3 - Composição do Microconcreto de Referência (a/c = 0,30).

Componentes	Massa (kg/m³)
Cimento CPV ARI	700,0
Sílica ativa (10% em relação à massa de cimento)	70,0
Areia Lavada de rio (SSS)	1339,8
Água (a/c = 0,3)	210,0

7.3.3.2 - Ajuste dos traços

O ajuste dos três traços com relação a/c de 0,30 e diferentes teores de PSA (0,1%; 0,2% e 0,3%), de modo a manter o mesmo espalhamento (190 ± 10 mm), foi realizado considerando os mesmos quantitativos da mistura de referência, aumentando-se o teor de aditivo superplastificante até se obter o espalhamento dentro do intervalo médio esperado. O teor de água adicionada para cura interna foi calculado com a absorção do PSA A no meio cimentício (15 g/g), e a massa do polímero seco para cada mistura. Na Tabela 7.4 é apresentada a composição dos constituintes dos microconcretos estudados nessa pesquisa.

O ajuste dos três traços com distintas relações a/c (0,25; 0,35 e 0,40) foi baseado na composição do microconcreto de referência (Ref-0,30). Primeiro foi calculado o teor de água para chegar a relação a/c necessária. Em seguida, foi feito o somatório dos volumes dos constituintes do traço, para calcular um fator que relaciona o volume teórico da mistura de 1 m³, com o valor encontrado na somatória. Os volumes dos materiais foram multiplicados pelo fator de correção, para depois calcular as massas dos constituintes em kg/m³ com as massas específicas de cada constituinte. Conforme explicado no parágrafo anterior, foi mantido o intervalo de espalhamento dos microconcretos pelo ajuste do teor de aditivo superplastificante.

Tabela 7.4 - Composição dos microconcretos.

		0,25-PSA 0,3	Ref-0,30	0,30-PSA 0,1	0,30-PSA 0,2	0,30-PSA 0,3	Ref-0,35	0,35-PSA 0,2	0,35-PSA 0,3	Ref-0,40	0,40-PSA 0,2	
Dados de composição (kg/m ³)	Cimento	725,6	700,0	700,0	700,0	700,0	675,8	675,8	675,8	654,2	654,2	
	Sílica	72,6	70,0	70,0	70,0	70,0	67,6	67,6	67,6	65,4	65,4	
	Areia (sss)	1402,4	1339,8	1339,8	1339,8	1339,8	1306,5	1306,5	1306,5	1264,5	1264,5	
	Água	181,4	210,0	210,0	210,0	210,0	236,5	236,5	236,5	261,7	261,7	
	Água PSA	32,7	---	10,50	21,00	21,00	---	20,27	30,41	---	19,63	
	a/C _{básica}	0,25	0,30	0,30	0,30	0,30	0,35	0,35	0,35	0,40	0,40	
	(a/c) _i	0,045	---	0,015	0,030	0,045	---	0,030	0,045	---	0,030	
	a/C _{total}	0,295	0,30	0,315	0,33	0,345	0,35	0,38	0,395	0,40	0,43	
	PSA seco	2,18	---	0,70	1,40	2,10	---	1,35	2,03	---	1,31	
	Aditivo SP		29,02	18,20	18,20	21,00	22,40	11,15	12,50	12,50	8,50	8,83
			4,00%	2,60%	2,60%	3,00%	3,20%	1,65%	1,85%	1,85%	1,30%	1,35%

7.3.4 - Fabricação dos Microconcretos

7.3.4.1 - Mistura

O roteiro de mistura para a produção dos microconcretos foi baseado nas recomendações do Comitê TC 225-SAP (RILEM, 2012), para realização dos ensaios interlaboratoriais. Na Tabela 7.5 é apresentada a sequência de colocação dos materiais na betoneira e respectivos tempos de mistura. A areia foi utilizada na condição com umidade superficial e em cada traço procedeu-se à correção da umidade para a condição saturada com superfície seca (SSS). Há duas formas de adicionar o PSA numa mistura de concreto: pré-saturado com água ou seco e misturado com os materiais secos (cimento e sílica ativa). Nesta pesquisa foi utilizado o segundo método a fim de se obter uma distribuição homogênea das partículas, para diminuir o volume das inclusões de poros vazios provocadas pelo PSA após a saída de água para hidratação e para evitar o bloqueio de gel (*gel bloking*), como foi explicado no item 2.5.1 - deste documento.

Tabela 7.5 - Roteiro de mistura dos microconcretos.

Tempo (min)	Ação	Duração da etapa (min)
-04:00 - 00:00	Homogeneização dos componentes secos (incluindo o PSA)	4
00:00 - 01:00	Adição de água, incluindo o superplastificante pré-dissolvido	1
01:00 - 04:00	Mistura Inicial	3
04:00 - 05:00	Raspagem dos aglomerantes presos as paredes do misturador	1
05:00 - 10:00	Mistura Final	5

No Laboratório de Materiais da Universidade de Brasília (LEM/UnB) foi utilizada uma betoneira de eixo vertical com capacidade para 100 l. No Laboratório de Furnas Centrais Elétricas S.A. foi utilizada uma betoneira de eixo inclinado com capacidade para 320 l. Antes do início de cada mistura, a betoneira é imprimada com argamassa 1:1. A temperatura dos microconcretos foi determinada logo após o término de cada mistura e a variação foi de $24 \pm 2^\circ\text{C}$.

7.3.4.2 - Moldagem, adensamento e cura dos corpos de prova

A moldagem e adensamento dos corpos de prova cilíndricos de 5 cm x 10 cm (para ensaios de resistência à compressão, capilaridade e absorção) e prismáticos de 7,5 cm x 7,5 cm x 28,5 cm (para ensaios de retração autógena) foram realizados em mesa vibratória. Os corpos de prova cilíndricos de 10 cm x 20 cm (para ensaios de resistência à compressão, resistência à tração por compressão diametral e módulo de elasticidade), foram moldados e adensados com vibradores de imersão. Finalmente, os corpos de prova prismáticos de 4 cm x 4 cm x 16 cm, destinados à resistência à tração por flexão e à compressão, foram moldados em mesa de adensamento, segundo as prescrições normativas da ABNT NBR 13279:2005. Na Figura 7.13 são mostrados os diferentes tipos de moldagem e adensamento.

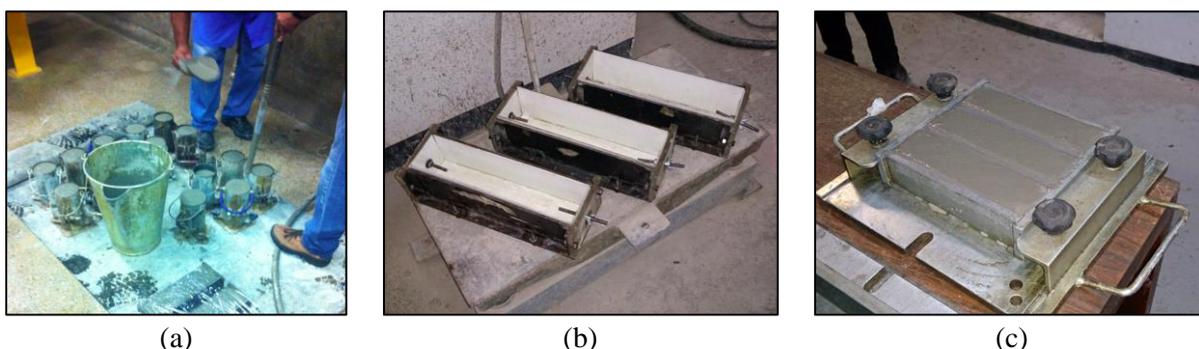


Figura 7.13 - Moldagem de corpos de prova: a) fôrmas cilíndricas de 10 cm x 20 cm, b) fôrmas prismáticas de 7,5 cm x 7,5 cm x 28,5 cm para ensaios de retração autógena e c) corpos de prova prismáticos de 4 cm x 4 cm x 16 cm para ensaios de propriedades mecânicas.

Como um dos objetivos da pesquisa é avaliar a influência do tipo de cura nas propriedades dos microconcretos, após a moldagem dos corpos de prova foram cobertos com filme plástico para evitar a perda de água. Para o tipo de cura úmida, os corpos de prova foram desmoldados após 24 h e colocados em câmara úmida com 100% de umidade relativa. Para o tipo de cura ao ar, os corpos de prova foram desmoldados e levados numa sala com temperatura ($21 \pm 2^\circ\text{C}$) e umidade relativa ($50 \pm 2\%$) controladas.

7.3.5 - Métodos de Ensaio

Os ensaios realizados foram divididos em experimentos correspondentes às propriedades no estado fresco, variações volumétricas, propriedades mecânicas elásticas e propriedades relacionadas à durabilidade. Os métodos empregados na pesquisa são detalhados a seguir.

7.3.5.1 - Propriedades no estado fresco

As propriedades dos microconcretos no estado fresco foram avaliadas pelos seguintes ensaios:

a) Espalhamento pelo tronco de cone

Esse ensaio é realizado pelo método do tronco de cone de Hagermann sem golpes (DIN 18555-2), especificado pelo Comitê TC 225-SAP (RILEM, 2012). O ensaio consiste na colocação do microconcreto no tronco de cone em duas camadas, cada uma recebendo 10 golpes uniformemente distribuídos com soquete normal. Depois disso é levantado lentamente o tronco de cone para fazer a medição do espalhamento (Figura 7.14 - a). Para fins comparativos também é realizado o de espalhamento de acordo com a norma brasileira ABNT NBR 13276:2005, também sem golpes.

b) Penetração de cone

O ensaio de penetração de cone teve como referência a Norma ASTM C780:2014. A amostra é colocada no recipiente cilíndrico, procurando distribuí-la em três camadas iguais ao longo da altura. Em cada camada, foram aplicados 20 golpes com espátula. Durante a execução do ensaio, a amostra foi colocada rente à parte inferior do cone de tal forma que o mesmo ficasse no ponto correspondente ao eixo do recipiente cilíndrico, tocando na superfície da amostra. Na sequência, o dispositivo cônico é liberado em queda livre, permitindo que o mesmo penetrasse na amostra colocada abaixo. Passados 10 segundos registra-se o valor da profundidade de penetração do cone em mm (Figura 7.14 - b).

c) Densidade no estado fresco

A densidade dos microconcretos foi determinada conforme procedimento estabelecido pela Norma ABNT NBR 13278:2005. O ensaio consiste em determinar a massa necessária de microconcreto para preencher um recipiente de volume conhecido. A densidade é determinada pela razão dessa massa e o volume desse recipiente.

d) Teor de ar aprisionado

O ensaio consiste na determinação do teor de ar em concreto fresco a partir da mudança do volume do concreto devido a uma mudança na pressão (método pressométrico), de acordo com as prescrições da norma ANBT NBR NM 47:2002. O teor de ar é definido como o volume de ar aprisionado ou incorporado ao microconcreto, expresso em porcentagem do volume total de material fresco adensado (Figura 7.14 - c).

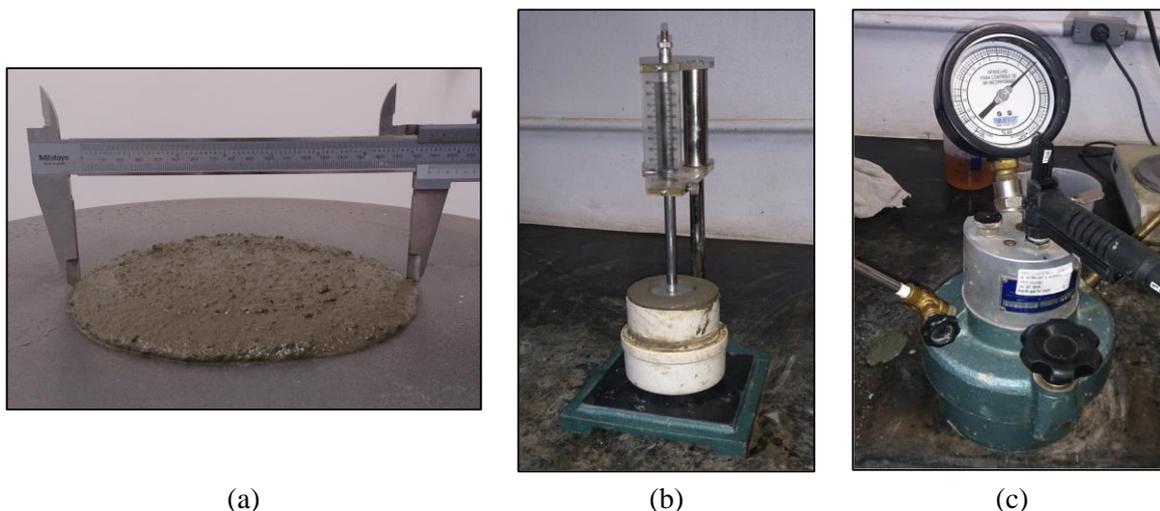


Figura 7.14 - Ensaio realizado no microconcreto fresco: a) espalhamento pelo tronco de cone, b) penetração de cone e (c) teor de ar aprisionado.

7.3.5.2 - Determinação da Retração Autógena

A metodologia utilizada nesta pesquisa para determinar a retração autógena de todos os traços de microconcreto, foi a adotada por Silva (2007) e baseada nas prescrições normativas do *Technical Committee on Autogenous Shrinkage of Concrete – JCI*. O procedimento, para cada mistura, inclui a moldagem de três corpos de prova prismáticos com dimensões: 7,5 cm x 7,5 cm x 28,5 cm provenientes de uma mesma betonada. O início das determinações foi a partir do tempo zero, até 28 dias.

As fôrmas metálicas usadas no ensaio foram preparadas antecipadamente. Inicialmente, foram forradas com folhas de poliestireno (espessura 3mm) com o objetivo de diminuir o atrito entre o material e as paredes da fôrma e permitir a livre movimentação (Figura 7.13 – b). Na continuação, foram instalados dois pinos metálicos rosqueados nas extremidades, que coincidem com o eixo longitudinal do corpo de prova. Finalmente, foi medida a distância entre os pinos, esta medida é chamada de G, as deformações são determinadas nesse comprimento.

Após o processo anteriormente descrito foram moldados os corpos de prova. As três fôrmas são preenchidas em duas camadas e adensadas em mesa vibratória. Em seguida, é coberta a superfície exposta com uma folha de poliestireno e são envolvidas as fôrmas com várias camadas de filme plástico e fita adesiva, com o intuito de minimizar a perda de água do microconcreto por evaporação. Finalmente, o conjunto molde e microconcreto são pesados e levados a uma câmara com umidade ($50 \pm 2\%$) e temperatura ($21 \pm 2^\circ\text{C}$) controladas. A pesagem do molde preenchido é para avaliar a perda de massa de água verificada após o término do ensaio (28 dias).

Os corpos de prova são colocados numa bancada sobre uma base metálica. Decorrido o tempo zero (Capítulo 6) inicia-se a determinação da variação do comprimento longitudinal. Para isso em cada uma das extremidades do molde, é acoplado um extensômetro ao pino metálico. Câmeras digitais ligadas a dois computadores, são posicionadas na frente dos extensômetros para o registro automático das leituras e o cálculo dos valores da deformação relativa de comprimento. Após os 28 dias, o ensaio foi finalizado e o conjunto molde e corpo de prova foi pesado para a verificação da perda de massa de água. Um esquema geral do ensaio é apresentado na Figura 7.15.

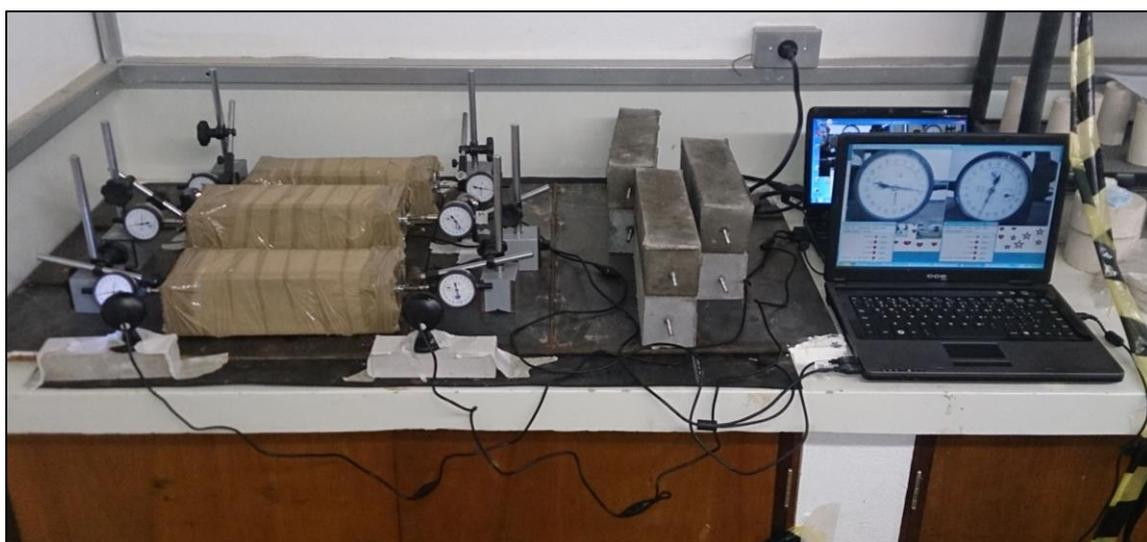


Figura 7.15 - Esquema da metodologia utilizada neste trabalho para a determinação da retração autógena.

7.3.5.3 - Propriedades Mecânicas e Elásticas

Os ensaios para a determinação das propriedades no estado endurecido dos microconcretos foram realizados no Laboratório de Materiais da Universidade de Brasília (LEM/UnB) e no Laboratório de Furnas Centrais Elétricas S.A. Na Tabela 7.6 é apresentado o planejamento dos ensaios.

Tabela 7.6 - Planejamento dos ensaios das propriedades mecânicas e elásticas.

Propriedade	Idade de Ensaio (dias)	Tipo de Cura	Dimensão corpos de prova (cm)	Nº de corpos de prova por idade
Resistência à Compressão dos cilindros	7 e 28	Úmida	5 x 10	6
Resistência à tração na flexão	7 e 28	Úmida	4 x 4 x 16	6
	7 e 28	Ao ar	4 x 4 x 16	6
Resistência à Compressão dos cubos	7 e 28	Úmida	4 x 4	12
	7 e 28	Ao ar	4 x 4	12
Resistência à tração por compressão diametral	7 e 28	Úmida	10 x 20	3
Módulo de elasticidade	28	Úmida	10 x 20	3

a) Resistência à Compressão

O ensaio de resistência à compressão dos microconcretos foi realizado com dois tipos de corpos de prova: cilíndricos e prismáticos. As normas ABNT NBR 5738:2003 e ABNT NBR 5739:2007 foram usadas para os corpos de prova cilíndricos de 5 cm x 10 cm. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais da Universidade de Brasília (LEM/UnB). O tipo de cura foi úmida, e antes da execução do ensaio foi feita a retificação da base e o topo dos corpos de prova (Figura 7.16 - a). O equipamento utilizado foi uma prensa de marca Dinateste com 100 toneladas de capacidade; a determinação da força foi efetuada com auxílio de uma célula de carga com indicação digital. Na Figura 7.16 é ilustrado um resumo do processo de execução do ensaios.

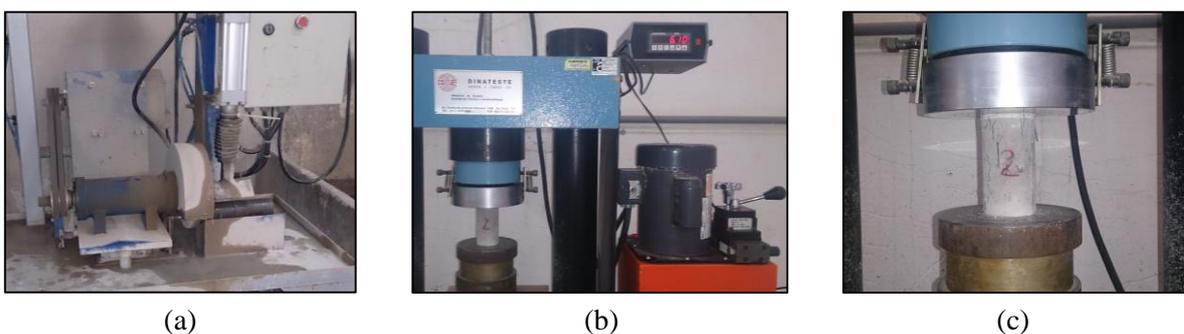


Figura 7.16 - Ensaio de resistência à compressão dos cilindros 5 x 10 cm: (a) retificação do corpo de prova, (b) execução do ensaio e (c) ruptura do corpo de prova.

No Laboratório de Furnas Centrais Elétricas S.A. foram executados os ensaios em corpos de prova cilíndricos de 10 cm x 20 cm, de acordo com as normas brasileiras. Os topos e as bases dos corpos de prova igualmente foram retificados. O equipamento utilizado foi uma máquina de ensaio eletromecânica, microprocessada com capacidade máxima de 100 toneladas; a determinação da força foi efetuada com auxílio de uma célula de carga com indicação digital.

Também foram efetuados ensaios de resistência à compressão em cubos seguindo a norma ABNT NBR 13279:2005, nas instalações do Laboratório de Materiais da UnB (LEM/UnB). Para isto foram utilizadas as metades dos corpos de prova do ensaio de resistência à tração na flexão (4 cm x 4 cm x 16 cm). Neste ensaio foram considerados dois tipos de cura: a úmida e ao ar. A Figura 7.17 apresenta o processo de execução dos ensaios.

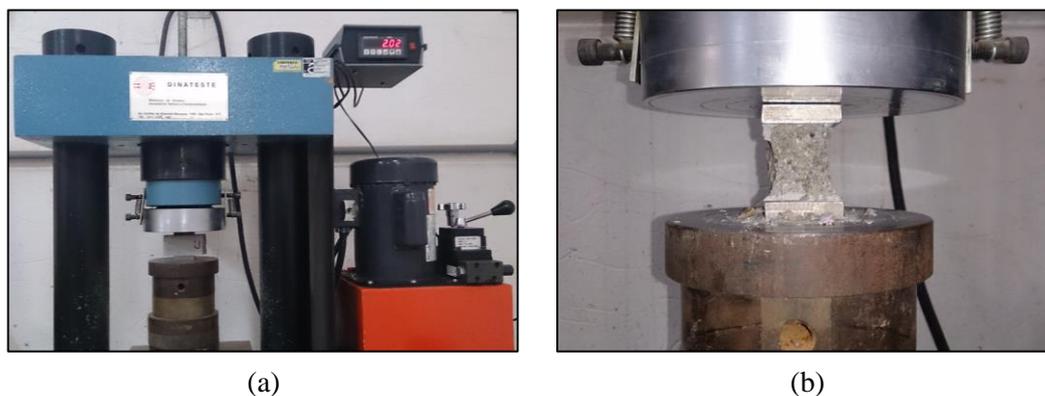


Figura 7.17 - Ensaio de resistência à compressão dos cubos: a) execução do ensaio e b) ruptura do corpo de prova

b) Resistência à tração na flexão

A determinação da resistência à tração na flexão em corpos de prova prismáticos foi realizada de acordo com a norma ABNT NBR 13279:2005. Os corpos de prova prismáticos de dimensões 4 cm x 4 cm x 16 cm foram moldados em duas camadas, utilizando uma mesa de adensamento, e posteriormente foram submetidos a dois tipos diferentes de cura: úmida e ao ar. Finalmente, após cumprir a idade foi executado o ensaio de flexão, em três apoios, numa prensa de operação manual com 10 toneladas de capacidade, como é mostrado na Figura 7.18.

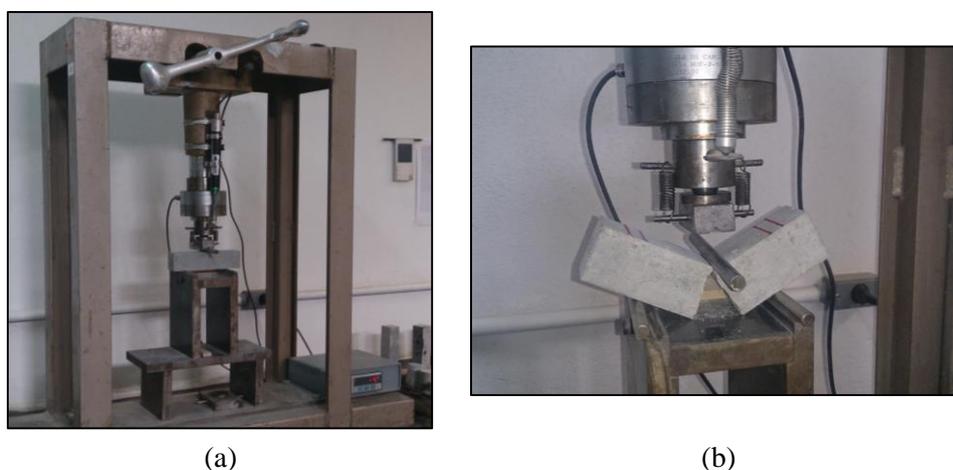


Figura 7.18 - Ensaio de resistência à tração na flexão: a) execução do ensaio e b) ruptura do corpo de prova.

c) Resistência à tração por compressão diametral

Para a determinação da resistência à tração por compressão diametral foi utilizada a norma ABNT NBR 7222:2011. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Furnas Centrais Elétricas S.A. e consiste na aplicação de uma carga na direção diametral até a ruptura do corpo de prova. O equipamento utilizado foi uma prensa eletromecânica, microprocessada com capacidade máxima de 30 toneladas, com determinação da força pela de célula de carga com indicação digital.

d) Módulo de Elasticidade

De acordo com as prescrições normativas da ABNT NBR 8522:2008 foram executados os ensaios para determinar o módulo de elasticidade dos microconcretos, nas instalações do Laboratório de Furnas Centrais Elétricas S.A.. Primeiro foi determinada a resistência à compressão do concreto em dois corpos de prova para a elaboração de um plano de carregamento definindo a tensão limite superior, equivalente a 30% da tensão de ruptura e limite inferior de 0,5 MPa. Três corpos de prova do mesmo tipo são submetidos a quatro ciclos de carregamento e descarregamento, obedecendo a velocidade de $0,45 \pm 0,15$ MPa/s. Nesses intervalos são determinadas as deformações usando-se de extensômetros posicionados em cada lado do corpo de prova. Após a leitura das deformações, é liberada a instrumentação, se necessário, e carrega-se o corpo de prova na mesma taxa de velocidade utilizada durante as etapas até que se produza a ruptura. Com as deformações registradas é calculado o módulo de elasticidade secante em GPa. Os corpos de prova para o ensaio de módulo de elasticidade tiveram seu topos retificados, assim como aqueles destinados ao ensaio de resistência à compressão.

7.3.5.4 - Propriedades relacionadas à Durabilidade

Além do estudo das propriedades no estado fresco, das propriedades mecânicas e elásticas dos microconcretos, foram avaliadas propriedades relacionadas à durabilidade como: absorção por capilaridade e por imersão. Esses ensaios foram executados no Laboratório de Furnas Centrais Elétricas S.A. e foram utilizados corpos de prova cilíndricos de dimensões 5 cm x 10 cm.

a) Absorção por Capilaridade

O ensaio de absorção por capilaridade foi executado segundo a norma ABNT NBR 9779:2012, que prescreve a absorção de água pela ascensão capilar. Foram moldados três corpos de prova cilíndricos e armazenados numa sala climatizada até os 28 dias. Após a secagem em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$, por 72 horas, foram colocados em contato com uma lâmina de água de 5mm, por 72 horas.

São registradas as massas nas idades de 3, 6, 24, 48 e 72 horas. O resultado é expresso em massa de água absorvida por área de contato do corpo de prova.

b) Absorção por Imersão

Este ensaio dá uma ideia sobre o volume dos poros do material. A norma ABNT NBR 9778:2005 foi utilizada para a determinação da absorção por imersão dos microconcretos. Após 28 dias, dos corpos de prova estar armazenados numa sala climatizada, eles são secados em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por 72 horas. Em seguida são imersos em água e submetidos à fervura por 5 horas. O resultado final é expresso em porcentagem de água absorvida.

7.4 - APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS

A apresentação e análise dos resultados foi dividida em propriedades no estado fresco, retração autógena, propriedades mecânicas e elásticas, e propriedades ligadas à durabilidade.

7.4.1 - Propriedades no Estado Fresco

Na Tabela 7.7 é apresentado o resumo com os resultados dos diferentes ensaios de caracterização das propriedades no estado fresco das 10 misturas estudadas.

Tabela 7.7 - Resumo de resultados das propriedades dos microconcretos no estado fresco.

Traço	PROPRIEDADES NO ESTADO FRESCO				
	Espalham. DIN (mm)	Espalham. NBR (mm)	Penetração Cone (mm)	Ar Aprisionado (%)	Densidade Estado Fresco (g/ml)
0,25-PSA 0,3	185	210	81	2,6	2,289
Ref-0,30	193	233	83	1,7	2,328
0,30-PSA 0,1	195	227	84	2,3	2,268
0,30-PSA 0,2	185	225	83	2,4	2,251
0,30-PSA 0,3	190	220	80	2,9	2,243
Ref-0,35	183	220	83	1,6	2,315
0,35-PSA 0,2	183	220	81	2,7	2,219
0,35-PSA 0,3	180	205	80	2,8	2,198
Ref-0,40	200	222	84	1,6	2,267
0,40-PSA 0,2	197	215	83	2,9	2,202

Sendo que foi definido, como premissa do projeto, o intervalo de espalhamento de 190 ± 10 mm determinado pelo tronco de cone DIN sem golpes, houve a necessidade de incrementar o teor de aditivo superplastificante nas misturas contendo PSA. Esperava-se que colocando a água de cura

interna e mantendo o mesmo teor de aditivo da mistura de referência, iria-se alcançar o espalhamento fixado. Esse fato motivou o estudo das propriedades reológicas ao longo do tempo em pastas. Portanto, aqui no capítulo 7 não é possível realizar uma análise sobre a influência do PSA nesse parâmetro pois existe uma interferência do teor de aditivo SP. Os valores de espalhamento ficaram dentro do intervalo exigido (190 ± 10 mm), em todas as misturas. Os resultados do espalhamento determinados pela norma Brasileira também podem-se ajustar dentro de um intervalo: 220 ± 15 mm.

Segundo Ferraris (1999), o resultado fornecido por métodos de ensaio de penetração, apresenta uma forte correlação com o parâmetro reológico da tensão de escoamento do material testado. Angelim (2000) realizou uma classificação da consistência de argamassas para revestimento em função do valor da penetração de cone. Se o resultado for maior que 69 mm o material pode ser classificado como muito fluido, caso dos microconcretos desta pesquisa.

Os resultados do ensaio de ar aprisionado das dez misturas estudadas, são mostrados na Figura 7.19.

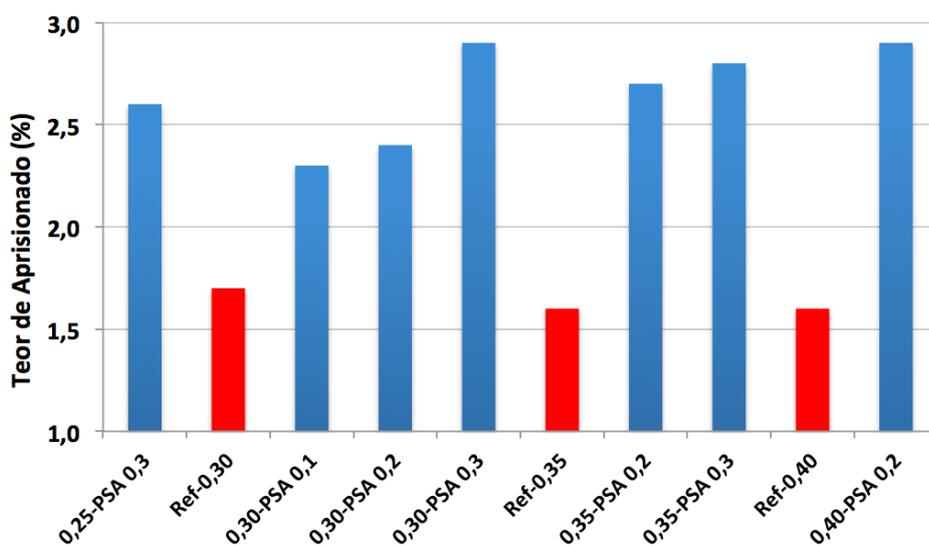


Figura 7.19 – Valores do teor de ar aprisionado dos microconcretos estudados (cor vermelha: misturas de referência e cor azul: contendo PSA).

Foi observado que o incremento da relação a/c nas misturas de referência não influenciou o teor de ar aprisionado. Com relação aos traços contendo PSA, uma vez que no estado fresco o polímero está inchado e cheio de água, o seu volume não aumentaria o teor de ar aprisionado. Porém, pela Figura 7.19 observa-se que, à medida que se aumenta o teor de PSA nos microconcretos, incrementa-se o resultado do ar aprisionado, sendo que o valor máximo do acréscimo foi de 81%, quando comparado com a mistura de referência. Tal comportamento pode afetar as propriedades mecânicas e elásticas, e será discutido nos próximos itens.

Dudziak e Mechtcherine (2010) também encontraram o acréscimo do ar aprisionado no estado fresco em concretos de alta resistência com adição de PSAs. Laustsen *et al.* (2015) investigaram a causa desse efeito em concretos utilizando o mesmo PSA desta pesquisa, mas de diferentes lotes de fabricação. Uma vez que esse polímero é produzido por suspensão inversa, os resíduos da suspensão auxiliar (agente tensoativo) podem se precipitar sobre a superfície das partículas do PSA. Os autores concluem que o ar aprisionado adicional parece ser causado por um contaminante nas partículas de PSA no processo de polimerização por suspensão. O agente tensoativo contaminante funciona como um aditivo incorporador de ar.

Na Figura 7.20 são apresentados os resultados do ensaio de densidade no estado fresco das 10 misturas avaliadas.

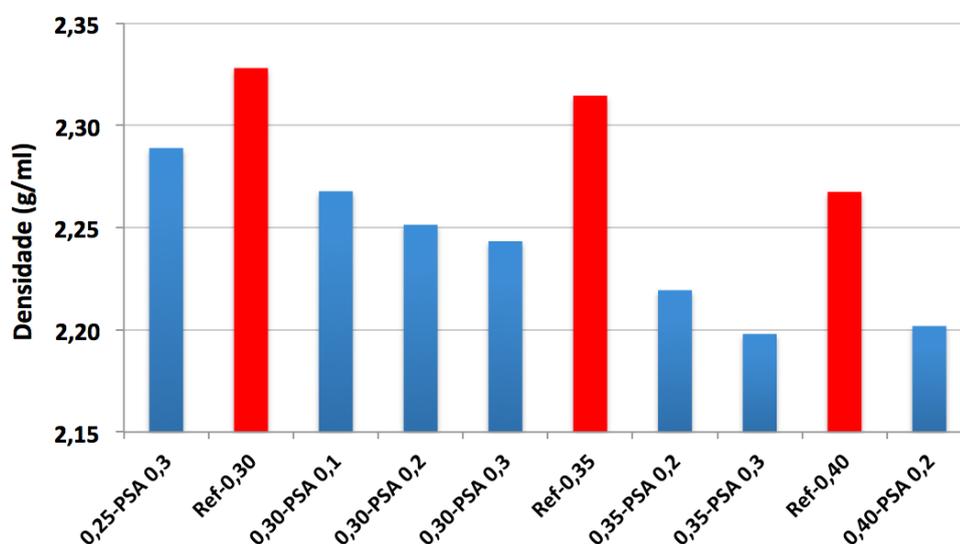


Figura 7.20 - Valores do teor de densidade no estado fresco dos microconcretos estudados.

Como era esperado, foi observado a diminuição da densidade no estado fresco dos microconcretos com o incremento do teor de PSA, quando comparados com as misturas de referência. Isto pode ser explicado pela adição da água de cura interna num mesmo volume de material e pelo aumento do teor de ar aprisionado pela presença do polímero. Esse efeito também foi observado por Mechtcherine *et al.* (2014) em microconcretos com relação *a/c* de 0,30, mas com a adição de dois tipos de PSA distintos aos desta pesquisa.

7.4.2 - Retração Autógena

Os resultados apresentados de deformação autógena são referentes à média dos valores obtidos de três corpos de prova ensaiados (Apêndice B). Os valores individuais, de cada mistura, se encontraram muito próximos entre si, revelando um bom controle das operações de ensaio. Com o objetivo de verificar se a retração avaliada foi um fenômeno eminentemente autógeno ou se houve

retração por secagem, foi determinada a perda de massa de água para cada corpo de prova. A retração de origem térmica foi desprezada em virtude das dimensões reduzidas dos corpos de prova, conforme observado por Silva (2007) e Lopes (2011).

A variação de massa de água dos corpos de prova, em relação à massa total, foi em média 0,80% até 28 dias, em todos os microconcretos. Portanto, pode-se dizer que neste período houve uma boa selagem dos corpos de prova, sem perda de água considerável. Na Tabela 7.8 são apresentados os resultados da deformação autógena, em diversas idades, para os microconcretos de referência e com diferentes teores de PSA. Também é mostrada a porcentagem de redução da retração autógena, dos traços com PSA em relação às misturas de referência. Foram considerados como deformação de expansão os valores positivos, e como retração autógena as medidas negativas.

Tabela 7.8 - Resultados médios de deformação autógena dos microconcretos e porcentagem de redução da retração autógena em relação aos traços de referência, em diversas idades.

	Idade (dias)	Deformação Autógena ($\mu\text{m}/\text{m}$)						Redução Retração Autógena (%)						
		Pico	1	2	3	7	14	28	1	2	3	7	14	28
Traço	0,25-PSA 0,3*	124	88	70	68	42	11	-11	100	100	100	100	100	98
	Ref-0,30	106	-221	-302	-356	-452	-478	-530	--	--	--	--	--	--
	0,30-PSA 0,1	172	-47	-154	-220	-332	-380	-428	79	49	38	27	20	19
	0,30-PSA 0,2	202	72	24	-2	-80	-179	-281	100	100	100	82	63	47
	0,30-PSA 0,3	179	132	109	102	88	31	-16	100	100	100	100	100	97
	Ref-0,35	104	-221	-289	-322	-407	-421	-423	--	--	--	--	--	--
	0,35-PSA 0,2	266	93	44	29	-37	-124	-210	100	100	100	91	70	50
	0,35-PSA 0,3	246	143	98	88	78	72	41	100	100	100	100	100	100
	Ref-0,40	153	-185	-231	-254	-304	-314	-298	--	--	--	--	--	--
	0,40-PSA 0,2	337	141	109	96	60	13	-34	100	100	100	100	100	89

* A redução da retração autógena do traço 0,25-PSA 0,3, foi calculada em relação com a mistura Ref-0,30

A interpretação e análise dos resultados de retração autógena foi dividida em 3 etapas: a) avaliação do teor de PSA para uma mesma relação $a/c_{\text{básica}}$, b) influência do teor 0,2% de PSA variando a relação $a/c_{\text{básica}}$ e c) comparação entre misturas de referência e teor de 0,3% de polímero com a mesma relação a/c_{total} . A análise estatística de variância não foi realizada devido a que se apresentaram grandes diferenças entre os resultados das misturas de referência e aquelas contendo PSA.

7.4.2.1 - Efeito do teor de PSA para uma mesma relação $a/c_{\text{básica}}$ de 0,30

Essa abordagem tem como objetivo avaliar o efeito da adição de diferentes teores de PSA A e água de cura interna na retração autógena de traços com a mesma relação $a/c_{\text{básica}}$ de 0,30. Na Figura 7.21 são apresentados os resultados médios da deformação autógena dos quatro

microconcretos estudados. A idade zero no gráfico corresponde ao início da determinação da retração autógena, referente à transição suspensão-sólido (tempo zero).

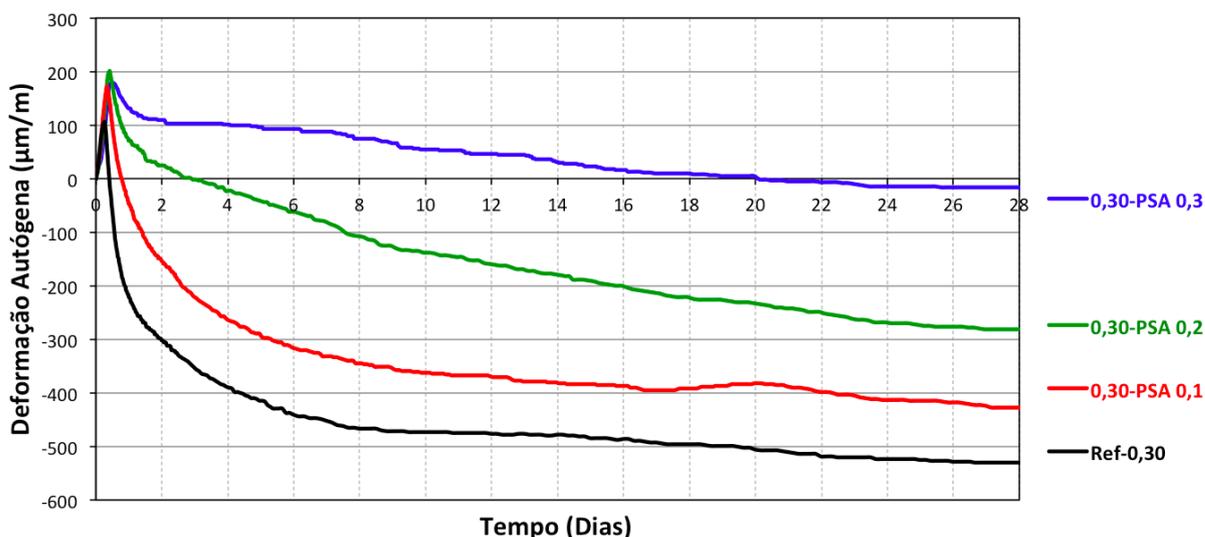


Figura 7.21 - Resultados médios da evolução da retração autógena dos microconcretos com a mesma relação $a/C_{básica}$ de 0,3 e diferentes teores de PSA, determinados desde o tempo zero (t_0) até a idade de 28 dias.

O desempenho do microconcreto contendo 0,1% de PSA foi aceitável, pois no primeiro dia a redução da retração autógena foi de 79%. Com o passar do tempo esse valor foi diminuindo e na idade de 7 dias a redução alcançada foi de 27%. A expansão foi neutralizada rapidamente com 0,8 dias de idade. Além disso, percebeu-se um comportamento muito próximo entre as curvas: Ref-0,30 e 0,30-PSA 0,1, o que indica a pouca quantidade de água de cura interna disponível para mitigar a autodessecação.

No teor de 0,2% de PSA, a expansão finalizou com aproximadamente 3 dias de idade. Além disso, a redução da retração autógena até os sete primeiros dias foi de 82%, o que é considerável pois nessa idade o concreto desenvolve grande parcela de sua resistência mecânica, como será analisado com mais detalhe nos seguintes itens. Assim, parece que o teor de 0,2% de PSA A é uma alternativa economicamente viável para a mitigação da retração autógena.

A mistura contendo 0,3% de PSA proporcionou a melhor eficiência na mitigação da retração autógena em todas as idades, pois praticamente eliminou a retração ao longo dos 28 dias de ensaio. O efeito de expansão inicial foi neutralizado com 20 dias de idade, diferentemente das demais misturas que ocorreu numa idade inferior a 3 dias. Por se tratar de microconcreto de alta resistência, o material provavelmente terá condições de suportar os esforços máximos de compressão induzidos pela expansão observada de 179 $\mu\text{m/m}$. A magnitude final da retração foi de -16 $\mu\text{m/m}$ aos 28 dias, este comportamento é muito próximo do valor de 6 $\mu\text{m/m}$ encontrado

por Traldi *et al.* (2014), para a mesma mistura (PSA_0,3%) e o mesmo tipo de PSA, variando o fabricante do aditivo superplastificante e utilizando materiais constituintes de lotes diferentes.

O desempenho do traço 0,30-PSA 0,3 também pode ser comparado com a mistura PSA_0,6 avaliada por Ordoñez *et al.* (2013), pois possuem a mesma relação $a/c_{básica}$. Nessa pesquisa foi utilizado o PSA B num teor de 0,6%, e a mesma quantidade de água de cura interna de $(a/c)_i \approx 0,05$. O traço PSA_0,6 atingiu uma magnitude de retração aos 28 dias de $-207 \mu\text{m/m}$, além disso, a expansão inicial foi neutralizada com 5 dias de idade. Os resultados mostram um desempenho inferior do PSA B, quando comparado com o PSA A. Portanto, conclui-se que a ação de cada polímero como agente mitigador da retração, muda em função das suas propriedades, dependendo principalmente da sua composição química (densidade aniônica e grau de reticulação) e portanto, da cinética de liberação da água de cura ao longo do tempo.

Na mistura de referência Ref-0,30 a expansão inicial terminou após 0,4 dias. Além disso, a magnitude da retração autógena aos 28 dias, foi de $-530 \mu\text{m/m}$. Esse valor é muito próximo do encontrado por Ordoñez *et al.* (2013) de $-536 \mu\text{m/m}$, para o mesmo traço de referência (a/c de 0,30), porém, com a utilização de um aditivo superplastificante de outro fabricante e com materiais constituintes de lotes diferentes. Tal fato mostra uma boa repetitividade da metodologia e denota procedimentos padronizados nas operações de ensaio.

Por outro lado, podem ser analisados os valores atingidos de expansão em função do teor de PSA. Como observado na Tabela 7.8, parece que o aumento do teor de polímero incrementou a expansão inicial das misturas, atingindo um valor de até 91% em relação a mistura de referência. Esse parâmetro é benéfico para a mitigação da retração autógena, pois faz com que a magnitude dessa deformação seja menor e o ponto de início da retração é atingido em um maior tempo. O fenômeno da expansão causado pelo PSA ainda não foi explicado pela comunidade científica.

Também foi observado que a eficiência da mitigação da retração autógena da adição do PSA A, diminui em função do tempo. Esse desempenho parece estar relacionado com dois fatores: a cinética de dessorção ao longo do processo de hidratação do material cimentício e a quantidade de água de cura interna incorporada pelo polímero.

Chama a atenção como a presença do PSA A interfere no desempenho da retração autógena das misturas, ao comparar, por exemplo, os resultados do traço 0,30-PSA 0,3 com os dois de referência: o Ref-0,30 e o Ref-0,35. Analisando-se inicialmente apenas os traços sem PSA, observa-se que o acréscimo de água livre ($a/c = 0,05$) causou uma ligeira diminuição da deformação autógena. Porém, quando é adicionada a mesma quantidade de água de cura interna

($a/c_i \approx 0,05$) na presença do polímero (mistura 0,30-PSA 0,3), nota-se na Figura 7.22 um grande diferencial na mitigação da retração autógena.

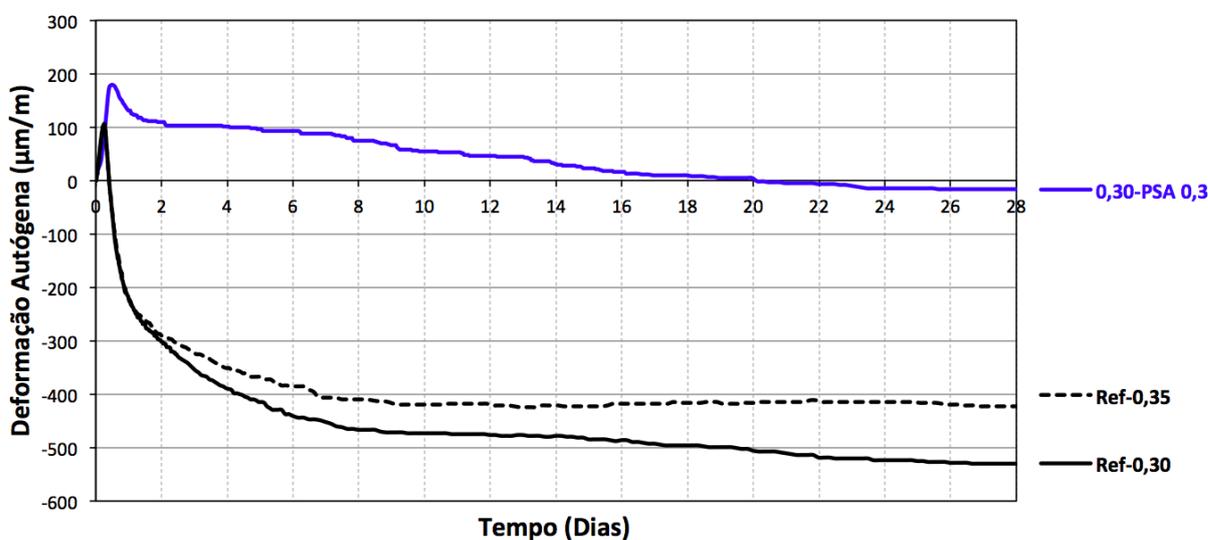


Figura 7.22 – Comparativo da evolução da retração autógena dos microconcretos: Ref-0,30, Ref-0,35 e 0,30-PSA 0,3.

Essa diferença de desempenho entre as misturas Ref-0,35 e 0,30-PSA 0,3, ocorre porque na matriz cimentícia da pasta de referência toda a água livre reage com o cimento antes do tempo zero, posteriormente ocorre a autodessecação e em consequência a retração autógena. O ótimo desempenho da mistura com água de cura interna é causado pela cinética de dessorção do PSA A (tipo retentivo), sendo que somente após o tempo zero e com a diminuição da UR no interior da matriz cimentícia (início da autodessecação) a água armazenada no interior do polímero é liberada para os poros capilares. Cabe lembrar que segundo as isotermas de dessorção (Figura 3.25) com 95% de UR o PSA A libera 95% da massa de água.

Diversos pesquisadores avaliaram a autodessecação por meio do estudo da evolução da umidade relativa interna em pastas de cimento de alta resistência (CHEN *et al.*, 2013; WYRZYKOWSKI e LURA, 2016). Os autores encontraram que, com o aumento da relação a/c , a magnitude da queda da UR era menor, assim como maior o grau de hidratação. Porém, quando é adicionada a água de cura interna por meio do PSA há um incremento nos valores da UR nas pastas, o que está ligado com a cinética de dessorção dos PSAs e portanto leva a uma redução da autodessecação.

Para um melhor entendimento do efeito da adição de PSA nas primeiras idades, são apresentados na Figura 7.23 os resultados médios da evolução da retração autógena dos quatro microconcretos nos primeiros 3 dias. Essa análise é fundamental, porque nas idades iniciais, o concreto é mais vulnerável à fissuração, devido à sua menor capacidade de absorver tensões de tração.

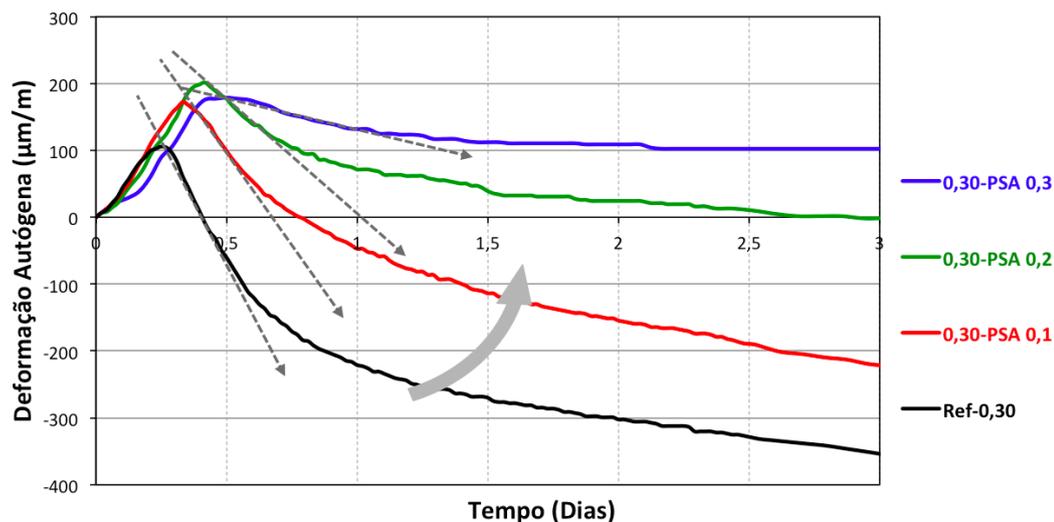


Figura 7.23 - Resultados médios da evolução da retração autóloga dos microconcretos com relação $a/c = 0,30$, determinados desde o tempo zero (t_0) até a idade de 3 dias.

Observou-se que nas misturas contendo PSA, a magnitude do pico de expansão foi maior e demorou mais em acontecer (aproximadamente 9h). Porém, o que ficou mais evidenciado foi a mudança expressiva na cinética das curvas. Como ilustrado na Figura 7.23, à medida que se incrementou o teor de polímero diminuiu a taxa de retração (inclinação da reta), o que leva à um aumento no tempo para atingir o fim da expansão, fato que é benéfico. Esse comportamento pode estar associado com o maior volume de água de cura interna que é liberada pelo polímero para a matriz cimentícia, que contribui com enchimento dos poros capilares mitigando a autodessecação.

7.4.2.2 - Influência do teor fixo de PSA (0,2%) variando a relação a/c

Com o intuito de avaliar a influência do teor de 0,2% de PSA A na retração autóloga, assim como o efeito da relação a/c , foram analisados seis traços: Ref-0,30; 0,30-PSA 0,2; Ref-0,35; 0,35-PSA 0,2; Ref-0,40 e 0,40-PSA 0,2. Na Figura 7.24 são mostrados os resultados médios da evolução da deformação autóloga dos microconcretos estudados.

Como esperado, a diminuição da relação a/c incrementa os valores da retração autóloga. Isto devido a intensidade na diminuição da umidade relativa interna do material cimentício (TAZAWA, 1999). Por outro lado, a expansão inicial parece ser também afetada. Com o aumento da relação a/c de 0,30, 0,35 e 0,40 os valores máximos de expansão foram: 80 $\mu\text{m/m}$, 104 $\mu\text{m/m}$ e 153 $\mu\text{m/m}$, respectivamente (Tabela 7.8). Segundo Silva (2007), essa expansão pode ser atribuída à: (i) formação e crescimento de grandes cristais de hidróxido de cálcio e talvez agulhas de etringita – Aft, (ii) formação do C-S-H interno e (iii) redistribuição da água de exsudação. Assim, parece que os traços com maiores relações a/c têm mais espaço disponível para a formação dos cristais de hidróxido de cálcio e das agulhas de etringita.

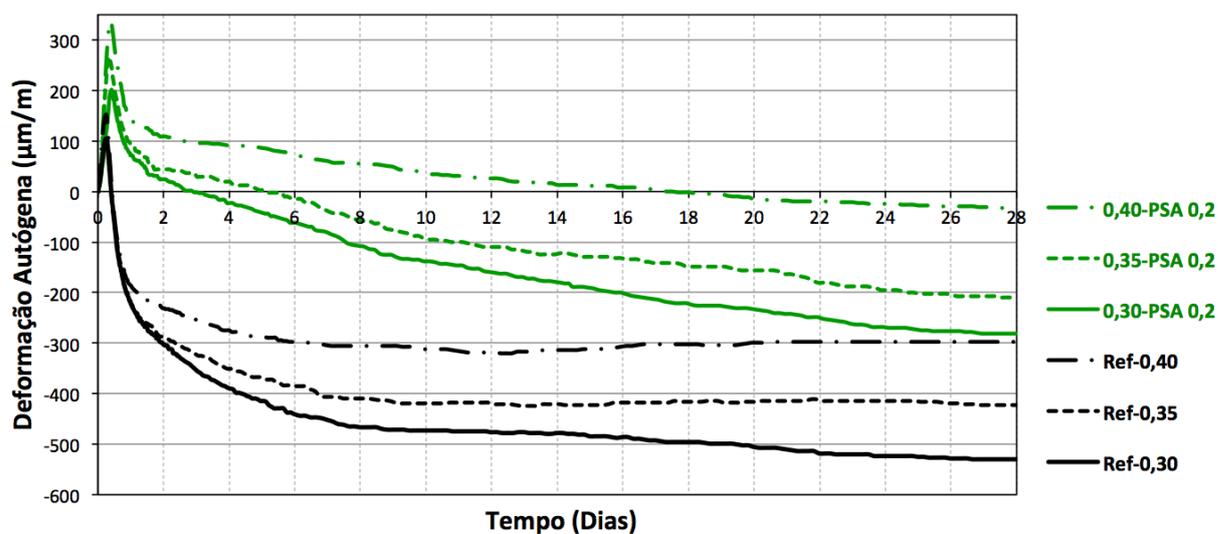


Figura 7.24 - Resultados médios da evolução da retração autóloga dos microconcretos de referência e contendo 0,2% de PSA, determinados desde o tempo zero (t_0) até a idade de 28 dias.

De novo notou-se que a adição de 0,2% de PSA incrementou os valores da expansão inicial em média um 122%, quando comparados com as medidas das misturas de referência. Porém, deve-se tomar cuidado com valores excessivos de expansão no concreto, pois quando restrito, podem gerar altas tensões de compressão e microfissuração nas idades iniciais. Esse fato pode estar associado com o incremento da formação do hidróxido de cálcio e etringita nos poros deixados pelo desinchamento das partículas de polímero, assim como, o possível desenvolvimento de sais ou outros produtos expansivos em relação com a composição do PSA (Figura 3.12). Entretanto, mais pesquisas para entender esse fenômeno deveriam ser realizadas.

O teor de 0,2% de PSA fez com que a expansão inicial fosse neutralizada com 3, 5 e 17 dias de idade, nas misturas 0,30-PSA 0,1, 0,35-PSA 0,2 e 0,40-PSA 0,2, respectivamente. Ademais, levou a reduções na retração autóloga nesses microconcretos, da ordem de 91% aos 7 dias (Tabela 7.8), para as diferentes relações a/c estudadas. Portanto, essa quantidade de polímero pode ser considerada como ótima, pois é uma alternativa mitigadora econômica e tecnologicamente viável. Lembrando que o incremento do teor de PSA pode causar um prejuízo nas propriedades mecânicas e elásticas do material, o que será analisado nos itens seguintes.

Percebeu-se que, com o aumento da relação a/c das misturas, foi incrementada a eficiência do PSA na mitigação da retração autóloga. Isso pode ser explicado por duas razões, primeiro pelos maiores valores de expansão atingidos, e segundo, porque o comportamento das curvas de retração em função do tempo dos microconcretos contendo PSA, vão ficando mais horizontais à medida que aumenta a relação a/c, pois a autodessecação torna-se menos crítica e incrementa-se o efeito positivo da água de cura interna em função da cinética de dessorção do polímero.

7.4.2.3 - Comparação entre misturas de referência e contendo polímero (teor de 0,3%) com a mesma relação a/c_{total} .

Dado que nos capítulos 4 e 5 deste trabalho foi demonstrado que a água de cura interna participa da hidratação, adotou-se o critério de comparação de traços com a mesma relação a/c_{total} . Como a água incorporada pelo teor de 0,3% de polímero é $a/c_i \approx 0,05$, os traços avaliados foram: Ref-0,30; 0,25-PSA 0,3; Ref-0,35; 0,30-PSA 0,3; Ref-0,40 e 0,35-PSA 0,3. Para uma melhor análise dos resultados a Tabela 7.9 mostra as porcentagens de redução da retração autógena de cada mistura contendo PSA, em relação ao traço de referência com a mesma relação a/c_{total} .

Tabela 7.9 - Resultados médios de deformação autógena dos microconcretos e porcentagem de redução da retração autógena em relação aos traços de referência, em diversas idades.

Idade (dias)	Deformação Autógena ($\mu\text{m}/\text{m}$)							Redução Retração Autógena (%)					
	Pico	1	2	3	7	14	28	1	2	3	7	14	28
0,25-PSA 0,3	124	88	70	68	42	11	-11	100	100	100	100	100	98
Ref-0,30	106	-221	-302	-356	-452	-478	-530	--	--	--	--	--	--
0,30-PSA 0,3	179	132	109	102	88	31	-16	100	100	100	100	100	96
Ref-0,35	104	-221	-289	-322	-407	-421	-423	--	--	--	--	--	--
0,35-PSA 0,3	246	143	98	88	78	72	41	100	100	100	100	100	100
Ref-0,40	153	-185	-231	-254	-304	-314	-298	--	--	--	--	--	--

Na Figura 7.25 são apresentadas as curva com os resultados médios da deformação autógena dos seis microconcretos estudados.

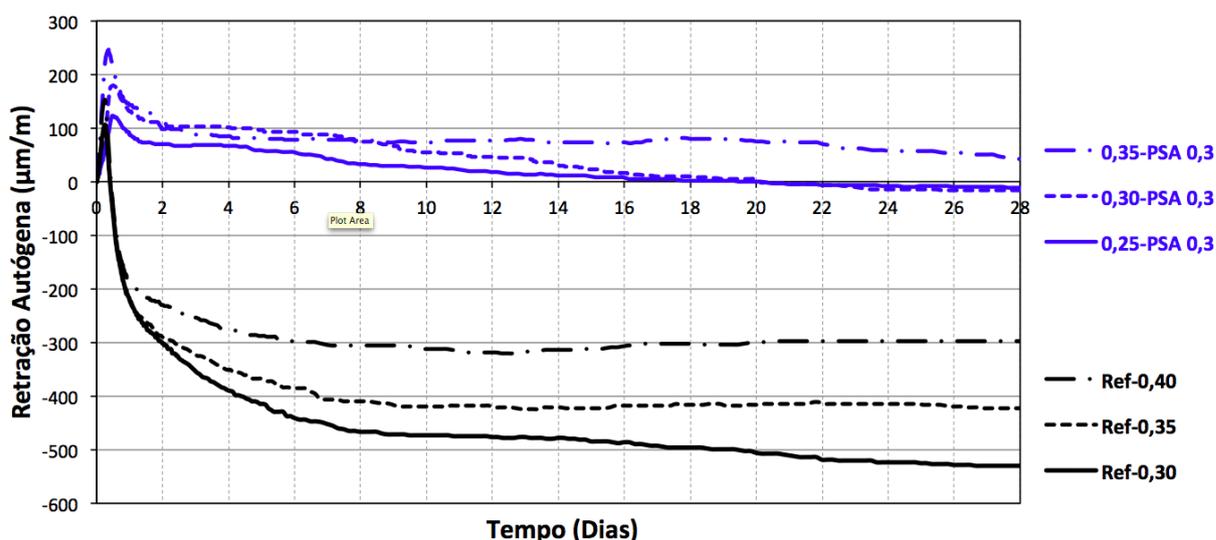


Figura 7.25 - Resultados médios da evolução da retração autógena dos microconcretos de referência e contendo 0,3% de PSA, determinados desde o tempo zero (t_0) até a idade de 28 dias.

Foi observado que a utilização do teor de 0,3% de PSA que incorporou água de cura interna de $a/c_i = 0,045$, teve um ótimo comportamento como estratégia de cura interna, pois praticamente

eliminou a retração autógena aos 28 dias (redução em média de 98%), independente da relação a/c das misturas. Esse fato demonstra que essa quantidade de água de cura foi suficiente para mitigar a autodessecação nos microconcretos de alta resistência. Além disso, foi notado que a medida que incrementou a relação a/c a adição do PSA aumentou os valores da expansão inicial em 17%, 72% e 61%, nos traços 0,25-PSA 0,3, 0,30-PSA 0,3 e 0,35-PSA 0,3, respectivamente. Como comentado no item anterior, esse fenômeno deverá ser estudado em pesquisas futuras.

Contudo, deve ser avaliado se a eliminação da retração autógena é necessária, devido a que pode trazer consequências econômicas para a produção do concreto, assim como efeitos nas propriedades mecânicas e elásticas. Dessa maneira, pode-se concluir que o uso do PSA A utilizado nessa pesquisa mostrou ser uma estratégia promissora de cura interna para mitigar e até eliminar a retração autógena em materiais cimentícios de alta resistência.

7.4.3 - Propriedades Mecânicas e Elásticas

No estado endurecido, as propriedades estudadas dos microconcretos foram: a resistência à compressão (em cubos e cilindros), a resistência à tração (na flexão em prismas e por compressão diametral em cilindros) e o módulo de elasticidade. Para uma melhor análise dos resultados e com o intuito de avaliar a influência da adição de PSA nas propriedades dos microconcretos, foi realizada a análise estatística de diferentes condições por meio das interações entre as variáveis estudadas. Na Tabela 7.10 são apresentados os Fatores Controláveis (variáveis independentes) para cada propriedade avaliada (variáveis dependentes).

Tabela 7.10 – Fatores controláveis das propriedades mecânicas e elásticas.

Propriedade	Teor de PSA	Relação a/c	Idade	Tipo de cura
Resistência à compressão em cubos	✓	✓	✓	✓
Resistência à compressão em cilindros	✓	✓	✓	
Resistência à tração em prismas	✓	✓	✓	✓
Resistência à tração por compressão diametral	✓	✓	✓	
Módulo de elasticidade	✓	✓	✓	

A comparação entre as diferentes situações foi realizada por análise de variância (ANOVA) utilizando-se o programa *Statistica 7.0®*, foi adotado um intervalo de confiança igual a 95% e, conseqüentemente, um nível de significância de 5%. Também foi executado o teste de comparações múltiplas de médias pelo método de Duncan, com o intuito de estabelecer o nível de

agrupamento dos dados. Para a identificação e posterior eliminação dos dados espúrios, foi realizado o teste de Dixon seguindo as prescrições na norma ASTM E178:2008.

A análise de variância baseia-se na relação da variabilidade das médias entre grupos e da variabilidade das observações dentro dos grupos, e na distribuição de Fischer (F). Admitiu-se como hipótese básica a igualdade entre os valores médios das diferentes situações. Os valores calculados de F são comparados com o valor de F tabelado, em função dos graus de liberdade do tratamento avaliado e do resíduo (erro).

As análises são apresentadas por meio de tabelas ANOVA, onde podem ser observadas quais fatores controláveis foram significativos nas propriedades relacionadas com os microconcretos e quais não apresentaram influência significativa. Também se obtém da ANOVA a intensidade da significância dos fatores de estudo e a análise das interações entre tais fatores.

Para dar continuidade com a análise e interpretação dos resultados, foram mantidas as três etapas apresentadas na retração autógena: a) avaliação do teor de PSA para uma mesma relação $a/c_{\text{básica}}$, b) influência do teor 0,2% de PSA variando a relação $a/c_{\text{básica}}$ e c) comparação entre misturas de referência e teor de 0,3% de polímero com a mesma relação a/c_{total} .

7.4.3.1 - Resistência à compressão em cubos de 4 cm x 4 cm

O comportamento da resistência à compressão em cubos dos microconcretos foi investigado pela análise, em média, de 12 corpos de prova (provenientes das metades dos prismas para ensaio de resistência à tração na flexão), distribuídos nas idades de 7 e 28 dias, e para duas condições de cura (úmida e ao ar). Na Tabela 7.11 são apresentados os resultados de resistência média à compressão dos microconcretos, também são mostradas as porcentagens de redução de cada mistura, em relação à cada referência, na condição de cura e de idade especificada. Os resultados individuais encontram-se no Apêndice B.

De modo geral pode-se observar que há um ganho de resistência de 7 para 28 dias em todas as misturas, como o cimento utilizado foi CP V ARI esse comportamento é causado pela reação pozolânica da sílica ativa presente nos traços. Além disso, notou-se que dada uma determinada condição de cura e idade, a adição de polímero leva a uma perda da resistência à compressão sem diferenciar a relação a/c dos microconcretos. Essa redução parece ser mais pronunciada para a cura úmida. Na Figura 7.26 é apresentada a evolução da resistência média à compressão das misturas, para diferentes teores de PSA e relações a/c , para os dois tipos de cura e nas duas idades de estudo.

Tabela 7.11 - Valores de resistência média à compressão em cubos e percentuais de redução em relação aos microconcretos de referência, para cada condição de cura e de idade.

		Resistência à compressão de cubos (MPa)				Redução da resistência à compressão (%)			
Idade		7 dias		28 dias		7 dias		28 dias	
Tipo de Cura		U	A	U	A	U	A	U	A
Traço	0,25-PSA 0,3*	92,1	88,7	108,0	101,0	4	8	3	3
	Ref-0,30	96,1	96,1	111,0	104,0	--	--	--	--
	0,30-PSA 0,1	87,8	89,2	107,7	97,0	9	7	3	7
	0,30-PSA 0,2	85,8	86,2	102,6	97,4	11	10	8	6
	0,30-PSA 0,3	77,6	79,8	94,4	93,5	19	17	15	10
	Ref-0,35	83,1	81,6	103,5	90,8	--	--	--	--
	0,35-PSA 0,2	74,9	77,9	89,2	83,5	10	4	14	8
	0,35-PSA 0,3	72,9	77,4	85,3	81,8	12	5	18	10
	Ref-0,40	73,5	70,2	90,4	79,6	--	--	--	--
	0,40-PSA 0,2	58,6	65,0	72,0	71,7	20	7	20	10

Onde os tipos de cura foram U: úmida e A: ar.

* A redução da resistência do traço 0,25-PSA 0,3, foi calculada em relação com a mistura Ref-0,30.

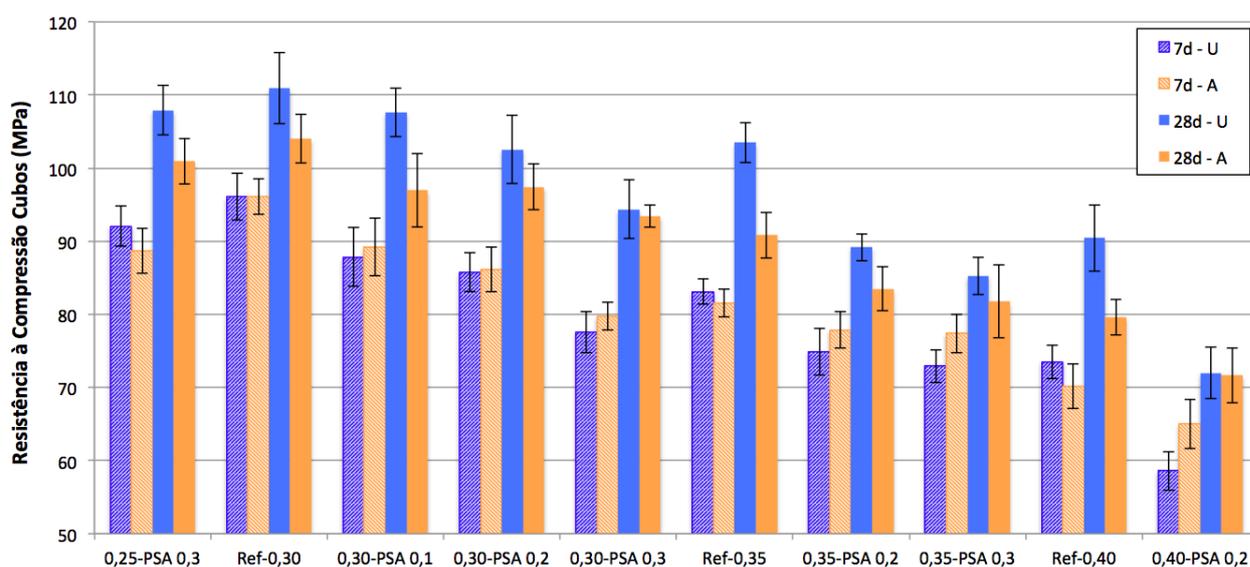


Figura 7.26 – Evolução da resistência média à compressão em cubos dos microconcretos estudados, para cada condição de cura e de idade.

As barras verticais da Figura 7.26 indicam o desvio padrão de cada determinação, mostrando a variabilidade dos resultados. Porém, para poder analisar os efeitos da adição de PSA nesta propriedade foi realizado a análise de variância para as condições descritas na continuação.

a) Efeito do teor de PSA para uma mesma relação a/c_{básica} de 0,30

A fim de esclarecer se a adição do polímero influencia na resistência à compressão, os valores individuais dos traços: Ref-0,30, 0,30-PSA 0,1, 0,30-PSA 0,2 e 0,30-PSA 0,3, foram submetidos à análise de variância (ANOVA), cujo resultados são resumidos na Tabela 7.12.

Tabela 7.12 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de resistência à compressão em cubos, para avaliar o efeito do teor de PSA para uma mesma relação a/c_{básica} de 0,30.

R²_{mod} = 0,881						
Efeito	SQ	GL	MQ	Teste F	Valor-p	Resultado
Efeitos Principais						
A: Cura	291	1	291	23,4	0,000003	Significativo
B: Teor PSA	5848	3	1949	156,5	0,000000	Significativo
C: Idade	8955	1	8955	718,8	0,000000	Significativo
Interações						
AB	183	3	61	4,9	0,002675	Significativo
AC	577	1	577	46,3	0,000000	Significativo
BC	92	3	31	2,5	0,063531	Não Significativo
ABC	134	3	45	3,6	0,014761	Significativo
Erro (resíduo)	2218	178	12			

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = grau de liberdade; MQ = média dos quadrados; F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos; Resultado = resultado da análise, com a indicação se o efeito é significativo ou não; R²_{mod} = coeficiente de determinação do modelo.

A análise estatística mostrou que o critério adotado é significativo, pois o valor resultante de R²_{mod} foi 0,881, o que significa que 88% da variação total dos dados é explicada pelo critério adotado. Também indicou que os efeitos individuais dos fatores principais analisados (tipo de cura, teor de PSA e idade), são estatisticamente significativos a um nível de confiança de 95%. Isto evidencia a influência de cada uma dessas variáveis independentes, quando tomadas isoladamente.

Como esperado a variável mais influente foi a idade, porém, o teor de PSA afetou significativamente a resistência à compressão em cubos. A cura exerce uma influência menos intensa que as outras variáveis. Na Figura 7.27 é apresentado o efeito global da adição de polímero na resistência para o critério adotado. As barras verticais em cada ponto indicam os seus desvios padrões e, as linhas tracejadas verticais definem os grupos que diferem significativamente.

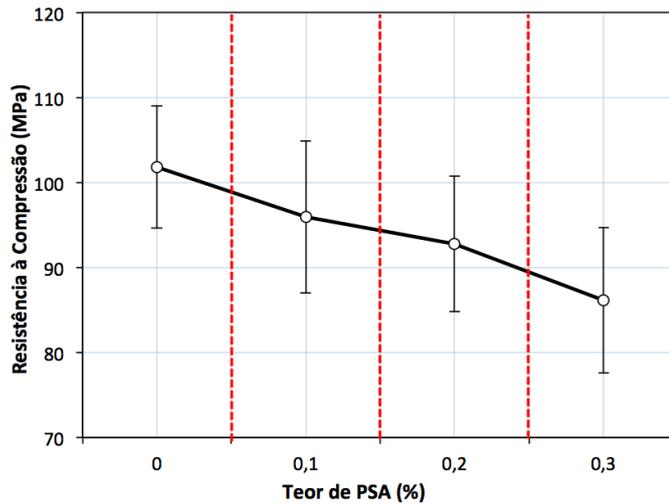


Figura 7.27 - Efeito do teor de PSA na resistência à compressão em cubos dos microconcretos com a mesma relação $a/c_{\text{básica}}$. Foram apresentados os valores médios globais em função do teor de polímero.

Pela Figura 7.27 nota-se a tendência de comportamento dessa propriedade quando adicionado o polímero aos microconcretos estudados: a resistência à compressão em cubos diminui com o aumento do teor de PSA. As porcentagens de redução da resistência foram: 6%, 9% e 15%, para os teores de PSA de 0,1%, 0,2% e 0,3%, respectivamente. Esse comportamento pode estar associado com a maior porosidade induzida devido ao desinchamento do polímero, com o acréscimo de ar aprisionado nas misturas e com o aumento da relação a/c_{total} ($a/c_{\text{básico}} + a/c_i$).

Quanto à interação entre os efeitos, na Tabela 7.12 pode-se observar que somente não foi significativa a combinação do teor de PSA e a idade. Isso indica uma tendência equivalente do comportamento da resistência à compressão dos microconcretos no tempo para esses dois fatores. O efeito da interação entre teor de PSA, o tipo de cura e a idade é apresentado na Figura 7.28.

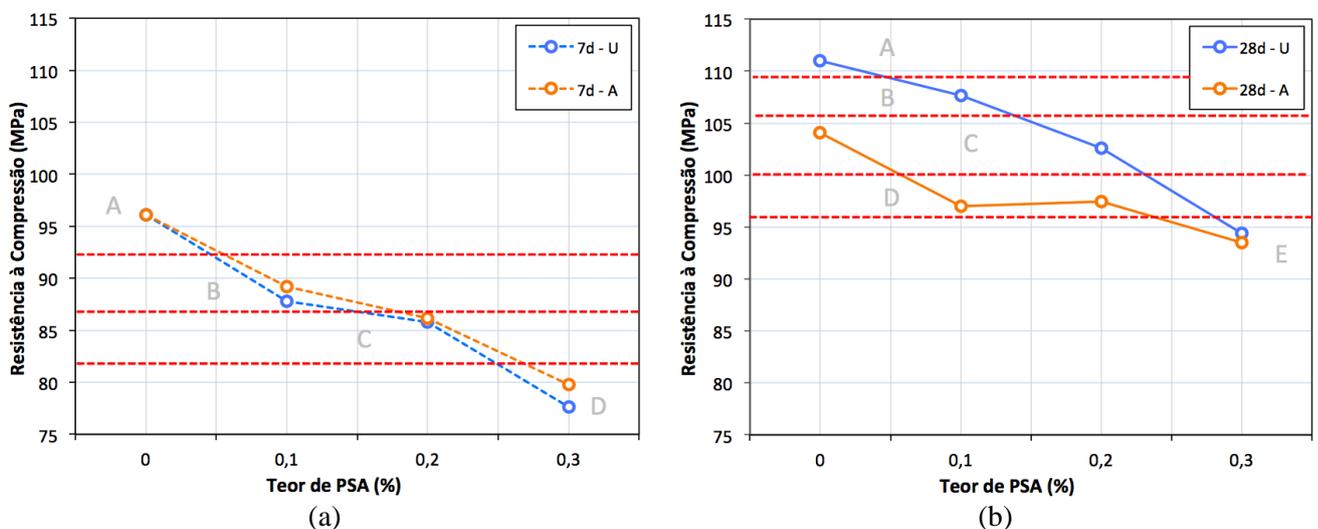


Figura 7.28 - Efeito da interação entre teor de PSA, a condição de cura e a idade para os microconcretos investigados: a) 7 dias e b) 28 dias.

Como o tipo de cura foi significativo, realizou-se o agrupamento dos dados por meio do teste de Duncan, considerando todos os níveis das variáveis e pela comparação múltipla de médias. Na Figura 7.28 – a observa-se que foram formados 4 grupos distintos (diferem significativamente entre si), os quais estão separados por linhas tracejadas vermelhas. Cada grupo corresponde a um teor de PSA, sem distinguir a condição de cura. Portanto, conclui-se que a adição de PSA e seu incremento, levam a uma diminuição da resistência à compressão de microconcretos com a mesma relação $a/c_{básica}$ e para a idade de 7 dias, sem efeito do tipo de cura utilizado. Essa tendência pode estar associada à cinética de dessorção de água do PSA no tempo.

O teor de 0,3% de polímero levou ao maior valor de redução da resistência à compressão, em média 18% aos 7 dias, quando comparada com a mistura de referência. Traldi *et al.* (2014) avaliaram essa propriedade, utilizando a mesma metodologia desta pesquisa, assim como o mesmo teor e tipo de PSA e a mesma relação $a/c_{básica}$, porém, com água de cura interna de $a/c_i = 0,02$. Os autores encontraram uma redução de 17% aos 7 dias. Já Ordoñez *et al.* (2012), utilizando a mesma metodologia, mas com um teor (0,6%) e tipo de PSA diferente, encontrou que no traço contendo polímero, houve uma diminuição de 6%, aos 7 dias. A análise anterior parece indicar, que o desempenho dessa propriedade vai depender do tipo de PSA utilizado, do teor de polímero e da quantidade de água de cura interna.

Na Figura 7.28 – b foi avaliada a situação para a idade de 28 dias. Observa-se que o incremento de PSA diminuiu a resistência à compressão das misturas. Além disso, observa-se a formação de 5 grupos de dados estaticamente distintos. Porém, nota-se uma mudança de comportamento da resistência em função do tipo de cura nessa idade, para os teores de PSA iguais a 0%, 0,1%, e 0,2%, a cura ao ar apresentou maiores valores de redução na propriedade avaliada, mostrando um efeito negativo desse se comparado com a condição úmida. Somente o teor de 0,3% de PSA teve um comportamento diferenciado pois não houve influência da cura, o que pode indicar um efeito positivo para uma quantidade igual ou maior desse polímero, quando submetido a uma condição de cura desfavorável (UR baixa).

Outro comportamento observado foi que a magnitude da redução da resistência à compressão causada pela adição do polímero, parece diminuir com o tempo, pois, aos 28 dias, a diminuição média, considerando todos os traços, foi de 8%, ou seja, inferior ao 12%, ocorrido aos 7 dias. Nas misturas avaliadas por Traldi *et al.* (2014) o decréscimo foi de 23% e 21%, aos 7 e 28 dias, respectivamente. Já Ordoñez (2013) determinou uma redução de 5% para a propriedade avaliada nas duas idades de estudo. Isso mostra que cada tipo de polímero apresentar comportamento diferenciado no desempenho das propriedades mecânicas em função do tempo.

Na literatura poucos trabalhos foram encontrados avaliando a influência do efeito conjunto das condições de cura e da adição de PSAs nas propriedades mecânicas de materiais cimentícios. Esteves *et al.* (2010) analisaram o efeito de diferentes condições de cura na resistência à compressão de microconcretos com diferentes relações a/c (0,30 e 0,40), contendo PSA e água de cura interna fixa ($a/c_i = 0,05$). Os autores concluem que nas misturas de referência a resistência foi menor quando as condições de cura são mais desfavoráveis (menor UR), enquanto que os microconcretos contendo PSA mantem níveis semelhantes de resistência.

b) Influência do teor fixo de PSA (0,2%) variando a relação a/c

O objetivo foi avaliar o efeito do teor de 0,2% de PSA na resistência à compressão de cubos, assim como a influência da relação a/c e das condições de cura. Seis microconcretos, três de referência (Ref-0,30; Ref-0,35 e Ref-0,40) e três contendo polímero (0,30-PSA 0,2; 0,35-PSA 0,2 e 0,40-PSA 0,2), foram submetidos à análise de variância (ANOVA), cujos resultados são apresentados na Tabela 7.13.

Tabela 7.13 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de resistência à compressão em cubos, para avaliar a influência do teor fixo de PSA (0,2%) variando a relação a/c.

$R^2_{\text{mod}} = 0,950$						
Efeito	SQ	GL	MQ	Teste F	Valor-p	Resultado
Efeitos Principais						
A: Cura	665	1	665	67,0	0,000000	Significativo
B: Teor PSA	6570	1	6570	662,5	0,000000	Significativo
C: Relação a/c	29133	2	14567	1468,8	0,000000	Significativo
D: Idade	10666	1	10666	1075,5	0,000000	Significativo
Interações						
AB	571	1	571	57,6	0,000000	Significativo
AC	59	2	29	3,0	0,053482	Não Significativo
BC	147	2	74	7,4	0,000729	Significativo
AD	1067	1	1067	107,6	0,000000	Significativo
BD	58	1	58	5,8	0,016295	Significativo
CD	15	2	7	0,7	0,473955	Não Significativo
ABC	243	2	122	12,3	0,000008	Significativo
ABD	10	1	10	1,1	0,305211	Não Significativo
ACD	44	2	22	2,2	0,112461	Não Significativo
BCD	181	2	91	9,1	0,000145	Significativo
ABCD	2	2	1	0,1	0,897359	Não Significativo
Erro (resíduo)	2588	261	10			

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = grau de liberdade; MQ = média dos quadrados; F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos; Resultado = resultado da análise, com a indicação se o efeito é significativo ou não; R^2_{mod} = coeficiente de determinação do modelo.

A análise estatística mostrou que o critério adotado é significativo, e explica 95% da variação dos dados, uma vez que o $R^2_{\text{mod}} = 0,95$. A análise de variância também mostrou que os efeitos

individuais dos fatores principais analisados: tipo de cura, teor de PSA, relação a/c e idade, são estatisticamente significativos a um nível de confiança de 95%, o que confirma a influência de cada uma dessas variáveis independentes, quando tomadas isoladamente.

Como esperado, as variáveis mais influentes na resistência à compressão foram a relação a/c e a idade. Em seguida, apresentam-se em menor significância, o teor de polímero e o tipo de cura. Na Figura 7.29 é mostrado o efeito global do teor de 0,2% de PSA na resistência à compressão em cubos.

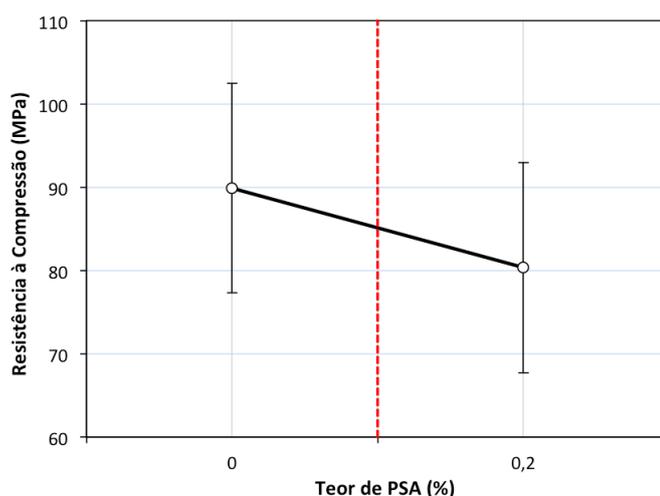


Figura 7.29 – Efeito do teor de 0,2% de PSA na resistência à compressão em cubos dos microconcretos com diferentes relações a/c. Foram apresentados os valores médios globais.

A linha tracejada vermelha delimita os dois grupos, definidos pelo agrupamento de médias (Teste de Duncan). Portanto pode-se concluir que a adição de 0,2% causou um decréscimo da resistência à compressão, levando à uma redução média de 11%, independente do tipo de cura e da relação a/c. Como a interação entre todas as variáveis (tipo de cura, teor de PSA, relação a/c e idade) foi não significativa, optou-se por mostrar na Figura 7.30 o efeito de todos os fatores em cada idade de estudo, para uma melhor interpretação dos resultados. Sendo que grupos distintos foram definidos pela comparação múltipla de médias (Teste de Duncan) e separados pelas linhas tracejadas verticais e horizontais.

Para a idade de 7 dias (Figura 7.30 – a) foram estabelecidos 8 grupos, sendo que em cada uma das relações a/c houve uma diferença significativa (diminuição) entre os valores médios de resistência das misturas de referência e aquelas contendo 0,2% de PSA. Além disso, parece que o tipo de cura não influencia nos microconcretos de referência. Nas misturas contendo polímero a cura ao ar incrementou os valores da propriedade estudada, se comparada com os resultados atingidos pela cura úmida. Esse comportamento pode estar associado com o efeito positivo da cura interna nas idades iniciais (7 dias).

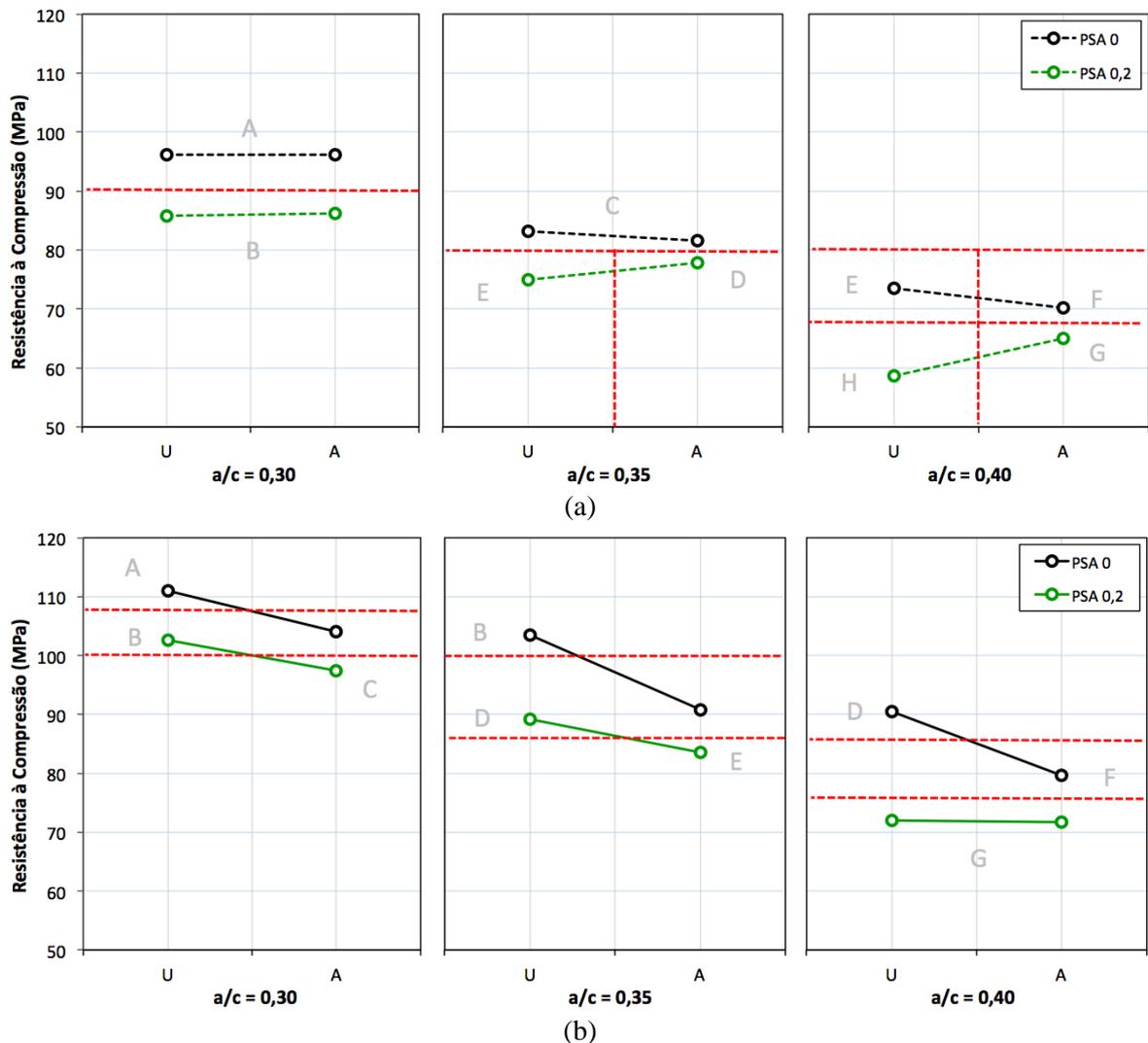


Figura 7.30 – Efeito na resistência à compressão de cubos da interação entre o teor de PSA (0% e 0,2%), a condição de cura, a relação a/c e a idade para os microconcretos investigados aos: a) 7 dias e b) 28 dias.

Na Figura 7.30 – b é avaliada a idade de 28 dias, nela foram criados 7 grupos. Percebe-se que o efeito da cura ao ar foi mais crítico, levando a maiores valores de redução da resistência nas misturas de referência quando incrementa a relação a/c. Nos microconcretos contendo PSA, houve uma tendência inversa, a diminuição do efeito negativo da cura ao ar com o aumento da relação a/c. Esse fato mostra a influência positiva do PSA no tempo, quando as condições de cura são desfavoráveis (UR baixa).

Outro comportamento observado foi que, com o incremento da relação a/c nas misturas, as porcentagens de diminuição da resistência à compressão causadas pelo polímero foram maiores. Assim, os valores médios da redução na idade de 28 dias foram de: 7%, 11% e 15% para as relações a/c_{básica} de 0,30, 0,35 e 0,40, respetivamente. Essa análise pode indicar que, como foi comprovado nos capítulos 4 e 5, a água de cura interna participa da hidratação e, portanto a

comparação entre as misturas deve ser realizada por meio da relação a/c_{total} , e não com a $a/c_{básica}$, para evitar penalizar o efeito do polímero nas propriedades mecânicas.

c) Comparação entre misturas de referência e contendo polímero (teor de 0,3%) com a mesma relação a/c_{total}

Uma vez que a água de cura interna participa da hidratação (Capítulos 4 e 5) é proposta uma comparação entre uma dada mistura de referência com uma contendo PSA, ambas com a mesma relação a/c_{total} (e não a mesma relação $a/c_{básica}$). O teor estabelecido para comparação foi o de 0,3%. Dessa forma, a mistura 0,30-PSA 0,3 deve ser comparada com a mistura Ref-0,35 e não com a mistura de referência Ref-0,30, uma vez que o polímero usado nessa pesquisa, no teor de 0,3, incorpora água de cura interna de $a/c_i \approx 0,05$, que somado à relação $a/c_{básica}$ de 0,3, perfaz relação a/c_{total} de 0,35. O intuito é fazer uma comparação mais justa do que é visto muitas vezes na literatura técnica, de modo a não penalizar o polímero. Considerando o exposto, os traços submetidos à análise de variância (ANOVA) foram: Ref-0,30; 0,25-PSA 0,3; Ref-0,35; 0,30-PSA 0,3; Ref-0,40 e 0,35-PSA 0,3. A Tabela 7.14 mostra o resumo dos resultados encontrados para este critério.

Tabela 7.14 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de resistência à compressão em cubos, para avaliar a influência do teor fixo de PSA (0,3%) variando a relação a/c_{total} .

$R^2_{mod} = 0,936$						
Efeito	SQ	GL	MQ	Teste F	Valor-p	Resultado
Efeitos Principais						
A: Cura	932	1	932	97,6	0,000000	Significativo
B: Teor PSA	381	1	381	39,9	0,000000	Significativo
C: Relação a/c_{total}	20445	2	10223	1070,8	0,000000	Significativo
D: Idade	11716	1	11716	1227,2	0,000000	Significativo
Interações						
AB	363	1	363	38,1	0,000000	Significativo
AC	17	2	8	0,9	0,417734	Não Significativo
BC	379	2	189	19,8	0,000000	Significativo
AD	797	1	797	83,5	0,000000	Significativo
BD	6	1	6	0,6	0,429783	Não Significativo
CD	217	2	108	11,3	0,000019	Significativo
ABC	346	2	173	18,1	0,000000	Significativo
ABD	58	1	58	6,1	0,014505	Significativo
ACD	19	2	9	1,0	0,373243	Não Significativo
BCD	177	2	89	9,3	0,000127	Significativo
ABCD	55	2	27	2,9	0,058265	Não Significativo
Erro (resíduo)	2482	260	10			

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = grau de liberdade; MQ = média dos quadrados; F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos; Resultado = resultado da análise, com a indicação se o efeito é significativo ou não; R^2_{mod} = coeficiente de determinação do modelo.

Da análise estatística observou-se que o critério adotado é significativo, pois explica 94% da variação dos dados, uma vez que o $R^2_{\text{mod}} = 0,936$. Todos os efeitos principais mostraram-se significativos. Como esperado, as duas variáveis mais relevantes foram a idade e a relação a/c_{total} . Na Figura 7.31 é mostrado o efeito global do teor de 0,3% de PSA na resistência à compressão independente dos outros fatores (tipo de cura e relação a/c_{total}). A linha tracejada vermelha delimita os dois grupos, definidos pelo agrupamento de médias (Teste de Duncan).

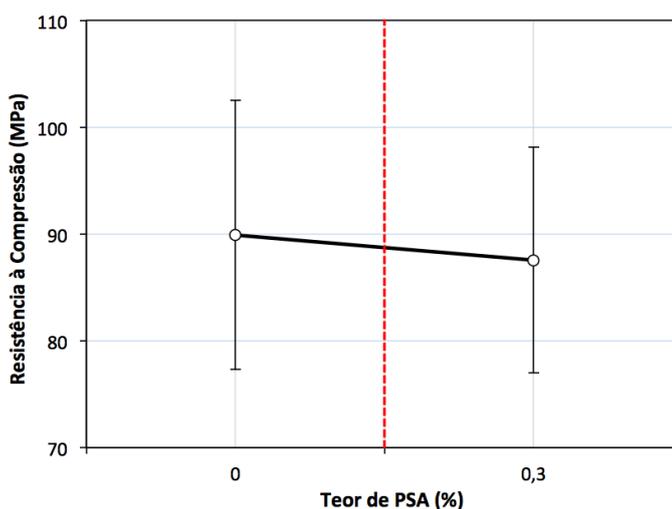


Figura 7.31 – Efeito do teor de 0,3% de PSA na resistência à compressão em cubos dos microconcretos com diferentes relações a/c_{total} . Foram apresentados os valores médios globais.

Ao comparar os efeitos globais determinou-se que a adição de polímero levou a uma redução em média de 3% da resistência à compressão. Mesmo que os resultados sejam estatisticamente diferentes, do ponto de vista tecnológico os valores médios podem ser considerados iguais, mostrando que com essa abordagem o PSA não influenciou nessa propriedade. Vários autores relatam a diminuição das propriedades mecânicas em materiais cimentícios pela utilização de PSAs como agentes de cura interna (SNOECK *et al.*, 2014; JUSTS *et al.*, 2015; FARZANIAN *et al.*, 2016;), porém, as comparações são feitas entre traços com relações $a/c_{\text{básica}}$ iguais. Assim, para evitar penalizar o polímero essas comparações devem ser realizadas com misturas de referência com a mesma relação a/c_{total} .

Como a interação entre todos os fatores principais não foi significativa, resolveu-se mostrar a relação entre elas na Figura 7.32, visando uma melhor interpretação dos resultados. Por meio de Teste de Duncan foram determinados o agrupamento dos dados, separados por linhas tracejadas vermelhas horizontais e verticais.

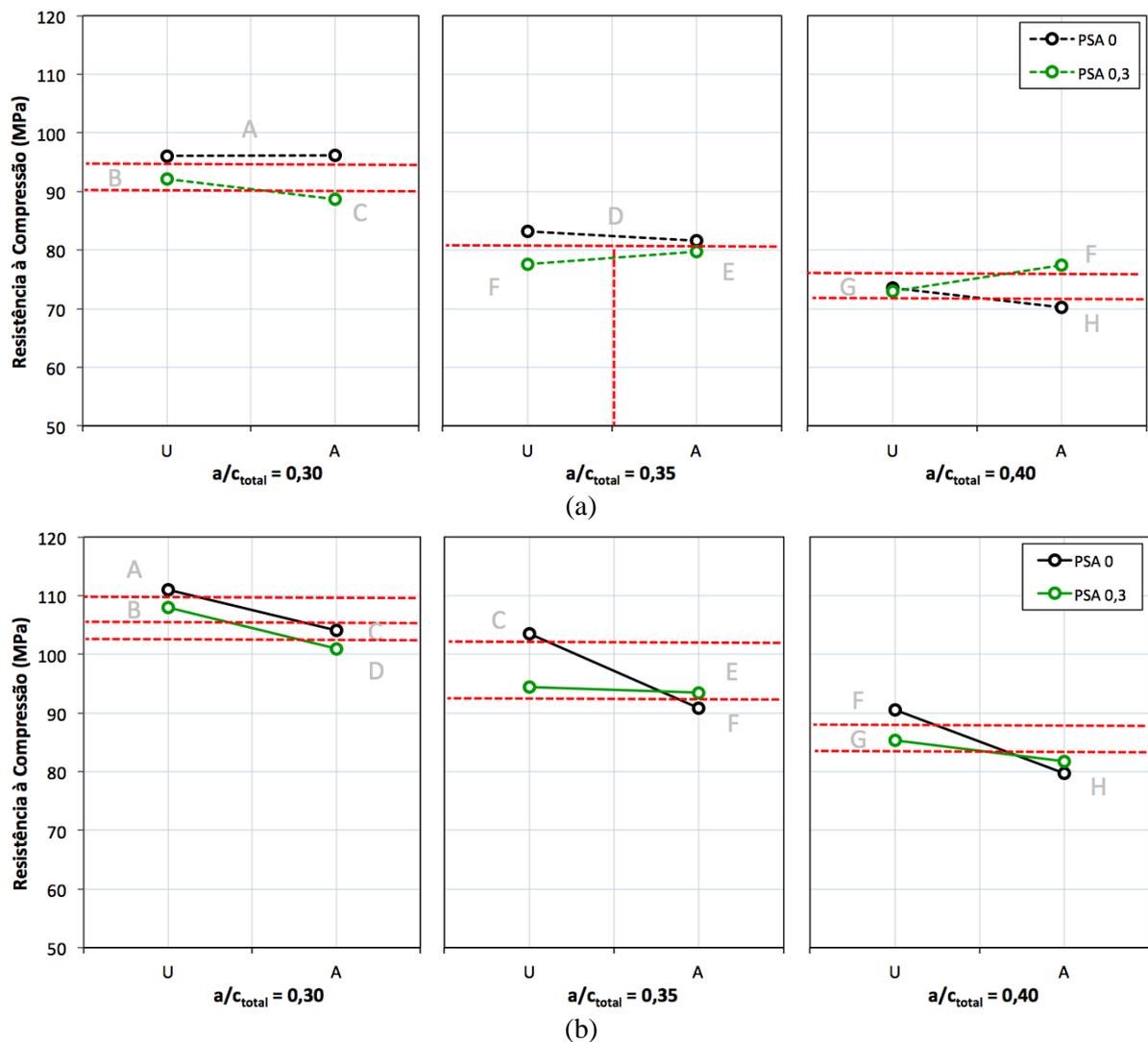


Figura 7.32 - Efeito na resistência à compressão de cubos da interação entre o teor de PSA (0% e 0,3%), a condição de cura, a relação a/c_{total} e a idade para os microconcretos investigados aos: a) 7 dias e b) 28 dias.

Para idade de 7 dias foram identificados 8 grupos distintos (Figura 7.32 – a), embora os valores médios de resistência à compressão dos traços estejam muito próximos. A magnitude do efeito da cura foi mínimo, sendo que para a relação a/c_{total} de 0,40, o traço contendo polímero atingiu um maior valor na condição de cura ao ar quando comparado com a cura úmida. Assim, parece que a adição de 0,3% de PSA apresenta um efeito positivo com o incremento da relação a/c_{total} na idade de 7 dias.

Como mostra a Figura 7.32 – b, as condições desfavoráveis de cura (umidade relativa baixa) parecem afetar mais as misturas de referência com menores relações a/c_{total} aos 28 dias. Nos dois microconcretos contendo PSA e relações a/c_{total} de 0,35 e 0,40, o valor médio da resistência atingida superou a medida de cada referência no tipo de cura ao ar. Novamente, observa-se a maior eficiência da adição de polímero aos 28 dias de idade.

7.4.3.2 - Resistência à Compressão em Cilindros de 5 cm x 10 cm

A avaliação foi feita em 6 cilindros para cada idade de estudo (7 e 28 dias) e para a condição de cura úmida, conforme a metodologia anteriormente descrita. Na Tabela 7.15 são apresentados os resultados de resistência média à compressão dos microconcretos e, as porcentagens de redução de cada mistura, em relação à cada referência, na condição de cura e na idade especificada.

Tabela 7.15 - Valores de resistência média à compressão em cilindros e percentuais de redução em relação aos microconcretos de referência, para cada condição de cura e de idade.

		Resistência à compressão (MPa)		Redução da resistência (%)	
Tipo de Cura		Úmida		Úmida	
Idade		7 dias	28 dias	7 dias	28 dias
Traço	0,25-PSA 0,3*	78,6	87,0	6	5
	Ref-0,30	83,8	91,6	--	--
	0,30-PSA 0,1	77,5	89,2	7	3
	0,30-PSA 0,2	71,9	86,5	14	6
	0,30-PSA 0,3	61,9	71,6	26	22
	Ref-0,35	66,0	78,0	--	--
	0,35-PSA 0,2	63,6	73,5	4	6
	0,35-PSA 0,3	55,5	63,7	16	18
	Ref-0,40	59,6	73,1	--	--
	0,40-PSA 0,2	46,7	59,9	22	18

* A redução da resistência do traço 0,25-PSA 0,3, foi calculada em relação com a mistura Ref-0,30.

Observou-se uma tendência de diminuição da resistência à compressão com a adição e com o incremento do teor de PSA. Porém, comparando-se com a mesma propriedade em corpos de prova cúbicos, a magnitude da redução aumenta quando é utilizado o corpo de prova cilíndrico. Na Figura 7.33 é apresentada a evolução da resistência média à compressão das misturas, para diferentes teores de PSA e relações a/c, na condição de cura úmida e nas duas idades de estudo.

Embora na Figura 7.33 possam ser observadas tendências de comportamento para os traços estudados, é necessária uma análise de variância (ANOVA) dos resultados individuais de resistência à compressão em cilindros e assim, verificar a influência do PSA nessa propriedade. Na continuação é apresentada a análise para cada efeito.

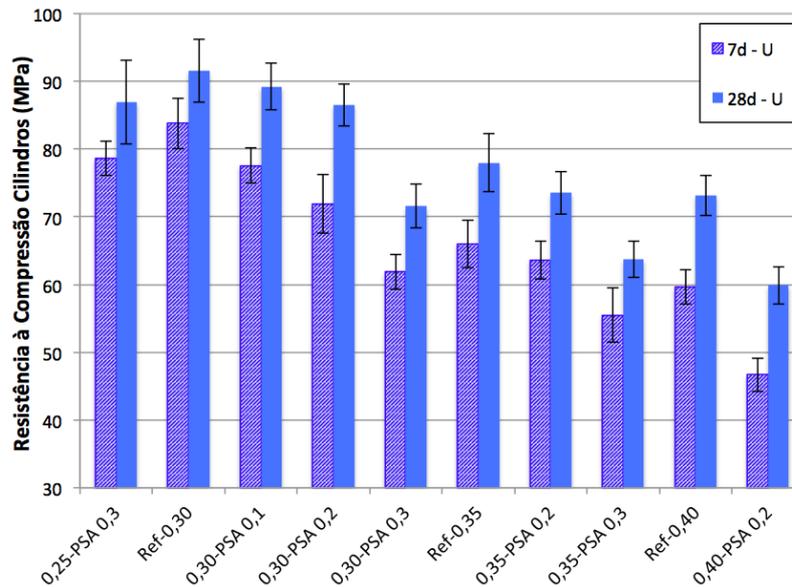


Figura 7.33 - Evolução da resistência média à compressão em cilindros dos microconcretos estudados, para a cura úmida e cada idade.

a) Efeito do teor de PSA para uma mesma relação $a/C_{básica}$ de 0,30

Na Tabela 7.16 são exibidos os resultados obtidos na análise estatística de variância (ANOVA) dos valores de resistência à compressão em cilindros dos quatro microconcretos avaliados neste enfoque.

Tabela 7.16 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de resistência à compressão em cilindros, para avaliar o efeito do teor de PSA para uma mesma relação $a/C_{básica}$ de 0,30.

$R^2_{mod} = 0,896$						
Efeito	SQ	GL	MQ	Teste F	Valor-p	Resultado
Efeitos Principais						
A: Teor PSA	2750,4	3	916,8	73,43	0,000000	Significativo
B: Idade	1334,9	1	1334,9	106,93	0,000000	Significativo
Interações						
AB	71,5	3	23,8	1,91	0,145012	Não Significativo
Erro (resíduo)	461,9	37	12,5			

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = grau de liberdade; MQ = média dos quadrados; F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos; Resultado = resultado da análise, com a indicação se o efeito é significativo ou não; R^2_{mod} = coeficiente de determinação do modelo.

A análise estatística mostrou que o critério adotado foi significativo, a partir da constatação que o valor resultante de R^2_{mod} igual a 0,896. Também evidenciou que os efeitos individuais dos fatores principais analisados: teor de PSA e idade são estatisticamente significativos a um nível de confiança de 95%. A interação entre os dois fatores principais foi não significativa, ou seja, a diferença causada na resistência à compressão entre os níveis do teor de PSA, foi a mesma nas situações da variável idade. A Figura 7.34 mostra a influência global do teor de PSA na resistência à compressão em cilindros na condição de cura úmida.

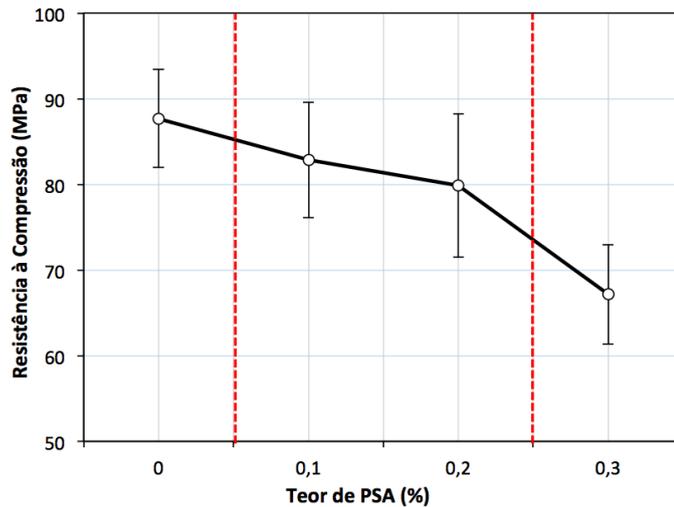


Figura 7.34 - Efeito do teor de PSA na resistência à compressão em cilindros dos microconcretos com a mesma relação $a/c_{básica}$. Foram apresentados os valores médios globais em função do teor de polímero.

Foi observado que a adição de PSA leva a uma diminuição da resistência dos microconcretos, sendo que as porcentagens globais de redução foram em média: 6%, 9% e 23%, para os teores de 0,1%, 0,2% e 0,3%, respectivamente. As linhas verticais vermelhas definem 3 grupos que diferem significativamente entre si, sendo que os efeitos dos teores de 0,1% e 0,2% são considerados iguais. Como explicado anteriormente, as três principais causas da redução da resistência são: o incremento da porosidade, do teor de ar aprisionado e da relação a/c .

Traldi *et al.* (2014) avaliaram também essa propriedade em microconcretos aos 7 e 28 dias. Os autores utilizaram o PSA desta pesquisa em dois teores, 0,3% (com água de cura interna a/c_i de 0,02) e 0,6% (com a/c_i de 0,05). A redução na resistência à compressão no traço com 0,3% de PSA foi de 16% e 15%, respectivamente para as idades de 7 e 28 dias. Para o teor de 0,6%, os valores foram 31% para 7 dias e, 33% para 28 dias. Ao comparar os resultados do traço 0,30-PSA 0,3 com os resultados obtidos por Traldi *et al.* (2014), parece que tanto o teor de PSA como a quantidade de água de cura interna são determinantes na redução da resistência à compressão.

Foi constatada um efeito da adição de PSA quando utilizadas as duas metodologias utilizadas que determinam a resistência à compressão. A porcentagem de redução média global (dos três traços contendo PSA) nos corpos de prova cilíndricos foi de 13%. A diminuição global nos mesmos traços alcançada nos cubos foi de 10%, para a mesma condição de cura úmida. Por tanto, parece que a relação altura/diâmetro influencia nos resultados de resistência das misturas contendo polímero. Esse efeito também foi reportado por Ordoñez (2013), sugere-se estudar mais profundamente esse comportamento em pesquisas futuras.

b) Influência do teor fixo de PSA (0,2%) variando a relação a/c

Para o estudo desse enfoque foi realizada a análise estatística de variância (ANOVA) com os valores de resistência à tração dos 6 traços avaliados. Na Tabela 7.17 é apresentado um resumo dos resultados.

Tabela 7.17 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de resistência à compressão em cilindros, para avaliar a influência do teor fixo de PSA (0,2%) variando a relação a/c.

$R^2_{\text{mod}} = 0,943$						
Efeito	SQ	GL	MQ	Teste F	Valor-p	Resultado
Efeitos Principais						
A: Teor PSA	1166,9	1	1166,9	100,88	0,000000	Significativo
B: Idade	2359,1	1	2359,1	203,95	0,000000	Significativo
C: Relação a/c	6538,0	2	3269,0	282,61	0,000000	Significativo
Interações						
AB	8,9	1	8,9	0,77	0,384201	Não Significativo
AC	262,7	2	131,3	11,35	0,000073	Significativo
BC	21,0	2	10,5	0,91	0,409128	Não Significativo
ABC	61,9	2	31,0	2,68	0,077565	Não Significativo
Erro (resíduo)	2218	178	12			

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = grau de liberdade; MQ = média dos quadrados; F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos; Resultado = resultado da análise, com a indicação se o efeito é significativo ou não; R^2_{mod} = coeficiente de determinação do modelo.

Como esperado, os efeitos principais que afetam de formas mais significativa a resistência à compressão foram a relação a/c e a idade. Porém, o teor de PSA também exerceu uma influência expressiva. Na Figura 7.35 é mostrada a tendência global de comportamento da propriedade avaliada quando é adicionado o teor de 0,2% de PSA nas misturas com diferentes relações a/c.

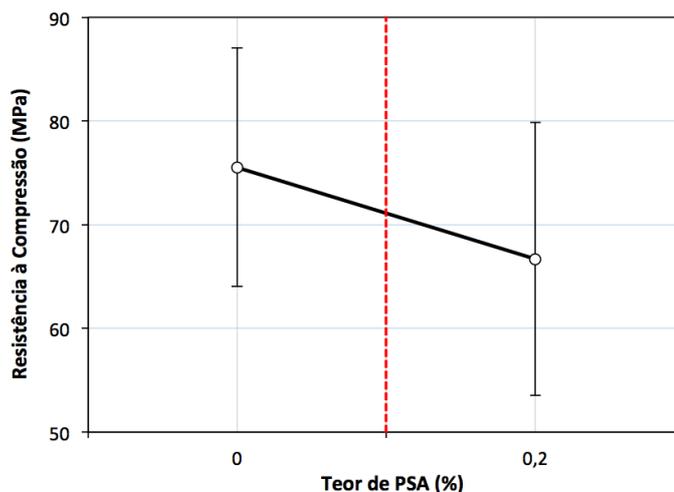


Figura 7.35 - Efeito do teor de 0,2% de PSA na resistência à compressão em cilindros dos microconcretos com diferentes relações a/c. Foram apresentados os valores médios globais.

Pelo agrupamento de médias (método de Duncan), onde a linha tracejada vertical define 2 grupos que diferem significativamente, verifica-se que a adição do teor de 0,2% ocasionou uma redução média da resistência à compressão de 12%. Esse teor de PSA tipo A pode ser considerado como ótimo para utilização em materiais cimentícios de alta resistência, pois ao se analisar o efeito na retração autógena nos microconcretos com diferentes relações a/c, conseguiu mitigá-la em 100%, até a idade de 3 dias (item 7.4.2.2 -). Portanto, a redução da resistência à compressão é compensada pelo efeito positivo da mitigação da retração autógena, além das vantagens econômicas. Cabe lembrar que a proposta deste trabalho é que os traços com polímero sejam comparados com misturas de referência com a mesma relação a/c_{total}, assim espera-se que a magnitude da diminuição da resistência do teor de 0,2% seja menor.

c) Comparação entre misturas de referência e contendo polímero (teor de 0,3%) com a mesma relação a/c_{total}

Para avaliar a eficiência do teor de 0,3% de PSA foram analisados 6 microconcretos. Na Tabela 7.18 são apresentados o resumo dos resultados da análise de variância (ANOVA).

Tabela 7.18 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de resistência à compressão em cilindros, para avaliar a influência do teor fixo de PSA (0,3%) variando a relação a/c_{total}.

R²_{mod} = 0,913						
Efeito	SQ	GL	MQ	Teste F	Valor-p	Resultado
Efeitos Principais						
A: Teor PSA	543,4	1	543,4	39,34	0,000000	Significativo
B: Idade	1681,2	1	1681,2	121,72	0,000000	Significativo
C: Relação a/c _{total}	6289,5	2	3144,7	227,68	0,000000	Significativo
Interações						
AB	23,4	1	23,4	1,70	0,197888	Não Significativo
AC	11,5	2	5,8	0,42	0,660418	Não Significativo
BC	31,1	2	15,6	1,13	0,331261	Não Significativo
ABC	26,3	2	13,1	0,95	0,392236	Não Significativo
Erro (resíduo)	787,3	57	13,8			

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = grau de liberdade; MQ = média dos quadrados; F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos; Resultado = resultado da análise, com a indicação se o efeito é significativo ou não; R²_{mod} = coeficiente de determinação do modelo.

A análise estatística mostrou que critério adotado é significativo, e explica 91% da variação dos dados (R²_{mod} = 0,91). Todos os efeitos principais foram estatisticamente significativos a um nível de confiança de 95%. Quanto às interações duplas e a tripla, todas resultaram não significativas demonstrando que o efeito que uma variável exerce sobre a resistência à compressão em cilindros, não depende da outra variável associada a ela. Na Figura 7.36 é mostrado o efeito global do teor de 0,3% de PSA na propriedade avaliada.

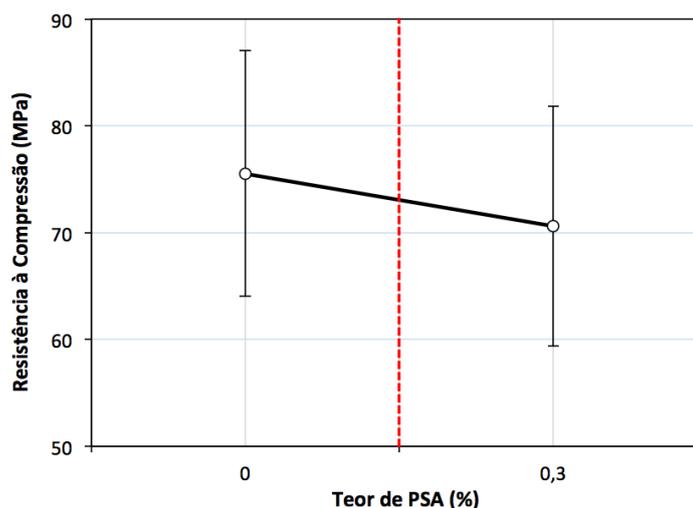


Figura 7.36 – Efeito do teor de 0,3% de PSA na resistência à compressão em cilindros dos microconcretos com diferentes relações a/c_{total} . Foram apresentados os valores médios globais.

A comparação múltipla de médias acusa 2 grupos distintos, diferindo significativamente entre eles, isto revela que os resultados de resistência à compressão para cada teor de polímero são diferentes. Conclui-se que a adição do teor de 0,3% de PSA causou um decréscimo de 7%, em média, da resistência nos microconcretos, quando comparados com traços com a mesma relação a/c_{total} . Essa redução é causada pelo incremento da porosidade da matriz cimentícia após o desinchamento do polímero e não pelo aumento da relação a/c . Porém, o efeito positivo na mitigação da retração autógena deste teor (100% aos 14 dias) faz com que seja uma alternativa bastante promissora para a sua utilização em concretos de alta resistência.

7.4.3.3 - Resistência à tração na flexão em prismas de 4 cm x 4 cm x 16 cm

O comportamento da resistência à tração dos microconcretos foi avaliado pela análise média de 6 corpos de prova prismáticos, para cada idade (7 e 28 dias), e para duas condições de cura (úmida e ao ar), conforme metodologia descrita. Na Tabela 7.19 são apresentados os valores médios da resistência à tração dos microconcretos, também são mostradas as porcentagens de redução de cada mistura, em relação às referências, na condição de cura e de idade especificada.

Notou-se que não há uma tendência clara dos resultados em relação a adição de diferentes teores de PSA, como aconteceu com as duas propriedades anteriormente avaliadas. Na Figura 7.37 é apresentada a evolução da resistência média à tração das misturas, para diferentes teores de PSA e relações a/c , para os dois tipos de cura e nas duas idades de estudo.

Tabela 7.19 - Valores de resistência média à tração em prismas e percentuais de redução em relação aos microconcretos de referência, para cada condição de cura e de idade.

		Resistência à tração de prismas (MPa)				Redução da resistência à tração (%)			
Idade		7 dias		28 dias		7 dias		28 dias	
Tipo de Cura		U	A	U	A	U	A	U	A
Traço	0,25-PSA 0,3*	12,8	12,2	12,5	13,4	6	-7	7	-8
	Ref-0,30	13,6	11,4	13,5	12,4	--	--	--	--
	0,30-PSA 0,1	12,4	10,8	12,3	13,2	9	5	9	-6
	0,30-PSA 0,2	11,4	10,7	12,0	12,6	16	6	11	-1
	0,30-PSA 0,3	10,3	10,9	12,1	12,4	24	5	10	0
	Ref-0,35	10,7	9,1	12,3	10,7	--	--	--	--
	0,35-PSA 0,2	9,9	9,9	11,1	11,7	8	-9	10	-10
	0,35-PSA 0,3	10,3	10,1	11,1	11,6	4	-11	10	-9
	Ref-0,40	7,7	7,4	10,0	10,3	--	--	--	--
	0,40-PSA 0,2	8,2	9,2	9,6	9,8	-6	-25	4	5

Onde os tipos de cura foram U: úmida e A: ar.

* A redução da resistência do traço 0,25-PSA 0,3, foi calculada em relação com a mistura Ref-0,30.

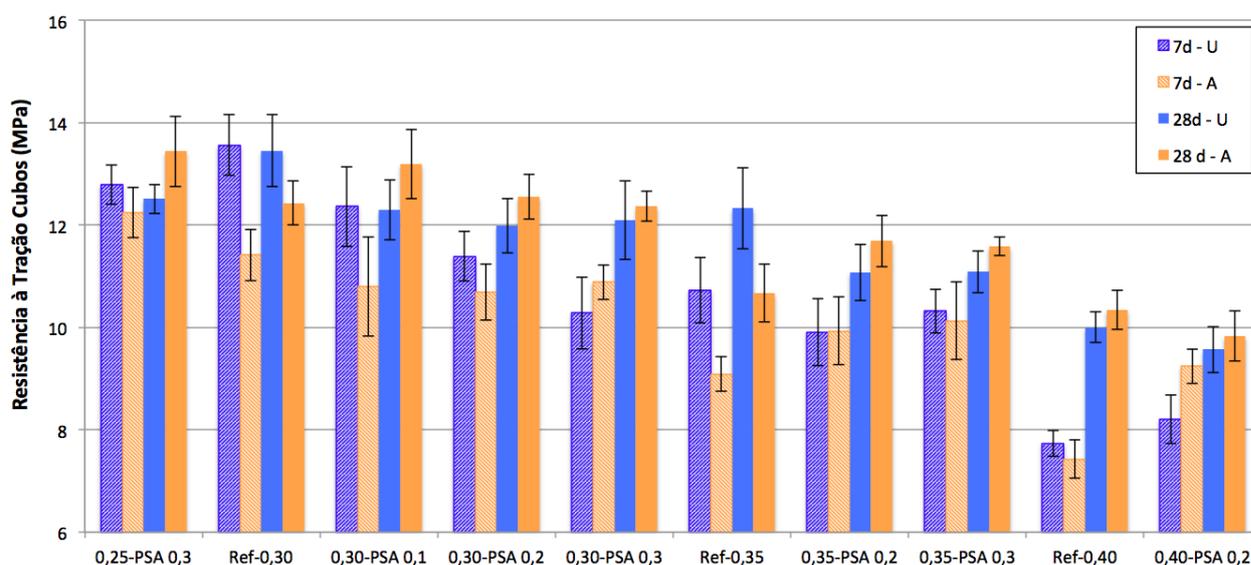


Figura 7.37 - Evolução da resistência média à tração em prismas dos microconcretos estudados, para cada condição de cura e de idade.

Como esperado, o incremento na relação a/c dos microconcretos levou a uma diminuição da resistência à tração. Porém, o comportamento das variáveis teor de PSA e tipo de cura não teve uma tendência clara, com o intuito de esclarecer o efeito desses fatores na resistência à tração foi realizada a análise de variância para os três cenários discutidos nas propriedades anteriores. Na continuação é descrita a análise de cada efeito estudado.

a) Efeito do teor de PSA para uma mesma relação a/c_{básica} de 0,30

Com o objetivo de avaliar a influência do teor de PSA na resistência à tração, foram analisados 4 traços, um de referência (Ref-0,30) e três contendo PSA (0,30-PSA 0,1, 0,30-PSA 0,2 e 0,30-PSA 0,3). Na Tabela 7.20 é apresentado um resumo com os resultados da análise de variância (ANOVA).

Tabela 7.20 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de resistência à tração em prismas, para avaliar o efeito do teor de PSA para uma mesma relação a/c_{básica} de 0,30.

$R^2_{\text{mod}} = 0,749$						
Efeito	SQ	GL	MQ	Teste F	Valor-p	Resultado
Efeitos Principais						
A: Cura	3,39	1	3,39	9,21	0,003290	Significativo
B: Teor PSA	23,29	3	7,76	21,09	0,000000	Significativo
C: Idade	29,12	1	29,12	79,15	0,000000	Significativo
Interações						
AB	13,00	3	4,33	11,78	0,000002	Significativo
AC	7,34	1	7,34	19,95	0,000027	Significativo
BC	4,27	3	1,42	3,87	0,012342	Significativo
ABC	5,57	3	1,86	5,04	0,003044	Significativo
Erro (resíduo)	28,33	77	0,37			

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = grau de liberdade; MQ = média dos quadrados; F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos; Resultado = resultado da análise, com a indicação se o efeito é significativo ou não; R^2_{mod} = coeficiente de determinação do modelo.

A análise estatística indica que todos os efeitos principais e interações entre eles mostraram-se significativos, porém, dos efeitos principais, a idade apresentou maior relevância estatística. O teor de PSA exerce influência significativa sobre a resistência à tração dos microconcretos com a mesma relação a/c. Para uma melhor interpretação do resultado é apresentado na Figura 7.38 o efeito global do teor de polímero.

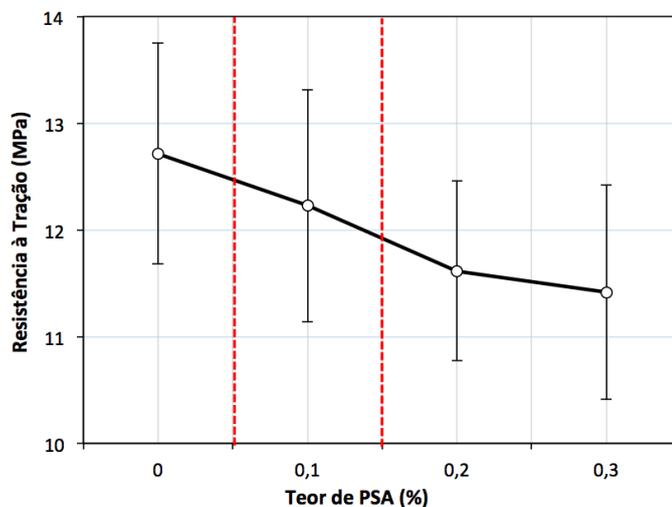


Figura 7.38 - Efeito do teor de PSA na resistência à tração em prismas dos microconcretos com a mesma relação a/c_{básica}. Foram apresentados os valores médios globais em função do teor de polímero.

Observa-se que a adição de PSA leva a uma redução global da resistência à tração dos microconcretos, sendo que as porcentagens globais de redução foram em média: 4%, 8% e 10%, para os teores de 0,1%, 0,2% e 0,3%, respectivamente. Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento da porosidade nos microconcretos, causado pelo desinchamento do polímero e pelo incremento do teor de ar aprisionado e da relação a/c. A partir do teste de Duncan (comparação múltipla de médias) formaram-se três grupos estatisticamente distintos delimitados pelas linhas tracejadas vermelhas. Deste modo, denota-se que entre os teores de 0,2% e 0,3% não há diferença significativa, ou seja, a redução pode ser considerada igual para os dois conteúdos.

Ordoñez *et al.* (2012) avaliaram essa propriedade pela mesma metodologia utilizada nesta pesquisa, usando outro tipo de PSA e com um teor de água de cura interna a/c_i de 0,05. Os autores determinaram que a adição do polímero reduziu em média 15% a resistência à tração na flexão. Traldi *et al.* (2014) avaliaram o mesmo PSA utilizado nesta pesquisa e encontraram que o teor de 0,3% causou uma diminuição de 15% quando comparada com a mistura de referência com relação a/c de 0,30. Mechtcherine *et al.* (2014) estudaram o efeito nas propriedades mecânicas de dois tipos de PSA, todos os grupos de pesquisa determinaram que os polímeros causaram um decréscimo da resistência à tração, o valor da perda média foi de 11%. Os autores concluem que esse desempenho é ocasionado pelo incremento na porosidade das misturas contendo PSAs.

b) Influência do teor fixo de PSA (0,2%) variando a relação a/c

Com o intuito de avaliar a influência do teor de 0,2% de PSA na resistência à tração na flexão, foram estudadas 6 misturas por meio da análise de variância. Um resumo dos resultados é apresentado na Tabela 7.21.

A análise estatística mostrou que o enfoque adotado foi significativo, a partir da constatação que o valor resultante de R^2_{mod} igual a 0,920. Também evidenciou que os efeitos individuais dos fatores principais analisados são estatisticamente significativos a um nível de confiança de 95%. Como esperado a relação a/c e a idade foram os fatores mais influentes. Já a condição de cura e o teor de polímero, parecem ter um menor efeito. Na Figura 7.39 é mostrado o efeito global do teor de 0,2% de PSA na resistência à tração.

Tabela 7.21 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de resistência à tração em prismas, para avaliar a influência do teor fixo de PSA (0,2%) variando a relação a/c.

$R^2_{\text{mod}} = 0,920$						
Efeito	SQ	GL	MQ	Teste F	Valor-p	Resultado
Efeitos Principais						
A: Cura	5,03	1	5,03	18,69	0,000033	Significativo
B: Teor PSA	2,29	1	2,29	8,51	0,004267	Significativo
C: Relação a/c	222,75	2	111,38	413,92	0,000000	Significativo
D: Idade	65,26	1	65,26	242,55	0,000000	Significativo
Interações						
AB	16,14	1	16,14	59,98	0,000000	Significativo
AC	8,79	2	4,39	16,33	0,000001	Significativo
BC	11,86	2	5,93	22,04	0,000000	Significativo
AD	1,92	1	1,92	7,14	0,008660	Significativo
BD	0,89	1	0,89	3,32	0,071095	Não Significativo
CD	5,45	2	2,72	10,12	0,000090	Significativo
ABC	2,56	2	1,28	4,75	0,010471	Significativo
ABD	0,10	1	0,10	0,39	0,533972	Não Significativo
ACD	2,37	2	1,19	4,40	0,014385	Significativo
BCD	8,20	2	4,10	15,25	0,000001	Significativo
ABCD	1,60	2	0,80	2,97	0,055485	Não Significativo
Erro (resíduo)	30,41	113	0,27			

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = grau de liberdade; MQ = média dos quadrados; F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos; Resultado = resultado da análise, com a indicação se o efeito é significativo ou não; R^2_{mod} = coeficiente de determinação do modelo.

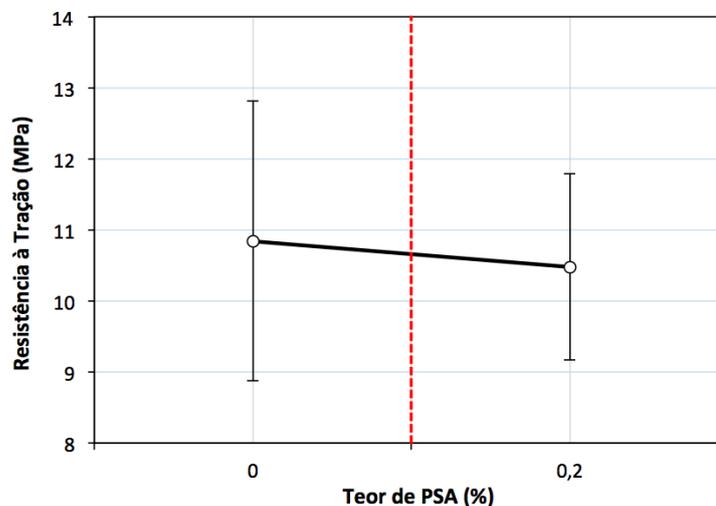


Figura 7.39 - Efeito do teor de 0,2% de PSA na resistência à tração na flexão em prismas dos microconcretos com diferentes relações a/c. Foram apresentados os valores médios globais.

Pelo teste de Duncan encontrou-se que os valores médios da resistência à tração são estatisticamente diferentes. A adição de polímero levou a uma diminuição da propriedade avaliada, sendo o valor médio da redução foi de 3%. Porém, com o objetivo de realizar uma melhor análise dos resultados das variáveis independentes, tipo de cura e teor de PSA, na Figura 7.40 é apresentado o efeito de todos os fatores intervenientes.

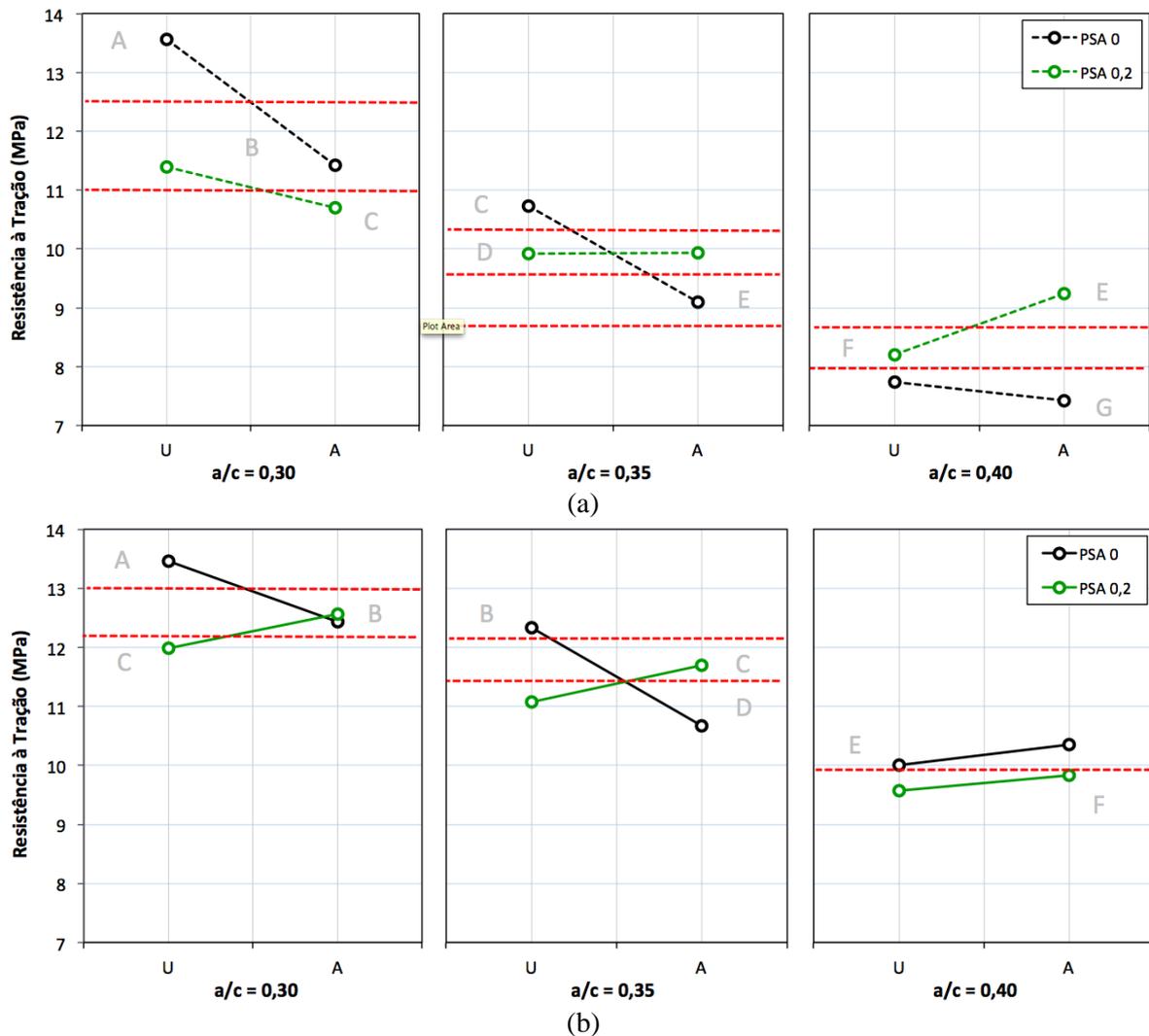


Figura 7.40 - Efeito na resistência à tração na flexão da interação entre o teor de PSA (0% e 0,2%), a condição de cura, a relação a/c e a idade para os microconcretos investigados aos: a) 7 dias e b) 28 dias.

Aos 7 dias de idade (Figura 7.40 – a) o agrupamento permite observar que a cura ao ar levou a uma redução da resistência à tração das misturas de referência, sendo esse efeito mais crítico nas menores relações a/c. Já com a adição de PSA houve até um incremento dessa resistência quando a condição de cura foi seca, mostrando a influência benéfica do polímero. Esse desempenho manteve-se aos 28 dias (Figura 7.40 – b). Em todas as misturas não se apresentou um crescimento significativo de 7 para 28 dias, como esperado, pois a resistência à tração cresce numa velocidade superior a resistência à compressão.

A redução global da resistência à compressão em cubos causada pelo teor de 0,2% foi de 11%, já para resistência à tração na flexão foi de 3%, portanto, o efeito negativo do polímero foi menos pronunciado nessa propriedade. Pesquisas mais aprofundadas são necessárias para explicar esse comportamento.

c) Comparação entre misturas de referência e contendo polímero (teor de 0,3%) com a mesma relação a/c_{total}

Uma proposta deste trabalho é que a comparação das distintas propriedades mecânicas, quando utilizado o PSA, deve ser realizada entre misturas contendo a mesma relação a/c_{total} . Com o intuito de avaliar esse enfoque para o teor de 0,3% de polímero, foi feita a análise de variância em 6 microconcretos e na Tabela 7.22 é mostrado um resumo dos resultados.

Tabela 7.22 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de resistência à tração em prismas, para avaliar a influência do teor fixo de PSA (0,3%) variando a relação a/c_{total} .

$R^2_{mod} = 0,922$						
Efeito	SQ	GL	MQ	Teste F	Valor-p	Resultado
Efeitos Principais						
A: Cura	5,34	1	5,34	20,23	0,000017	Significativo
B: Teor PSA	25,19	1	25,19	95,39	0,000000	Significativo
C: Relação a/c_{total}	183,64	2	91,82	347,74	0,000000	Significativo
D: Idade	55,95	1	55,95	211,87	0,000000	Significativo
Interações						
AB	14,57	1	14,57	55,19	0,000000	Significativo
AC	3,84	2	1,92	7,27	0,001088	Significativo
BC	19,09	2	9,54	36,14	0,000000	Significativo
AD	2,92	1	2,92	11,05	0,001210	Significativo
BD	1,84	1	1,84	6,95	0,009606	Não Significativo
CD	12,37	2	6,19	23,43	0,000000	Significativo
ABC	5,75	2	2,88	10,89	0,000049	Significativo
ABD	0,00	1	0,00	0,00	0,946280	Não Significativo
ACD	3,07	2	1,53	5,81	0,004005	Significativo
BCD	4,02	2	2,01	7,61	0,000807	Significativo
ABCD	0,16	2	0,08	0,30	0,744056	Não Significativo
Erro (resíduo)	28,52	108	0,26			

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = grau de liberdade; MQ = média dos quadrados; F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos; Resultado = resultado da análise, com a indicação se o efeito é significativo ou não; R^2_{mod} = coeficiente de determinação do modelo.

A análise de variância mostrou que o critério adotado é significativo, e explica 95% da variação dos dados, uma vez que o $R^2_{mod} = 0,922$. Ainda evidenciou que os efeitos individuais dos fatores principais analisados: tipo de cura, teor de PSA, relação a/c_{total} e idade são estatisticamente significativos a um nível de confiança de 95%. O efeito global do teor de polímero é mostrado na Figura 7.41.

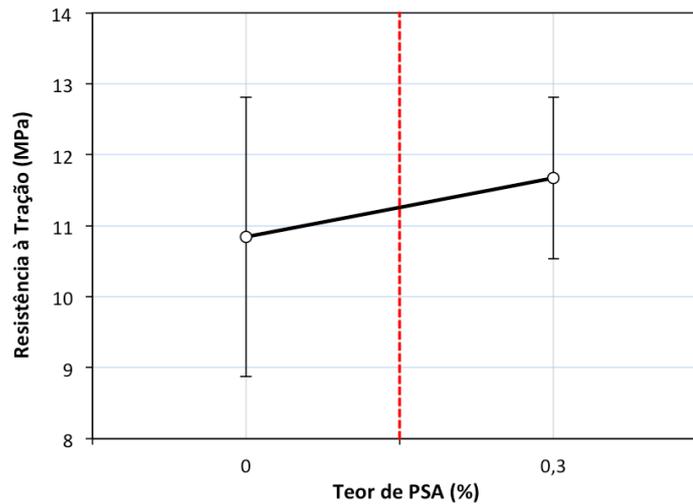


Figura 7.41 - Efeito do teor de 0,3% de PSA na resistência à tração na flexão dos microconcretos com diferentes relações a/c_{total} . Foram apresentados os valores médios globais.

O agrupamento realizado pela comparação múltipla de médias formou 2 grupos distintos, isso mostra que os resultados de resistência à tração para cada teor de polímero são diferentes. Portanto, conclui-se que a adição do teor de 0,3% de PSA causou um aumento da resistência nos microconcretos de, em média 8%, quando comparados com traços de referência com a mesma relação a/c_{total} . Duas hipóteses são levantadas para explicar esse comportamento, em primeiro lugar a porosidade adicional causada pelo desinchamento do polímero é pouco interconectada influenciando positivamente a resistência à tração. Por fim, como a adição do PSA promove a redução da autodessecação, em consequência evita a microfissuração no interior da matriz cimentícia melhorando essa propriedade.

Klemm e Sikora (2013) também avaliaram a resistência à tração em microconcretos, os autores também reportaram esse incremento em algumas misturas contendo PSA quando comparadas com os traços de referência com a mesma relação a/c_{total} . Contudo, mais pesquisas deveriam ser realizadas para avaliar esse fenômeno. Como várias variáveis estão envolvidas nessa análise global, uma melhor interpretação dos resultados pode ser realizada da Figura 7.42.

Na idades analisadas (7 e 28 dias) foram formados 6 grupos distintos. Foi observado que a cura ao ar causa uma diminuição da resistência nas misturas de referência, mesmo com o aumento da relação a/c . Segundo o agrupamento, nos microconcretos contendo polímero os valores médios da resistência à tração foram iguais para os dois tipos de cura, excetuando a relação a/c_{total} de 0,30 aos 28 dias. Esse desempenho indica que a adição de PSA causa um efeito positivo quando as condições de cura são adversas (baixa UR). Cabe destacar que para a relação a/c de 0,40, as misturas contendo PSA incrementaram a resistência à tração, quando comparadas com as referências, independente do tipo de cura analisado. Como foi explicado no item anterior, esse

desempenho pode estar associado com a porosidade fechada criada pela adição polímero e pela eliminação da microfissuração ao mitigar a autodessecação.

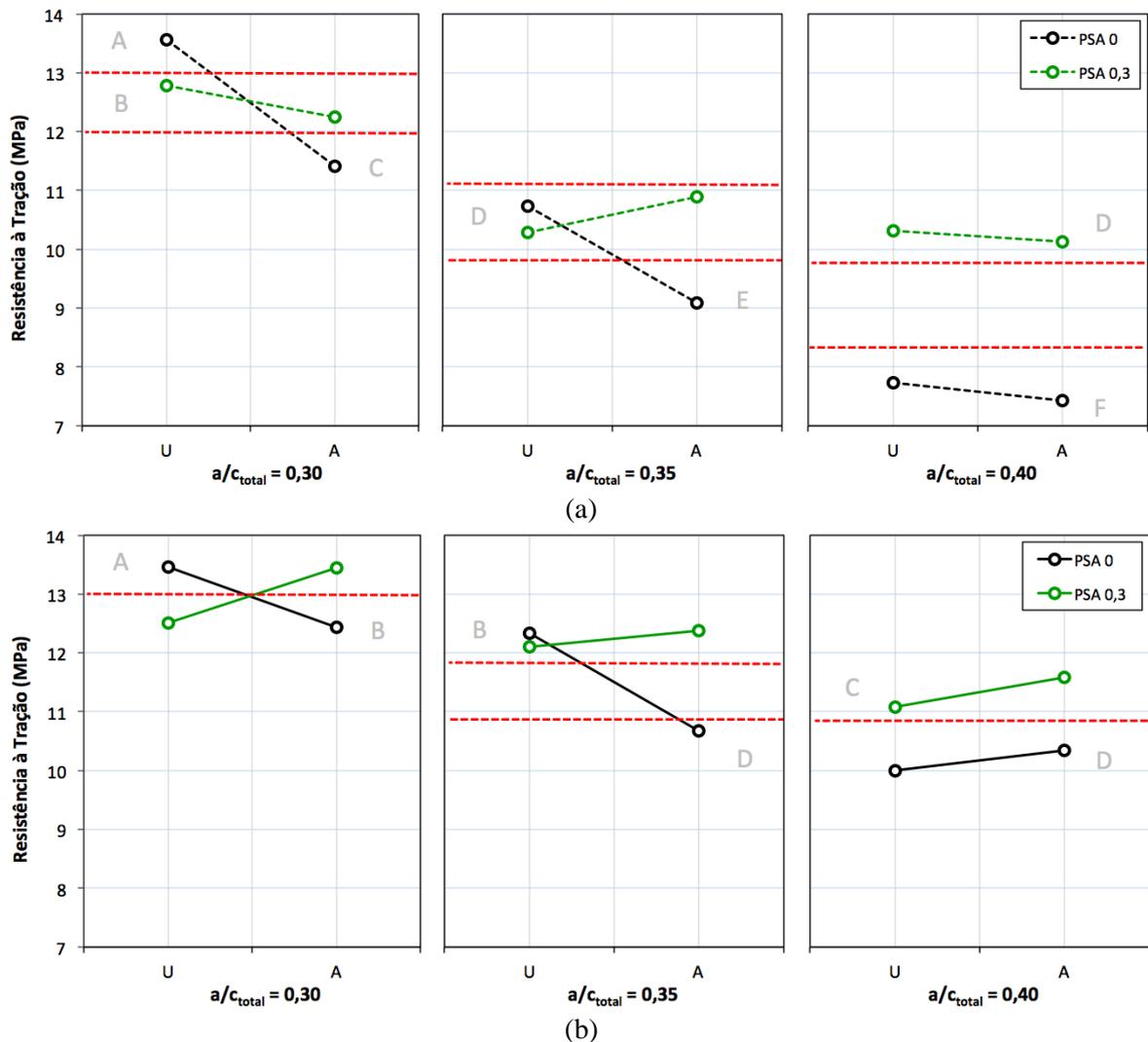


Figura 7.42 - Efeito na resistência à tração na flexão da interação entre o teor de PSA (0% e 0,3%), a condição de cura, a relação a/c_{total} e a idade para os microconcretos investigados aos: a) 7 dias e b) 28 dias.

7.4.3.4 - Resistência à tração por compressão diametral em cilindros de 10 cm x 20 cm

A resistência à tração por compressão diametral foi avaliada em três corpos de prova cilíndricos de 10 cm x 20 cm em cada idade, aos 7 e 28 dias. Na Tabela 7.23 são apresentados os valores médios da resistência à tração dos microconcretos, também são mostradas as porcentagens de redução de cada mistura, em relação às referências, na condição de cura úmida e na idade especificada.

Tabela 7.23 - Valores de resistência média à tração por compressão diametral e percentuais de redução em relação aos microconcretos de referência, para cada condição de cura e de idade.

		Resistência à tração (MPa)		Redução da resistência (%)	
Tipo de Cura		Úmida		Úmida	
Idade		7 dias	28 dias	7 dias	28 dias
Traço	0,25-PSA 0,3*	5,34	6,93	18	2
	Ref-0,30	6,55	7,08	--	--
	0,30-PSA 0,1	6,08	6,68	7	6
	0,30-PSA 0,2	5,84	6,59	11	7
	0,30-PSA 0,3	5,61	6,74	14	5
	Ref-0,35	5,39	6,40	--	--
	0,35-PSA 0,2	5,04	6,08	6	5
	0,35-PSA 0,3	5,07	5,81	6	9
	Ref-0,40	5,07	6,30	--	--
	0,40-PSA 0,2	4,87	4,92	4	22

* A redução da resistência do traço 0,25-PSA 0,3, foi calculada em relação com a mistura Ref-0,30.

Foi observado, de modo geral, que a adição de PSA levou a uma diminuição desta propriedade, de tal modo que quanto maior o teor de polímero, menor a resistência à tração por compressão diametral. Parece que esse efeito diminuiu com o incremento na idade de ensaio. Na Figura 7.43 é apresentada a evolução da resistência média à tração das misturas, tanto nos diferentes teores de PSA, como nas relações a/c, para o tipo de cura úmida e nas duas idades de estudo.

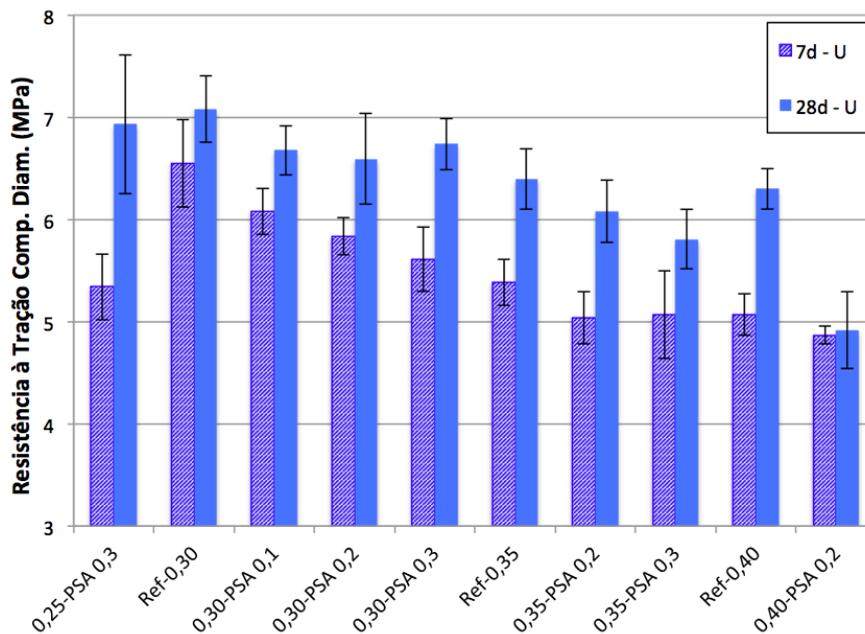


Figura 7.43 - Evolução da resistência média à tração à tração diametral dos microconcretos estudados, para a cura úmida e cada idade.

Para avaliar se a adição do PSA teve um efeito significativo nesta propriedade foi realizada a análise de variância (ANOVA) em cada um dos três cenários apresentados, variando o teor de PSA e a relação a/c das misturas, como mostrado a seguir.

a) Efeito do teor de PSA para uma mesma relação a/c_{básica} de 0,30

Com o intuito de analisar a influência dos diferentes teores de PSA na resistência à tração por compressão diametral foram estudadas 4 misturas. A Tabela 7.24 mostra os principais resultados da análise estatística.

Tabela 7.24 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de resistência à tração por compressão diametral, para avaliar o efeito do teor de PSA para uma mesma relação a/c_{básica} de 0,30.

R²_{mod} = 0,769						
Efeito	SQ	GL	MQ	Teste F	Valor-p	Resultado
Efeitos Principais						
A: Teor PSA	1,5532	3	0,5177	5,226	0,010489	Significativo
B: Idade	3,4126	1	3,4126	34,443	0,000024	Significativo
Interações						
AB	0,3222	3	0,1074	1,084	0,384052	Não Significativo
Erro (resíduo)	1,5853	16	0,0991			

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = grau de liberdade; MQ = média dos quadrados; F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos; Resultado = resultado da análise, com a indicação se o efeito é significativo ou não; R²_{mod} = coeficiente de determinação do modelo.

O efeito principal mais significativo, como esperado, foi a idade. Já o teor de PSA foi menos relevante estatisticamente. A interação entre os dois fatores principais não foi significativa, ou seja, que a diferença causada na resistência à tração por compressão diametral, entre os níveis do teor de PSA, foi a mesma nas situações da variável idade. Para uma melhor compreensão do efeito geral do teor de polímero é mostrada a Figura 7.44.

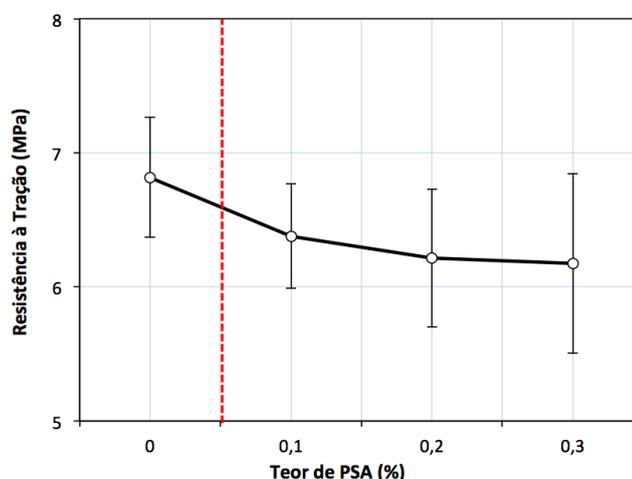


Figura 7.44 - Efeito do teor de PSA na resistência à tração por compressão diametral dos microconcretos com a mesma relação a/c_{básica}. Foram apresentados os valores médios globais em função do teor de polímero.

A redução média global causada pela adição do polímero foi 8%, esse comportamento está em concordância com o resultado da mesma propriedade, mas avaliada por meio de prismas. Embora o fator teor de PSA tenha sido significativo, o agrupamento realizado pela comparação múltipla de médias, mostra que a adição dos 3 teores de polímero avaliados (0,1%, 0,2% e 0,3%) causou a mesma diminuição da resistência à tração.

b) Influência do teor fixo de PSA (0,2%) variando a relação a/c

Para avaliar esse enfoque foi realizada a análise estatística de variância (ANOVA) com os valores de resistência à tração de 6 traços. Na Tabela 7.25 é apresentado um resumo dos resultados.

Tabela 7.25 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de resistência à tração por compressão diametral, para avaliar a influência do teor fixo de PSA (0,2%) variando a relação a/c.

R²_{mod} = 0,903						
Efeito	SQ	GL	MQ	Teste F	Valor-p	Resultado
Efeitos Principais						
A: Teor PSA	2,857	1	2,857	31,97	0,000009	Significativo
B: Idade	5,115	1	5,115	57,26	0,000000	Significativo
C: Relação a/c	8,852	2	4,426	49,54	0,000000	Significativo
Interações						
AB	0,208	1	0,208	2,32	0,141070	Não Significativo
AC	0,304	2	0,152	1,70	0,204250	Não Significativo
BC	0,288	2	0,144	1,61	0,221250	Não Significativo
ABC	0,806	2	0,403	4,51	0,022240	Significativo
Erro (resíduo)	2,055	23	0,089			

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = grau de liberdade; MQ = média dos quadrados; F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos; Resultado = resultado da análise, com a indicação se o efeito é significativo ou não; R²_{mod} = coeficiente de determinação do modelo.

A análise estatística mostrou que o critério adotado foi significativo, a partir da constatação que o valor resultante de R²_{mod} igual a 0,903. Também evidenciou que os efeitos individuais dos fatores principais analisados: teor de PSA, idade e relação a/c são estatisticamente significativos a um nível de confiança de 95%. Com o intuito de avaliar o efeito global do teor de 0,2% de PSA na resistência à tração é apresentada a Figura 7.45.

A aplicação do método de Duncan mostra a formação de 2 grupos estatisticamente distintos, portanto, conclui-se que o teor de 0,2% leva à uma redução média da resistência à tração de 9%. Essa diminuição pode ser ponderada como baixa, quando é considerado o efeito promissor desse conteúdo de polímero na mitigação da retração autógena dos microconcretos. Sugere-se comparar os traços contendo 0,2% de PSA, com misturas de referência com a mesma relação a/c_{total}, como é analisado no seguinte item.

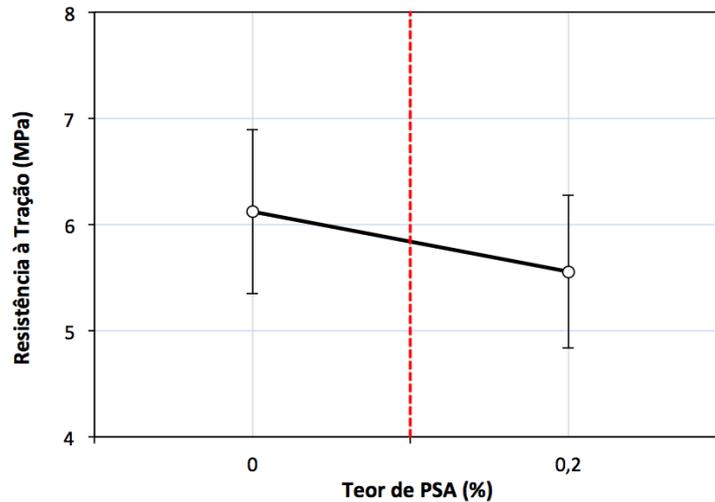


Figura 7.45 - Efeito do teor de 0,2% de PSA na resistência à tração por compressão diametral dos microconcretos com diferentes relações a/c. Foram apresentados os valores médios globais.

c) Comparação entre misturas de referência e contendo polímero (teor de 0,3%) com a mesma relação a/c_{total}

Para efetuar a comparação com a relação a/c_{total} , foram escolhidas 6 misturas sendo três de referência e três contendo 0,3% de PSA. A análise estatística foi realizada com o intuito de estudar a influência desse teor na resistência à tração por compressão diametral. Na Tabela 7.26 são mostrados os resultados da análise de variância.

Tabela 7.26 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de resistência à tração por compressão diametral, para avaliar a influência do teor fixo de PSA (0,3%) variando a relação a/c_{total} .

$R^2_{mod} = 0,856$						
Efeito	SQ	GL	MQ	Teste F	Valor-p	Resultado
Efeitos Principais						
A: Teor PSA	0,384	1	0,384	2,941	0,100408	Não Significativo
B: Idade	8,976	1	8,976	68,743	0,000000	Significativo
C: Relação a/c_{total}	4,475	2	2,237	17,136	0,000033	Significativo
Interações						
AB	0,110	1	0,110	0,841	0,368932	Não Significativo
AC	1,321	2	0,661	5,059	0,015569	Significativo
BC	0,012	2	0,006	0,047	0,954398	Não Significativo
ABC	0,814	2	0,407	3,117	0,064308	Não Significativo
Erro (resíduo)	2,873	22	0,131			

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = grau de liberdade; MQ = média dos quadrados; F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos; Resultado = resultado da análise, com a indicação se o efeito é significativo ou não; R^2_{mod} = coeficiente de determinação do modelo.

A análise estatística mostrou que os efeitos individuais dos fatores idade e relação a/c_{total} foram estatisticamente significativos a um nível de confiança de 95%. Porém, a variável teor de PSA mostrou-se não significativa, ou seja, que a adição de polímero não influenciou na resistência à tração, mesmo que a redução média tenha sido de 3%. A maioria das pesquisas concluem que o

polímero influencia negativamente essa propriedade. No entanto, Beushausen e Gillmer (2014) constataram que a adição de PSA causou um incremento nos resultados de resistência à tração, como consequência da melhora na microestrutura. Assim, o critério de comparação em função da relação $a/C_{básica}$ deve ser repensado para não penalizar a utilização dos polímeros.

7.4.3.5 - Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade foi avaliado em três corpos de prova cilíndricos de 10 cm x 20 cm na idade de 28 dias e na condição de cura úmida, conforme a metodologia descrita. Na Tabela 7.27 são apresentados os valores médios do módulo de elasticidade dos microconcretos, também são mostradas as porcentagens de redução de cada mistura, em relação às referências, na condição de cura úmida e na idade de 28 dias.

Tabela 7.27 - Valores de módulo de elasticidade médio e percentuais de redução em relação aos microconcretos de referência, para a condição de cura úmida e 28 dias de idade.

		Módulo de Elasticidade (GPa)	Redução do Módulo (%)
Tipo de Cura		Úmida	Úmida
Idade		28 dias	28 dias
Traço	0,25-PSA 0,3*	37,84	5
	Ref-0,30	39,77	
	0,30-PSA 0,1	38,00	4
	0,30-PSA 0,2	36,57	8
	0,30-PSA 0,3	34,76	13
	Ref-0,35	34,67	
	0,35-PSA 0,2	31,72	9
	0,35-PSA 0,3	30,35	12
	Ref-0,40	31,69	
	0,40-PSA 0,2	27,58	13

* A redução da resistência do traço 0,25-PSA 0,3, foi calculada em relação com a mistura Ref-0,30.

Percebeu-se uma tendência de diminuição do valor no módulo de elasticidade dos microconcretos, quando foi adicionado o PSA. Parece que esse efeito é incrementado com o aumento no teor de polímero. Na Figura 7.46 é apresentada a evolução módulo de elasticidade das misturas, tanto nos diferentes teores de PSA, como nas relações a/c , para o tipo de cura úmida e na idade de 28 dias.

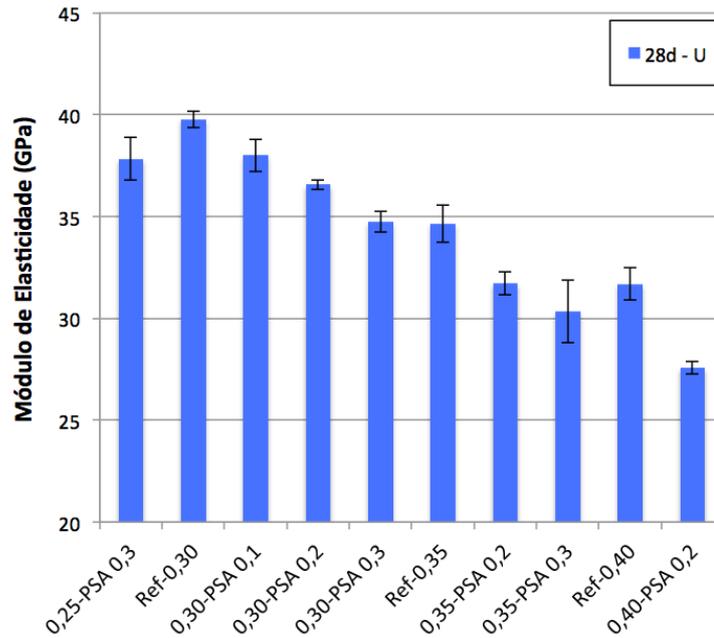


Figura 7.46 - Evolução do módulo de elasticidade dos microconcretos estudados, para a cura úmida e 28 dias de idade.

Com o objetivo de realizar uma melhor interpretação dos resultados, foi efetuado a análise de variância (ANOVA) nos 3 enfoques apresentados anteriormente nas outras propriedades mecânicas avaliadas. Na continuação são apresentados os resultados do estudo estatístico.

a) Efeito do teor de PSA para uma mesma relação $a/c_{básica}$ de 0,30

Nessa abordagem foi analisada a influência de diferentes teores de PSA no módulo de elasticidade, para isso foram analisados 4 traços e os resultados da avaliação estatística são apresentados na Tabela 7.28.

Tabela 7.28 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de módulo de elasticidade, para avaliar o efeito do teor de PSA para uma mesma relação $a/c_{básica}$ de 0,30.

$R^2_{mod} = 0,949$						
Efeito	SQ	GL	MQ	Teste F	Valor-p	Resultado
Efeitos Principais						
Teor PSA	40,71	3	13,57	49,14	0,000017	Significativo
Erro (resíduo)	2,21	8	0,28			

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = grau de liberdade; MQ = média dos quadrados; F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos; Resultado = resultado da análise, com a indicação se o efeito é significativo ou não; R^2_{mod} = coeficiente de determinação do modelo.

A análise estatística mostrou que o critério adotado foi significativo, a partir da constatação que o valor resultante de R^2_{mod} foi igual a 0,949. Também se evidenciou que o efeito do teor de PSA, foi estatisticamente significativo a um nível de confiança de 95%. Na Figura 7.47 são apresentados os valores médios do módulo de elasticidade em função do teor de polímero, assim como os desvios padrão de cada resultado.

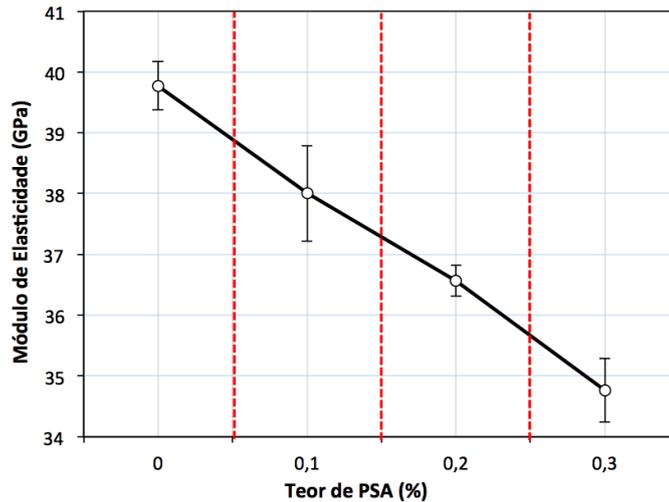


Figura 7.47 - Efeito do teor de PSA no módulo de elasticidade dos microconcretos com a mesma relação $a/c_{básica}$. Foram apresentados os valores médios em função do teor de polímero.

Conclui-se que o incremento no teor de PSA causa um decréscimo do módulo de elasticidade dos microconcretos. As porcentagens de redução desta propriedade para as misturas contendo 0,1%, 0,2% e 0,3% de PSA foram de 5%, 8% e 13%, respectivamente. O agrupamento por comparação múltipla de médias mostra diferenças significativas para cada conteúdo estudado. Shen *et al.* (2016) avaliaram o efeito de diferentes teores de PSA na tensão residual em concretos com relação $a/c_{básica}$ de 0,33, encontraram que o incremento da adição de polímero causou uma redução do módulo de elasticidade e do tempo de fissuração. Esse comportamento é causado pelos aumentos na porosidade da matriz cimentícia, no teor de ar aprisionado e na relação a/c .

b) Influência do teor fixo de PSA (0,2%) variando a relação a/c

O objetivo desta abordagem é avaliar o efeito teor de 0,2% de PSA no módulo de elasticidade em misturas com diferentes relações $a/c_{básica}$. Para isso foram estudados estatisticamente 6 traços. Um resumo dos resultados da análise de variância é mostrado na Tabela 7.29.

Tabela 7.29 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de módulo de elasticidade, para avaliar a influência do teor fixo de PSA (0,2%) variando a relação a/c .

$R^2_{mod} = 0,985$						
Efeito	SQ	GL	MQ	Teste F	Valor-p	Resultado
Efeitos Principais						
A: Teor PSA	52,64	1	52,64	150,35	0,000000	Significativo
B: Relação a/c	220,61	2	110,31	315,07	0,000000	Significativo
Interações						
AB	1,11	2	0,56	1,59	0,243661	Não Significativo
Erro (resíduo)	4,20	12	0,35			

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = grau de liberdade; MQ = média dos quadrados; F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos; Resultado = resultado da análise, com a indicação se o efeito é significativo ou não; R^2_{mod} = coeficiente de determinação do modelo.

O enfoque adotado foi significativo ($R^2_{\text{mod}} = 0,985$) e a análise estatística indicou que os efeitos individuais dos fatores principais, teor de PSA e relação a/c mostram uma influência expressiva. Na Figura 7.48 é mostrado o efeito global do conteúdo de 0,2% de polímero no módulo de elasticidade.

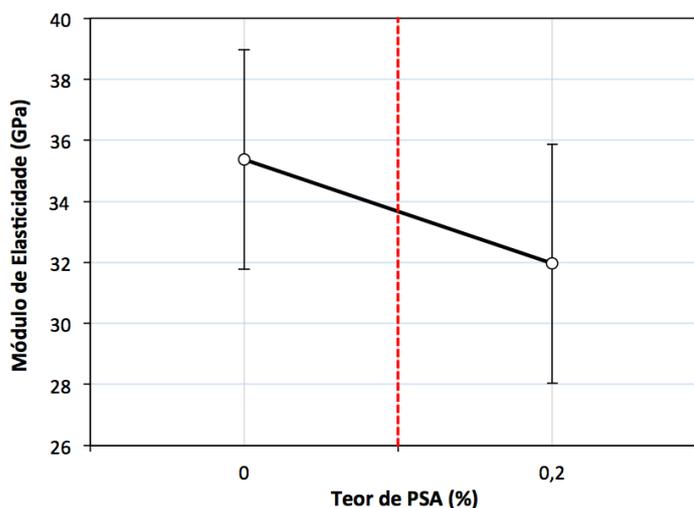


Figura 7.48 - Efeito do teor de 0,2% de PSA módulo de elasticidade dos microconcretos com diferentes relações a/c. Foram apresentados os valores médios globais.

A comparação múltipla de médias dos dados mostrou dois grupos distintos, assim, pode-se concluir que o teor de 0,2% de PSA causou uma diminuição global em média de 10% do módulo de elasticidade. As porcentagens de diminuição dessa propriedade para as misturas 0,30-PSA 0,2, 0,35-PSA 0,2 e 0,40-PSA 0,2, foram de 8%, 12% e 13%, respectivamente. Assim, parece que a magnitude da diminuição do módulo de elasticidade cresce com o aumento da relação a/c. Esse fato pode estar relacionado com a maior sensibilidade do módulo de elasticidade, em função do incremento da porosidade total do material cimentício.

Os menores valores do módulo de elasticidade nos microconcretos modificados com PSA podem gerar efeitos positivos, como o incremento da ductilidade do material e a menor susceptibilidade á fissuração, um tema que deverá ser analisado com mais detalhe em pesquisas futuras. Além disso, deve-se avaliar essa consequência em paralelo com o excelente desempenho obtido pelo PSA na mitigação da retração autógena e que pode trazer resultados benéficos também na durabilidade do concreto (resistência ao gelo-degelo).

c) Comparação entre misturas de referência e contendo polímero (teor de 0,3%) com a mesma relação a/c_{total}

A abordagem comparativa em função da mesma relação a/c_{total} foi realizada com 6 misturas, sendo três de referência e três contendo polímero. Na Tabela 7.30 são apresentados os resultados da análise de variância.

Tabela 7.30 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de módulo de elasticidade, para avaliar a influência do teor fixo de PSA (0,3%) variando a relação a/c_{total} .

$R^2_{mod} = 0,947$						
Efeito	SQ	GL	MQ	Teste F	Valor-p	Resultado
Efeitos Principais						
A: Teor PSA	5,03	1	5,03	5,63	0,035228	Significativo
B: Relação a/c_{total}	182,12	2	91,06	101,87	0,000000	Significativo
Interações						
AB	3,27	2	1,63	1,83	0,202633	Não Significativo
Erro (resíduo)	10,73	12	0,89			

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = grau de liberdade; MQ = média dos quadrados; F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos; Resultado = resultado da análise, com a indicação se o efeito é significativo ou não; R^2_{mod} = coeficiente de determinação do modelo.

A análise estatística mostrou que o enfoque adotado foi significativo ($R^2_{mod} = 0,947$). Também confirmou que os efeitos individuais dos fatores principais analisados são estatisticamente significativos a um nível de confiança de 95%. Como esperado a relação a/c_{total} foi o fator mais significativo. Já o teor de PSA parece ter uma influência menor. Na Figura 7.49 é mostrado o efeito global do teor de 0,3% de PSA no módulo de elasticidade.

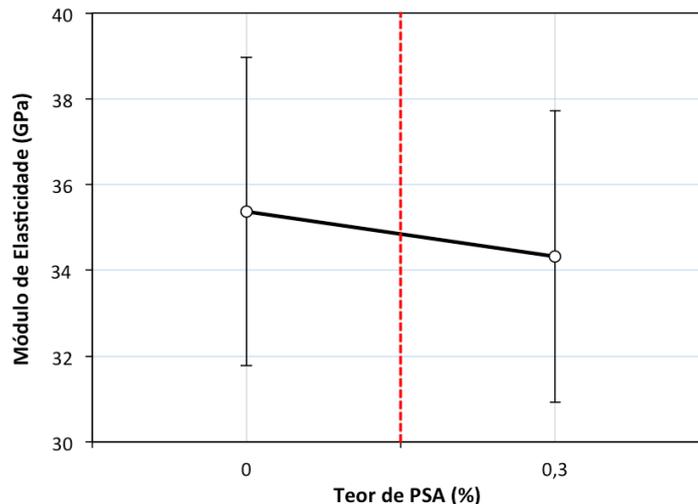


Figura 7.49 - Efeito do teor de 0,3% de PSA módulo de elasticidade dos microconcretos com diferentes relações a/c_{total} . Foram apresentados os valores médios globais.

O teste de Duncan mostra a formação de dois grupos distintos, isso indica que a adição de 0,3% de PSA causou uma redução no módulo de elasticidade das misturas. Mesmo que a diferença seja

significativa a magnitude dessa diminuição foi em média 3%, em termos de engenharia pode-se afirmar que a presença do polímero não afetou negativamente o módulo de elasticidade dos microconcretos para as relações a/c_{total} entre 0,30 e 0,40. Kong *et al.* (2014) avaliaram a retração autógena e as propriedades mecânicas de concretos de alta resistência com adição de PSA pré-saturados. Os autores compararam o módulo de elasticidade de misturas com a mesma relação a/c_{total} e, concluíram que a incorporação de polímero não influenciou nessa propriedade.

Assim, é demonstrado que o critério de comparação entre os microconcretos utilizando a relação $a/c_{básica}$ penaliza o uso dos polímeros. Sugere-se utilizar a relação a/c_{total} como parâmetro de comparação para as diferentes propriedades avaliadas tais como retração autógena, propriedades mecânicas e elásticas.

7.4.4 - Propriedades relacionadas à Durabilidade

Além do estudo das propriedades no estado fresco, das propriedades mecânicas e elásticas dos microconcretos, foram avaliadas também propriedades relacionadas à durabilidade: absorção por capilaridade e por imersão. Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Furnas Centrais Elétricas S.A. e foram utilizados três corpos de prova cilíndricos de dimensões 5 cm x 10 cm, para cada traço das propriedades estudadas. Os resultados individuais de absorção de água por capilaridade e por imersão encontram-se no Apêndice B. Na Tabela 7.31 é apresentado um resumo dos resultados para os 10 microconcretos estudados.

Tabela 7.31 – Resultados médios da absorção por capilaridade e por imersão dos microconcretos.

Traço	Capilaridade (g/cm ²)	Imersão (%)
0,25-PSA 0,3	0,17	2,40
Ref-0,30	0,25	4,29
0,30-PSA 0,1	0,24	3,95
0,30-PSA 0,2	0,24	4,06
0,30-PSA 0,3	0,21	5,17
Ref-0,35	0,27	5,51
0,35-PSA 0,2	0,35	6,24
0,35-PSA 0,3	0,40	6,26
Ref-0,40	0,53	8,62
0,40-PSA 0,2	0,50	8,93

7.4.4.1 - Absorção por Capilaridade

O fenômeno da ascensão ou penetração vertical da água dentro do concreto é causado pela tensão superficial que atua nos poros capilares do material. Segundo Lopes (2011), os fatores que influenciam nesse mecanismo são as características do líquido, como viscosidade, densidade e tensão superficial e as características do sólido: estrutura dos poros (raio, tortuosidade e continuidade dos capilares), energia superficial e teor de umidade. Na Figura 7.50 são mostrados os valores médios da absorção por capilaridade das 10 misturas avaliadas.

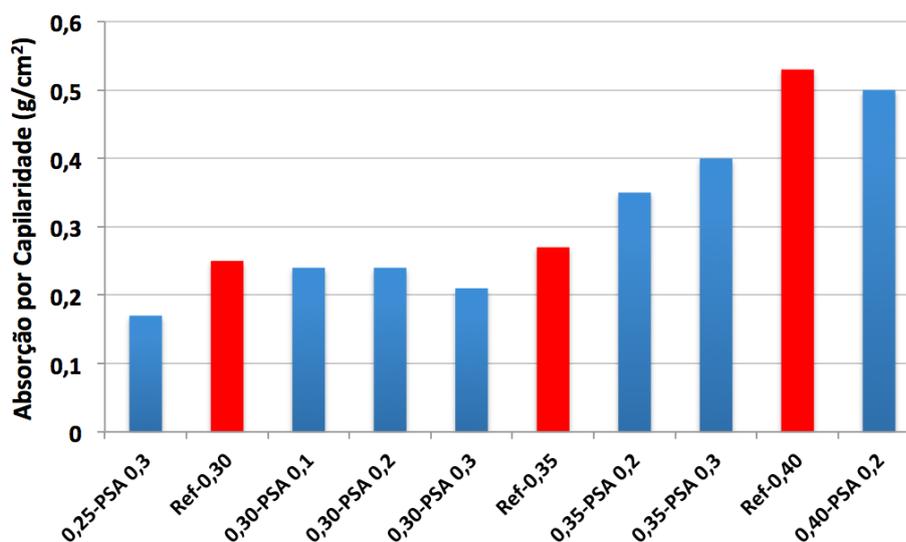


Figura 7.50 - Valores médios da absorção de água por capilaridade dos microconcretos estudados (cor vermelha: misturas de referência e cor azul: contendo PSA).

A magnitude dos valores está em concordância com as pesquisas de Lopes (2011) e Ordoñez (2013), que também avaliaram concretos de alta resistência. Além disso, foi observado que o fator que mais influencia nesta propriedade foi a relação a/c dos microconcretos. Não houve uma tendência clara de comportamento da absorção por capilaridade nas misturas com a adição de PSA. Ordoñez (2013) estudou microconcretos com relação a/c de 0,30 modificados com o PSA B, a pesquisadora encontrou que, quanto maior o teor de polímero, maior é a absorção capilar das misturas. Reinhardt *et al.* (2008) avaliaram microconcretos contendo PSA aos 7 dias, concluindo que a adição de polímero levou a um incremento no valor da absorção por capilaridade.

Vários aspectos podem alterar o desempenho das misturas contendo PSA, pois a água de cura interna participa da hidratação criando uma matriz cimentícia menos conectada e com poros de menor diâmetro (item 5.4.4 -). Porém, a porosidade total aumenta devido aos poros vazios deixados pelo polímero e ao incremento no ar aprisionado, o que pode levar a um acréscimo na absorção. Após a secagem, as partículas de PSA presentes na matriz cimentícia, também podem absorver mais água e assim aumentar a propriedade avaliada.

7.4.4.2 - Absorção por Imersão

A avaliação desta propriedade indica o volume de poros do material cimentício. Portanto, o ensaio pode fornecer informações sobre mudanças no volume de poros dos microconcretos modificados com PSA. Na Figura 7.51 são apresentados os resultados médios da absorção por imersão das misturas analisadas.

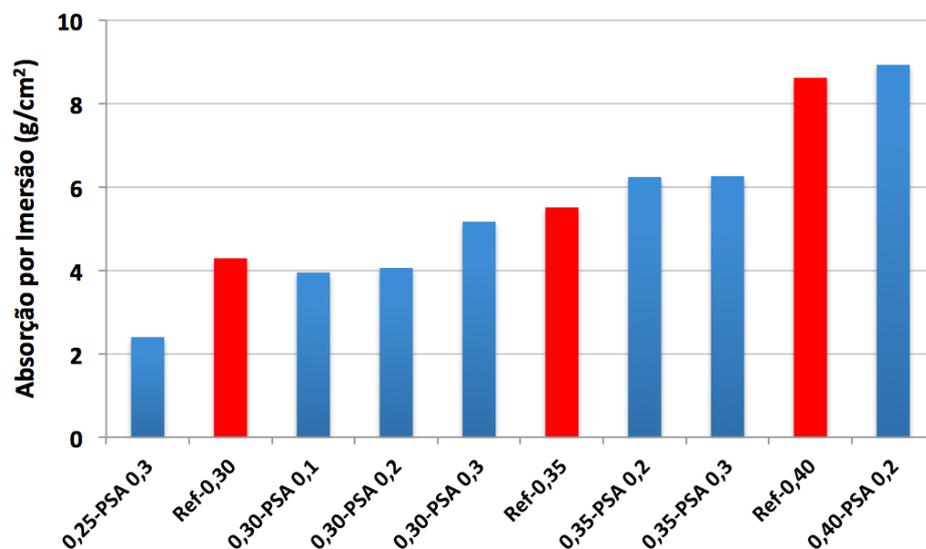


Figura 7.51 - Valores médios da absorção de água por imersão dos microconcretos estudados (cor vermelha: misturas de referência e cor azul: contendo PSA).

As magnitudes da absorção por imersão estão próximas dos valores encontrados por outros pesquisadores em estudos feitos com concretos de alta resistência (LOPES, 2011 e ORDOÑEZ, 2013). Percebeu-se que o fator mais influente na propriedade avaliada foi a relação a/c das misturas, devido esse parâmetro determinar a porosidade da matriz cimentícia, assim como a maior conexão e facilidade de entrada de água. De uma maneira geral, os resultados indicam que com a adição de PSA, houve um ligeiro aumento (em média 6%) dos valores da absorção por imersão. Poucos trabalhos foram encontrados na literatura avaliando o efeito dos PSAs nessa propriedade. Ordoñez (2013) determinou que o valor máximo dessa propriedade foi encontrado na mistura contendo o teor mais elevado de PSA (0,6%).

O desempenho do polímero parece estar associado com o aumento da porosidade devido ao desinchamento do PSA, ao incremento no teor de ar aprisionado e ao acréscimo da água de cura interna. Para comprovar essa hipótese devem ser realizados ensaios que avaliem com mais precisão a estrutura de poros do material cimentício, como por exemplo a porosimetria por intrusão de mercúrio e a microtomografia tridimensional de raios-X.

7.5 - CONCLUSÕES

Com base nas atividades desenvolvidas no programa experimental e nos resultados apresentados das diferentes propriedades, podem ser destacadas algumas conclusões e sugestões, descritas a seguir:

- das propriedades no estado fresco avaliadas nos microconcretos, destaca-se o aumento do teor de ar aprisionado, em média 62%, causado pela adição de PSA. Tal comportamento pode afetar o desenvolvimento das propriedades mecânicas e elásticas do material. Além disso, com o objetivo de atingir o intervalo de espalhamento estabelecido como premissa do projeto, nas misturas contendo PSA foi necessário adicionar, além da água de cura interna, um acréscimo no teor de aditivo superplastificante. Esse fato indica que o polímero afeta as propriedades reológicas dos microconcretos;
- os resultados experimentais mostraram que, com a diminuição da relação a/c , houve um aumento na retração autógena dos microconcretos de alta resistência, causado pelo maior efeito da autodessecação que gera o esvaziamento de poros cada vez mais delgados. Porém, a adição de polímero superabsorvente como agente de cura interna, mostrou-se como uma solução promissora na mitigação e até mesmo para a eliminação, da retração autógena. O desempenho depende do teor de PSA utilizado e, portanto, da quantidade de água de cura interna incorporada;
- observou-se que, de modo geral, à medida que aumenta o teor de PSA nos microconcretos com relação $a/c_{básica}$ entre 0,30 e 0,40, houve uma redução das propriedades mecânicas e elásticas. Tal fato, pode ser explicado pelo incremento da porosidade da microestrutura da pasta de cimento, causada pelos vazios gerados após o desinchamento das partículas de PSA, pelo aumento do teor de ar aprisionado e devido ao acréscimo da relação a/c_{total} nos microconcretos;
- o teor de 0,2% do PSA tipo A pode ser considerado, do ponto de vista tecnológico e econômico, como ótimo para utilização em materiais cimentícios de alta resistência. Devido a que, nos microconcretos com diferentes relações a/c , conseguiu mitigar a retração autógena consideravelmente (média de 82%) até a idade de 7 dias, quando o material é mais suscetível à fissuração. Embora, houve uma redução das propriedades mecânicas e elásticas, esse fato é compensado pelo efeito benéfico desse teor de polímero na retração autógena;

- como a água de cura interna participa da hidratação, sugere-se que a comparação das propriedades dos microconcretos contendo PSA seja feita com misturas de referência com a mesma relação a/c_{total} . Dessa maneira, o efeito do polímero nas propriedades mecânicas e elásticas não é penalizado. Aplicando essa abordagem o conteúdo de 0,3% de PSA mostrou-se como uma alternativa viável, pois conhecendo a sua influência nas propriedades mecânicas e elásticas, um concreto pode ser projetado para qualquer nível de resistência, sem apresentar retração autógena até os 28 dias;
- além do efeito positivo da adição de PSA na mitigação da retração autógena, os resultados deste trabalho indicam que quando os microconcretos foram submetidos a condições adversas de cura, baixa umidade relativa, o polímero influenciou positivamente na resistência à compressão e à tração, mostrando potencial para sua aplicação em situações reais de obra, ou seja, com parâmetros desfavoráveis como altas temperatura, efeito do vento e a baixa umidade relativa do ambiente.

8 - CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Neste capítulo são apresentadas, em primeiro lugar, as principais conclusões baseadas nos resultados obtidos dos estudos realizados nos polímeros, seguido dos resultados encontrados nas pastas de cimento, e por fim, nos microconcretos. Além disso, são propostas algumas recomendações e sugestões para o desenvolvimento de pesquisas futuras, com foco na utilização de PSAs como agentes de cura interna em materiais cimentícios de alta resistência.

8.1 - SINOPSE E CONCLUSÕES

Nesta seção se descrevem as principais considerações e conclusões alcançadas por meio do desenvolvimento do estudo experimental e das análises feitas nesta tese que, em princípio, são válidas para os materiais e condições experimentais estudados, mas que são um estímulo à realização de novos estudos para viabilizar o uso mais seguro e confiável dos polímeros superabsorventes como aditivos na produção de materiais cimentícios de alta resistência.

- A revisão da literatura buscou contribuir com conceitos sobre a aplicação dos PSAs como agentes mitigadores da retração autógena. Conclui-se que o desempenho de cada polímero depende, essencialmente, da capacidade de absorção no meio cimentício e da cinética de desorção da água para a matriz cimentícia. Os principais fatores que influenciam essas propriedades são as características de cada PSA (tipo de polimerização, densidade de grupos aniônicos, densidade da estrutura reticulada e tamanho das partículas) e o meio de exposição (composição da solução de poros cimentícia e temperatura do sistema). Assim, é fundamental caracterizar com precisão os polímeros para determinar a sua dosagem ideal como agente de cura interna.
- O estudo da caracterização dos quatro PSAs utilizados nesta pesquisa, possibilitou avaliar diferentes propriedades como: composição química, forma e distribuição granulométrica das partículas, massa específica e capacidade de absorção no meio aquoso e no meio cimentício. Além disso, permitiu a validação de diferentes técnicas aplicadas comumente nos materiais de construção e, outras desenvolvidas por diversos pesquisadores. Embora não exista uma metodologia normalizada para a determinação da absorção dos polímeros no meio cimentício, destaca-se a técnica de espalhamento de argamassa, pois foi eficiente e simples. Por fim, o difratômetro a laser, além de caracterizar a distribuição granulométrica do PSA com precisão, tem potencial para ser uma metodologia empregada a fim de determinar a absorção dos polímeros no meio cimentício, quando utilizado fluido sintético de poros.

- A avaliação reológica, ao longo do tempo, das pastas de cimento revelou que a adição de diferentes tipos de PSAs e água de cura interna influenciou levemente a viscosidade. Porém, a tensão de escoamento foi incrementada, sendo que a magnitude desse efeito depende das propriedades de cada polímero, sobretudo da cinética de absorção e dessorção, do formato e da distribuição granulométrica das partículas. O estudo calorimétrico mostrou que os PSAs mudaram a cinética de hidratação das pastas, levando a um retardamento da transição suspensão-sólido (pega).
- A avaliação da evolução da hidratação e da estrutura de poros das pastas de cimento contendo sílica ativa, por meio de diversas técnicas de caracterização microestrutural, revelou que a água de cura interna, incorporada pelo PSA, incrementa o grau de hidratação, porém, modifica a microestrutura das pastas, uma vez que elevou a porosidade total e alterou a distribuição de tamanho de poros, devido principalmente ao aumento dos mesoporos (diâmetro entre 5,5 nm e 50 nm). Também verificou-se a densificação da matriz cimentícia, causada pelo aumento das reações de hidratação, pela promoção da atividade pozolânica e pelo aparente efeito de nucleação das partículas de PSA nas idades mais avançadas.
- A metodologia da velocidade de pulso ultrassônico mostrou-se como uma alternativa simples e confiável para a determinação precisa do tempo zero (tempo de transição suspensão-sólido), com o intuito de balizar o início da determinação experimental da retração autógena nos microconcretos de alta resistência. A análise da velocidade final de propagação de onda ultrassônica, com 48 h, mostrou-se como uma alternativa de avaliação da evolução da fração de volume sólido total dos microconcretos.
- A incorporação de água de cura interna por meio de diferentes teores de PSA mostrou-se como uma estratégia eficiente na mitigação e, até mesmo eliminação, da retração autógena de microconcretos de alta resistência com diferentes relações a/c. A efetividade desta técnica é reduzida quando diminui a quantidade de polímero e, em consequência, a água de cura.
- Os valores encontrados das propriedades mecânicas e elásticas dos microconcretos, de maneira geral, sofreram uma redução pela presença do PSA, o que se atribui ao incremento da porosidade da matriz cimentícia. Esse comportamento foi provocado por várias razões: os vazios gerados após o desinchamento das partículas de polímero, o aumento do teor de ar aprisionado e o acréscimo da relação a/c_{total} nos microconcretos. Porém, tem que se avaliar o efeito positivo na retração autógena causado pela polímero e assim projetar um concreto que se ajuste aos requerimentos de durabilidade. Com o intuito de não penalizar o efeito do PSA

nos materiais cimentícios, propõe-se que a avaliação das misturas contendo polímero e água de cura interna, seja realizada comparativamente com traços de referência com a mesma relação a/c_{total} .

Em resumo, os polímeros superabsorventes podem ser utilizados como agentes de cura interna para mitigar ou mesmo eliminar a retração autógena, porém, é fundamental sua caracterização prévia, principalmente no que tange à determinação da capacidade de absorção de água, propriedade que é determinante na influência no estado fresco, no tempo zero, na retração autógena e nas propriedades mecânicas e elásticas dos materiais cimentícios de alta resistência.

8.2 - SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

É evidente a necessidade da continuidade de pesquisas sobre a incorporação de água de cura interna por meio de PSAs em materiais cimentícios de alta resistência, portanto recomenda-se a realização dos seguintes estudos, dentre outros:

- Dado que ainda não existe uma metodologia normalizada para a determinação da absorção dos PSAs no meio cimentício, recomenda-se a aplicação de técnicas utilizando solução sintética de poros como a difratometria a laser, os cilindros graduados e a microscopia ótica. Para a avaliação da cinética de desorção de água e do mecanismo envolvido na mitigação da retração autógena em materiais cimentícios, podem ser utilizadas técnicas de processamento de imagens como a tomografia de nêutrons e a microtomografia tridimensional de raios-X.
- Estudo sobre a influência nas propriedades reológicas da incorporação de água de cura interna pelos PSAs em pastas de cimento, por meio do emprego de reometria rotacional utilizando diferentes geometrias como cone-placa ou cilindros coaxiais. Também sugere-se a análise reológica em microconcretos e concretos de alta resistência utilizando viscosímetros e reômetros.
- É necessário um maior número de investigações sobre o efeito dos PSAs na microestrutura de materiais cimentícios, conhecendo as limitações da porosimetria por intrusão de mercúrio sugere-se a avaliação da porosidade por meio de técnicas como adsorção de nitrogênio e de vapor de água, técnicas de processamento digital de imagens (microscopia ótica e eletrônica) e métodos não destrutivos como a ressonância magnética nuclear (RMN) e a tomografia de raios-X.

- Avaliação em materiais cimentícios de alta resistência modificados com diferentes teores de PSAs, da susceptibilidade para o desenvolvimento da fissuração por retração restringida, por meio do ensaio do anel duplo concêntrico, segundo as prescrições da norma ASTM C1581-09.
- Com o intuito de promover a compensação dos efeitos da água de cura interna incorporada pelos PSAs nas propriedades mecânicas e elásticas nos CARs, sugere-se o estudo da adição de nano materiais aplicados aos meios cimentícios. Dentre estes destacam-se os nano tubos de carbono, a nanossílica e as nano partículas de dióxido de titânio.
- Mais pesquisas são necessárias sobre a avaliação do efeito da adição de PSAs em propriedades do concreto tais como: as associadas à durabilidade, a fluência à compressão e à tração, a fadiga e a resistência ao gelo-degelo.
- Por fim, a combinação de diferentes estratégias de cura interna podem ser exploradas visando a mitigação da retração autógena e fazendo-se uma análise de custo/benefício, por exemplo: os PSAs, o aditivo redutor de retração, os agregados miúdos reciclados ou os agregados graúdos porosos.

REFERÊNCIAS

ACKER, P. **Comportement mécanique du béton**. In: Rapport de Recherche LCPC, apports de l'approche physico-chimique, N° 152, 1988.

AITCIN, P.C. **Autogenous shrinkage measurement**. In: E. Tazawa (ed), Autoshrink' 98, Proceedings of the International Workshop on Autogenous Shrinkage of Concrete, Hiroshima, Japan June, pp. 245-256, 1998.

AITCIN, P.C. **Concreto de Alto Desempenho**. São Paulo: Ed. PINI, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C780: Standard Test Method for Preconstruction and Construction Evaluation of Mortars for Plain and Reinforced Unit Masonry**. Philadelphia – USA, 14p. 2014.

_____. **ASTM C151: Standard Test Method for Autoclave Expansion of Hydraulic Cement**. Philadelphia – USA, 3p. 2009.

_____. **ASTM C593: Standard Specification for Fly Ash and Other Pozzolans for Use With Lime for Soil Stabilization**. Philadelphia – USA, 5p. 2006.

_____. **ASTM C1498: Standard Test Method for Hygroscopic Sorption Isotherms of Building Materials**. Philadelphia – USA, 4p. 2004.

_____. **ASTM C1581: Standard Test Method for Determining Age at Cracking and Induced Tensile Stress Characteristics of Mortar and Concrete under Restrained Shrinkage**. Philadelphia – USA, 7p. 2009.

_____. **ASTM C1698: Standard Test Method for Autogenous Strain of Cement Paste and Mortar**. Philadelphia – USA, 8p. 2009.

_____. **ASTM E178: Standard Practice for Dealing With Outlying Observations**. Philadelphia – USA, 18p. 2008.

ANGELIM, R.R. **Influência da adição de finos calcários, silicosos e argilosos no comportamento das argamassas de revestimento**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 146p. 2000.

ASSMANN, A. **Physical Properties of Concrete Modified with superabsorbent polymers**. Tese doutorado, Universidade de Stuttgart, Faculdade de Engenharia Civil e Ambiental. Stuttgart - Alemanha, 213p. 2013.

ASSMANN, A. e REINHARDT, H.W. **Effect of water-filled macropore inclusions on the hydration of Portland cement detected by thermo gravimetric analysis**. In: International RILEM Conference on Advances in Construction Materials Through Science and Engineering, p. 108 – 115, 2011.

ASSMANN, A. e REINHARDT, H.W. **Tensile creep and shrinkage of SAP modified concrete**. In: Cement and Concrete Research, Vol. 58, p. 179–185. 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8953, Concreto para fins estruturais - Classificação pela massa específica, por grupos de resistência e consistência**. Rio de Janeiro, 3p. 2015.

_____. **NBR 6118, Projeto de Estruturas de Concreto - Procedimento.** Rio de Janeiro, 238p. 2014.

_____. **NBR 11768, Aditivos químicos para concreto de cimento Portland - Requisitos.** Rio de Janeiro, 19p. 2011.

_____. **NBR 13276, Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Preparo da mistura e determinação do índice de consistência.** Rio de Janeiro, 3p. 2005.

_____. **NBR 13278, Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado.** Rio de Janeiro, 4p. 2005.

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

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

_____. **NBR 5738, Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova.** Rio de Janeiro, 6p. 2003.

_____. **NBR 5739, Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos.** Rio de Janeiro, 9p. 2007.

_____. **NBR 7211, Agregados para concreto - Especificação.** Rio de Janeiro, 9p. 2011.

_____. **NBR 7215, Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão.** Rio de Janeiro, 8p. 1996.

_____. **NBR 7222, Concreto e argamassa - Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos.** Rio de Janeiro, 5p. 2011.

_____. **NBR 8522, Concreto - Determinação do módulo estático de elasticidade à compressão.** Rio de Janeiro, 16p. 2008.

_____. **NBR 8802, Concreto endurecido - Determinação da velocidade de propagação de onda ultrassônica.** Rio de Janeiro, 8p. 2013.

_____. **NBR 9978, Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica.** Rio de Janeiro, 4p. 2005.

_____. **NBR 9779, Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água por capilaridade.** Rio de Janeiro, 3p. 2012.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

_____. **NBR NM 47, Concreto - Determinação do teor de ar em concreto fresco - Método pressométrico.** Rio de Janeiro, 23p. 2002.

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

BAKASS, M.; BELLAT, J.P.; BERTRAND G. **Characterization of a Superabsorbent Polymer.** In: Journal of Applied Polymer Science, Vol. 104, 782–786, 2007.

BANFILL, P.B.G. **Rheology of Fresh Cement and Concrete.** In: Rheology Reviews, pp. 61. 2006.

BANFILL, P.B.G. **The Rheology of Fresh Cement and Concrete – A Review.** In: Proc 11th International Cement Chemistry Congress, Durban. 2003

BANFILL, P.B.G.; BEAUPR, D.; CHAPDELAINE, F.; DE LARRARD, F.; DOMONE, P.L.; NACHBAUR, L.; SEDRAN, T. **Comparison of concrete rheometers: international tests at LCPC, NISTIR 6819.** National Institute of Standards and Technology: Washington, USA. 2001.

BAROGHEL-BOUNY, V. **Characterization des pâtes de ciment et des bétons: methodes, analyse, interpretations.** Thèse de doctorat de L.C.P.C., Paris, France, 1994.

BAROGHEL-BOUNY, V.; MOUNANGA, P.; LOUKILI, A. e KHELIDJ, A. **From Chemical and micro structural evolution of cement pastes to the development of Autogenous deformations.** In: Jensen O. M., Bentz, D.P.; Lura P. (Eds), Proceedings of the ACI International Conference SP-220 on Autogenous Deformation of Concrete, Arizona, pp. 1-22, 2002.

BEUSHAUSEN, H. e GILLMER, M. **The use of superabsorbent polymers to reduce cracking of bonded mortar overlays.** In: Cement and Concrete Composites, vol. 52, p. 1-8. 2014.

BENTUR, A. **Comprehensive approach to prediction and control of early-age cracking in cementitious materials.** In: F.J. Ulm, Z.P. Bazant e F.H. Wittmann (Eds), Concreep-6@MIT, Proceedings of the Sixth International Conference on Creep, Shrinkage and durability mechanics of concrete and other quasi-brittle materials, Cambridge (MA), USA, August, pp. 589-597, 2001.

BENTUR, A.; IGARASHI, S.; KOVLER, K. **Prevention of autogenous shrinkage in high-strength concrete by internal curing using wet lightweight aggregates.** In: Cement and Concrete Research. Vol. 31, Iss: 11, pg: 1587–1591, 2001.

BENTZ D.P. **Influence of internal curing using lightweight aggregates on interfacial transition zone percolation and chloride ingress in mortars.** In: Cement & Concrete Composites. Vol:31, iss:5 pg: 285 -289, 2009.

BENTZ, D.P. e JENSEN, O.M. **Mitigation strategies for autogenous shrinkage cracking.** In: Cement and Concrete Research, nº 26, pp. 677-685, 2004.

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

BETIOLI, A.M. **Influência dos polímeros MHEC e EVA na hidratação e comportamento reológico de pastas de cimento Portland.** Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – PPGEC. Universidade Federal de Santa Catarina, 211 p. 2007.

BETIOLI, A.M.; CINCOTTO, M.A.; JOHN, V.M. ; PILEGGI, R.G. **Relação entre o comportamento reológico e os fenômenos físico-químicos no início da hidratação do cimento Portland com adição de filler.** In: XII Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, Fortaleza – CE, 2008.

BETIOLI, A.M.; GLEIZE, P.J.P.; SILVA D.A.; JOHN, V.M. ; PILEGGI, R.G. **Effect of HMEC on the consolidation of cement pastes: Isothermal calorimetry versus oscillatory rheometry.** In: Cement and Concrete Research, v. 39, p. 440–445. 2009.

BETIOLI, A.M.; GLEIZE, P.J.P.; JOHN, V.M. ; PILEGGI, R.G. **Effect of EVA on the fresh properties of cement paste.** In: Cement & Concrete Composites, Vol. 34, p. 255–260. 2012.

BETIOLI, A.M.; JOHN, V. M. ; GLEIZE, P.J.P. ; PILEGGI, R.G. **Caracterização reológica de pasta cimentícia: associação de técnicas complementares.** In: Ambiente Construído (Online), v. 9, p. 37-48, 2009.

BOIVIN, S.G. **Retrait au jeune âge du béton. Développement d’une méthode expérimentale et contribution à l’analyse physique du retrait endogène.** Thèse de doctoral, LCPC, Paris, 2001.

BROWER, L.E. e FERRARIS, C.F. **Comparison of Concrete Rheometers.** In: Concrete International -Detroit-. Vol. 25, no 8, p. 41-47. 2003.

BUCHHOLTZ, F.L. & GRAHAM, A.T. **Modern Superabsorbent Poly-mer Technology.** New York: Wiley-VCH, 1998.

CALLISTER, W.D. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução.** Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2012.

CARDOSO, F.A.; JOHN, V.M.; PILEGGI, R.G. **Rheological behavior of mortars under different squeezing rates.** In: Cement and Concrete Research, v. 39, p. 748–753. 2009.

CASSON, R.B.J. e DOMONE, P.I.J. **Ultrasonic monitoring of the early age properties of concrete.** In: Proc. RILEM Int. Conf. Concrete of Early Ages, ENCP, Paris, V.I, pp 129-135, 1982.

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

CASTRO, J.; KAISER, L. GOLIAS, M.; WEISS, J. **Absorption and desorption properties of fine lightweight aggregate for application to internally cured concrete mixtures.** In: Cement and Concrete Composites. Vol. 33, Iss: 10, pg: 1001–1008, 2011.

CHEN, H.; WYRZYKOWSKI, M.; SCRIVENER, K.; LURA, P. **Prediction of self-desiccation in low water-to-cement ratio pastes based on pore structure evolution.** In: Cement and Concrete Research, Vol. 49, p. 38-47. 2013.

CHEN, X.; SHAN, G.; HUANG, J.; HUANG, Z. e WENG, Z. **Synthesis and Properties of Acrylic-Based Superabsorbent.** In: Journal of Applied Polymer Science. Vol. 92, Pg.: 619–624. 2004.

COOK, R.A. e HOVER, K.C. **Mercury porosimetry of hardened cement pastes.** In: Cement and Concrete research, Vol. 29, n. 6, p. 933-943. 1999.

COUTINHO, A.S. **Fabrico e Propriedades do Betão.** Lisboa: Ed. LNEC. 1994.

CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction.** Reading, MA, USA: Addison-Wesley, 1978.

CUSSON, D. e HOOGEVEEN, T. **Internal curing of high-performance concrete with pre-soaked fine lightweight aggregate for prevention of autogenous shrinkage cracking.** In: Cement and Concrete Research. Vol. 38, Iss: 6, pg: 757–765, 2008.

DAI, W. e JI, W. **Computer simulation model for cement hydration and virtual microstructures.** In: Materials Research Innovations. 2013.

DIAMOND, S. **Mercury porosimetry: an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials.** In: Cement and Concrete Research, vol. 01, p. 1517-1525, 2000.

DE BELIE, N.; GROSSE, C.U.; KURZ, J. e REINHARDT H.W. **Ultrasound monitoring of the influence of different accelerating admixtures and cement types for shotcrete on setting and hardening behavior.** In: Cement and Concrete Research 35 (11) 2087–2094, 2005.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** Ed: EDIPUCRS, Porto Alegre. 2007.

DOMONE, P.L.J.; YONGMO, X.; BANFILL, P.F.G. **Developments of the two-point workability test for high-performance concrete.** Magazine of Concrete Research, v. 51, n.3, p. 171-179. 1999.

DUDZIAK, L. e MECHTCHERINE, V. **Enhancing early-age resistance to cracking in high-strength cement-based materials by means of internal curing using superabsorbent**

polymers. In: Brameshuber W (ed) Additions improving properties of concrete, RILEM Proceedings PRO 77, pp 129–139. 2010.

PIÉRARD, J.; POLLET, V.; CAUBERG, N. **Mitigating Autogenous Shrinkage in HPC by internal curing using superabsorbent polymers.** In: International RILEM Conference on Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark. 2006.

EDANA - European Disposals and Nonwovens Association. **Recommended test method: Determination of content of respirable particles,** ERT 420.2-02, 2002a.

EDANA – European Disposals and Nonwovens Association. **Recommended test method: free swell capacity.** ERT 440.2-02, 2002b.

ESTEVEVES, L. P. **An ongoing investigation on modeling the strength properties of water-entrained cement-based materials.** In: Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting Iii. 2012.

ESTEVEVES, L.P. **Internal curing in cement-based materials.** Aveiro, Universidade de Aveiro, Ph.D. Thesis, 2009.

ESTEVEVES, L.P. **On the absorption kinetics of Superabsorbent Polymers.** In: Int. RILEM Conf. on Use of Superabsorbent Polymers and Other New Additives in Concrete, 15-18, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark. August, 2010.

ESTEVEVES, L.P. **On the hydration of water-entrained cement–silica systems: Combined SEM, XRD and thermal analysis in cement pastes.** In: Thermochemica Acta, Vol. 518, Iss. 1–2, p. 27–35. 2011b

ESTEVEVES, L.P. **Recommended method for measurement of absorbency of superabsorbent polymers in cement-based materials.** In: Materials and Structures. 2014.

ESTEVEVES L.P. **Superabsorbent polymers: On their interaction with water and pore fluid.** Cemnet and Concrete Composites. Vol. 33(7), p. 717–724, 2011a.

ESTEVEVES, L.P. e JENSEN, O.M. **Absorbency of Superabsorbent Polymers in Cementitious Environments.** In: Concrete with Smart Additives and Supplementary Cementitious Materials, MRS Proceedings – XXI International Materials Research Congress (Cancún, Mexico), Cambridge University Press, 2012.

ESTEVEVES, L.P.; LUKOŠIŪTĖ, I.; ČĖSNIENĖ, J. **Hydration of cement with superabsorbent polymers.** In: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 118, no 2, p. 1385-1393. 2014.

ESTEVEVES, L.P.; PAIVA, H.; FERREIRA, V.M.; CACHIM, P. **Effect of curing conditions on the mechanical properties of mortars with superabsorbent polymers.** In: Materiales de Construcción, Vol. 60 (298), p. 61-72. 2010.

FARZANIAN, K.; TEIXEIRA, K.P.; ROCHA, I.P.; CARNEIRO, L.D.S.; GHAHREMANINEZHAD, A. **The mechanical strength, degree of hydration, and electrical resistivity of cement pastes modified with superabsorbent polymers.** In: Construction and Building Materials, Vol. 109, p. 156-165. 2016.

FELDMAN, R.F e SEREDA, P.J. **A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties.** In: Materials and Structures, nº 06, pp. 509 -520, 1968.

FERRARIS, C.F. **Mécanisme du retrait de la pâte de ciment durcie.** Thèse de docteur ès, sciences, Ecole Polytechnique Fédérale De Lausanne, 1986.

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

FERRARIS, C. e GAIDIS, J. **Connection between the rheology of concrete and the rheology of cement paste.** In: ACI Materials Journal. 88, 388-393. 1992.

FRIEDRICH, S.V. **Superabsorbent Polymers (SAP).** In: RILEM TC 225-SAP. Application of superabsorbent polymers in concrete construction. London: Ed. Springer, Cap. 3, 2012.

GARCIA, J.R.; OLIVEIRA, I.R.; PANDOLFELLI, V.C. **Processos de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos retardadores e aceleradores de pega do cimento de aluminato de cálcio.** In: Cerâmica. Vol. 53, p. 42-56. 2007.

GOBBO, L.A. **Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland.** Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia. Universidade de São Paulo, 2009.

GONZALES, M. L. S.; SILVA, E. F. e LOPES, A. N. M. **Polímeros Superabsorventes para Mitigar Retração Autógena de Concretos de Alta Resistência – Estado da Arte.** In: 56º Congresso Brasileiro do Concreto - CBC2014 – 56CBC. 2014.

GOLIAS, M.; CASTRO, J.; WEISS, J. **The influence of the initial moisture content of lightweight aggregate on internal curing.** In: Construction and Building Materials. Vol. 35, pg: 52–62, 2012.

GROSSE C.U. **About the improvement of US measuring techniques for the quality control of fresh concrete.** In: Otto-Graf-Journal, Vol. 13, p. 93–110, 2002.

GROSSE, C.U. e REINHARDT, H.W. **Fresh concrete monitored by ultrasound methods.** In: Otto-Graf-Journal, Vol. 12, p. 157–168, 2001.

HAGYMASSY, J.; BRUNAUER, J.R. e MIKHAIL, R.S. **Pore structure analysis by water vapor adsorption.** In: Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 29 (3), p. 485-491, 1969.

HANSEN, T.C. **Physical structure of hardened cement paste. A classical approach.** In: Materials and Structures. Vol. 19, P. P. 423-436, 1986.

HAMMER, T.A.; BJØNTEGAARD, Ø. e SELLEVOLD, E.J. **Measurement methods for testing of early age autogenous strain.** In: Bentur A. (ed) Early age cracking in cementitious systems. RILEM TC 181-EAS Committee, RILEM, Cachan, pp 234–245, 2002.

HOPPE FILHO, J. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto.** Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia de Construção Civil – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 247 p. 2008.

HUA, C.; ACKER, P. e EHRLACHER, A. **Analyses and models of the autogenous shrinkage of hardening cement paste.** In: Cement and Concrete Research, v. 25, n. 7, pp. 1457-1468, 1995.

JAWED, I.; SKALNY, J.; YOUNG, J.F. **Hydratation of Portland cement.** In: Structure and Performance of Cement. Ed. BARNES, P. p. 237-318. 1983.

JCI- Committee Report of Japan Concrete Institute. **Technical Committee on Autogenous Shrinkage of Concrete.** In: E. Tazawa (ed), Autoshrink' 98, Proceedings of the International Workshop on Autogenous Shrinkage of Concrete, Hiroshima, Japan, pp. 3-67, 1998.

JENSEN, O.M. **Influence of cement composition on autogenous deformation and change of the relative humidity.** In: Shrinkage of Concrete – Shrinkage 2000, Paris, 16-17 October 2000, RILEM Proceedings, PRO 17, Cachan 143-153, 2000.

JENSEN, O.M. **Use of superabsorbent polymers in construction materials.** In Microstructure related durability of cementitious composites, October 13-15, (Nanjing, China), RILEM PRO 61 (2): 757-764, 2008.

JENSEN, O. M. **Use of superabsorbent polymers in concrete.** In: Concrete International, Vol. 35(1), p. 48-52. 2013.

JENSEN, O.M. **Water Absorption of Superabsorbent Polymers in a Cementitious Environment.** In: International RILEM Conference on Advances in Construction Materials through Science and Engineering, C. Leung and K.T. Wan, eds., RILEM Pro079, pp. 22-35, 2011.

JENSEN, O.M. e HANSEN, P.F. **Water-entrained cement-based materials I. Principles and theoretical background.** In: Cement and Concrete Research, v. 31, n. 6, p. 647-654, 2001a.

JENSEN, O.M. e HANSEN, P.F. **Autogenous deformation and RH-chances in perspective.** In: Cement and Concrete Research, Vol. 31, P.P. 1859-1865, 2001b.

JENSEN, O.M. e HANSEN, P.F. **Water-entrained cement-based materials – II. Implementation and experimental results.** In: Cement and Concrete Research, Vol. 32. P. P. 973–978, 2002.

JENSEN, O.M. e HANSEN, P.F. **Autogenous deformation and change of the relative humidity in silica fume-modified cement paste.** In: ACI Materials Journal, Vol. 93, No. 6, pp. 539-543, 1996.

JENSEN, O.M. e HANSEN, P.F. **A dilatometer for measuring autogenous deformation in hardening Portland cement paste.** In: Materials and Structures, Vol. 28, pp. 406-409, 1995.

JENSEN, O.M. e HANSEN, P.F. **Techniques and materials for internal water curing of concrete.** In: Materials and Structures, Vol. 39, pp. 817-825, 2006.

JENSEN, O. M. e LURA, P. **Techniques and materials for internal water curing of concrete.** In: Materials and Structures, No. 39, pp. 817-825, 2006.

JIN, J. **Properties of mortar for self-compacting concrete.** Tese de Doutorado – Department of Civil and Environmental Engineering, Universidade of London, London, 398p. 2002.

JOHANSEN, N. A.; MILLARD, M. J.; MEZENECVOVA, A.; GARAS, V. Y.; KURTIS, K.E. **New method for determination of absorption capacity of internal curing agents.** In: Cement and Concrete Research. Vol. 39, Pg.: 65–68, 2009.

JUSTS, J.; WYRZYKOWSKI, M.; BAJAREB, D.; LURA, P. **Internal curing by superabsorbent polymers in ultra-high performance concrete.** In: Cement and Concrete Research. Vol. 76, p. 82–90. 2015.

JUSTS, J.; WYRZYKOWSKI, M.; WINNEFELD, F.; BAJAREB, D.; LURA, P. **Influence of superabsorbent polymers on hydration of cement pastes with low water-to-binder ratio. A calorimetry study.** In: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 115(1), p. 425-432. 2014.

KEATING, J.; HANNANT, D.J. e HIBBERT, A.P. **Comparison of shear modulus and pulse velocity techniques to measure the build-up structure in fresh cement pastes used in oil well cementing.** Cement and Concrete Research. Vol. 9, p. 554-566, 1989.

KIATKAMJORNWONG, S. **Superabsorbent polymers and superabsorbent polymer composites.** In: Science Asia, Vol. 33(Supplement 1), p. 39-43, 2007.

KIM, J. e SCHLANGEN, E. **Super Absorbent Polymers to Stimulate Self-Healing in ECC.** In: K. van Breugel, G. Ye and Y. Yuan (eds.) 2nd international symposium on service life design for infrastructure, 4–6 October 2010, RILEM Publications S.A.R.L. Bagneux, France, pp. 849–858, 2011.

KLEMM A.J. e SIKORA K.S. **Superabsorbent Polymers in Cementitious Composites – Review.** In: Journal of Construction of optimized potential (Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym), Czestochowa, Poland, 2011.

KLEMM A.J. e SIKORA K.S. **The effect of Superabsorbent Polymers (SAP) on microstructure and mechanical properties of fly ash cementitious mortars.** In: Construction and Building materials, Vol. 49, p. 134-143. 2013.

KOJIMA, T.; TAKAGI, N. e HORIKAWA, S. **Study on Shrinkage Characteristics of High-Strength Silica Fume Concrete.** In: V. M. Malhotra (ed) Proceedings of Seventh CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, pp. 719-735, Chennai, India. 2001.

KONG, X.M.; ZHANG, Z.L.; LU, Z.C. **Effect of pre-soaked superabsorbent polymer on shrinkage of high-strength concrete.** In: Materials and Structures, Vol. 48, Nro. 9, p. 2741-2758. 2014.

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

KOVLER, K. e JENSEN O. M. **General Concept and Terminology.** In: RILEM, State-of-the-art report of the Rilem Technical Committee 196-ICC: Internal curing of concrete. Ed. Springer, Cap. 2, 2007.

KOVLER, K. e ZHUTOVSKY, S. **Overview and future trends of shrinkage research.** In: Materials and Structures, v. 39, pp. 827-847, 2006.

KUMAR, R. e BHATTACHARJEE, B. **Study on some factors affecting the results in the use of MIP method in concrete research.** In: Cement and Concrete Research, Vol. 33, n.3, p. 417-424. 2003.

KUMM, T.C. **Influência do emprego de polímeros superabsorventes nas propriedades de materiais à base de cimento Portland.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 159p. 2009.

KUWABARA, H.; IGARASHI, S.; YOKOTA, K. **Comparison of shrinkage behaviors between mortars cured internally with superabsorbent polymer and saturated lightweight aggregate.** In: Cement Science and Concrete Technology, Vol. 67. 2013.

LANGE, D.A. **Overview of driving forces.** In: A. Bentur (ed) Proceedings of RILEM, Report 25, Early Age Cracking in Cementitious Systems, pp. 19-20, France. 2002.

LARA, P.L.O. **Análise da Relação entre Propriedades de Transporte de Água e os Mecanismos de Corrosão das Armaduras.** Dissertação de Mestrado em Estruturas e Construção Civil, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, 2003.

LAUSTSEN, S. **Engineered Air-Entrainment of Concrete Use of Superabsorbent Polymers.** PhD-thesis, Department of Civil Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby. 2011.

LAUSTSEN, S.; HASHOLT, M.T. e JENSEN, O.M. **A new technology for air-entrainment of concrete.** In: Microstructure related durability of cementitious composites, October 13-15, (Nanjing, China), RILEM PRO 61 (2): 1223-1230. 2008.

LAUSTSEN, S.; HASHOLT, M.T. e JENSEN, O.M. **Void structure of concrete with superabsorbent polymers and its relation to frost resistance of concrete.** In: Materials and Structures. Vol. 48 (1-2), p. 357-368. 2015.

LE CHATELIER, H. **Sur les changements de volume qui accompagnent le durcissement des ciments.** In: Bulletin de la Société pour l'Encouragement de l'Industrie Nationale 5 No. 5, pp. 54-57. 1900.

LEE, H.X.D.; WONG, H.S. e BUENFELD, N. **Self-sealing cement-based materials using superabsorbent polymers.** In: O.M. Jensen, M.T. Hasholt and S. Laustsen (eds.) International RILEM conference on use of superabsorbent polymers and other new additives in concrete, proceedings PRO 74, RILEM Publications S.A.R.L. 15–18 August, 2010.

LOPES, A.N.M. **Mitigação da retração autógena em concretos de alta resistência contendo aditivo redutor de retração e seus efeitos na macro e microestrutura.** Tese doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia. Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, BR-RS, 2011.

LOPES, A.N.M.; SILVA, E.F.; DAL MOLIN, D.C.C. e TOLEDO FILHO, R.D. **Shrinkage-Reducing Admixture: Effects on Durability of High-Strength Concrete.** ACI Materials Journal; Vol. 110 Issue 4, p. 365, 2013.

LOPES, A.N.M.; SILVA, E.F.; TOLEDO FILHO, R.D. e DAL MOLIN, D.S.C. **Propriedades Mecânicas, Retração Autógena e por Secagem de Concretos de Alta Resistência contendo Aditivo Redutor de Retração.** In: XXXV – Jornadas Sul Americanas da Engenharia Estrutural. Rio de Janeiro, 2012.

LOUKILI, A.; KHELIDJ, A. e RICHARD, P. **Hydration kinetic, change of relative humidity, and autogenous shrinkage of ultra-high-strength concrete.** In: Cement and Concrete Research, nº 29, PP. 577-584, 1999.

LURA, P. **Autogenous deformation and internal curing of concrete.** Delft, Technical University Delft, Ph.D. thesis, 2003.

LURA, P. e JENSEN, O.M. **Measuring Techniques for Autogenous Strain of Cement Paste,** Materials and Structures. Vol. 40 (4) 431-440, 2007.

LURA, P.; JENSEN, O. M.; VAN BREUGEL, K. **Autogenous shrinkage in high-performance cement paste: an evaluation of basic mechanisms.** In: Cement and Concrete Research, Vol. 33(2), p. 223-232. 2003.

LURA, P.; JENSEN, O. M. e IGARASHI, S. I. **Experimental observation of internal water curing of concrete.** In: Materials and Structures, Vol. 40. P.P. 211-220, 2007.

LURA, P.; DURAND, F. e JENSEN, O.M. **Autogenous strain of cement paste with superabsorbent polymers.** In: Jensen, O.M.; Lura, P. & Kovler, K. (Eds.): International RILEM Conference on Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation. RILEM Publications (Rilem Proceedings ; 52), pp. 57-65, 2006.

LURA, P.; FRIEDEMANN, K.; STALLMACH, F.; MÖNNIG S; WYRZYKOWSKI, M. e ESTEVES; L. P. **Kinetics of Water Migration in Cement-based Systems containing Superabsorbent Polymers.** In: RILEM TC 225-SAP. Application of superabsorbent polymers in concrete construction. London: Ed. Springer, Cap. 4, 2012.

LURA, P.; VAN BREUGEL, K. e JENSEN, O.M. **Autogenous Shrinkage in High-Performance Cement Pastes: An Evaluation of Basic Mechanisms.** In: Cement and Concrete Research. Vol. 33. Pg.: 223-232, 2003.

LYRA, J.S.; ROMANO, R.C.O.; PILEGGI, R.G.; GOUVÊA, D. **Consolidação de pastas cimentícias contendo policarboxilatos um estudo calorimétrico e reológico.** In: Cerâmica. Vol. 53, p. 42-56. 2012.

MANOJ KUMAR, M. e MARUTHACHALAM, D. **Experimental Investigation on Self-curing Concrete.** In: International Journal of Advanced Scientific and Technical Research, Iss: 3, Vol. 2, 2013.

MANZANO, M. A. R., MORAES, B. J., CERQUEIRA, C. M., SILVA, E. F., LOPES, A.N.M. **Determinação do Tempo Zero em Microconcretos de Alta Resistência contendo Polímeros Superabsorventes usando a Técnica do Ultrassom.** In: 57º Congresso Brasileiro do Concreto, Bonito - Brasil. 2015a.

MANZANO, M. A. R.; NETO, W. N. A.; SILVA, E. F. e LOPES, A. M. N. **Análise da caracterização de um polímero superabsorvente utilizado em materiais cimentícios.** In: XIII Congresso Latino-Americano de Patologia da Construção – CONPAT 2015. Lisboa, Portugal. 2015b.

MANZANO, M. A. R.; TRALDI, C. L.; SILVA, E. F. e LOPES, A. N. M. **Mecanismo de Atuação dos Polímeros Superabsorventes na Hidratação de Materiais Cimentícios.** In: 56º Congresso Brasileiro do Concreto - CBC2014 – 56CBC. 2014.

MARCONATO, J.C. e FRANCHETTI, S.M.M. **Polímeros Superabsorventes e as Fraldas Descartáveis. Um material alternativo para o ensino de polímeros.** In: Química Nova na Escola, n. 15, p.42-44. 2002.

MECHTCHERINE, V.; GORGES, M.; SCHROEFL, C.; BRAMASHUBER, W.; RIBEIRO, A.B.; CUSSON, D.; SILVA, E.F; ICHIMIYA, K.; IGARASHI, S.; KOVLER, K.; LOPES, A.N.M.; LURA, P.; REINHARDT,HW.; FILHO, R.D.T; WEISS, J.; YE, G. **Effect of internal curing by using superabsorbent polymers (SAP) on autogenous shrinkage and other properties of a high-performance fine-grained concrete: results of a RILEM round-robin test.** In: Materials and Structures. 47, 541–562, 2014.

MECHTCHERINE, V.; SECRIERU, E. e SCHRÖFL, C. **Effect of superabsorbent polymers (SAPs) on rheological properties of fresh cement-based mortars -Development of yield stress and plastic viscosity over time.** In: Cement and Concrete Research. 67, 52–65, 2015.

MEETEN, G.H. **Yield stress of structured fluids measured by squeeze flow.** In: Rheology Acta, v. 39, p. 399–408. 2000.

MELO, A.B. **Influência da cura térmica (vapor) sob pressão atmosférica no desenvolvimento da microestrutura dos concretos de cimento Portland.** Tese de Doutorado em Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo. São Carlos/SP. 245p. 2000.

MELO NETO, A.A. **Influência de aditivos redutores e compensadores de retração em argamassas e pastas com cimento de escória ativada.** Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, 2008.

METHA, P.K. e MONTEIRO, P.J. **Concreto, estrutura, propriedades e materiais.** 3 ed., São Paulo, Pini. 2014.

MIN, B.H.; ERWIN, L. e JENNINGS, H.M. **Rheological Behavior of Fresh Cement Paste as Measured by Squeeze Flow.** Journal of Materials Science, v. 29, n. 5, p. 1374-1381. 1994.

MINDESS, S.; YOUNG, J.F. **Concrete.** Ed. Prentice-Hall, United States, 1981.

MIRANDA, C.R. **Pastas de cimento de alta compacidade para poços de petróleo – Processo de formulação, propriedades reológicas, resistência mecânica e química.** Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2008.

MOHR, B.J. e HOOD, K.L. **Influence of bleed water absorption on cement paste deformation.** In: Cement and Concrete Research 40, No. 2, pp. 220-225, 2010.

MOLLER, P.C.F.; MEWIS, J. e BONN, D. **Yield stress and thixotropy: on the difficulty of measuring yield stresses in practice.** In: Soft Matter, v. 2, p. 274–283. 2006.

MONNIG, S. **Superabsorbing additions in concrete – applications, modelling and comparison of different internal water sources.** Tese doutorado, Universidade de Stuttgart, Faculdade de Engenharia Civil e Ambiental. Stuttgart - Alemanha, 2009.

MONNIG, S. **Water saturated super-absorbent polymers used in high strength concrete.** In: Otto-Graf-Journal 16, pp. 193-202, 2005.

MONNIG, S. e LURA, P. **Superabsorbent polymers—an additive to increase the freeze-thaw resistance of high strength concrete**. In: *Advances in construction materials 2007*, pp. 351-358. Springer Berlin Heidelberg. 2007.

NASSER, R.O.; LOPES G. K.; ANDRADE, C.T.; TEIXEIRA, S.C.S. **Correlação entre a capacidade de inchamento e as características estruturais de polímeros superabsorventes**. In: 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007.

NEHDI, M. e RAHMAN, M.A. **Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry, gap and surface friction**. In: *Cement and Concrete Research*, v. 34, p. 1993–2007. 2004.

NESTLE, N.; KÜHN, A.; FRIEDEMANN, K.; HORCH, C.; STALLMACH, F.; HERTH, G. **Water balance and pore structure development in cementitious materials in internal curing with modified superabsorbent polymers studied by NMR**. In: *Microporous Mesoporous Materials*. Vol. 125 (1–2), p. 51–57. 2009.

NEVILLE, A. **Propriedades do concreto**. São Paulo, 2ª ed., Pini. 1997.

NUNES, N. L. e FIGUEIREDO, A. D. **Retração do concreto de cimento Portland**. In: *Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Construção Civil ; BT/PCC/452*. São Paulo : EPUSP, 59 p. 2007.

ORDÓÑEZ, S.T.L.; SILVA, E.F.; BAUER, E. e LOPES, A.N.M. **Mitigação da Retração Autógena em Microconcretos de Alta Resistência com adição de Polímeros Superabsorventes**. In: 4º Congresso Nacional – Congresso Construção 2012. Coimbra – Portugal, 2012.

ORDÓÑEZ, S.T.L.; SILVA, E.F.; BAUER, E. e LOPES, A.N.M. **Utilização de polímero superabsorvente e aditivo redutor de retração no combate à retração autógena em microconcretos de alta resistência**. In: 55º Congresso Brasileiro do Concreto IBRACON. Gramado, Rio Grande do Sul. 2013.

ORDÓÑEZ, S.T.L. **Mitigação da Retração Autógena em Microconcretos de Alta Resistência com Adição de Polímeros Superabsorventes e Aditivo Redutor de Retração**. Dissertação de Mestrado em Estruturas e Construção Civil, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 160p. 2013.

PAIVA, H.; ESTEVES, L.P.; CACHIM, P.B. e FERREIRA, V.M. **Rheology and hardened properties of single-coat render mortars with different types of water retaining agentes**. In: *Construction and Building Materials*. 23, 1141–1146, 2009.

PANDOLFELLI, V.C.; OLIVEIRA, I.; STUDART, A.R.; PILEGGI, R.G. **Dispersão e Empacotamento de Partículas – Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico**, 2ª Ed., São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 224 p., ISBN 85-86425-15-X, 2000.

PILEGGI, R.G. **Ferramentas para o Estudo e Desenvolvimento de Concretos Refratários**. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal De São Carlos, São Paulo, 2001.

PILEGGI, R.G. **Reologia aplicada aos Concretos Utilizados em Usinas Hidroelétricas**. Relatório Científico Parcial RA11 – Furnas Centrais Hidroelétricas S.A. 2014.

PIÉRARD, J.; POLLET, V. e CAUBERG, N. **Mitigating Autogenous Shrinkage in HPC by Internal Curing Using Superabsorbent Polymers**. In: Jensen, O.M.; Lura, P. & Kovler, K. (Eds.): International RILEM Conference on Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation. RILEM Publications (Rilem Proceedings ; 52). 2006.

POWERS, T. C. e BROWNYARD, T. L. **Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste**. In: Research Laboratories of the Portland Cement Association, Bulletin 22, pp. 101-132, 1948.

QUARCIONI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland – Estudo em pasta**. Tese de Doutorado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.

QUEIROZ, P.M. **Síntese e caracterização de hidrogéis superabsorventes obtidos a partir da copolimerização de Acrilamida, N-Isopropilacrilamida e Metacrilato de Sódio**. Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Brasil. 2010.

RATO, V. **Influência da microestrutura morfológica no comportamento de argamassas**. Tese de Doutorado em Engenharia Civil na especialidade de Reabilitação do Património Edificado. Universidade Nova de Lisboa, Portugal. 2006.

RÊGO, J.H.S. **As cinzas de casca de arroz (CCAs) cristalina e amorfa como adição mineral ao cimento – Aspectos de microestrutura das pastas**. Tese de doutorado em estruturas e construção civil, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 247p. 2004.

REINHARDT, H.W. e ASSMANN, A. **Effect of SAPs on Drying Shrinkage, Porosity and Setting of Concrete**. In: International RILEM Conference on Material Science – MATSCI, Aachen 2010 – Vol. III, AdIPoC. 2010.

REINHARDT, H.W.; ASSMANN, A. e MONNIG, S. **Superabsorbent Polymers (SAPs) – an admixture to increase the durability of concrete**. In: 1st International Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites, Nanjing, China. October, 2008.

REINHARDT H.W.; GROSSE C.U.; AGGELIS D.; DE BELIE N.; KRUGER M.; OHTSU M.; ROBEYST N.; SHAH S.P. e TATARIN R. **Recommendation of RILEM TC 218-SFC: Sonic methods for quality control of fresh cementitious materials, testing of fresh concrete by ultrasound transmission**. In: Materials and Structure, Vol. 44, p. 1047–1062, 2011.

REINHARDT, H.W.; CUSSON, D.; MECHTCHERINE, V. **Terminology**. In: RILEM TC 225-SAP. Application of superabsorbent polymers in concrete construction. London: Ed. Springer, Cap. 2, 2012.

REINHARDT, H.W.; GROBE, C.U. e HERB A.T. **Ultrasonic monitoring of setting and hardening of cement mortar – a new device**. Materials and Structure, v. 33, pp 580-583, 2000.

REINHARDT, H.W. e GROSSE, C.U. **Continuous monitoring of setting and hardening of mortar and concrete**. Construction and Building Materials. Vol. 18 (3), p. 145–154, 2004.

RILEM NDT 1. **Testing of concrete by the ultrasonic pulse method**. 1972.

RILEM. **State-of-the-art report of the Rilem Technical Committee 196-ICC: Internal curing of concrete**. Ed. Springer, 2007.

RILEM. **State-of-the-art report of the Rilem Technical Committee 225-SAP: Application of superabsorbent polymers (SAP) in concrete construction.** Mechtcherine, V. & Reinhardt, H.-W. (Eds.). London: Ed. Springer, 2012.

RODRIGUES, G.S.S. **Contribuição ao Estudo da Retração e da Fluência e seus Mecanismos de Atuação a Baixas Idades em Concretos Estruturais.** Tese de Doutorado em Estruturas e Construção Civil, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 222p. 2010.

ROMANO, R.C.O.; TAKAHASHI, M.M.; LIBERATO, C.C.; PILEGGI, R.G. **Viscosidade cinemática de pastas cimentícias com incorporadores de ar avaliadas em diferentes temperaturas.** In: Cerâmica, v. 58, p. 58-65, 2012.

ROSZCZYNIANSKI, W. **Determination of pozzolanic activity of materials by thermal analysis.** In: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 70, no 2, p. 387-392. 2002.

SAAK, A.W.; JENNINGS; H.M.; SHAH, S.P. **The Influence of Wall Slip on Yield Stress and Viscoelastic Measurements of Cement Paste.** In: Cement Concrete Research, Vol. 31, pp. 205-212. 2001.

SANTOS, F.I.G.; ROCHA, J.C. e CHERIAF, M. **Influência da cinza pesada empregada em substituição ao agregado natural nos mecanismos de transferência de umidade em argamassas.** In: Revista Matéria, v. 12, n. 2, ISSN 1517-7076, 2007.

SANTOS, T.A.C.E.; COUTO, P.B.; SILVA, E.F. **Polímeros Superabsorventes para Concreto de Alto Desempenho e sua Influência na Durabilidade – Estado da Arte.** In: XIII Congresso Latino-Americano de Patologia da Construção CONPAT 2015, Lisboa. 2015.

SANTOS, T.A.C.E.; BORGES, J.; AIDAR, L.; FRANCINETE JÚNIOR, P.; SILVA, E.F.; MANZANO, M.A.R. **Determinação do Tempo de Transição Suspensão-Sólido (Tempo Zero) em Microconcretos de Alta Resistência contendo Polímero Superabsorvente e Nanossilica.** In: Congresso Brasileiro De Patologia Das Construções 2016 CBPAT, Belém do Pará. 2016.

SATO, N.M.N. **Análise da porosidade e de Propriedades de Transporte de Massa em Concretos.** Tese de Doutorado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

SCHULTZ, M.A. **Rheological studies of fresh cement pastes.** Dissertação de Mestrado - University of Illinois at Urbana-Champaign, Illinois, 192f. 1991.

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

SCHRAMM, G. **A Practical Approach to Rheology and Rheometry.** Ed: Gebrueder Haake, 2^{da} Edição. 1994.

SCHROFL, C; MECHTCHERINE, V. e GORGES, M. **Relation between the molecular structure and the efficiency of superabsorbent polymers (SAP) as concrete admixture to mitigate autogenous.** In: Cement and Concrete Research. Vol. 42, No. 6, pp. 865-873, 2012.

SCHROFL, C.; MECHTCHERINE, V.; VONTOBEL, P.; HOVIND, J.; LEHMANN, E. **Sorption kinetics of superabsorbent polymers (SAPs) in fresh Portland cement-based pastes**

visualized and quantified by neutron radiography and correlated to the progress of cement hydration. In: Cement and Concrete Research. Vol. 75, p. 1–13. 2015.

SECRIERU E. **Rheometric Characterisation of Fresh Mortars Modified With Different Superabsorbent Polymers (SAP).** Dissertação de Mestrado – Universidade Tecnológica de Dresden, 2012.

SECRIERU E.; MECHTCHERINE, V.; SCHRÖFL, C. e BORIN, D. **Rheological characterisation and prediction of pumpability of strain-hardening cement-based-composites (SHCC) with and without addition of superabsorbent polymers (SAP) at various temperatures.** In: Construction and Building Materials, v. 112, p. 581–594. 2016.

SHEN, D.; SHI, H; TANG, X; JI, Y; JIANG, G. **Effect of internal curing with super absorbent polymers on residual stress development and stress relaxation in restrained concrete ring specimens.** In: Construction and Building Materials, Vol. 120, p. 309–320. 2016.

SILVA, D.A. **Efeitos dos polímeros HEC e EVA na microestrutura de pastas de cimento Portland.** Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Florianópolis, 2001.

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

SILVA, E.F.; CLARO, G.P.; SARAIVA, L.M. e LOPES A.N.M. **O polímero superabsorvente como estratégia mitigadora da retração autógena em microconcretos de alta resistência.** In: 55° Congresso Brasileiro do Concreto IBRACON. Gramado, Rio Grande do Sul. 2013a.

SILVA, E.F.; LOPES, A.N.M. e CHATER, L. **Metodologia para determinação da retração autógena unidirecional em concretos de alto desempenho (CAD) por capturas de imagens.** In: 6° Congresso Luso-Moçambicano de Engenharia. Maputo - Moçambique. 2011a.

SILVA, E.F.; LOPES, A.N.M.; CLARO, G.P. e SARAIVA, L.M. **Técnica do Ultrassom para determinar o Tempo-Zero de Microconcretos de Alta Resistência.** In: 55° Congresso Brasileiro do Concreto IBRACON. Gramado, Rio Grande do Sul. 2013b.

SILVA, E.F.; LOPES, A.N.M.; REGO, P.I.A. e AKITAYA, T.A. **Técnica da propagação de pulso ultrassônico para determinação do tempo-zero (t_0) em concretos de alto desempenho (CAD).** In: 6° Congresso Luso-Moçambicano de Engenharia. Maputo - Moçambique. 2011b.

SILVA, E.F.; LOPES, A.N.M.; TOLEDO FILHO, R.D. e FAIRBAIRN, E.M.R. **Módulo de Elasticidade de Concretos de Alta Resistência (CAR) contendo Aditivo Redutor de Retração (ARR).** In: XXXV – Jornadas Sul Americanas da Engenharia Estrutural. Rio de Janeiro. 2012.

SILVA, E.F.; LOPES, A.N.M.; TOLEDO FILHO, R.D. e FAIRBAIRN, E.M.R. **Resistência à tração direta de concretos de alto desempenho contendo aditivo redutor de retração.** In: 53° Congresso Brasileiro do Concreto IBRACON. Florianópolis, Santa Catarina. 2011c.

SILVA, E.F.; LOPES, A.N.M.; TOLEDO FILHO, R.D. e FAIRBAIRN, E.M.R. **Uso de Onda Ultra-Sônica para determinar o Tempo-Zero em Concretos de Alto Desempenho (CAD) contendo Aditivo Redutor de Retração (ARR).** In: XXXIV – Jornadas Sul Americanas da Engenharia Estrutural. San Juan - Argentina. 2010.

SILVA, E.F.; LOPES, A.N.M.; TOLEDO FILHO, R.D. e FAIRBAIRN, E.M.R. **Aditivo Redutor de Retração: Efeito na Retração Autógena, Propriedades Reológicas, Mecânicas e Térmicas, em Concretos de Alto Desempenho.** In: XXXIII – Jornadas Sul Americanas da Engenharia Estrutural. Santiago - Chile. 2008.

SILVA, E.F.; MANZANO, M.A.R. LOPES, A.N.M. e TOLEDO FILHO, R.D. **Effect of SAP on the Autogenous Shrinkage and Compressive Strength of High-Strength Fine-Grained Concrete.** In: International RILEM Conference on Application of Superabsorbent Polymers and Other New Admixtures in Concrete Construction, 2014, Dresden. International RILEM Conference on Application of Superabsorbent Polymers and Other New Admixtures in Concrete Construction, p. 211-219, 2014.

SIRAMANONT, J; VICHIT-VADAKAN, W. e SIRIWATWECHAKUL, W. **The impact of SAP structure on the effectiveness of internal curing.** In: International RILEM Conference on Use of Superabsorbent Polymers and Other New Additives in Concrete. August, 2010.

SEFFF, L., MODOLO, R.C.E.; ASCENSÃO, G.; HOTZA, D.; FERREIRA, V.M.; LABRINCHA, J.A. **Development of mortars containing superabsorbent polymer.** In: Construction and Building Materials, v. 95, p. 575-584. 2015.

SNOECK, D. e DE BELIE, N. **The influence of superabsorbent polymers on the microstructure and permeability of cementitious materials.** In Seventh international conference on concrete under severe conditions–environment and loading. Nanjing – China, pp. 363-73. 2013.

SNOECK, D.; SCHAUBROECK, D.; DUBRUEL, P.; DE BELIE, N. **Effect of high amounts of superabsorbent polymers and additional water on the workability, microstructure and strength of mortars with a water-to-cement ratio of 0.50.** In: Construction and Building Materials, Vol. 72, p. 148–157. 2014.

SNOECK, D.; VAN TITTELBOOM, K.; STEUPERAERT, S.; DUBRUEL, P.; DE BELIE, N. **Self-healing cementitious materials by the combination of microfibres and superabsorbent polymers.** In: Journal of Intelligent Material Systems and Structures. Vol. 25, Pg: 13–24, 2012.

SNOECK, D.; VELASCO, L.F.; MIGNON, A.; VAN VLIERBERGHE, S.; DUBRUEL, P.; LODEWYCKX, P.; DE BELIE, N. **The effects of superabsorbent polymers on the microstructure of cementitious materials studied by means of sorption experiments.** In: Cement and Concrete Research, vol. 77, p. 26-35. 2015.

TA INSTRUMENTS. **AR-G2/AR 2000ex Operator's Manual**, New Castle, DE. 2010.

TA INSTRUMENTS. **TAM Air Calorimeter Operator's Manual**, New Castle, DE. 2011.

TATTERSALL, G.H. **The workability of concrete, A viewpoint Publication.** Ed: PCA, 1976.

TATTERSALL, G.H. **Workability and quality control of concrete.** Ed: E & FN Spon, London, 1991.

TATTERSALL, G.H. e BANFILL P. **The rheology of fresh concrete.** Ed: Pitman; p. 356. 1983.

TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry.** 2. Ed. London: Thomas Telford, 1997.

- TAZAWA, E. **Autogenous shrinkage of concrete**. Ei-ichi (ed.). CRC Press, 1999.
- TAZAWA, E. e MIYAZAWA, S. **Effect of constituents and curing condition on autogenous shrinkage of concrete**. In: E. Tazawa (ed), *Autoshrink' 98*, proceedings of the International Workshop on Autogenous Shrinkage of Concrete, pp. 269-280, Hiroshima, Japan, 1999.
- TAZAWA, E. e MIYAZAWA, S. **Influence of cement and admixture on autogenous shrinkage of cement paste**. In: *Cement and Concrete Research*, Volume 25, 1995, Pages 281-287, 1999.
- TEIXEIRA, J.E.S.L.; SATO, V.Y.; AZOLIN, L.G.; TRISTÃO, F.A.; VIEIRA, G.L.; CALMON, J. L. **Estudo do comportamento reológico de pastas cimentícias utilizando reômetro de cisalhamento dinâmico**. In: *Revista Ibracon de Estruturas e Materiais*, Vol.7, Nro. 6, p. 922-939, ISSN 1983-4195. 2014.
- TOLEDO FILHO, R.D.; SILVA, E.F.; LOPES, A.N.M.; MECHTCHERINE, V. e DUDZIAK, L. **Effect of Superabsorbent Polymers on the Workability of Concrete and Mortar**. In: RILEM TC 225-SAP. *Application of superabsorbent polymers in concrete construction*. London: Ed. Springer, Cap. 5, 2012.
- TRALDI, C.L.; AGUIRRE; L.M.; SILVA, E.F. e LOPES, A.N.M. **Polímero Superabsorvente como Agente de Cura Interna para prevenir fissuração em Concretos**. In: XXXVI – Jornadas Sul Americanas da Engenharia Estrutural. Montevideo – Uruguai. 2014.
- TRTIK, P.; MUENCH, B.; WEISS, W.J.; HERTH, G.; KAESTNER, A.; LEHMANN, E.; LURA, P. **Neutron tomography measurements of water release from superabsorbent polymers in cement paste**. In: *International Conference on Material Science and 64th RILEM Annual Week* Sept. 6-10, Aachen, Germany, Volume III, PRO 77, 175-185. 2010.
- TRTNIK, G. e GAMS, M. **Recent advances of ultrasonic testing of cement based materials at early ages**. In: *Ultrasonics*, Vol. 54, p. 66–75. 2014.
- TSUDA, T.; MOCHIZUKI, E.; KISHIDA, S.; IWASAKI, K.; TSUNASHIMA, K.; KUWABATA, S. **SEM observation of hydrous superabsorbent polymer pretreated with roomtemperature ionic liquids**. *PLoS One* 9. Vol (3), 2014.
- VAN BREUGEL, K. **Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials**, Ph.D. thesis, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands, 1991.
- VEDALAKSHMI, R.; RAJ, A.S.; SRINIVASAN, S.; BABU, K.G. **Quantification of hydrated cement products of blended cements in low and medium strength concrete using TG and DTA technique**. In: *Thermochimica Acta*, vol. 407, no 1, p. 49-60. 2003.
- VERNET, C. e CADORET, G. **Suivi en continu de l'évolution chimique et mécanique des B.H.P. pendant les premiers jours**. In: *Les Bétons à Hautes Performances – Caractérisation, Durabilité, Applications*; Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris; ISBN 2-85978-187-0; pp 255-266. 1992.
- WALLEVIK, J.E. **Relationship between the Bingham parameters and slump**. In: *Cement and Concrete Research*, n.36, p. 1214 – 1221, 2006.

WALLEVIK, J.E. **Rheological properties of cement paste: thixotropic behavior and structural breakdown.** Cement and Concrete Research, n. 39 p.14–29. 2009.

WALLEVIK, O.H.; WALLEVIK, J.E. **Rheology as a tool in concrete science: The use of rheographs and workability boxes.** In: Cement and Concrete Research, n.41, p. 1279 – 1288, 2011.

WANG, F.; YANG, J.; CHENG, H.; WU, J. e LIANG, X. **Study on Mechanism of Desorption Behavior of Saturated Superabsorbent Polymers in Concrete.** In: ACI Materials Journal. Vol. 112, No. 3, Pg.: 463–470, 2015.

WANG, F.; YANG, J.; HU, S.; LI, X. e CHENG, H. **Influence of superabsorbent polymers on the surrounding cement paste.** In: Cement and Concrete Research. Vol. 81, p. 112-121. 2016.

WYRZYKOWSKI, M. e LURA, P. **Controlling the coefficient of thermal expansion of cementitious materials – A new application for superabsorbent polymers.** In: Cement & Concrete Composites. Vol. 35, Pg. 49–58, 2013.

WYRZYKOWSKI, M. e LURA, P. **Effect of relative humidity decrease due to self-desiccation on the hydration kinetics of cement.** In: Cement and Concrete Research, Vol. 85, p. 75-81. 2016.

ZOHURIAAN-MEHR, M.J. e KABIRI, K. **Superabsorbent Polymer Materials: A Review.** In: Iranian Polymer Journal, P.P. 451-477, 2008.

ZOHURIAAN-MEHR, M. J.; OMIDIAN, H.; DOROUDIANI, S.; KABIRI, K. **Advances in non-hygienic applications of superabsorbent hydrogel materials.** In: Journal of Materials Science. Vol. 45, Iss: 21, pp 5711-5735, 2010.

ZHUTOVSKY, S. e KOVLER, K. **Hydration kinetics of high-performance cementitious systems under different curing conditions.** In: Materials and Structures. Vol. 46, p.1599–1611. 2013.

APÊNDICE A - Resultados Individuais: Ensaios em Pastas

A.1 - REOLOGIA

A.1.1 - Etapa I

Tabela A.1 - Resultados dos parâmetros reológicos da pastas da Etapa I – a.

			Tempo (min)									
			10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Ref-0,30	Viscosidade (Pa.s)	IDA-3	0,800	0,692	0,630	0,592	0,529	0,507	0,488	0,475	0,461	0,454
		VOLTA-4	0,788	0,684	0,625	0,586	0,522	0,501	0,482	0,469	0,457	0,448
		IDA-5	0,745	0,660	0,610	0,572	0,512	0,495	0,477	0,465	0,452	0,447
		VOLTA-6	0,735	0,653	0,603	0,565	0,506	0,489	0,472	0,459	0,448	0,441
		Média	0,767	0,672	0,617	0,579	0,517	0,498	0,480	0,467	0,455	0,447
	DP	0,028	0,016	0,011	0,011	0,009	0,007	0,006	0,006	0,005	0,004	
	Tensão de Escoamento (Pa)	VOLTA-4	0,297	0,387	0,000	0,303	0,001	0,278	0,430	0,190	0,183	0,488
		VOLTA-6	0,087	0,314	0,448	0,252	0,056	0,166	0,142	0,044	0,278	0,000
		Média	0,192	0,350	0,224	0,278	0,028	0,222	0,286	0,117	0,231	0,244
		DP	0,149	0,052	0,316	0,036	0,039	0,079	0,204	0,103	0,067	0,345
0,30-A-0,1	Viscosidade (Pa.s)	IDA-3	1,017	0,859	0,768	0,713	0,672	0,639	0,615	0,594	0,571	0,566
		VOLTA-4	1,003	0,853	0,763	0,706	0,666	0,634	0,609	0,590	0,573	0,560
		IDA-5	0,952	0,814	0,724	0,687	0,650	0,620	0,600	0,582	0,565	0,552
		VOLTA-6	0,941	0,806	0,727	0,681	0,644	0,614	0,593	0,576	0,561	0,548
		Média	0,978	0,833	0,746	0,697	0,658	0,627	0,604	0,585	0,567	0,556
	DP	0,033	0,023	0,020	0,013	0,012	0,010	0,008	0,007	0,005	0,007	
	Tensão de Escoamento (Pa)	VOLTA-4	0,329	0,817	0,120	0,173	0,356	0,640	0,640	0,314	0,487	0,521
		VOLTA-6	0,210	0,000	0,000	0,270	0,000	0,773	0,085	0,357	0,173	0,000
		Média	0,270	0,409	0,060	0,221	0,178	0,706	0,362	0,335	0,330	0,260
		DP	0,084	0,578	0,085	0,069	0,252	0,094	0,393	0,030	0,222	0,368
0,30-A-0,2	Viscosidade (Pa.s)	IDA-3	1,201	0,888	0,745	0,682	0,631	0,615	0,584	0,570	0,539	0,521
		VOLTA-4	1,176	0,877	0,737	0,676	0,627	0,609	0,579	0,565	0,533	0,516
		IDA-5	1,024	0,815	0,709	0,656	0,618	0,600	0,578	0,548	0,526	0,505
		VOLTA-6	1,023	0,810	0,702	0,649	0,612	0,594	0,570	0,542	0,521	0,500
		Média	1,106	0,847	0,723	0,666	0,622	0,604	0,578	0,556	0,530	0,510
	DP	0,083	0,035	0,018	0,014	0,008	0,008	0,005	0,012	0,007	0,009	
	Tensão de Escoamento (Pa)	VOLTA-4	0,581	0,554	0,351	0,188	0,248	0,956	1,073	0,929	0,185	0,396
		VOLTA-6	1,443	0,392	0,219	1,008	0,685	1,006	0,536	0,574	0,131	0,155
		Média	1,012	0,473	0,285	0,598	0,467	0,981	0,805	0,751	0,158	0,275
		DP	0,609	0,114	0,094	0,580	0,309	0,036	0,380	0,251	0,038	0,171
0,30-A-0,3	Viscosidade (Pa.s)	IDA-3	0,979	0,798	0,740	0,709	0,640	0,607	0,586	0,559	0,549	0,530
		VOLTA-4	0,900	0,777	0,748	0,673	0,612	0,573	0,546	0,524	0,524	0,505
		IDA-5	0,897	0,748	0,724	0,682	0,622	0,598	0,570	0,549	0,541	0,520
		VOLTA-6	0,829	0,720	0,709	0,644	0,594	0,558	0,527	0,515	0,524	0,505
		Média	0,901	0,761	0,730	0,677	0,617	0,584	0,557	0,537	0,535	0,515
	DP	0,053	0,029	0,015	0,023	0,017	0,020	0,023	0,018	0,011	0,010	
	Tensão de Escoamento (Pa)	VOLTA-4	3,013	2,741	1,036	1,147	1,179	1,863	0,882	1,515	1,429	1,753
		VOLTA-6	1,410	0,933	2,514	0,840	1,220	1,915	0,746	1,602	1,805	0,519
		Média	2,212	1,837	1,775	0,994	1,200	1,889	0,814	1,559	1,617	1,136
		DP	1,133	1,279	1,045	0,217	0,029	0,037	0,096	0,062	0,266	0,873

Tabela A.2 - Resultados dos parâmetros reológicos das pastas da Etapa I – b.

		Tempo (min)										
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
Ref-0,25	Viscosidade (Pa.s)	IDA-3	1,598	1,189	1,173	0,937	0,817	0,728	0,731	0,684	0,603	1,040
		VOLTA-4	1,524	1,136	1,144	0,930	0,811	0,721	0,722	0,676	0,595	1,028
		IDA-5	1,296	1,101	1,046	0,883	0,801	0,729	0,712	0,654	0,596	1,006
		VOLTA-6	1,276	1,078	1,025	0,878	0,793	0,723	0,704	0,647	0,588	0,966
		Média	1,424	1,126	1,097	0,907	0,805	0,725	0,717	0,665	0,595	1,010
		DP	0,140	0,042	0,063	0,027	0,009	0,003	0,010	0,015	0,005	0,028
	Tensão de Escoamento (Pa)	VOLTA-4	4,727	2,239	1,220	2,339	1,254	0,996	2,028	1,829	1,043	2,729
		VOLTA-6	4,739	2,533	1,276	1,914	1,881	2,361	1,836	1,112	1,934	2,514
		Média	4,733	2,386	1,248	2,127	1,568	1,678	1,932	1,471	1,489	2,622
		DP	0,008	0,208	0,040	0,301	0,443	0,965	0,136	0,507	0,630	0,152
0,25-A-0,3	Viscosidade (Pa.s)	IDA-3	1,507	1,396	1,227	1,239	1,310	1,176	1,055	1,041	1,157	0,959
		VOLTA-4	1,501	1,379	1,211	1,258	1,323	1,175	1,044	1,042	1,183	0,936
		IDA-5	1,456	1,352	1,190	1,200	1,208	1,129	0,989	1,051	1,073	0,866
		VOLTA-6	1,424	1,344	1,187	1,202	1,192	1,131	0,985	1,039	1,061	0,881
		Média	1,472	1,368	1,204	1,225	1,258	1,153	1,018	1,043	1,119	0,910
		DP	0,034	0,021	0,016	0,025	0,059	0,023	0,032	0,005	0,052	0,038
	Tensão de Escoamento (Pa)	VOLTA-4	5,224	2,285	2,196	2,341	3,474	1,311	2,101	2,050	2,441	1,969
		VOLTA-6	6,520	3,015	3,264	2,360	1,563	2,760	2,482	3,931	3,855	3,519
		Média	5,872	2,650	2,730	2,351	2,519	2,036	2,292	2,991	3,148	2,744
		DP	0,916	0,516	0,755	0,013	1,351	1,025	0,269	1,330	1,000	1,096
Ref-0,35	Viscosidade (Pa.s)	IDA-3	0,323	0,305	0,287	0,283	0,274	0,267	0,262	0,259	0,255	0,253
		VOLTA-4	0,315	0,300	0,286	0,278	0,270	0,263	0,258	0,254	0,251	0,248
		IDA-5	0,310	0,296	0,286	0,274	0,270	0,263	0,258	0,251	0,252	0,248
		VOLTA-6	0,304	0,291	0,281	0,272	0,265	0,259	0,254	0,250	0,247	0,244
		Média	0,313	0,298	0,285	0,277	0,270	0,263	0,258	0,253	0,251	0,248
		DP	0,007	0,005	0,003	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
	Tensão de Escoamento (Pa)	VOLTA-4	0,000	0,052	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
		VOLTA-6	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
		Média	0,000	0,026	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
		DP	0,000	0,037	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,35-A-0,3	Viscosidade (Pa.s)	IDA-3	0,437	0,408	0,380	0,362	0,350	0,341	0,333	0,324	0,318	0,312
		VOLTA-4	0,429	0,403	0,375	0,358	0,346	0,336	0,328	0,319	0,313	0,308
		IDA-5	0,413	0,390	0,363	0,352	0,342	0,333	0,325	0,317	0,308	0,307
		VOLTA-6	0,407	0,384	0,362	0,348	0,337	0,329	0,321	0,313	0,308	0,303
		Média	0,422	0,396	0,370	0,355	0,344	0,335	0,326	0,318	0,311	0,308
		DP	0,012	0,010	0,008	0,005	0,005	0,004	0,004	0,004	0,004	0,003
	Tensão de Escoamento (Pa)	VOLTA-4	0,178	0,067	0,138	0,065	0,000	0,162	0,000	0,095	0,111	0,000
		VOLTA-6	0,492	0,157	0,180	0,163	0,179	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
		Média	0,335	0,112	0,159	0,114	0,090	0,081	0,000	0,047	0,055	0,000
		DP	0,222	0,064	0,029	0,069	0,127	0,114	0,000	0,067	0,078	0,000

Tabela A.3 - Resultados dos parâmetros reológicos das pastas da Etapa I – b.

		Tempo (min)										
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
Ref-0,40	Viscosidade (Pa.s)	IDA-3	0,111	0,119	0,119	0,120	0,119	0,118	0,117	0,116	0,115	0,115
		VOLTA-4	0,107	0,114	0,116	0,115	0,114	0,113	0,112	0,111	0,110	0,110
		IDA-5	0,113	0,119	0,120	0,119	0,118	0,117	0,116	0,115	0,114	0,114
		VOLTA-6	0,108	0,113	0,115	0,114	0,113	0,112	0,111	0,110	0,110	0,109
		Média	0,110	0,116	0,117	0,117	0,116	0,115	0,114	0,113	0,112	0,112
		DP	0,003	0,003	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
0,40-A-0,3	Viscosidade (Pa.s)	IDA-3	0,159	0,168	0,165	0,162	0,161	0,158	0,156	0,154	0,152	0,151
		VOLTA-4	0,155	0,163	0,160	0,158	0,156	0,154	0,152	0,150	0,148	0,146
		IDA-5	0,158	0,164	0,161	0,160	0,156	0,156	0,152	0,152	0,150	0,149
		VOLTA-6	0,154	0,159	0,157	0,155	0,154	0,152	0,150	0,147	0,146	0,145
		Média	0,156	0,164	0,161	0,159	0,157	0,155	0,152	0,151	0,149	0,148
		DP	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002

A.1.2 - Etapa II

Tabela A.4 - Resultados dos parâmetros reológicos das pastas da Etapa II.

		Tempo (h)				
		0,2	2,0	4,0	6,0	
Ref-0,30	Viscosidade (Pa.s)	IDA-3	0,549	0,471	0,879	1,556
		VOLTA-4	0,546	0,466	0,875	1,571
		IDA-5	0,572	0,476	0,862	1,603
		VOLTA-6	0,568	0,470	0,859	1,592
		Média	0,559	0,471	0,869	1,581
		DP	0,012	0,004	0,008	0,018
	Tensão de Escoamento (Pa)	VOLTA-4	0,172	0,172	0,885	0,885
		VOLTA-6	0,049	0,049	0,893	0,893
		Média	0,111	0,111	0,889	0,889
		DP	0,087	0,087	0,005	0,005
PSA A	Viscosidade (Pa.s)	IDA-3	0,656	1,023	1,239	1,480
		VOLTA-4	0,659	1,019	1,226	1,467
		IDA-5	0,668	0,951	1,166	1,456
		VOLTA-6	0,665	0,951	1,166	1,443
		Média	0,662	0,986	1,199	1,462
		DP	0,005	0,035	0,034	0,014
	Tensão de Escoamento (Pa)	VOLTA-4	1,564	1,564	4,105	4,105
		VOLTA-6	0,781	0,781	2,878	2,878
		Média	1,172	1,172	3,492	3,492
		DP	0,554	0,554	0,868	0,868
PSA B	Viscosidade (Pa.s)	IDA-3	0,717	0,800	1,141	1,247
		VOLTA-4	0,713	0,793	1,130	1,241
		IDA-5	0,813	0,812	1,134	1,238
		VOLTA-6	0,809	0,808	1,132	1,241
		Média	0,763	0,803	1,134	1,242
		DP	0,048	0,008	0,004	0,003
	Tensão de Escoamento (Pa)	VOLTA-4	0,925	0,925	0,939	0,939
		VOLTA-6	0,852	0,852	1,004	1,004
		Média	0,889	0,889	0,972	0,972
		DP	0,052	0,052	0,046	0,046
PSA C	Viscosidade (Pa.s)	IDA-3	0,763	1,003	1,123	1,457
		VOLTA-4	0,767	0,989	1,105	1,422
		IDA-5	0,787	0,936	1,041	1,345
		VOLTA-6	0,793	0,925	1,040	1,351
		Média	0,778	0,963	1,077	1,394
		DP	0,013	0,033	0,037	0,047
	Tensão de Escoamento (Pa)	VOLTA-4	2,092	2,092	2,619	2,619
		VOLTA-6	1,660	1,660	3,238	3,238
		Média	1,876	1,876	2,929	2,929
		DP	0,305	0,305	0,438	0,438
PSA D	Viscosidade (Pa.s)	IDA-3	0,799	1,082	1,280	1,407
		VOLTA-4	0,796	1,081	1,300	1,387
		IDA-5	0,836	1,057	1,247	1,423
		VOLTA-6	0,833	1,055	1,249	1,452
		Média	0,816	1,069	1,269	1,417
		DP	0,019	0,013	0,022	0,024
	Tensão de Escoamento (Pa)	VOLTA-4	0,873	0,873	1,337	1,337
		VOLTA-6	0,257	0,257	1,492	1,492
		Média	0,565	0,565	1,415	1,415
		DP	0,436	0,436	0,110	0,110

A.2 - ANÁLISE TÉRMICA

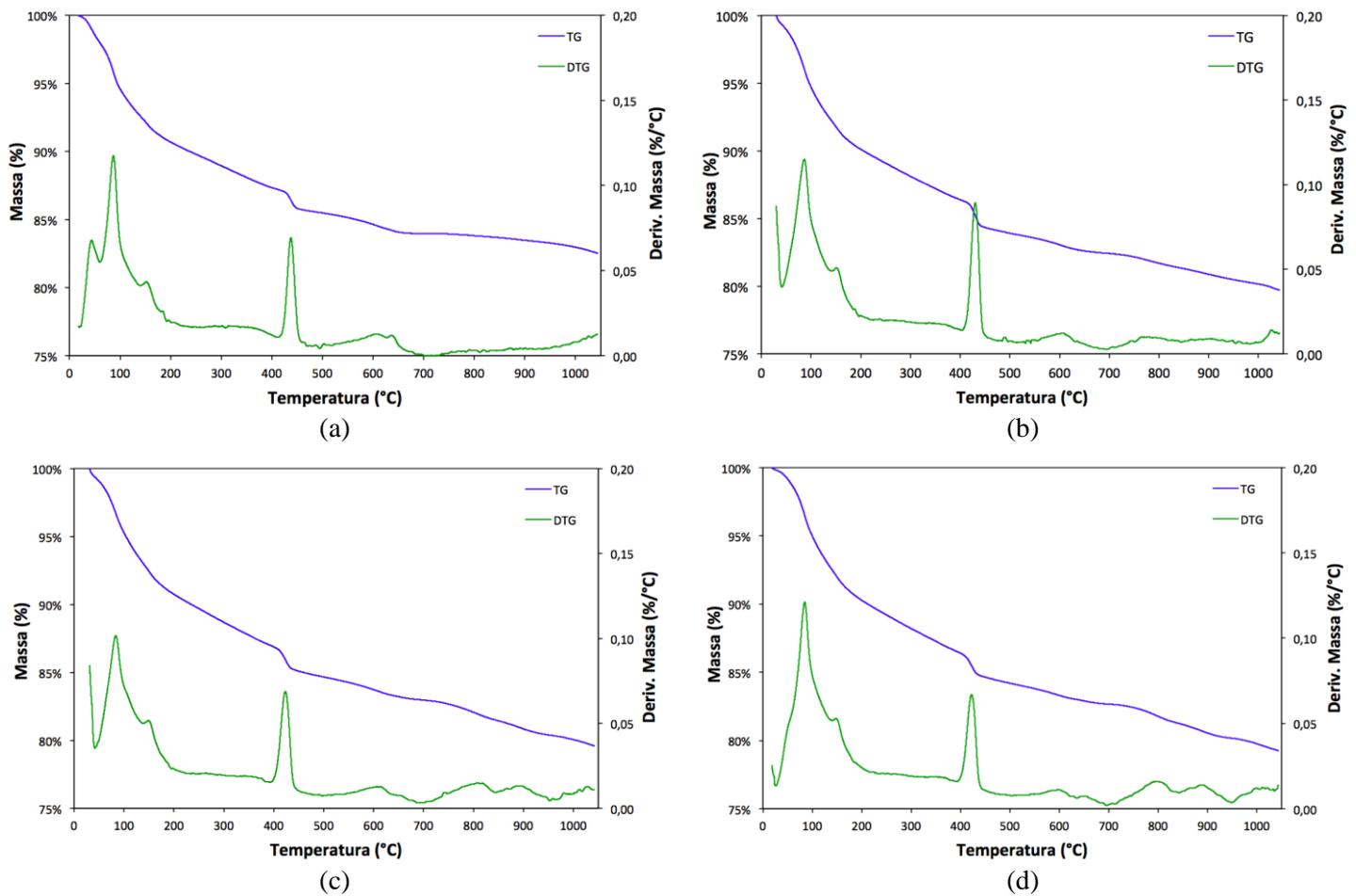


Figura A.1 - Curvas TG e DTG da pasta Ref-0,30, nas idades de: a) 1 dia, b) 3 dias c) 7 dias e d) 28 dias

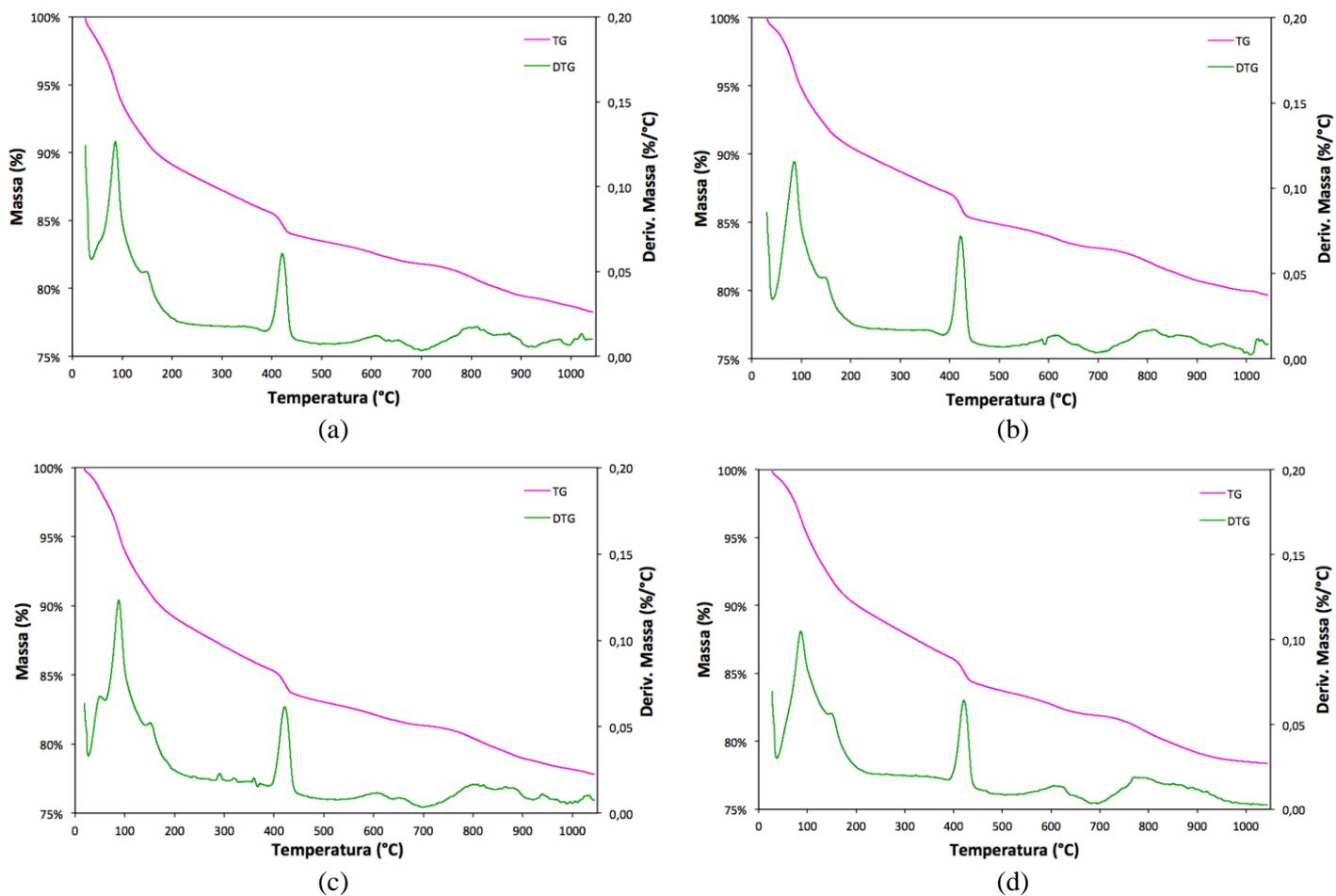


Figura A.2 - Curvas TG e DTG da pasta PSA-0,30, nas idades de: a) 1 dia, b) 3 dias c) 7 dias e d) 28 dias

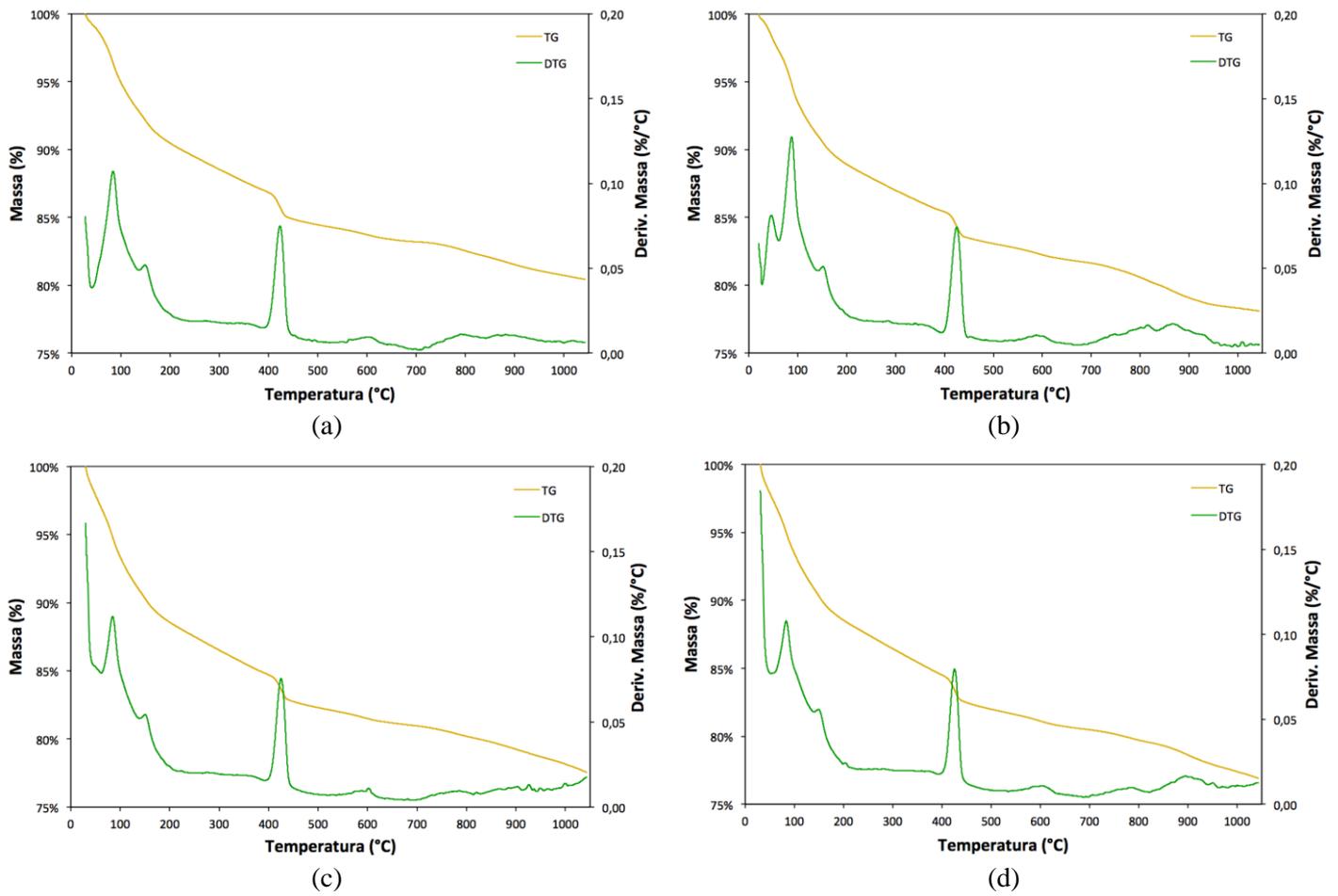


Figura A.3 - Curvas TG e DTG da pasta Ref-0,35, nas idades de: a) 1 dia, b) 3 dias c) 7 dias e d) 28 dias

A.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

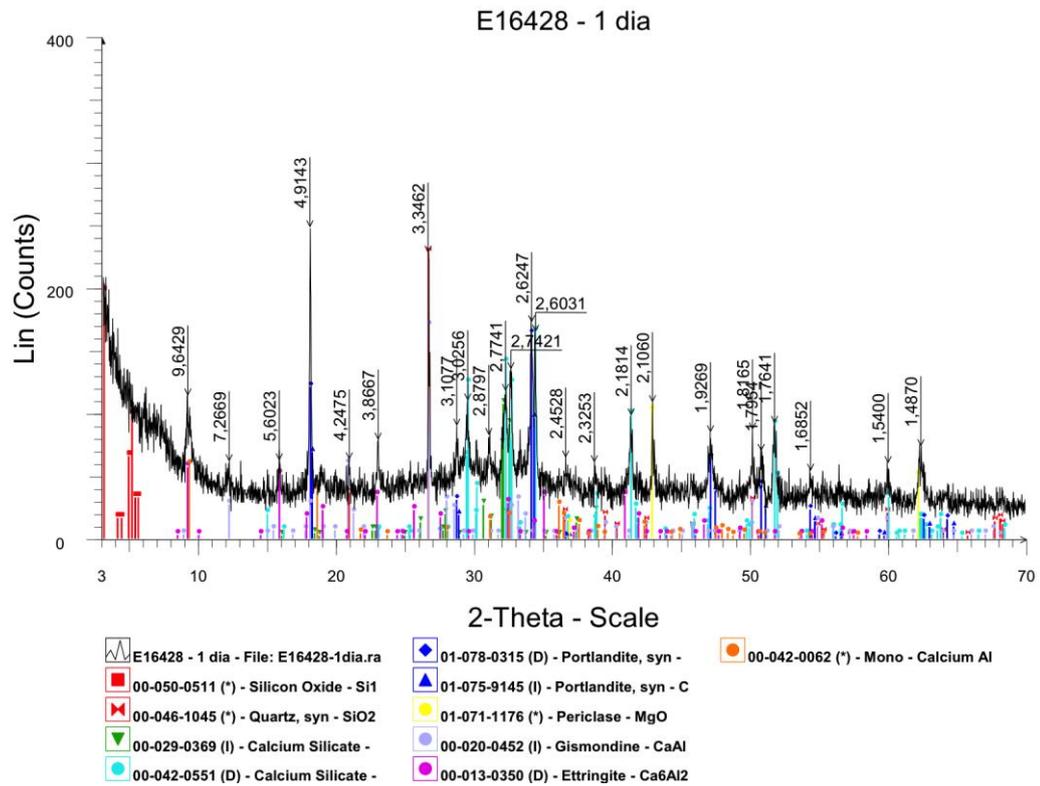


Figura A.4 - Difratoograma da pasta Ref-0,30 a 1 dia de idade.

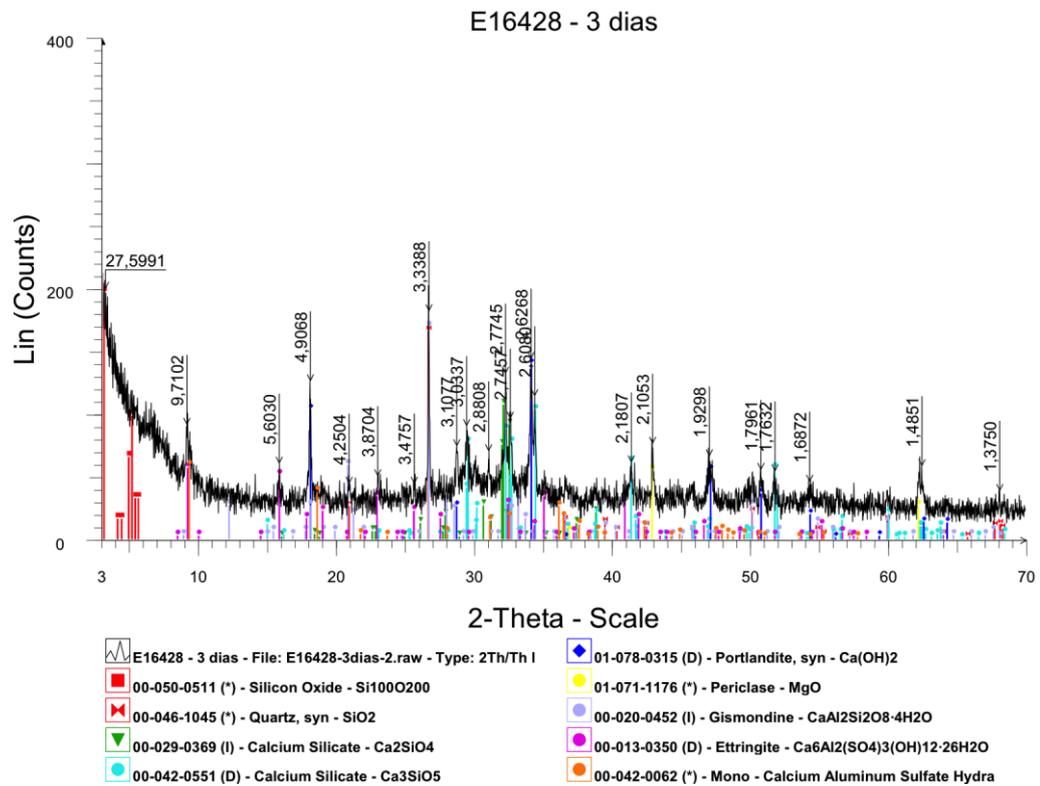


Figura A.5 - Difratoograma da pasta Ref-0,30 aos 3 dias de idade.

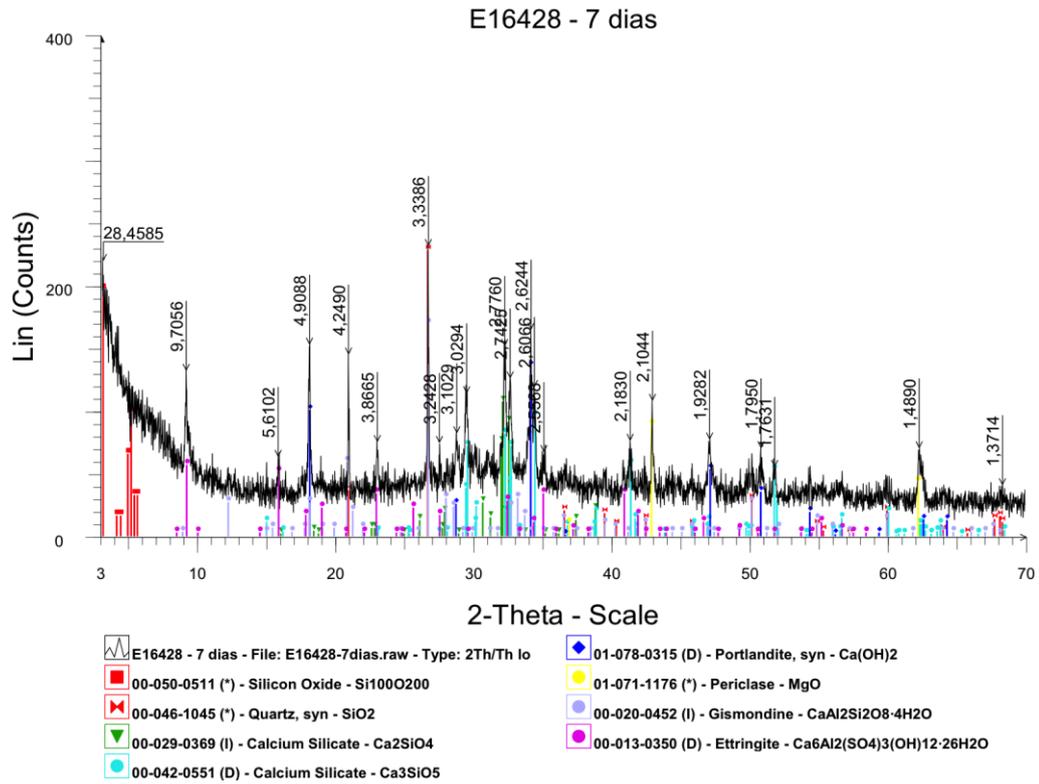


Figura A.6 - Difratoograma da pasta Ref-0,30 aos 7 dias de idade.

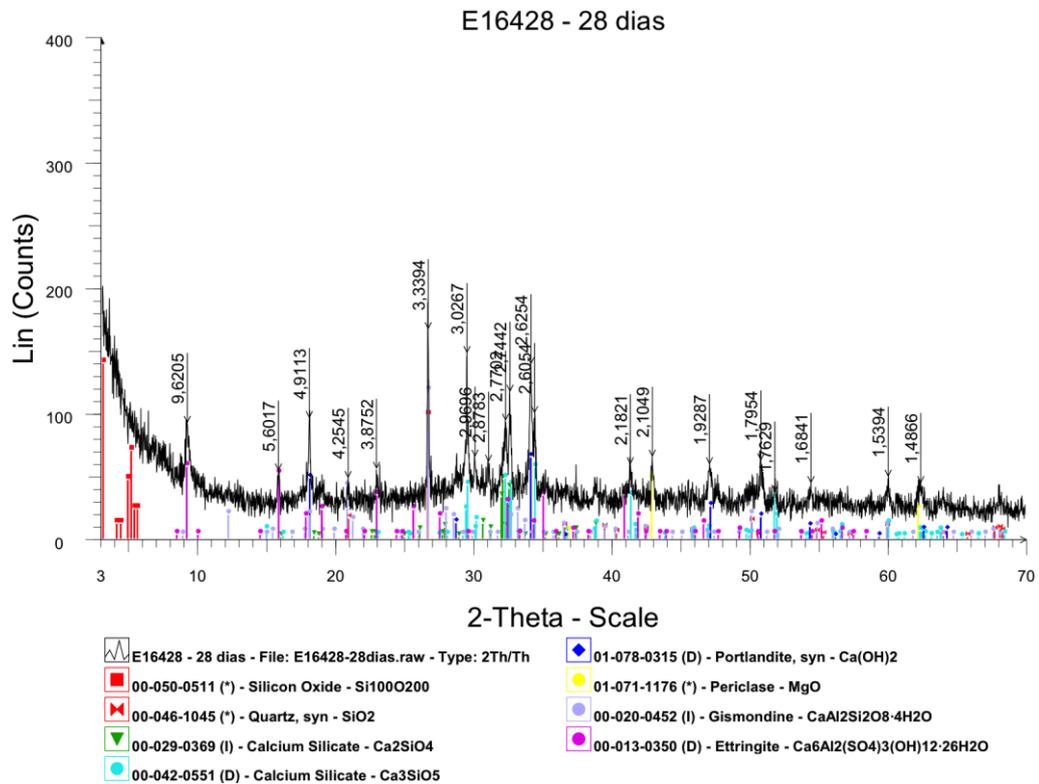


Figura A.7 - Difratoograma da pasta Ref-0,30 aos 28 dias de idade.

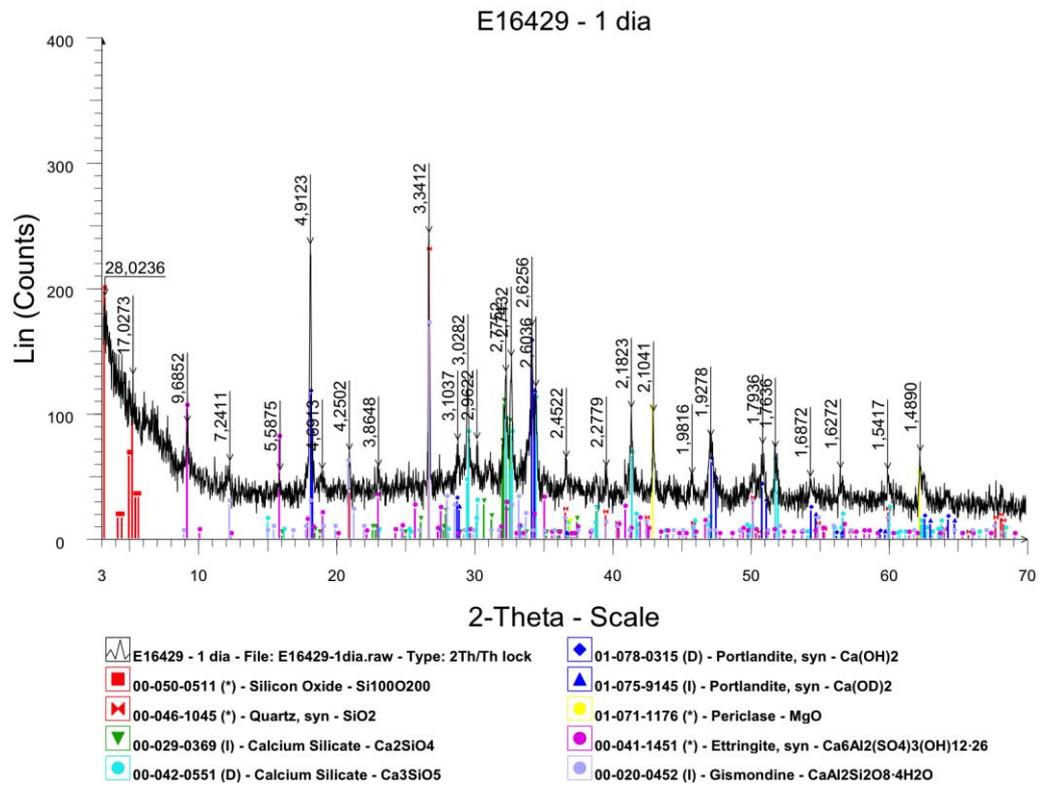


Figura A.8 - Difratoograma da pasta PSA-0,3 a 1 dia de idade.

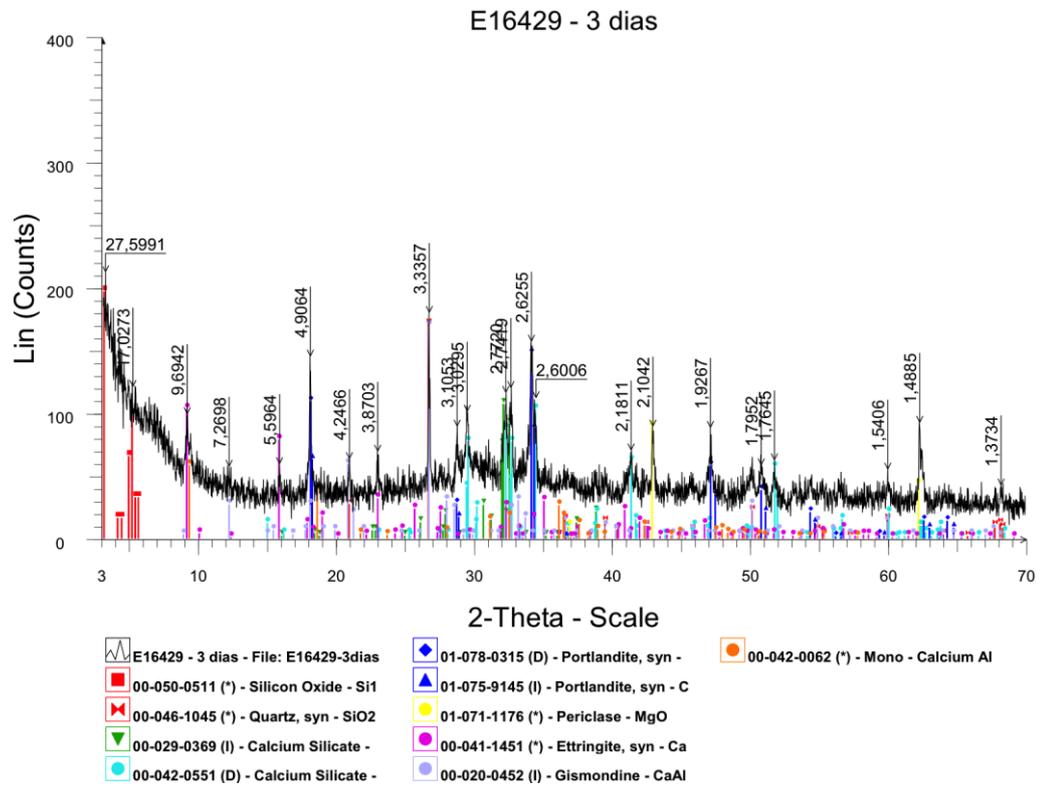


Figura A.9 - Difratoograma da pasta PSA-0,3 aos 3 dias de idade.

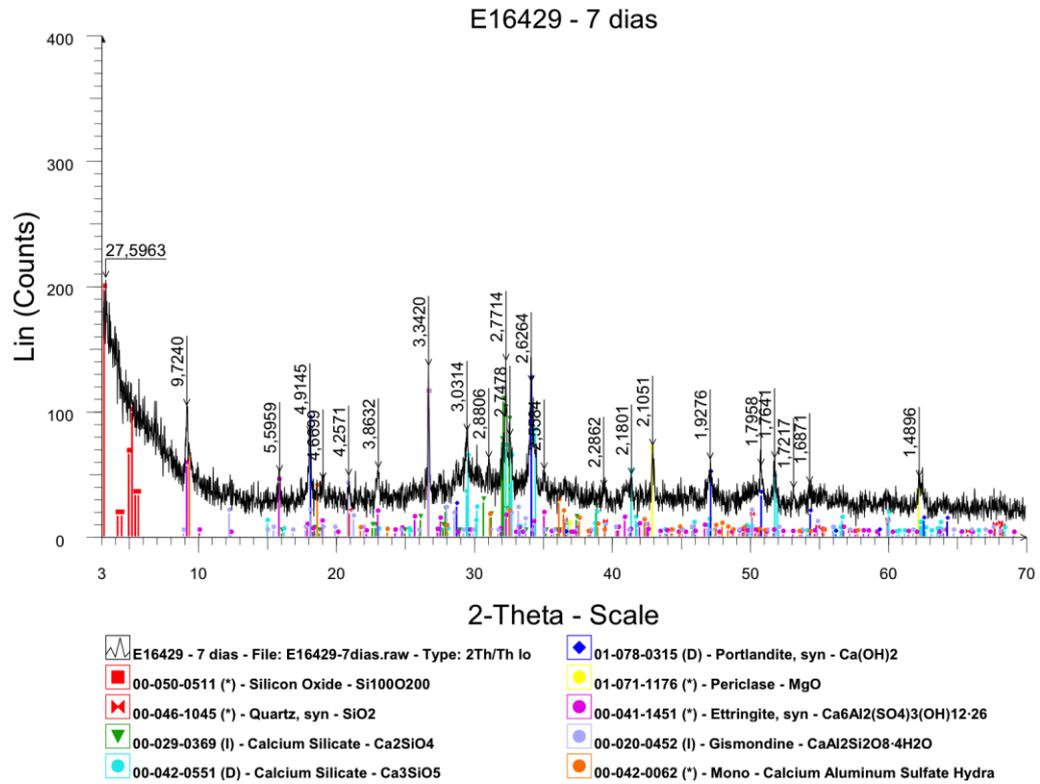


Figura A.10 - Difratoograma da pasta PSA-0,3 aos 7 dias de idade.

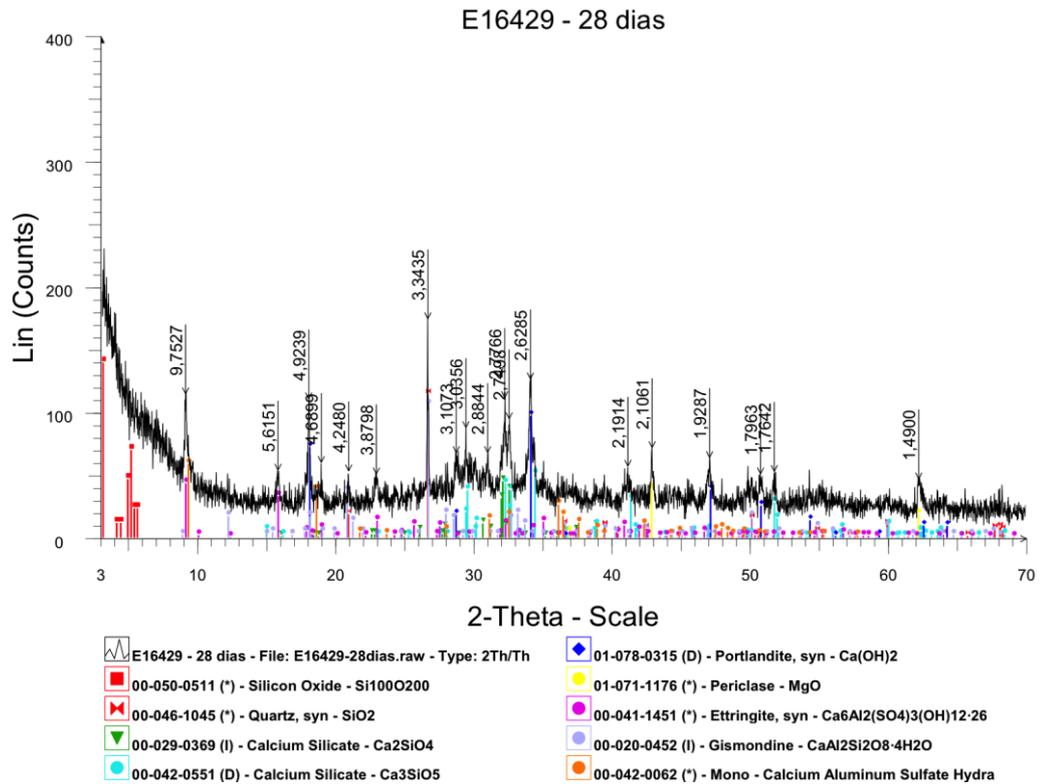


Figura A.11 - Difratoograma da pasta PSA-0,3 aos 28 dias de idade.

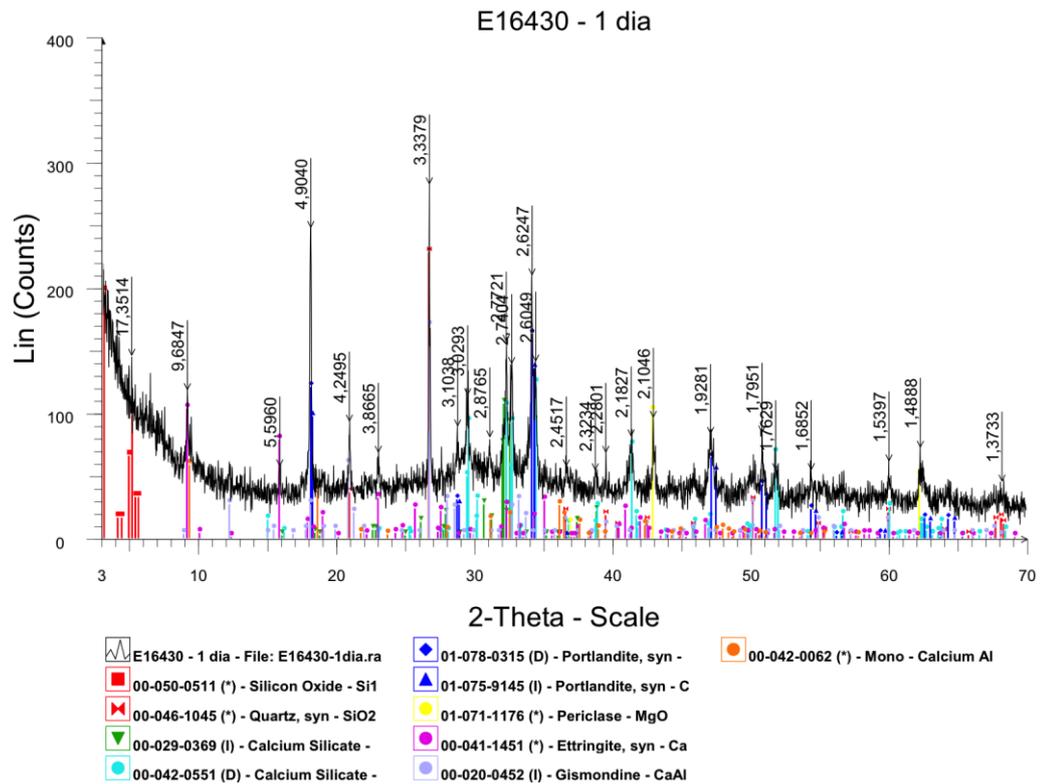


Figura A.12 - Difratoograma da pasta Ref-0,35 a 1 dia de idade.

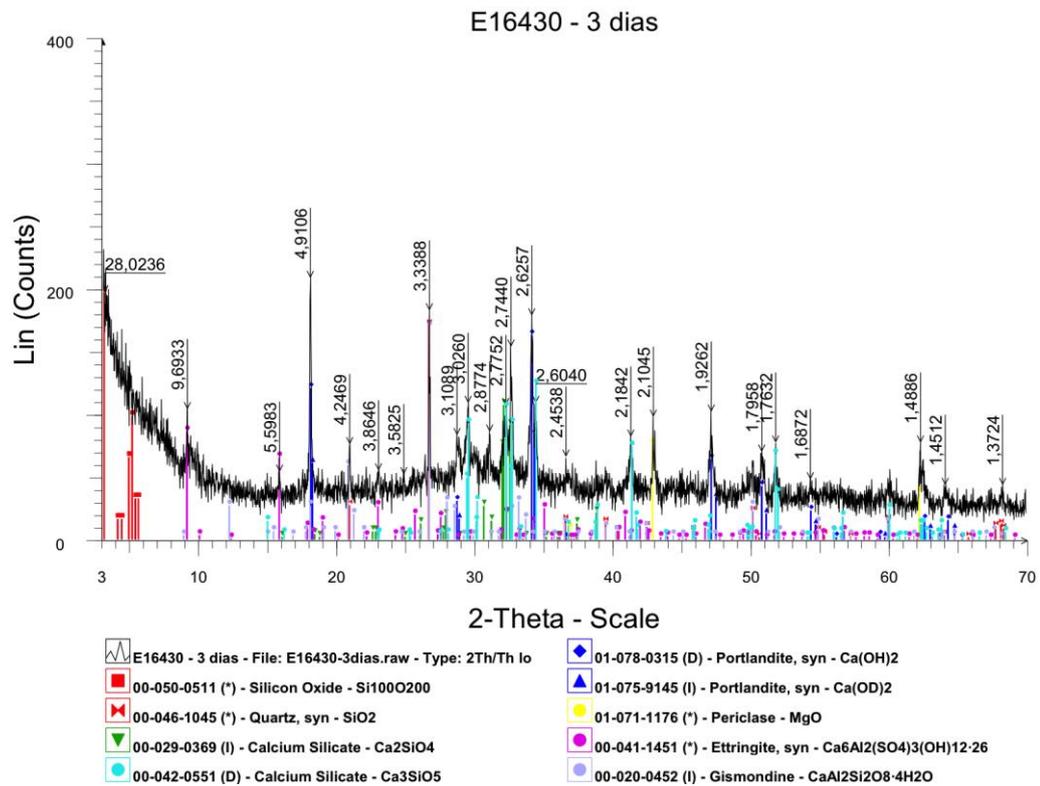


Figura A.13 - Difratoograma da pasta Ref-0,35 aos 3 dias de idade.

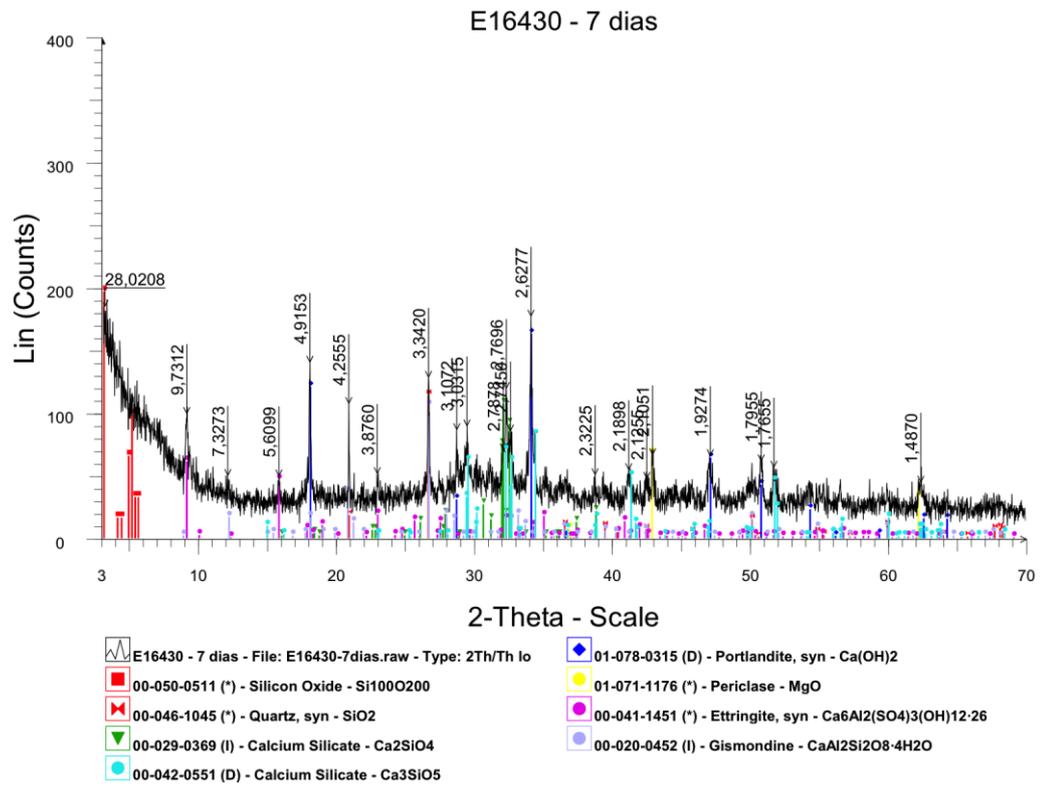


Figura A.14 - Difratoograma da pasta Ref-0,35 aos 7 dias de idade.

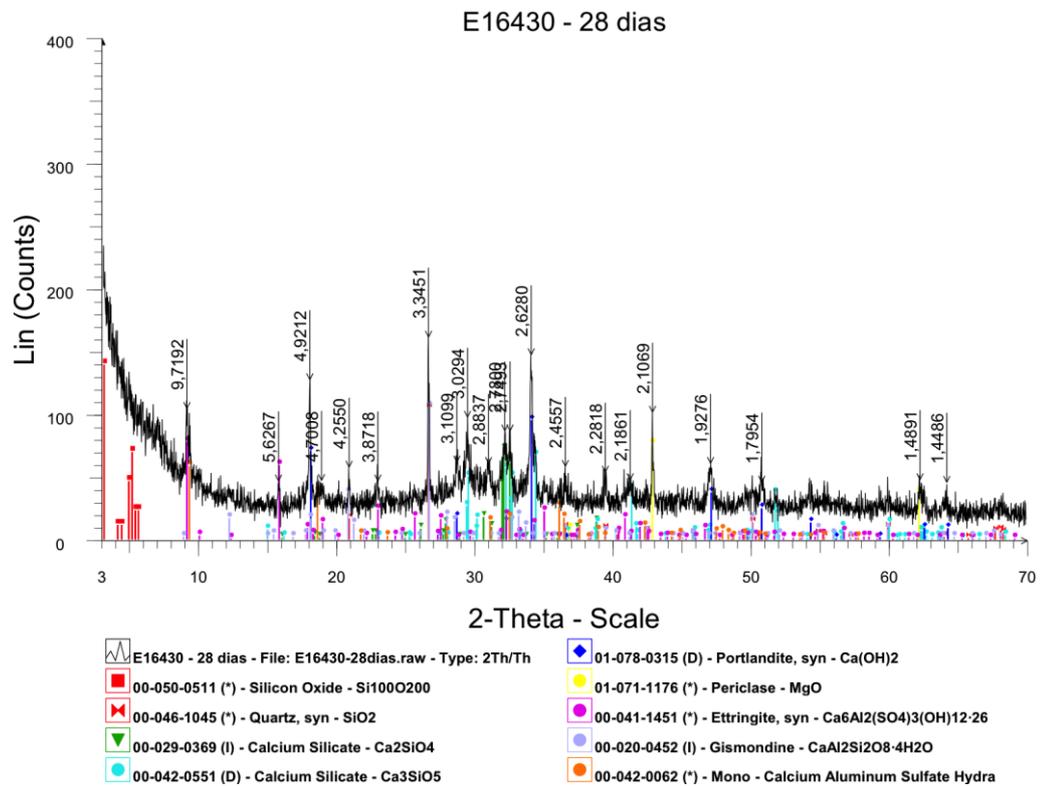


Figura A.15 - Difratoograma da pasta Ref-0,35 aos 28 dias de idade.

APÊNDICE B - Resultados Individuais: Ensaio em Microconcretos

B.1 – RETRAÇÃO AUTÓGENA

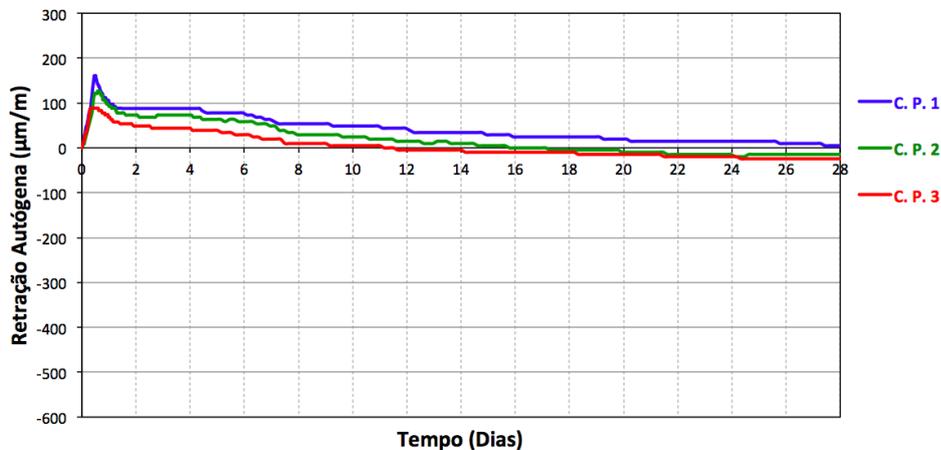


Figura B.1 - Resultados individuais de retração autóloga do microconcreto 0,25-PSA 0,3, determinados desde o tempo zero até a idade de 28 dias.

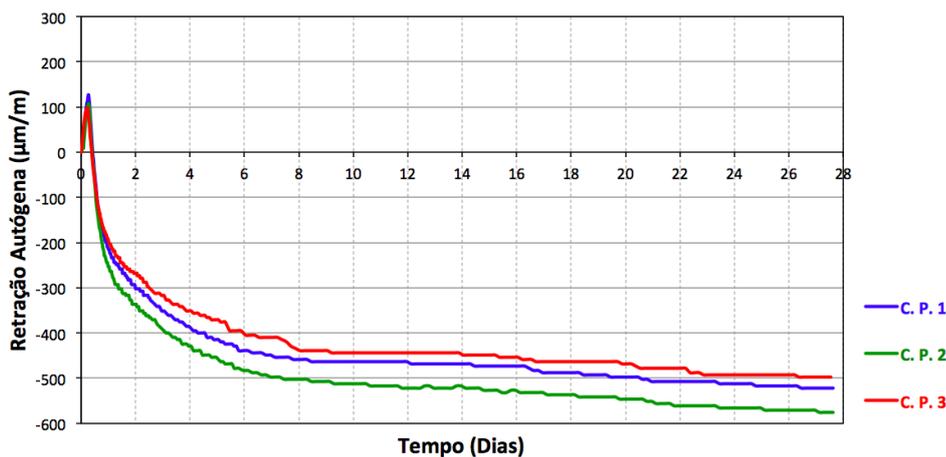


Figura B.2 - Resultados individuais de retração autóloga do microconcreto Ref-0,30, determinados desde o tempo zero até a idade de 28 dias.

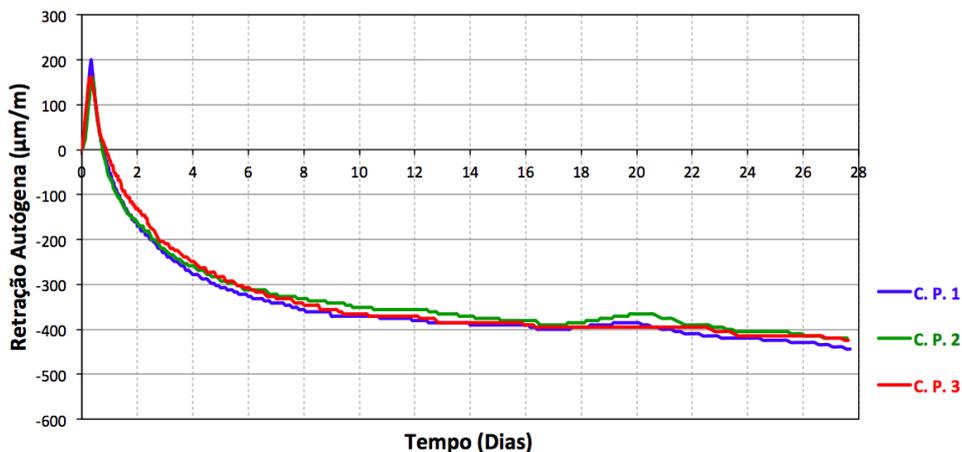


Figura B.3 - Resultados individuais de retração autóloga do microconcreto 0,30-PSA 0,1, determinados desde o tempo zero até a idade de 28 dias.

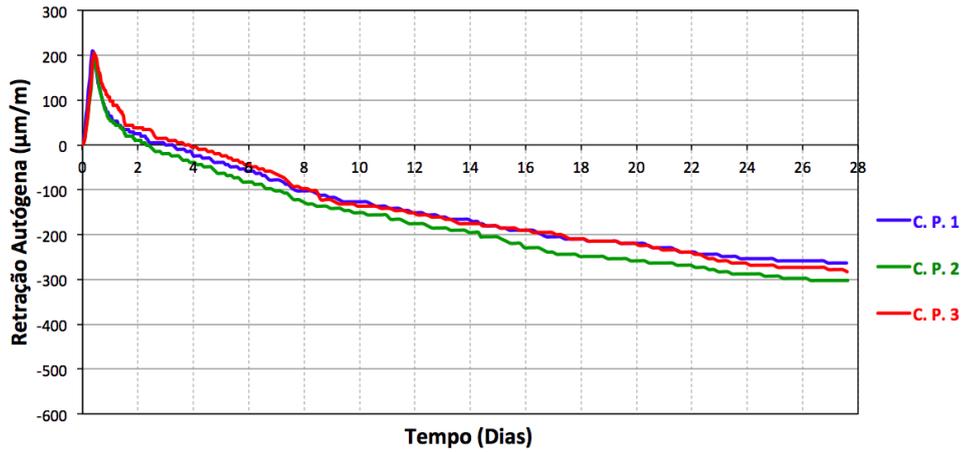


Figura B.4 - Resultados individuais de retração autógena do microconcreto 0,30-PSA 0,2, determinados desde o tempo zero até a idade 28 de dias.

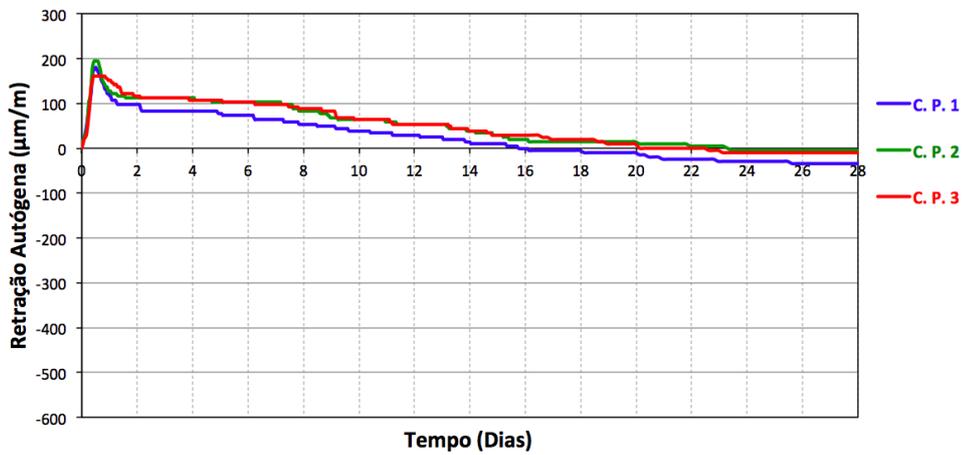


Figura B.5 - Resultados individuais de retração autógena do microconcreto 0,30-PSA 0,3, determinados desde o tempo zero até a idade 28 de dias.

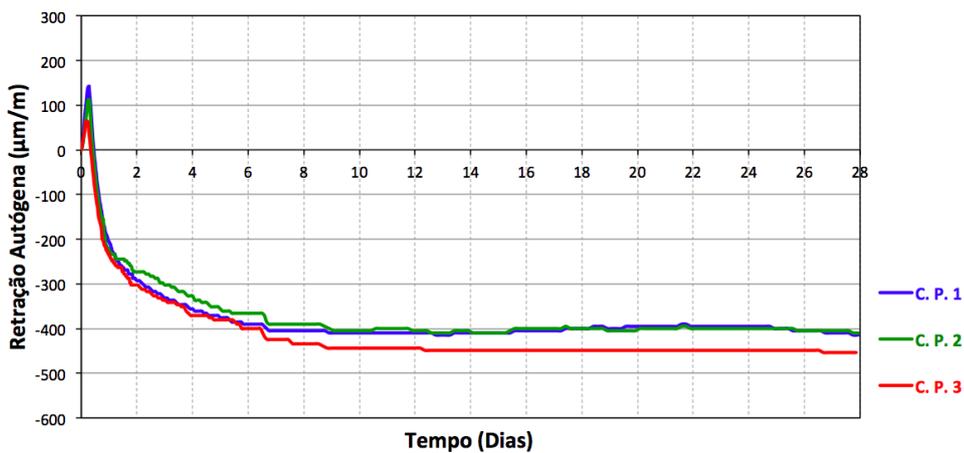


Figura B.6 - Resultados individuais de retração autógena do microconcreto Ref-0,35, determinados desde o tempo zero até a idade 28 de dias.

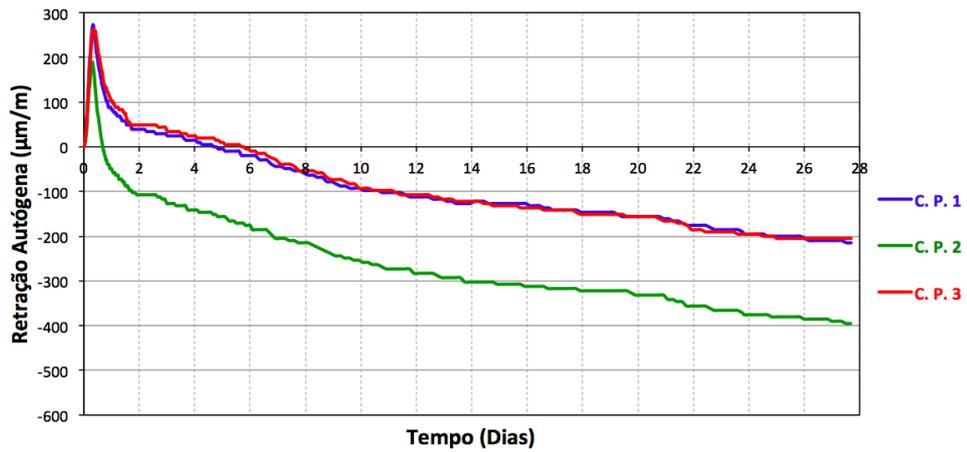


Figura B.7 - Resultados individuais de retração autógena do microconcreto 0,35-PSA 0,2, determinados desde o tempo zero até a idade 28 de dias.

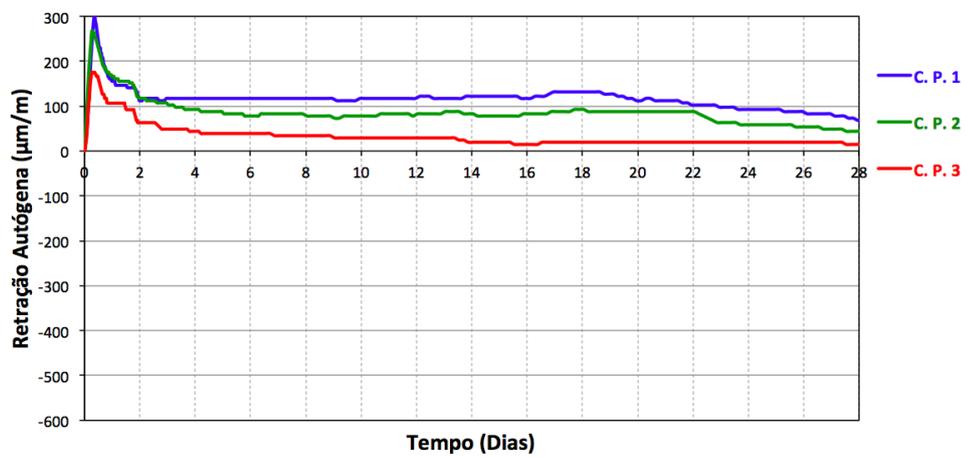


Figura B.8 - Resultados individuais de retração autógena do microconcreto 0,35-PSA 0,3, determinados desde o tempo zero até a idade 28 de dias.

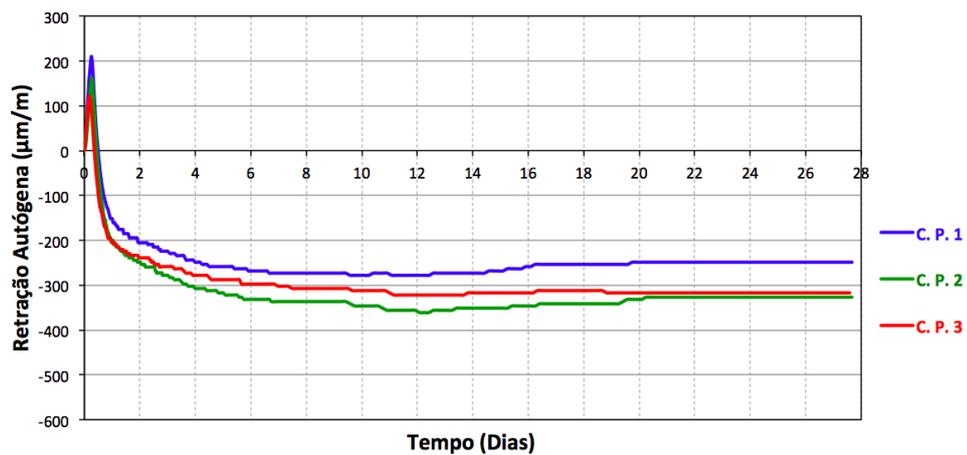


Figura B.9 - Resultados individuais de retração autógena do microconcreto Ref-0,40, determinados desde o tempo zero até a idade 28 de dias.

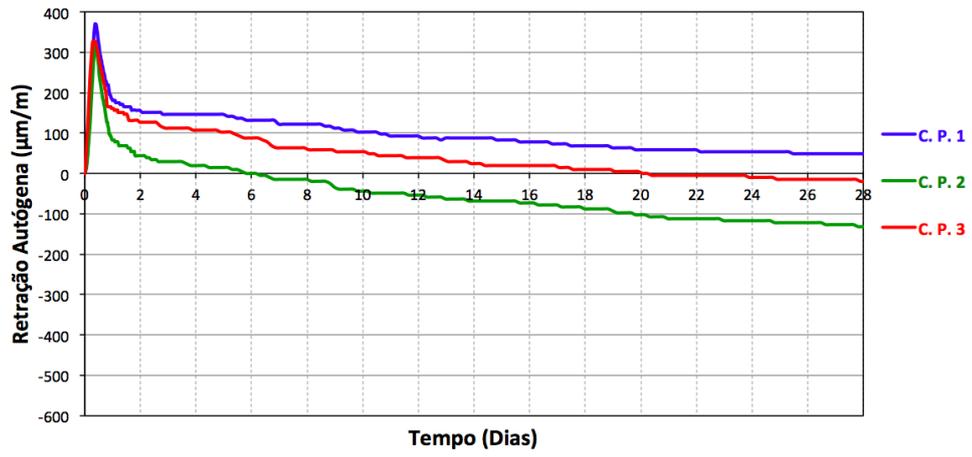


Figura B.10 - Resultados individuais de retração autóloga do microconcreto 0,40-PSA 0,2, determinados desde o tempo zero até a idade 28 de dias.

B.2 – PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELÁSTICAS

Tabela B.1 – Resultados individuais das propriedades mecânicas e elásticas do microconcreto 0,25-PSA 0,3.

Nro.	Relação a/c	Teor de SAP (%)	Tipo de Cura	Idade (Dias)	R. Comp. Cubos (MPa)	R. Tração Cubos (MPa)	R. Comp. Cilindros (MPa)	Tração C. Diam. (MPa)	Mod. Elastic. (Gpa)
1	0,25	0,3	U	7	86,81	12,31	74,96	5,11	
2	0,25	0,3	U	7	87,38	12,43	75,75	5,57	
3	0,25	0,3	U	7	89,50	12,63	77,80	7,06	
4	0,25	0,3	U	7	91,63	12,97	79,45		
5	0,25	0,3	U	7	91,63	13,17	80,37		
6	0,25	0,3	U	7	93,00	13,22	80,39		
7	0,25	0,3	U	7	93,50		81,49		
8	0,25	0,3	U	7	93,63				
9	0,25	0,3	U	7	94,00				
10	0,25	0,3	U	7	94,19				
11	0,25	0,3	U	7	94,63				
12	0,25	0,3	U	7	94,81				
1	0,25	0,3	A	7	79,88	11,52			
2	0,25	0,3	A	7	83,94	11,79			
3	0,25	0,3	A	7	84,88	12,33			
4	0,25	0,3	A	7	86,38	12,52			
5	0,25	0,3	A	7	86,44	12,52			
6	0,25	0,3	A	7	87,94	12,81			
7	0,25	0,3	A	7	88,31				
8	0,25	0,3	A	7	90,06				
9	0,25	0,3	A	7	90,44				
10	0,25	0,3	A	7	91,50				
11	0,25	0,3	A	7	92,75				
12	0,25	0,3	A	7	92,94				
1	0,25	0,3	U	28	104,31	12,13	94,45	6,21	36,76
2	0,25	0,3	U	28	104,31	12,40	98,41	7,03	37,89
3	0,25	0,3	U	28	104,44	12,49	100,33	7,56	38,87
4	0,25	0,3	U	28	104,63	12,63	102,90		
5	0,25	0,3	U	28	106,00	12,90	103,55		
6	0,25	0,3	U	28	107,50	14,51	103,95		
7	0,25	0,3	U	28	108,31				
8	0,25	0,3	U	28	109,19				
9	0,25	0,3	U	28	109,38				
10	0,25	0,3	U	28	109,88				
11	0,25	0,3	U	28	113,13				
12	0,25	0,3	U	28	114,38				
1	0,25	0,3	A	28	96,88	12,58			
2	0,25	0,3	A	28	98,25	12,88			
3	0,25	0,3	A	28	98,31	13,60			
4	0,25	0,3	A	28	98,63	13,92			
5	0,25	0,3	A	28	99,50	14,22			
6	0,25	0,3	A	28	100,31	15,49			
7	0,25	0,3	A	28	101,19				
8	0,25	0,3	A	28	101,50				
9	0,25	0,3	A	28	104,81				
10	0,25	0,3	A	28	105,63				
11	0,25	0,3	A	28	105,63				
12	0,25	0,3	A	28	110,75				

Dado espúrio eliminado pelo teste de Dixon.

Problema com a execução do ensaio.

Tabela B.2 – Resultados individuais das propriedades mecânicas e elásticas do microconcreto Ref-0,30.

Nro.	Relação a/c	Teor de SAP (%)	Tipo de Cura	Idade (Dias)	R. Comp. Cubos (MPa)	R. Tração Cubos (MPa)	R. Comp. Cilindros (MPa)	Tração C. Diam. (MPa)	Mod. Elastic. (Gpa)
1	0,30	0	U	7	88,81	13,15	78,86	6,50	
2	0,30	0	U	7	92,69	13,29	79,37	7,07	
3	0,30	0	U	7	93,31	13,38	84,96	7,43	
4	0,30	0	U	7	95,38	13,40	85,41		
5	0,30	0	U	7	96,31	13,40	86,78		
6	0,30	0	U	7	96,44	14,76	87,37		
7	0,30	0	U	7	96,75				
8	0,30	0	U	7	97,38				
9	0,30	0	U	7	97,50				
10	0,30	0	U	7	98,75				
11	0,30	0	U	7	99,06				
12	0,30	0	U	7	100,63				
1	0,30	0	A	7	91,94	10,75			
2	0,30	0	A	7	92,38	10,88			
3	0,30	0	A	7	94,44	11,45			
4	0,30	0	A	7	94,94	11,65			
5	0,30	0	A	7	95,31	11,74			
6	0,30	0	A	7	96,69	12,02			
7	0,30	0	A	7	96,69				
8	0,30	0	A	7	96,88				
9	0,30	0	A	7	97,75				
10	0,30	0	A	7	97,88				
11	0,30	0	A	7	98,56				
12	0,30	0	A	7	100,00				
1	0,30	0	U	28	90,13	12,43	73,31	6,88	39,35
2	0,30	0	U	28	96,63	12,99	79,40	6,91	39,82
3	0,30	0	U	28	96,75	13,22	82,87	7,46	40,14
4	0,30	0	U	28	101,63	13,76	91,43		
5	0,30	0	U	28	106,44	14,06	92,52		
6	0,30	0	U	28	108,69	14,28	92,87		
7	0,30	0	U	28	109,38				
8	0,30	0	U	28	110,50				
9	0,30	0	U	28	113,63				
10	0,30	0	U	28	115,06				
11	0,30	0	U	28	119,50				
12	0,30	0	U	28	119,63				
1	0,30	0	A	28	97,63	11,74			
2	0,30	0	A	28	99,81	12,18			
3	0,30	0	A	28	99,94	12,31			
4	0,30	0	A	28	102,69	12,70			
5	0,30	0	A	28	104,25	12,74			
6	0,30	0	A	28	105,00	12,90			
7	0,30	0	A	28	105,38				
8	0,30	0	A	28	105,56				
9	0,30	0	A	28	106,25				
10	0,30	0	A	28	106,63				
11	0,30	0	A	28	107,19				
12	0,30	0	A	28	108,19				

Dado espúrio eliminado pelo teste de Dixon.

Problema com a execução do ensaio.

Tabela B.3 – Resultados individuais das propriedades mecânicas e elásticas do microconcreto 0,30-PSA 0,1.

Nro.	Relação a/c	Teor de SAP (%)	Tipo de Cura	Idade (Dias)	R. Comp. Cubos (MPa)	R. Tração Cubos (MPa)	R. Comp. Cilindros (MPa)	Tração C. Diam. (MPa)	Mod. Elastic. (Gpa)
1	0,30	0,1	U	7	80,00	11,16	72,91	5,93	
2	0,30	0,1	U	7	81,31	12,02	76,61	5,97	
3	0,30	0,1	U	7	85,25	12,29	77,38	6,34	
4	0,30	0,1	U	7	85,56	12,31	78,79		
5	0,30	0,1	U	7	87,06	13,01	79,64		
6	0,30	0,1	U	7	89,38	13,38	79,87		
7	0,30	0,1	U	7	89,81				
8	0,30	0,1	U	7	90,13				
9	0,30	0,1	U	7	90,44				
10	0,30	0,1	U	7	91,31				
11	0,30	0,1	U	7	91,31				
12	0,30	0,1	U	7	92,31				
1	0,30	0,1	A	7	82,88	9,75			
2	0,30	0,1	A	7	85,06	10,04			
3	0,30	0,1	A	7	85,25	10,61			
4	0,30	0,1	A	7	86,38	11,65			
5	0,30	0,1	A	7	88,25	11,95			
6	0,30	0,1	A	7	88,69	13,26			
7	0,30	0,1	A	7	89,13				
8	0,30	0,1	A	7	91,31				
9	0,30	0,1	A	7	91,69				
10	0,30	0,1	A	7	92,44				
11	0,30	0,1	A	7	93,44				
12	0,30	0,1	A	7	96,25				
1	0,30	0,1	U	28	100,13	11,77	78,99	6,01	37,23
2	0,30	0,1	U	28	104,69	11,88	83,29	6,77	37,97
3	0,30	0,1	U	28	104,88	12,11	89,52	6,86	38,80
4	0,30	0,1	U	28	105,25	12,13	90,15		
5	0,30	0,1	U	28	106,44	12,13	91,40		
6	0,30	0,1	U	28	107,00	12,52	91,82		
7	0,30	0,1	U	28	107,50	13,51			
8	0,30	0,1	U	28	107,50				
9	0,30	0,1	U	28	108,38				
10	0,30	0,1	U	28	109,69				
11	0,30	0,1	U	28	110,69				
12	0,30	0,1	U	28	111,25				
13	0,30	0,1	U	28	111,50				
14	0,30	0,1	U	28	112,31				
1	0,30	0,1	A	28	86,81	10,79			
2	0,30	0,1	A	28	91,13	12,13			
3	0,30	0,1	A	28	93,69	12,74			
4	0,30	0,1	A	28	93,69	13,08			
5	0,30	0,1	A	28	94,81	13,56			
6	0,30	0,1	A	28	94,94	13,74			
7	0,30	0,1	A	28	95,94	13,92			
8	0,30	0,1	A	28	97,25				
9	0,30	0,1	A	28	98,81				
10	0,30	0,1	A	28	99,50				
11	0,30	0,1	A	28	100,50				
12	0,30	0,1	A	28	101,75				
13	0,30	0,1	A	28	104,31				
14	0,30	0,1	A	28	104,81				

Dado espúrio eliminado pelo teste de Dixon.

Problema com a execução do ensaio.

Tabela B.4 – Resultados individuais das propriedades mecânicas e elásticas do microconcreto 0,30-PSA 0,2.

Nro.	Relação a/c	Teor de SAP (%)	Tipo de Cura	Idade (Dias)	R. Comp. Cubos (MPa)	R. Tração Cubos (MPa)	R. Comp. Cilindros (MPa)	Tração C. Diam. (MPa)	Mod. Elastic. (Gpa)
1	0,30	0,2	U	7	80,00	10,57	63,89	5,67	
2	0,30	0,2	U	7	83,56	11,11	66,57	5,81	
3	0,30	0,2	U	7	83,75	11,45	69,73	6,03	
4	0,30	0,2	U	7	84,31	11,56	70,96		
5	0,30	0,2	U	7	84,81	11,70	74,72		
6	0,30	0,2	U	7	86,06	11,93	77,62		
7	0,30	0,2	U	7	86,69				
8	0,30	0,2	U	7	86,81				
9	0,30	0,2	U	7	87,00				
10	0,30	0,2	U	7	88,06				
11	0,30	0,2	U	7	88,81				
12	0,30	0,2	U	7	89,69				
1	0,30	0,2	A	7	81,06	10,11			
2	0,30	0,2	A	7	82,00	10,11			
3	0,30	0,2	A	7	84,44	10,43			
4	0,30	0,2	A	7	84,44	11,00			
5	0,30	0,2	A	7	84,69	11,11			
6	0,30	0,2	A	7	85,31	11,40			
7	0,30	0,2	A	7	86,69				
8	0,30	0,2	A	7	87,50				
9	0,30	0,2	A	7	87,94				
10	0,30	0,2	A	7	89,38				
11	0,30	0,2	A	7	90,06				
12	0,30	0,2	A	7	90,81				
1	0,30	0,2	U	28	92,19	11,45	81,37	5,86	36,37
2	0,30	0,2	U	28	96,25	11,56	85,96	6,75	36,48
3	0,30	0,2	U	28	96,50	11,84	86,05	6,94	36,85
4	0,30	0,2	U	28	99,06	11,93	86,56		
5	0,30	0,2	U	28	99,13	12,20	88,23		
6	0,30	0,2	U	28	101,56	12,92	90,68		
7	0,30	0,2	U	28	103,00				
8	0,30	0,2	U	28	103,69				
9	0,30	0,2	U	28	104,25				
10	0,30	0,2	U	28	106,63				
11	0,30	0,2	U	28	106,94				
12	0,30	0,2	U	28	111,19				
1	0,30	0,2	A	28	92,69	12,08			
2	0,30	0,2	A	28	94,31	12,13			
3	0,30	0,2	A	28	94,94	12,61			
4	0,30	0,2	A	28	96,13	12,95			
5	0,30	0,2	A	28	96,19	13,01			
6	0,30	0,2	A	28	97,25	14,06			
7	0,30	0,2	A	28	97,25				
8	0,30	0,2	A	28	97,94				
9	0,30	0,2	A	28	98,00				
10	0,30	0,2	A	28	99,25				
11	0,30	0,2	A	28	100,75				
12	0,30	0,2	A	28	104,50				

Dado espúrio eliminado pelo teste de Dixon.

Problema com a execução do ensaio.

Tabela B.5 – Resultados individuais das propriedades mecânicas e elásticas do microconcreto 0,30-PSA 0,3.

Nro.	Relação a/c	Teor de SAP (%)	Tipo de Cura	Idade (Dias)	R. Comp. Cubos (MPa)	R. Tração Cubos (MPa)	R. Comp. Cilindros (MPa)	Tração C. Diam. (MPa)	Mod. Elastic. (Gpa)
1	0,30	0,3	U	7	74,06	9,45	40,94	5,32	
2	0,30	0,3	U	7	74,44	9,73	58,97	5,57	
3	0,30	0,3	U	7	74,81	10,32	59,74	5,94	
4	0,30	0,3	U	7	75,63	10,77	61,70		
5	0,30	0,3	U	7	76,31	11,13	64,17		
6	0,30	0,3	U	7	76,44	11,77	64,70		
7	0,30	0,3	U	7	77,38				
8	0,30	0,3	U	7	78,38				
9	0,30	0,3	U	7	79,63				
10	0,30	0,3	U	7	79,88				
11	0,30	0,3	U	7	81,44				
12	0,30	0,3	U	7	82,81				
1	0,30	0,3	A	7	76,44	10,36			
2	0,30	0,3	A	7	76,94	10,72			
3	0,30	0,3	A	7	78,38	10,75			
4	0,30	0,3	A	7	79,25	11,04			
5	0,30	0,3	A	7	79,81	11,18			
6	0,30	0,3	A	7	79,94	11,27			
7	0,30	0,3	A	7	80,13				
8	0,30	0,3	A	7	80,25				
9	0,30	0,3	A	7	80,44				
10	0,30	0,3	A	7	80,50				
11	0,30	0,3	A	7	81,63				
12	0,30	0,3	A	7	83,38				
1	0,30	0,3	U	28	89,00	10,97	56,18	6,57	34,25
2	0,30	0,3	U	28	89,69	11,86	61,75	6,62	34,74
3	0,30	0,3	U	28	90,19	11,90	66,37	7,03	35,30
4	0,30	0,3	U	28	90,38	11,93	72,28		
5	0,30	0,3	U	28	93,81	12,77	74,79		
6	0,30	0,3	U	28	93,88	13,15	74,87		
7	0,30	0,3	U	28	94,25				
8	0,30	0,3	U	28	96,06				
9	0,30	0,3	U	28	96,81				
10	0,30	0,3	U	28	98,88				
11	0,30	0,3	U	28	99,13				
12	0,30	0,3	U	28	100,63				
1	0,30	0,3	A	28	89,19	10,61			
2	0,30	0,3	A	28	91,63	12,08			
3	0,30	0,3	A	28	92,38	12,15			
4	0,30	0,3	A	28	92,44	12,27			
5	0,30	0,3	A	28	92,44	12,54			
6	0,30	0,3	A	28	92,88	12,81			
7	0,30	0,3	A	28	93,31				
8	0,30	0,3	A	28	93,63				
9	0,30	0,3	A	28	93,63				
10	0,30	0,3	A	28	94,19				
11	0,30	0,3	A	28	94,25				
12	0,30	0,3	A	28	97,38				

Dado espúrio eliminado pelo teste de Dixon.

Problema com a execução do ensaio.

Tabela B.6 – Resultados individuais das propriedades mecânicas e elásticas do microconcreto Ref-0,35.

Nro.	Relação a/c	Teor de SAP (%)	Tipo de Cura	Idade (Dias)	R. Comp. Cubos (MPa)	R. Tração Cubos (MPa)	R. Comp. Cilindros (MPa)	Tração C. Diam. (MPa)	Mod. Elastic. (Gpa)
1	0,35	0	U	7	79,75	10,00	62,84	5,14	
2	0,35	0	U	7	80,94	10,34	63,81	5,43	
3	0,35	0	U	7	81,94	10,36	65,51	5,59	
4	0,35	0	U	7	82,50	10,75	65,89		
5	0,35	0	U	7	82,69	11,18	71,84		
6	0,35	0	U	7	83,19	11,74			
7	0,35	0	U	7	83,25				
8	0,35	0	U	7	83,81				
9	0,35	0	U	7	84,13				
10	0,35	0	U	7	84,13				
11	0,35	0	U	7	84,75				
12	0,35	0	U	7	86,50				
1	0,35	0	A	7	77,56	8,77			
2	0,35	0	A	7	80,06	8,77			
3	0,35	0	A	7	80,31	8,89			
4	0,35	0	A	7	80,88	9,11			
5	0,35	0	A	7	80,94	9,36			
6	0,35	0	A	7	81,00	9,61			
7	0,35	0	A	7	81,69				
8	0,35	0	A	7	82,00				
9	0,35	0	A	7	82,63				
10	0,35	0	A	7	83,06				
11	0,35	0	A	7	84,19				
12	0,35	0	A	7	84,44				
1	0,35	0	U	28	97,81	10,54	73,61	6,14	33,67
2	0,35	0	U	28	100,94	11,34	75,01	6,33	34,83
3	0,35	0	U	28	102,56	11,90	76,28	6,72	35,49
4	0,35	0	U	28	102,81	12,24	81,39		
5	0,35	0	U	28	103,44	12,77	83,52		
6	0,35	0	U	28	103,56	13,40	93,24		
7	0,35	0	U	28	103,56				
8	0,35	0	U	28	103,75				
9	0,35	0	U	28	105,81				
10	0,35	0	U	28	106,38				
11	0,35	0	U	28	108,13				
12	0,35	0	U	28	116,69				
1	0,35	0	A	28	86,50	9,91			
2	0,35	0	A	28	87,00	10,04			
3	0,35	0	A	28	87,44	10,72			
4	0,35	0	A	28	89,00	11,04			
5	0,35	0	A	28	89,56	11,13			
6	0,35	0	A	28	90,31	11,18			
7	0,35	0	A	28	90,88				
8	0,35	0	A	28	91,44				
9	0,35	0	A	28	93,06				
10	0,35	0	A	28	94,06				
11	0,35	0	A	28	95,38				
12	0,35	0	A	28	95,38				

Dado espúrio eliminado pelo teste de Dixon.

Problema com a execução do ensaio.

Tabela B.7 – Resultados individuais das propriedades mecânicas e elásticas do microconcreto 0,35-PSA 0,2.

Nro.	Relação a/c	Teor de SAP (%)	Tipo de Cura	Idade (Dias)	R. Comp. Cubos (MPa)	R. Tração Cubos (MPa)	R. Comp. Cilindros (MPa)	Tração C. Diam. (MPa)	Mod. Elastic. (Gpa)
1	0,35	0,2	U	7	68,81	9,00	59,34	4,80	
2	0,35	0,2	U	7	71,69	9,25	61,52	5,01	
3	0,35	0,2	U	7	72,50	10,09	63,60	5,31	
4	0,35	0,2	U	7	74,06	10,11	64,43		
5	0,35	0,2	U	7	74,38	10,27	66,24		
6	0,35	0,2	U	7	74,44	10,75	66,72		
7	0,35	0,2	U	7	74,81				
8	0,35	0,2	U	7	75,00				
9	0,35	0,2	U	7	76,06				
10	0,35	0,2	U	7	76,31				
11	0,35	0,2	U	7	80,00				
12	0,35	0,2	U	7	80,63				
1	0,35	0,2	A	7	74,75	9,09			
2	0,35	0,2	A	7	75,00	9,34			
3	0,35	0,2	A	7	75,69	9,79			
4	0,35	0,2	A	7	75,88	10,23			
5	0,35	0,2	A	7	76,31	10,25			
6	0,35	0,2	A	7	76,38	10,88			
7	0,35	0,2	A	7	78,50				
8	0,35	0,2	A	7	78,94				
9	0,35	0,2	A	7	79,50				
10	0,35	0,2	A	7	80,81				
11	0,35	0,2	A	7	81,19				
12	0,35	0,2	A	7	81,81				
1	0,35	0,2	U	28	86,31	8,28	62,76	5,73	31,11
2	0,35	0,2	U	28	87,56	10,59	71,32	6,24	31,80
3	0,35	0,2	U	28	87,69	10,59	71,59	6,27	32,24
4	0,35	0,2	U	28	88,13	10,97	72,76		
5	0,35	0,2	U	28	88,25	11,34	73,01		
6	0,35	0,2	U	28	89,00	11,88	78,98		
7	0,35	0,2	U	28	89,38				
8	0,35	0,2	U	28	89,88				
9	0,35	0,2	U	28	89,94				
10	0,35	0,2	U	28	90,25				
11	0,35	0,2	U	28	90,50				
12	0,35	0,2	U	28	93,56				
1	0,35	0,2	A	28	79,06	11,20			
2	0,35	0,2	A	28	79,56	11,43			
3	0,35	0,2	A	28	80,13	11,45			
4	0,35	0,2	A	28	82,00	11,47			
5	0,35	0,2	A	28	82,81	12,06			
6	0,35	0,2	A	28	83,19	12,54			
7	0,35	0,2	A	28	83,94				
8	0,35	0,2	A	28	84,56				
9	0,35	0,2	A	28	85,19				
10	0,35	0,2	A	28	85,31				
11	0,35	0,2	A	28	87,94				
12	0,35	0,2	A	28	88,50				

Dado espúrio eliminado pelo teste de Dixon.

Problema com a execução do ensaio.

Tabela B.8 – Resultados individuais das propriedades mecânicas e elásticas do microconcreto 0,35-PSA 0,3.

Nro.	Relação a/c	Teor de SAP (%)	Tipo de Cura	Idade (Dias)	R. Comp. Cubos (MPa)	R. Tração Cubos (MPa)	R. Comp. Cilindros (MPa)	Tração C. Diam. (MPa)	Mod. Elastic. (Gpa)
1	0,35	0,3	U	7	68,63	9,73	47,51	4,65	
2	0,35	0,3	U	7	70,75	10,07	51,42	5,04	
3	0,35	0,3	U	7	71,13	10,09	52,19	5,51	
4	0,35	0,3	U	7	71,69	10,52	54,56		
5	0,35	0,3	U	7	72,63	10,66	58,81		
6	0,35	0,3	U	7	72,81	10,86	60,56		
7	0,35	0,3	U	7	73,13				
8	0,35	0,3	U	7	73,63				
9	0,35	0,3	U	7	73,94				
10	0,35	0,3	U	7	74,13				
11	0,35	0,3	U	7	75,63				
12	0,35	0,3	U	7	77,06				
1	0,35	0,3	A	7	72,69	8,19			
2	0,35	0,3	A	7	74,19	8,57			
3	0,35	0,3	A	7	74,31	9,21			
4	0,35	0,3	A	7	77,19	9,82			
5	0,35	0,3	A	7	77,56	10,61			
6	0,35	0,3	A	7	77,56	10,88			
7	0,35	0,3	A	7	77,69				
8	0,35	0,3	A	7	77,69				
9	0,35	0,3	A	7	78,31				
10	0,35	0,3	A	7	79,25				
11	0,35	0,3	A	7	80,50				
12	0,35	0,3	A	7	81,94				
1	0,35	0,3	U	28	79,50	8,75	59,09	5,60	29,07
2	0,35	0,3	U	28	83,69	10,66	62,47	5,68	29,92
3	0,35	0,3	U	28	83,94	10,88	63,40	6,14	32,05
4	0,35	0,3	U	28	84,25	10,93	65,39		
5	0,35	0,3	U	28	84,38	11,25	65,68		
6	0,35	0,3	U	28	85,31	11,70	66,17		
7	0,35	0,3	U	28	85,31				
8	0,35	0,3	U	28	85,56				
9	0,35	0,3	U	28	86,56				
10	0,35	0,3	U	28	87,19				
11	0,35	0,3	U	28	87,88				
12	0,35	0,3	U	28	89,75				
1	0,35	0,3	A	28	74,38	11,38			
2	0,35	0,3	A	28	75,00	11,50			
3	0,35	0,3	A	28	75,69	11,54			
4	0,35	0,3	A	28	76,50	11,65			
5	0,35	0,3	A	28	81,75	11,86			
6	0,35	0,3	A	28	82,31	12,74			
7	0,35	0,3	A	28	84,50				
8	0,35	0,3	A	28	85,19				
9	0,35	0,3	A	28	85,63				
10	0,35	0,3	A	28	86,25				
11	0,35	0,3	A	28	86,38				
12	0,35	0,3	A	28	87,50				

Dado espúrio eliminado pelo teste de Dixon.

Problema com a execução do ensaio.

Tabela B.9 – Resultados individuais das propriedades mecânicas e elásticas do microconcreto Ref-0,40.

Nro.	Relação a/c	Teor de SAP (%)	Tipo de Cura	Idade (Dias)	R. Comp. Cubos (MPa)	R. Tração Cubos (MPa)	R. Comp. Cilindros (MPa)	Tração C. Diam. (MPa)	Mod. Elastic. (Gpa)
1	0,40	0	U	7	70,06	7,35	57,26	4,89	
2	0,40	0	U	7	70,44	7,66	57,44	5,03	
3	0,40	0	U	7	71,31	7,75	58,19	5,29	
4	0,40	0	U	7	71,38	7,94	62,56		
5	0,40	0	U	7	73,06	7,98	62,56		
6	0,40	0	U	7	73,56	8,80	62,90		
7	0,40	0	U	7	74,31				
8	0,40	0	U	7	74,44				
9	0,40	0	U	7	75,00				
10	0,40	0	U	7	75,63				
11	0,40	0	U	7	76,56				
12	0,40	0	U	7	76,63				
1	0,40	0	A	7	64,56	6,42			
2	0,40	0	A	7	64,81	7,12			
3	0,40	0	A	7	68,44	7,12			
4	0,40	0	A	7	68,88	7,32			
5	0,40	0	A	7	69,25	7,53			
6	0,40	0	A	7	70,94	8,03			
7	0,40	0	A	7	71,94				
8	0,40	0	A	7	72,13				
9	0,40	0	A	7	72,13				
10	0,40	0	A	7	72,63				
11	0,40	0	A	7	73,13				
12	0,40	0	A	7	73,19				
1	0,40	0	U	28	83,69	9,52	68,93	4,44	30,81
2	0,40	0	U	28	83,75	9,79	71,04	6,16	31,93
3	0,40	0	U	28	83,94	10,00	72,05	6,44	32,32
4	0,40	0	U	28	88,69	10,18	74,40		
5	0,40	0	U	28	89,75	10,25	75,90		
6	0,40	0	U	28	92,00	10,27	76,58		
7	0,40	0	U	28	92,50				
8	0,40	0	U	28	92,94				
9	0,40	0	U	28	92,94				
10	0,40	0	U	28	93,00				
11	0,40	0	U	28	96,06				
12	0,40	0	U	28	96,13				
1	0,40	0	A	28	75,50	9,27			
2	0,40	0	A	28	75,75	9,91			
3	0,40	0	A	28	78,13	9,98			
4	0,40	0	A	28	78,38	10,45			
5	0,40	0	A	28	79,13	10,66			
6	0,40	0	A	28	80,25	10,75			
7	0,40	0	A	28	80,38				
8	0,40	0	A	28	80,38				
9	0,40	0	A	28	80,75				
10	0,40	0	A	28	80,81				
11	0,40	0	A	28	81,94				
12	0,40	0	A	28	84,25				

Dado espúrio eliminado pelo teste de Dixon.

Problema com a execução do ensaio.

Tabela B.10 – Resultados individuais das propriedades mecânicas e elásticas do microconcreto 0,40-PSA 0,2.

Nro.	Relação a/c	Teor de SAP (%)	Tipo de Cura	Idade (Dias)	R. Comp. Cubos (MPa)	R. Tração Cubos (MPa)	R. Comp. Cilindros (MPa)	Tração C. Diam. (MPa)	Mod. Elastic. (Gpa)
1	0,40	0,2	U	7	53,88	7,44	43,97	4,78	
2	0,40	0,2	U	7	54,38	7,87	44,31	4,87	
3	0,40	0,2	U	7	57,00	8,28	45,46	4,96	
4	0,40	0,2	U	7	57,25	8,37	47,68		
5	0,40	0,2	U	7	57,69	8,53	48,86		
6	0,40	0,2	U	7	58,94	8,75	49,86		
7	0,40	0,2	U	7	59,19				
8	0,40	0,2	U	7	59,81				
9	0,40	0,2	U	7	60,25				
10	0,40	0,2	U	7	61,06				
11	0,40	0,2	U	7	61,13				
12	0,40	0,2	U	7	62,63				
1	0,40	0,2	A	7	56,88	8,82			
2	0,40	0,2	A	7	60,94	9,00			
3	0,40	0,2	A	7	61,06	9,05			
4	0,40	0,2	A	7	63,13	9,36			
5	0,40	0,2	A	7	63,31	9,57			
6	0,40	0,2	A	7	63,88	9,66			
7	0,40	0,2	A	7	64,13				
8	0,40	0,2	A	7	64,56				
9	0,40	0,2	A	7	65,00				
10	0,40	0,2	A	7	67,69				
11	0,40	0,2	A	7	70,31				
12	0,40	0,2	A	7	70,94				
1	0,40	0,2	U	28	65,75	8,96	56,35	4,49	27,23
2	0,40	0,2	U	28	68,13	9,30	56,74	5,07	27,73
3	0,40	0,2	U	28	69,00	9,43	60,09	5,19	27,78
4	0,40	0,2	U	28	69,94	9,70	61,12		
5	0,40	0,2	U	28	71,38	9,75	61,96		
6	0,40	0,2	U	28	71,75	10,27	63,11		
7	0,40	0,2	U	28	72,56				
8	0,40	0,2	U	28	73,13				
9	0,40	0,2	U	28	74,06				
10	0,40	0,2	U	28	74,13				
11	0,40	0,2	U	28	74,94				
12	0,40	0,2	U	28	79,25				
1	0,40	0,2	A	28	65,69	8,41			
2	0,40	0,2	A	28	67,81	9,32			
3	0,40	0,2	A	28	68,13	9,50			
4	0,40	0,2	A	28	68,69	9,79			
5	0,40	0,2	A	28	71,63	9,98			
6	0,40	0,2	A	28	71,63	10,59			
7	0,40	0,2	A	28	72,13				
8	0,40	0,2	A	28	72,19				
9	0,40	0,2	A	28	73,63				
10	0,40	0,2	A	28	74,44				
11	0,40	0,2	A	28	74,63				
12	0,40	0,2	A	28	79,63				

Dado espúrio eliminado pelo teste de Dixon.

Problema com a execução do ensaio.