

**ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND DE
ALTA RESISTÊNCIA CONTENDO POLÍMERO SUPERABSORVENTE E
NANOSÍLICA**

LIVIA BORBA AGOSTINHO

**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**

**ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND DE
ALTA RESISTÊNCIA CONTENDO POLÍMERO SUPERABSORVENTE E
NANOSÍLICA**

LIVIA BORBA AGOSTINHO

ORIENTADORA: Prof.^a. Eugênia Fonseca da Silva, DSc.

TESE DE DOUTORADO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL

BRASÍLIA/DF, MARÇO – 2021

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

**ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND DE
ALTA RESISTÊNCIA CONTENDO POLÍMERO SUPERABSORVENTE E
NANOSÍLICA**

LIVIA BORBA AGOSTINHO

**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:

**Prof^a. Eugênia Fonseca da Silva, D.Sc. (ENC/UnB)
(Orientadora)**

**Prof. Valdirene Maria Silva Capuzzo, D.Sc. (ENC/UnB)
(Examinador Interno)**

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

**Prof^a. Anne Neiry de Mendonça Lopes, D.Sc. (Furnas/Eletróbrás)
(Examinador Externo)**

BRASÍLIA, 05 DE MARÇO DE 2021

FICHA CATALOGRÁFICA

AGOSTINHO, LIVIA BORBA

Análise microestrutural de pastas de cimento Portland de alta resistência contendo polímero superabsorvente e nanosílica. Brasília, Distrito Federal, 2021.

xxiii, 199p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Doutor, Estruturas e Construção Civil, 2021).

Tese de Doutorado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Polímero Superabsorvente. 2.Nanosílica. 3.Microestrutura. 4.Retração Autógena. 5.Concreto.

I. ENC/FT/UnB

II. Título (Doutor)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AGOSTINHO, L. B. (2021). Análise microestrutural de pastas de cimento Portland de alta resistência contendo polímero superabsorvente e nanosílica. Tese de Doutorado em Estruturas e Construção Civil, Publicação E.TD 03A/21, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 199p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Livia Borba Agostinho.

TÍTULO: Análise microestrutural de pastas de cimento Portland de alta resistência contendo polímero superabsorvente e nanosílica.

GRAU: Doutor ANO: 2021

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

Livia Borba Agostinho

Rua Maria Dória Cunha, 83 Apto 401, Bairro Jardim Finotti

38408-080 Uberlândia – MG – Brasil

liviaborbagostinho@gmail.com

Aos meus pais Paulo e Sonia.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por ter me dado saúde, serenidade, capacidade e determinação para realizar esse trabalho. Obrigada Senhor, sem a Sua mão abençoando esse caminho, nada seria possível, pois tudo caminha segundo a Tua vontade.

Agradeço aos meus pais, que em momento nenhum duvidaram de mim e não mediram esforços para a concretização dessa etapa de minha vida. Paulo e Sonia, vocês são a base sólida em que eu edifiquei a minha casa. Obrigada pelos exemplos, ensinamentos, companheirismo, carinho, apoio. Definitivamente, sem vocês eu não seria quem eu sou hoje.

Agradeço à minha orientadora, Eugênia, que foi a minha mãe científica. Obrigada pela confiança, amizade, dedicação e incentivo durante todos esses anos juntas.

Agradeço à minha família, (tios, tias, primos e primas), pelo apoio, incentivo e força principalmente durante o período final desse trabalho.

Agradeço ao Leandro, pelo apoio e incentivo e por me ensinar que ao final de cada ciclo sempre há aprendizado.

Aos amigos do laboratório de Furnas, Luciana Faria, Daiane Vitória, Renato Batista e Solanda de Oliveira. Obrigada pelo apoio, tanto profissional quanto pessoal.

Ao meu primo e sua esposa Marcelo e Ana Maria, pela acolhida sempre generosa durante a minha estadia em Goiânia.

Às minhas amigas (as que são de verdade sabem), por serem o meu porto seguro nos momentos de aflição e sempre saberem as palavras certas para me incentivar e me manter firme no propósito de terminar esse trabalho.

À Juliana Borges, pela parceria no laboratório, pela acolhida em Brasília, e pela amizade. Agradeço também à sua família, sempre tão calorosos e atenciosos comigo.

Um muito obrigado especial à minha amiga Maria Claudia, pela ajuda pessoal e científica, pelo apoio nos momentos de dúvidas e pelas discussões sempre tão contributivas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Estrutura e Construção Civil da Universidade de Brasília pela oportunidade de desenvolver essa tese de doutorado.

À Furnas Centrais Elétricas, pela oportunidade de trabalhar em seus laboratórios, disponibilizando tempo, excelentes profissionais e suas instalações.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Estrutura e Construção Civil da Universidade de Brasília pela generosidade no compartilhamento de conhecimento.

Ao LNEC, em especial ao professor Antônio Bettencourt pela ajuda e esclarecimentos para tornar operacional o ensaio de retração autógena em tubos corrugados.

Ao prof. Ole Mejlhede Jensen pela doação do polímero superabsorvente utilizado nesta pesquisa, assim como às empresas: AKZONOBEL, pela doação da nanosílica coloidal e a BASF pela doação do aditivo superplastificante utilizados nesse trabalho.

Ao CNPQ pela concessão de bolsa de estudos.

Você precisa conquistar aquilo
que o dinheiro não compra.
Caso contrário, será um miserável,
ainda que seja um milionário.

(Augusto Cury)

RESUMO

ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND DE ALTA RESISTÊNCIA CONTENDO POLÍMERO SUPERABSORVENTE E NANOSÍLICA.

Autor: Livia Borba Agostinho

Orientadora: Eugênia Fonseca da Silva

Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil

Brasília, março de 2021

Esse trabalho trata da investigação do efeito do Polímero Superabsorvente (SAP) e da Nanosílica (NS) na microestrutura de pastas de cimento Portland de alta resistência. O intuito da adição do SAP é controlar a retração autógena e da NS é de compensar perdas nas propriedades mecânicas, provenientes da adição do polímero. O trabalho foi desenvolvido em 12 pastas sendo uma de referência, duas com adição de SAP (0,15% e 0,30%), três com adição de NS (0,5%, 1% e 2%) e 6 pastas híbridas combinando esses teores dessas adições. A metodologia empregada para a investigação da microestrutura foi: calorimetria por condução isotérmica, termogravimetria (TG), ressonância magnética de alto campo (RMN-MAS ^{29}Si), porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM), ressonância magnética de baixo campo (RMN ^1H) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A determinação da retração autógena foi realizada usando a metodologia dos tubos corrugados seguindo a ASTM C1698-09 (2014) determinada desde o tempo zero até a idade de 14 dias. Todas as pastas apresentaram mesmo a/c total (0,35) e espalhamento fixo ($100\text{mm} \pm 10\text{mm}$), sendo variado o teor de aditivo superplastificante. Observou-se que a adição de SAP em compostos cimentícios, quando não adicionada água extra de cura interna, além de proporcionar a mitigação da retração autógena, é capaz de alterar a formação da microestrutura da matriz, aumentando o consumo de CH, aumentando o grau de polimerização do C-S-H e promovendo o refinamento da rede porosa. A adição de NS também exerceu influência positiva na formação da microestrutura, porém o prejuízo na trabalhabilidade e grande demanda de aditivo superplastificante geram dúvidas quanto a utilização dessa adição sem procedimentos que garantam a dispersão eficaz na mistura.

Palavras chave: Polímero Superabsorvente. Nanosílica. Microestrutura. Retração Autógena. Concreto.

ABSTRACT

MICROSTRUCTURAL ANALYSIS OF HIGH-STRENGTH PORTLAND CEMENT PASTES CONTAINING SUPERABSORBENT POLYMER AND NANOSILICA

Author: Livia Borba Agostinho

Supervisor: Eugênia Fonseca da Silva

Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil

Brasília, march of 2021

This work deals with the investigation of the effect of SAP and NS on the microstructure of high strength Portland cement pastes. The purpose of adding SAP is to control autogenous shrinkage and NS is to compensate for losses in mechanical properties, resulting from the addition of the polymer. The work was developed in 12 pastes, one of which is a reference, two with the addition of SAP (0.15% and 0.30%), three with the addition of NS (0.5%, 1% and 2%) and 6 hybrid pastes combining these contents of these additions. The methodology used for the investigation of the microstructure were: isothermal calorimetry, Thermogravimetric analysis (TG), High-resolution solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR-MAS ^{29}Si), mercury intrusion porosimetry (PIM), Proton nuclear magnetic resonance relaxometry (^1H NMR) and scanning electron microscopy (SEM). The determination of autogenous shrinkage was performed using the corrugated tube methodology (ASTM C1698-09, 2014) which is the only standardized method and was determined from time zero to the age of 14 days. All pastes have same total w/c ratio (0,35) and fixed spreading, with a varying superplasticizer additive content. The results show that the addition of SAP in cementitious compounds, when extra water of internal cure is not added, besides providing the mitigation of the autogenous shrinkage, is able to alter the formation of the matrix microstructure, increasing the CH consumption, increasing the polymerization process and promoting the refinement of the matrix. The addition of NS also had a positive influence on the formation of the microstructure, however the impairment in workability and high demand for superplasticizer additive raise doubts as to the use of this addition without procedures that guarantee effective dispersion in the mixture.

Keywords: Superabsorbent polymer, Nanosílica, Microstructure, Autogenous Shrinkage, Concrete.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	DEFINIÇÃO DO PROBLEMA	2
1.2	PERGUNTA DA PESQUISA	3
1.3	HIPÓTESE.....	4
1.4	OBJETIVOS	4
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1	HIDRATAÇÃO DOS COMPOSTOS CIMENTÍCIOS	5
2.1.1	Mecanismos do processo de hidratação.....	7
2.2	TÉCNICAS PARA ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO.....	10
2.2.1	Calorimetria por Condução Isotérmica.....	10
2.2.2	Análises Térmicas.....	15
2.2.3	Ressonância Magnética Nuclear de alta resolução para sólidos (RMN-MAS ²⁹ Si)	21
2.2.4	Ressonância Magnética Nuclear de prótons (RMN ¹ H).....	24
2.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	30
2.2.6	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM).....	33
2.3	VARIAÇÕES VOLUMÉTRICAS	37
2.3.1	Deformações Autógenas	38
2.3.2	Retração Autógena.....	40
2.4	POLÍMERO SUPERABSORVENTE (SAP)	47
2.4.1	Mecanismo de atuação.....	48
2.4.2	Efeitos do SAP na hidratação de compostos cimentícios	52
2.4.3	Cura Interna	54
2.5	NANOSÍLICA	58
2.5.1	Adição de Nanosílica em compostos cimentícios.....	60

2.6	ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	65
3	MATERIAIS E MÉTODOS	68
3.1	VARIÁVEIS DE ESTUDO	68
3.1.1	Variáveis Independentes	68
3.1.2	Variáveis de Resposta ou Dependentes	71
3.1.3	Matriz experimental	72
3.2	MATERIAIS	72
3.2.1	Cimento.....	73
3.2.2	Sílica Ativa (SA).....	74
3.2.3	Aditivo Superplastificante (SP)	75
3.2.4	Polímero Superabsorvente (SAP)	75
3.2.5	Nanosílica (NS).....	76
3.3	MÉTODOS	77
3.3.1	Mistura das pastas para análises microestruturais	77
3.3.2	Preparação das amostras para obtenção das propriedades mecânicas	78
3.3.3	Paralisação de hidratação das pastas de cimento	79
3.3.4	Estado Endurecido	80
3.3.5	Microestrutura.....	83
4	ANÁLISES DE RESULTADOS.....	89
4.1	DOSAGEM DO SUPERPLASTIFICANTE	89
4.2	PROPRIEDADES MECÂNICAS	91
4.2.1	Resistência à compressão.....	91
4.2.2	Módulo de Elasticidade.....	103
4.3	RETRAÇÃO AUTÓGENA PELA METODOLOGIA DO DILATÔMETRO.....	111
4.4	CALORIMETRIA POR CONDUÇÃO ISOTÉRMICA	115
4.4.1	Efeito da adição do SAP	119
4.4.2	Efeito da adição da NS.....	121

4.4.3	Efeito da adição de SAP e NS em conjunto.....	123
4.5	TERMOGRAVIMETRIA.....	126
4.5.1	Efeito da adição de SAP.	129
4.5.2	Efeito da adição de NS.....	130
4.5.3	Efeito da adição de SAP e NS em conjunto.....	132
4.6	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO ^{29}Si (RMN-MAS ^{29}Si).....	134
4.7	POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO.....	139
4.8	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE BAIXO CAMPO (^1H).....	144
4.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	149
4.10	RESUMO DO CAPITULO 4	155
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	158
5.1	SINOPSE E CONCLUSÃO	158
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	159
	REFERÊNCIAS	161
	APÊNDICE A – ESTUDO PILOTO	175
	APÊNDICE B – PROPRIEDADES MECÂNICAS	177
	Resistência À Compressão.....	177
	Módulo de Elasticidade	179
	APÊNDICE C – Termogravimetria.....	180
	APÊNDICE D – Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido ^{29}Si (RMN-MAS ^{29}Si) .	
	196

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1-Evolução da quantidade de artigos publicados em periódicos internacionais envolvendo as palavras-chave <i>Autogenous Shrinkage</i> e <i>Concrete</i> , de acordo com consulta à base de dados SCOPUS.....	3
Figura 2.1 - Vista esquemática das fases da água na pasta de cimento endurecida.	6
Figura 2.2 - Etapas de hidratação de uma partícula de cimento poliminerálica: C ₃ S - silicato tricálcico; C ₂ S - silicato bicálcico; C ₃ A - aluminato tricálcico; C ₄ AF - aluminoferrato tetracálcico; C-S-H - silicato de cálcio hidratado; AFt - tri-sulfoaluminato de cálcio hidratado; AFm - mono-sulfoaluminato de cálcio hidratado.....	8
Figura 2.3 - Representação gráfica da curva de evolução de calor gerada durante as reações de hidratação de uma pasta de cimento.	11
Figura 2.4 - Esquema da relação entre o pico principal de evolução do calor e o crescimento das “agulhas” C-S-H.....	14
Figura 2.5 - Taxa de evolução de calor para cimento Portland e o mesmo cimento substituído por 40% por quartzo ou por escória.....	15
Figura 2.6 - Perda de peso registrada pelos dados TG (linha sólida) e termogravimetria diferencial (DTG) (linha pontilhada).....	17
Figura 2.7 - comparação de DTG e análise térmica diferencial (DTA; linha tracejada) para portlandita. 17 mg de amostra, taxa de aquecimento 20 ° C / min.....	18
Figura 2.8 - Linhas DTG (linha pontilhada) e H ₂ O (linha tracejada) e CO ₂ (linha contínua) medidas por espectrometria de massa durante a DSC de um cimento Portland após um período de hidratação de 28 dias.....	19
Figura 2.9 - Representação esquemática de uma cadeia de silicato C-S-H. Q _n (n = 1–4).....	22
Figura 2.10 - Áreas referentes aos distintos sinais Q _n no espectro de ressonância magnética do núcleo de ²⁹ Si	23
Figura 2.11 - Perda de coerência T ₂ entre rotações no plano x'– y'.....	27
Figura 2.12 - Diagrama esquemático de um instrumento básico de RMN 1H mostrando os componentes principais.	29
Figura 2.13 - Idéia básica de cura interna e esboços do decaimento do sinal de RMN observado nas pastas de cimento.	29
Figura 2.14 - Representação esquemática da interação de elétrons com matéria e os sinais gerados.....	30

Figura 2.15 - Superfície de um grão de cimento após hidratação de 4 horas.....	31
Figura 2.16 - Imagem de BSE de uma pasta de cimento comum.....	32
Figura 2.17 - Aspecto geral (100x) das 3 pastas estudadas com 7 dias de idade: a) Ref sem a/ci; b) Ref+SAP+a/ci; c) Ref + a/ci	33
Figura 2.18 - Exemplo de curvas de intrusão e extrusão de mercúrio em uma amostra de composto cimentício.....	35
Figura 2.19 – Esquema ilustrativo de: a) sistema aberto, b) sistema fechado e c) sistema isolado, segundo os conceitos de termodinâmica.	37
Figura 2.20 - Ilustração da equação de Kelvin-Laplace para o caso de um menisco esférico dentro de um capilar cilíndrico, não saturado.....	41
Figura 2.21 - Esquema para determinação da retração autógena	43
Figura 2.22 – (a) Moldagem do corpo-de-prova com extensômetro embutido; (b) determinação da variação autógena com extensômetro embutido.....	44
Figura 2.23 - Dilatômetro. Equipamento desenvolvido por Jensen e Hansen (1995).....	45
Figura 2.24 - Deformações das pastas O1 e O2: (a) deformação absoluta; (b) deformação após determinação do tempo-zero.	46
Figura 2.25 - O béquer à esquerda mostra um polímero seco e o béquer à direita mostra a mesma quantidade de polímero seco após a absorção de água.....	47
Figura 2.26 - Representação de uma partícula de SAP, a base de ácido poliacrilato, seca e inchada, após absorção de água.....	47
Figura 2.27 - Aspecto dos polímeros com amplitude de 100x: a) polimerização por solução ou polimerização em gel, b) polimerização por suspensão inversa.....	48
Figura 2.28 - Representação esquemática da evolução do SAP em função do tempo em um material cimentício: (a) primeiros 5 minutos - dispersão homogênea de partículas de cimento, água, SAP e agregado; (b) de 5 a 10 minutos - o SAP alcançou a absorção final; (c) após 7 dias - a água foi transportada para dentro da matriz cimentícia e um poro quase vazio permanece	51
Figura 2.29 - Partícula de polímero superabsorvente, ampliada 130 vezes, numa pasta de cimento no estado fresco (à esquerda) e a mesma partícula após 24 horas (à direita). Os círculos indicam o diâmetro original da partícula (168 μ m) e o diâmetro da região de influência (280 μ m).	51
Figura 2.30 - Evolução da quantidade de artigos publicados em periódicos internacionais envolvendo as palavras-chave Cement Hydration e Superabsorbent Polymer, de acordo com consulta à base de dados SCOPUS.....	53

Figura 2.31 - Distribuição da fase volumétrica em função do grau de hidratação: pasta de cimento simples na c / c de 0,36 (esquerda) e pasta de cimento arrastada com água na c / c de 0,36 + 0,06 (direita)	55
Figura 2.32 - Relação a/c_i necessária para evitar a retração autógena em função da relação a/c , para pastas de cimento com diferentes teores de sílica ativa.....	57
Figura 2.33 - Resultados individuais da variação autógena da argamassa SAP(0,30+0,067) a partir de T0 até 28 dias	58
Figura 2.34 - Relação entre o tamanho e a área superficial da partícula.....	59
Figura 2.35 - Representação esquemática dos efeitos da adição de nanosílica em concretos e argamassas.....	60
Figura 2.36 - Ilustração do efeito de enchimento dos aglomerados de nano-sílica: (a) Os aglomerados menores atuam como preenchedores para liberar alguma água livre no espaçamento para aumentar a fluidez da pasta. (b) Os aglomerados maiores não podem atuar como preenchedores, eles tendem a afastar as partículas ao redor deles, resultando em um aumento do espaço vazio. (c) Os aglomerados muito grande absorvem alguma água livre que originalmente contribui para a fluidez da pasta.....	63
Figura 3.1 - Matriz de dosagem experimental.....	68
Figura 3.2 - Cone de mini-slump.....	69
Figura 3.3 - Perfil difratométrico da nanossílica empregada no estudo	76
Figura 3.4 - Tamanho das partículas de NS coloidal determinado pelo método de DLS.....	77
Figura 3.5 - Processo de pesagem dos materiais: a) pesagem do cimento e sílica ativa b) pesagem dos elementos líquidos e identificação c) pesagem do SAP.....	77
Figura 3.6 – Misturador mecânico modelo IKA RW 20 digital.....	78
Figura 3.7 - Processo de moldagem dos corpos de prova de pastas de cimento Portland.....	79
Figura 3.8 - Formas utilizadas para moldar amostras para ensaios microestruturais	79
Figura 3.9 - Etapas do processo de paralisação da hidratação e armazenamento das amostras.	80
Figura 3.10 - Etapas do processo de moagem e armazenamento das amostras em pó.....	80
Figura 3.11 - Conjunto de tubos corrugados e tampas utilizados como moldes para determinação da deformação autógena segundo a ASTM C1698.	81
Figura 3.12 – Moldagem dos tubos corrugados: a) preenchimento do tubo; b) adensamento com uso de haste metálica; c) fechamento do tubo; d) pesagem do tubo.....	82

Figura 3.13 - Posicionamento dos moldes corrugados no aparato e acoplados aos aparelhos de medição a) ensaio completo montado; b) aquisição automática de dados.	82
Figura 3.14 - Vista geral do calorímetro por condução isotérmica.	84
Figura 3.15 - Processo de preparo das amostras e execução do ensaio externo: a) pesagem da ampola; b) introdução da pasta na ampola; c) realização do lacre da ampola.....	85
Figura 3.16- Analisador térmico SDT Q600 – TA Instruments	85
Figura 3.17 – Espectrômetro de Ressonância Magnética de Alto Campo.	86
Figura 3.18 – Equipamento de RMN ¹ H Minispec NF Mq20.....	87
Figura 3.19 – Microscópio eletrônico de varredura.	88
Figura 3.20 – Amostras coladas no porta-amostras para realização de microscopia eletrônica de varredura (antes da metalização).	88
Figura 4.1 - Teor de aditivo superplastificante de cada amostra estudada.	89
Figura 4.2 – Espalhamento da pasta NS2.	90
Figura 4.3 - Gráfico de pareto para os efeitos da adição de SAP e NS sobre o teor de aditivo superplastificante.	90
Figura 4.4 - Gráfico de Pareto que permite visualizar os efeitos da idade, SAP e NS na análise de variância da resistência à compressão.	93
Figura 4.5 - Resultados de resistência à compressão de pastas de cimento contendo 0,15% e 0,30% de SAP e a pasta de referência.	94
Figura 4.6 - Resultados de resistência à compressão de pastas de cimento contendo 0,5%, 1% e 2% e NS e a pasta de referência.	97
Figura 4.7 – Superfícies de resposta para resistência à compressão nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.....	100
Figura 4.8 - Gráfico de Pareto que permite visualizar os efeitos da idade, SAP e NS na análise de variância do módulo de elasticidade.....	105
Figura 4.9 - Resultados de módulo de elasticidade de pastas de cimento contendo 0,15% e 0,30% de SAP e a pasta de referência.	106
Figura 4.10 - Resultados de módulo de elasticidade de pastas de cimento contendo 0,5%, 1% e 2% de NS e a pasta de referência.	108
Figura 4.11 – Superfícies de resposta de módulo de elasticidade nas idades de 3, 7 e 28 dias.	110
Figura 4.12 - Resultados médios da retração autógena das 12 pastas propostas.....	112
Figura 4.13 - Curvas de cinética de hidratação em função do tempo.....	116

Figura 4.14 - Curvas de liberação de calor acumulados em função do tempo.....	116
Figura 4.15 - Ilustração do método gráfico das tangentes.....	117
Figura 4.16 - Curvas de cinética de hidratação das nove pastas ensaiadas no estudo piloto.	118
Figura 4.17 - Curvas de cinética de hidratação das pastas de referência e com adição de 0,15% e 0,30% de SAP.....	119
Figura 4.18 - Curvas de de liberação de calor acumulado das pastas de referência e com adição de 0,15% e 0,30% de SAP.....	119
Figura 4.19 - Curvas de cinética de hidratação das pastas de referência e com adição de 0,5%, 1% e 2% de NS.....	121
Figura 4.20 - Curvas de de liberação de calor acumulado das pastas de referência e com adição de 0,5% 1% e 2% de NS.....	121
Figura 4.21 - Efeitos de 1,5% de SiO ₂ não modificado e 1,5% de SiO ₂ @PCE na taxa de hidratação do cimento.....	125
Figura 4.22 – Curvas de cinética de hidratação das pastas contendo mais de 2% de aditivo superplastificante: a) NS05SAP30 (2,2%), NS1SAP15 (2,3%) e NS1SAP30 (2,6%), b) NS2 (2,8%), NS2SAP15 (3,2%) e NS2SAP30 (3,7%).	125
Figura 4.23 - Curva TG/DTG da pasta de referência na idade de 28 dias.....	126
Figura 4.24 – Resultados de teor de CH (a) e percentual relativo quanto à pasta REF (b), das pastas REF, SAP15 e SAP30 nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias	129
Figura 4.25 - Resultados de teor de CH (a) e percentual relativo quanto à pasta REF (b), das pastas REF, NS05, NS1 e NS2 nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias	131
Figura 4.26 – Superfícies de resposta para o teor de CH, nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.....	133
Figura 4.27 – Resultado da espectrometria por ²⁹ Si RMN-MAS (espectro), as curvas deconvoluídas referentes aos picos característicos de Q0, Q1, Q2 0Al e Q2 1Al, e a curva resultante da soma das deconvoluções (modelo) da amostra de referência.	135
Figura 4.28 - Percentuais de áreas relativas a cada cadeia molecular (Q0, Q1, Q2(0Al) e Q2(1Al)) das pastas propostas.....	137
Figura 4.29 – Representação gráfica do percentual da distribuição de poros.	141
Figura 4.30 - Distribuição incremental de volume de poros	141
Figura 4.31 - Distribuição acumulada de volume de poros.....	142
Figura 4.32 - Resultados de RMN 1H para as pastas REF, SAP30 e NS2SAP15	144
Figura 4.33 – Exemplos de águas em tamanhos de poros distintos, desde tempos de relaxamento T2 curtos a longos.	145

Figura 4.34 - Gráficos de RMN 1H das pastas REF, NS05 e NS2SAP15 para os tempos de 1 hora, 5 horas e 20 horas.	146
Figura 4.35 - Gráficos de RMN 1H das pastas REF, NS05 e NS2SAP15 agrupados de acordo com o tempo (1 hora, 5 horas e 20 horas.)	148
Figura 4.36 - Aspecto geral da microestrutura das pastas na idade de 28 dias	150
Figura 4.37 – MEV da pasta SAP30 e EDS dos pontos: A identificado como um tipo de C-S-H; B como parede do SAP contendo Ca(OH)_2 ; C como Ca(OH)_2	151
Figura 4.38 – MEV da pasta SAP15 e EDS do ponto C.	152
Figura 4.39 - MEV das pastas NS05SAP15 e NS2SAP30.....	153
Figura 4.40 - MEV das pastas NS05, NS2 NS05SAP15 e NS2SAP30.	155

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Técnicas de análises térmicas.....	16
Tabela 2.2 - Faixas de temperatura referentes à decomposição do C-S-H , do CH e do CaCO ₃ sugeridos por alguns autores.	18
Tabela 3.1 - Matriz de dosagem experimental	71
Tabela 3.2 - Matriz experimental do estudo Variáveis.....	72
Tabela 3.3 - Caracterização química do cimento CPV ARI.....	73
Tabela 3.4 - Caracterização física e mecânica do Cimento CPV ARI	74
Tabela 3.5 - Caracterização química da Sílica Ativa.....	74
Tabela 3.6 - Caracterização físico-químicas do aditivo superplastificante fornecidos pelo fabricante	75
Tabela 3.8 - Características do Polímero Superabsorvente (MANZANO, 2016)	76
Tabela 3.9 - Características da nanosílica utilizada nesse trabalho de acordo com o fabricante	76
Tabela 3.10 - Sequência do procedimento de mistura das pastas.....	78
Tabela 3.11 –Especificações do equipamento TAM AIR utilizado nos ensaios de calorimetria de condução isotérmica.	83
Tabela 4.1 - Resultados médios de resistência à compressão (cilindros de 50mm por 100mm).	92
Tabela 4.2 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de idade, teor de SAP, teor de NS para a resistência à compressão.....	92
Tabela 4.3 - Resultados do teste de comparações multiplas de Duncan para todas as pastas em todas as idades.	103
Tabela 4.4 - Resultados médios de módulo de elasticidade das pastas estudadas nas idades de 3, 7 e 28 dias.....	104
Tabela 4.5 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de idade, teor de SAP, teor de NS para a módulo de elasticidade.	104
Tabela 4.6 - Valores de tempo zero, expansão e retração autógena nas idades de 1, 3, 7 e 14 dias de ensaio para todas as pastas estudadas.....	113
Tabela 4.7 - Resumo dos parâmetros calculados do ensaio de calorimetria de indução isotérmica das pastas	117

Tabela 4.8 - Resumo dos parâmetros calculados do ensaio de calorimetria de indução isotérmica das pastas com formatação condicional em sistema de cores.	124
Tabela 4.9 – Resultados calculados a partir do ensaio de termogravimetria de teor de CH e percentual em relação à referência para as pastas propostas no programa experimental para as idades de 1, 3, 7 e 28 dias.	128
Tabela 4.10 - Dados resultantes do ensaio de ^{27}Si RMN-MAS e valores calculados do comprimento médio de cadeia (CMC) e relação Al/Si.....	136
Tabela 4.11 - Classificação do diâmetro médio dos poros em pastas de cimento hidratadas	140
Tabela 4.12 - Resultados de PIM das pastas de cimento na idade de 28 dias.	140

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

μm	Micrometro
nm	nanômetro
a/c	Relação água/cimento
a/c _{básico}	Relação água/cimento básica
a/c _i	Relação água/cimento cura interna
a/c _{total}	Relação água/cimento total
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACI	American Concrete Institute
AFm	Monosulfato
AFt	Etringita
ANOVA	Análise de variância
ASTM	American Society for Testing Materials
C ₂ S	Silicato dicálcico
C ₃ A	Aluminato tricálcico
C ₃ S	Silicato tricálcico
CAR	Concreto de Alta Resistência
CH ou Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
CP V – ARI	Cimento Portland de Alta Resistência Inicial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Diferencial
EDS	Espectrografia por Dispersão de Energias
F _c	Resistência do concreto à compressão
F _{ck}	Resistência característica do concreto à compressão

GPa	Gigapascal
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira Registrada no INMETRO
NM	Norma Mercosul
NS	Nanosílica
PCE	Éterpolicarboxilato
PIM	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio
RILEM	International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SAP	Polímero superabsorvente
SP	Superplastificante
T0	Transição suspensão sólido/ tempo zero
TG	Termogravimetria
UnB	Universidade de Brasília
UR	Umidade relativa

1 INTRODUÇÃO

Essa tese está inserida na linha de pesquisa “Tecnologia, Processos, Componentes e Materiais de Construção”, do Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil (PECC), da Universidade de Brasília (UnB), na ênfase construção civil. O presente trabalho faz parte da linha de pesquisa da Universidade de Brasília, de investigações experimentais sobre estratégias mitigadoras de retração autógena em concretos de alta resistência e busca monitorar o efeito ao longo do tempo, da adição de polímero superabsorvente (SAP) e de nano partículas de sílica, no processo de hidratação de pastas cimentícias de alta resistência.

Os concretos de alta resistência (CAR) apresentam uma baixa relação a/c e considerável consumo de materiais cimentícios (cimento Portland e adições minerais), resultando numa microestrutura bastante densa e com estrutura porosa refinada. Essas características fazem com que a retração autógena nos CAR seja expressiva, podendo provocar, principalmente nas idades iniciais, fissuração do concreto, que com possíveis prejuízos às suas características mecânicas, de durabilidade e estéticas (SILVA, 2007; LOPES, 2011).

Os primeiros registros da retração autógena no concreto são do início do século XX, no entanto, somente no final dos anos 80 e início dos anos 90 sua importância foi reconhecida e os estudos sobre o tema foram intensificados, devido ao advento do concreto de alta resistência uma vez que nesse material, a retração autógena representa a principal causa de fissuração nas primeiras idades.

Para mitigar essa retração, é de conhecimento comprovado no meio científico a eficácia do polímero superabsorvente (SAP). O SAP para tecnologia do concreto foi desenvolvido por Jensen e Hansen no final do último século e o foco de sua utilização foi como agente de cura interna para mitigar a retração em concretos de alta resistência (FRIEDRICH, 2012), portanto trata-se de um material relativamente novo na indústria da construção civil.

Em 2018, foram publicadas pela RILEM duas recomendações técnicas elaboradas por membros do comitê TC 260 RSC. Uma faz referência aos ensaios prévios de determinação do teor de absorção do SAP para uso em meios cimentícios (SNOECK;

SCHRÖFL; MECHTCHERINE, 2018) e outra faz recomendações do uso do SAP para mitigar a retração autógena (WYRZYKOWSKI et al., 2018).

Essa pesquisa é realizada em pastas, pois segundo Taylor (1997), estudar o processo de hidratação e a formação da microestrutura de concretos e argamassas se torna mais complicado devido à presença de agregados, e além disso, a maioria das técnicas experimentais de análises microestruturais são feitas em pastas. Com o estudo da pasta de cimento, espera-se obter informações que possam contribuir para o entendimento do comportamento do concreto.

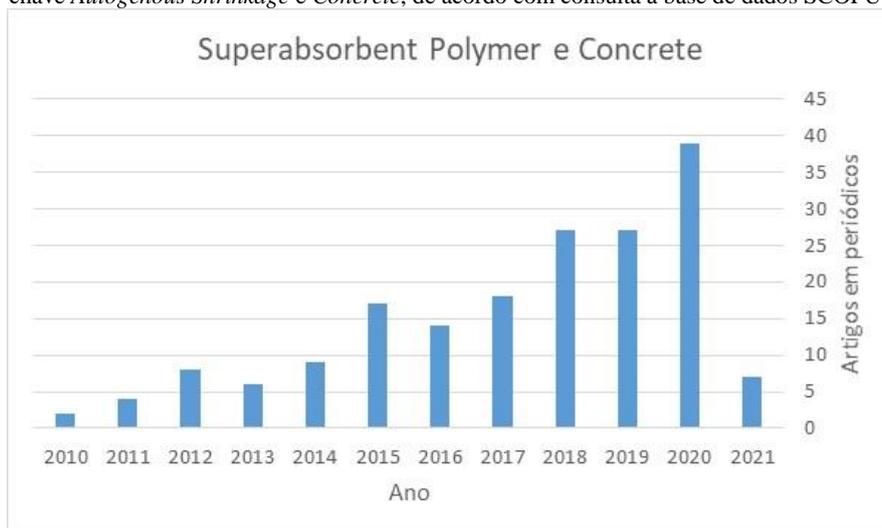
1.1 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

Diversos pesquisadores mencionam que o SAP pode causar redução nas propriedades mecânicas do concreto (resistência à compressão e módulo de elasticidade), pois onde antes havia um polímero inchado com água, após fornecer essa água para os capilares, permanece um poro. Muitos trabalhos penalizaram o SAP, pois compararam misturas contendo SAP com relação a/c maior do que a do traço de referência, pois foi adicionada água extra de cura interna. Manzano (2016) e Borges (2019) comprovaram que a água de cura interna participa das reações de hidratação e, portanto, deve ser considerada no traço para fins comparativos. Por essa razão, nessa pesquisa as misturas apresentam mesma relação a/c total. Apesar da presença de poros isolados, o uso do SAP é justificado por sua alta efetividade em mitigar a retração autógena, nas misturas de alta resistência.

Alguns trabalhos foram encontrados na literatura científica sobre o uso da nanosílica para compensar a perda nas propriedades mecânicas de CAR devido ao SAP (POURJAVADI et al., 2012, POURJAVADI et al. 2013, SANTOS, 2016, SILVA Jr., 2017). Entretanto, não se tem informação sobre os impactos causados na microestrutura do material cimentício.

A partir de uma busca na base de dados científicos SCOPUS (cuja principal editora é a ELSEVIER) pelas palavras chave *Superabsorbent Polymer* e *Concrete*, usando como filtro a sub-área de engenharia, foram encontrados 178 artigos científicos nos últimos 10 anos. Porém, como é mostrado na Figura 1.1, de 2016 até 2021 foram publicados cerca de 75% dos trabalhos, mostrando o crescente interesse da sociedade científica em se aprofundar no tema.

Figura 1.1-Evolução da quantidade de artigos publicados em periódicos internacionais envolvendo as palavras-chave *Autogenous Shrinkage* e *Concrete*, de acordo com consulta à base de dados SCOPUS



Entretanto, fazendo uma busca pelas palavras chave *superabsorbent polymer* e nanosílica nos últimos dez anos e também limitando à sub-área de engenharias, foram localizados somente dez artigos, sendo uma em 2021, quatro publicações em 2020, uma publicação de 2019, duas publicações no ano de 2018, uma em 2013 e uma em 2012 (AGOSTINHO et al., 2021, REIS, EVANGELISTA JR, SILVA, 2020, LEFEVER et al., 2020a, 2020b, ZHAO et al., 2020, BALOCH et al., 2019, OLIVIER et al., 2018, ALMEIDA, KLEMM, 2018, POURJAVADI et al., 2013 e POURJAVADI et al., 2012). Esse resultado deixa claro a lacuna na literatura internacional sobre o estudo desses dois materiais em conjunto. Ainda sobre o estudo de compostos cimentícios contendo SAP e NS, dentre os artigos citados anteriormente, os que investigaram a formação da microestrutura se limitaram ao uso do microscópio eletrônico de varredura (MEV), evidenciando a necessidade de aprofundamento no estudo do tema.

Portanto a originalidade dessa pesquisa reside no fato de ser a primeira tese no Brasil sobre a investigação da microestrutura de pastas de cimento Portland de alta resistência contendo SAP e NS.

1.2 PERGUNTA DA PESQUISA

Tendo em vista a identificação das lacunas de conhecimento na literatura científica e na definição do problema, é proposta nessa tese a seguinte pergunta:

Como o SAP desenvolvido para o meio cimentício, de comprovada eficácia para controlar a retração autógena de CAR, e como a NS adicionada para compensar perda nas propriedades mecânicas impactam a microestrutura das pastas de alta resistência?

1.3 HIPÓTESE

A adição de SAP atuando como agente de cura interna e de NS para compensar a perda de propriedades mecânicas alteram a estrutura interna, a formação da porosidade e a microestrutura da pasta de cimento Portland de alta resistência.

1.4 OBJETIVOS

O objetivo geral proposto para este trabalho é investigar a microestrutura de pastas de cimento de alta resistência contendo polímero superabsorvente (SAP) e nanosílica (NS), isoladamente e em misturas híbridas ao longo do tempo.

Para cumprir o que foi proposto no objetivo geral, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a influência da adição de SAP e NS nas propriedades mecânicas de pastas de cimento de alta resistência.
- Avaliar a influência das adições de SAP e NS na retração autógena de pastas pelo método dos tubos corrugados.
- Avaliar a cinética das reações de hidratação das pastas de cimento contendo SAP, NS e misturas híbridas, ao longo do tempo, pela técnica de calorimetria por condução isotérmica.
- Avaliar a influência do SAP e de NS isolados e em conjunto no consumo de CH de pastas de cimento de alta resistência pela análise térmica (TG).
- Avaliar a influência do SAP e de NS na microestrutura de pastas de cimento de alta resistência pela técnica de ressonância magnética nuclear de sólidos (^{29}Si RMN-MAS), ressonância magnética nuclear de baixo campo (RMN ^1H) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Avaliar a influência do SAP e de NS na formação da porosidade de pastas de cimento de alta resistência pela técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 HIDRATAÇÃO DOS COMPOSTOS CIMENTÍCIOS

A química do concreto é basicamente a química das reações entre o cimento Portland e a água, chamadas de reações de hidratação. As reações químicas decorrentes do contato do cimento anidro com a água geralmente são mais complexas que simplesmente a conversão de componentes anidros em hidratos. É importante o conhecimento das espécies químicas formadas e da velocidade de cada reação, devendo haver tempo hábil para ser realizado o lançamento e adensamento (TAYLOR, 1997).

Destaca-se a importância do conhecimento sobre as espécies químicas formadas quando o cimento Portland reage com a água e a velocidade da reação é um parâmetro muito importante, pois determina o tempo de enrijecimento do composto, permitindo assim prever o tempo disponível para lançamento e adensamento do concreto.

O estudo do processo de hidratação em concretos e em argamassas é considerado mais complicado devido à presença de agregados. Nesses casos, a concentração da pasta pode geralmente ser afetada por esmagamento, moagem e peneiramento do agregado. Com isso, para a maioria das técnicas experimentais, informações mais detalhadas podem ser obtidas quando os estudos são feitos com pastas (TAYLOR, 1997).

A hidratação do cimento é um processo contínuo de reação química dos grãos de cimento com a água que geram compostos cristalinos e semi-cristalinos. De acordo com Powers et al. (1948), 0,23 gramas de água se combina com um grama de cimento anidro e se torna água quimicamente ligada. Essa quantidade de água não evaporável (água quimicamente ligada) associada à pasta de cimento hidratada é usada para se determinar o teor de hidratação do composto cimentício (TAYLOR, 1997).

Segundo o modelo de Powers (1948), a pasta de cimento endurecida é dividida em cimento não hidratado, produtos de hidratação e poros. Não existe distinção entre os vários produtos de hidratação, pois todos são referidos como gel de cimento, consistindo em gel sólido e água de gel. Além disso, ele descreveu o gel de cimento como uma substância porosa intercalada com microporos, pois os produtos de hidratação ocupam menos espaço do que os volumes de água e cimento anidro.

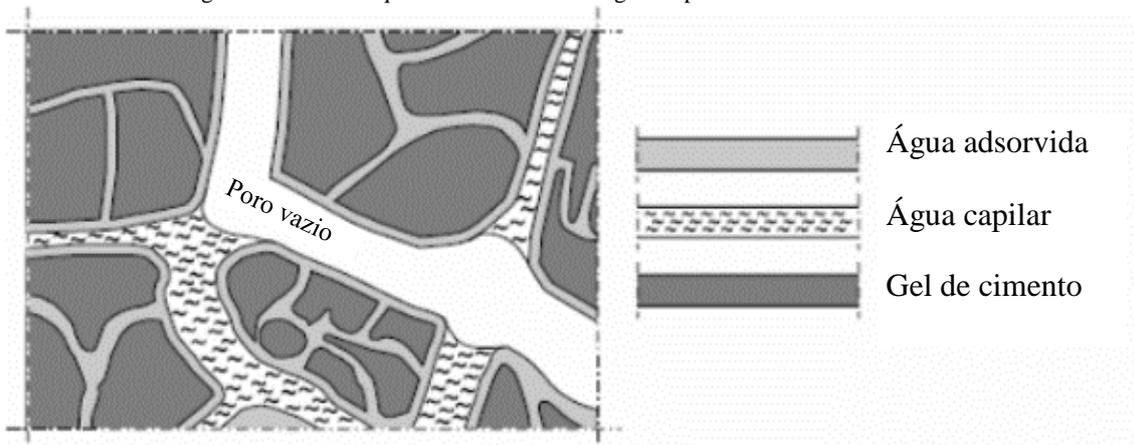
Essa redução no volume é chamada de retração química e tem como ordem de grandeza de aproximadamente 6 a 7 ml por 100 g de cimento Portland reagido. Além da

porosidade da água de gel e microporos criados pela retração química, o gel de cimento é intercalado com poros maiores, os chamados poros capilares. No início da hidratação, a porosidade capilar é igual à porosidade inicial representada pelo componente água. Durante a hidratação a água nos poros capilares é consumida e a porosidade capilar torna-se menos favorável ao surgimento de gel de cimento (POWERS, 1948).

Ainda segundo o modelo de Powers, a água existente em um sistema de pasta de cimento hidratante pode ser classificada em três fases (Figura 2.1).

1. Gel de Cimento: É a água que já reagiu com o cimento. Assim, é parte integrante da estrutura do gel de cimento, também conhecida como água não evaporável, uma vez que só pode ser expelida a temperaturas muito superiores a 105°C.
2. Água adsorvida: É a água que é adsorvida na superfície do gel sólido, referida como água gel. Possui uma faixa de energias de ligação, dependendo da umidade relativa do sistema de poros, e pode ser retirada a temperaturas de 105°C.
3. Água capilar: é a água nos poros capilares grosseiros que é de livre acesso para a hidratação do cimento. É também chamado de água capilar e pode ser retirada a temperaturas abaixo de 105 ° C

Figura 2.1 - Vista esquemática das fases da água na pasta de cimento endurecida.



Fonte: (VAN BREUGEL, 1991)

O consumo de água vai depender da estequiometria dos hidratos formados. A estequiometria de hidratos cristalinos como a portlandita e os aluminatos são conhecidas e fixas, porém a estequiometria do C-S-H é mais complexa e a relação cálcio para silicato (Ca/Si) vai depender da composição da solução intersticial.

Quando pozolanas são adicionadas ao cimento como cinzas volantes ou sílica ativa, as reações acontecem devido à presença de sílica ou alumina, pois, como essas adições não contém cálcio, irão reagir com o CH produzido pela reação de componentes principais do clínquer formando assim, a partir de uma reação retardada, mais C-S-H. Devido a essa reação tardia, esse C-S-H formado terá uma relação Ca/Si mais baixa do que a do C-S-H inicialmente formado.

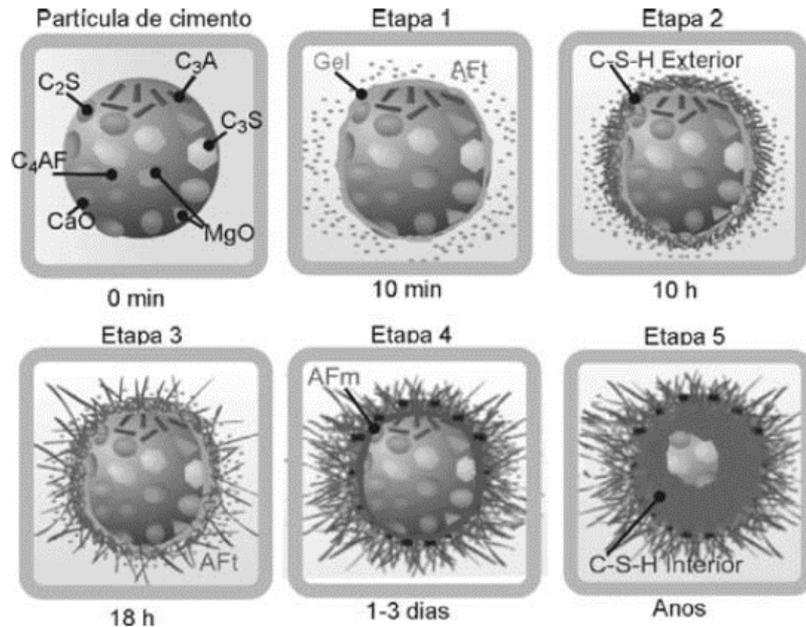
Diferentes estudos mostram que a determinação da água quimicamente ligada é o método mais preciso para entender o processo de hidratação química dos compostos cimentícios. Foram reportados também nesses estudos, diferentes métodos para a determinar o grau de hidratação de pastas de cimento como, estimativa da quantidade de hidróxido de cálcio (CH), quantificação da água quimicamente ligada ou da quantidade de partículas de cimento não hidratadas, liberação de calor de hidratação e até resistência das partículas de cimento hidratadas (DILLSHAD, 2011; WONG; BUENFELD, 2009)

Esses métodos são capazes de estimar o grau de hidratação de pastas de cimento puras, porém não são eficazes para determinar o volume hidratado de sistemas cimentícios contendo adições minerais (SINGH et al. 2015). A partir das medidas de água evaporável e não evaporável contidas nas pastas de cimento, o grau de hidratação e a porosidade pode ser estimado baseado em reações conhecidas, cálculos estequiométricos e proporções volumétricas dos produtos de hidratação (HANSEN, 1986).

2.1.1 Mecanismos do processo de hidratação

O principal produto de hidratação formado é o C-S-H (silicato de cálcio hidratado) que tem uma estrutura complexa e uma área superficial alta. Segundo Tennis e Jennings (2000), existem dois tipos de C-S-H o de baixa densidade (LD) ou também chamado de C-S-H exterior e o de alta densidade (HD) ou interior, sendo que o primeiro seria gerado pelo mecanismo dissolução-precipitação e o segundo pelo mecanismo topoquímico. Porém, o mecanismo de hidratação do cimento é complexo e não está totalmente esclarecido. A Figura 2.2 mostra um esquema simplificado das etapas de hidratação baseado no modelo de Scrivener (1984).

Figura 2.2 - Etapas de hidratação de uma partícula de cimento poliminerálica: C₃S - silicato tricálcico; C₂S - silicato bicálcico; C₃A - aluminato tricálcico; C₄AF - aluminoferrato tetracálcico; C-S-H - silicato de cálcio hidratado; AFt - tri-sulfoaluminato de cálcio hidratado; AFm - mono-sulfoaluminato de cálcio hidratado.



Fonte: (COSTA et al., 2009) adaptado de (SCRIVENER, 1984).

Etapa 1: Nos primeiros minutos ocorre essencialmente a reação da água com: a) o aluminato tricálcico (C₃A) e o gesso (CS), formando-se cristais curtos de tri-sulfoaluminato de cálcio hidratado (AFt); b) o silicato tricálcico (C₃S), formando-se um gel amorfo de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que se deposita na superfície da partícula, e hidróxido de cálcio (CH) que precipita nos espaços entre as partículas de cimento com um formato hexagonal;

Etapa 2: Prossegue a reação da água com os silicatos de cálcio (C₃S e C₂S), formando-se uma camada adicional de C-S-H em torno da partícula a uma distância de cerca 1 μm, que se designa correntemente por "C-S-H exterior". Uma quantidade significativa foi formada em 3 horas, e os grãos são completamente cobertos em 4 horas. Essa fase coincide com a velocidade máxima de liberação de calor e corresponde aproximadamente ao fim de pega ou ocorrência do tempo zero.

Etapa 3: Ocorre uma reação de hidratação secundária dos aluminatos de cálcio (C₃A e C₄AF) formando-se compostos aciculares longos de tri-sulfoaluminato de cálcio hidratado (AFt). O C-S-H que se começa a formar nesta etapa designa-se por "interior" uma vez que, devido à mobilidade progressivamente mais reduzida dos produtos das reações, se deposita dentro da camada de hidratação formada nas etapas anteriores;

Etapa 4: A hidratação prossegue a uma velocidade lenta, correspondente a reações em estado sólido. Continua a formar-se "C-S-H interior", com diminuição progressiva do

espaço livre entre a camada de hidratação e a partícula não hidratada, e aparece uma nova fase de aluminato, mono-sulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm);

Etapa 5: Após os espaços entre os núcleos e os reservatórios serem preenchidos, a reação é lenta, e, em contraste com o que ocorre mais anteriormente, passa a ocorrer por um mecanismo topoquímico. As reações de hidratação decorrem ao longo de anos, continuando essencialmente a formar se “C-S-H interior” adicional.

Em 2015, Scrivener, Juilland e Monteiro publicaram um trabalho que sintetiza o progresso no estudo da hidratação do cimento Portland desde a conferência de Madrid (2011). Os autores refazem algumas afirmações publicadas anteriormente em livros reconhecidos sobre a química do cimento e afirmam por exemplo, que o pico na taxa de formação do C-S-H não é devido ao início do controle da difusão de íons sulfato e que a fase aluminato pouco influencia na hidratação do C₃S.

Recentemente, em 2019, no congresso internacional de química do cimento que aconteceu em Praga, foi publicada uma edição especial da revista *Cement and Concrete Research* que consta um artigo intitulado “Avanços na compreensão dos mecanismos de hidratação do cimento” de Scrivener et al. (2019). Neste artigo, o progresso na compreensão dos mecanismos de hidratação da Alita e do Cimento Portland é revisado. O principal pico de hidratação da evolução do calor é dominado pelo crescimento do C-S-H externo com uma morfologia pontiaguda ou "agulha". O crescimento é rápido ao longo de várias horas (período de aceleração) e depois diminui (período de desaceleração). Em idades posteriores, o consumo de água e a falta de poros cheios de água acima de 10 nm, juntamente com o consumo de material anidro, são grandes fatores que levam à redução contínua na taxa de reação, não havendo evidências de que a difusão se torne a mecanismo de controle de taxa de reações de hidratação, mesmo nesta fase. A microestrutura do cimento difere significativamente da microestrutura do C₃S, principalmente devido à influência da alumina no crescimento e distribuição do C-S-H.

É interessante observar que, muitas ideias estabelecidas e repetidas em numerosos livros, porém, podem não estar corretas e os pesquisadores precisam manter uma mente aberta para o avanço do conhecimento. O estudo da hidratação do cimento Portland é complexo e está em constante evolução (SCRIVENER et al. 2019).

2.2 TÉCNICAS PARA ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO

Entender a microestrutura de um material é a chave para entender suas propriedades e seu desempenho além da sua relação com os parâmetros do processo que formam o material. No entanto, a caracterização microestrutural de materiais cimentícios traz muitos desafios. Primeiro, as escalas de tamanhos importantes se estendem por muitas ordens de grandeza, da escala atômica à escala métrica. Segundo, a água é parte integrante da estrutura, mas precisa ser removida da amostra em determinados métodos de caracterização. Terceiro, a maioria das fases que compõe uma pasta de cimento endurecida não são bem cristalizadas (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016).

Ao longo das últimas décadas foram desenvolvidos enormes avanços nos métodos para caracterizar a microestrutura dos materiais cimentícios, especialmente para tornar essas técnicas mais quantitativas. A quantificação é essencial, pois a maioria dos cimentos comerciais tem composições amplamente semelhantes. Infelizmente, hoje ainda não é possível caracterizar a microestrutura de um material cimentício com a mesma precisão que pode ser obtida em um ensaio de desempenho mecânico. Uma quantificação mais precisa depende de bons métodos experimentais e da compreensão do funcionamento dos diferentes métodos. As descrições das técnicas mostradas nos próximos capítulos desse trabalho foram baseadas no livro *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials* (Guia prático para análise microestrutural de materiais cimentícios) de Scrivener, Snellings e Lothenbach de 2016.

2.2.1 Calorimetria por Condução Isotérmica

Para Scrivener; Snellings e Lothenbach (2016), a calorimetria é a medida da taxa de produção de calor, sendo a maneira genérica de estudar processos, pois todos os processos (físicos, químicos e biológicos) estão geralmente relacionados a mudanças de entalpia. Uma das aplicações mais antigas e mais comuns de calorimetria é estudar a hidratação do cimento.

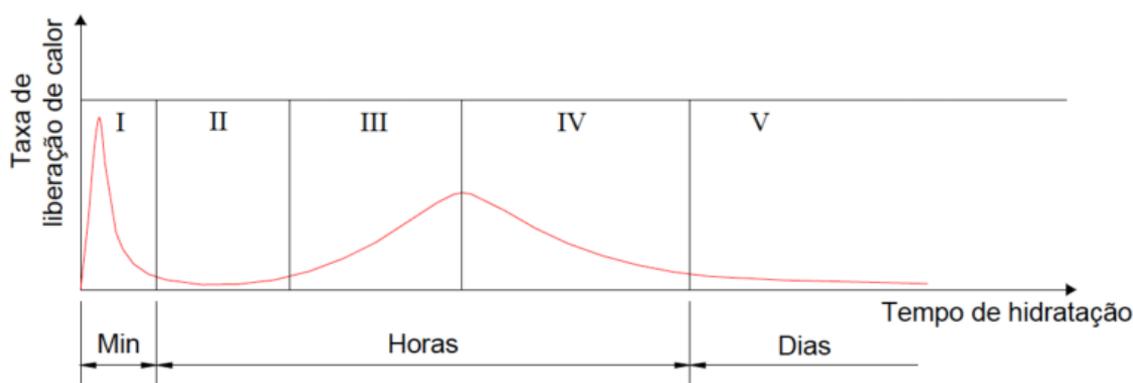
A calorimetria de condução isotérmica quantifica diretamente o calor liberado na hidratação do cimento por meio do monitoramento do fluxo de calor da pasta, quando esta e o seu meio ambiente circundante são, simultaneamente, mantidos em condições

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, pelas curvas de evolução de calor.

Na calorimetria isotérmica a taxa de produção de calor em uma pequena amostra é medida por um sensor de fluxo de calor quando o calor é conduzido a um dissipador que é colocado em um ambiente isolado com termostato. Também é necessário ter uma referência com as mesmas propriedades (especialmente a mesma capacidade de calor) que a amostra, mas sem produção de calor.

A técnica de calorimetria por condução isotérmica permite acompanhar a cinética de hidratação do cimento e esse processo pode ser dividido em cinco estágios, como ilustrado na Figura 2.3.

Figura 2.3 - Representação gráfica da curva de evolução de calor gerada durante as reações de hidratação de uma pasta de cimento.



Fonte (JAWED et al., 1983 adaptado por MANZANO, 2016)

O estágio I - dissolução inicial, acontece nos primeiros minutos logo após a adição da água, quando os grãos de cimento começam a reagir e os componentes facilmente solúveis em água como álcalis, sulfato de cálcio começam a se dissolver. Nesta fase, apresenta-se o primeiro pico da evolução do calor de hidratação. Do ponto de vista reológico, é o estágio mais importante, pois a taxa de dissolução inicial de C_3A pode ser aumentada pelos álcalis dissolvidos. 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, também chamado de período de dormência, tem algumas horas de duração e com taxa de hidratação baixa que pode variar de acordo com a temperatura, composição do cimento, relação a/c, aditivos químicos, dentre outros. É nesse período que o concreto deve ser transportado e aplicado, pois ainda está trabalhável (BIANCHI, 2014).

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 compostos 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 ($Ca(OH)_2$). Ocorre também a diminuição dos íons sulfato e de cálcio, devido a formação de etringita. Neste estágio ocorre a perda de trabalhabilidade, ou seja, a pega do cimento.

O período IV - desaceleração, inicia-se com a redução da taxa de calor, devido à baixa 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 SAPs. Destacam-se os trabalhos de: Zhutovsky e Kovler (2013), Justs et al. (2014), Justs et al. (2015), Wang et al. (2016), Manzano (2016) e Agostinho (2017).

Zhutovsky e Kovler (2013) avaliaram a eficiência de diferentes tipos de cura variando a relação a/c das pastas (0,21, 0,25, 0,33 e 0,45) e utilizando o SAP como agente de cura interna. A presença do SAP e água de cura interna deslocaram as curvas um pouco para a direita, indicando um leve retardo e uma pequena redução do pico principal de liberação de calor. Concluíram que quanto menor a relação a/c, maior a eficiência dos diferentes tipos de cura, incluindo a cura interna (SAP).

Justs et al. (2014) avaliaram o efeito da adição de SAP em pastas com baixa relação a/c (0,20 e 0,30). Os autores concluíram que os picos principais de hidratação das pastas contendo polímero são inferiores e aparecem antes, se comparados com as misturas sem SAP que possuem a mesma relação a/c total (a/c básico somado ao a/c_i cura interna). Esse comportamento é causado pela liberação gradual da água de cura interna do SAP. Por outro lado, nas pastas com mesmo a/c básico, aquelas com SAP sofreram ligeiro retardado

em comparação com a mistura de referência. Segundo os pesquisadores, duas possíveis explicações para isso são: a lixiviação da fração solúvel do SAP que pode interferir na hidratação, e a absorção de íons alcalinos pelo SAP.

Manzano (2016), realizou ensaios calorimétricos em pastas com relação a/c básica de 0,30 e variou o tipo de SAP adicionando também água de cura interna. Mesmo com o retardo provocado pelo aditivo superplastificante, foi possível avaliar que a adição dos polímeros mudou o perfil das curvas calorimétricas. Foi observado, assim como em outros trabalhos, o deslocamento para a direita do segundo pico de liberação de calor, ou seja, um leve retardo no tempo de pega para as pastas contendo SAP.

Agostinho (2017), avaliou a cinética de hidratação de pastas de cimento contendo SAP e nanosílica. Constatou-se que a presença de nanosílica aumenta a intensidade do segundo e principal pico de liberação de calor até de acelerar as reações de hidratação, promovendo o deslocamento da curva para a esquerda. A autora observou que o efeito do SAP nas curvas de fluxo de calor, gera um leve incremento no tempo de ocorrência do pico calorimétrico (cerca de 10%), quando comparadas com as pastas sem SAP.

A utilização da técnica de calorimetria isotérmica pode se tornar uma ferramenta adequada para o entendimento do processo de absorção e dessorção dos SAPs na matriz cimentícia, parâmetro fundamental que determina a eficiência dos polímeros como agentes mitigadores da retração autógena e seu comportamento durante o estado fresco. Essa técnica pode auxiliar a identificar a retenção de água ou liberação precoce durante o período fluido das pastas. Essa metodologia também permite dar subsídios sobre a participação da água incorporada pelo polímero, na cinética de hidratação do cimento, ao longo do tempo.

As reações de hidratação e a liberação de calor do cimento estão diretamente relacionadas à composição físico-química do ligante, tipo e conteúdo de materiais cimentícios suplementares para substituição e/ou adição ao clínquer, relação água-cimento, tipo e tempo de cura, solubilidade das fases do clínquer e outros. Independentemente de alguns parâmetros específicos, uma série de reações simultâneas e subsequentes são responsáveis pelo ganho de consistência ou pela perda de trabalhabilidade.

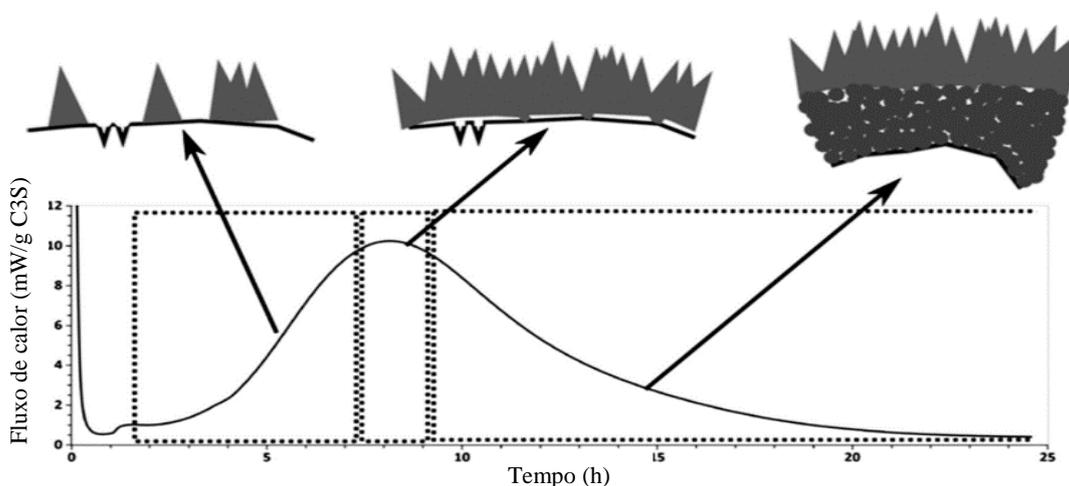
Somente o monitoramento de reações químicas não fornece informações sobre a rigidez da suspensão. Dependendo da composição do cimento Portland, diferentes

mecanismos são propostos para descrever as reações de hidratação do cimento, mas eles são contínuos e exotérmicos e podem ser divididos em vários estágios de acordo com o fluxo de calor. A análise precisa das curvas calorimétricas fornecer informações acerca dos hidratos formados no decorrer do tempo. A evolução das reações químicas pode ser monitorada pela liberação de calor durante o período inicial de hidratação.

Para Scrivener, Juilland e Monteiro (2015), a maioria do cimento utilizado mundialmente é constituído por clínquer de cimento Portland misturado com materiais cimentícios suplementares. No entanto, o desenvolvimento da estrutura cimentícia nas primeiras idades se deve principalmente à reação das fases do clínquer e não das adições, sendo então, importante entender essa reação, que também pode ser modificada pela presença física das adições.

Bazzoni (2014) propôs que a cinética durante o pico principal de evolução de calor é controlada pelo crescimento de “agulhas” de C-S-H. As agulhas nucleavam na superfície dos grãos e aquelas corretamente orientadas crescem para fora. Parece haver um certo comprimento limite em que elas crescem rapidamente e, a partir daí, seu crescimento torna-se muito lento. Muitas agulhas se formam e crescem e quando a superfície está completamente coberta, não é mais possível que C-S-H cresça. Assim, no lugar de crescimento, produto interno denso começa a se formar. Este mecanismo é mostrado esquematicamente em Figura 2.4.

Figura 2.4 - Esquema da relação entre o pico principal de evolução do calor e o crescimento das “agulhas” C-S-H.

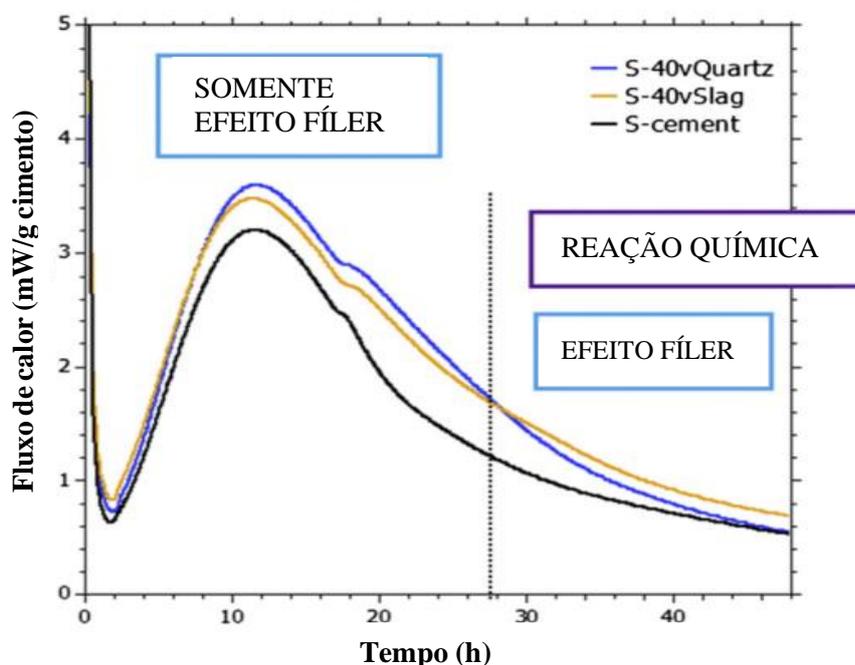


Fonte: (BAZZONI, 2014).

Em cimentos compostos normalmente as reações das adições podem ser desprezadas, no geral, nas primeiras 24 horas (BERODIER, 2015). Essa reação está

ilustrada na Figura 2.5 e mostra a evolução da liberação de calor de três misturas: cimento Portland puro, cimento Portland com 40% de substituição de quartzo (inerte) e cimento Portland com 40% de substituição de escória.

Figura 2.5 - Taxa de evolução de calor para cimento Portland e o mesmo cimento substituído por 40% por quartzo ou por escória.



Fonte (BERODIER, 2015)

Durante as primeiras 28 horas as curvas para as misturas com quartzo e escória são praticamente as mesmas, confirmando que a reação da escória não está ocorrendo neste período. No entanto, quando a taxa de evolução do calor é comparada com a do cimento puro, fica claro que a escória e o quartzo aumentam a reação do componente do clínquer devido à sua presença física; este é o chamado efeito de preenchimento e pode ser atribuído a dois fatores principais. Primeiro, quando os grãos das adições substituem os grãos de clínquer, há relativamente mais espaço disponível para os hidratos das fases do clínquer se formarem. Em segundo lugar, as superfícies dos grãos de adição atuam como locais para a precipitação heterogênea e crescimento de hidratos. No exemplo da Figura 2.4, após 28 h a evolução do calor da mistura com escória é visivelmente maior do que a da mistura com quartzo, isso indica o início da reação da escória (BERODIER, 2015).

2.2.2 Análises Térmicas

Análise térmica, segundo a Confederação Internacional de Calorimetria e Análises Térmicas pode ser definida como “o estudo da relação entre uma propriedade da amostra

e sua temperatura, enquanto a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada” tendo técnicas amplamente aplicadas no campo da ciência do cimento com as técnicas contidas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Técnicas de análises térmicas.

Técnica	Propriedade ou grandeza física	Método
Termogravimetria (TG ou TGA)	Massa	Mede a perda de massa da amostra com a variação de temperatura
Termogravimetria Diferencial (DTG)	Massa	Derivada de TG para obter picos delimitando área.
Análise térmica diferencial (DTA)	Diferença de temperatura	Mede a diferença de temperatura entre a amostra e amostra de referência
Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	Diferença de fluxo de calor	Mede a diferença entre o fluxo de calor entre a amostra e um material de referência

A termogravimetria, consiste na medição da variação de massa de amostras submetidas ao aquecimento em função da temperatura. Com isso, a termogravimetria permite analisar o desenvolvimento da hidratação do cimento pela quantificação dos hidratos formados. O equipamento de termogravimetria consiste em uma microbalança acoplada a um forno resistivo, onde o material é caracterizado pela curva termogravimétrica, que relaciona temperatura com perda de massa no tempo.

As determinações do teor de água quimicamente ligada e de portlandita (CH), por TG são frequentemente usadas para acompanhar a reação do cimento Portland ou para avaliar a reatividade de materiais cimentícios suplementares, como cinzas volantes e escórias de alto-forno. A TG é capaz de identificar hidratos amorfos, como C-S-H, e pode ser usada para complementar a análise de outras técnicas, como a difração de raios-X (DRX).

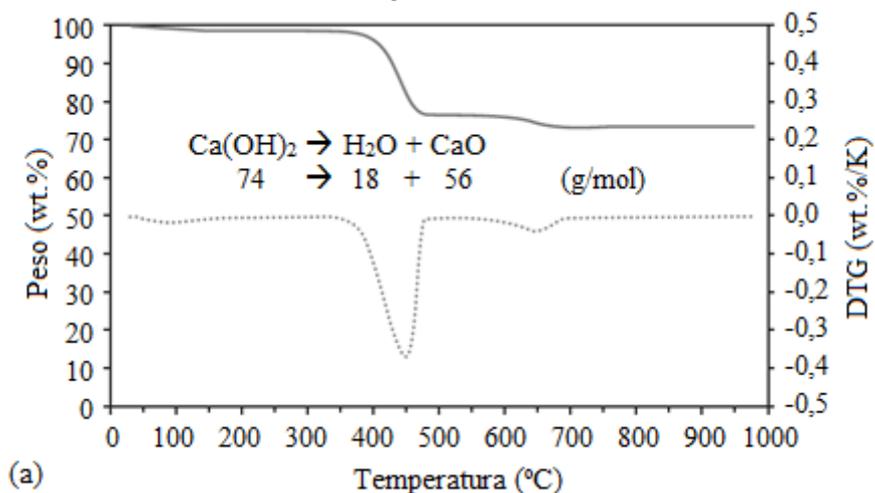
Este método consiste em comparar os fenômenos que acontecem com a amostra, em relação a uma substância de referência que deve permanecer invariável física e quimicamente no intervalo de temperatura estudada. Na hidratação do cimento Portland alguns produtos podem ser detectados pela aplicação das técnicas de TG e DTA. O gesso não reagido pode ser identificado por picos endotérmicos na faixa de temperatura entre 140-170°C, o gel de C-S-H a temperaturas abaixo de 150°C, a etringita a temperaturas de 120-130°C, hidróxido de cálcio na faixa de 450-550°C, e carbonato de cálcio a 750-850°C (RAMACHADRAN, BEAUDOIN, 2001). Segundo Taylor (1997), a Termogravimetria (TG) é uma das técnicas mais adequadas para a determinação da quantidade de hidróxido

de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) em pastas de cimento Portland, sendo medida a perda de massa da amostra entre as temperaturas de 425 e 550°C.

Os sinais TG dos minerais mais comuns observados nos sistemas cimentícios são comparados entre si e compilados como um banco de dados de referência para identificação de fases. A análise termogravimétrica permite a determinação das alterações de massa que ocorrem quando uma amostra é aquecida continuamente a uma taxa uniforme. O método TG não pode ser aplicado para detectar transformações de fase nas quais não ocorre perda de peso (RAMACHADRAN, BEAUDOIN, 2001).

Para Taylor (1997) a termogravimetria é uma das técnicas mais eficientes para avaliar os compostos hidratados e seu grau de hidratação. Segundo Scrivener; Snellings e Lothenbach, (2016) minerais e hidratos podem sofrer várias reações térmicas: desidratação (Ldh), desidroxilação (Ldx), decarbonatação (Ldc), oxidação, decomposição, transição de fase ou fusão. Estas reações são geralmente associadas a mudanças de peso ou liberação de calor. A temperatura na qual esses processos ocorrem são típicos para o mineral ou hidrato. Durante a TG, a amostra é aquecida enquanto a perda de peso é registrada, derivando a curva TG, tem-se a termogravimetria diferencial (DTG), que permite transformar os degraus da curva TG em picos que auxiliam a delimitação de áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra, como mostrado na Figura 2.6 para Portlandita.

Figura 2.6 - Perda de peso registrada pelos dados TG (linha sólida) e termogravimetria diferencial (DTG) (linha pontilhada).



Fonte: (SCRIVENER; SNELLINGS E LOTHENBACH, 2016).

Basicamente são analisadas três regiões durante o incremento de temperatura, sendo essas: desidratação (Ldh), desidroxilação (Ldx), decarbonatação (Ldc) que estão

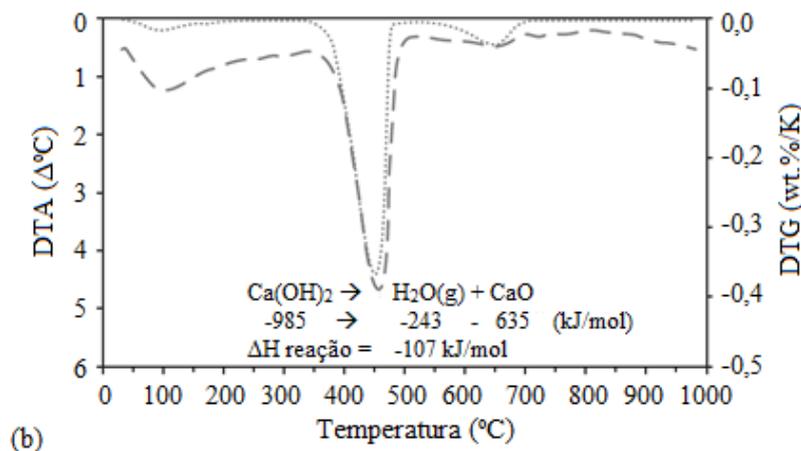
relacionadas com faixas de temperaturas da decomposição do C-S-H, do Ca(OH)_2 e do CaCO_3 , respectivamente. Na bibliografia não existe consenso sobre as faixas de temperaturas de cada região, porém na Tabela 2.2 estão descritas algumas proposições de alguns autores.

Tabela 2.2 - Faixas de temperatura referentes à decomposição do C-S-H, do CH e do CaCO_3 sugeridos por alguns autores.

Autor (ano)	Faixa de temperatura (°C) de decomposição		
	C-S-H	Ca(OH)_2	CaCO_3
Taylor (1997)	105 - 425	425 - 550	550 - 1000
Pane e Hansen (2004)	140 - 440	440 - 520	520 - 1100
Monteagudo et al. (2014)	105 - 430	430 - 530	530 - 1100
Zhang et al. (2016)	135 - 150	400 - 500	650 - 750
Scrivener; Snellings e Lothenbach (2016)	105 - 400	400 - 500	500 - 800

A diferenciação dos dados termogravimétricos permite uma melhor resolução e identificação de perdas de massa consecutivas: termogravimetria derivada ou termogravimetria diferencial (DTG). Além da TG, a análise térmica diferencial (DTA) também é frequentemente usada para analisar cimentos. Durante o DTA, a amostra e a referência são aquecidas de forma idêntica; no entanto, mudanças de fase e outros processos térmicos causam uma diferença de temperatura entre a amostra e uma referência inerte, que pode ser exotérmica ou endotérmica Figura 2.7. A diferença de temperatura ou calor medida está relacionada às alterações de entalpia causadas pela perda de água ou CO_2 , ou reações de redox ou recristalização (SCRIVENER; SNELLINGS E LOTHENBACH, 2016).

Figura 2.7 - comparação de DTG e análise térmica diferencial (DTA; linha tracejada) para portlandita. 17 mg de amostra, taxa de aquecimento $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

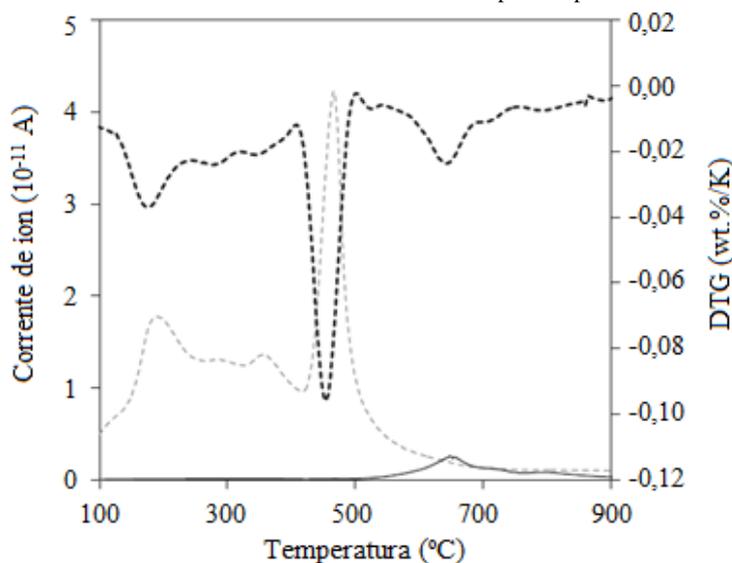


Fonte: (SCRIVENER; SNELLINGS E LOTHENBACH, 2016).

O DTG e o DTA frequentemente mostram picos similares (ver Figura 2.7), já que muitas reações de mudança de massa, como a perda de água, também estão associadas a alterações endotérmicas na entalpia.

Alguns instrumentos permitem registrar simultaneamente com a perda de massa o tipo e a quantidade de produtos de reação gasosos. Para este propósito, o termogravímetro é acoplado diretamente a um espectrômetro de massa ou a um espectrômetro de infravermelho. Em sistemas cimentícios, a perda de massa até cerca de 600°C é geralmente relacionada à perda de água e acima de 600°C principalmente à liberação de CO₂, como é mostrado na Figura 2.8. Em sistemas cimentícios, o DSC é geralmente usado para identificar fases de hidratação, para confirmar a presença de fases cristalinas e amorfas encontradas por DRX, ressonância magnética nuclear (RMN) ou microscopia eletrônica de varredura - espectroscopia de dispersão de energia por raios X (SEM-EDX) e/ou quantificar a quantidade de sólidos presentes (SCRIVENER; SNELLINGS E LOTHENBACH, 2016).

Figura 2.8 - Linhas DTG (linha pontilhada) e H₂O (linha tracejada) e CO₂ (linha contínua) medidas por espectrometria de massa durante a DSC de um cimento Portland após um período de hidratação de 28 dias.



Fonte: (SCRIVENER; SNELLINGS E LOTHENBACH, 2016).

Com base nas mudanças de peso registradas durante a DSC, a quantidade de mineral ou hidrato pode ser facilmente calculada em sistemas onde apenas um ou dois sólidos estão presentes. No entanto, em sistemas cimentícios, onde uma infinidade de minerais e hidratos estão presentes, as reações frequentemente se sobrepõem, o que dificulta a quantificação como no caso de pastas cimentícias (SCRIVENER; SNELLINGS E LOTHENBACH, 2016).

Esteves et al. (2014) analisaram termicamente pastas de cimento contendo SAP buscando verificar a concentração de polímero e sua influência no processo de hidratação. Os autores concluíram que a adição de SAP em misturas cimentícias altera significativamente o equilíbrio químico do cimento Portland, e essa alteração se dá não somente em quantidade de hidratos, mas também, nos tipos de hidratos formados, aumentando a precipitação de hidróxido de cálcio.

Manzano (2016) em sua pesquisa fez ensaio de termogravimetria comparando 3 pastas, uma de referência, uma contendo água extra ou água de cura interna (a/c_i) porém sem adicionar SAP, e uma pasta contendo SAP e água de cura interna nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias. Quando se fazem dosagens de misturas cimentícias utilizando SAP tem-se três tipos de relação a/c : $a/c_{\text{básico}}$ que é a relação a/c sem contar a água extra adicionada que será absorvida pelo SAP; a/c_i que é a água de cura interna, ou água extra considerada que será absorvida pelo SAP no estado fresco e por último a/c_{total} que é a relação $a/c_{\text{básica}}$ mais a/c_i . O autor pode calcular o teor de hidróxido de cálcio, carbonato de cálcio e perda ao fogo. Segundo Taylor (1997), os cálculos das perdas de massa podem estimar os teores dos produtos hidratados quando realizados com base na massa de pasta calcinada numa temperatura de 1000°C.

O autor concluiu, que o teor de perda ao fogo das pastas com mesmo a/c_{total} , foram próximos, indicando que o que rege a quantidade de produto de hidratação é a quantidade de água total da mistura e não o $a/c_{\text{básico}}$. Constatou-se, pela análise termogravimétrica, que a adição de água de cura interna, incorporada pelo SAP, leva a um aumento do grau de hidratação da pasta, além de promover a atividade pozolânica das misturas, principalmente até os 7 dias de idade.

Andrade (2017) também fez estudos termogravimétricos em pastas de cimento Portland contendo adições pozolânicas altamente reativas (metacaulim e sílica ativa) e nanosílica. O autor constatou que as misturas contendo nanosílica apresentaram um elevado consumo de hidróxido de cálcio, devido a reação pozolânica, nas primeiras idades de hidratação. Por outro lado, as adições minerais altamente reativas apresentaram um consumo mais elevado de CH, principalmente em idades posteriores aos 7 dias. Com isso, as misturas ternárias foram as que apresentaram os maiores consumos de CH se comparadas às demais pastas, onde a nanosílica apresentou maior consumo de CH nas primeiras idades e as adições minerais altamente reativas em idades mais avançadas. Também observou-se uma tendência de aumento das porcentagens de C-S-H total nas

misturas com nanosílica e/ou adições minerais altamente reativas, provenientes das reações pozolânicas.

2.2.3 Ressonância Magnética Nuclear de alta resolução para sólidos (RMN-MAS ^{29}Si)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma das sondas mais eficazes da estrutura em escala atômica e do comportamento dinâmico disponível para muitos materiais e, nos últimos vinte anos, encontrou ampla aplicação na ciência do cimento. Os métodos de RMN também são úteis para sondar estruturas de poros e propriedades de transporte em cimento e concreto via métodos de relaxamento e imagem.

Segundo Scrivener; Snellings e Lothenbach, (2016), a espectroscopia de ressonância magnética nuclear em estado sólido (RMN) representa uma importante ferramenta de pesquisa para a caracterização e análise estrutural de pastas de cimento e materiais à base de cimento e vem sendo cada vez mais empregada neste campo há mais de três décadas. Uma das principais vantagens do método é a seletividade de spin nuclear, onde um isótopo de spin nuclear da tabela periódica de RMN (por exemplo, ^1H , ^{11}B , ^{19}F , ^{27}Al e ^{29}Si) é detectado, o que geralmente resulta em espectros simples, porém informativos, para sistemas multifásicos complexos, como materiais cimentícios. Além disso, as ressonâncias desses núcleos de spin são mais sensíveis ao ordenamento estrutural local e/ou efeitos dinâmicos, o que permite estudos não apenas de fases cristalinas, mas também de componentes amorfos, como a fase do silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Assim, a RMN complementa uma série de outras técnicas analíticas que investigam a ordem de longo alcance de fases cristalinas ou características químicas.

Estes núcleos podem fornecer informação única, por exemplo, sobre incorporação de íons nos principais minerais do cimento, interações entre cimento e aditivos (por exemplo, superplastificantes) e o impacto da exposição de cimentos endurecidos a soluções aquosas iônicas, incluindo materiais residuais. É um método decisivo na determinação de estruturas tridimensionais de moléculas no estado sólido e permite a caracterização do grau de polimerização dos silicatos em pastas de cimento Portland hidratadas.

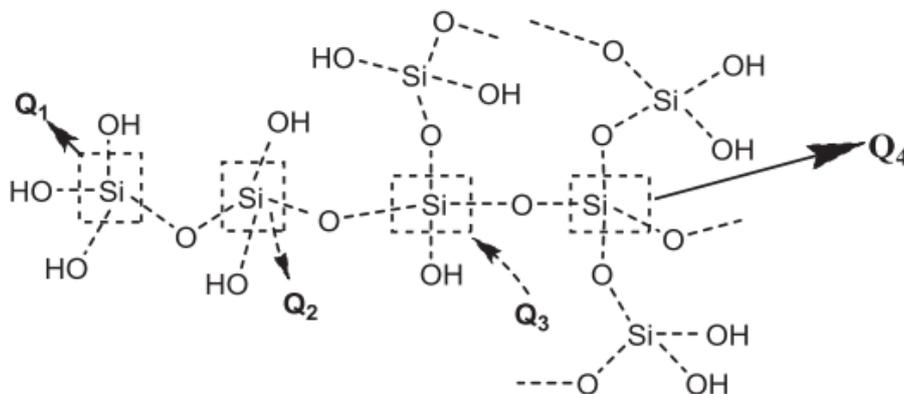
A técnica MAS (rotação de ângulo mágico) na RMN é usada em fases sólidas, consistindo em girar a amostra em altas frequências no ângulo 'mágico' de $54^{\circ}44'$ para o campo magnético. O MAS restringe os picos do espectro e evita o acoplamento dipolar.

Para Andersen et al. (2004) a realização de um experimento de ressonância magnética nuclear (RMN) pressupõe a existência de interação entre um núcleo atômico e os campos eletromagnéticos presentes na sua vizinhança. Assim, quando uma amostra é submetida a intenso campo magnético, ocorre a transferência de energia, na forma de pulsos de radiofrequência, necessária para inverter a orientação do spin nuclear.

Após o pulso, o sistema sofre relaxação e retorna ao seu estado de equilíbrio, o que promove liberação de sinal de ressonância que pode ser detectado por um receptor. A frequência de absorção com a qual ocorre a ressonância magnética é medida em relação à frequência de um núcleo-referência (isótopo de spin nuclear da tabela periódica de RMN citado anteriormente).

O uso de RMN MAS para materiais siliciosos fornece informações úteis sobre o estado dos tetraedros de SiO_4 . Os espectros de RMN MAS ^{29}Si podem apresentar picos em cinco diferentes desvios químicos que correspondem aos diferentes ambientes eletrônicos do átomo de Si, que são afetados pelo comprimento da ligação Si-O, o ângulo Si-O-Si e a natureza dos átomos vizinhos. Os desvios químicos, portanto, dependem do grau de condensação dos tetraedros, que é dado pelo número de átomos de oxigênio compartilhados pelos tetraedros (ou a conectividade entre os tetraedros) em um processo conhecido como polimerização inorgânica. Cada tipo de conectividade do tetraedro é denotado como Q_n , onde n denota o número de átomos de oxigênio compartilhados (RONCERO, 2000). Desta forma, os tipos de conectividade, representados na Figura 2.9, correspondem a:

Figura 2.9 - Representação esquemática de uma cadeia de silicato C-S-H. Q_n ($n = 1-4$)



Fonte: (MONASTERIO et al., 2015).

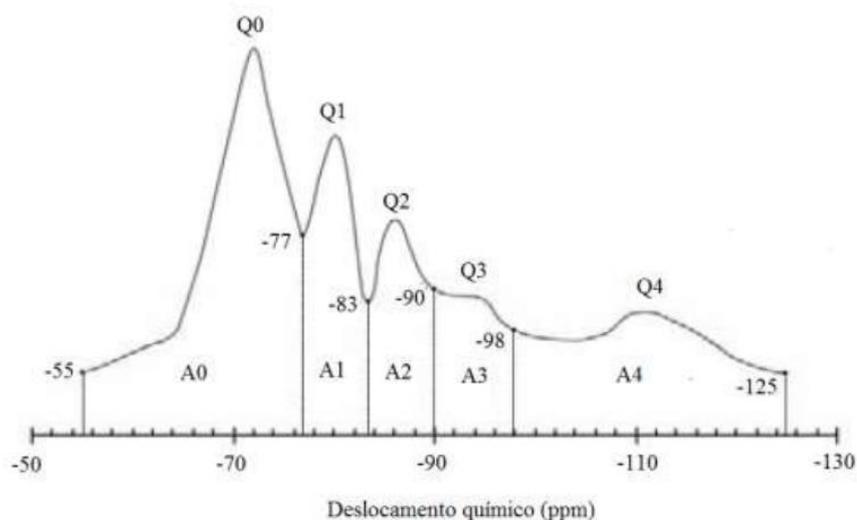
- Q0: monômero ortossilicato (SiO_4^{-4}), onde o átomo de silício não compartilha seus quatro átomos de oxigênio com outros átomos de silício. Faixa de detecção: -55 a -77 ppm;
- Q1: tetraedro que compartilha um átomo de oxigênio [$\text{Si}(\text{OSi})\text{O}_3^{-3}$]. Faixa de detecção: -77 a -83 ppm;
- Q2: tetraedro que compartilha dois átomos de oxigênio com dois outros tetraedros [$\text{Si}(\text{OSi})_2\text{O}_2^{-2}$]. Faixa de detecção: -83 a -90 ppm;
- Q3: tetraedro que compartilha três de seus átomos de oxigênio [$\text{Si}(\text{OSi})_3\text{O}_1^{-1}$]. Faixa de detecção: -90 a -98 ppm;
- Q4: tetraedro que compartilha todos os seus átomos de oxigênio [$\text{Si}(\text{OSi})_4$]. Faixa de detecção: -98 a -125 ppm.

Além disso, essas conectividades podem ser ligadas a átomos de alumínio (Al), sendo necessário identificar esse elemento nas análises. A conectividade Qn que não possui ligação com Al pode ser representada por Qn ou Qn(0Al), mas caso possua ligação com o alumínio, deve ser representada por Qn(1Al).

De acordo com Taylor (1997), as fases de silicatos do cimento Portland anidro (C_2S e C_3S) correspondem ao estado Q0, no qual não há polimerização causada pela hidratação.

De acordo com Roncero (2000), um método semi-quantitativo pode ser empregado na comparação entre os resultados obtidos com diferentes tempos de hidratação em pastas de cimento. Neste caso, o grau de polimerização dos silicatos durante a hidratação pode ser estimado pela integral da área abaixo de cada pico, conforme ilustra a Figura 2.10.

Figura 2.10 - Áreas referentes aos distintos sinais Qn no espectro de ressonância magnética do núcleo de ^{29}Si



Fonte: (CORDEIRO, 2006).

De acordo com Pérez et al. (2014), a deconvolução de curvas espectrais tem sido aplicada com sucesso para os resultados da espectroscopia de RMN, possibilitando a obtenção de dados quantitativos sobre a concentração relativa de silício em diferentes ambientes tetraédricos e os valores de comprimento médio de cadeia (CMC) em géis de C-S-H, com valores diferentes para cada relação Ca/Si. O valor de CMC é um dos padrões importantes para medir o grau de polimerização das moléculas da cadeia de sílica e quanto maior o CMC, maior o grau de polimerização. Já, a morfologia das moléculas da cadeia de silício-oxigênio dos hidratos, pode ser analisada pelo cálculo da razão de alumínio para silício (Al/Si) (PEREZ et al. 2014).

Ao longo da última década, o RMN MAS ^{29}Si tornou-se uma importante ferramenta de investigação da hidratação do cimento Portland complementando os métodos de difração térmica, microscópica e de raios X. Os picos ^{29}Si para o produto de reação C-S-H estão bem distintos dos reagentes anidros, os dados proporcionam resultado bem claros tanto da extensão da reação como da estrutura dos produtos. Em muitos casos, o produto hidratado inicial contém muitos sítios de Q0 que talvez não estejam em C-S-H, mas em um produto de superfície sobre os grãos anidros. A abundância de locais Q0 geralmente diminui com o tempo de reação, enquanto a abundância dos produtos Q1 e Q2 aumenta. A relação Q1/Q2 diminui com o tempo e atinge um valor constante. A relação Q1/Q2 de amostras bem envelhecidas geralmente diminui com o aumento da temperatura.

A espectroscopia de RMN (^{29}Si NMR) também caracteriza eficazmente a extensão da reação e a estrutura de C-S-H em formulações de cimento contendo pozolanas. Em geral, o C-S-H nesses materiais é mais polimerizado que C-S-H em misturas sem adições minerais e pode conter concentrações significativas produtos Q3.

Andrade (2016), analisou pastas de cimento contendo adições minerais altamente reativas e nanosílica e concluiu com os ensaios de RMN que as pastas com nanosílica coloidal e adições minerais altamente reativas mostraram C-S-H com maior grau de polimerização e tamanho da cadeia, bem como uma redução da relação Ca/Si em relação ao C-S-H formado nas outras pastas.

2.2.4 Ressonância Magnética Nuclear de prótons (RMN ^1H)

Neste capítulo será tratado especificamente relaxometria por RMN com núcleo de hidrogênio (^1H) que busca estudar a mobilidade da água e a análise dos dados é realizada no domínio do tempo (RMN-DT). Essa metodologia (RMN ^1H) precisa ser diferenciada

da espectroscopia de RMN no estado sólido descrita no capítulo 2.2.3 (RMN ^{29}Si), em que a análise dos dados é realizada no domínio da frequência buscando determinar estruturas atômicas (ambiente de ligação local).

Segundo Scrivener; Snellings e Lothenbach, (2016), a RMN ^1H interroga diretamente os núcleos de hidrogênio da água em uma amostra. Isso oferece grandes vantagens à RMN sobre outras técnicas de caracterização de poros. Primeiramente, permite que a porosidade que está cheia de água seja sondada sem a necessidade de secagem de amostras ou procedimentos para interromper a hidratação que podem modificar as estruturas de poros de interesse (Fonseca e Jennings 2010; Gallé 2001; Hunt et al. 1960). Essa técnica também permite medições quase contínuas preservando a estrutura dos poros pois é um método de caracterização não destrutivo e não invasivo. Em princípio, a RMN no domínio do tempo pode distinguir água confinada em escalas de comprimento que variam de moléculas isoladas até poros grandes da faixa de alguns microns. Em comparação, a porosimetria por intrusão de mercúrio é restrita a diâmetros de poros superiores a 3-4 nm (Van Brakel et al. 1981), enquanto a adsorção de gás, por exemplo, é restrita a um tamanho máximo de poro da ordem de 100 nm (Abdel-Jawad e Hansen 1989; Diamond 1971).

A RMN ^1H usa campos magnéticos oscilantes para manipular prótons de hidrogênio de maneira que eles retornem um sinal mensurável. A intensidade desse sinal indica quanto hidrogênio (água) existe na amostra. A vida útil do sinal de RMN em decomposição, conhecido como tempo de relaxamento T_2 , fornece informações sobre a mobilidade da água e seu grau de confinamento físico nos poros: a água livre tem um longo tempo de relaxamento T_2 de alguns segundos, a água nos poros capilares tem um tempo de relaxamento T_2 de alguns milissegundos e água em sólidos cristalinos tem um tempo de relaxamento T_2 muito curto de alguns microssegundos. Para materiais de cimento, a RMN ^1H permite distinguir água quimicamente combinada e água líquida em diferentes poros pelo estudo do tempo de relaxamento característico T_2 ou T_1 . Água da portlandita, água interlamelar do C-S-H, água nos poros de gel C-S-H e água nos poros capilares podem ser distinguidas e em alguns casos, quantificadas (SCRIVENER; SNELLINGS E LOTHENBACH, 2016).

A base da RMN é o fato de que partículas elementares em movimento geram campos magnéticos. Como resultado do movimento de rotação de prótons, nêutrons e elétrons individuais, dipolos magnéticos são criados ao longo de eixos de rotação que

podem ser visualizados como ímãs subatômicos de barra. Isso proporciona um momento de dipolo magnético para cada partícula ou rotação. O núcleo ^1H é composto por um único próton e possui um número quântico de spin nuclear $I = 1/2$. Um momento magnético nuclear μ está associado a ^1H , caracterizado por uma magnitude e uma direção. Quando exposta a um campo magnético estático externo B_0 , a direção do campo define um eixo sobre o qual as rotações nucleares individuais processam. As rotações processam em torno de B_0 na frequência Larmor (angular) ω_L definida por:

$$\omega_L = \gamma B_0 \quad (2.1)$$

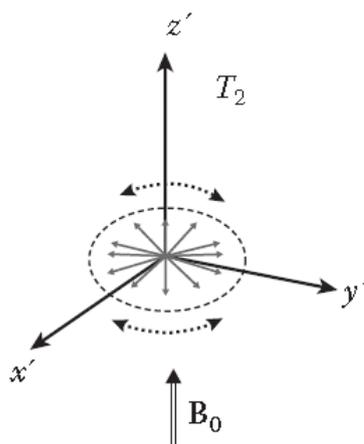
Nesta equação (2.1), B_0 é a força do campo magnético (em tesla) e $\gamma/2\pi$ é a razão giromagnética dos núcleos ^1H divididos por 2π iguais a 42,57 MHz/T. Em forças de campo magnético modestas (por exemplo, $B_0 \sim 1\text{T}$), a frequência Larmor é da ordem de 42 MHz e corresponde à porção de radiofrequência (rf) do espectro eletromagnético. A aplicação do campo externo é chamada de polarização e é o primeiro passo de um experimento de RMN ^1H . (SCRIVENER; SNELLINGS E LOTHENBACH, 2016).

Tipicamente, um campo eletromagnético B_1 , oscilando na frequência Larmor, é gerado perpendicularmente ao campo estático existente B_0 por uma bobina transmissora rf. As rodadas acontecem tanto em B_0 quanto em B_1 alcançando a condição de ressonância e este é o segundo passo de um experimento de RMN. A duração de B_1 determina a posição final do conjunto de rotação coerente. Essa magnetização coerente induz uma corrente na bobina do detector de rf e é a origem do sinal de RMN. Nos sistemas modernos de RMN, a mesma bobina de rf é normalmente usada para transmissão e detecção. Depois que as rotações são excitadas para longe de seu estado de equilíbrio pelo campo B_1 aplicado, ocorre o processo inverso; assim, os giros retornam ao seu estado de equilíbrio original: isso é chamado de 'relaxamento'. A medição dos processos de relaxamento é o terceiro passo do experimento de RMN e é a base da relaxometria (SCRIVENER; SNELLINGS E LOTHENBACH, 2016).

Para Scrivener; Snellings e Lothenbach (2016), existem dois tempos de relaxamento. Eles são chamados de tempos de relaxamento transversal (ou spin-spin) (T_2) e longitudinal (ou spin-treliça) (T_1). Embora as duas constantes de tempo descrevam taxas de relaxamento do spin nuclear, elas são acionadas por diferentes mecanismos e medidas por diferentes sequências de pulsos.

O tempo de relaxação T_2 caracteriza a taxa na qual o conjunto de spin perde coerência no plano $x'-y'$ como mostra a Figura 2.11. O relaxamento T_2 ocorre devido à troca de energia entre as rotações vizinhas. O sinal observado (magnetização) decai com uma constante de tempo T_2^* devido à perda de coerência da fase rotacional, um processo conhecido como *free induction decay* (FID) ou decaimento de indução livre (HAHN, 1950).

Figura 2.11 - Perda de coerência T_2 entre rotações no plano $x'-y'$.



Fonte: (SCRIVENER; SNELLINGS E LOTHENBACH, 2016).

Ao usar ímãs de bancada, o decaimento de magnetização observado, caracterizado por T_2^* , será determinado por não homogeneidades no campo B_0 , e não por interações de spin locais. Para recuperar o tempo de relaxação transversal T_2 , que é determinado apenas pelas propriedades da amostra, impulsos B_1 adicionais precisam ser aplicados, o que compensa a perda de coerência devido às não-homogeneidade do ímã. Essa medição T_2 é obtida com a sequência de pulsos Carr – Purcell – Meiboom – Gill (CPMG). A sequência de pulsos de CPMG é um dos métodos mais úteis para caracterizar estruturas de poros por relaxometria de RMN ^1H . Dá acesso ao tempo de relaxação transversal (ou rotação-rotação) T_2 da água líquida na amostra e permite que diferentes populações de água líquida sejam distinguidas de acordo com sua mobilidade (grau de confinamento nos poros) (SCRIVENER; SNELLINGS E LOTHENBACH, 2016).

Os sinais de RMN (T_2) para amostras líquidas apresentam um comportamento exponencial, com decaimento na ordem de algumas centenas de milissegundos. Este comportamento se dá devido principalmente a alta mobilidade molecular destas substâncias, que faz com que o processo de relação seja lento. Sendo esta característica uma das principais utilizadas para diferenciar as amostras em cada conjunto de experimentos. Em amostras sólidas, como no caso de compostos cimentícios, há

dificuldades inerentes na detecção de sinais de ^1H por causa da forte interação dipolar magnética presente nestes sistemas (GARCIA, 2019).

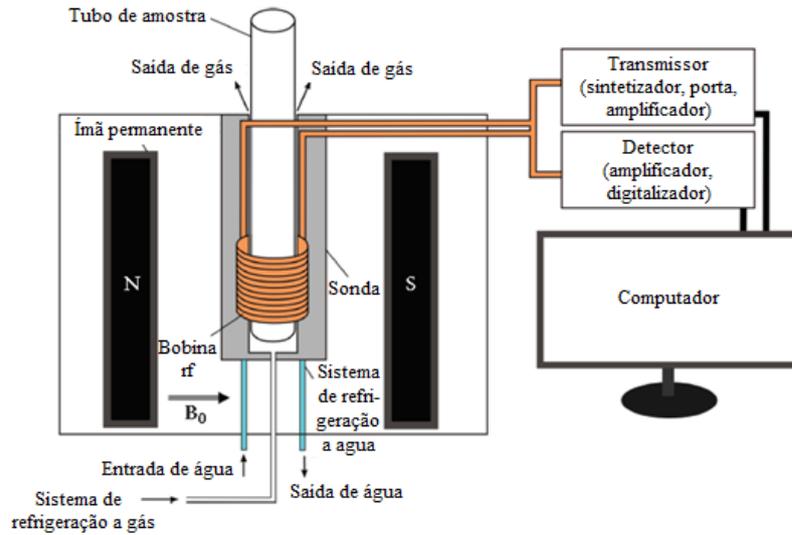
Um dos principais problemas do uso da RMN-DT de ^1H para análises de materiais sólidos, com baixa mobilidade molecular, é que a forte interação dipolar ^1H - ^1H faz com que a maior parte do sinal decaia em alguns microssegundos (até $\sim 50\mu\text{s}$), que é um tempo muito curto para a maioria dos espectrômetros de RMN que tem tempo morto (t_m) maiores que $20\mu\text{s}$, que é o tempo em que a sonda e o receptor ainda estão sob a interferência do pulso rf de alta potência e não permite detecção de sinal de RMN (GARCIA, 2019).

O tempo morto (t_m) varia de sonda para sonda e pode variar de alguns μs até dezenas de μs . O t_m em aparelhos comerciais normalmente está entre 10 e $30\mu\text{s}$, que não é um tempo suficientemente curto para observar, sem distorção, o sinal dos componentes rígidos, com forte interação dipolar. Por exemplo, um espectrômetro com tempo morto de $12\mu\text{s}$ o FID só poderá começar a ser adquirido depois desse tempo, o que acarreta na perda de cerca de 30% do sinal para amostras sólidas (GARCIA, 2019).

A metodologia ROSE (radio frequency optimized solid echo) desenvolvida por Garcia (2019) adaptou as condições ideais de potência de rf, duração de pulso e tempos de sequencias de pulsos de eco buscando refocalizar as interações dipolares ^1H - ^1H sofrendo pouca influência do tempo morto sendo possível analisar amostras no estado sólido.

Os principais componentes de um equipamento de RMN ^1H são mostrados na Figura 2.12, esses componentes representam um espectrômetro básico usado em laboratórios de materiais para experimentos de relaxometria.

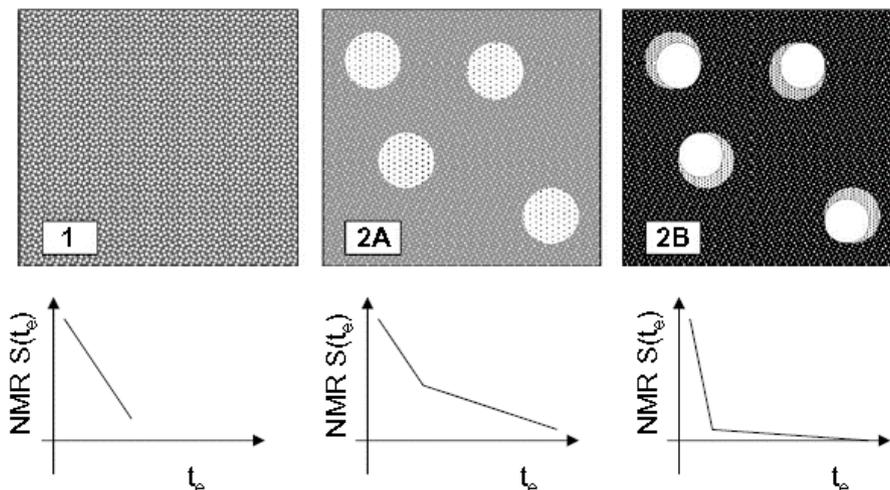
Figura 2.12 - Diagrama esquemático de um instrumento básico de RMN 1H mostrando os componentes principais.



Fonte: (SCRIVENER; SNELLINGS E LOTHENBACH, 2016).

Nestle et al. (2009), estudou o balanço hídrico e desenvolvimento de estrutura de poros em materiais cimentícios contendo polímero superabsorvente utilizando a técnica do tempo de relaxação por ^1H RMN. Os tempos de relaxação de RMN são conhecidos por sofrer fortes mudanças com o desenvolvimento da estrutura porosa da pasta de cimento hidratante, a medição de RMN não apenas fornece informações sobre o balanço hídrico durante a hidratação, mas também pode ajudar a identificar mudanças na formação da estrutura de poros e na cinética de hidratação provocada pelo agente de cura interna. Um esquema da interpretação da influência da água de cura interna pela técnica de RMN está demonstrada na Figura 2.13.

Figura 2.13 - Idéia básica de cura interna e esboços do decaimento do sinal de RMN observado nas pastas de cimento.



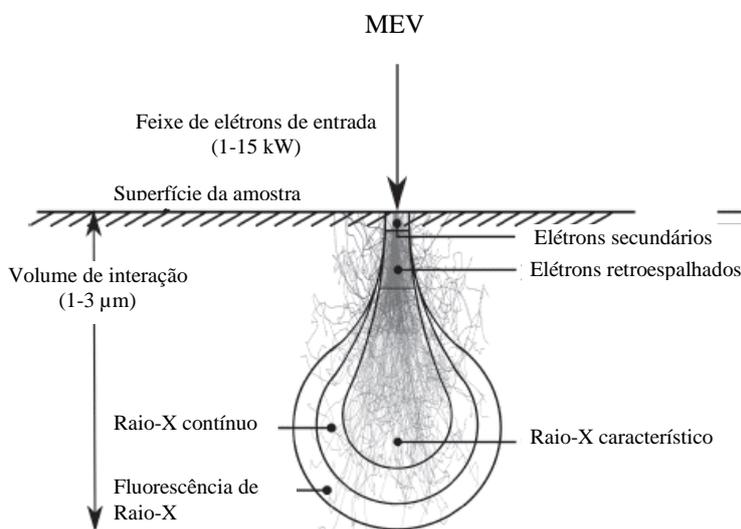
Fonte: (NESTLE et. al., 2009).

Na Figura 2.13 (1) é mostrada a pasta fresca, sem cura interna. A água é completamente distribuída na pasta de cimento e leva a uma porosidade intermediária. O sinal de RMN exibe essencialmente um componente representando a água do poro. Já a Figura 2.13 (2A) mostra a pasta fresca com agente de cura interna: Parte da água é adsorvida pelo SAP, tornando a porosidade da matriz circundante menor. Por último, na Figura 2.13 (2B), com o aumento da necessidade de água na matriz de cimento, a água é sugada do SAP para a matriz, gerando poros vazios. A perda de água no SAP é representada por uma diminuição na amplitude do sinal de RMN de relaxamento lento.

2.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

De acordo com Scrivener; Snellings e Lothenbach, (2016), para entender como a microscopia eletrônica funciona, é preciso primeiro observar o que acontece quando um feixe de elétrons atinge um material. Os elétrons sofrem uma série de colisões elásticas e inelásticas com os átomos do material. Essas colisões geram sinais que são detectados no microscópio para formar a imagem; esse processo é mostrado esquematicamente na Figura 2.14.

Figura 2.14 - Representação esquemática da interação de elétrons com matéria e os sinais gerados



Fonte: SCRIVENER; SNELLINGS E LOTHENBACH (2016).

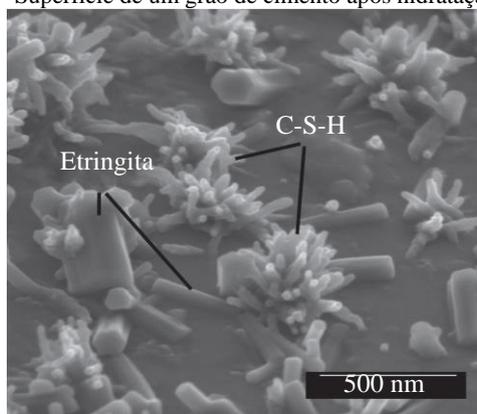
Para ensaios no MEV, a amostra é geralmente espessa e muitas colisões ocorrerão antes que a energia dos elétrons entrantes seja completamente dissipada. O volume em que essas colisões ocorrem é conhecido como "volume de interação". Para materiais cimentícios, que são compostos de elementos com número atômico razoavelmente baixo, o tamanho desse volume de interação é de alguns microns. Os três sinais mais importantes

gerados são elétrons secundários (SE), Elétrons retroespalhados (BSE) e raios X característicos. Em todos os casos, as imagens são formadas por varredura do feixe de elétrons sobre a superfície e usando o sinal detectado em cada ponto para dar a intensidade do mesmo correspondente na imagem. A amostra é ampliada simplesmente pela diferença de escala entre a varredura do feixe incidente e a varredura da imagem (SCRIVENER; SNELLINGS E LOTHENBACH, 2016).

Imagens provenientes de feixe de elétrons secundários surgem de colisões inelásticas; por exemplo, um elétron incidente pode derrubar um elétron da superfície de um átomo na amostra. Esses elétrons têm energia muito menor do que os elétrons incidentes, portanto, embora sejam gerados durante todo o volume de interação, eles podem escapar apenas da superfície próxima do espécime, onde os elétrons ainda não se espalharam muito. Por essa razão, eles têm a mais alta resolução dos sinais discutidos aqui e esta resolução aumenta à medida que a energia dos elétrons incidentes diminui (SCRIVENER; SNELLINGS E LOTHENBACH, 2016).

O principal fator que determina a intensidade de SE emergentes e, portanto, o brilho da imagem, é a inclinação da superfície para o feixe de entrada. Os elétrons que emergem da superfície da amostra são coletados por um detector carregado. Então o sinal é coletado da maioria das superfícies, qualquer que seja sua inclinação. O resultado é uma imagem da topografia da superfície análoga ao que se vê a olho nu e visualmente fácil para correlacionar em um sentido qualitativo (SCRIVENER; SNELLINGS E LOTHENBACH, 2016). Por exemplo, a Figura 2.15 mostra a formação de C-S-H na superfície dos grãos de cimento após algumas horas de hidratação.

Figura 2.15 - Superfície de um grão de cimento após hidratação de 4 horas.



Fonte: (SCRIVENER; SNELLINGS E LOTHENBACH, 2016).

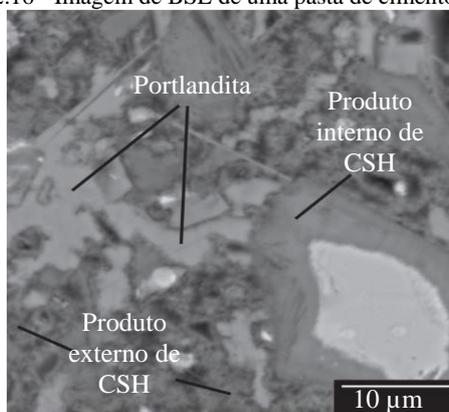
Imagens provenientes de feixe de elétrons retroespalhados são o resultado de colisões elásticas, como uma bola saltando para trás de uma parede. Eles têm energias

similares às dos elétrons incidentes e, portanto, escapam de maior profundidade na amostra e as imagens terão resolução mais baixa que as imagens da SE. O detector para BSE é geralmente colocado ao redor do feixe incidente. Esse arranjo aumenta a resolução, pois os elétrons mais diretamente refletidos (maior ângulo de espalhamento) vêm das regiões mais próximas da superfície (SCRIVENER; SNELLINGS E LOTHENBACH, 2016).

Para Scrivener; Snellings e Lothenbach (2016), o aspecto mais importante sobre BSE é que sua intensidade, e portanto o brilho na imagem, é principalmente uma função do número atômico dos átomos na amostra. Átomos maiores têm mais elétrons e a chance de o elétron incidente "saltar" nessa nuvem de elétrons é maior. Isso leva aos tipos de imagem mostrados na Figura 8.4, onde os diferentes componentes de uma pasta de cimento podem ser facilmente identificados e, o mais importante, quantificados por análise de imagem.

No entanto, para ter um bom contraste de composição, é importante minimizar outros fatores que possam afetar o contraste, particularmente a topografia (rugosidade da superfície), polindo a amostra (Figura 2.16). Se a amostra não for bem polida, os recursos de composição serão obscurecidos.

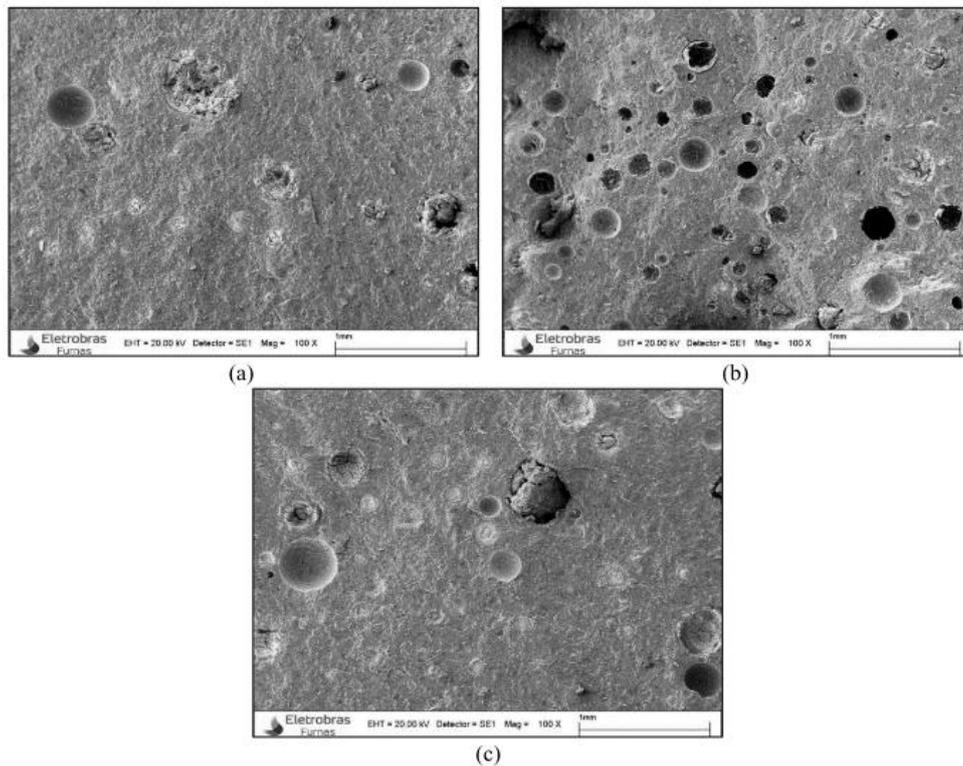
Figura 2.16 - Imagem de BSE de uma pasta de cimento comum.



Fonte: (SCRIVENER; SNELLINGS E LOTHENBACH, 2016).

Manzano (2016), concluiu em suas análises utilizando o MEV que a ferramenta se mostrou eficiente para complementar análises microestruturais em materiais cimentícios de alta resistência, essencialmente, com o intuito de investigar o efeito da adição de SAPs na estrutura porosa das pastas. Foi observado que o SAP levou a um aumento no teor de ar aprisionado nas pastas. Como é mostrado na Figura 2.17 utilizando feixe de elétrons secundários (SE).

Figura 2.17 - Aspecto geral (100x) das 3 pastas estudadas com 7 dias de idade: a) Ref sem a/ci; b) Ref+SAP+a/ci; c) Ref + a/ci



Fonte: (MANZANO 2016).

2.2.6 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)

Poucas técnicas são capazes de caracterizar a complexa estrutura de poros de materiais cimentícios hidratados. Uma das técnicas mais utilizadas é a porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM). Esta técnica baseia-se na intrusão de um fluido não umectante (mercúrio) em estruturas porosas sob pressão crescente.

A pressão necessária para provocar a intrusão de um líquido em um capilar de seção circular é inversamente proporcional ao diâmetro do capilar e diretamente proporcional à tensão superficial do líquido (referente ao interface líquido-gás) e ao ângulo de contato do líquido (sendo que a superfície sólida é a que delimita o capilar). O mercúrio é o líquido mais frequentemente utilizado porque constitui um líquido com elevada tensão superficial em relação à maior parte dos materiais sólidos. O diâmetro do poro D pode ser calculado pela equação 2.2 de Washburn.

$$D = \frac{-4 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{P} \quad (2.2)$$

Onde: σ é a tensão superficial do mercúrio (N/m);

θ é o ângulo de contato entre o mercúrio e as paredes dos poros ($^\circ$);

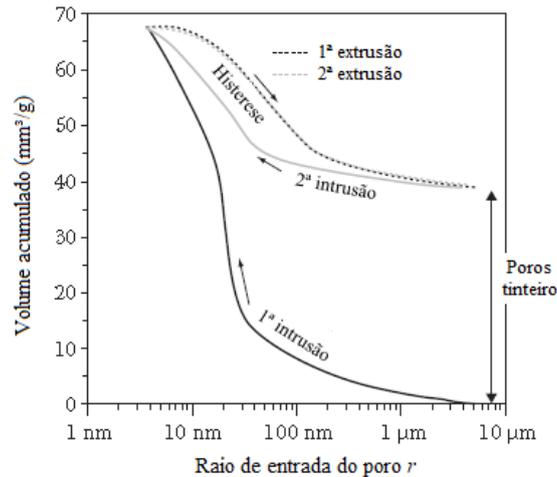
P é a pressão exercida (Pa).

Segundo Scrivener; Snellings e Lothenbach (2016), as fontes de divergências entre os pesquisadores sobre a PIM são a natureza potencialmente falsa dos volumes e tamanhos de poros medidos no ensaio. Tais questões surgiram de muitas limitações físicas inerentes às medições da PIM e das diferentes suposições na interpretação dos resultados. Por exemplo, a primeira e principal suposição é que na equação de Washburn o poro tem forma cilíndrica. Segundo Abell et al. (1999) e Diamond (2000), é improvável que isso ocorra em pastas de cimento.

O mercúrio utilizado na PIM consegue intrudir somente poros interconectados e acessíveis da superfície, com isso a PIM mede potencialmente a porosidade acessível e não a porosidade total (SCRIVENER; SNELLINGS E LOTHENBACH, 2016). Além disso, as altas pressões podem danificar a amostra, afetando os resultados de porosidade (LARA, 2003).

E a crítica principal é o fato de que a PIM não mede o tamanho dos poros, mas o tamanho da entrada desses poros. Esse fenômeno, conhecido como efeito do frasco de tinta ou poros “tinteiros”, leva a uma superestimação de pequenos poros e uma subestimação de grandes poros (DIAMOND 2000; MORO E BÖHNI 2002). Em termos mais simples, se o único caminho em direção a um poro grande for o poro menor, o volume da cavidade grande será avaliado à pressão de intrusão de poros pequenos. A principal evidência desse fenômeno é que nem todo o mercúrio introduzido na amostra pode sair quando a pressão é subsequentemente diminuída e, no final dos experimentos, algum mercúrio permanece retido na amostra (VAN BRAKEL et al. 1981). A Figura 2.18 mostra um exemplo de curvas de intrusão e extrusão ao medir amostras de compostos cimentícios. Nos dados apresentados, metade do mercúrio introduzido não sai da amostra por despressurização. Este volume é considerado por muitos pesquisadores como o volume dos poros “tinteiros” (SCRIVENER; SNELLINGS E LOTHENBACH, 2016).

Figura 2.18 - Exemplo de curvas de intrusão e extrusão de mercúrio em uma amostra de composto cimentício.



Fonte: (SCRIVENER; SNELLINGS E LOTHENBACH, 2016).

Desse modo, conhecendo as limitações do método, de acordo com Diamond (2000), 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;
- 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 poros acumulado.

Alguns trabalhos foram encontrados na literatura técnica analisando a porosidade de materiais cimentícios com adição de SAP e também com adição de NS, porém não foi encontrado artigos utilizando os dois materiais em conjunto, enfatizando assim, a necessidade de investigações propostas nesta pesquisa.

Snoeck, Pel e De Belie (2019), investigaram a micro e nanoestrutura de materiais cimentícios contendo SAP, e uma das metodologias aplicadas foi o uso da técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio para analisar a porosidade da matriz cimentícia. Em sua pesquisa, foi observado que poros menores que 8nm não foram observados nos ensaios de PIM, por isso limitou-se a aplicação de pressão nas amostras, buscando não danificar a microestrutura formada. Concluiu-se também que as misturas com a mesma

relação a/c total mostram aproximadamente os mesmos tamanhos de poros, sendo, portanto, a porosidade capilar a mesma para amostras com mesma relação a/c total.

Klemm e Sikora (2013) estudaram o efeito da adição de SAP na microestrutura e propriedades mecânicas de microconcretos com cinza volante utilizando a PIM. Encontraram que a maioria dos poros gerados pelo desinchamento do SAP é do tipo tinteiro ou fechados.

Kong, Zhang e Lu (2014) investigaram o efeito da adição de SAP e água extra de cura interna na estrutura de poros de pastas de cimento por meio da PIM. Os autores afirmaram que o polímero incrementou a porosidade total das misturas com a mesma relação a/c básica, pela água de cura interna incorporada, ou seja, pelo fato de ter uma relação a/c total maior. Entretanto, os autores concluem que a porosidade capilar das pastas com SAP 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.

Manzano (2016) estudou a influência da adição do SAP em pastas de cimento Portland e observou que a adição de SAP causou um acréscimo do volume total de mercúrio intrudido na mistura, quando comparado com o das pastas de referência de mesmo a/c básico e mesmo a/c total. Ficou evidente em seus resultados que a adição de SAP altera o desenvolvimento da matriz porosa do cimento, provocando um aumento da porosidade total, mas com um refinamento ou densificação da estrutura porosa.

Ainda segundo Manzano (2016), ao comparar as pastas com mesmo a/c total, foi possível analisar o efeito da adição de dois tipos de água, a de cura interna e a água 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 homoganeamente distribuída e a de cura interna, está localizada no interior do SAP e só é liberada com a diminuição da umidade relativa interna do material cimentício.

Andrade (2017) realizou os ensaios de PIM em pastas de cimento Portland contendo 3% de NS além da sílica ativa. Foi observado que, embora a mistura contendo somente sílica ativa (10%) tenha apresentado maior porosidade que a referência, essa porosidade se mostrou mais refinada do que a pasta de referência, o que pode ser observado por meio do diâmetro característico e o diâmetro médio de poros. Já a pastas contendo somente 3%

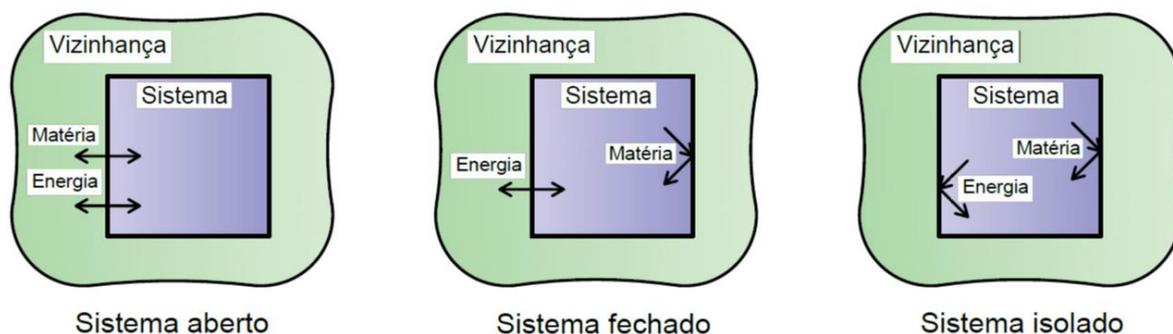
de NS, apresentou menor volume total de poros e a mistura contendo SA e NS (10% e 3% respectivamente) apresentou o maior refinamento da malha porosa em relação à mistura de referência, mostrando que adições minerais, principalmente de tamanho de partículas pequenos (escala nano), tendem a densificar a matriz cimentícia.

2.3 VARIAÇÕES VOLUMÉTRICAS

Sabe-se que durante o processo de hidratação, são vários os tipos e mecanismos de deformação que podem ser observados, ainda mais quando se fala em idades iniciais. No entanto, na literatura técnica não há consenso no que se refere a terminologia e classificação sobre o tema em materiais cimentícios. Pode-se encontrar um mesmo fenômeno designado por diferentes termos ou um mesmo termo para designar diferentes fenômenos, assim como alguns termos, não apresentam definição consistente com a literatura convencional, usada para os sistemas cimentícios. A classificação e a terminologia adotadas neste trabalho, das deformações num sistema cimentício, serão as mesmas de Silva (2007) e Lopes (2011).

Baseando-se no conceito de termodinâmica, dividiu-se o universo em duas classes: o sistema e sua vizinhança, separados por uma fronteira. O sistema é a parte 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, que podem ser classificados em: aberto quando matéria e energia são trocados entre sistema e vizinhança (pela fronteira); fechado quando energia é trocada mas existe conservação de massa; e isolado quando nem massa nem energia são trocados entre sistema e vizinhança (Figura 2.19).

Figura 2.19 – Esquema ilustrativo de: a) sistema aberto, b) sistema fechado e c) sistema isolado, segundo os conceitos de termodinâmica.



Fonte: (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.

2.3.1 Deformações Autógenas

Deformação autógena é a única deformação que ocorre em sistemas isolados. Isso significa que ocorre sem impactos ambientais, como mudanças de temperatura e umidade ou cargas externas. É um fenômeno conhecido desde o início do século XX, mas não muito notado, uma vez que para as deformações autógenas do concreto simples são insignificantes em comparação com a retração por secagem. Somente quando os primeiros concretos de alto desempenho ou alta resistência foram desenvolvidos na década de 1980, a retração autógena alcançou crescente relevância prática (ASSMANN, 2013).

O concreto de alta resistência ou alto desempenho é caracterizado por baixas relações a/c (menores que 0,40) e, ao mesmo tempo, o uso de superplastificante (para manter a trabalhabilidade) e de micro enchimentos (adições minerais), para aumentar ainda mais a resistência mecânica. Nesse processo, a porosidade capilar é reduzida expressivamente e, portanto, a impermeabilidade é aumentada. Como resultado, a cura convencional da água não é aplicável, pois a penetração de água da superfície externa é limitada apenas a pequenas seções. Assim, a autodessecação ocorre no interior do concreto devido à ligação química da água como consequência da hidratação, resultando em alta retração autógena, principalmente em idade muito precoce, ou seja, quando a matriz possui pequena rigidez. No entanto, a retração autógena deve ser limitada, uma vez que pode induzir micro fissuração, macro fissuração ou mesmo quebra do concreto, se houver restrição, e pode prejudicar extensivamente a qualidade das estruturas de concreto (ASSMANN, 2013).

Num sistema isolado (Figura 2.19) com conservação de massa e energia interna do sistema, ou seja, sem variação de massa ($\Delta M = 0$), e nem variação da energia interna ($\Delta U = 0$), embora possa ocorrer transformação de energia, por exemplo, potencial química (causa retração autógena) em energia térmica (causa deformação térmica). Se há conservação de energia ($\Delta U = 0$), significa também que não há variação de trabalho ($\Delta W = 0$). Assim, em sistemas isolados, só podem ocorrer deformações cujos mecanismos atendem as condições de variações de massa, de energia interna e de trabalho nulas (ΔM

= 0, $\Delta U = 0$ e $\Delta W = 0$) essas deformações foram classificadas por Silva (2007) por deformações autógenas. As deformações autógenas podem ser classificadas em três grupos:

- Volumétricas químicas, devido ao balanço volumétrico das reações de hidratação;
- Térmicas, devido à liberação do calor de hidratação do cimento;
- De degradação, devido à ação de agentes internos (reação álcali-sílica, CaO e MgO livres, formação de etringita secundária, com fonte interna de SO_4^{2-}).

Neste trabalho será dada ênfase ao estudo das deformações autógenas volumétricas químicas, pois essas são consequência do balanço das reações de hidratação do material cimentício, cuja classificação depende do estado do material. Quando o material ainda é uma suspensão, ou seja, antes da transição suspensão sólido, ocorre a Contração de Le Chatelier e ao se tornar sólido, ocorrem a expansão inicial e a retração autógena, podendo ocorrer ainda expansão inicial nas primeiras horas.

As variações dimensionais que acontecem inicialmente 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 geradas por todo o material cimentício se o elemento estrutural estiver externamente restringido (BENTUR, 2001).

2.3.1.1 Deformações autógenas volumétricas químicas

A contração de Le Chatelier, é a redução inicial do volume da pasta que ocorre nos primeiros estágios da hidratação do cimento. O fenômeno ocorre, pois, o volume dos produtos do cimento hidratado é menor do que o volume das partículas de cimento anidro somado ao volume da água usada na mistura.

No ano de 1900, Le Chatelier também pode observar além da contração química inicial, uma expansão quando as amostras eram submetidas à cura submersa em água. Essa expansão normalmente inicia após a transição suspensão-sólido (chamada nesse trabalho de tempo zero) podendo se estender até duas semanas. Mesmo após esse período

a expansão continua ocorrendo, porém no balanço numérico entre expansão e retração autógena, predomina a retração.

Teorias recentes justificam a expansão pela formação de cristais de hidróxido de cálcio e trissulfo-aluminato de cálcio (etringita) devido às reações de hidratação (LURA, 2003; SILVA 2007; ESTEVES 2009).

Já a retração autógena é a redução volumétrica do sistema cimentício, após a transição suspensão-sólido, sem perda de água para o ambiente externo, desconsiderando as deformações térmicas e sem atuação de carregamento. A retração autógena tem tendência a ocorrer normalmente nas primeiras horas após a determinação do tempo zero, momento em que importantes reações de hidratação ainda estão ocorrendo e que a matriz cimentícia ainda não adquiriu resistência suficiente para se opor às deformações impostas.

2.3.2 Retração Autógena

A retração autógena ocorre devido à redução da água livre nos poros, a qual migra para participar das reações de hidratação, bem como para adsorver-se na superfície dos recém-formados géis de C-S-H. Assim, nos capilares parcialmente cheios de água, são formados meniscos para equilibrar a diferença de pressão entre a região ar-água, cuja tensão superficial induz a retração da pasta. Este fenômeno é conhecido como autodessecação (SILVA, 2007).

Na retração autógena, quanto menores os poros, maiores são as tensões na fase líquida do menisco capilar e, conseqüentemente, maior é a redução volumétrica. Assim, quanto mais refinada a microestrutura da pasta, maior é a retração autógena, a qual é desprezível para concretos de resistência normal, mas pode ser da mesma magnitude da retração por secagem em concretos de alta resistência. Como a retração autógena ocorre nas idades iniciais, quando a hidratação e a autodessecação ocorrem nas taxas mais altas, é de importância crucial acompanhar as deformações que começam já no início (WYRZYKOWSKI et al., 2017).

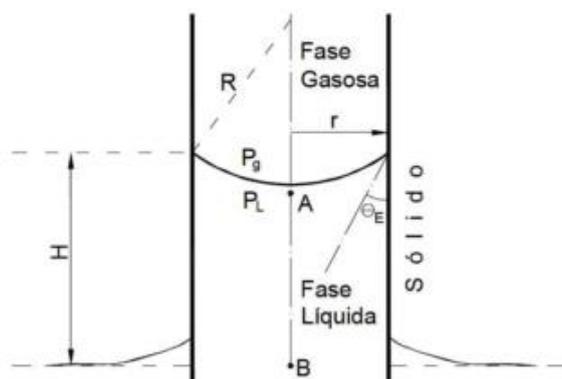
Sabe-se que existe uma forte relação entre a diminuição da umidade relativa no interior dos poros dos meios cimentícios e a retração autógena. No entanto, os mecanismos que conduzem à retração autógena ainda causam controvérsias entre os estudiosos do tema. Os mecanismos mais aceitos para explicar a retração autógena são:

variação da depressão capilar; variação de tensão superficial de partículas coloidais; e variação da pressão de disjunção (HUA et al., 1995).

A depressão capilar é vista como o fenômeno mais importante para explicar o mecanismo da autodessecação. Encontra-se, porém, abordagens diferentes ao analisar a variação da depressão capilar como um modelo de base para descrever a autodessecação (HUA et al., 1995; LURA et al. 2003).

De acordo com a lei de Kelvin e Young-Laplace, à medida que a autodessecação avança, os poros se esvaziam sucessivamente, dos de maior diâmetro para os de menor diâmetro. Num estado de equilíbrio, em uma dada umidade relativa, existe um raio de poro de dimensão r limite, que separa todos os poros em dois grupos, acima de r estão todos os poros vazios e abaixo de r estão todos os poros preenchidos com água, como ilustra a Figura 2.20.

Figura 2.20 - Ilustração da equação de Kelvin-Laplace para o caso de um menisco esférico dentro de um capilar cilíndrico, não saturado.



Fonte: (GENNES et al., 2002 adaptado por SILVA, 2007).

O consumo da água no interior dos poros da pasta de cimento pelas reações de hidratação, provoca uma diminuição do raio dos meniscos até a umidade de equilíbrio, ao mesmo tempo cresce a depressão capilar, que é então equilibrada por uma retração da pasta.

A tensão superficial segundo Lopes (2011), é um atributo dos líquidos gerado por forças de atração que as moléculas internas exercem junto às da superfície: aquelas situadas no interior são atraídas em todas as direções por suas vizinhas e, por isso, a resultante das forças atuantes em cada uma delas é quase nula; já as moléculas da superfície sofrem apenas atração lateral e inferior, e estabelece-se a tensão na superfície, que a faz contrair e comportar-se como uma película elástica. Em materiais cimentícios, onde os produtos de hidratação têm elevada área específica, são formados inúmeros

meniscos. Então, com a diminuição da umidade relativa há um aumento da tensão superficial na interface sólido-líquido no menisco e, conseqüentemente, há retração macroscópica do material.

Já a pressão de desligamento, último dos mecanismos mais aceitos para explicar a retração autógena, segundo Baroghel-Bouny (1994), na presença de duas superfícies hidrófilas de mesma natureza, como é o caso do C-S-H, separadas por uma fina camada de moléculas de água, atuam forças de Van der Waals (atrativas), forças eletrostáticas (repulsivas) e as interações estéricas (forças repulsivas). Bastos (2001) afirma que a resultante dessas forças é, geralmente, repulsiva e chama-se pressão de desligamento (BASTOS, 2001; MELO NETO, 2008) ou pressão de disjunção (SILVA, 2007; LOPES, 2011)

A pressão de desligamento está relacionada com a presença de água adsorvida entre duas superfícies sólidas extremamente próximas. A distância entre essas duas superfícies varia com a quantidade de moléculas de água entre elas, ou seja, para uma certa temperatura, a espessura da camada de água adsorvida depende da umidade relativa. Se a umidade relativa aumenta, o acréscimo de água adsorvida tende a separar as superfícies, provocando uma expansão da estrutura sólida. Quando o filme de água é extraído, a pressão de desligamento diminui, ocorrendo uma aproximação das superfícies sólidas e, por consequência, uma retração do material.

2.3.2.1 Determinação da Retração Autógena

Segundo Wyrzykowski et al. (2017), devido ao fato de que a deformação autógena precisar ser diferenciada da retração por secagem ou das deformações térmicas que podem ocorrer nas primeiras idades, em materiais à base de cimento, a escolha de uma técnica de medição apropriada é muito importante.

As metodologias de avaliação da variação autógena por meio de medidas de deformação linear são aplicáveis em pastas, argamassas e concretos. De uma maneira geral, consistem em moldar a amostra a ser ensaiada em um molde rígido, forrado com algum material para reduzir o atrito, acoplado a um sistema de medição da deformação linear.

A determinação unidirecional horizontal da retração autógena utilizada nesse trabalho baseia-se primeiramente na metodologia de Tazawa e Miyazawa (1999). Esses autores, juntamente com o JCI - Technical Committee on Autogenous Shrinkage of

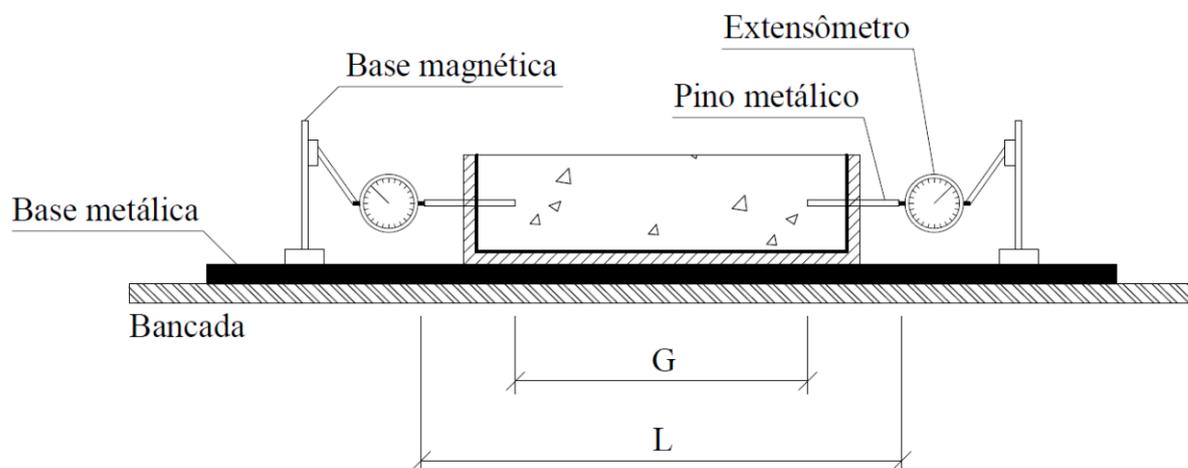
Concrete (1998), do Instituto Japonês do Concreto, propõem uma metodologia para determinação da retração autógena e da expansão autógena, em pasta de cimento, argamassa e concreto.

A metodologia estabelece uma amostragem de no mínimo de três corpos de prova, para cada ensaio, sendo estes 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.

Segundo Silva (2007), a fôrma deve ser de aço e rígida, com um orifício de 3 a 5 mm de diâmetro no centro das duas placas laterais, para encaixe dos 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 ou relógios comparadores, com precisão de 0,001 mm. Os corpos de prova são moldados em formas 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 zero.

A metodologia desenvolvida por Tazawa e Miyazawa (1999) e modificada por Silva (2007) foi muito utilizada pelos membros do grupo de pesquisa de técnicas mitigadoras de retração autógena, utilizando pinos embutidos nos corpos de prova com a utilização de relógio comparadores, 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 2.21.

Figura 2.21 - Esquema para determinação da retração autógena



Fonte: (adaptado de SILVA, 2007).

A deformação autógena pode ser determinada pela Equação 2.3:

$$\Delta L = \frac{(X_{ia} - X_{0a}) + (X_{ib} - X_{0b})}{G} \quad (2.3)$$

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.

Atualmente essa metodologia evoluiu para a utilização de extensômetros elétricos embutidos executado recentemente por Silva Jr, (2017) fundamentado nas prescrições da Instrução de Trabalho IT.MC 201 do laboratório de Furnas (FURNAS, 2015) e ilustrado na Figura 2.22.

Figura 2.22 – (a) Moldagem do corpo-de-prova com extensômetro embutido; (b) determinação da variação autógena com extensômetro embutido.



Fonte: (SILVA JR, 2017)

Neste trabalho, será utilizada a técnica da determinação da variação autógena por medidas de deformação linear desenvolvida por Jensen e Hansen (1995). Essa metodologia é a primeira normatizada e tem suas diretrizes de ensaio descritas na ASTM C1698-09 (2014). A utilização de uma metodologia normatizada auxilia a comparação de resultados de pesquisas de diversos autores.

A técnica consiste na utilização de um equipamento chamado dilatômetro, constituído de um molde corrugado de polietileno com uma relação comprimento/diâmetro de aproximadamente 300/30mm. Uma característica particular do dilatômetro é o encapsulamento da pasta de cimento em moldes corrugados. Isso restringe a perda de umidade e garante que a pasta de cimento endurecido sofra restrição insignificante. Além disso, o encapsulamento permite que as medições comecem logo após a moldagem (JENSEN; HANSEN, 1995).

Segundo a norma C1698-09 (ASTM, 2019), o molde preenchido com a amostra a ser ensaiada é fixado rigidamente a uma das extremidades do equipamento enquanto a outra é ligada a um relógio comparador. A rigidez do molde na direção radial em relação a direção longitudinal, permite transformar a deformação volumétrica em deformação linear antes do início de pega da amostra. Na Figura 2.23 é apresentado o dilatômetro com uma pasta em ensaio e o molde corrugado.

Figura 2.23 - Dilatômetro. Equipamento desenvolvido por Jensen e Hansen (1995)



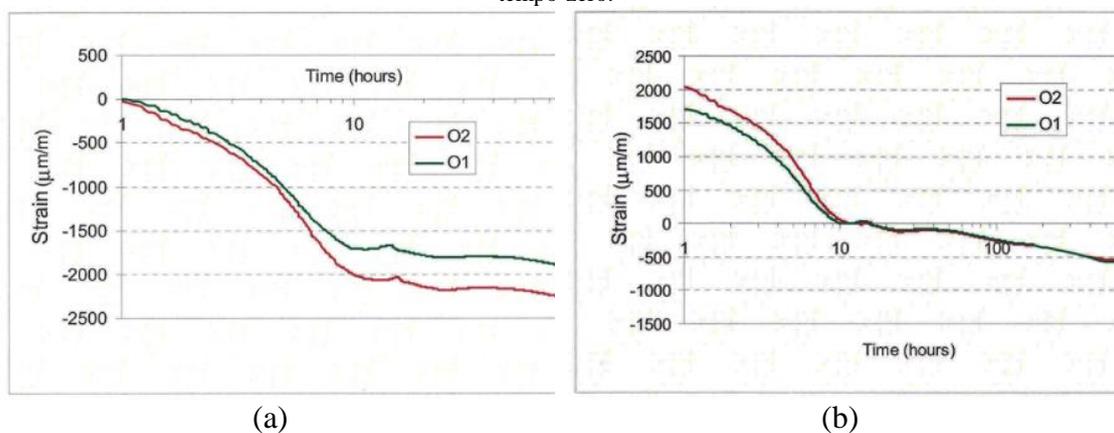
Fonte: (LURA et al., 2006)

Para Bettencourt (2010), o dilatômetro é capaz de detectar deformações cerca de 15 minutos após a mistura. Para determinar a retração autógena é importante a metodologia de determinação do tempo da transição suspensão sólido para correta comparação de valores de retração autógena. Na Figura 2.24 é mostrado um exemplo de medidas absolutas de retração (a), nas primeiras 100 horas, usando o dilatômetro. Nas primeiras 100 horas é possível ver o formato e inclinação da curva bem diferentes. Após o início da deformação, o aumento da deformação é similar nos dois tubos, mas a taxa de deformação começa e desacelerar primeiro no tubo O1, que indica um estágio mais avançado na estrutura da amostra. A desaceleração da curva do tubo O2 ocorre somente alguns minutos após o tubo O1, mas a diferença é significativa para distinguir valores absolutos.

A determinação do instante que representa a transição suspensão-sólido é difícil por ser um processo gradual, mesmo assim é necessária para correta comparação de diferentes resultados. No caso do uso do dilatômetro, a determinação desse tempo-zero permite reduzir essa diferença significativa nas medições absolutas nas primeiras horas. Levando em consideração as limitações do método proposto, após algumas tentativas, Bettencourt (2010), o tempo-zero foi determinado pelo início do platô na curva de deformação associada à redução da taxa de deformação e, além disso, ao instante a partir do qual as

menores diferenças entre os resultados de retração dos dois corpos de prova são obtidas. Na Figura 2.24 (b) é possível observar as curvas após a determinação do tempo-zero onde a deformação foi zerada decorridas 11,9 horas.

Figura 2.24 - Deformações das pastas O1 e O2: (a) deformação absoluta; (b) deformação após determinação do tempo-zero.



Fonte: (BETTENCOURT 2010)

Os resultados obtidos por Bettencourt (2010) em diferentes argamassas sugerem que os critérios utilizados para definir o tempo zero permitem a obtenção de deformações muito semelhantes nos dois corpos de prova. Isso indica que os possíveis problemas do método durante a fase líquida não são transferidos para as análises do comportamento como um sólido, se as deformações antes do tempo zero são desprezadas (zerando as deformações). Além disso, à medida que as diferenças entre os dois corpos de prova são reduzidas, tipicamente com uma variação inferior a 10 $\mu\text{m/m}$ após o tempo zero, o método foi considerado adequado para os fins do estudo.

Para Wyrzykowski et al. (2017), é preciso tomar alguns cuidados na execução do ensaio com o dilatômetro. A principal fonte de dispersão nas determinações foi devido às imprecisões nas medições iniciais de comprimento. O componente aleatório do erro deveu-se principalmente ao comprimento inicial da amostra afetado no manuseio das amostras no estado fresco e à alta dispersão da deformação no estágio plástico. Esse componente aleatório do erro pode ser reduzido ao nível obtido em aquisições de dados automáticas (onde as amostras não são tocadas e permanecem intactas durante a medição). Outra fonte de atenção na execução do ensaio é manter as amostras em temperatura constante. Mesmo assim, o uso do dilatômetro se consolida como uma metodologia eficiente para determinação do tempo-zero e da retração autógena em pastas e argamassas.

2.4 POLÍMERO SUPERABSORVENTE (SAP)

O polímero superabsorvente é um dos materiais mais fascinantes na tecnologia dos polímeros modernos, sendo um material sintético que têm a capacidade de absorver uma grande quantidade de líquido do ambiente e de retê-lo dentro da sua estrutura, sem dissolução (RILEM, 2012). Esses polímeros quando em contato com a água podem apresentar uma absorção de até 5000 vezes o seu próprio peso, porém em soluções iônicas, a capacidade de absorção diminui variando entre 50 a 100 gramas de solução para cada grama de polímero (JENSEN e HANSEN, 2001; ASSMANN, 2013). A Figura 2.25 ilustra a capacidade de absorção de um polímero superabsorvente em meio aquoso.

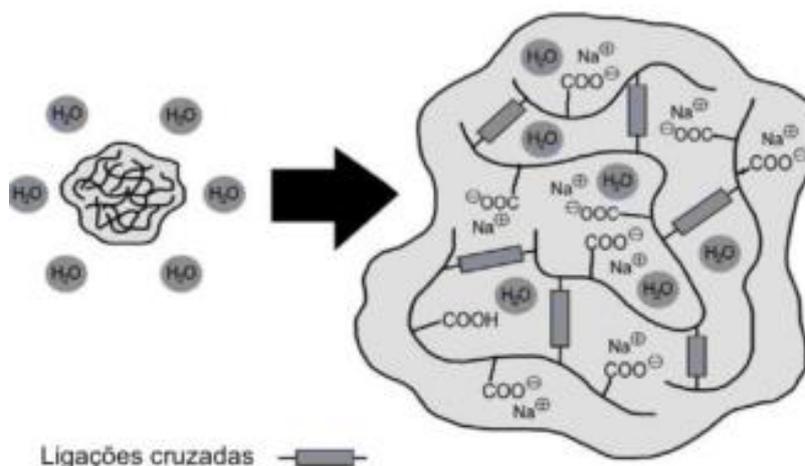
Figura 2.25 - O béquer à esquerda mostra um polímero seco e o béquer à direita mostra a mesma quantidade de polímero seco após a absorção de água



Fonte: (MONNING, 2009)

Os SAPs 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 SAPs são, na sua maioria, poliacrilatos interligados por ligações covalentes cruzadas (Figura 2.26) ou poliacrilatos- poliacrilamidas copolimerizados.

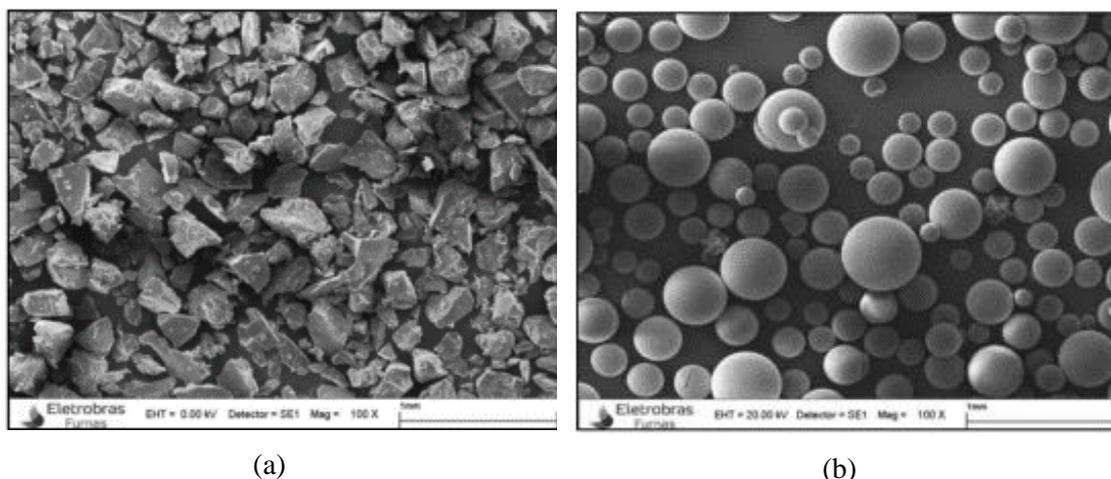
Figura 2.26 - Representação de uma partícula de SAP, a base de ácido poliacrilato, seca e inchada, após absorção de água.



Fonte: (FRIEDRICH, 2012).

A apresentação de SAP mais comumente disponível é seca, em pó granular e duro, com uma variedade de tamanho de partícula de aproximadamente 100 a 1000 μm (ASSMANN, 2013). Os SAPs podem ser produzidos por dois processos: polimerização por solução (também chamado de polimerização em gel), que normalmente fornecem partículas em forma irregular semelhantes a um vidro quebrado ou polimerização por suspensão inversa, que fornecem partículas esféricas (ou em forma de framboesa) como é mostrado a Figura 2.27.

Figura 2.27 - Aspecto dos polímeros com amplitude de 100x: a) polimerização por solução ou polimerização em gel, b) polimerização por suspensão inversa.



Fonte: (MANZANO, 2016)

2.4.1 Mecanismo de atuação

Quando um SAP 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. A capacidade de absorção de um SAP, em termos gerais, depende principalmente: a) das propriedades do polímero como: o tipo de SAP, a densidade dos grupos aniônicos, a estrutura reticulada do SAP e o tamanho das partículas; e b) do ambiente de exposição como: concentração iônica do líquido e a temperatura do sistema (RILEM, 2012).

A matriz macromolecular de um polímero superabsorvente é um polieletrólito, ou seja, um polímero com grupos ionizáveis, que em solução, tem capacidade de se dissociar, deixando íons de um sinal ligados à cadeia e íons com sinal contrário na solução. Assim, uma alta concentração de íons que se encontra dentro do polímero conduz um fluxo de água para seu interior devido a osmose. Outro fator que contribui para aumentar o inchaço

do gel do polímero é a solvatação de grupos hidrófilos presente ao longo da cadeia polimérica (JENSEN e HANSEN, 2001).

Além da estrutura molecular do polímero, a salinidade da solução aquosa é muito importante em seu inchamento. A concentração de íons em solução muda as interações inter e intramolecular dos polieletrólitos devido à proteção das cargas da cadeia polimérica. Ademais, se a concentração de íons fora do polímero cresce, a pressão osmótica no interior do gel diminui e, conseqüentemente, conduz a uma redução do inchamento do polímero (JENSEN e HANSEN, 2001; LURA et al., 2012).

Conforme a água é removida entre as partículas de cimento, um aumento da pressão capilar reduz a migração de água dentro da rede capilar em direção à área de absorção do SAP. Além disso, como os grãos de cimento têm áreas superficiais altas, há um volume limitado de água que pode superar o efeito da tensão superficial dos grãos de cimento, as forças capilares do líquido poroso e a influência dos íons presentes na pasta de cimento. A influência de todas essas variáveis combinadas resulta em uma diminuição da capacidade de absorção de água do SAP em função da relação água/cimento (WOYCIECHOWSKI; KALINOWSKI, 2018).

Outro fator que interfere na capacidade de absorção do SAP é o tamanho de sua partícula. Segundo Jensen e Hansen (2002) existe uma dimensão ótima do tamanho da partícula do polímero que é de cerca de 100 μ m. Segundo esses autores, polímeros com dimensões muito maiores ou menores que esse tamanho ótimo, podem não ser tão efetivos quanto à mitigação da retração autógena. Se as partículas são muito grandes elas podem não absorver toda a água prevista, pelo pouco tempo disponível para absorção durante a mistura. Poucas partículas de polímero de tamanho maior podem também não ser capazes de abastecer toda a matriz cimentícia com a água de cura interna.

De acordo com Friedrich (2012), existe uma propriedade dos SAPs muito finos (tamanho de partículas inferior a 100 μ m) chamada bloqueio de gel (*gel blocking*). Se os SAPs são colocados em contato com água, em estado puro, ocorre pouca absorção na superfície e as partículas levemente inchadas se aglomeram e não desagregam mais. Se a intenção é que os SAPs finos inchem como partículas individuais, é muito mais efetivo distribuí-los antes do inchamento, por exemplo, pré-misturando os com o cimento. É possível se obter uma dispersão eficiente do polímero, evitando o bloqueio de gel, misturando-o por 30 segundos com o cimento, antes da adição de água (ASSMANN, 2013).

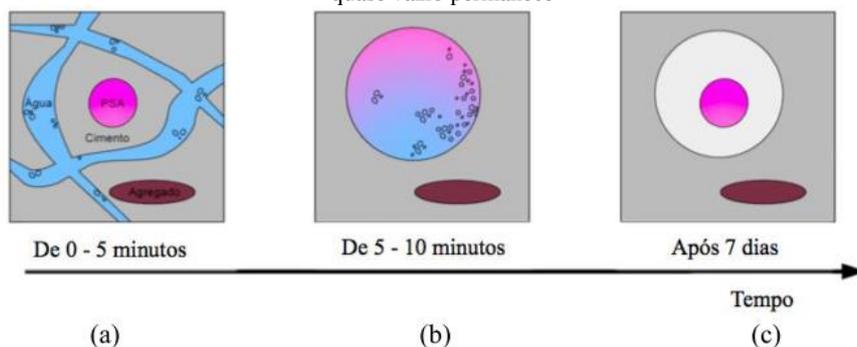
Com o processo de hidratação do cimento e diminuição da umidade relativa do meio cimentício, há um aumento da concentração de íons na solução, passando então a pressão osmótica ser maior no meio externo do que no interno, levando à dessorção, ou passagem da água pela membrana do SAP de dentro para fora. O processo de dessorção do polímero pode ser descrito como uma competição pela água entre o SAP e a pasta de cimento (MONNIG, 2009). Em resumo, quando a umidade relativa (UR) do SAP é maior do que a UR da pasta, a água migra do SAP para o material cimentício.

Jensen e Hansen (2002) apresentaram uma isoterma de dessorção do polímero superabsorvente. Para um absorção do SAP de 37 g/g em solução sintética dos poros da pasta, com uma queda de apenas 2% da umidade relativa, ou seja, em umidade relativa de 98% o polímero reteve, aproximadamente, apenas 3g/g de solução dos poros e em umidade relativa de 86% menos do que 1g/g. Esse resultado pode indicar que, em concretos de alta resistência cuja relação água/cimento é baixa e onde a autodessecação surge rapidamente, praticamente toda a solução de poros absorvida pelo SAP, tende a ser liberada nos primeiros dias de hidratação (LURA, JENSEN, IGARASHI, 2007).

A cinética de dessorção do polímero superabsorvente numa pasta de cimento depende de alguns fatores como: as propriedades do polímero, a cinética das reações de hidratação, a microestrutura da pasta e a interface entre a pasta de cimento e o polímero, através da qual o transporte de água ocorre (LURA; JENSEN, 2007). Segundo Woyciechowski e Kalinowski (2018), o curso da dessorção de água do SAP depende não apenas das propriedades químicas do SAP ou do ambiente de dessorção, mas também das propriedades físicas do ambiente de dessorção pois, a migração de água nas pastas de cimento não ocorre em todo o volume do ambiente de dessorção, sendo limitada à migração através da rede capilar/porosa.

Na Figura 2.28, é mostrada a representação esquemática da capacidade de absorção e dessorção do SAP em meio cimentício. Nota-se que, no período de 5 a 10 minutos (Figura 2.28b), o polímero encontra-se completamente inchado e nesse período é importante o estudo do efeito do SAP nas propriedades reológicas do concreto, dado que o polímero se comporta como um agregado miúdo na mistura (MÖNNIG, 2009). É importante entender a cinética de absorção e dessorção do SAP em meio cimentício ao longo do tempo, assunto que ainda não foi completamente entendido.

Figura 2.28 - Representação esquemática da evolução do SAP em função do tempo em um material cimentício: (a) primeiros 5 minutos - dispersão homogênea de partículas de cimento, água, SAP e agregado; (b) de 5 a 10 minutos - o SAP alcançou a absorção final; (c) após 7 dias - a água foi transportada para dentro da matriz cimentícia e um poro quase vazio permanece

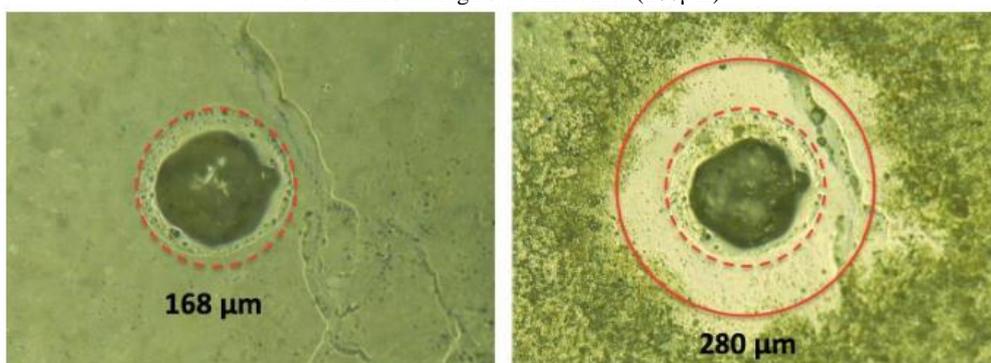


Fonte: (MONNIG, 2009).

O fato do SAP se comportar como um agregado miúdo como afirma Monnig (2009) em meios cimentícios no estado fresco é importante para determinar a quantidade de líquido absorvida até o equilíbrio, visando fornecer a essas misturas, a quantidade exata de água de cura interna (a/c_i), para não ocorrer a retirada de água de mistura para o inchamento do polímero (o que prejudicaria a trabalhabilidade), ou deixar mais água livre na mistura que o previsto (o que aumentaria a relação a/c).

Monning (2009) também estudou o transporte de água de um polímero numa pasta com relação água/cimento igual a 0,50 para tentar elucidar o processo de dessorção do polímero determinando a distância que a água liberada pelo polímero alcança na pasta de cimento endurecida. O pesquisador observou a formação de uma coroa brilhante na vizinhança do polímero, o que indica um aumento localizado da relação água/cimento nessa região e possivelmente maior grau de hidratação. Enquanto que a seção transversal do polímero era de $168\mu\text{m}$, a zona de influência apresenta um diâmetro de $280\mu\text{m}$. Isto indica que a água foi transportada a uma distância do polímero de aproximadamente $56\mu\text{m}$ cerca de 30% do seu diâmetro, como pode ser observado na Figura 2.29.

Figura 2.29 - Partícula de polímero superabsorvente, ampliada 130 vezes, numa pasta de cimento no estado fresco (à esquerda) e a mesma partícula após 24 horas (à direita). Os círculos indicam o diâmetro original da partícula ($168\mu\text{m}$) e o diâmetro da região de influência ($280\mu\text{m}$).



Fonte: (MONNIG, 2009 adaptado por MANZANO, 2016).

Andrade Neto (2014), Couto (2016) e Manzano (2016) fizeram a caracterização do SAP utilizado nessa pesquisa, determinando sua capacidade de absorção em meio cimentício, pelo método de espalhamento de argamassa (slump flow), regido pela norma DIN 18555-2 (1982) e obtiveram o teor de absorção de 15g de água por grama de polímero seco.

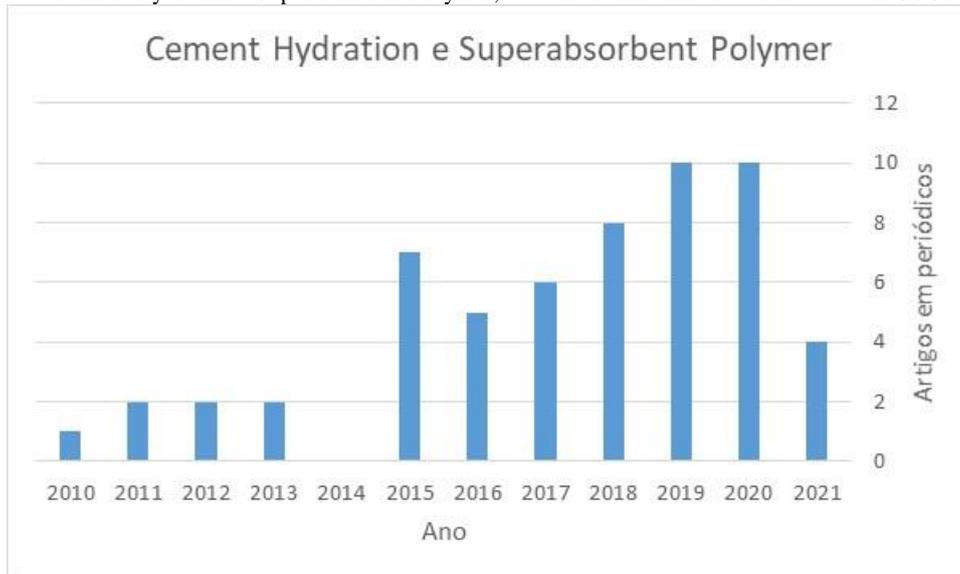
O conceito desse método é comparar o espalhamento de uma argamassa, contendo uma quantidade determinada de SAP com o espalhamento de argamassas sem SAP e diferentes relações a/c. Assumindo que a água absorvida pelo SAP não contribui para o espalhamento e então, fazendo com que o SAP funcione como agregado miúdo nas misturas, determina-se sua capacidade de absorção. Para isso, considera-se que a quantidade de água não absorvida pelo SAP é igual à quantidade de água adicionada a argamassa sem SAP que apresenta a curva de espalhamento similar à do traço com SAP.

Segundo Zhao, Jensen e Hasholt (2020), os métodos propostos atualmente, como o *tea bag* e método de filtragem (SNOECK et al. 2018), não preveem adequadamente o teor de absorção do SAP aplicados em concretos e, portanto, não devem ser recomendadas para tal fim. O mesmo autor recomenda o uso de técnicas de imagem (MEV ou microscópio ótico) onde a medição dos poros deixados pelo SAP na matriz já enrijecida, mostra-se aparentemente, uma alternativa confiável para a determinação do teor de absorção do SAP para uso em concreto.

2.4.2 Efeitos do SAP na hidratação de compostos cimentícios

Fazendo mais uma busca na base de dados Scopus nos últimos 10 anos, pelas palavras chave *Cement Hydration* e *Superabsorbent Polymer*, utilizando como filtro a sub-área de engenharias e buscando artigos somente na língua inglesa, a pesquisa retornou 57 resultados que estão distribuídos cronologicamente segundo mostrado na Figura 2.30.

Figura 2.30 - Evolução da quantidade de artigos publicados em periódicos internacionais envolvendo as palavras-chave Cement Hydration e Superabsorbent Polymer, de acordo com consulta à base de dados SCOPUS



Dentre os autores que mais publicaram sobre o assunto estão Lura, P. com seis artigos, De Belie, e Wyrzykowski, M. com seis artigos cada, Klemm A., Snoeck D. e Mechtcherine, V. com três artigos cada, todos esses membros do comitê TC 260 RSC, demonstrando o eficiente trabalho do comitê na busca de entender os mecanismos de atuação do SAP na hidratação de compostos cimentícios.

Segundo Kang, Hong e Moon (2018), o uso da água de cura interna, a partir do SAP pode aumentar o grau de hidratação dos compostos cimentícios. Segundo esses autores, a água de cura interna é liberada para o meio cimentício durante o período de aceleração, sendo consumida durante o período de desaceleração.

Ma et al (2017) concluíram que a comparação sobre a eficácia do SAP deve basear-se na mesma relação a/c total. Seus resultados mostraram, que para uma mesma relação a/c total, o SAP reduziu a perda de massa de secagem e, melhorou a estrutura dos poros da superfície e a impermeabilidade. Ao mesmo tempo, a formação da camada de difusão de hidratação refina o vazio causado pelo SAP reduzindo o efeito negativo do SAP na resistência e na permeabilidade.

Hasholt e Jensen (2015) embora estivessem estudando transporte de cloretos em concretos com adição de SAP, também não utilizaram água extra de cura interna para as misturas com SAP. Eles concluíram que quando adicionada água de cura interna, ocorre um aumento nas reações de hidratação, porém, as reações de hidratação são controladas pela relação a/c total e não pela relação a/c básica inicial da pasta de cimento.

Farzarian et al. (2015) estudaram a influência da adição do SAP nas propriedades mecânicas, grau de hidratação e resistividade elétrica de pasta de cimento e mais uma vez para uma comparação consistente entre as misturas, não foi adicionada água extra de cura interna. Seus resultados mostraram que a adição do SAP diminui os valores de resistência à compressão, devido a criação de macro poros e que o grau de hidratação foi ligeiramente menor das pastas contendo SAP quando comparadas às pastas de referência.

Sikora e Klemm (2014) também não adicionaram água de cura interna para as misturas contendo SAP, mantendo assim para todas as misturas a/c total iguais. Sua pesquisa confirmou que a adição de SAP influencia nas propriedades reológicas, na retração autógena e no desenvolvimento da microestrutura, porém depende do seu tipo e da capacidade de absorção e dessorção. As autoras também concluíram que a utilização de materiais pozolânicos em conjunto com o SAP altera significativamente o processo de desenvolvimento da microestrutura.

A diversidade nos tipos de cimentos comercialmente disponíveis leva a diferenças na cinética do processo de hidratação e, portanto, às diferentes necessidades hídricas. Como a capacidade de absorção de água e as taxas de captação e liberação de água dependem do tipo de SAP, o ajuste a certos cimentos e adições pode ser muito complexo (SIKORA e KLEMM 2014).

2.4.3 Cura Interna

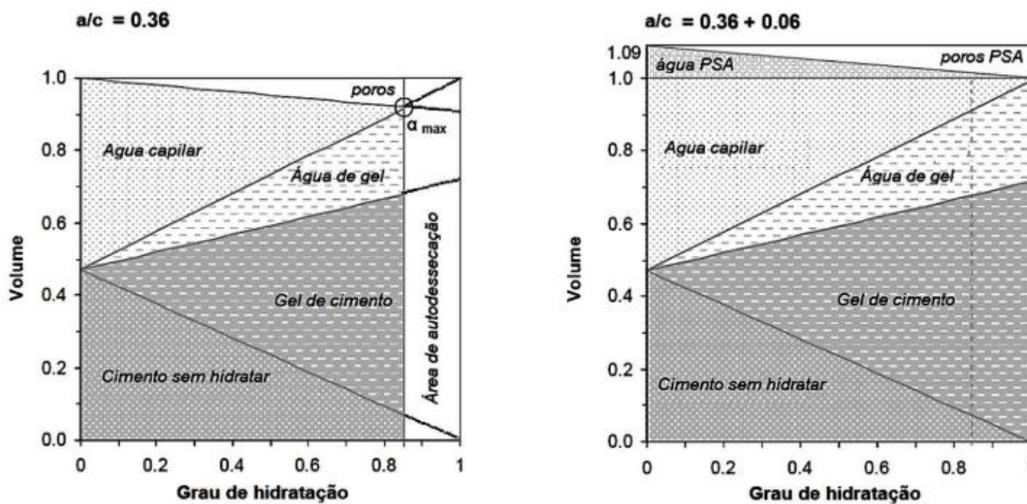
Segundo a American Concrete Institute (ACI), água de cura interna (a/c_i) é um suprimento de água usando reservatórios, por meio de agregados leves pré-saturado, que liberam água prontamente para a hidratação ou para substituir a umidade perdida por evaporação ou auto-dessecação (ACI, 2010). Baseado nesse conceito, o SAP exerce a função do agregado leve pré-saturado agindo como reservatório de água interna. Já em 2013, a ACI definiu cura interna como o processo em que a hidratação do cimento continua devido a existência de água interna que não faz parte da água de mistura (ACI, 2013).

Para concretos de alta resistência, os métodos tradicionais de cura (aspersão de água na superfície ou selagem da superfície para manutenção da umidade) tem forte tendência a se tornarem ineficazes, uma vez que o ingresso de água externa é dificultado pela densa matriz cimentícia proveniente de uma baixa relação a/c. Com isso a presença de um agente de cura interna que, com o avanço das reações de hidratação, liberem essa água

para manter os capilares saturados, podem prevenir a autodessecação (ESTEVES, 2009; ASSMANN, 2013)

Assmann (2013), apresenta na Figura 2.31 a distribuição da fase volumétrica em função do grau de hidratação no estado isolado de uma pasta de cimento simples com relação a/c de 0,36 em comparação com uma pasta de cimento com relação a/c de 0,36 adicionando 0,06 de água de cura interna (a/c_i). A relação a/c, ao negligenciar a água armazenada no SAP, é denominada relação a/c básica (a/c_b). Enquanto a hidratação de um sistema de pasta simples cuja relação a/c é baixa se interrompe quando toda a água capilar é consumida, a hidratação do sistema de pasta com água de cura interna prossegue à medida que a água dentro do SAP é considerada “no topo”. No caso de a/c = 0.36 + 0.06 a hidratação até $\alpha_{max} = 1$ é possível.

Figura 2.31 - Distribuição da fase volumétrica em função do grau de hidratação: pasta de cimento simples na c / c de 0,36 (esquerda) e pasta de cimento arrastada com água na c / c de 0,36 + 0,06 (direita)



Fonte: (ASSMANN, 2013)

A Figura 2.31, foi elaborada a partir das equações propostas por Powers e Brownlyard (1948), que são apresentadas a seguir:

$$\text{Volume de sólidos de gel:} \quad V_{sg} = 1,52 (1 - p)\alpha \quad (2.4)$$

$$\text{Volume de água de gel:} \quad V_{ag} = 1,60 (1 - p)\alpha \quad (2.5)$$

$$\text{Volume de cimento anidro:} \quad V_{ca} = (1 - p)(1 - \alpha) \quad (2.6)$$

$$\text{Volume de retração química:} \quad V_{rq} = 0,2(1 - p)\alpha \quad (2.7)$$

$$\text{Volume de água capilar:} \quad V_{ac} = p - 1,32(1 - p)\alpha \quad (2.8)$$

$$\text{Porosidade inicial:} \quad p = \frac{a/c}{(a/c + \rho_a/\rho_c)} \quad (2.9)$$

Onde,

a/c = relação água/cimento.

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

ρ_c = 3150 kg/m³ (massa específica do cimento)

ρ_a = 1000 kg/m³ (massa específica da água)

Vários efeitos positivos da água de cura interna presente no SAP são esperados ou até mesmo demonstrados até o momento (como na Figura 2.31):

- O grau de hidratação é aumentado em comparação com a pasta de cimento simples com o mesmo a/c_b .
- Nenhum microporo preenchido com ar ocorre quando o espaço é ocupado por outros produtos de hidratação; macroporos pré-projetados e cheios de ar permanecem semelhantes.
- A autodessecação, retração autógena e, conseqüentemente, a fissuração devido à retração autógena são minimizados e podem até ser evitados.

Quando as deformações autógenas ocorrem em idade precoce, onde as deformações térmicas se sobrepõem, neste estágio de hidratação, mesmo pequenas tensões atuando no sistema levam a grandes deformações, já que a resistividade da pasta é bastante baixa (ASSMANN, 2013).

De acordo com Powers e Brownyard (1948) a quantidade de água que deve ser incorporada à mistura para evitar a autodessecação de uma pasta de cimento pura, pode ser teoricamente calculada aplicando as equações (2.4) a (2.9). Para isso assume-se que a hidratação cessa, em pastas com baixa relação a/c , quando toda a água capilar é consumida e o espaço é ocupado pelos volumes de sólidos de gel (V_{sg}), de água de gel (V_{ag}) e de cimento anidro (V_{ca}):

$$V_{sg} + V_{ag} + V_{ca} = 1 \text{ para } \alpha = \alpha_{max} \quad (2.10)$$

$$1,52 (1 - p) \alpha_{max} + 0,60 (1 - p) \alpha_{max} + (1 - p) (1 - \alpha_{max}) = 1 \quad (2.11)$$

Portanto, para se obter grau máximo de hidratação o cálculo da quantidade de água de cura interna a ser adicionada segue as equações a seguir:

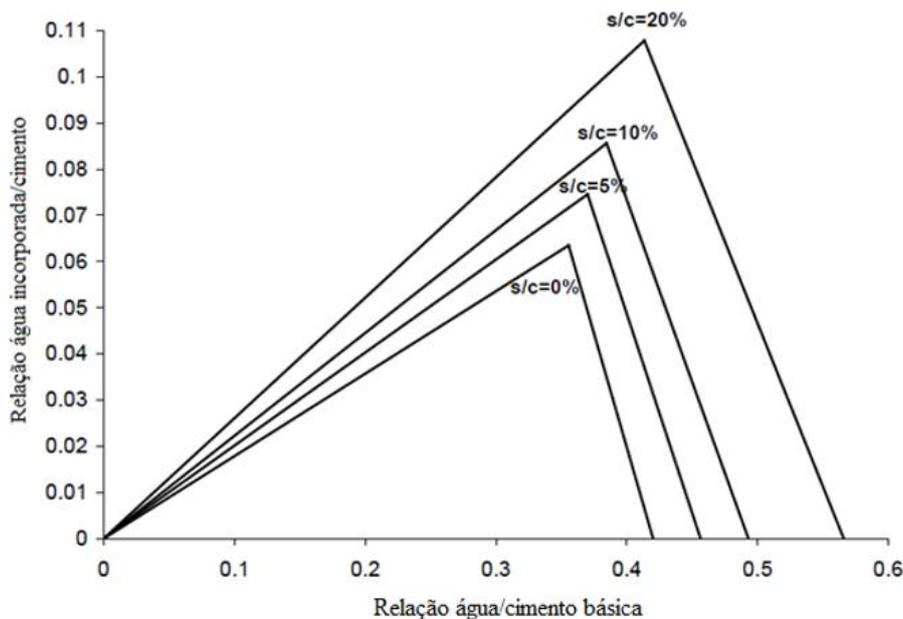
$$a/c_i = 0,18 (a/c) \quad \text{para } (a/c) < 0,36 \quad (2.12)$$

$$a/c_i = 0,42 - (a/c) \quad \text{para } 0,36 \leq (a/c) \leq 0,42 \quad (2.13)$$

Lura (2003) aprimorou esse raciocínio anterior, estendendo as considerações para pastas com adição de sílica ativa, material que causa uma maior retração química devido

à sua elevada área superficial (cerca de 22ml para cada 100g de sílica ativa reagida). A Figura 2.32 apresenta a quantidade teoricamente necessária de água de cura interna, em função da relação a/c, para pastas de cimento com diferentes teores de sílica ativa (LURA, 2003).

Figura 2.32 - Relação a/c_i necessária para evitar a retração autógena em função da relação a/c, para pastas de cimento com diferentes teores de sílica ativa



Fonte: (LURA, 2003)

Para cálculo da quantidade de água de cura interna a ser adicionada nas pastas contendo sílica ativa para mitigar a retração autógena utiliza-se as seguintes equações:

$$a/c_i = a/c \frac{(0,2 + 0,69 s/c)}{(1,12 + 0,88 s/c)} \quad \text{se } (a/c) \leq (0,36 + 0,28 s/c) \quad (2.14)$$

$$a/c_i = (0,42 + 0,73 s/c) - a/c \quad \text{se } (0,36 + 0,28 s/c) \leq a/c \leq (0,42 + 0,73 s/c) \quad (2.15)$$

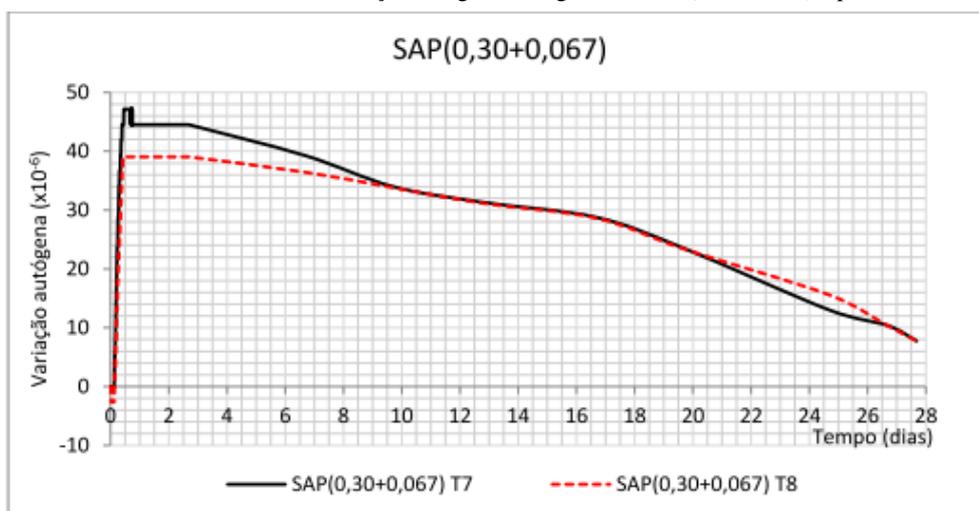
Onde, s/c é a relação sílica ativa / cimento.

Esse ábaco da Figura 2.32 e as equações (2.14) e (2.15) foram utilizados nessa pesquisa para determinação do teor máximo de SAP a ser adicionado nas misturas previstas no programa experimental. A partir das quantidades de sílica ativa nas misturas e relação a/c total, calculou-se a relação a/c_i para mitigar a retração autógena.

Pesquisa recente realizada por Silva Jr (2017) comprovou que é possível calcular o teor de SAP capaz de mitigar a retração autógena, considerando sua capacidade de absorção como mostra a Figura 2.33, onde a deformação a partir do tempo-zero não

ultrapassou o eixo X, ou seja, não foi registrada nessa amostra a ocorrência de retração autógena.

Figura 2.33 - Resultados individuais da variação autógena da argamassa SAP(0,30+0,067) a partir de T0 até 28 dias



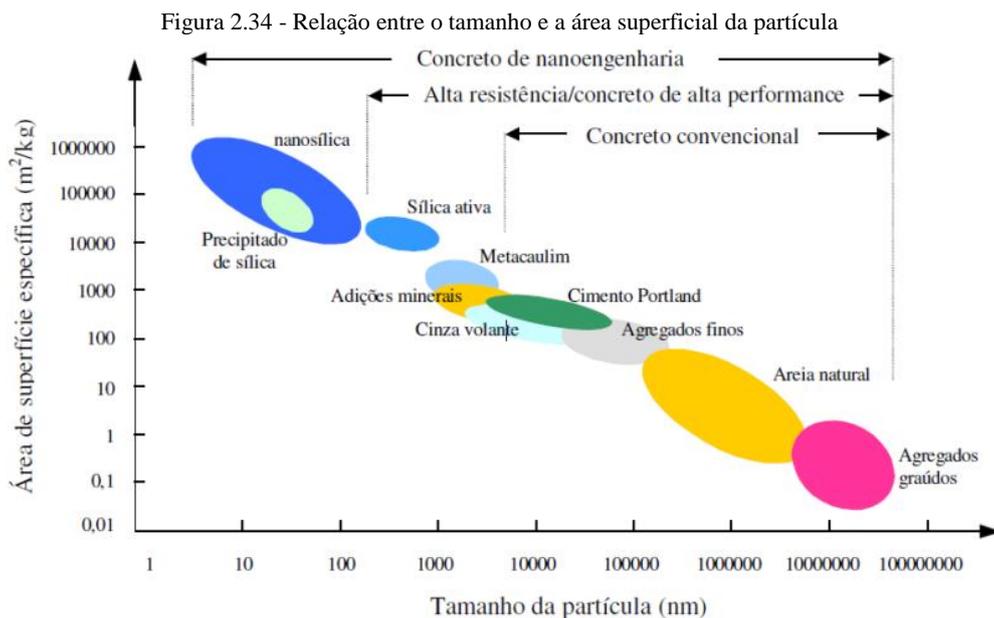
Fonte: (SILVA JR, 2017)

2.5 NANOSÍLICA

Nas últimas décadas, nota-se um interesse cada vez maior na utilização de adições minerais junto ao material cimentício, buscando economizar energia e preservar recursos naturais, além de proporcionar vantagens técnicas ao produto final.

Quando se fala em escala nano, o nome vem da unidade nanômetro (nm), medida que corresponde à bilionésima parte do metro (10^{-9} m). Com isso as nanopartículas apresentam uma elevada área superficial e, conseqüentemente, uma alta reatividade. Essa característica em materiais que serão utilizados em meio cimentício, podem representar uma alteração tanto nas propriedades no estado fresco como endurecido.

A Figura 2.34 mostra um diagrama com a relação entre o tamanho e a área superficial de partículas de materiais utilizados em concretos e argamassas. Quanto menor o tamanho da partícula, maior a área superficial do material.



Fonte: (SANCHEZ; SOBOLEV, 2010)

Algumas adições minerais passaram a ser utilizadas com o objetivo de se obter concretos de alta resistência. Esta aplicação, além do bom resultado relacionado à durabilidade, também proporcionou às estruturas de concreto um melhor desempenho. O excelente resultado na atividade pozolânica de alguns desses materiais fez com que fossem denominadas adições minerais altamente reativas. Atualmente, como principais pozolanas altamente reativas têm-se a sílica ativa, o metacaulim e a cinza da casca de arroz com queima controlada (ANDRADE, 2017).

Nanosílica são partículas amorfas de dióxido de silício (SiO_2), em escala nanométrica, não porosas que possuem reatividade superior quando comparadas às partículas de tamanho maior. Grãos em escala nanométrica participam de forma mais efetiva das reações pozolânicas, resultando em materiais com desempenho superior àqueles sem a utilização de nanopartículas. Entretanto, fenômenos da hidratação do cimento Portland interagindo com a nanosílica são muito complexos e ainda não completamente compreendidos (ANDRADE, 2017).

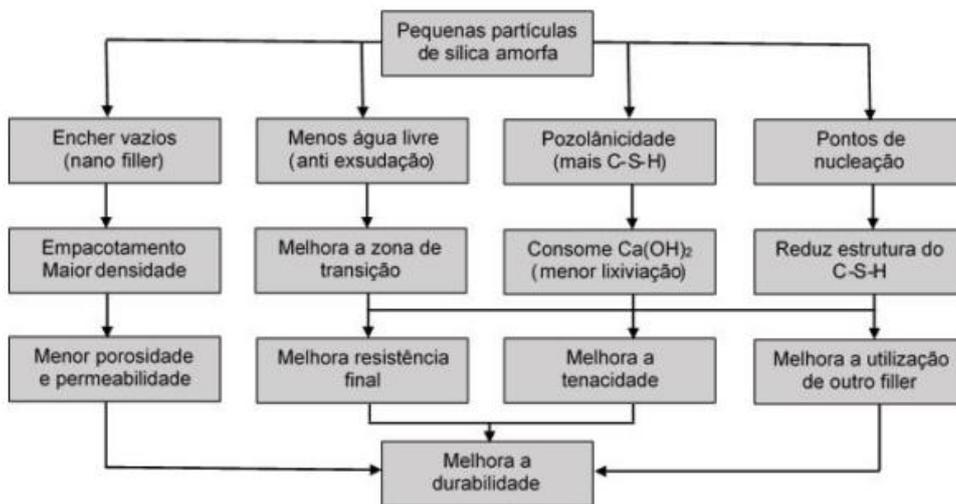
Segundo Dantas (2013), quando se alteram as dimensões de um material de micro para nano, ocorrem mudanças significativas em sua condutividade elétrica, absorção ótica, reatividade química e propriedades mecânicas. Com a redução no tamanho, mais átomos localizam-se na superfície das partículas, alterando consideravelmente a energia de superfície e sua morfologia.

2.5.1 Adição de Nanosílica em compostos cimentícios

Quando se adiciona partículas de micro ou nanosílica aos materiais cimentícios, em adição ou substituição parcial do cimento, ocorre uma alteração das propriedades físicas e químicas do material, devido à sua participação no processo de hidratação (SENFF, 2009). Fisicamente ele atua como fíler, situando-se nos espaços entre os grãos maiores, melhorando a distribuição dos produtos de hidratação e com isso, criando uma estrutura mais densa, mais impermeável e resistente. Quimicamente tem ação pozolânica, reagindo com Ca(OH)_2 , resultando em mais C-S-H preenchendo os vazios capilares e melhorando a zona de transição (SANCHEZ; SOBOLEV, 2010).

Um dos avanços proporcionados pelo estudo do concreto em nano escala é que o empacotamento das partículas pode ser melhorado com o uso de nanopartículas de sílica, levando a uma maior compactação da sua estrutura, pois podem agir como pontos de nucleação para a precipitação dos produtos de hidratação. Assim, resultam em melhores propriedades mecânicas e, com o refinamento da microestrutura, melhora também a durabilidade das estruturas ao ataque de agentes agressivos. A Figura 2.35 mostra uma representação esquemática dos efeitos da adição de nanosílica em concretos e argamassas.

Figura 2.35 - Representação esquemática dos efeitos da adição de nanosílica em concretos e argamassas.



Fonte: (BIANCHI, 2014)

Mesmo a nanosílica sendo reportada como um material que potencialmente aumenta a densidade, resistência e microestrutura de materiais cimentícios, resultados contraditórios são encontrados na literatura. Segundo Sonebi et al. (2015) essas contradições ocorrem devido a dois fatores: uso de nanosílicas de diferentes tipos

(tamanho de partícula, área superficial e/ou diferença na produção) e a dificuldade de dispersão da nanosílica em meio cimentício.

Mesmo que as partículas de NS sejam estáveis e bem dispersas em sua forma original (em pó, estabilizada ou coloidal), uma vez que entram em contato com a solução de poros de um material à base de cimento, elas tendem a se agregar como resultado da presença de íons como Ca^{2+} , Na^+ e K^+ liberados na solução de poros pelo cimento em contato com a água. A alta concentração desses íons na fase líquida comprime a dupla camada ao redor das partículas de NS, e a adsorção de íons Ca^{2+} na superfície das partículas NS causa uma redução na sua carga eletrostática negativa. Além disso, estes íons têm um efeito de ponte, aglomerando unidades de sílica de acordo com o padrão $(\text{SiO}^-)-(\text{Ca}^{2+})-(\text{SiO}^-)$ (MADANI; BAGHERI; PARHIZKAR, 2012). Todos esses mecanismos tendem a desestabilizar a distribuição das partículas de NS no líquido e impedir sua dispersão homogênea (SONEBI, 2015).

De acordo com Lavergne et al. (2019), para determinar a fração ideal de nanosílica a ser adicionada a um composto cimentício deve-se levar em consideração a sua área superficial. Em sua pesquisa por exemplo, buscando maximizar os resultados de resistência à compressão, para uma pasta com relação a/c de 0,23, a fração ideal de uma nanosílica com área superficial de $200\text{m}^2/\text{g}$ é de cerca de 3%, já para a nanosílica com área superficial de $380\text{m}^2/\text{g}$ esse teor cai para cerca 1,5% devido a problemas com a dispersão.

Alguns pesquisadores também atribuem as melhorias das propriedades (resistência e durabilidade) dos concretos e argamassas contendo nanosílica ao efeito da aceleração da hidratação da pasta de cimento (SOBOLEV et al., 2006; SENFF et al., 2009). A nanosílica além de se comportar como agente de melhoria da microestrutura, atua como um ativador para acelerar as reações pozolânicas do compósito (SCRIVENER e KIRKPATRICK, 2008). O efeito da aceleração das reações de hidratação está relacionado com a elevada área superficial das partículas de nanosílica que funcionam como pontos de nucleação para a precipitação do C-S-H. Em função da área de superfície muito grande, a nanosílica reage muito rapidamente com o hidróxido de cálcio, para formar silicato de cálcio hidratado adicional

De acordo com Bjornstrom et al. (2004), ainda não foi determinado se a aceleração da hidratação do cimento na presença de nanosílica é devido à sua reatividade química (atividade pozolânica) ou a sua considerável área superficial, ou ambos. Santos (2016)

confirmou que a nanosílica acelera as reações de hidratação ao observar que traços de micro-concretos com 1 e 2% de nanosílica apresentaram uma redução no tempo zero (transição suspensão-sólido) de 45%, nos dois teores adicionados, em comparação ao traço de referência.

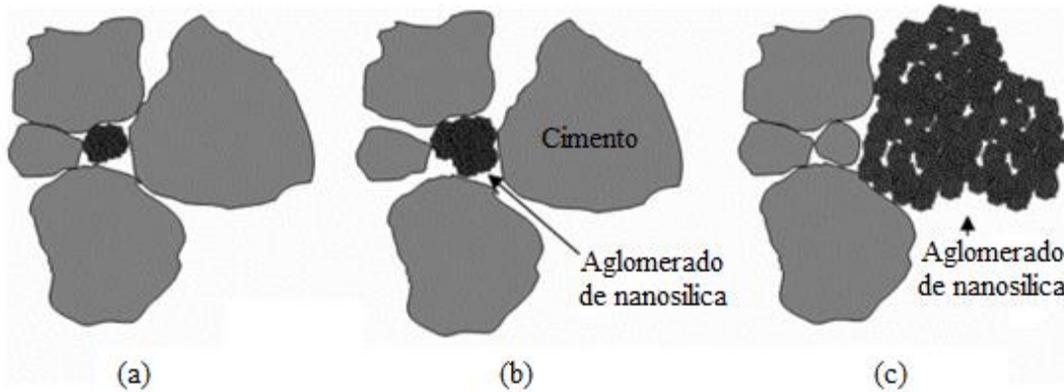
Andrade (2017) analisou a microestrutura de pastas de cimento Portland contendo nanosílica coloidal a adições minerais altamente reativas. Em seu trabalho conclui-se que as misturas com nanosílica e / ou adições minerais altamente reativas mostram uma tendência de aumento de C-S-H total, bem como o aumento de C-S-H secundário e diminuição de C-S-H primário, sendo este efeito mais pronunciado também nas misturas ternárias além de causar a aceleração da cinética das reações de hidratação nas primeiras horas.

Segundo Sanchez e Sobolev (2010), a nanosílica, quando bem dispersa, aumenta a viscosidade das misturas cimentícias, contribuindo para a suspensão dos grãos de cimento e dos agregados, a qual é benéfica no combate à segregação.

Para Sonebi et al. (2015), a reologia de pastas e argamassas de cimento com NS apresenta uma questão importante a ser estudada: a introdução da NS afeta potencialmente a compatibilidade entre o cimento e superplastificantes ou qualquer outra adição química ou adições minerais. Nesses sistemas, o aumento do conteúdo de NS resulta em valores significativamente mais altos de tensão de escoamento, e o uso de superplastificantes em doses maiores que o ponto de saturação, tem sido relatado como uma maneira conveniente de obter melhor desempenho no estado fresco (ZAPATA et al., 2013).

Teoricamente, a adição de nanosílica ajudaria a melhorar a fluidez da pasta se todos os aglomerados de nano-partículas puderem atuar como preenchedores (melhorar o empacotamento), para ocupar o espaço vazio entre as partículas de cimento e liberar um pouco de água livre no espaço que, originalmente, não contribui para a fluidez. A NS também pode afastar as partículas de cimento ao redor delas, causando um aumento do espaço vazio. Portanto, a influência da adição de nanosílica sobre o comportamento reológico da pasta depende principalmente do fato dos aglomerados de NS poderem atuar como preenchedores ou não, mesmo que esses aglomerados sejam menores que a partícula de cimento (KONG et al. 2013). Na Figura 2.36 são mostrados os diferentes efeitos dos aglomerados de nano-partículas de sílica em misturas cimentícias.

Figura 2.36 - Ilustração do efeito de enchimento dos aglomerados de nano-sílica: (a) Os aglomerados menores atuam como preenchedores para liberar alguma água livre no espaçamento para aumentar a fluidez da pasta. (b) Os aglomerados maiores não podem atuar como preenchedores, eles tendem a afastar as partículas ao redor deles, resultando em um aumento do espaço vazio. (c) Os aglomerados muito grande absorvem alguma água livre que originalmente contribui para a fluidez da pasta.



Fonte: (KONG et al. 2013)

Para Kong et al. (2013), a incorporação de NS levou a óbvios aumentos de viscosidade quando mais de 1,0% de NS foi adicionado na pasta. A razão pela qual as pastas com adição de mais de 1,0% de NS começaram a mostrar um comportamento de pseudoplasticidade, mesmo com baixas taxas de cisalhamento, foi devido a que o teor de água livre não era alto o suficiente para deflocular as partículas de NS na pasta.

Agostinho (2017) avaliou os efeitos da adição do polímero superabsorvente (0,15% e 0,30%) e da nanosílica (1% e 2%) sobre as propriedades reológicas de pastas cimento. Os resultados mostraram que a adição de polímero superabsorvente não altera a viscosidade da pasta de cimento, mas aumenta a tensão de escoamento, enquanto a adição de nanosílica eleva tanto a viscosidade como a tensão de escoamento das pastas. Também foi observado que a nanosílica exerce maior influência nas propriedades reológicas que o SAP. As pastas contendo 2% de nanosílica apresentaram valores muito maiores para viscosidade e, principalmente, para a tensão de escoamento, com valores até 20 vezes maior que da pasta de referência.

Vários autores já concluíram a melhora das propriedades mecânicas de concretos com adição de nanosílica, porém suas alterações nas propriedades no estado fresco foram pouco estudadas. Sabe-se que a nanosílica, pela sua elevada área superficial, demanda mais água adsorvida, podendo retirar água livre da mistura e com isso alterar suas propriedades reológicas. Poujavadi et al. (2012), Santos (2016) e Silva Jr (2017) combinaram nanopartículas de sílica e SAP, porém somente Poujavadi et al. (2012) avaliou as propriedades reológicas das misturas, porém com o uso de viscosímetro e não de um reômetro.

Estudos demonstram, que apesar da já comprovada eficácia da nanosílica em aumentar a resistência mecânica dos materiais cimentícios, não há ainda um consenso sobre o melhor percentual e em quais condições de mistura seria possível obter o melhor desempenho para materiais de base cimentícia (SENFF et al., 2009; SANCHEZ; SOBOLEV, 2010; KONG et al., 2013).

A ultrassonicação consiste na dispersão do material quando ele é colocado em uma solução e passa pelo processo de sonicação, onde ondas sonoras se propagam no meio líquido causando colisão entre partículas que conseqüentemente são desaglomeradas. De acordo com Zhang et al. (2016), quando se comparou o resultado de amostras contendo sílica ativa que passou pelo processo de ultrassonicação com o da amostra com mistura simples, observou-se a amostra ultrassonicada apresentou melhores resultados de resistência à compressão.

Segundo Sonebi et al. (2015), ainda não existe consenso sobre a dosagem ótima de nanosílica, porém vem se consolidando a regra geral de utilizar o teor máximo de 5%. O autor em sua pesquisa, concluiu que as argamassas que obtiveram melhores resultados de mini-slump e densidade foram aquelas com teor de 1,7% de NS.

Mechtcherine et al. (2015) fizeram misturas em que substituíram 10% de cimento em massa por micropartículas de sílica (não usou partículas na escala nano). Concluíram que houve um maior aumento da viscosidade com o tempo e que, quando a micro sílica é utilizada em quantidade moderada e bem dispersa, tem o “efeito rolamento” que diminui a fricção interna quando levada a altas taxas de cisalhamento, diminuindo a viscosidade e a tensão de escoamento.

Santos (2016) trabalhando com microconcretos com relação a/c de 0,3, fez um estudo da adição de SAP e NS para melhorar as propriedades dos concretos de alta resistência e concluiu que a utilização do teor de 2% de NS não é justificada quando em conjunto com o SAP, pois este não melhora expressivamente as propriedades mecânicas, além da melhoria promovida pelo teor de 1%.

Silva Jr. (2017) estudou a estabilidade dimensional de concretos de alta resistência com adição de polímero superabsorvente e nanopartículas de sílica e em seus estudos destacou que, apesar do uso combinado de polímero superabsorvente com a adição de nanopartículas de sílica, se mostrar promissor para o controle da retração autógena, em níveis aceitáveis, sem causar prejuízos para a resistência à compressão, os resultados

mostraram que a redução na resistência à compressão ao adicionar o polímero no concreto, foi muito pequena (7%) ao se comparar com a eficiência na mitigação da retração autógena (97%). Desse modo, acredita-se que se pode mitigar a retração autógena e produzir concretos de alta resistência somente adequando o teor de polímero superabsorvente, por meio de um estudo experimental de dosagem do concreto com adição de polímero superabsorvente, sem a presença de nanosílica, pelo menos nos teores testados (1% e 2%).

Dada essa conclusão do trabalho de Silva Jr. (2017) que o presente estudo busca uma melhor análise do desenvolvimento da microestrutura de misturas cimentícias contendo as adições de SAP e nanosílica, para tentar esclarecer se a adição de nanosílica pode ter comprovadamente efeito positivo nessas misturas, além da compensação da perda nas propriedades mecânicas.

2.6 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

O uso de planejamento experimental vem ganhando mais atenção e sendo aplicado nas mais diversas áreas científicas e industriais, face a redução de custos e trabalhos exploratórios. Em qualquer área de pesquisa, busca-se especificar quais variáveis são importantes em algum estudo (CALADO; MONTGOMERY, 2003). A estatística permite descrever e compreender relações entre variáveis de forma imediata, permite a tomada de decisões melhores e mais rápidas, além de facilitar essa tomada de decisão.

Análises de variância (ANOVA) são técnicas de estatísticas utilizadas para descobrir fatores que produzam mudanças sistemáticas em alguma variável de interesse (FONSECA, et al., 1995). O objetivo da análise de variância é avaliar se as diferenças observadas entre as médias das amostras são estatisticamente significantes. A variação de médias das amostras pode ser consequência da variação amostral ou de uma boa evidência da diferença entre as médias das populações (LAPONI, 2005).

A presença dos espúrios pode aumentar o desvio padrão, deslocar a média e conseqüentemente, gerar problemas de exatidão. O espúrio é um valor que não se enquadra na distribuição do restante dos dados, portanto deve ser analisado com cuidado antes de ser excluído. Para isso pode-se utilizar de testes de hipóteses para tratar os espúrios, como por exemplo o teste de Dixon, normatizado pela ASTM E178:2008.

O planejamento fatorial é bastante utilizado quando se tem duas ou mais variáveis independentes ou fatores, permitindo a combinação de cada variável em todos os níveis, obtendo-se assim uma variável sujeita a todas as combinações das demais.

A partir dos dados medidos, é possível modelar uma equação matemática, visando prever novos valores da variável de resposta em pontos diferentes daqueles usados nos experimentos, mas dentro da faixa experimental (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

A metodologia da superfície de resposta é uma coleção de técnicas estatísticas e matemáticas que permite selecionar a combinação de níveis ótimos na obtenção da melhor resposta para uma dada situação, melhorando e aperfeiçoando os processos ou produtos. Busca-se verificar a influência de 2 fatores simultaneamente na variável de resposta, uma vez que um fator pode interferir no efeito de outro. A superfície de resposta é a descrição gráfica do modelo matemático, o que simplifica a interpretação dos resultados (MONTGOMERY; RUNGER, 2003)

Nesta pesquisa tem-se 2 fatores que variam em 3 e 4 níveis cada: SAP variando de 0%, 0,15% e 0,30% e NS variando de 0%, 0,5%, 1% e 2%. Tem-se ainda uma outra variável que varia 5 níveis que é a idade (1, 3, 7 e 28 dias). A análise dessa combinação de fatores e níveis permite determinar a curvatura na função de resposta com o modelo de regressão genérico dado por:

$$\bar{x} = \mu + \alpha x + \beta y + \gamma z + \delta x^2 + \xi y^2 + \theta z^2 + \lambda xy + \zeta xz + \phi yz + \varepsilon \quad (2.16)$$

Onde:

\bar{x} = variável de resposta (variável a ser analisada)

μ = média geral

ε = erro aleatório

$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \xi, \theta, \lambda, \zeta, \phi$ = coeficientes de efeito das variáveis independentes (fatores)

x = variável independente: SAP = Teor de SAP (%) x 10.000;

y = variável independente: NS = Teor de NS (%) x 100;

z = variável independente: Tempo de leitura (em minutos).

Uma análise do coeficiente de determinação (R^2) é frequentemente usada para julgar a adequação de um modelo de regressão. Normalmente refere-se a R^2 como a quantidade de variabilidade nos dados explicada ou considerada pelo modelo de regressão (MONTGOMERY.; RUNGER, 2003).

O erro aleatório incorpora todas as fontes de variabilidade no experimento, incluindo medida, fatores incontroláveis, diferença entre unidades experimentais (material, equipamento, etc.) e ruído geral do processo (variabilidade ao longo do tempo,

efeitos do ambiente, etc.) (CALADO; MONTGOMERY, 2003). Dessa forma, são testados os efeitos dos fatores individualmente e da combinação entre eles, em relação ao erro aleatório do modelo analisado.

Com a análise de variância, também é possível realizar o agrupamento daqueles fatores que se comportam de forma semelhante, de modo a categorizar os efeitos que podem gerar comportamentos semelhantes ou distintos. Um desses métodos é o teste de comparações múltiplas de médias pelo método Duncan.

As análises estatísticas e determinações das equações de predição para a viscosidade e tensão de escoamento, foram feitas utilizando o programa computacional *Statistica 10*® da empresa *Statsoft*.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo está descrito o programa experimental, apresentando as variáveis dependentes e independentes, assim como os materiais utilizados e os métodos para realização dos ensaios propostos.

Os ensaios propostos no programa experimental foram realizados nos laboratórios de Furnas Centrais Elétricas S.A., localizada em Aparecida de Goiânia – GO, no laboratório do instituto de física da Universidade de São Paulo (USP – São Carlos), no laboratório da EMBRAPA em São Carlos e nos laboratórios da Universidade de Brasília (UnB).

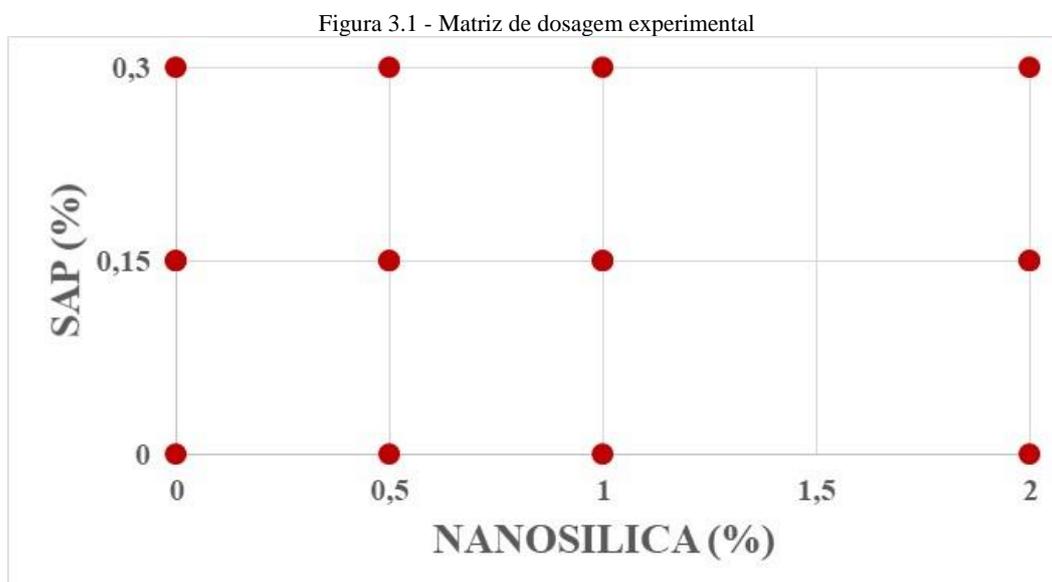
3.1 VARIÁVEIS DE ESTUDO

3.1.1 Variáveis Independentes

As variáveis independentes são aquelas que podem alterar as propriedades a serem estudadas. Nesse estudo tem-se 2 variáveis independentes que consistem em teores de adições de SAP e NS (percentuais em massa com relação à massa de cimento):

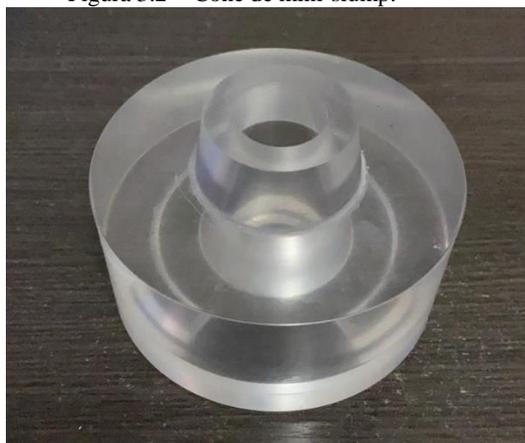
- Adição de SAP (0; 0,15% e 0,30%)
- Adição de NS (0; 0,5%, 1% e 2%)

Com a combinação dessas duas variáveis dependentes tem-se uma matriz 4x3, ou seja, 12 pastas a serem estudadas (Figura 3.1), uma boa distribuição para realização de análise estatística dos resultados.



Todas as pastas desse programa experimental têm a mesma relação a/c total, ou seja, não será adicionada a água de cura interna (extra) às misturas, pois considera-se que essa água também participa das reações de hidratação. Como o intuito desse trabalho é avaliar a formação da microestrutura, adotou-se como premissa de pesquisa o parâmetro de todas as pastas terem relação a/c total iguais, espalhamento fixo pelo uso do mini-slump (Figura 3.2) de $100\pm 10\text{mm}$, seguindo a metodologia de Kantro (1980) e teor de aditivo superplastificante variável, buscando analisar a influência das adições (SAP e NS).

Figura 3.2 - Cone de mini-slump.



Sabe-se que a determinação do teor de absorção do SAP em meio cimentício é de suma importância para a quantificação da água extra a ser adicionada na mistura (água de cura interna), prática muito adotada por diversos pesquisadores. Porém, quando se opta por não adicionar água extra, como no caso da presente pesquisa, ou seja, trabalhar com mesmo a/c total, não é necessária a determinação do teor de absorção do SAP excluindo, portanto, mais uma possível variável que possa afetar os resultados, visto que não existe método normatizado para determinação do teor de absorção do SAP em meio cimentício.

O teor de SAP foi determinado utilizando as equações (2.14) e (2.15) além do ábaco da Figura 2.32. Adotando o a/c_t de 0,35, sabe-se que a/c_t é igual a a/c_b mais a/c_i e adotando o teor de sílica ativa de 6% na equação (2.14) tem-se um teor de a/c_i igual a 0,060. Como o SAP utilizado nessa pesquisa tem como teor de absorção em meio cimentício de 15g/g (ver item 0), calculou-se então o teor de SAP necessário para eliminar a retração autógena que foi de 0,4%.

Foi realizado um estudo piloto apresentado no Apêndice A utilizando-se pastas com 0,2% e 0,4% de SAP e os teores de 1% e 2% de NS. O teor de aditivo superplastificante foi fixado em 3,0% para todas as pastas estudadas, teor determinando a partir da obtenção

do espalhamento de 100 ± 10 mm da pasta com maiores teores de adições (0,4% de SAP e 2% de NS) mantendo o espalhamento livre para as demais pastas. Nesse estudo foram realizados ensaios de retração autógena das pastas de referência e da pasta contendo 0,4% de SAP, pelo método dos tubos corrugados e ensaios de calorimetria por condução isotérmica das nove pastas propostas. Observou-se que as misturas contendo 0,4% de SAP apresentaram apenas deformação de expansão, confirmando a teoria proposta por Lura (2003). Entretanto, essa dosagem de SAP foi considerada excessiva, pois Manzano (2016), Santos (2015) e Silva Jr. (2017) utilizaram 0,3% de SAP e a retração foi completamente eliminada. É importante considerar ainda que, a norma brasileira ABNT NBR 6118 (2014) permite certo nível de fissuração em função do ambiente de exposição. Optou-se por seguir a pesquisa usando-se o teor máximo de SAP igual a 0,3% que foi o adotado pelo grupo de pesquisa da UnB em trabalhos anteriores (MANZANO, 2015, SANTOS, 2015, SILVA JR, 2017). Para completar a matriz experimental adotou-se o valor intermediário de 0,15% de SAP.

Ainda no estudo piloto, com os resultados dos ensaios de calorimetria por condução isotérmica, foi possível observar que, ou a adição de NS estava acelerando as reações de hidratação, ou o teor de superplastificante fixo para todas as misturas estaria sendo utilizado em excesso para as pastas com menores teores de adições (SAP e NS). Sabe-se que do ponto de vista tecnológico, o teor de aditivo superplastificante é ajustado para cada dosagem, e com isso, optou-se por fixar o espalhamento de 100 ± 10 mm utilizando o mini-slump e variar o teor de aditivo superplastificante, buscando entender se as diferenças nos tempos das reações de hidratação ocorriam realmente pelas adições ou pelo teor de aditivo.

O teor de NS foi definido a partir dos resultados em pesquisas de Silva Jr. (2017), Agostinho (2017) e Santos (2015), que analisaram a influência da NS e do SAP nas propriedades reológicas e mecânicas de micro-concretos. Para dar continuidade aos estudos, seguiu-se com os mesmos percentuais utilizados. Sabe-se que na literatura técnica, como mostrado no capítulo 2.5.1, existem estudos com teores mais elevados, porém, com a dificuldade de dispersão da NS, e baseado nos resultados de Sonebi (2015) que encontrou um teor ótimo de NS de cerca de 1,7%, manteve-se o maior teor estudado nessa pesquisa de 2%.

Na Tabela 3.1 é mostrada a nomenclatura adotada para cada pasta estudada e os percentuais em massa de cada componente da mistura em relação à massa de cimento.

Tabela 3.1 - Matriz de dosagem experimental

Traço	Relação a/c _t	Teor de SAP (%)	Teor de NS (%)	Relação a/c _b	Teor de SP (%)	Sílica Ativa (%)
REF	0,35	0	0	0,35	1,2	6%
SAP15	0,35	0,15	0	0,325	1,4	6%
SAP30	0,35	0,30	0	0,30	1,6	6%
NS05	0,35	0	0,5	0,35	1,7	6%
NS05SAP15	0,35	0,15	0,5	0,325	1,8	6%
NS05SAP30	0,35	0,30	0,5	0,30	2,2	6%
NS1	0,35	0	1	0,35	2,0	6%
NS1SAP15	0,35	0,15	1	0,325	2,3	6%
NS1SAP30	0,35	0,30	1	0,30	2,6	6%
NS2	0,35	0	2	0,35	2,8	6%
NS2SAP15	0,35	0,15	2	0,325	3,2	6%
NS2SAP30	0,35	0,30	2	0,30	3,7	6%

3.1.2 Variáveis de Resposta ou Dependentes

As variáveis de resposta (ou dependentes) são aquelas que podem ser quantificadas ou qualificadas experimentalmente e são influenciadas pelas variáveis independentes. Elas são determinadas de maneira experimental, em três grupos neste trabalho: estado fresco, estado endurecido e microestrutura.

No estado fresco será determinado o tempo zero pelo método do dilatômetro. Já no estado endurecido serão realizados ensaios os seguintes ensaios:

- Determinação da variação autógena em pastas utilizando o método do dilatômetro (ASTM 1698-09)
- Resistência à compressão (ABNT NBR 5739/2007);
- Módulo de elasticidade (ABNT NBR 8522/2008);

Para avaliação da microestrutura das pastas de cimento serão realizados os seguintes ensaios:

- Calorimetria por condução isotérmica
- Análise térmica (TG/DTA)
- Ressonância magnética nuclear no estado sólido ²⁹Si (RMN-MAS ²⁹Si)
- Ressonância magnética nuclear de baixo campo ¹H (RMN)
- Porosimetria por intrusão de mercúrio
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

3.1.3 Matriz experimental

Na Tabela 3.2 está apresentada a proposta de ensaios experimentais a serem realizados em cada pasta, mostrando a combinação de variáveis independentes e dependentes em uma matriz experimental. Vale lembrar, que todas as pastas têm relação a/c total iguais, portanto não será adicionada água de cura interna (extra) nas misturas que contém SAP.

Tabela 3.2 - Matriz experimental do estudo Variáveis

Traço	Variáveis Independentes		Variáveis de Resposta										
	Teor SAP(%)	Teor NS (%)	Estado Fresco	Estado Endurecido			Microestrutura						
			Tempo zero (dilatômetro)	Varição autógena (dilatômetro)	Compressão	Módulo	Calorimetria	TG/DTG	RMN-MAS ²⁹ Si	RMN ¹ H	PIM	MEV	
REF	0	0	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
SAP15	0,15	0	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X
SAP30	0,30	0	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
NS05	0	0,5	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X
NS05SAP15	0,15	0,5	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X
NS05SAP30	0,30	0,5	X	X	X	X	X	X	X	X		X	
NS1	0	1	X	X	X	X	X	X	X	X		X	
NS1SAP15	0,15	1	X	X	X	X	X	X	X	X		X	
NS1SAP30	0,30	1	X	X	X	X	X	X	X	X		X	
NS2	0	2	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X
NS2SAP15	0,15	2	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
NS2SAP30	0,30	2	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X

3.2 MATERIAIS

Os materiais constituintes foram escolhidos pela disponibilidade na região, exceto o SAP que não é comercializado no Brasil e pensando na utilização de adições minerais (sílica ativa e NS) que visam o aumento de propriedades tecnológicas. Os materiais foram obtidos por doações e utilizados na forma como fornecidos pelos fabricantes, sem beneficiamento.

3.2.1 Cimento

O cimento utilizado na presente pesquisa foi o Cimento Portland de Alta Resistência Inicial CPV-ARI, por uma recomendação do comitê da RILEM, (TC 225 SAP) para o uso do cimento CEM I, que equivale ao CP I S brasileiro. Optou-se pela utilização do CPV-ARI pela quantidade de clínquer presente nesse cimento que mais se aproxima das características do CEM I. Outro motivo para a escolha do uso do CPV-ARI é o fato de ser o cimento comercial mais utilizado para a dosagem de concretos de alta resistência no Brasil. As caracterizações químicas e físicas foram feitas no laboratório de Furnas Centrais Elétricas e estão apresentadas nas Tabela 3.3 e Tabela 3.4.

Tabela 3.3 - Caracterização química do cimento CPV ARI

Componentes Químicos		Resultado CP V ARI	Exigência segundo NBR 5733	Referência Normativa
Perda ao fogo (%)		4,79	≤ 4,5	NBR NM 18/2012
Resíduo insolúvel (%)		3,20	≤ 3,5	NBR NM 15/2012
Trióxido de enxofre (SO ₃) (%)		2,92	**	NBR NM 16/2012
Sulfato de cálcio (CaSO ₄) (%)		4,96	n.e.	
Óxido de magnésio (MgO) (%)		2,75	≤ 6,5	NBR NM 11-2/2012
Dióxido de silício (SiO ₂) (%)		19,42	n.e.	
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃) (%)		2,98	n.e.	
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃) (%)		4,56	n.e.	
Óxido de cálcio (CaO) (%)		58,26	n.e.	
Óxido de cálcio livre (CaO) (%)		2,43	≤ 3,0	NBR NM 13/2012
Álcalis totais (%)	Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,27	n.e.	NBR NM 17/2012
	Óxido de potássio (K ₂ O)	1,24	n.e.	
	Equivalente alcalino em (Na ₂ O)	1,09	n.e.	
Álcalis solúveis em água (%)	Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,19	n.e.	
	Óxido de potássio (K ₂ O)	0,84	n.e.	
	Equivalente alcalino em (Na ₂ O)	0,74	n.e.	
** Quando C ₃ A do clínquer < 8% - limite < 3,0				
** Quando C ₃ A do clínquer > 8% - limite < 4,5				
n.e – não especificado				

Tabela 3.4 - Caracterização física e mecânica do Cimento CPV ARI

Propriedade	Resultado CPV ARI	Exigências segundo NBR 5733	Referência Normativa	
Massa específica (g/cm ³)	3,07	-	NBR NM 23:2001	
Área específica - Blaine (cm ² /g)	4.970	≥ 3000	NBR 16372/2015	
Tempo de início de pega (h:mm)	2:35	≥ 1:00	NBR NM 65/2003	
Tempo de fim de pega (h:mm)	3:20	≤ 10:00		
Água de consistência – Pasta (%)	32,8	n.e.	NBR NM 43/2003	
Expansão em Autoclave (%)	2,25	n.e.	ASTM C 151	
Resistência à compressão (MPa)	1 dias	25,6	≥ 14,0	NBR 7215/1996
	3 dias	28,7	≥ 24,0	
	7 dias	47,6	≥ 34,0	
n.e – não especificado				

As caracterizações químicas e físicas apresentaram valores dentro dos limites previstos pelas normas específicas de cada ensaio. Os teores de óxido de cálcio livre 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).

3.2.2 Sílica Ativa (SA)

A sílica ativa utilizada é um resíduo da fabricação de silício-metálico, comercialmente disponível em pó, do tipo não densificada. Os ensaios de caracterização físico, químico e mecânicos foram feitas no laboratório de Furnas Centrais Elétricas e estão apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Caracterização química da Sílica Ativa

Componentes Químicos	Resultado Sílica Ativa	Exigência segundo NBR 12653/12	Referência Normativa	
Massa específica (g/cm ³)	2,21	n.e.	NBR NM 23/2001	
Perda ao fogo (%)	2,60	≤ 10,0	NBR NM 15/2012	
Óxido de magnésio (MgO) (%)	0,00	n.e.	NBR 13956-2/2012	
Dióxido de silício (SiO ₂) (%)	95,71	n.e.		
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃) (%)	0,17	n.e.		
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃) (%)	0,28	n.e.		
Óxido de cálcio (CaO) (%)	0,21	n.e.		
Álcalis totais (%)	Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,00	n.e.	NBR NM 17/2004
	Óxido de potássio (K ₂ O)	0,85	n.e.	
	Equivalente alcalino em (Na ₂ O)	0,56	n.e..	
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	96,16	> 70		
n.e – não especificado				

3.2.3 Aditivo Superplastificante (SP)

Nessa pesquisa foi utilizado o aditivo químico do tipo redutor de água de grande eficiência (superplastificante de 3ª geração) a base de policarboxilato, fornecido pela empresa BASF. As características físico-químicas do aditivo fornecidas pelo fabricante estão contidas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Caracterização físico-químicas do aditivo superplastificante fornecidos pelo fabricante

Característica	Aditivo empregado na produção das pastas
Base química	Éterpolicarboxilato
Função principal	Superplastificante
Aspecto	Líquido viscoso
Cor	Branco turvo
Viscosidade	< 150 cps
Massa específica (g/cm ³)	1,067 – 1,107
pH	6,0 ± 1,0
Teor de cloretos (%)	Isento

3.2.4 Polímero Superabsorvente (SAP)

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado um SAP, 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, 2001). O SAP foi desenvolvido para uso especial em ambiente alcalino elevado, tais como a suspensão cimentícia.

O SAP a ser utilizado nessa pesquisa teve sua caracterização realizada por Andrade Neto (2014) e Manzano (2016) e teve absorção determinada pelo método de espalhamento de argamassa de 15g/g, ou seja, cada grama de polímero seco absorve 15 gramas de água em meio cimentício. O resultado da capacidade de absorção do SAP é fundamental para a determinação da água de cura interna a ser adicionada na mistura. Nessa pesquisa esse resultado é apenas para caracterização, pois não será adicionado água extra nas misturas, como já mencionado. Na Tabela 3.7 é apresentado um resumo das características do polímero superabsorvente utilizado nesta pesquisa.

Tabela 3.7 - Características do Polímero Superabsorvente (MANZANO, 2016)

Composição química	C, O, Na, S
Forma das partículas	Esférica
Processo de produção	Suspensão inversa
Massa específica (g/cm ³)	1,456
Diâmetro seco (µm)	66,3
Diâmetro inchado (µm)	189,6
Absorção em meio aquoso (g/g)	95,8
Absorção em meio cimentício (g/g)	15,0

3.2.5 Nanosílica (NS)

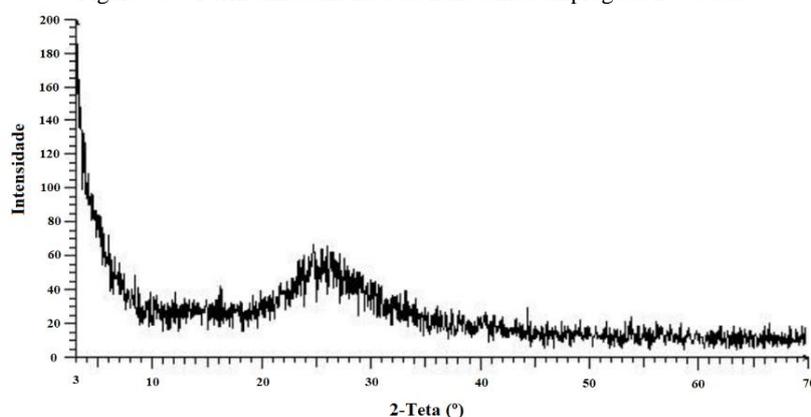
A nanosílica utilizada na pesquisa trata-se de uma solução aquosa de sílica coloidal com teor de sólidos de 30%, fornecida por doação da empresa AKZONOBEL. Foi escolhida devido às suas características físicas e químicas, considerando a existência prévia de fornecedor no Brasil e ter sido utilizada com bons resultados anteriormente no PECC por Santos (2016), Agostinho (2017), Andrade (2017) e Silva Jr (2017). As características físico-químicas fornecidas pelo fabricante da nanosílica estão apresentadas na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Características da nanosílica utilizada nesse trabalho de acordo com o fabricante

Natureza química	Sílica amorfa
Apresentação – estado físico	Solução aquosa coloidal – líquido
Cor – odor	Claro (ligeiramente turvo) – odor suave
Teor de sílica (%)	30
Tamanho aproximado das partículas	~ 5nm
Área superficial	300 m ² /g
pH	10,5 (9 – 11)
Viscosidade (MPa·s)	< 50
Densidade (g/cm ³)	1,2
Teor NaO ₂ (%)	0,55

Silva Jr.(2017) realizou a difração de raios-x da nanosílica, que confirmou o amorfismo do material como é mostrado na Figura 3.3.

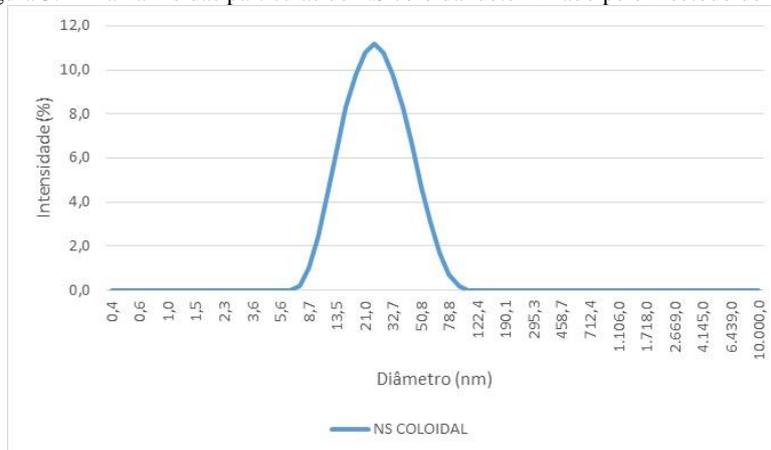
Figura 3.3 - Perfil difratométrico da nanossílica empregada no estudo



Fonte: (SILVA JR, 2017).

Fraga (2019) realizou o ensaio de espalhamento dinâmico de luz (DLS) na NS coloidal e determinou seu diâmetro médio de partículas (22,75 nm) e a massa específica de $1,20 \text{ g/cm}^3$. O resultado está apresentado na Figura 3.4.

Figura 3.4 - Tamanho das partículas de NS coloidal determinado pelo método de DLS.



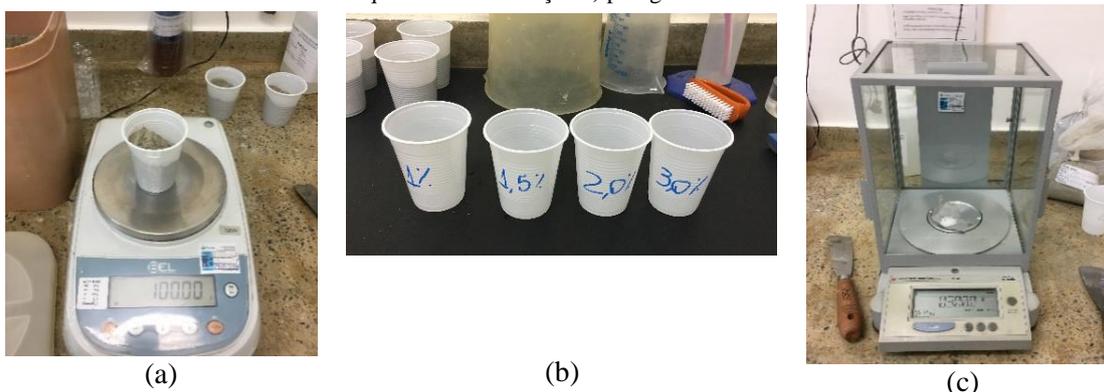
Fonte: (FRAGA, 2019).

3.3 MÉTODOS

3.3.1 Mistura das pastas para análises microestruturais

A preparação das amostras para os ensaios consistiu na pesagem dos materiais em balança de precisão, com duas casas decimais, onde são pesados separadamente o cimento, a sílica ativa e os líquidos. O SAP é pesado usando balança com precisão de quatro casas decimais, como mostra a Figura 3.5 (a), (b), e (c) respectivamente.

Figura 3.5 - Processo de pesagem dos materiais: a) pesagem do cimento e sílica ativa b) pesagem dos elementos líquidos e identificação c) pesagem do SAP



Após a pesagem dos materiais, o SAP foi misturado ao cimento e à sílica ativa manualmente com o auxílio de uma espátula para evitar o aparecimento do efeito *gel blocking*, (como mencionado no subitem 2.4.1). Em seguida, os materiais secos foram transferidos dos copos para um béquer para posterior adição dos líquidos, já pré-

misturados (água, aditivo superplastificante e nanosílica coloidal) durante 3 minutos no misturador com velocidade máxima, para uma melhor dispersão da nanosílica e ativação do aditivo superplastificante. Não foi feito nenhum processo de ultrasonicação da NS coloidal.

Em seguida à adição dos líquidos aos elementos secos, foi feita a mistura mecânica utilizando um misturador modelo IKA RW 20 digital Figura 3.6, submetidos a uma velocidade de rotação em torno de 2500 RPM, durante 2 minutos, seguido de parada de 1 minuto para raspagem das paredes do béquer e posterior mistura por mais 5 minutos totalizando 10 minutos de tempo de mistura. A sequência do procedimento de mistura está esquematizada na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 - Sequência do procedimento de mistura das pastas

Procedimento	Tempo	Tipo de mistura /Velocidade
Mistura materiais líquidos (água, NS e SP)	3 min	Mecânico – 2500 rpm
Mistura líquidos e materiais secos	2 min	Mecânico – 2500 rpm
Raspagem paredes béquer	1 min	Manual
Mistura final	5 min	Mecânico – 2500 rpm

Figura 3.6 – Misturador mecânico modelo IKA RW 20 digital



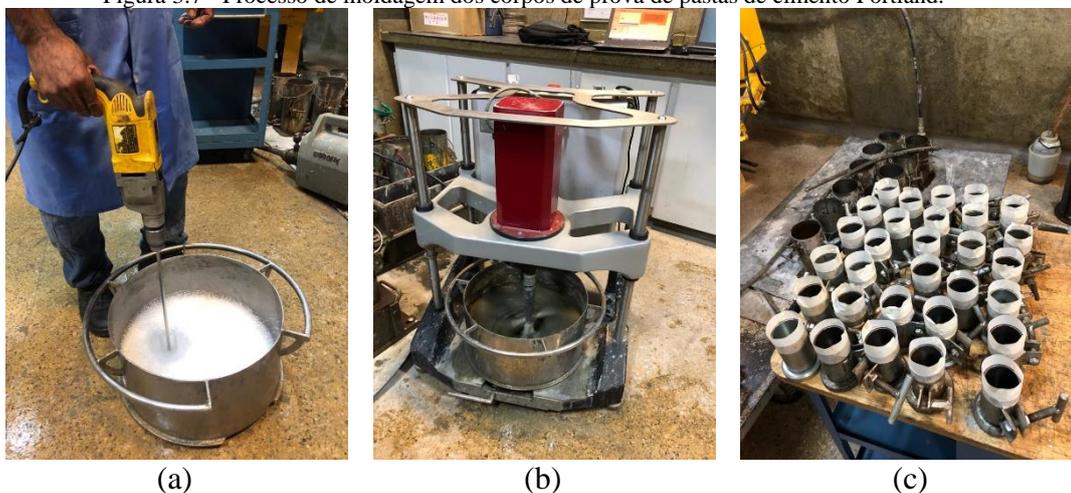
Esse processo de mistura foi utilizado para a execução de todos os ensaios de análises microestruturais e também para a moldagem dos tubos corrugados.

3.3.2 Preparação das amostras para obtenção das propriedades mecânicas

Na Figura 3.7 são demonstradas as etapas da moldagem dos corpos de prova cilíndricos utilizados para a obtenção da resistência à compressão e módulo de elasticidade. Após pesagem dos materiais, os líquidos foram homogeneizados utilizando uma haste de mistura acoplada a uma furadeira (Figura 3.7a), posteriormente foram

adicionados os materiais em pó (cimento, sílica ativa e SAP) e utilizado um misturador mecânico com velocidade de 1500 RPM por 10 minutos (Figura 3.7b). Ao final, foram moldados os corpos de prova cilíndricos com tamanho 5cm x 10cm (Figura 3.7c).

Figura 3.7 - Processo de moldagem dos corpos de prova de pastas de cimento Portland.



Os corpos de prova foram desenformados após 1 dia de moldagem e mantidos em tanque com água saturada de cal até a data da realização dos ensaios.

3.3.3 Paralisação de hidratação das pastas de cimento

Após a mistura como descrito no item 3.3.1, as amostras foram moldadas em uma forma plástica (Figura 3.8), desenformadas após 1 dia e armazenadas em tanque com água saturada de cal até a idade necessária para a realização da paralisação da hidratação.

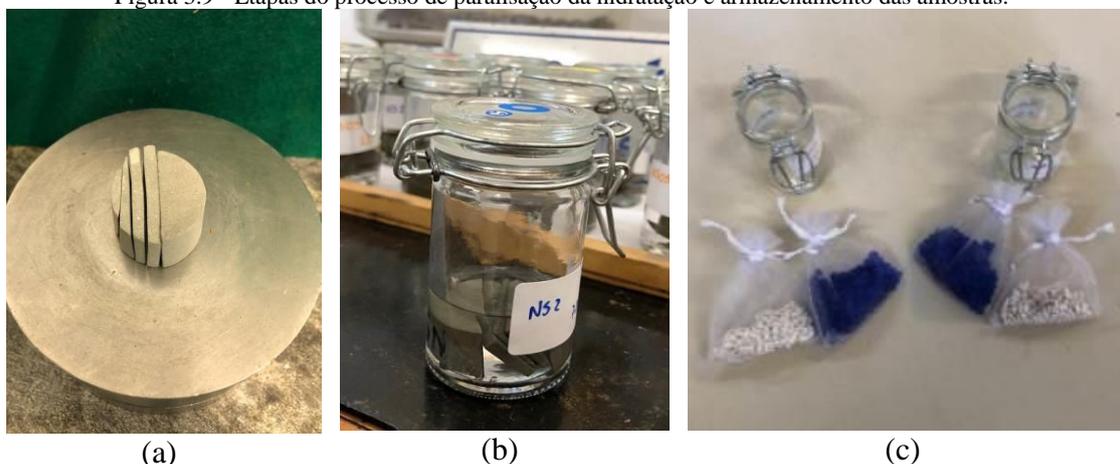
Figura 3.8 - Formas utilizadas para moldar amostras para ensaios microestruturais



Alcançada a idade desejada (1, 3, 7 e 28 dias), as amostras foram cortadas em laminas de cerca de 3mm, sendo desprezadas as extremidades (Figura 3.9a), e imersas em isopropanol por 7 dias (Figura 3.9b), sendo esse líquido trocado após decorridas as primeiras 24 horas. As amostras em que seriam realizados os ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio foram cortadas em cubos com cerca de 1cm de aresta. Decorrido

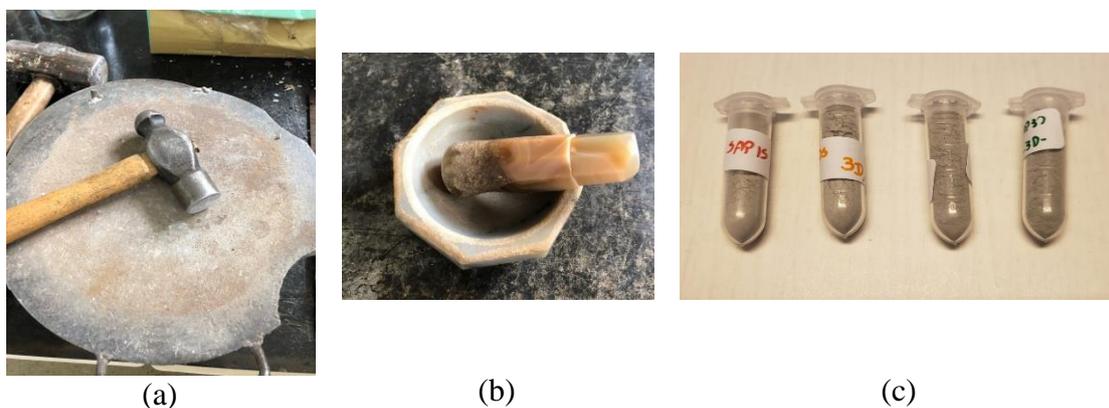
esse período de imersão em álcool, as amostras foram secas em estufa por 3 horas a temperatura de 40°C. Na sequência as amostras foram armazenadas em frascos de vidro herméticos com saquinhos contendo sílica gel e cal sodada (Figura 3.9c), visando manter a amostra seca e evitando a carbonatação respectivamente.

Figura 3.9 - Etapas do processo de paralisação da hidratação e armazenamento das amostras.



Para os ensaios em que as amostras seriam utilizadas em pó, uma lâmina da amostra era triturada com auxílio de marreta (Figura 3.10a), almofariz de ágata (Figura 3.10b) e passadas na peneira 200 mesh (abertura de 0,075mm). As amostras em pó foram armazenadas em tubos do tipo eppendorf (Figura 3.10c).

Figura 3.10 - Etapas do processo de moagem e armazenamento das amostras em pó.



3.3.4 Estado Endurecido

3.3.4.1 Variação autógena

A variação autógena nas pastas do programa experimental descrito anteriormente foi determinada pelo método do dilatômetro, com o uso dos tubos corrugados. Para esse ensaio foi seguida a norma ASTM C1698-09 (ASTM, 2014) com adaptações conforme

apresentado a seguir. Foram ensaiadas 3 pastas de cada mistura e os ensaios tiveram duração de 14 dias. Foram fabricados aparatos segundo as especificações de norma e os tubos corrugados foram importados, pois não foram localizados no Brasil, tubos que seguissem as especificações normativas. Não se tem registro na literatura técnica da execução desse ensaio em laboratórios de pesquisas brasileiras.

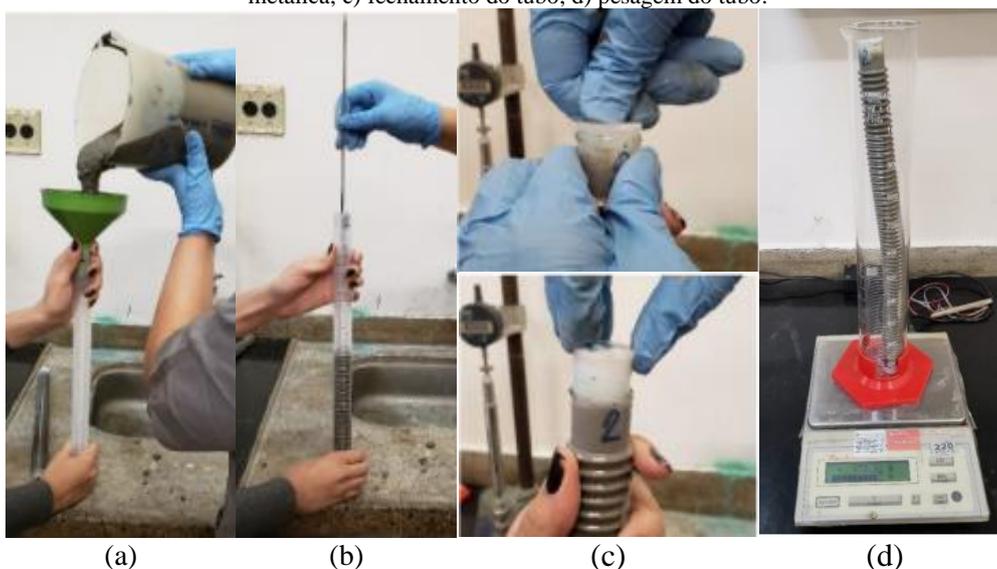
Os moldes dos corpos de prova consistem de tubos corrugados feitos de polietileno de baixa densidade, com espessura de $(0,5 \pm 0,2)$ mm, comprimento (420 ± 5) mm e diâmetro externo $(29 \pm 0,5)$ mm e duas tampas cônicas, para fechamento das extremidades. Na Figura 3.11 é mostrado um conjunto de tubos corrugados e tampas usados para moldagem dos corpos de prova.

Figura 3.11 - Conjunto de tubos corrugados e tampas utilizados como moldes para determinação da deformação autógena segundo a ASTM C1698.



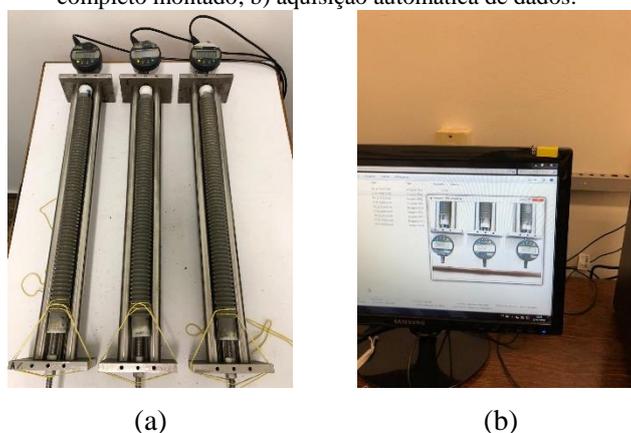
A moldagem dos corpos de prova consiste em fechar uma das extremidades do tubo corrugado com uma das tampas e, com o auxílio de um funil colocado na outra extremidade do tubo, preencher o molde com pasta, em quatro camadas (Figura 3.12 - a). Cada camada recebe adensamento manual com o uso de uma haste metálica (Figura 3.12 -b) ou por meio da mesa vibratória (para uso da mesa vibratória, coloca-se o tubo aberto dentro de uma proveta de 1000ml e vibra-se o conjunto, assim como usa-se para determinar a massa do corpo de prova). Ao concluir o preenchimento do tubo, a tampa superior deve ser firmemente ajustada e para selar o molde, empregando-se cola epóxi (Figura 3.12 -c). Concluída a moldagem, determina-se a massa de cada corpo de prova (Figura 3.12 -d) e, então, posiciona-se o molde preenchido no aparato de ensaio, medindo-se então o seu comprimento.

Figura 3.12 – Moldagem dos tubos corrugados: a) preenchimento do tubo; b) adensamento com uso de haste metálica; c) fechamento do tubo; d) pesagem do tubo.



O início das medições começa somente quando os três corpos de prova da mesma pasta são colocados no equipamento. Na Figura 3.13 é mostrada a realização do ensaio de determinação da retração autógena utilizando o dilatômetro e o sistema de aquisição de dados.

Figura 3.13 - Posicionamento dos moldes corrugados no aparato e acoplados aos aparelhos de medição a) ensaio completo montado; b) aquisição automática de dados.



Após a colocação dos corpos de prova sobre a estrutura de ensaios, a deformação do tubo corrugado é registrada por um relógio comparador (precisão de 0,001mm) conectado a um sistema de aquisição de dados. Optou-se por seguir a recomendação de Wyrzykowski et al. (2017) que sugere não movimentar o corpo de prova até a data final do ensaio, a fim de se obter maior precisão. Ao final de 14 dias constrói-se a curva deformação versus tempo de onde se pode determinar o tempo zero das misturas e, então, calcular a variação autógena como descrito ao final do capítulo 2.3.2.

Em virtude da escolha de não manipular as amostras pelo tempo total do ensaio de determinação da retração autógena, optou-se por realizar o ensaio por somente 14 dias, pois, conceitualmente a retração autógena é um fenômeno que ocorre nas primeiras idades e observou-se nos testes realizados que após 14 dias o incremento do valor da retração autógena era pequeno, podendo então interromper o ensaio decorridos 14 dias. Outro motivo pelo qual optou-se pela realização do ensaio por somente 14 dias foi a demanda de tempo para a realização de todos os ensaios, uma vez que só poderia ser realizado um ensaio por vez.

3.3.4.2 Propriedades mecânicas

Foram realizados ensaios de resistência à compressão em corpos de prova de pastas cilíndricos de 50mm por 100mm, seguindo as recomendações da ABNT NBR 5738:2007 nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias. Os ensaios de módulo de deformação seguiram as recomendações da norma ABNT NBR 8522: 2008, também em corpos de prova cilíndricos de 50mm por 100mm, nas idades de 3, 7 e 28 dias.

3.3.5 Microestrutura

3.3.5.1 Calorimetria Por Condução Isotérmica

Os ensaios de calorimetria por condução isotérmica foram realizados no Laboratório de FURNAS Centrais Elétricas S.A. - Aparecida de Goiânia utilizando o calorímetro de condução isotérmica Thermometric TAM AIR (Figura 3.14) composto de oito canais com controle de temperatura, fabricado pela *TA Instruments* com as características apresentadas na Tabela 3.10 e com aquisição de dados feita pelo *software PicoLog*.

Tabela 3.10 –Especificações do equipamento TAM AIR utilizado nos ensaios de calorimetria de condução isotérmica.

Amplitude de temperatura	5°C a 90°C
Tipo do termostato	Air
Estabilidade do termostato	±0,02°C
Capacidade máxima de amostra	20 ml
Limite de detecção	4μW
Precisão de detecção	±20μW

Figura 3.14 - Vista geral do calorímetro por condução isotérmica.



O objetivo desse ensaio é avaliar a liberação de calor proveniente das reações químicas do contato do cimento com a água e demais adições, possibilitando analisar a influência do SAP e da nanosílica nas reações de hidratação das pastas de cimento estudadas.

Para a realização da mistura externa das pastas, foi utilizada a mesma metodologia de mistura descritas no capítulo 3.3.1. Essa metodologia, porém, não permite a aquisição dos dados de liberação de calor completos, uma vez que a mistura é introduzida no equipamento num período em que já estão ocorrendo as reações de hidratação do cimento, perdendo, assim, dados do primeiro pico de liberação de calor e informações sobre a reação dos aluminatos.

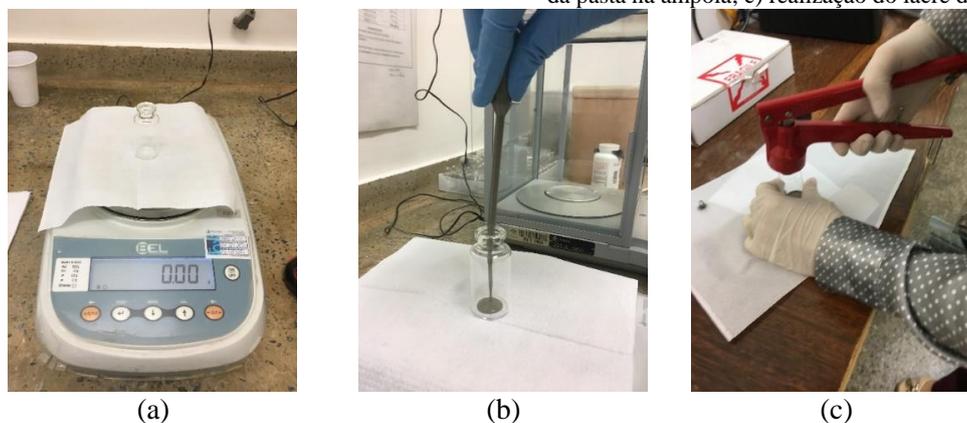
A sequência de preparo das amostras externas e execução do ensaio está descrita a seguir:

1. Determinação da linha de base do calorímetro com os canais vazios;
2. Início da estabilização de sinal pelo calorímetro (45min);
3. Mistura das pastas externamente como descrito no capítulo 3.3.1;
4. Introdução da pasta pronta na ampola e pesagem de sua quantidade;
5. Execução do lacre das ampolas;
6. Introdução das ampolas com as pastas e as ampolas vazias nos canais;
7. Marcação do tempo decorrido do contato líquido-sólido até a introdução da ampola no calorímetro;
8. Cálculo da quantidade de cada componente a partir do peso da amostra inserida na ampola para cadastro dos componentes no *software*;

9. Início da aquisição de dados (72 horas com aquisição de dados a cada 3 segundos).

Na Figura 3.15 são apresentadas algumas das etapas citadas anteriormente.

Figura 3.15 - Processo de preparo das amostras e execução do ensaio externo: a) pesagem da ampola; b) introdução da pasta na ampola; c) realização do lacre da ampola



3.3.5.2 Análise térmica

Os experimentos foram realizados no equipamento SDT Q600 Simultâneo da TA Instruments (Figura 3.16) do Laboratório de Tecnologias em Biomassa da UnB-Gama. Em um cadinho de alumina foram utilizadas em torno de 10mg de amostra previamente moída e o ensaio foi realizado da temperatura ambiente até 1000°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em uma atmosfera de nitrogênio (N_2) com fluxo de 100ml/min.

Figura 3.16- Analisador térmico SDT Q600 – TA Instruments



Esta técnica foi utilizada com o objetivo de acompanhar o processo de hidratação das pastas, ao longo do tempo, 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 600°C). Entre essas temperaturas, o $Ca(OH)_2$ se decompõe em H_2O 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.

3.3.5.3 Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido ^{29}Si (RMN-MAS ^{29}Si)

A Ressonância Magnética Nuclear foi realizada no Instituto de Química da Universidade de Brasília. Esta técnica foi aplicada para avaliação da estrutura química das amostras com adição de SAP e NS em escala atômica. Foram ensaiadas as 12 amostras (em pó) propostas nesse trabalho na idade de 28 dias. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de alta resolução da marca Bruker, modelo Magneto Ascend 600 Console Avance III HD (Figura 3.17), operando com campos magnético de aproximadamente 14T, equipado com sonda 4,0mm CP MAS H/X. A frequência utilizada foi 10 kHz, com duração dos pulsos de 4,25 μs , intervalo de pulsos de 10s e o mínimo de 1024 pontos de aquisição para cada espectro. O tetrametilsilano (PMS) foi utilizado como padrão interno.

Figura 3.17 – Espectrômetro de Ressonância Magnética de Alto Campo.



Para tratamento dos dados obtidos pelos ensaios de RMN, utilizou-se o software TopSpin fornecido pelo fabricante do equipamento (BRUKER), onde foi possível analisar os espectros fazendo a retirada do ruído e seguir com a deconvolução das curvas, selecionando os picos de interesse para cálculo da área sob cada curva obtida a partir da deconvolução.

3.3.5.4 Ressonância Magnética Nuclear no estado fresco ^1H (RMN ^1H)

Os ensaios de RMN ^1H foram realizados no laboratório da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) de São Carlos utilizando o equipamento Minispec NF Mq20 (Bruker - Alemanha) operando para o ^1H conforme mostrado na Figura 3.18. As aquisições dos sinais de RMN ^1H foram realizadas com frequência de 19.9 MHz (B_0

= 0.47 T), com sonda de 10 mm de diâmetro, 8.5 μ s de tempo morto e 4.0 μ s para o pulso de 90°.

Figura 3.18 – Equipamento de RMN 1 H Minispec NF Mq20



As amostras eram misturadas conforme descrito no item 3.3.1 e inseridas num tubo de ensaio de vidro, seladas com plástico filme e posicionadas imediatamente após a mistura dentro do equipamento para início de aquisição de dados.

O sinal de eco sólido foi adquirido com a sequência RK-ROSE e o tempo de relaxação T_2 foi determinado com a sequência desenvolvida por Meiboom e Gill (1958) e aperfeiçoada por Carr e Purcell, denominada Carr-Purcell-Meiboom e Gill (CPMG) com $\tau = 0.05 \mu$ s, 15.000 ecos, 32 promediações e 7,6 μ s para o pulso de 180°.

3.3.5.5 Porosimetria por intrusão de mercúrio

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizado nas 12 misturas com idade de 28 dias no laboratório do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC – USP).

Foram ensaiadas 12 amostras propostas no programa experimental na idade de 28 dias a partir de amostras das pastas, cortadas em cubos com 1 cm de aresta. Foi utilizado o equipamento Pore Sizer 9320 da marca Micromeritics. No ensaio, o mercúrio foi intrudido nas amostras de forma contínua e em velocidade média sendo considerada a tensão superficial do mercúrio de $4,9 \cdot 10^{-1}$ N/m e um ângulo de contato de 130°. O resultado do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio é expresso em volume de mercúrio intrudido em relação à massa total do corpo-de-prova, dado em ml/g.

3.3.5.6 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

Essa técnica foi utilizada com o objetivo de avaliar por meio de imagens a formação dos produtos de hidratação das pastas com adições de SAP e NS. O equipamento utilizado

foi o microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo VEJA 3XMU de magnificação 5x a 300.000x, resolução de 2 nm e voltagem de aceleração de 300V a 30 kV do Laboratório de Furnas Centrais Elétricas S.A - Aparecida de Goiânia (Figura 3.19). O microscópio é integrado a um espectrofotômetro de raios-X (microanálise semi-quantitativa através da Espectrofotometria por Energia Dispersiva – EDS), que utilizam os detectores de elétrons secundários (SE). O EDS é da marca Oxford Instruments, composto de duplo detectores tipo SDD (Silicon Drift Detector), modelo X- Max, com área ativa de 20 mm² e software de análises AZtecEnergy.

Figura 3.19 – Microscópio eletrônico de varredura.



As amostras utilizadas nas análises microscópicas foram fraturadas a partir de uma lâmina de aproximadamente 3mm (como descrito no item 3.3.3) com hidratação paralizada. As amostras foram coladas no porta-amostra de alumínio (Figura 3.20) e sem tratamento especial, levadas para o processo de metalização com ouro para torná-las condutoras e permitir a passagem de elétrons sobre suas superfícies. O porta-amostra foi acondicionado em dessecador à vácuo com sílica gel e cal sodada, a fim de impedir a umidade e carbonatação das amostras, até o momento das análises.

Figura 3.20 – Amostras coladas no porta-amostras para realização de microscopia eletrônica de varredura (antes da metalização).



4 ANÁLISES DE RESULTADOS

4.1 DOSAGEM DO SUPERPLASTIFICANTE

Para determinação do espalhamento de pastas a partir do ensaio de mini-slump com valor de $100\text{mm} \pm 10\text{mm}$, foi preciso ajustar a quantidade de aditivo superplastificante em cada mistura pois tanto a adição do SAP quanto da NS, alteraram a trabalhabilidade das pastas. Na Figura 4.1 está apresentada graficamente a quantidade de teor de aditivo SP para cada pasta.

Figura 4.1 - Teor de aditivo superplastificante de cada amostra estudada.



A partir dos dados apresentados, foi possível observar que ao adicionar NS, as pastas se tornaram mais consistentes do que com adição de SAP, pois ao adicionar 0,5% de NS (menor teor utilizado) foi necessário aumentar em 42% o teor de aditivo com relação à pasta de referência, e que quando adicionado 0,30% de SAP, valor que representa o maior teor utilizado nesta pesquisa, o aumento foi de 33%. Isso indica que a NS exerce maior influência na trabalhabilidade do que a adição do SAP, mesmo sem adição de água extra de cura interna.

Ao adicionar 2% de NS, o teor de aditivo teve que ser aumentado em 133%, ou seja, mais que dobrou, e para a pasta considerada mais crítica que contém SAP e NS em seus maiores teores (0,30% de SAP e 2% de NS), a dosagem de aditivo teve que ser mais que triplicado comparando com a pasta de referência, partindo de um teor de 1,2% na pasta REF para 3,7% na pasta NS2SAP30, um aumento de 208%. Mesmo com o elevado

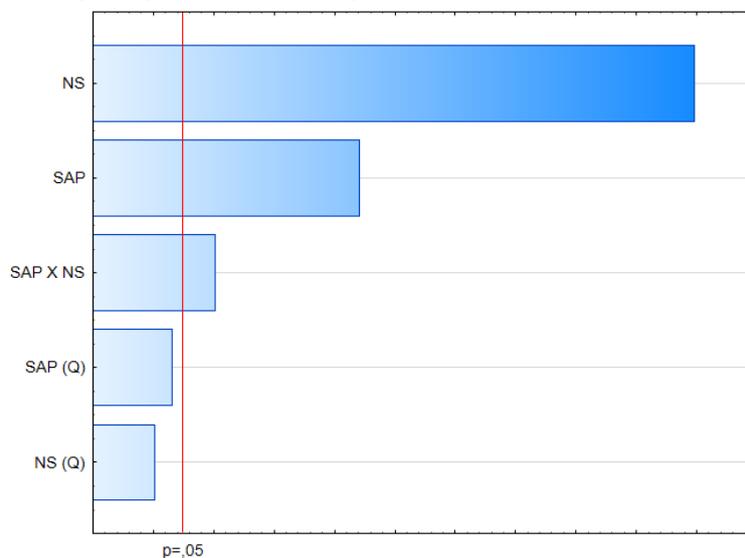
teor de aditivo superplastificante, observou-se um aumento da viscosidade das pastas, entretanto, sem apresentar sinais de exsudação (Figura 4.2).

Figura 4.2 – Espalhamento da pasta NS2.



A partir das dosagens obtidas, foi feita uma análise estatística por meio do gráfico de Pareto a partir de uma análise de variância (ANOVA). O gráfico de Pareto é um recurso gráfico para ordenar as causas dos efeitos em uma determinada variável. O gráfico de Pareto para os efeitos do teor de SAP e NS sobre o teor de aditivo superplastificante está apresentado na Figura 4.3.

Figura 4.3 - Gráfico de pareto para os efeitos da adição de SAP e NS sobre o teor de aditivo superplastificante.



Esse gráfico mostra os efeitos que são estatisticamente importantes em ordem crescente. Os efeitos que estão à esquerda da linha vermelha, são aqueles que obtiveram um valor menor que o nível de significância estabelecido ($p = 0,05$) para a análise de variância, ou seja, podem ser desconsiderados quanto a sua influência na variável

analisada (teor de aditivo superplastificante). Para essa análise, os termos quadráticos de SAP e NS não exercem influência no teor de aditivo, porém observa-se uma maior influência da NS do que do SAP na variável de resposta, seguida da interação entre NS e SAP.

Agostinho (2017) obteve essa mesma conclusão, onde em seus estudos reológicos concluiu que a NS exerce maior influência nas propriedades reológicas (viscosidade e tensão de escoamento) do que o SAP, mesmo que em suas misturas contendo SAP tenha sido adicionada água extra de cura interna. Em sua pesquisa, a adição de NS chegou a aumentar os valores de tensão de escoamento em 20 vezes em relação à pasta de referência.

Silva Jr. (2017) avaliou o efeito da adição de SAP e NS na trabalhabilidade de concretos, e também concluiu que tanto o SAP quanto a NS alteram as propriedades reológicas do concreto, aumentando a necessidade de aditivo superplastificante para manter o mesmo abatimento, sendo que a NS obteve maior efeito sobre as misturas do que o SAP.

Esse aumento no teor de aditivo corrobora com o trabalho de Kong et al. (2013) que obteve resultados de aumento da viscosidade para pastas contendo NS, pois essa adição tem uma relação direta com a demanda de água da mistura. Os autores afirmam que se o teor de água for mantido constante, a adição de nanosílica é capaz de promover o empacotamento das partículas de cimento, diminui o volume entre elas e aumenta a água livre, contribuindo para a fluidez na pasta, porém, os aglomerados de NS possuem alta adsorção de água devido a sua elevada área superficial. Sendo assim, o aumento da viscosidade de pastas contendo NS é devido aos aglomerados de NS não estarem atuando como fíler, e conseqüentemente, maior parte da água estar adsorvida nos aglomerados de NS quando deveria estar livre para auxiliar na fluidez da mistura. Enfatiza-se a necessidade de aplicação de técnica adequada para dispersão da NS.

4.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

4.2.1 Resistência à compressão

Na Tabela 4.1 estão apresentados os resultados de resistência à compressão para todas as pastas propostas nesse estudo nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias e o percentual relativo à pasta de referência. Os resultados de resistência à compressão são a média dos valores

de pelo menos 3 corpos de prova cilíndricos de 50mm por 100mm. Os resultados individuais estão apresentados no Apêndice B.

Tabela 4.1 - Resultados médios de resistência à compressão (cilindros de 50mm por 100mm).

PASTA	Resistência à compressão (MPa)											
	1 DIA			3 DIAS			7 DIAS			28 DIAS		
	f_{c1}	Desv. Pad.	% REF	f_{c3}	Desv. Pad.	% REF	f_{c7}	Desv. Pad.	% REF	f_{c28}	Desv. Pad.	% REF
REF	28,2	0,9	100,0%	37,8	1,7	100,0%	41,0	2,2	100,0%	45,2	3,2	100,0%
SAP15	28,8	0,8	102,1%	38,9	0,7	103,1%	41,0	2,1	99,9%	45,4	1,9	100,4%
SAP30	27,4	2,6	97,1%	36,9	1,6	97,7%	41,3	4,1	100,7%	45,6	3,7	100,8%
NS05	28,1	0,5	99,4%	41,7	2,1	110,3%	43,1	2,0	105,0%	46,3	0,6	102,4%
NS1	27,3	0,7	96,6%	41,3	2,2	109,2%	42,9	1,1	104,6%	47,6	3,9	105,3%
NS2	28,7	0,8	101,5%	41,8	0,3	110,7%	42,9	3,7	104,5%	48,9	1,0	108,2%
NS05SAP15	25,2	1,9	89,1%	38,3	0,1	101,4%	42,9	2,1	104,4%	46,7	1,8	103,3%
NS1SAP15	24,9	2,3	88,0%	40,3	3,0	106,7%	41,8	1,1	101,8%	47,0	2,1	103,9%
NS2SAP15	27,5	2,6	97,4%	40,0	1,5	105,8%	42,7	0,6	104,1%	48,5	0,5	107,1%
NS05SAP30	24,5	1,8	86,9%	39,1	2,8	103,5%	42,4	2,3	103,4%	46,2	2,4	102,2%
NS1SAP30	25,5	1,6	90,2%	40,3	5,4	106,8%	45,6	0,5	111,0%	48,2	3,6	106,6%
NS2SAP30	26,3	1,6	93,0%	40,8	1,8	107,9%	45,4	0,7	110,7%	50,4	6,2	111,3%

Para verificar se o teor de SAP, NS e a idade das amostras influenciam nos resultados de resistência à compressão, realizou-se análise de variância (ANOVA) e o resultado dessa análise está apresentado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de idade, teor de SAP, teor de NS para a resistência à compressão.

$R^2_{\text{mod}} = 0,82$						
Efeito	SQ	C	MQ	F	p	Resultado
IDADE	8535,89	1	8535,89	666,2358	0,000000	Significativo
SAP	0,66	1	0,66	0,0512	0,821360	NÃO Significativo
NS	82,37	1	82,37	6,4292	0,012179	Significativo
IDADE*SAP	29,16	1	29,16	2,2756	0,133384	Significativo
IDADE*NS	50,20	1	50,20	3,9178	0,049483	NÃO Significativo
SAP*NS	2,33	1	2,33	0,1815	0,670633	NÃO Significativo
IDADE (Q)	3339,16	1	3339,16	260,6255	0,000000	Significativo
SAP (Q)	12,97	1	12,97	1,0120	0,315924	NÃO Significativo
NS (Q)	2,08	1	2,08	0,1622	0,687664	NÃO Significativo
Erro	2062,75	161	12,812			

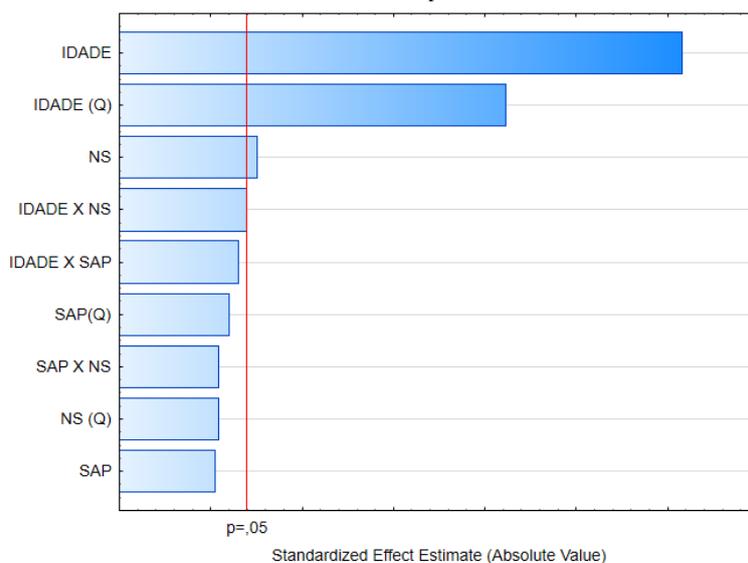
Onde: SQ = soma dos quadrados; C = número de categorias; MQ = média dos quadrados;
F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos;
Resultado = resultado da análise, com a indicação se o efeito é significativo ou não;
 R^2_{mod} = coeficiente de determinação do modelo; (Q) = termo quadrático.

De acordo com a análise de variância observa-se a significância dos critérios adotados, onde o valor de R^2_{mod} foi de 0,82, que significa que 82% da variação total dos dados é definida pelo critério adotado. A análise de variância mostrou também que

somente os termos de idade (linear e quadrático) de NS (linear) e da interação idade e SAP são significativos no modelo adotado, e que os demais termos podem ser desconsiderados do modelo matemático.

Uma forma de visualizar mais facilmente as variáveis estatisticamente importantes e as não significativas é pelo gráfico de Pareto apresentado na Figura 4.4, onde os termos cujos valores estão à esquerda da linha vermelha ($p=0,05$) não são significativos.

Figura 4.4 - Gráfico de Pareto que permite visualizar os efeitos da idade, SAP e NS na análise de variância da resistência à compressão.

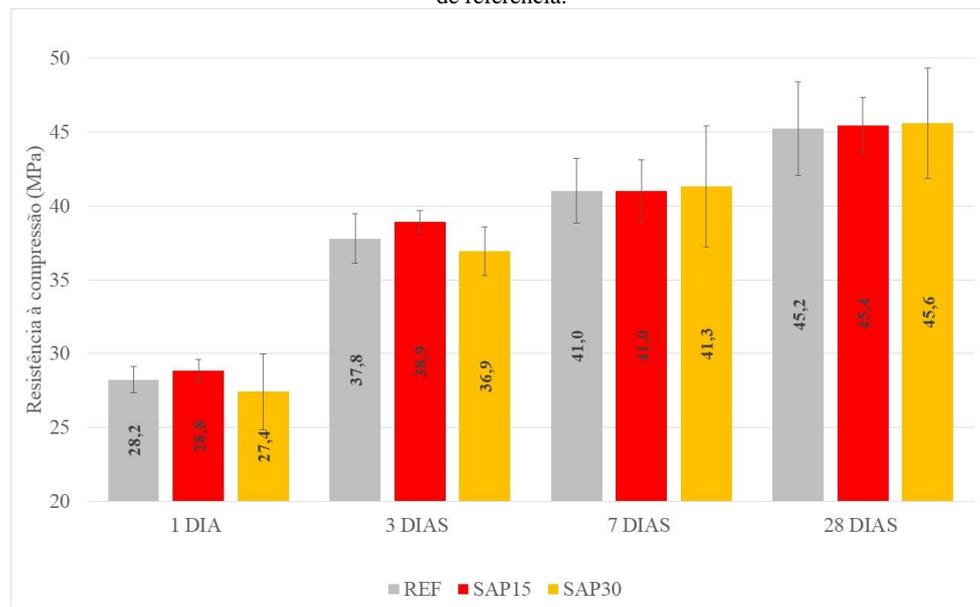


A análise estatística realizada mostrou que a partir dos resultados obtidos de resistência à compressão, a idade (termos linear e quadrático) são as variáveis que mais exercem influência sobre os resultados, e as variáveis relacionadas ao SAP estão dentre as últimas quanto ao seu efeito sobre a resistência, o que já leva a entender que a adição de SAP às misturas cimentícias sem adição de água de cura interna não afeta o desenvolvimento da resistência à compressão. A influência de cada adição (SAP e NS) na resistência à compressão serão melhor estudadas nos próximos subitens.

4.2.1.1 Efeito da adição do SAP na resistência à compressão

Neste capítulo faz-se a análise do efeito da adição do SAP na resistência à compressão de pastas de cimento. Foram utilizados como já descrito no subitem 3.1, dois teores de SAP, 0,15% e 0,30% (SAP15 e SAP30), sendo que em nenhuma das misturas foi adicionada água extra de cura interna e os valores obtidos nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias, foram comparados à pasta de referência (REF) e estão apresentados na Figura 4.5.

Figura 4.5 - Resultados de resistência à compressão de pastas de cimento contendo 0,15% e 0,30% de SAP e a pasta de referência.



Ao analisar a Figura 4.5, observa-se que em todas as idades, os valores de resistência à compressão estão muito próximos aos da pasta de referência, não excedendo 5% de discrepância entre os resultados em cada idade, o que pode ser considerado uma variabilidade aceitável inerente ao ensaio experimental. Sendo a engenharia uma ciência aplicada, considerada tecnológica, é preciso tomar cuidado ao concluir que adições prejudicam ou auxiliam em alguma propriedade, analisando sempre que possível, o percentual relativo.

Essa proximidade dos resultados era esperada, visto que não foi adicionada água extra de cura interna em misturas contendo SAP, ou seja, todas as misturas têm relação água/cimento total iguais. Nota-se também o aumento da resistência mais acelerado até o terceiro dia, o que também era esperado pois foi utilizado o cimento CPV-ARI que tem alta resistência inicial. E observa-se também que a diferença percentual entre as pastas contendo SAP e a pasta de referência diminui com o avanço da idade.

Diversos autores como Manzano (2016), Santos (2016), Jensen e Hansen (2002), Piérard et al. (2006), Esteves et al. (2007), Mechtcherine et al. (2014), Silva et al. (2014), Justs et al. (2015), Azarijafari et al. (2016), Farzarian et al (2016), dentre outros, obtiveram resultados de resistência à compressão de materiais cimentícios contendo SAP menores que os das pastas de referência, porém, nessas pesquisas, foram comparadas misturas com mesma relação a/c básica, ou seja, não considerando a água extra de cura interna e tendo relações a/c totais diferentes.

Nessas mesmas pesquisas, em sua grande maioria, concluiu-se que a adição do SAP acarretaria em perdas nos valores de resistência à compressão, e quanto maior o teor de SAP, maiores seriam essas quedas independentemente da idade. Porém surge a dúvida se realmente seria a adição do SAP que estaria causando essa queda nos valores de resistência à compressão ou seria o aumento da relação a/c total.

Silva Jr. (2017), mesmo comparando os resultados de diferentes microconcretos contendo mesma relação a/c total, observou que as misturas contendo SAP obtiveram menores resistências que as de referência, e quanto maior a relação a/c total, maiores foram os percentuais de queda, chegando a 18% de diminuição aos 28 dias para uma adição de 0,47% de SAP para a massa de cimento.

Pourjavadi et al. (2013), compararam pastas de cimento Portland contendo SAP em diferentes condições de cura (cura úmida e cura em ambiente externo com umidade relativa de 30%), sem adição de água extra de cura interna. Foi observado que o SAP exibiu comportamentos contraditórios em diferentes condições de cura. Na condição de cura úmida, misturas com dosagem mais alta do SAP exibiram menor resistência à compressão, enquanto na cura em ambiente externo foi observado um aumento na resistência à compressão. Cabe mencionar que a redução da resistência obtida por esses pesquisadores foi pequena (máximo 3,4%) na pasta contendo o maior teor de SAP aos 28 dias e em uma visão tecnológica, essa diferença percentual pode ser considerada irrelevante. Ou seja, o SAP não afetou os resultados de resistência à compressão.

Beushausen e Gillmer (2014) concluíram em seu estudo que o SAP adicionado à argamassas com mesma relação a/c total, não apresentaram aumento nem redução na resistência à compressão em relação à pasta de referência.

Liu et al. (2017) analisaram que a presença do SAP e água extra de cura interna causam uma diminuição na resistência à compressão quando comparado com a mistura de referência com mesma relação a/c básica. Entretanto, comparando-se os gráficos da mistura com SAP e de referência, ambas com mesmo a/c total os valores de resistência à compressão foram muito próximos.

Ma et al. (2017) afirmaram que a presença de SAP aumenta a resistência das misturas, quando comparadas à referência com mesma relação a/c total e que provavelmente um possível fator que possa causar queda na resistência seria o tamanho da partícula do SAP, onde o efeito benéfico do SAP na hidratação dos materiais

cimentícios não seria suficiente para balancear o grande poro formado a partir de uma grande partícula de SAP.

Kang et al. (2018) concluíram que a adição de SAP não prejudica o desempenho mecânico de misturas cimentícias, desde que sejam comparadas misturas com mesma relação a/c total.

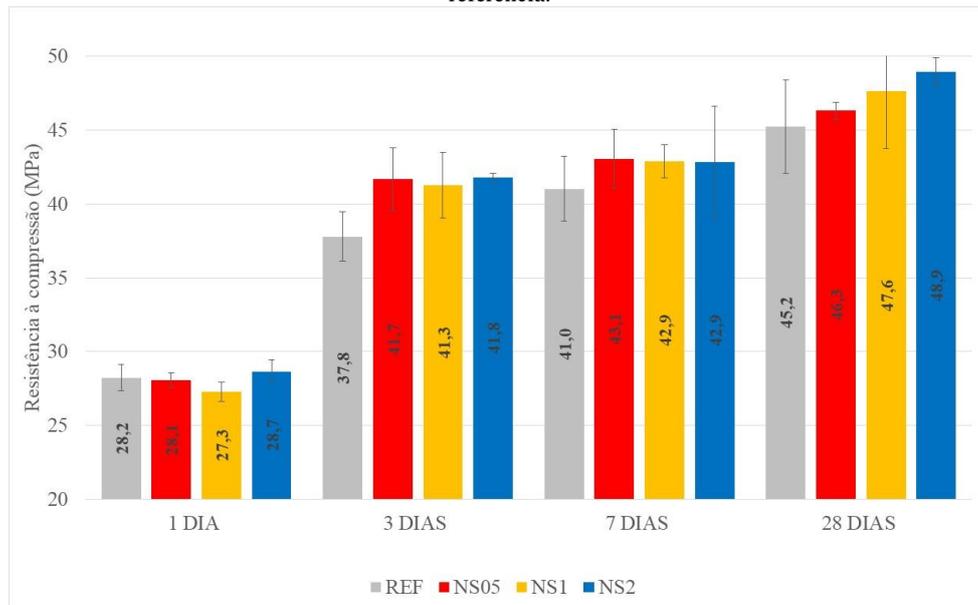
Mendes e Azambuja (2019) estudaram a durabilidade de micro concretos contendo SAP e NS e concluíram que para misturas com mesma relação a/c total o SAP não causa prejuízo às propriedades mecânicas.

A partir dos resultados apresentados e comparados com estudos publicados na literatura científica, onde foram confrontadas misturas cimentícias contendo SAP com misturas de referência com mesmo a/c total, conclui-se que o SAP não auxilia e nem prejudica o desenvolvimento da resistência à compressão nos teores estudados. Entende-se também que alguns autores penalizaram o uso do SAP afirmando que o polímero causa prejuízo às propriedades mecânicas, porém, analisando os resultados apresentados nesta tese, observa-se que provavelmente a causa da diminuição da resistência seja devido ao aumento da relação a/c proveniente da adição de água de cura interna. Somente quando comparadas misturas com mesma relação a/c total, é pertinente avaliar se realmente o SAP exerce alguma influência nessa propriedade.

4.2.1.2 Efeito da adição da NS na resistência à compressão

Na Figura 4.6 são apresentados os resultados de resistência à compressão das pastas contendo adição de 0,5%, 1% e 2% de NS comparadas com a pasta de referência nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.

Figura 4.6 - Resultados de resistência à compressão de pastas de cimento contendo 0,5%, 1% e 2% e NS e a pasta de referência.



A partir dos resultados apresentados foi possível observar que a adição de NS começou a se mostrar eficiente a partir da idade de 3 dias, onde todas as pastas contendo NS apresentaram aumento na resistência quando comparadas à pasta de referência. Observa-se que aos 28 dias, quanto maior o teor de NS, maior foi o ganho de resistência, chegando a 9%. Mesmo assim, os ganhos foram discretos, e somente ficaram evidentes na idade de 28 dias. Nas demais idades, a diferença percentual entre as amostras contendo NS foi considerada dentro da variabilidade de execução do ensaio.

Era esperado um ganho maior de resistência à compressão nas misturas contendo NS, a partir do terceiro dia, entretanto esse comportamento não foi observado provavelmente, decorrente da falta do processo de dispersão adequado durante o procedimento de mistura (ultrassonicação), diminuindo o potencial reativo da NS.

Mesmo assim, observou-se que a nanosílica coloidal, apesar de não ter sido utilizado um procedimento adequado para a dispersão do material, proporciona aumento na resistência à compressão das misturas ainda que em pequenas quantidades, o que pode ter como justificativa o efeito físico (pontos de nucleação e refinamento de poros) e químico (ação pozolânica). De acordo com Pourjavadi (2012) esse comportamento é justificado pelo fato de que a maior parte das reações pozolânicas na NS estão completas até o 7º dia.

Mesmo que a reação pozolânica proporcionada pela nanosílica tenha tendência a se desenvolver de forma mais rápida, quando comparada a outras adições minerais, é

necessária a presença de hidróxido de cálcio a ser consumido, e com 1 dia esse composto ainda não conseguiu ser formado e consumido de forma a proporcionar ganho de resistência. Sendo assim, essa reação pozolânica depende do conteúdo de hidróxido de cálcio, do teor e reatividade da nanosílica. Zunino e Scrivener (2019) complementam que a adição mineral tem um importante impacto no balanço de sulfato de cimentos compostos e esse impacto está mais relacionado à área superficial (efeito microfíler) do que à composição química.

Para Lefever et al. (2020) a substituição de 2% de NS em relação à massa de cimento acarretou em um ganho de cerca de 15% de resistência à compressão quando comparado à mistura de referência.

Andrade (2017), produziu pastas de cimento contendo diversos teores de NS e concluiu que mesmo em pequenas quantidades, a adição de NS melhora a resistência à compressão em todas as idades ensaiadas (1, 7 e 28 dias) e que quanto maior o teor de adição, maior o ganho de resistência.

Fraga (2019), testou pastas de cimento contendo diferentes teores de sílica ativa e NS coloidal, aplicando em algumas amostras a ultrassonicação para melhor dispersão das partículas de sílica. Em geral observou-se também que adição de NS (coloidal e ultrassonicada) aumentaram o desempenho mecânico das pastas, e para aquelas em que houve um decréscimo nessa propriedade, relacionou-se essa queda à falhas de dispersão do material.

Shaikh e Supit (2016) avaliaram o efeito de diferentes tipos de aditivos superplastificantes em pastas de cimento contendo NS. Os autores concluíram que a dispersão de 2% de NS em aditivos superplastificantes foi eficiente e acarretou aumento da resistência à compressão em todas as idades. O maior índice de ganho ocorreu utilizando aditivos a base de éterpolicarboxilato (PCE), mesma utilizada nesta pesquisa.

Sonebi et al. (2014) variaram o teor de aditivo superplastificante (de 1% a 2,2%) e o teor de NS (de 0,5% a 3,5%), e observaram que a adição de NS aumentou a resistência principalmente nas primeiras idades, sendo mais gradual a partir do 3º dia.

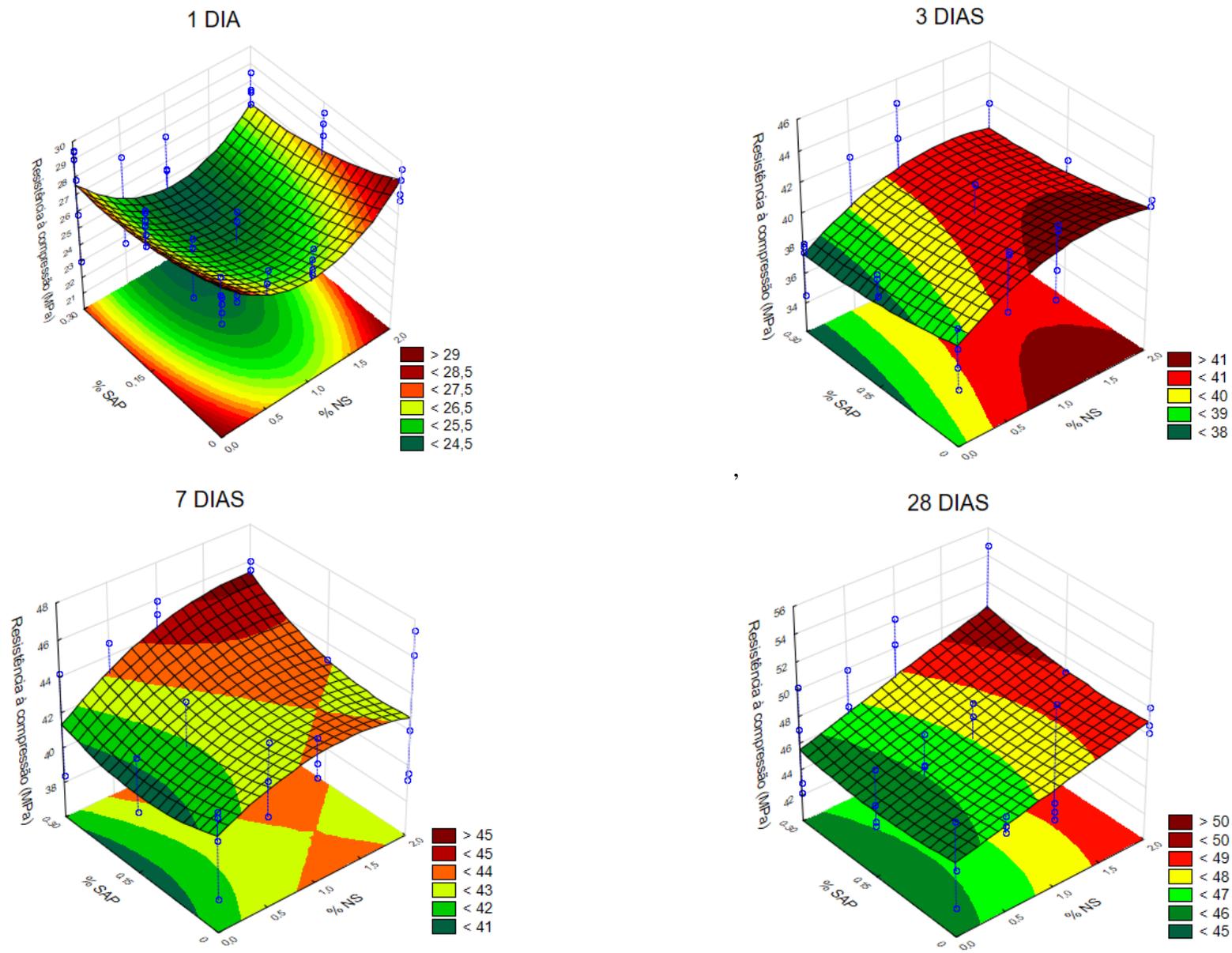
Em geral, há um consenso de que a adição de NS mesmo em pequenas quantidades tende a aumentar os valores de resistência à compressão, evidenciando seus benefícios físicos e químicos na formação da microestrutura, o que leva a um ganho de resistência. Porém, no presente trabalho esse ganho foi discreto, provavelmente devido à falta de

dispersão eficaz da nanopartícula, e mesmo assim foi tal que quanto maior o teor de NS adicionada, maior foi o ganho de resistência, chegando a 10% de aumento quando adicionado 2% de NS aos 3 dias.

4.2.1.3 Efeito da adição de SAP e NS na resistência à compressão

Na Figura 4.7 são mostradas as superfícies de resposta de cada idade (1, 3, 7 e 28 dias) para a variável resistência à compressão levando em consideração o teor de SAP e NS. As superfícies de resposta fornecem uma análise da tendência da resposta da variável dependente, que nesse caso são os valores de resistência à compressão. Foram geradas superfícies de resposta para cada idade ensaiada com o intuito de possibilitar a melhor visualização do comportamento das adições ao longo do tempo.

Figura 4.7 – Superfícies de resposta para resistência à compressão nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.



Analisando as superfícies apresentadas na Figura 4.7 é possível observar que ocorre uma mudança de tendência a partir do sétimo dia, onde até essa idade os maiores resultados de resistência indicavam para as pastas contendo somente NS. Porém, a partir da idade de 7 dias observa-se que os maiores resultados se direcionam para a pasta híbrida com os maiores teores de SAP e NS (NS2SAP30), valor comprovado na Tabela 4.1, em que essa pasta apresentou 11% de ganho de resistência à compressão aos 28 dias.

Outro fato que foi observado foi que todas as misturas híbridas para a idade de 1 dia apresentaram resistência à compressão menores que as pastas com somente uma adição (SAP ou NS) e também menores que a pasta de referência. Porém, as pastas contendo somente SAP ou NS, a partir do terceiro dia, é possível observar um ganho de resistência em relação à pasta de referência, mas quando comparadas às pastas híbridas, as pastas NS05, NS1 e NS2 têm resistência maior.

A partir do sétimo dia as misturas híbridas tendem a ter melhores resultados que as demais misturas, mas o maior ganho de resistência foi da pasta NS2SAP30 aos 28 dias com o percentual de 11%.

Mendes e Azambuja (2019) trabalhando com microconcretos com mesma relação a/c total, observaram que as misturas híbridas apresentaram resistência à compressão 7% maior em relação à mistura de referência e à mistura contendo somente SAP. O ganho de resistência se mostrou maior na idade de 70 dias, onde o aumento foi de 31% em comparação à referência.

Silva Jr (2017) também ensaiou microconcretos híbridos contendo SAP e NS e comparando os resultados de resistência à compressão das pastas com mesma relação a/c total, as pastas híbridas estudadas pelo autor não apresentaram diferença significativa (maior que 5%) quando comparadas aos valores das pastas de referência e das pastas contendo somente SAP (e mesmo a/c total).

As primeiras pesquisas realizadas utilizando SAP em compostos cimentícios tinham como premissa a adição de água extra de cura interna, assim como recomendado pelo comitê internacional da RILEM TC 225 – SAP. Partindo dessa recomendação, observou-se que a adição de SAP nas misturas causava uma perda nas propriedades mecânicas, que a princípio foi justificada pela presença de macro-poros deixados por onde inicialmente havia um SAP inchado. Com esse resultado, buscou-se alternativas que

pudessem compensar essas perdas, e com isso pesquisas utilizando nano partículas de sílica em conjunto com o SAP começaram a ser desenvolvidas.

A partir dos resultados de Manzano (2016), observou-se que a água presente no interior do SAP também participava das reações de hidratação. Com isso, surgiu a reflexão se a utilização do SAP não estaria sendo de alguma forma, mal interpretada, com relação às propriedades mecânicas, pois se a água de cura interna participa das reações de hidratação, uma comparação justa com relação à mistura de referência deveria ser feita com a mesma relação a/c total.

Por isso a presente pesquisa, adotou como premissa, que todas as misturas tivessem a mesma relação a/c total. Sendo assim, resultados dessa pesquisa, quanto os de outros pesquisadores já citados anteriormente, concluíram que a adição de SAP não prejudica e nem beneficia as propriedades mecânicas, e somente por essa conclusão já se torna dispensável a utilização de NS, que era uma estratégia de compensação de perdas de resistência.

O ganho de 10% de resistência em misturas contendo 2% de NS pode ser considerado um bom resultado, porém, deve-se levar em conta que se tivesse sido utilizado um método eficaz que garantisse a dispersão adequada da NS, esse ganho tenderia a ser maior, pois aumentaria o potencial reativo das adições. Cabe ressaltar que a adição de 2% de NS, diminuiu enormemente a trabalhabilidade, dificultando o processo de mistura e moldagem, além da necessidade de incremento expressivo de superplastificante.

Outro fato que auxilia na conclusão de que a adição do SAP não prejudica as propriedades mecânicas e que a adição de NS utilizando somente o processo de mistura mecânica (sem garantir a dispersão da NS) não seria aconselhada por não apresentar benefícios à resistência à compressão que justifiquem a sua adição, foi a realização do teste de comparações múltiplas de Duncan nos resultados de cada idade. Os testes de comparações múltiplas ou agrupamento global é uma ferramenta estatística com a qual é possível formar grupos com homogeneidade dentro do agrupamento e heterogeneidade entre eles, com índice de confiabilidade de 95%. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Resultados do teste de comparações múltiplas de Duncan para todas as pastas em todas as idades.

Pasta	1 Dia					3 Dias	7 Dias	28 Dias
	G1	G2	G3	G4	G5	G1	G1	G1
REF	***					***	***	***
SAP15	***					***	***	***
SAP30	***	***	***			***	***	***
NS05	***		***			***	***	***
NS1	***	***	***			***	***	***
NS2	***					***	***	***
NS05SAP15		***		***	***	***	***	***
NS1SAP15				***		***	***	***
NS2SAP15	***	***	***			***	***	***
NS05SAP30				***	***	***	***	***
NS1SAP30		***	***	***	***	***	***	***
NS2SAP30	***	***	***		***	***	***	***

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.3, observa-se que grupos distintos são gerados somente na idade de 1 dia devido à adição de SAP e NS. Para as demais idades foi desenvolvido somente um grupo homogêneo para todas as misturas, ou seja, estatisticamente, alterações significativas nos resultados de resistência à compressão são criadas devido à adição de SAP e NS somente na idade de 1 dia. Nas demais idades, as adições foram estatisticamente irrelevantes.

Essa diferença de grupos no primeiro dia era esperada, pois o SAP interfere no processo de liberação de água e a NS altera a velocidade das reações de hidratação pela modificação do empacotamento, alteração do balanço de sulfatos, e consumo de CH, elementos que, ao primeiro dia são mais influenciáveis do que em idades mais avançadas.

É preciso salientar que essas conclusões acima foram tomadas levando em conta somente as análises dos resultados de teor de aditivo nas misturas e resistência à compressão. O efeito das adições na formação da microestrutura pode promover melhorias adicionais nas misturas que podem alterar comportamentos em outras propriedades, que serão estudadas com mais detalhes posteriormente nesse trabalho.

4.2.2 Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade da pasta de cimento é influenciado por sua porosidade e uma vez que as misturas estudadas nessa pesquisa foram modificadas com dois materiais que influenciam na formação da porosidade (SAP e NS), essa variável tem importância relevante e será melhor entendida a partir da análise dos resultados dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio, descrito no subitem 4.8 desta tese. As médias dos resultados modulo secante em corpos de prova cilíndricos de 50 mm x 100 mm, dos

corpos de prova (mínimo dois) e os percentuais relativos à pasta de referência estão apresentados na Tabela 4.4. Os resultados individuais estão apresentados no Apêndice B.

Tabela 4.4 - Resultados médios de módulo de elasticidade das pastas estudadas nas idades de 3, 7 e 28 dias.

PASTA	Módulo de Elasticidade (GPa)								
	3 DIAS			7 DIAS			28 DIAS		
	Ec	Desv. Pad.	% REF	Ec	Desv. Pad.	% REF	Ec	Desv. Pad.	% REF
REF	16,6	0,8	100,0%	18,8	1,1	100,0%	20,4	0,8	100,0%
SAP15	17,2	0,2	103,9%	18,9	1,4	100,9%	21,8	1,0	108,5%
SAP30	17,3	1,3	104,5%	18,6	0,6	99,3%	21,4	0,2	105,7%
NS05	17,8	1,7	107,8%	20,4	1,4	110,0%	20,5	0,3	100,6%
NS1	17,6	1,0	106,1%	18,7	0,2	99,4%	20,5	0,3	100,6%
NS2	19,4	0,7	117,2%	21,0	0,6	113,6%	21,7	0,9	107,9%
NS05SAP15	18,5	1,3	111,5%	19,1	0,8	101,9%	22,6	0,7	113,0%
NS1SAP15	17,9	0,1	108,2%	20,1	0,4	108,2%	20,7	0,9	101,8%
NS2SAP15	17,4	0,3	105,1%	20,5	1,0	110,4%	21,2	0,1	104,8%
NS05SAP30	16,8	1,8	101,5%	19,7	0,6	105,4%	21,3	1,0	105,4%
NS1SAP30	16,7	0,9	100,6%	18,6	0,1	98,9%	21,4	2,2	106,0%
NS2SAP30	16,8	0,4	101,3%	19,1	1,3	101,8%	21,5	0,1	106,6%

Observa-se a partir dos resultados apresentados na Tabela 4.4 que para todas as idades, o módulo de elasticidade das pastas contendo SAP e NS, apresentam resultados em sua maioria, levemente superiores (em até 13% para a pasta NS05SAP15 aos 28 dias) aos da pasta de referência, evidenciando que a presença dessas adições altera a porosidade da pasta e consequentemente, altera o módulo de elasticidade.

Para analisar a influência do teor de SAP, NS e a idade das pastas nos resultados de módulo de elasticidade, realizou-se análise de variância (ANOVA). O resultado dessa análise estatística está apresentado na Tabela 4.5.

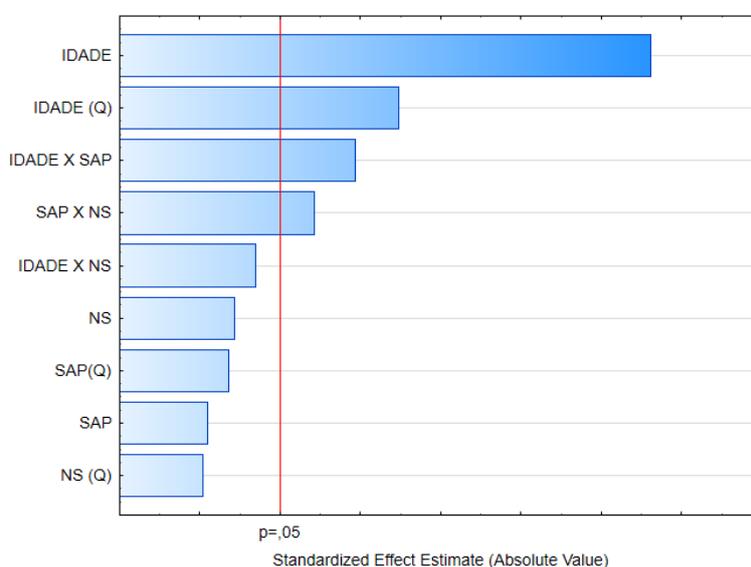
Tabela 4.5 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de idade, teor de SAP, teor de NS para a módulo de elasticidade.

$R^2_{\text{mod}} = 0,72$						
Efeito	SQ	C	MQ	F	p	Resultado
IDADE	191,1546	1	191,1546	126,1768	0,000000	Significativo
SAP	0,0546	1	0,0546	0,0361	0,849947	NÃO Significativo
NS	1,1145	1	1,1145	0,7357	0,394015	NÃO Significativo
IDADE*SAP	22,5169	1	22,5169	14,8629	0,000256	Significativo
IDADE*NS	2,9788	1	2,9788	1,9662	0,165331	NÃO Significativo
SAP*NS	12,2827	1	12,2827	8,1075	0,005802	Significativo
IDADE (Q)	37,1620	1	37,1620	24,5298	0,000005	Significativo
SAP (Q)	0,7709	1	0,7709	0,5089	0,478038	NÃO Significativo
NS (Q)	0,0071	1	0,0071	0,0047	0,945655	NÃO Significativo
Erro	104,5332	69	1,5150			

Onde: SQ = soma dos quadrados; C = número de categorias; 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; (Q) = termo quadrático.

Pela análise de variância é mostrada a significância dos critérios adotados, onde o valor de R^2_{mod} foi de 0,72, que significa que 72% da variação total dos dados é definida pelo critério adotado. A análise de variância mostrou também que somente os termos idade (linear e quadrático), a correlação entre idade e SAP e entre SAP e NS, são significativos no modelo adotado, e que os demais termos podem ser desconsiderados do modelo matemático. Uma forma de visualizar mais facilmente as variáveis estatisticamente importantes e das não significativas é pelo gráfico de Pareto apresentado na Figura 4.8, onde os termos cujos valores estão à esquerda da linha vermelha ($p=0,05$) são não significativos.

Figura 4.8 - Gráfico de Pareto que permite visualizar os efeitos da idade, SAP e NS na análise de variância do módulo de elasticidade.



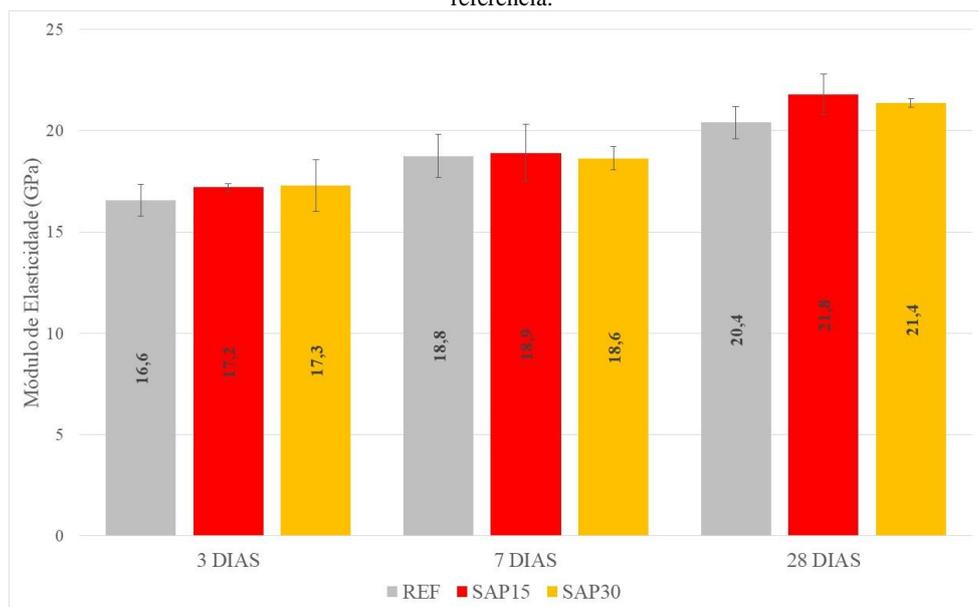
Como esperado, fica evidente a grande interferência da idade nos resultados de propriedades mecânicas (resistência à compressão e módulo de elasticidade), pois em ambas a análises estatísticas realizadas, os termos lineares e quadráticos da idade aparecem como significativos no modelo matemático, ou seja, exercem grande influência nos resultados. Além disso, também para os resultados de módulo elástico, as variáveis SAP (linear e quadrática) estão dentre as últimas quanto ao seu efeito sobre o módulo. Nos tópicos a seguir é feita uma análise detalhada da influência de cada adição no módulo elástico das pastas de cimento estudadas.

Os testes estatísticos foram feitos adotando-se um nível de significância de 5% ($\alpha=0,05$) e utilizando-se o programa Statistica 10.0®.

4.2.2.1 Efeito da adição do SAP no módulo de elasticidade

Foi feita análise do efeito da adição do SAP no módulo de elasticidade de pastas de cimento. Foram adicionados como já descrito no item 3.1, dois teores de SAP, 0,15% e 0,30% (SAP15 e SAP30), sem adição de água extra de cura interna e os valores obtidos nas idades de 3, 7 e 28 dias, foram comparados à pasta de referência (REF) e estão apresentados na Figura 4.9.

Figura 4.9 - Resultados de módulo de elasticidade de pastas de cimento contendo 0,15% e 0,30% de SAP e a pasta de referência.



É possível observar que os valores obtidos de módulo de elasticidade das pastas contendo SAP quando comparadas com a pasta de referência na idade de 3 dias foram um pouco superiores (até 4%). Já na idade de 7 dias os resultados foram praticamente iguais, mostrando que o SAP além do grande benefício da mitigação da retração autógena como será apresentado no próximo tópico (item 4.3), não prejudicou o módulo de elasticidade secante. Porém aos 28 dias, as pastas contendo SAP apresentaram aumento do módulo elástico em até 8,5% (pasta SAP15) quando comparadas à pasta de referência. Esse resultado aos 28 dias corrobora com o resultado apresentado por Mendes e Azambuja (2019), que obtiveram ganho de 7,4% de módulo elástico no microconcreto contendo SAP comparados com à mistura de referência, trabalhando com mesma relação a/c total adotada nessa pesquisa.

O principal fator que tende a interferir no módulo de elasticidade de misturas cimentícias é a porosidade e admite-se que há uma relação inversa fundamental entre porosidade e módulo de elasticidade. Sendo assim, esperava-se que as pastas contendo

SAP obtivessem menores valores de módulo de elasticidade quando comparadas à pasta de referência, pois, após devolver a água de cura interna para o sistema, a partícula de SAP dá lugar a um poro. Mas não foi o que aconteceu, pelo menos nos teores estudados.

Para Kong et al. (2014), a adição de SAP pré-saturado afeta o processo de hidratação do cimento, a estrutura dos poros das pastas de cimento endurecida, bem como a evolução da umidade interna da mistura. A redução da umidade relativa no concreto causada pela hidratação do cimento é significativamente adiada com a adição de SAP pré-saturado e, portanto, a umidade relativa dentro da amostra em determinadas idades é bastante aumentada quando comparada às misturas sem adição de SAP.

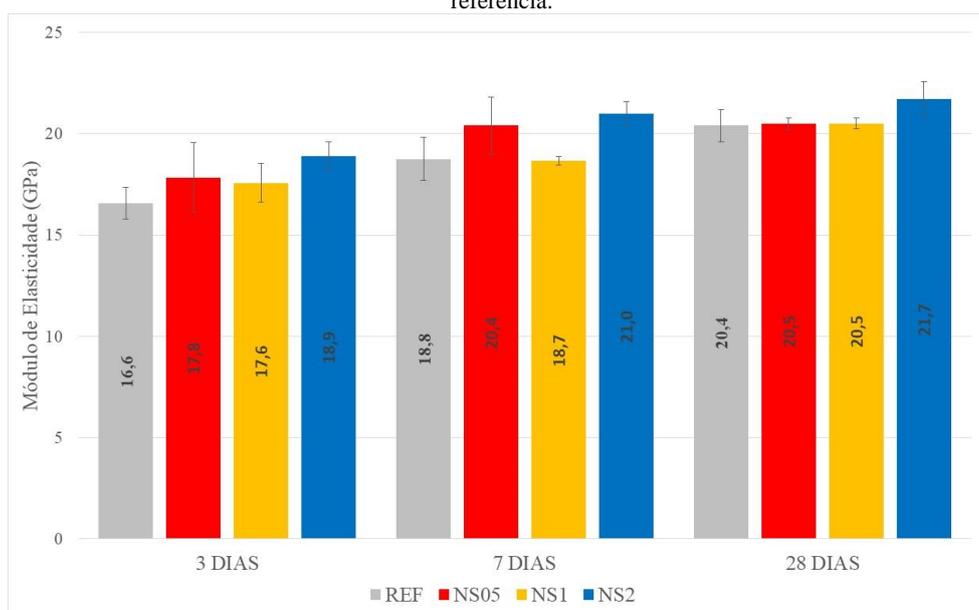
Para a idade de 28 dias, a possível explicação para o ganho de módulo de elasticidade é que segundo Ma et al. (2017), a área de pasta de cimento próxima aos poros deixados pelo SAP se apresentam mais densa do que o restante da matriz. Wang et al. (2016), também afirmaram que a microdureza da zona de hidratação afetada pelo SAP é maior do que da área não afetada.

Manzano (2016) comparou resultados de módulo de elasticidade de microconcretos com mesma relação a/c total, sem SAP e com até 0,3% de SAP e obteve valores muito próximos (misturas com SAP apresentaram resultados até 3% menores). O autor concluiu que o SAP não afeta essa propriedade. Mesma conclusão pode ser aplicada para os resultados de Silva Jr. (2017).

4.2.2.2 Efeito da adição da NS no módulo de elasticidade

Esse item faz análise comparativa dos valores obtidos de módulo elástico das pastas contendo 0,5%, 1% e 2% de NS (NS05, NS1 e NS2) comparadas à pasta de referência (REF) e a Figura 4.10 mostra seus resultados médios de módulo de elasticidade, em diversas idades.

Figura 4.10 - Resultados de módulo de elasticidade de pastas de cimento contendo 0,5%, 1% e 2% de NS e a pasta de referência.



Observando a Figura 4.10 e os percentuais relativos da Tabela 4.4, nota-se que a presença de NS promoveu um aumento no módulo de elasticidade, (máximo de 17% para a pasta NS2 aos 3 dias). Para as pastas NS05 e NS1, o ganho chega a 10% até a idade de 7 dias, porém aos 28 dias os valores se igualam ao da pasta REF.

Uma possível justificativa para o ganho de módulo elástico ter ocorrido já aos 7 dias é que de acordo com Pourjavadi et al. (2012), grande parte das reações pozolânicas das adições minerais altamente reativas estão completas até essa idade.

Os resultados de Silva Jr. (2017) também seguiram a mesma tendência, tendo maiores ganhos (até 7%) na idade de 3 dias, e na última idade ensaiada (182 dias) o percentual máximo de aumento de módulo elástico foi de 4% para a pasta contendo 2% de NS.

Santos (2016) também obteve ganho nos valores de módulo de deformação para os micro-concretos com adição de NS, porém seus resultados se mostraram melhores nas misturas contendo NS em todas as idades, chegando a 12% de ganho na mistura contendo 2% de NS aos 28 dias.

Abreu et al. (2014) observaram aumento da ordem de 14% no módulo de deformação de concretos com adição de nanosílica em comparação ao concreto de referência.

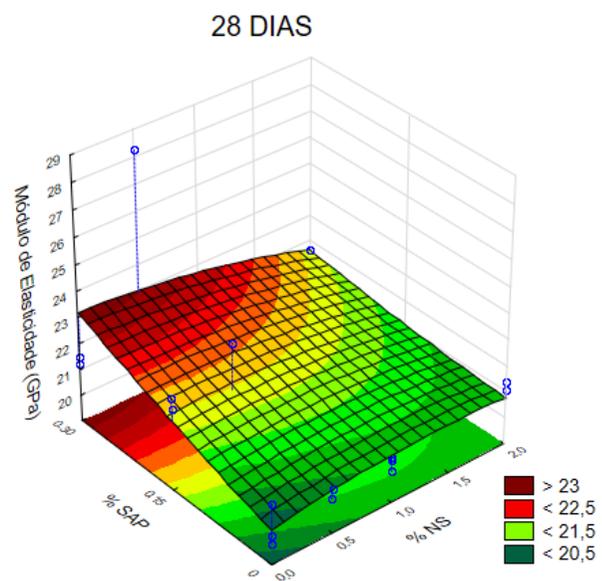
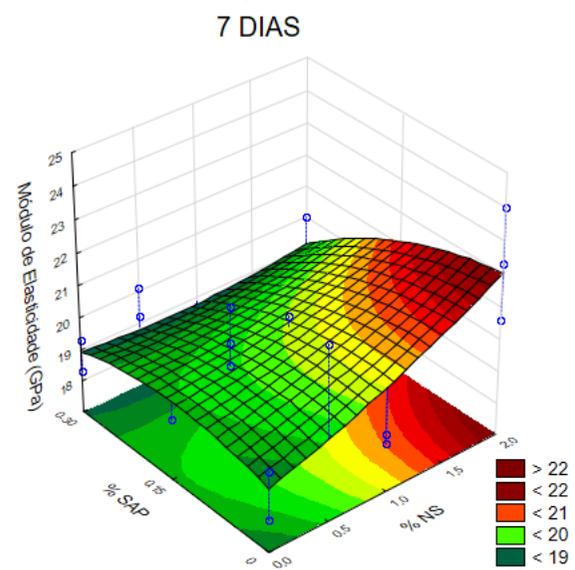
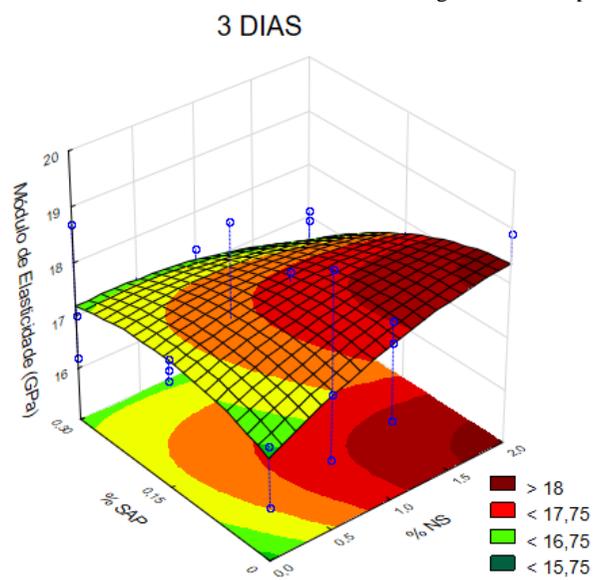
No geral, os resultados apresentados estão de acordo com as conclusões encontradas por outros pesquisadores, mesmo sem aplicação de processo específico para

garantir a dispersão eficaz da NS, ou seja, a adição de NS gera um incremento de valores de módulo elástico quando comparadas às misturas sem essa adição ainda que sem aplicação de ultrassonicação, e uma das possíveis justificativas é o refinamento de poros. O subitem 4.7 que fala de porosimetria por intrusão de mercúrio, apresentado adiante nesse trabalho, irá trazer importante compreensão do comportamento encontrado.

4.2.2.3 Efeito da adição de SAP e NS no módulo de elasticidade

Na Figura 4.11 são mostradas as superfícies de resposta da variável módulo de elasticidade, aos 3, 7 e 38 dias, para os teores de SAP e NS estudados, com o intuito de possibilitar uma melhor visualização do comportamento das adições na variável de resposta ao longo do tempo.

Figura 4.11 – Superfícies de resposta de módulo de elasticidade nas idades de 3, 7 e 28 dias.



Analisando as superfícies apresentadas na Figura 4.11 é possível observar que ocorre uma mudança de tendência aos 28 dias, onde até essa idade os maiores resultados de módulo de deformação tendiam para as pastas contendo somente NS, aos 28 dias observa-se que os maiores resultados se direcionam para as pastas contendo 0,30% de SAP, e a pasta NS05SAP15 apresentou o maior ganho nessa idade (13%), valor apresentado na Tabela 4.1.

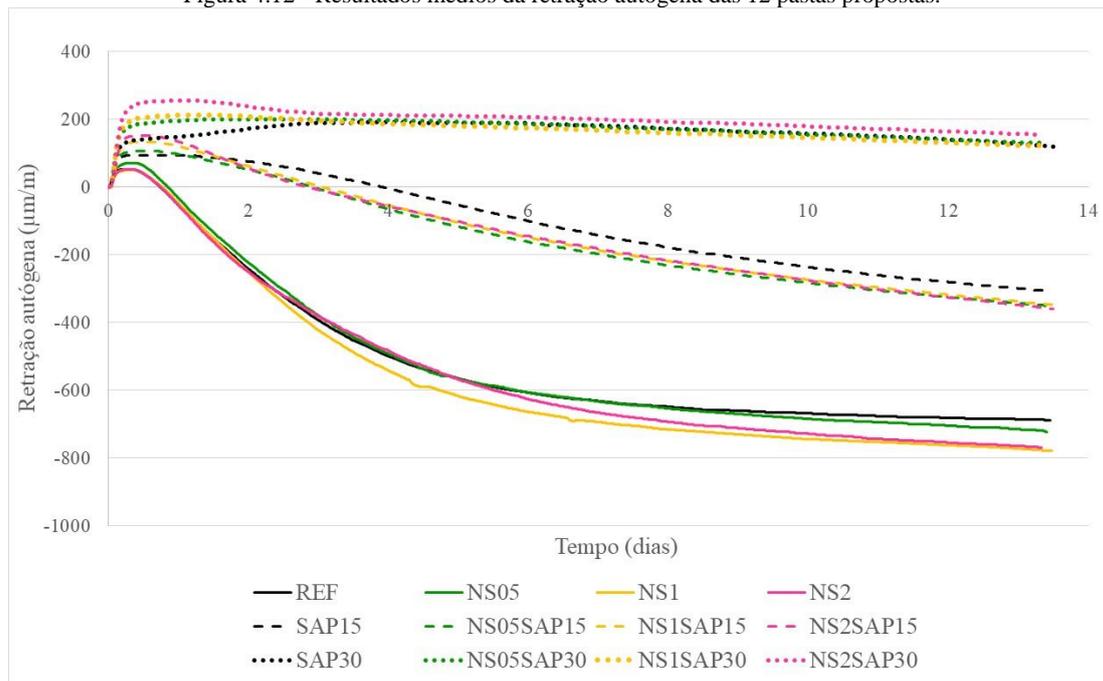
No geral as pastas híbridas apresentaram maiores valores de módulo de deformação do que a mistura de referência com percentual de ganho em torno de 6% em todas as idades. Para a idade de 3 dias, as pastas contendo somente NS apresentaram maior ganho do que as pastas híbridas, porém aos 28 dias as pastas híbridas obtiveram maior desempenho quanto ao módulo elástico do que as pastas contendo somente NS e quando comparadas às pastas contendo somente SAP o comportamento foi semelhante. Concluiu-se então que a adição de NS da forma que foi utilizada neste trabalho, em pastas contendo SAP não modificaram o seu comportamento quanto ao módulo de elasticidade.

Mendes e Azambuja (2019) concluíram que a adição de NS em misturas já contendo SAP não representaram melhora nessa propriedade. Silva Jr. (2017) também observou que os valores de módulo de deformação das misturas híbridas eram muito próximos aos da mistura de referência e da mistura contendo somente SAP. Esses dois trabalhos supracitados reforçam a conclusão apresentada quanto aos resultados de resistência à compressão que sugerem que a adição de NS às misturas contendo SAP quando mantida a relação a/c total e não é aplicado nenhum método específico que garanta a dispersão eficaz das partículas de NS, não é justificável.

4.3 RETRAÇÃO AUTÓGENA PELA METODOLOGIA DO DILATÔMETRO

Nessa pesquisa foi utilizado o método do dilatômetro proposto por Jensen e Hansen (1995) e normatizado pela ASTM C1698-09 (2014), única norma para a determinação experimental da retração autógena. Os resultados de retração autógena foram determinados experimentalmente desde o tempo zero (como descrito no item 3.3.4.1), até a idade de 14 dias e correspondem a média de três corpos de prova (Figura 4.12).

Figura 4.12 - Resultados médios da retração autógena das 12 pastas propostas.



Analisando as curvas de retração autógena ao longo do tempo foi possível observar que o SAP rege o comportamento das pastas estudadas. Vê-se claramente três grupos distintos sendo, um grupo com teor de 0,30% de SAP, onde ocorreu apenas expansão até o final do ensaio, um grupo intermediário (pastas contendo 0,15% de SAP) onde a retração aos 14 dias foi de aproximadamente 300µm/m e um terceiro grupo das pastas sem SAP onde a magnitude da retração ficou entre 700µm/m e 800µm/m. Com isso, conclui-se que a presença de NS exerce menor influência na retração autógena do que o SAP.

De acordo com Shen et al. (2016) o desenvolvimento da retração autógena ao longo do tempo é mais importante do que a magnitude que ela alcança, sendo assim. Na Tabela 4.6 são mostrados os valores absolutos de expansão e de retração autógena nas idades de 1, 3, 7 e 14 dias de ensaio para as pastas estudadas.

Tabela 4.6 - Valores de tempo zero, expansão e retração autógena nas idades de 1, 3, 7 e 14 dias de ensaio para todas as pastas estudadas.

PASTA	TEMPO ZERO (horas)	RETRAÇÃO AUTÓGENA ($\mu\text{m/m}$)				
		EXPANSÃO	1 DIA	3 DIAS	7 DIAS	FINAL
REF	12:30	51	-51	-393	-633	-689
NS05	13:50	70	-33	-381	-633	-724
NS1	14:00	50	-47	-423	-694	-779
NS2	14:00	52	-54	-382	-666	-770
SAP15	13:40	93	93	40	-142	-308
NS05SAP15	13:50	106	97	-5	-198	-365
NS1SAP15	14:00	132	121	2	-187	-364
NS2SAP15	14:30	152	133	-7	-183	-375
SAP30	14:30	191	149	189	182	119
NS05SAP30	15:20	200	195	200	178	131
NS1SAP30	14:30	212	212	196	167	120
NS2SAP30	14:40	255	255	218	199	155

Observou-se que todas as pastas sofreram expansão (valores positivos) e que quanto maior foi a quantidade de adições, tanto SAP quanto NS, maior foi essa expansão.

O fenômeno da expansão nas misturas contendo SAP ainda não foi explicado pela comunidade científica. No entanto, o mecanismo mais consistente atualmente para explicar o fenômeno é atribuído ao crescimento de grandes cristais de hidróxido de cálcio e de etringita (trissulfo-aluminato de cálcio) durante as reações de hidratação (BAHOGUEL-BOUNY, 1994; SILVA, 2007; ESTEVES, 2009; SHEN et al., 2016). De acordo com Lefever et al. (2020), essa expansão inicial pode ser correlacionada com a liberação de calor devido às reações de hidratação e após 24 horas do início de pega, quando a temperatura tende a se normalizar, essa expansão passa então a não influenciar mais na amostra.

Segundo os resultados obtidos por Shen et al. (2016), ao contrário da mistura sem adição de SAP onde ocorreu uma expansão pequena e rápida, logo após o tempo zero, nas misturas contendo o polímero, a expansão inicial foi intensa. Como a formação de portlandita é a explicação mais comum para o surgimento de expansão em idade precoce, sugere-se que o SAP pode desempenhar papel decisivo na modificação e/ou formação de portlandita.

O mesmo autor concluiu que com o aumento da adição de SAP, houve um incremento também na magnitude da expansão inicial, assim como observado no presente estudo. Porém, diferentemente do estudo, os autores adicionaram água extra de cura interna, o que sugere que a presença do SAP é a responsável pela expansão inicial e não a água extra de cura interna.

Na Tabela 4.6, observou-se que os valores de expansão para as pastas contendo 0,30% de SAP foram muito próximos dos resultados de três e sete dias, isso porque essas misturas seguiram expandindo até o final do ensaio, sendo que o pico de expansão da mistura SAP30 ocorreu com mais de 3 dias, e para as pastas NS05SAP30, NS1SAP30 e NS2SAP30 ocorreram com cerca de 24 horas após o tempo zero. O fato de todas as amostras contendo 0,30% de SAP apresentarem expansão até o final do ensaio, é um indicador de que esse teor de polímero foi excessivo, pois busca-se na engenharia otimizar os resultados e o uso consciente e econômico dos materiais. É aceitável, segundo a ABNT NBR 6118:2014 o uso de concretos que apresentem retração total (autógena, térmica e secagem) compatíveis com a abertura de fissuras na matriz em função do ambiente de exposição. Portanto, para o SAP e a/c estudados não se justifica a utilização do teor de 0,30%.

Já a adição de NS isoladamente não causou grandes alterações no desenvolvimento da retração autógena quando comparado com a pasta de referência. Mesmo a pasta contendo 0,5% de NS tendo apresentado valor de expansão maior do que as demais pastas (NS1 e NS2), sua magnitude de expansão, quando comparada com a pasta REF foi compensada na retração na idade de um dia. Esse resultado é capaz de justificar que a expansão inicial auxilia a diminuir a amplitude da retração autógena.

A pasta NS1 quando comparada a de REF, apresentou um aumento crescente na retração autógena de 8%, 10% e 13%, respectivamente para 3, 7 e 14 dias. Observou-se mesmo comportamento na resistência à compressão. Segundo Marusic e Stirmer (2016), a retração autógena para concretos com a mesma quantidade de água total aumenta com o aumento da resistência à compressão devido ao aumento da quantidade de cimento, o que pode ser correlacionado com o resultado das pastas contendo NS, pois aumenta a quantidade de aglomerante na mistura.

Seguindo o raciocínio do comportamento das pastas quanto à retração autógena devido a adição de SAP e NS isoladamente, sugere-se que o SAP altere a formação de portlandita e que a adição de NS gere um leve aumento na retração autógena ao final do ensaio. Segundo Zunino e Scrivener (2019), ocorre uma rápida precipitação de C-S-H quando são adicionadas adições minerais aos compostos cimentícios devido ao efeito fíler. Com isso, se ocorre uma rápida formação de C-S-H, conseqüentemente, ocorre também uma rápida formação de CH. E como dito anteriormente, se o SAP interferir na formação da portlandita, é razoável que quanto maior a quantidade de adições em

conjunto (SAP e NS), maior interferência no desenvolvimento da retração autógena, como foi observado nos resultados obtidos do presente estudo. A formação e consumo de CH serão melhor avaliados a diante nesse trabalho pelo ensaio de termogravimetria (item 4.5).

Na Tabela 4.6, observou-se que quanto maior a quantidade de SAP e NS maior foi a expansão inicial e essa tendência seguiu para todos os resultados de um dia. A partir do terceiro dia, não observou-se mais esse tendência, indicando que a influência das adições de SAP e NS é maior nas primeiras horas de hidratação e como já mencionado, é mais importante analisar o desenvolvimento da retração autógena com o tempo do que sua amplitude final.

Entende-se então que a ação da NS isoladamente pode ser considerada desprezível quanto à sua influência no desenvolvimento da retração autógena, porém não se pode afirmar o mesmo sobre a adição de SAP, que altera significativamente a magnitude e o comportamento das curvas de retração autógena com o tempo. Já nas pastas híbridas, a combinação de SAP e NS alteraram a evolução da retração autógena, o que leva a concluir que seu efeito conjunto na formação da microestrutura nas primeiras idades deve ser melhor investigado.

Manzano (2016) concluiu em seu trabalho que quanto maior o teor de SAP adicionado à mistura, mais elevado foi o pico de expansão e menor foi a magnitude da retração, ou seja, mais tempo demorou para atingir o fim da expansão e início da retração. Isso é um efeito benéfico para prevenir a fissuração, pois nas primeiras idades o material cimentício está mais vulnerável a esse evento, devido a sua menor capacidade em absorver tensões de tração.

Santos (2016) e Silva Jr (2017) trabalharam com microconcretos contendo SAP e NS e também observaram o efeito preponderante do SAP quanto à evolução da retração autógena comparado à adição de NS. Os autores questionam, como apresentado nesse trabalho, a necessidade do uso de NS em misturas contendo SAP.

4.4 CALORIMETRIA POR CONDUÇÃO ISOTÉRMICA

Os ensaios de calorimetria foram realizados nas 12 pastas do programa experimental, com duração de sete dias, porém serão apresentadas graficamente as curvas de cinética de hidratação até 55 horas (pouco mais de dois dias) para maior clareza na

visualização da evolução do segundo pico de hidratação, o pico de maior formação de C-S-H (Figura 4.13). Na Figura 4.14 estão apresentadas as curvas de liberação de calor acumulados em função do tempo (até os 7 dias) para cada uma das pastas estudadas.

Figura 4.13 - Curvas de cinética de hidratação em função do tempo.

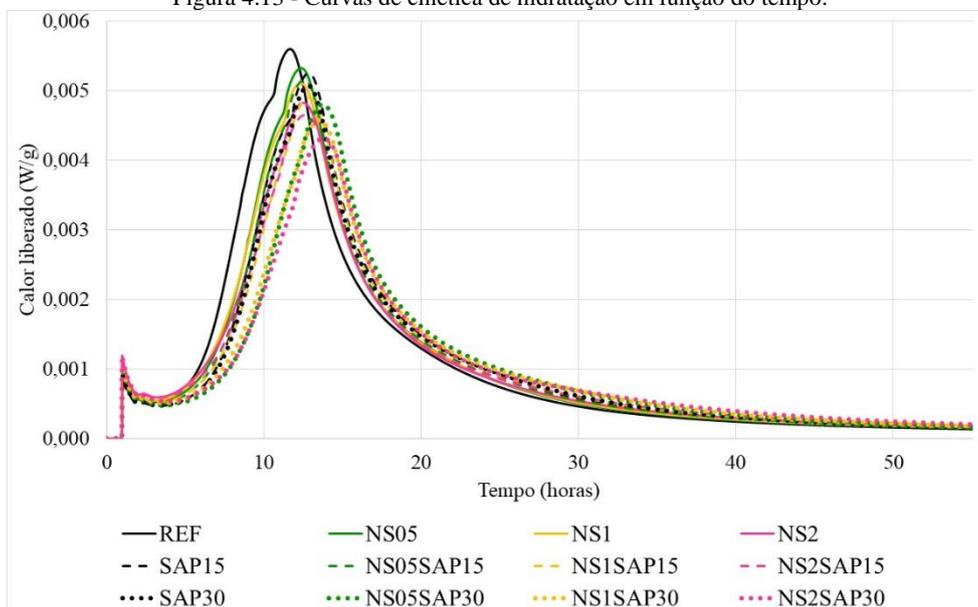
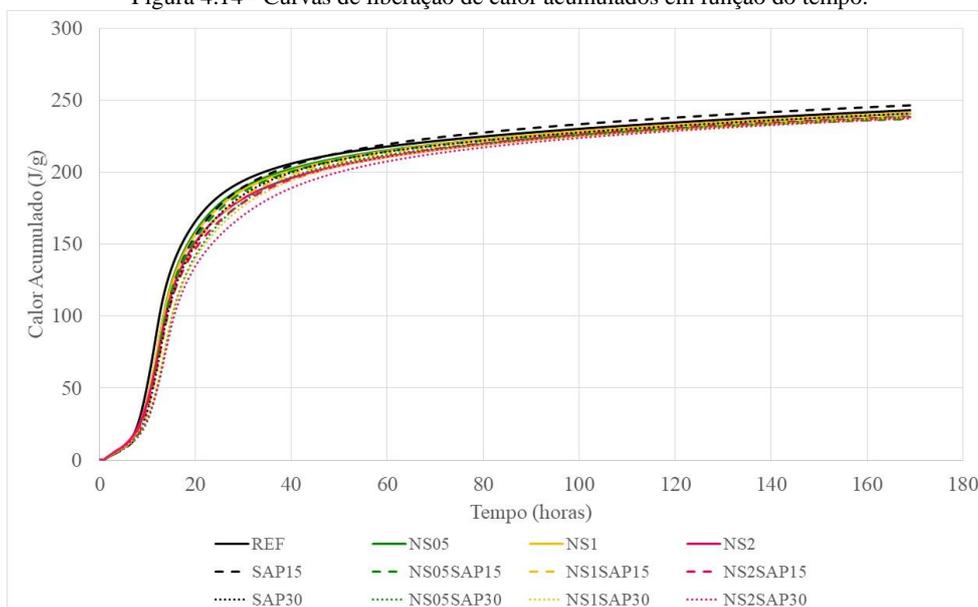


Figura 4.14 - Curvas de liberação de calor acumulados em função do tempo.



Além da apresentação gráfica das curvas de cinética de hidratação, foram calculados parâmetros calorimétricos como, taxa de aceleração, tempo do fim da indução, e tempo do pico de formação de C-S-H, pelo método gráfico das tangentes como apresentado na Figura 4.15. 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). Os resultados das análises gráficas estão apresentados na Tabela 4.7.

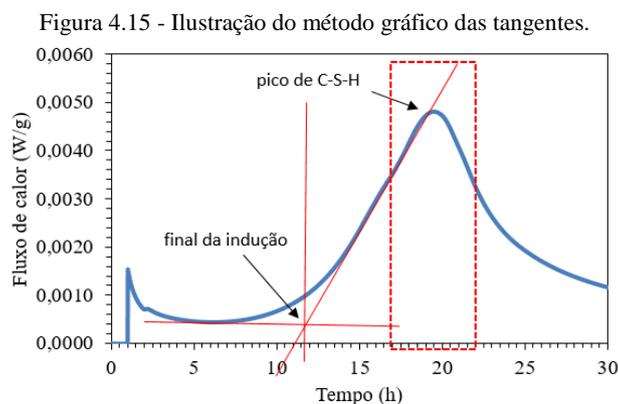


Tabela 4.7 - Resumo dos parâmetros calculados do ensaio de calorimetria de indução isotérmica das pastas

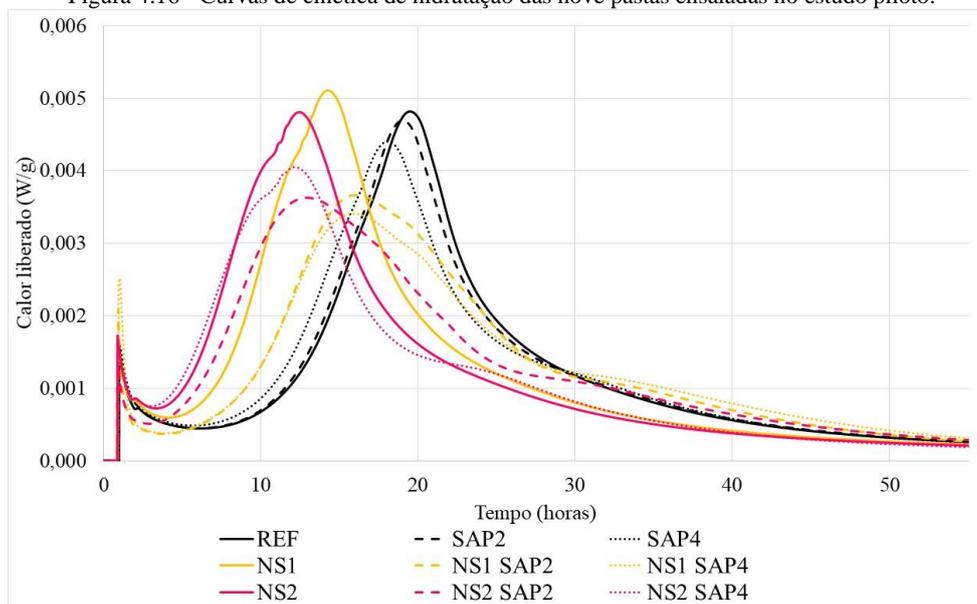
Traço	Calor acumulado total (J/g)	Tempo do final da indução (h)	Fluxo de calor no pico de C-S-H (W/g)	Tempo do pico de formação de C-S-H (h)	Taxa de aceleração x1000
REF	242,56	5,90	0,0056	11,65	1,10
NS05	240,31	6,90	0,0053	12,36	1,01
NS1	240,33	6,50	0,0051	12,34	0,94
NS2	237,60	6,50	0,0048	12,50	0,79
SAP15	244,79	6,30	0,0051	12,65	0,87
NS05SAP15	240,96	7,00	0,0051	12,57	0,95
NS1SAP15	239,05	7,10	0,0049	12,86	0,89
NS2SAP15	238,85	6,70	0,0047	12,62	0,76
SAP30	239,06	7,00	0,0051	12,84	0,95
NS05SAP30	238,77	8,00	0,0048	13,76	0,86
NS1SAP30	237,59	7,40	0,0046	13,53	0,76
NS2SAP30	236,89	7,60	0,0043	13,77	0,67

Fazendo uma análise geral dos dados apresentados, observa-se que tanto a adição de SAP quanto de NS (separadamente e em conjunto), não alteraram significativamente a quantidade total de produtos de hidratação (calor total acumulado ao final do ensaio), pois a variação quanto a mistura de referência foi de no máximo 2,3%. Porém, a cinética de hidratação sofreu influência das adições, pois houve diferenças nos demais parâmetros apresentados na Tabela 4.7 e visualmente observam-se alterações nas curvas contendo adições quando comparadas com a curva da mistura de referência apresentadas na Figura 4.13.

É importante comparar os resultados apresentados neste capítulo com os obtidos no estudo piloto detalhados no Apêndice A (Figura 4.16), onde variando a quantidades das adições (SAP e NS), obteve-se uma diferença expressiva na cinética das curvas quando comparadas às apresentadas na Figura 4.13, em função do teor de aditivo

superplastificante. No estudo piloto, o teor de aditivo foi mantido constante para todas as amostras (teor de 3,0% de SP), e com isso, para as amostras com menores teores de adições (REF, SAP2 e SAP4), a quantidade de aditivo superplastificante pode ter sido excessiva, retardando por mais de sete horas a ocorrência do principal pico de hidratação. Com isso, no estudo piloto, as análises do efeito das adições no tempo de ocorrência do pico principal de hidratação, podem não estar corretas, pois o excesso de aditivo superplastificante interfere na cinética de hidratação, tornando-se difícil isolar os efeitos e saber a parcela de um e do outro.

Figura 4.16 - Curvas de cinética de hidratação das nove pastas ensaiadas no estudo piloto.



Observa-se que, após o estudo piloto quando a pesquisa foi modificada, fixando-se o espalhamento da pasta (100 ± 10 mm) e deixando-se variável o teor de aditivo, ocorreu um comportamento diferente, houve a tendência de aproximação das curvas, como visto na Figura 4.13.

Assim, sugere-se que quando for necessário avaliar o efeito das adições nos tempos de hidratação, os ensaios sejam realizados com misturas preferencialmente sem aditivo superplastificante e, para isso, a relação a/c precisa ser maior que 0,35 a fim de permitir uma mistura trabalhável. Para o presente estudo, retirar completamente o aditivo químico acarretaria numa perda de trabalhabilidade e dificultaria a moldagem dos corpos de prova, especialmente para as misturas contendo NS. Por isso foi necessário o uso de aditivo superplastificante.

4.4.1 Efeito da adição do SAP

Na Figura 4.17 e na Figura 4.18 são apresentadas as curvas de cinética de hidratação (até 55 horas para melhor visualização) e de calor acumulado (até 7 dias), para a pasta de referência e as duas pastas contendo SAP (0,15% e 0,30%).

Figura 4.17 - Curvas de cinética de hidratação das pastas de referência e com adição de 0,15% e 0,30% de SAP.

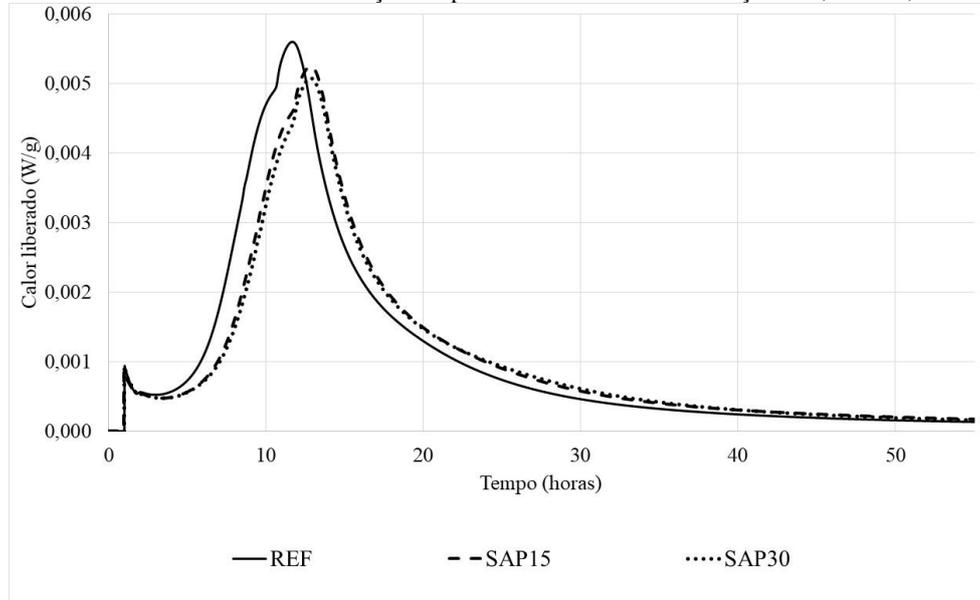
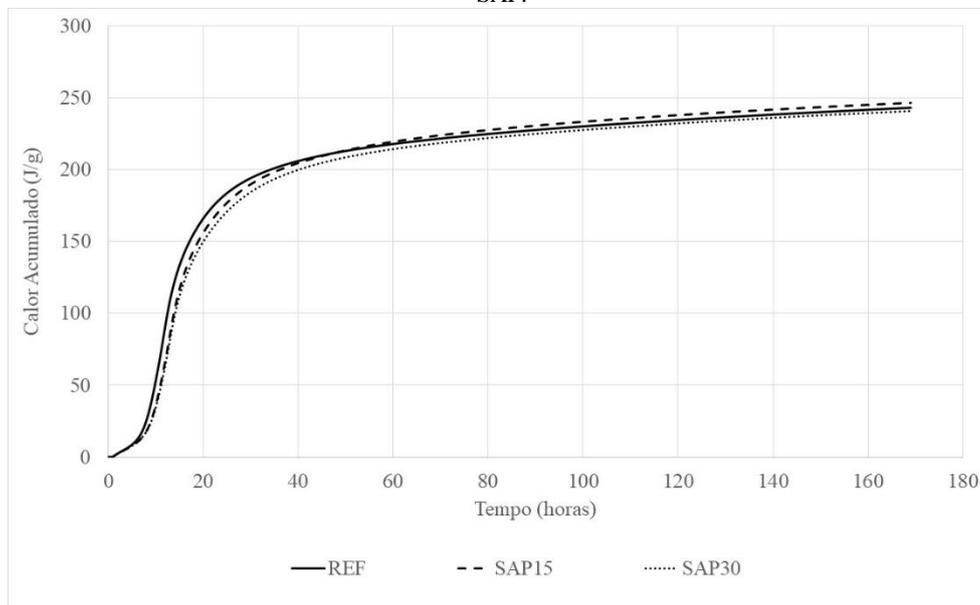


Figura 4.18 - Curvas de liberação de calor acumulado das pastas de referência e com adição de 0,15% e 0,30% de SAP.



Analisando-se as curvas apresentadas na Figura 4.17 observa-se um leve deslocamento das pastas contendo SAP para a direita, ou seja, um pequeno retardo (em torno de 10%) no tempo de ocorrência do pico de formação de C-S-H (mostrado na Tabela 4.7). Quando comparados aos resultados obtidos no estudo piloto apresentados no

Apêndice A e os da Figura 4.16, observa-se claramente o efeito do teor de aditivo superplastificante na cinética de liberação de calor. No estudo piloto as curvas das pastas contendo SAP se deslocaram para a esquerda com relação a REF, ou seja, houve uma aceleração nas reações de hidratação. Porém, não ficou claro se o comportamento observado de aceleração foi devido à adição de SAP, ou se o teor elevado de aditivo pode ter retardado o processo de hidratação. Esse mesmo comportamento de deslocamento das curvas para a direita foi observado por Manzano (2016), Agostinho (2017) e Borges (2019).

Outra possível justificativa para a ocorrência do leve retardo do pico principal de hidratação nas misturas contendo SAP (Figura 4.17) é que, segundo Siritwatwechakul et al. (2012), o SAP além de absorver água do sistema, absorve também íons cálcio e sódio, e isso modifica a concentração iônica da matriz, causando o um efeito de “diluição”. Essa explicação parece ser mais consistente, uma vez que nas pastas contendo SAP houve um acréscimo no teor de aditivo superplastificante de 0,2% e 0,4% respectivamente, em comparação à REF, diferença considerada pouco expressiva para causar retardo nas reações de hidratação.

Segundo Justs et al. (2014), quanto menor a relação a/c , menor é a intensidade do pico principal de hidratação, e essa conclusão pode ser a justificativa para os menores valores de fluxo de calor no pico de formação de C-S-H, pois parte da água da mistura encontra-se dentro do SAP, causando assim uma diminuição da relação a/c básica, ou seja, da água disponível imediatamente para participar das reações de hidratação. A ocorrência dos picos de hidratação com menor intensidade nas misturas contendo SAP também ocorreram nos trabalhos de Agostinho et al. (2020), Borges (2019) e Manzano (2016).

Mesmo assim, é importante analisar o fato das misturas contendo SAP e a mistura de referência apresentaram valores de calor acumulado total praticamente iguais (variando cerca de 1,5%). Esse resultado demonstra que a adição de SAP sem adição de água extra de cura interna não representa formação de novos hidratos (pelo menos até a idade de 7 dias), e o que rege o processo de hidratação é, possivelmente, a quantidade de água total. Além disso, a água de cura interna participa das reações de hidratação, tornando assim mais justa a comparação de misturas com e sem SAP contendo mesma relação a/c total. Essa conclusão está de acordo com observado por Assman (2013), Justs et al. (2014), Justs et al. (2015) e Hasholt e Jensen (2015).

4.4.2 Efeito da adição da NS

O efeito da adição de NS na cinética de hidratação das pastas estudadas neste programa experimental está representado graficamente na Figura 4.19 e as curvas de calor acumulado ao final de 7 dias de ensaio estão apresentadas na Figura 4.20.

Figura 4.19 - Curvas de cinética de hidratação das pastas de referência e com adição de 0,5%, 1% e 2% de NS.

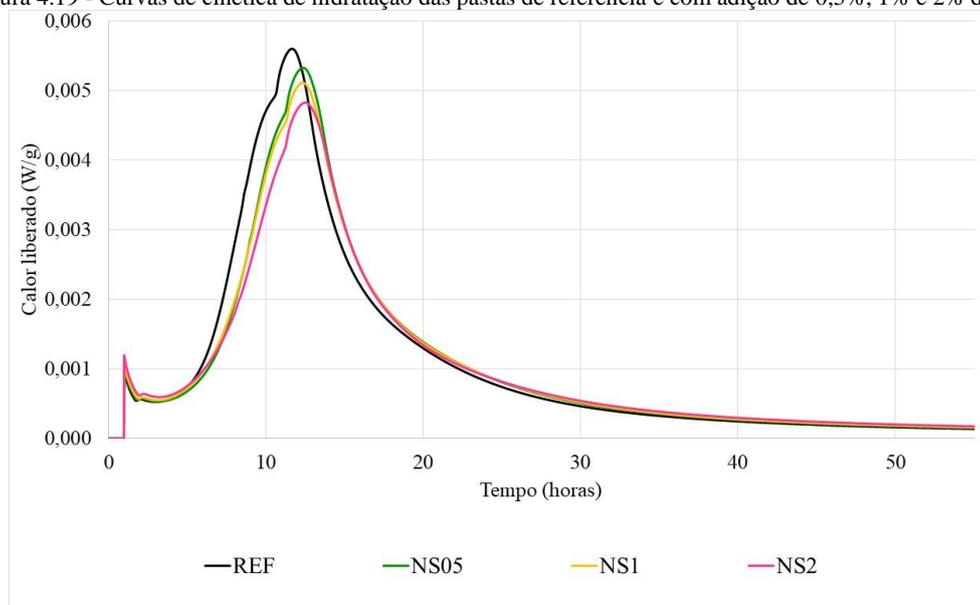
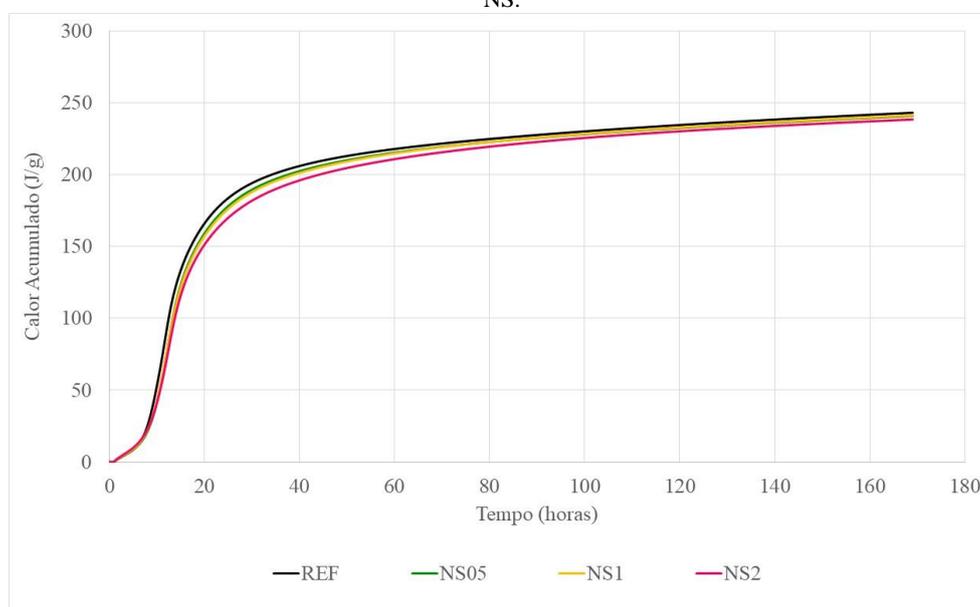


Figura 4.20 - Curvas de de liberação de calor acumulado das pastas de referência e com adição de 0,5% 1% e 2% de NS.



Mais uma vez, deve-se analisar o efeito que a quantidade de aditivo superplastificante exerceu nas curvas de cinética de hidratação. Nas pastas contendo 0,5%, 1% e 2% de NS, foi necessário aumentar em 42%, 67% e 133% o teor de superplastificante respectivamente, em relação à REF. Observa-se a necessidade de mais

que o dobro da quantidade de aditivo para a pasta NS2 em comparação com a pasta de referência. Essa quantidade excessiva de aditivo pode ter ocasionado o deslocamento das curvas para a direita, podendo ter causado um leve retardo das reações de hidratação.

Segundo Wang et al. (2020) a utilização de aditivo superplastificante à base de policarboxilato (PCE) pode aumentar o período de indução e postergar a ocorrência do seu principal pico de hidratação. Segundo Lyra et al. (2012), os grupos ionizáveis das moléculas poliméricas do aditivo superplastificante podem atuar nas cargas superficiais das partículas de cimento, diminuindo a concentração de Ca^{+2} , tornando o processo de precipitação mais lento. Outra possibilidade levantada pelo autor é que a adsorção do aditivo na superfície das partículas de cimento dificulta a aproximação das moléculas de água, diminuindo a dissolução do cimento anidro.

Zhao et al. (2017) justificam o retardo na ocorrência do pico de formação do C-S-H ao recobrimento do aditivo à superfície dos grãos de cimento dificultando a troca de água e íons no sistema, diminuindo, portanto, a taxa de hidratação. Liu et al. (2020), também perceberam que a adição de aditivo superplastificante prolonga a duração do período de indução, devido a adsorção do aditivo na superfície do grão de clínquer causando retardo na sua dissolução e, portanto, retardando também a precipitação de produtos de hidratação.

Andrade (2017) também observou retardo no tempo de ocorrência do principal pico de hidratação nas misturas contendo maiores teores de adições minerais altamente reativas. Nessas misturas também foi necessário o uso de maiores teores de aditivo superplastificante.

Para Zunino e Scrivener (2019) a adição mineral tem um importante impacto no balanço de sulfato de cimentos compostos, devido ao seu efeito fíler. Esse impacto está mais relacionado à área superficial do que a composição química. Os íons sulfato são absorvidos pelo C-S-H precipitado advindo da hidratação do C_3S . O aumento da taxa de reação do C_3S devido ao efeito fíler, acelera a precipitação de C-S-H aumentando consequentemente a quantidade de íons sulfato adsorvidos. A partir da teoria de Zunino e Scrivener (2019), esperava-se que a incorporação de NS nas misturas fosse acelerar as reações de hidratação, quando comparadas as misturas com a pasta de referência. Outros autores também observaram a aceleração das reações de hidratação em misturas contendo NS como: Lavergne et al. (2019), Rupasinghe et al. (2017), Zhang et al. (2016), Wang et al. (2016) e Hou et al. (2013). Porém, parece que o efeito retardador da quantidade de

aditivo superplastificante sobressai sobre o efeito fíler das nanopartículas de sílica de gerar pontos de nucleação e acelerar o processo de hidratação.

Outro comportamento que foi observado nas curvas de cinética de hidratação foi que quanto maior o teor de NS, menor foi a intensidade do fluxo de calor do pico de C-S-H (até 15% menor). Liu et al. (2020), estudaram o efeito da adição de NS em solução coloidal e solução modificada com aditivo superplastificante à base de policarboxilato (PCE) buscando uma maior eficiência na dispersão das nanopartículas e concluíram que a maior intensidade do fluxo de calor foi decorrente da melhor dispersão da NS modificada com PCE do que da NS não modificada. Entretanto, o resultado dessa pesquisa concluiu o inverso, quanto maior o teor de NS, menor foi o fluxo de calor do pico de C-S-H. Isso sugere que o aumento do teor de aditivo superplastificante usado nas misturas contendo NS, para manter um mesmo espalhamento, parece não ter promovido uma melhor dispersão.

Entretanto, ao final do ensaio (7 dias) a quantidade de calor liberado foi praticamente a mesma, apresentando diferença menor que 2% entre as amostras com NS e a REF, o que gera o questionamento sobre como a tendência de aglomeração de NS interferem na hidratação de compostos cimentícios. Entende-se que a adição de NS modifica a cinética de hidratação, mas não produz mais hidratos do que a referência mesmo que a taxa de aceleração tenha reduzido. Resultados também observado por Agostinho et al. (2020).

4.4.3 Efeito da adição de SAP e NS em conjunto.

Para facilitar o entendimento do efeito, em conjunto, das adições de SAP e NS na cinética de liberação de calor de hidratação, repetiu-se a Tabela 4.7 anteriormente apresentada, adicionando um sistema de cores variando desde o verde (menor valor) ao vermelho (maior valor) - Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Resumo dos parâmetros calculados do ensaio de calorimetria de indução isotérmica das pastas com formatação condicional em sistema de cores.

TRAÇO	Calor acumulado total (J/g)	Tempo do final da indução (H)	Fluxo de calor no pico de C-S-H (W/g)	Tempo do pico de formação C-S-H (h)	Taxa de aceleração x1000
REF	242,56	5,90	0,00561	11,65	1,10
NS05	240,31	6,90	0,00533	12,36	1,01
NS1	240,33	6,50	0,00511	12,34	0,94
NS2	237,60	6,50	0,00481	12,50	0,79
SAP15	244,79	6,30	0,00507	12,65	0,87
NS05SAP15	240,96	7,00	0,00515	12,57	0,95
NS1SAP15	239,05	7,10	0,00491	12,86	0,89
NS2SAP15	238,85	6,70	0,00466	12,62	0,76
SAP30	239,06	7,00	0,00508	12,84	0,95
NS05SAP30	238,77	8,00	0,00481	13,76	0,86
NS1SAP30	237,59	7,40	0,00459	13,53	0,76
NS2SAP30	236,89	7,60	0,00431	13,77	0,67

Analisando a coluna de calor acumulado total observa-se uma ligeira variação de dos resultados das pastas em relação a de referência (máximo 2,3%). Há uma tendência de quanto maior os teores de adições, menor o calor total acumulado ao final de 7 dias. Entretanto, a conclusão geral é que as adições não interferem na quantidade total de produtos hidratados, pelo percentual relativo ser muito próximo ao da pasta REF.

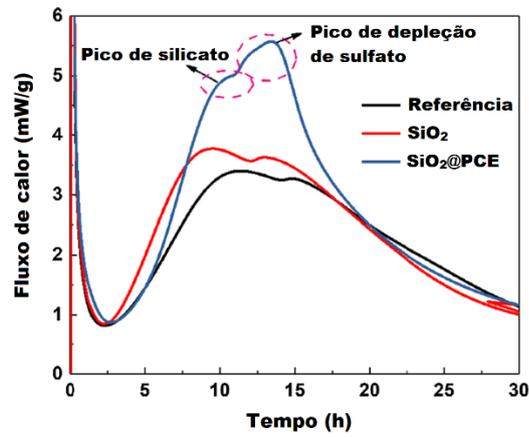
Com relação ao tempo final da indução, observa-se que quanto maior o teor das adições, mais prolongado é o período de indução, assim como maior o retardo no tempo para ocorrência do pico de formação de C-S-H. Esse fato já foi justificado nos itens anteriores desse trabalho (4.4.1 e 4.4.2) onde quanto maior o teor de aditivo, maior a tendência de retardo na precipitação de produtos de hidratação e como exposto no item 4.1, à medida que se intensificou os teores de adições (tanto de NS quanto de SAP), elevou-se também o teor de aditivo.

O fluxo de calor das pastas, também teve tendência a ser menor, quanto maiores os teores de adições, assim como a taxa de aceleração, ou seja, o formato das curvas passou a ser mais largo, liberando menos calor por um período mais prolongado de tempo.

A curvas das pastas estudadas neste trabalho seguem em sua maioria o mesmo formato da curva SiO₂@PCE do trabalho de Liu et al. (2020), apresentando um pico de formação de silicato e um pico de depleção de sulfato (Figura 4.21). Porém nas pastas contendo mais de 2% de aditivo superplastificante: NS05SAP30, NS1SAP15, NS1SAP30, NS2, NS2SAP15 e NS2SAP30 com 2,2%, 2,3%, 2,6%, 2,8%, 3,2% e 3,7%

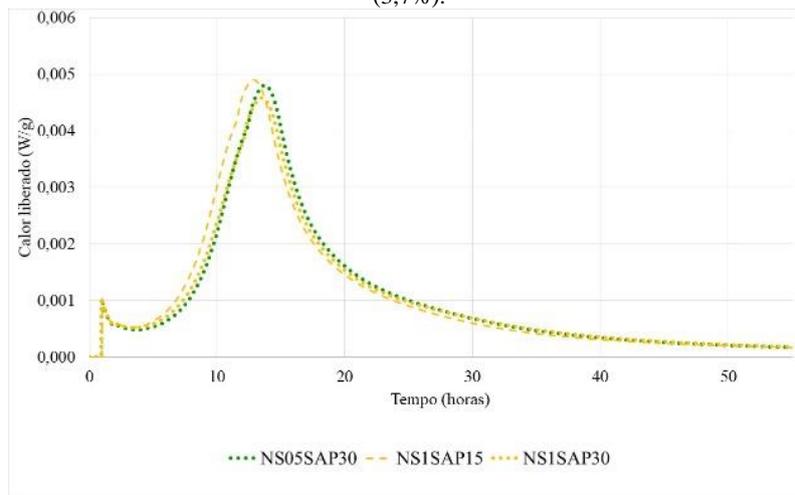
respectivamente, tendem a não apresentar essa diferenciação entre os picos de formação de silicato e de depleção de sulfato (Figura 4.22).

Figura 4.21 - Efeitos de 1,5% de SiO₂ não modificado e 1,5% de SiO₂@PCE na taxa de hidratação do cimento

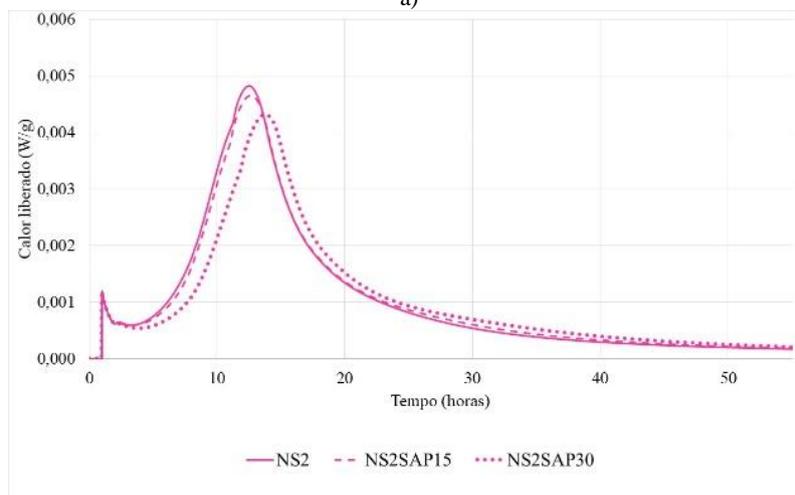


Fonte: (LIU et al. 2020)

Figura 4.22 – Curvas de cinética de hidratação das pastas contendo mais de 2% de aditivo superplastificante: a) NS05SAP30 (2,2%), NS1SAP15 (2,3%) e NS1SAP30 (2,6%), b) NS2 (2,8%), NS2SAP15 (3,2%) e NS2SAP30 (3,7%).



a)



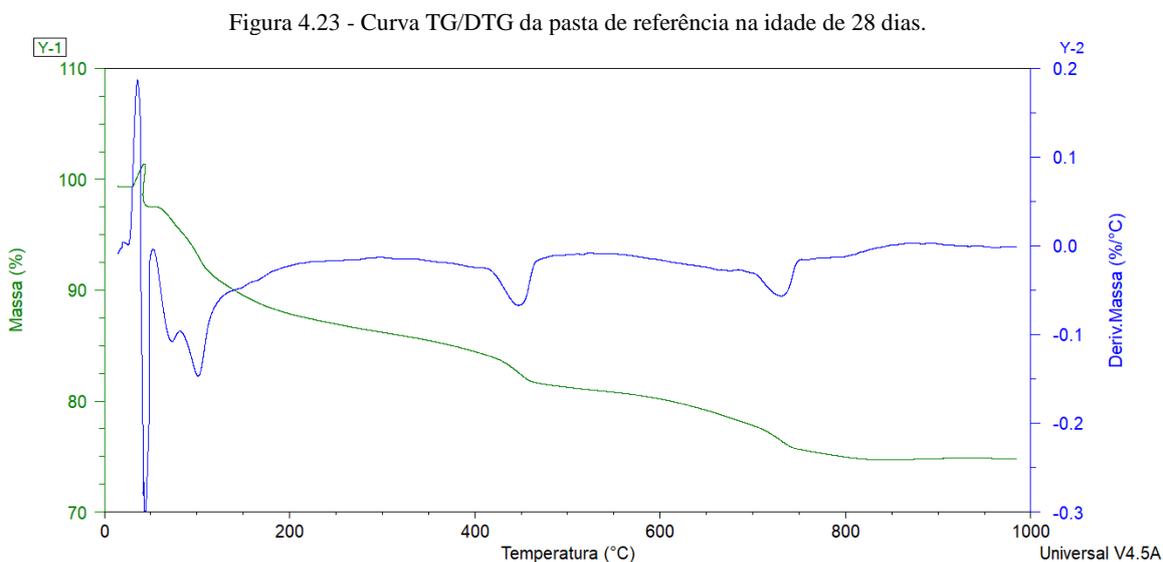
b)

Essa alteração do formato das curvas, não tornando possível observar a nitidamente os dois picos (pico de silicato e depleção de sulfato), pode ser correlacionado ao teor de aditivo, pois Liu et al. (2020) justifica, que pode ocorrer uma redução de adsorção de íons SO_4^{2-} no aluminato tricálcico (C_3A), provavelmente pela adsorção competitiva entre os íons do PCE e do sulfato pela superfície do aluminado tricálcico (C_3A), alterando a cinética de precipitação dos produtos hidratados.

Com isso, entende-se que no caso da presente pesquisa, o composto que mais exerceu influência na cinética de hidratação das pastas foi o aditivo superplastificante, pois não foi constatado formação de novos hidratos até o final do ensaio (7 dias), mesmo com a alteração na cinética das curvas. Para melhor compreensão da interferência das adições de NS e SAP na cinética de hidratação de compostos cimentícios, sugere-se testar misturas sem a presença de aditivo SP, que nessa pesquisa, mostrou ter maior impacto nos resultados.

4.5 TERMOGRAVIMETRIA

Como descrito anteriormente no item 2.2.2, existem basicamente três regiões que são analisadas durante o incremento de temperatura, sendo essas: desidratação (Ldh), desidroxilação (Ldx), descarbonatação (Ldc) que estão relacionadas com faixas de temperaturas da decomposição do C-S-H, do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e do CaCO_3 , respectivamente. Na Figura 4.23 são mostradas as curvas de TG e DTG da pasta de referência aos 28 dias de idade. As curvas de DTG das demais pastas propostas no programa experimental estão apresentadas no Apêndice C



No geral, as curvas das pastas em todas as idades mostraram similaridade, ou seja, formando os mesmos tipos de hidratos, porém em quantidades diferentes de acordo com idade e teor de adições. Em geral, os formatos das curvas estão de acordo com a literatura.

Notou-se dois eventos principais de decomposição, sendo o primeiro pico endotérmico em torno de 430°C e o segundo em torno de 750°C, esses picos representam a desidroxilação do CH (portlandita) e a descarbonatação do CaCO₃, respectivamente. Segundo a literatura, existe outro pico endotérmico em torno de 200°C que seria devido a desidratação de algumas fases como gipsita, C-S-H, etringita (AFt) e monossulfato (AFm) (RAMACHADRAN e BEAUDOIN, 2001, SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016, DEBOUCHA et al., 2017).

Uma técnica muito utilizada para determinar o grau de hidratação é quantificando a água quimicamente ligada a partir da perda de massa de amostras secas entre 105°C e 1000°C, e essa teoria assume que somente a água capilar é eliminada antes dos 105°C. Porém, a etringita, C-S-H e monossulfato perdem parte da sua água quimicamente ligada em temperaturas abaixo de 105°C, inclusive durante o processo de secagem prolongado. Mesmo assim, para determinar a massa relacionada a perda de água quimicamente ligada a partir do CH, C-S-H e demais hidratos, deve ser descontada a massa perdida devido à descarbonatação, sendo assim não deve ser calculada simplificada a partir da diferença de massa entre as temperaturas inicial e final (SCRIVENER et al. 2015, SCRIVENER; SNELLINGS E LOTHENBACH, 2016).

Segundo Deboucha et al. (2017), para estimar o grau de hidratação de materiais cimentícios é necessário o conhecimento da água quimicamente ligada ao fim da hidratação, ou no tempo infinito (a_{∞}), e esse valor é de difícil obtenção, pois não existem valores específicos de acordo com a adição mineral. Até o ano de 2017, nenhum modelo de quantificação de grau de hidratação baseado nos ensaios de termogravimetria foram considerados consensuais dentre a comunidade científica.

Segundo o comitê técnico da RILEM sobre hidratação e microestrutura de concreto com materiais cimentícios suplementares (TC 238-SCM: Hydration and microstructure of concrete with supplementary cementitious materials), um dos fatores determinantes para o cálculo da quantidade de C-S-H na mistura é a sua composição química, que devido a sua grande variabilidade torna difícil a determinação precisa do seu teor na mistura (SCRIVENER et al., 2015). Sendo assim, neste trabalho, os cálculos e análises serão baseados somente no teor de CH.

Como citado no item 2.2.2, não existe consenso na literatura sobre a faixa de temperatura considerada para a desidroxilação (Ldx), ou decomposição do Ca(OH)₂, seguiu-se então a faixa de temperatura entre 380°C e 500°C sugerida por Oliveira (2019). O cálculo foi realizado conforme Equação 4.1 proposta pelo comitê RILEM TC 238-SCM (LEFEVER et al., 2020).

$$CH(\%) = \frac{PM_{CH}}{M_F} \cdot \frac{MM_{CH}}{MM_{H_2O}} \quad (4.1)$$

Onde:

PM_{CH} = Perda de massa na faixa de temperatura de decomposição do CH

M_F = Massa final

MM_{CH} = Massa molecular do CH

MM_{H₂O} = Massa molecular da água

Na Tabela 4.9 são mostrados os resultados calculados do teor de CH e o percentual em relação à referência para todas as pastas propostas no programa experimental nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias. A partir dessa tabela serão analisados os resultados separadamente, verificando o efeito do teor de SAP, NS e das adições em conjunto com relação à pasta de referência e no decorrer das idades.

Tabela 4.9 – Resultados calculados a partir do ensaio de termogravimetria de teor de CH e percentual em relação à referência para as pastas propostas no programa experimental para as idades de 1, 3, 7 e 28 dias.

TRAÇO	1 DIA		3 DIAS		7 DIAS		28 DIAS	
	1 DIA	% REF	3 DIAS	% REF	7 DIAS	% REF	28 DIAS	% REF
REF	10,0%	100,0%	10,0%	100,0%	10,3%	100,0%	10,3%	100,0%
SAP15	8,5%	85,2%	10,4%	104,1%	8,9%	86,1%	8,4%	81,6%
SAP30	7,5%	75,3%	10,1%	100,8%	8,3%	80,9%	7,9%	76,5%
NS05	9,5%	95,1%	9,5%	95,1%	9,1%	88,0%	7,8%	75,3%
NS05SAP15	8,1%	81,1%	10,1%	100,4%	9,7%	94,4%	7,9%	76,1%
NS05SAP30	9,1%	91,4%	9,7%	97,1%	9,4%	91,2%	7,2%	70,1%
NS1	9,3%	92,6%	9,7%	96,3%	8,8%	85,3%	8,2%	79,3%
NS1SAP15	8,7%	87,2%	9,3%	92,6%	8,6%	83,3%	6,5%	63,3%
NS1SAP30	9,0%	90,5%	9,5%	95,1%	8,8%	85,3%	6,9%	67,3%
NS2	8,2%	81,9%	7,5%	75,0%	8,1%	78,9%	6,7%	64,5%
NS2SAP15	8,7%	87,2%	8,8%	87,7%	8,3%	80,5%	6,3%	61,0%
NS2SAP30	7,9%	79,4%	9,6%	95,9%	7,9%	76,1%	6,0%	58,6%

Em termos gerais, todas as pastas contendo adições (tanto SAP quanto NS) apresentaram percentuais menores de CH quando comparados à pasta de referência em todas as idades, porém para a idade de 3 dias, a diferença percentual é menor tendo ainda as pastas SAP15, SAP30 e NS05SAP15 com maiores teores de CH do que a pasta REF.

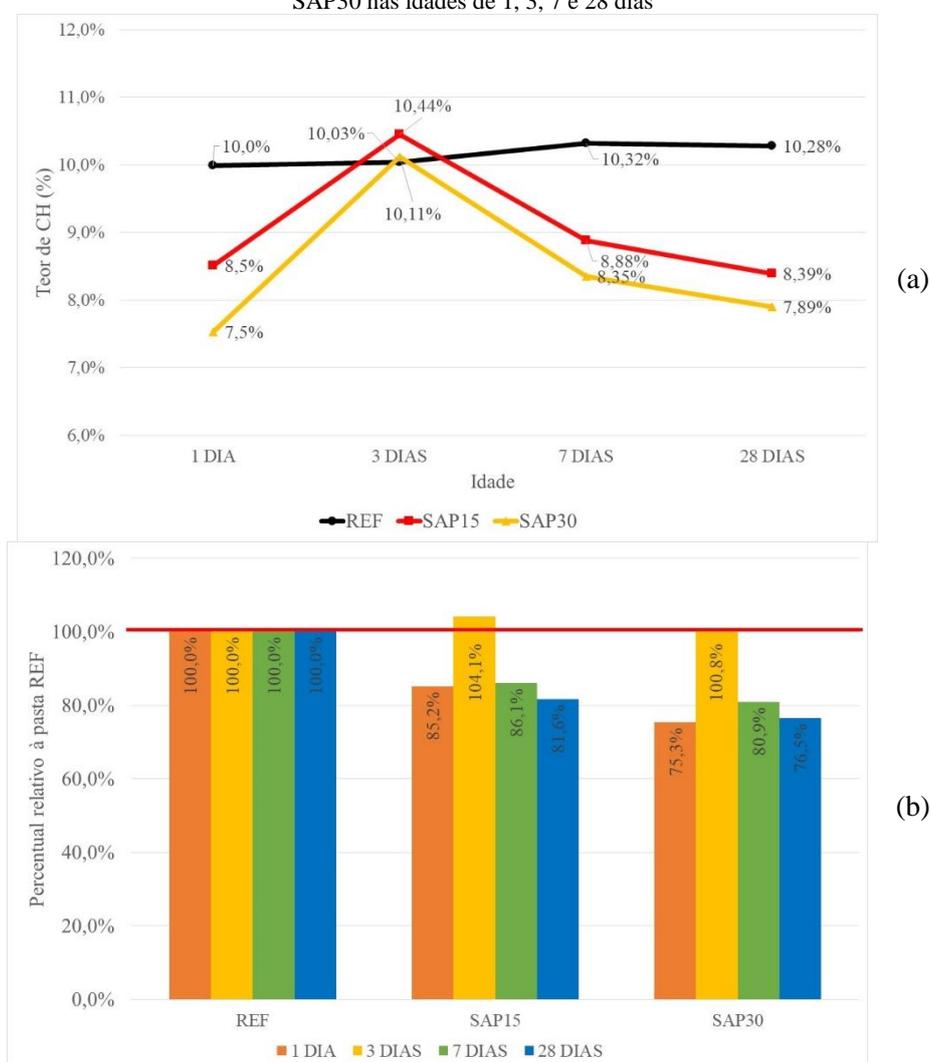
O aumento no percentual de CH observado de 1 dia para 3 dias pode ser justificado por Taylor (1997), que afirma que dentro das primeiras 24 horas de hidratação, somente

cerca de 30% do cimento reage. Esse comportamento pode ser também observado analisando-se o gráfico de evolução da liberação de calor acumulado no ensaio de calorimetria (Figura 4.14). Vê-se que ao final de 24 horas de ensaio, as curvas ainda estão em crescimento, e com 72 horas de ensaio as curvas já se apresentam estabilizadas e com valores bem próximos aos do final do ensaio (7 dias).

4.5.1 Efeito da adição de SAP.

Os resultados de teor de CH a partir do ensaio de termogravimetria das pastas REF, SAP15 e SAP30 para as idades de 1, 3, 7 e 28 dias e o percentual relativo à pasta REF, estão apresentados na Figura 4.24 (a) e (b) respectivamente.

Figura 4.24 – Resultados de teor de CH (a) e percentual relativo quanto à pasta REF (b), das pastas REF, SAP15 e SAP30 nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias



Observa-se que somente na idade de 3 dias as pastas contendo SAP apresentaram maiores teores de CH do que a pasta REF e que nas demais idades, quanto maior foi a

presença de SAP, menor foi o teor de CH quando comparado à referência. Entende-se então que o retardo na disponibilidade de parte da água (interna ao SAP), alterou a formação e consumo de CH no decorrer do tempo.

Esteves et al. (2014) concluíram que a presença de SAP influencia o desenvolvimento dos hidratos em sua natureza química. Talvez seja essa influência que alterou a quantidade de CH em todas as idades quando comparado à pasta REF, mesmo que as misturas tenham mesma relação a/c total.

Snoeck et al. (2015) compararam amostras com mesma relação a/c total submetidas o ensaio de termogravimetria e observaram que a adição de SAP fez com que o teor de CH diminuísse em todas as amostras com diferentes teores e tipos de SAP.

Manzano (2016) também concluiu que a adição de SAP aumenta a atividade pozolânica, reduzindo o teor de CH quando comparado à pasta REF em misturas com mesma relação a/c total. Esteves (2011) encontrou o mesmo comportamento e o justificou afirmando que após liberar toda a água de cura interna, as partículas de SAP formam vazios esféricos distribuídos homogeneamente na matriz cimentícia e esses poros podem atuar como pontos de promoção da atividade pozolânica, conseqüentemente maior consumo de CH.

4.5.2 Efeito da adição de NS.

Os resultados de teor de CH a partir do ensaio de termogravimetria das pastas REF, NS05, NS1 e NS2 para as idades de 1, 3, 7 e 28 dias e o percentual relativo à pasta REF, estão apresentados na Figura 4.25 (a) e (b) respectivamente.

Figura 4.25 - Resultados de teor de CH (a) e percentual relativo quanto à pasta REF (b), das pastas REF, NS05, NS1 e NS2 nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias



Observa-se que, em geral, houve uma diminuição no teor de CH em todas as pastas estudadas. Esse comportamento foi observado em todas as idades. Esses resultados evidenciam a atividade pozolânica que a NS exerce nas misturas cimentícias, mesmo que os resultados apresentados no item 4.4 mostrem que até o sétimo dia, não houve formação de novos hidratos nas misturas contendo NS em relação à mistura de referência, pois a quantidade de calor de hidratação ao final do ensaio foi praticamente a mesma para todas as amostras. Normalmente, quanto menor o teor de CH, maior a quantidade de C-S-H, com isso há uma tendência de refinamento de poros e de densificação da matriz cimentícia. Esses resultados são analisados a seguir nos itens 4.7 e 4.8. Entretanto, os ganhos obtidos nos resultados de propriedades mecânicas, tendem a corroborar com os menores teores de CH nas pastas contendo somente NS em relação à referência.

Andrade (2017) observou em pastas contendo 3% de NS os menores teores de CH, em todas as idades ensaiadas (1, 3, 28 e 91 dias) quando comparadas à mistura de

referência. Seus resultados mostraram também um aumento no teor de CH entre a idade de 1 e 28 dias, com tendência de estabilização entre os resultados de 28 e 91 dias. De acordo com o autor, a reação pozolânica tende a consumir o excedente de CH formado pela hidratação do clínquer de cimento Portland, porém, como o teor de substituição de cimento Portland por nanosílica é baixo (3%), o teor de CH aumenta durante a hidratação, de modo que após os 28 dias esse teor tende a se estabilizar.

Singh et al. (2015) observaram uma maior diminuição no teor de CH em pastas de cimento hidratadas com 3% de nanosílica em comparação com a amostra de referência, com 1 dia de hidratação e atribuíram esse resultado ao efeito de nucleação proporcionado pela nanosílica durante a hidratação em idades iniciais. Zhao et al. (2017), também ensaiando pastas de cimento com adição de NS, observaram que o consumo de hidróxido de cálcio é maior para a mistura com NS do que para a mistura sem adição, indicando maior reação pozolânica. Essa maior reação pozolânica foi relacionada à elevada área superficial da NS, que conseqüentemente geram pontos de nucleação, melhorando a interação iônica entre os cristais de CH e a NS.

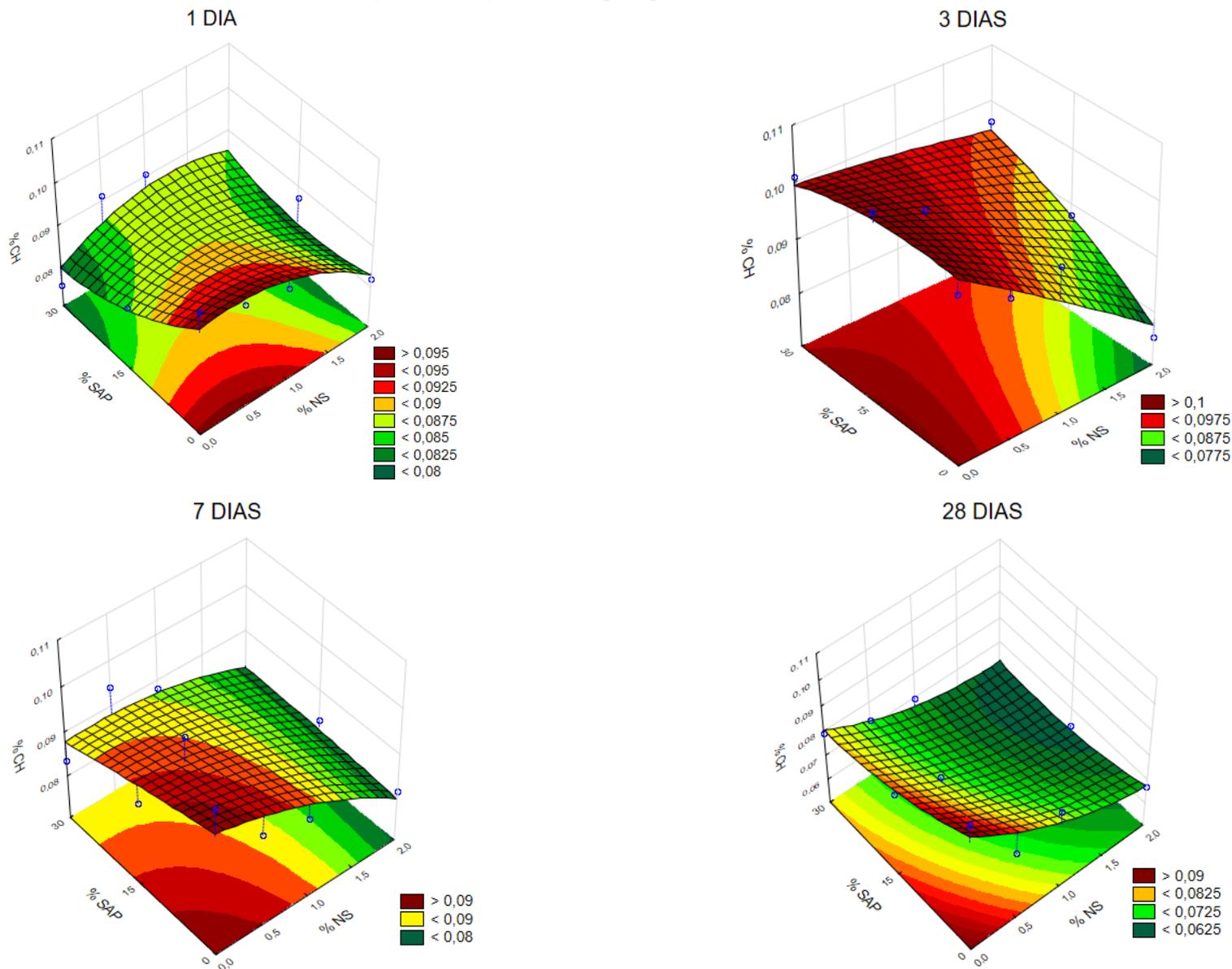
Segundo Pourjavadi (2012) e Hou et al. (2013), a maior parte das reações pozolânicas na NS estão completas até o 7º dia. Segundo Zhang et al. (2016), a NS é mais eficaz na promoção de reações iniciais de hidratação (até 7 dias) do que a sílica ativa, pois promove maior consumo de CH, e conseqüentemente, maior formação de C-S-H.

Um fato que precisa ser observado é que, mesmo havendo dúvidas quanto à dispersão eficaz das pastas contendo NS, observou-se um maior consumo de CH, quanto maior foi a quantidade de NS adicionada, evidenciando que mesmo na presença de aglomerações de NS, a atividade pozolânica se mostrou eficiente. É possível que caso seja aplicado um processo que garanta a dispersão da NS, essa atividade pozolânica seja potencializada, até para teores menores do que os empregados nesta pesquisa o que favorece a trabalhabilidade e reduz a demanda por aditivo superplastificante.

4.5.3 Efeito da adição de SAP e NS em conjunto.

Para uma melhor visualização do comportamento do teor de SAP e de NS na variável de resposta (teor de CH) ao longo do tempo, são mostradas na Figura 4.26 as superfícies de resposta nas idades estudadas (1, 3, 7 e 28 dias).

Figura 4.26 – Superfícies de resposta para o teor de CH, nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.



Observa-se na Figura 4.26 uma mudança de comportamento das superfícies de resposta com o decorrer das idades. Até o terceiro dia, nota-se uma tendência de menores valores da superfície (tons de verde), para as misturas contendo somente NS e, a partir da idade de 7 dias, essa depressão da superfície se direciona para as misturas híbridas, havendo uma propensão para, quanto maiores as adições em conjunto, NS e SAP, menores os teores de CH.

Parece que existe uma correlação do tempo da liberação da água contida no SAP, com o desenvolvimento dos produtos de hidratação, pois nas pastas contendo as duas adições houve maior consumo de CH do que as pastas contendo somente uma adição. Infere-se que a disponibilidade da água de forma tardia, favorece a reação pozolânica, em idades posteriores aos 7 dias, pois observou-se que nos resultados de calorimetria apresentados no capítulo 4.4, não houve formação de novos hidratos até o fim do ensaio.

4.6 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO ^{29}Si (RMN-MAS ^{29}Si)

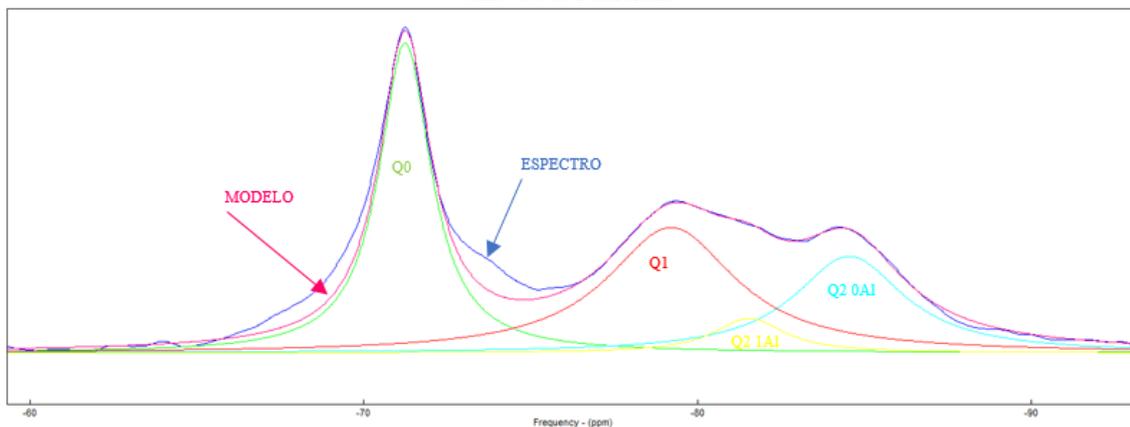
Os resultados obtidos a partir dos ensaios de RMN com núcleo de Silício permitem análises sobre a formação estrutural dos compostos químicos. Para os espectros ^{29}Si RMN-MAS, sabe-se que o deslocamento químico é controlado principalmente pela coordenação atômica do vizinho mais próximo, mas também há efeitos significativos do vizinho mais próximo. E então os espectros são sensíveis à polimerização de tetraedros nas cadeias de gel, a fatores geométricos, como comprimento de ligação Si-O ou ângulo de ligação Si-O-Si, e também para a presença de átomos de alumínio em substituição aos de silício (PÉREZ et al., 2014).

A deconvolução das curvas espectrais em seus componentes foi aplicada com sucesso aos resultados da espectroscopia de RMN para obter dados quantitativos sobre a concentração relativa de silício em diferentes ambientes tetraédricos e valores do comprimento médio da cadeia (CMC) em géis C-S-H.

Neste trabalho é apresentada uma caracterização avançada da estrutura do gel de C-S-H em amostras de cimento hidratado preparadas com e sem a adição de SAP e NS. Na Figura 4.27 é mostrado o espectro obtido a partir do ensaio de ^{29}Si RMN-MAS, seus picos deconvoluídos e a curva resultante da deconvolução dos picos para a amostra de referência. Os resultados das demais amostras do programa experimental estão apresentados no Apêndice D. Observe que os resultados da deconvolução são curvas

aproximadas para interpretar espectros complexos. Foi calculado o comprimento médio da cadeia (CMC) e a relação Al/Si seguindo equações 4.2 e 4.3 propostas por Perez et al. (2014).

Figura 4.27 – Resultado da espectrometria por ^{29}Si RMN-MAS (espectro), as curvas deconvoluídas referentes aos picos característicos de Q0, Q1, Q2 0Al e Q2 1Al, e a curva resultante da soma das deconvoluções (modelo) da amostra de referência.



$$CMC = \frac{Q1(0Al) + Q2(0Al) + \frac{3}{2}(Q1(1Al) + Q2(1Al))}{\frac{1}{2}(Q1(0Al) + Q1(1Al))} \quad (4.2)$$

$$\frac{Al}{Si} = \frac{\frac{1}{2}(Q1(1Al) + Q2(1Al))}{Q1(0Al) + Q2(0Al) + Q1(1Al) + Q2(1Al)} \quad (4.3)$$

A tecnologia de RMN desempenha um papel importante no estudo das reações químicas durante a hidratação do cimento e nas propriedades microscópicas dos produtos de hidratação. O valor de CMC é um dos padrões importantes para medir o grau de polimerização das moléculas da cadeia de sílica e quanto maior o CMC, maior o grau de polimerização. Já, a morfologia das moléculas da cadeia de silício-oxigênio dos hidratos, pode ser analisada pelo cálculo da razão de alumínio para silício (Al/Si). Os resultados de CMC e relação Al/Si estão apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Dados resultantes do ensaio de ^{27}Si RMN-MAS e valores calculados do comprimento médio de cadeia (CMC) e relação Al/Si.

TRAÇO	CADEIA	δ (ppm)	ÁREA (adimensional)	ÁREA (%)	CMC	Al/Si
REF	Q0	-71,013	7.565,00	36,83%	3,779	0,044
	Q1 (0AI)	-79,718	7.166,74	34,89%		
	Q2 (1AL)	-81,143	1.131,66	5,51%		
	Q2 (0AL)	-84,489	4.675,86	22,77%		
SAP15	Q0	-71,232	8.714,39	39,15%	3,557	0,036
	Q1 (0AI)	-79,513	7.887,60	35,44%		
	Q2 (1AL)	-81,425	969,32	4,35%		
	Q2 (0AL)	-84,299	4.686,92	21,06%		
SAP30	Q0	-71,230	8.741,47	41,77%	4,198	0,048
	Q1 (0AI)	-79,591	6.083,20	29,07%		
	Q2 (1AL)	-80,294	1.167,07	5,58%		
	Q2 (0AL)	-84,227	4.935,97	23,59%		
NS05	Q0	-71,203	8.619,60	37,94%	3,772	0,049
	Q1 (0AI)	-79,447	7.840,73	34,51%		
	Q2 (1AL)	-80,852	1.372,37	6,04%		
	Q2 (0AL)	-84,230	4.888,19	21,51%		
NS05SAP15	Q0	-71,134	8.588,77	40,33%	3,874	0,042
	Q1 (0AI)	-79,515	6.838,23	32,11%		
	Q2 (1AL)	-80,642	1.079,08	5,07%		
	Q2 (0AL)	-84,236	4.789,08	22,49%		
NS05SAP30	Q0	-70,736	7.930,36	43,47%	3,521	0,074
	Q1 (0AI)	-79,139	6.292,25	34,49%		
	Q2 (1AL)	-79,477	1.527,55	8,37%		
	Q2 (0AL)	-83,888	2.493,85	13,67%		
NS1	Q0	-71,184	9.252,79	40,26%	3,598	0,043
	Q1 (0AI)	-79,373	7.958,48	34,63%		
	Q2 (1AL)	-80,219	1.173,78	5,11%		
	Q2 (0AL)	-84,171	4.598,95	20,01%		
NS1SAP15	Q0	-71,198	9.625,14	40,07%	3,463	0,032
	Q1 (0AI)	-79,502	8.582,26	35,73%		
	Q2 (1AL)	-80,786	933,81	3,89%		
	Q2 (0AL)	-84,272	4.877,11	20,31%		
NS1SAP30	Q0	-71,268	8.764,03	39,77%	4,568	0,063
	Q1 (0AI)	-79,782	6.179,13	28,04%		
	Q2 (1AL)	-80,259	1.679,23	7,62%		
	Q2 (0AL)	-84,132	5.414,33	24,57%		
NS2	Q0	-71,290	9.785,10	41,26%	3,892	0,037
	Q1 (0AI)	-79,662	7.422,42	31,30%		
	Q2 (1AL)	-81,532	1.026,49	4,33%		
	Q2 (0AL)	-84,244	5.480,64	23,11%		
NS2SAP15	Q0	-71,256	8.620,99	37,59%	3,610	0,045
	Q1 (0AI)	-79,604	8.287,10	36,13%		
	Q2 (1AL)	-80,067	1.287,98	5,62%		
	Q2 (0AL)	-84,264	4.740,02	20,67%		
NS2SAP30	Q0	-71,213	9.634,98	39,43%	4,019	0,069
	Q1 (0AI)	-79,387	7.876,34	32,23%		
	Q2 (1AL)	-79,582	2.051,83	8,40%		
	Q2 (0AL)	-84,102	4.872,57	19,94%		

Os valores obtidos de relação Al/Si estão muito próximos aos valores encontrado na literatura para misturas cimentícias sem adições minerais, provavelmente pelo baixo percentual de sílica ativa e NS utilizados nessa pesquisa. Porém os valores de CMC se assemelharam ao de misturas contendo adições, o que leva a concluir que as adições

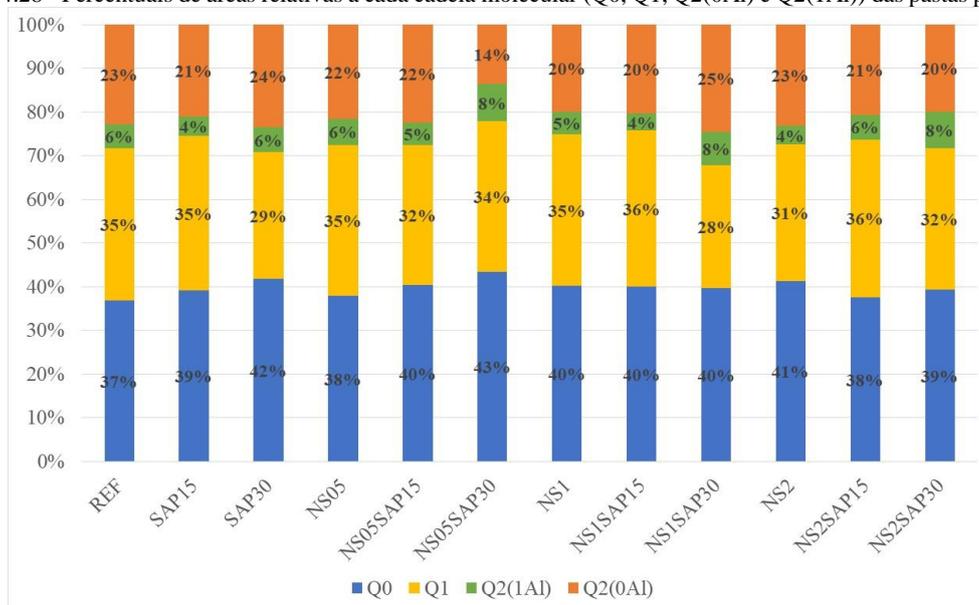
minerais utilizadas nesse trabalho tendem a incrementar o comprimento médio de cadeia, porém exercem pouca influência no balanço entre alumínio e silício (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016).

Esse aumento no comprimento médio de cadeia, pode justificar o ganho de desempenho nas propriedades mecânicas e o maior consumo de CH das pastas quando comparadas à pasta de referência.

Observa-se nas pastas contendo somente NS, que o valor do CMC se manteve próximo ao valor da pasta REF mesmo com o aumento do teor de NS, variando no máximo 5% para a pasta NS1. Já a relação Al/Si aumentou na pasta contendo 0,5% de NS (aumento de 12% com relação à REF) e diminuiu com o aumento do teor de NS, (redução máxima de 16% na pasta NS2). Os resultados de Andrade (2017), para pastas contendo 3% de NS aumentaram o CMC em 3%, já os resultados de Fraga (2019) que investigou pastas com substituição de 2% de NS apresentaram um aumento de CMC de 7%. Os percentuais são relativamente baixos, assim como os encontrados na presente pesquisa.

Para facilitar o entendimento das áreas relativas de cada cadeia molecular, a Figura 4.28 é apresentada.

Figura 4.28 - Percentuais de áreas relativas a cada cadeia molecular (Q0, Q1, Q2(0Al) e Q2(1Al)) das pastas propostas.



Analisando as áreas relativas a cada cadeia molecular, observou-se valores percentuais próximos ao da pasta de referência e aumento das áreas de Q0 para todos os teores de adição de NS. Esse aumento de partículas de cimento anidro pode ser

correlacionado à dificuldade de dispersão das partículas de sílica ativa e NS. Segundo Kong et al. (2013), as aglomerações de NS, além de impedir que a adição atue como filler, melhorando o empacotamento, consomem água livre adsorvida e/ou aprisionada nas aglomerações de NS.

Para a pasta NS05, houve um aumento das áreas de Q0 e Q2(0Al). O percentual de Q1(0Al) ficou praticamente igual e a área de Q2(1Al) sofreu ligeira queda, acarretando num aumento do CMC em 12%, mas manteve inalterada a relação Al/Si. Para a pasta NS1, não houve mudanças significativas, e os valores obtidos de CMC e relação Al/Si sofreram queda de 2 e 5% respectivamente. Já para a pasta NS2, houve aumento das áreas de Q0 e Q2 (0Al) e queda nas áreas de Q1(0Al) e Q2(1Al), o que ocasionou queda de 16% no CMC e aumento na relação Al/Si de 3%. O maior percentual de queda no CMC para a pasta contendo 2% de NS pode ter sido causado pela dificuldade de dispersão das partículas de NS, que pode ter adsorvido e/ou aprisionado água que prejudicou a polimerização do C-S-H. Mesmo assim, essa queda no CMC, não resultou em prejuízo às propriedades mecânicas como apresentado no 4.2 e mesmo que tenha ocorrido a aglomeração das partículas de NS, elas conseguiram ter ação pozolânica, pois reduziram o teor de CH como apresentado nos resultados de termogravimetria.

Para as pastas contendo somente SAP, a adição de 0,15% do polímero resultou numa diminuição no CMC e na relação Al/Si em 6% e 18%, respectivamente, quando comparados à REF. Já o maior teor de SAP adicionado (0,30%), gerou um incremento de aproximadamente 10% tanto no CMC quanto na relação Al/Si. Não foi encontrado na literatura científica até o momento, publicações para fins de comparação dos resultados encontrados, o que mostra se tratar de um assunto novo e a importância de se realizar pesquisas no tema.

Para as pastas SAP15 e SAP30, observou-se um aumento na área de Q0, ou seja, maior percentual de cimento anidro quando comparado à referência. A pasta SAP15 apresentou maior área de Q1(0Al), porém áreas menores de Q1(1Al) e Q2, o que incorreu na diminuição do CMC e da relação Al/Si. Em contrapartida, a pasta SAP30 apresentou diminuição de Q1(0Al) e aumento de Q1(1Al) e Q2, incrementando assim o CMC e relação Al/Si.

Essas análises com relação às áreas de cada cadeia molecular podem guiar a análise quanto à distância de influência do SAP. Ficou evidente que a água aprisionada pelo SAP incorreu em mais partículas de cimento sem reagir (anidras), porém modificou o grau de

polimerização daquelas partículas que foram hidratadas, mostrando a influência da disponibilidade da água de cura interna na formação dos hidratos.

Para as pastas híbridas, o comportamento foi heterogêneo, porém observa-se uma tendência de aumento no CMC e relação Al/Si nas pastas contendo 0,30% de SAP, e queda nas pastas contendo 0,15% de SAP, seguindo o comportamento das pastas contendo somente SAP. Mesmo assim, essa queda não representou prejuízo ao desempenho mecânico.

Como justificado no item 4.4 (Calorimetria por condução isotérmica), o teor de aditivo superplastificante pode interferir na adsorção de íons SO_4^{2-} na superfície do C_3A , alterando a cinética de hidratação. Hou et al. (2020) afirmam que, sendo a ligação Si-O-Al mais fácil de ser quebrada do que a ligação Si-O-Si, é provável que a molécula de AlO_4 , e não a de SiO_4 , entre na cadeia do gel de C-S-H. Como resultado, a quantidade de gel de C-S-H ligado pelo Al diminui gradualmente com o crescimento da idade, resultando em um ligeiro aumento da relação Al/Si com o tempo. Essa alteração na adsorção do SO_4^{2-} na superfície do C_3A causada pelo alto teor de SP, pode alterar as ligações Si-O-Al e Si-O-Si, conforme mencionado por Hou et al. (2020). Isso pode justificar as maiores relações Al/Si encontradas nas pastas NS1SAP30, NS2SAP30 e NS05SAP30, as misturas com teores mais elevados de SP (2,6%, 2,2% e 3,7% respectivamente).

Outra justificativa que deve ser melhor investigada é que, mais uma vez, ficou evidente que a disponibilidade da água interfere na formação da microestrutura de compostos cimentícios. As misturas com maiores valores de relação Al/Si e CMC foram as pastas contendo 0,30% de SAP, o momento em que a água atua no processo de hidratação, altera a microestrutura dos hidratos. Nas misturas contendo SAP, inicialmente, parte da água está interna ao polímero, sendo liberada somente após a redução da umidade relativa interna, momento em que já existem produtos de hidratação formados, acarretando em maior consumo de CH, e aumento do grau de polimerização das cadeias de C-S-H.

4.7 POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO

A partir dos resultados obtidos por meio do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio é possível caracterizar o diâmetro dos poros associando-os ao volume de mercúrio intrudido. Os ensaios foram realizados nas 12 amostras de pastas de cimento

propostas neste trabalho, na idade de 28 dias. A pressão aplicada pelo equipamento permite caracterizar poros na faixa de 0,009 μm a 300 μm e os poros podem ser classificados de acordo com suas dimensões em microporos, mesoporos e macroporos. Na Tabela 4.11 é apresentada a descrição de cada tipo de poro, assim como as propriedades afetadas seguindo a classificação proposta por Mindess e Young (1981).

Tabela 4.11 - Classificação do diâmetro médio dos poros em pastas de cimento hidratadas

Designação	Diâmetro	Descrição	Função da água	Propriedades afetadas
Poros Capilares	10 μm – 50nm	Capilares grandes (macroporos)	Comporta se 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

Fonte: (MINDESS e YOUNG, 1981).

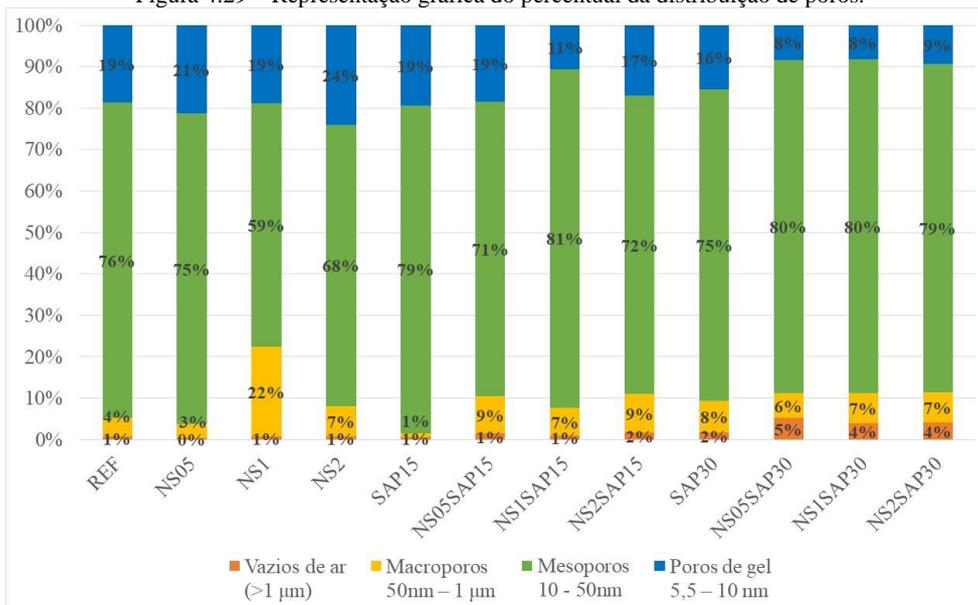
Segundo a classificação apresentada na Tabela 4.11, a primeira faixa de classificação da estrutura de poros é chamada de vazios de ar, composta pelos poros com diâmetro médio maiores que 1 μm . Os macroporos compreendem valores entre 10 μm e 50 nm, já os mesoporos possuem dimensões médias entre 50 nm e 10 nm. Por fim, os poros de gel têm diâmetros menores que 10 nm.

Na Tabela 4.12 estão apresentados os resultados do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio. O diâmetro médio foi associado com um volume de intrusão de mercúrio correspondente ao 50% do valor total intrudido. Na Figura 4.29 está a representação gráfica do percentual relativo da distribuição de poros.

Tabela 4.12 - Resultados de PIM das pastas de cimento na idade de 28 dias.

TRAÇO	Volume total intrudido (ml/g)	Área total de poros (m ² /g)	Porosidade (%)	Diâmetro médio (μm)	Vazios de ar (>1 μm)		Macroporos 50nm – 1 μm		Mesoporos 10 - 50nm		Poros de gel 5,5 – 10 nm	
					(ml/g)	(%)	(ml/g)	(%)	(ml/g)	(%)	(ml/g)	(%)
REF	0,063	16,330	12,36	0,0174	0,001	1%	0,003	4%	0,048	76%	0,012	19%
NS05	0,057	15,708	11,18	0,0163	0,000	0%	0,002	3%	0,042	75%	0,012	21%
NS1	0,055	12,601	10,90	0,0200	0,000	1%	0,012	22%	0,032	59%	0,010	19%
NS2	0,052	14,589	10,24	0,0152	0,000	1%	0,004	7%	0,035	68%	0,012	24%
SAP15	0,080	20,764	15,35	0,0152	0,001	1%	0,001	1%	0,063	79%	0,016	19%
NS05SAP15	0,068	18,379	13,19	0,0141	0,001	1%	0,006	9%	0,048	71%	0,013	19%
NS1SAP15	0,074	18,016	14,34	0,0174	0,001	1%	0,005	7%	0,060	81%	0,008	11%
NS2SAP15	0,068	18,571	13,17	0,0141	0,001	2%	0,006	9%	0,049	72%	0,012	17%
SAP30	0,103	28,615	18,93	0,0142	0,002	2%	0,008	8%	0,078	75%	0,016	16%
NS05SAP30	0,090	21,273	17,07	0,0163	0,005	5%	0,005	6%	0,073	80%	0,008	8%
NS1SAP30	0,093	22,288	17,28	0,0163	0,004	4%	0,007	7%	0,074	80%	0,008	8%
NS2SAP30	0,087	21,990	16,47	0,0152	0,004	4%	0,006	7%	0,069	79%	0,008	9%

Figura 4.29 – Representação gráfica do percentual da distribuição de poros.



O diagrama de dimensão dos poros em relação ao volume incremental de mercúrio intrudido e a distribuição acumulada do volume de poros estão representados nas Figura 4.30 e Figura 4.31, respectivamente.

Figura 4.30 - Distribuição incremental de volume de poros

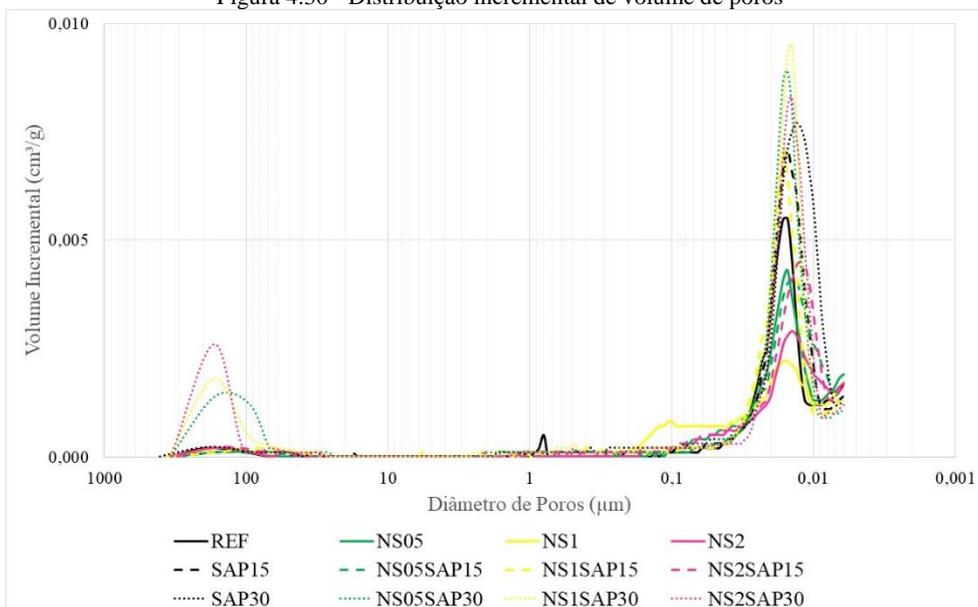
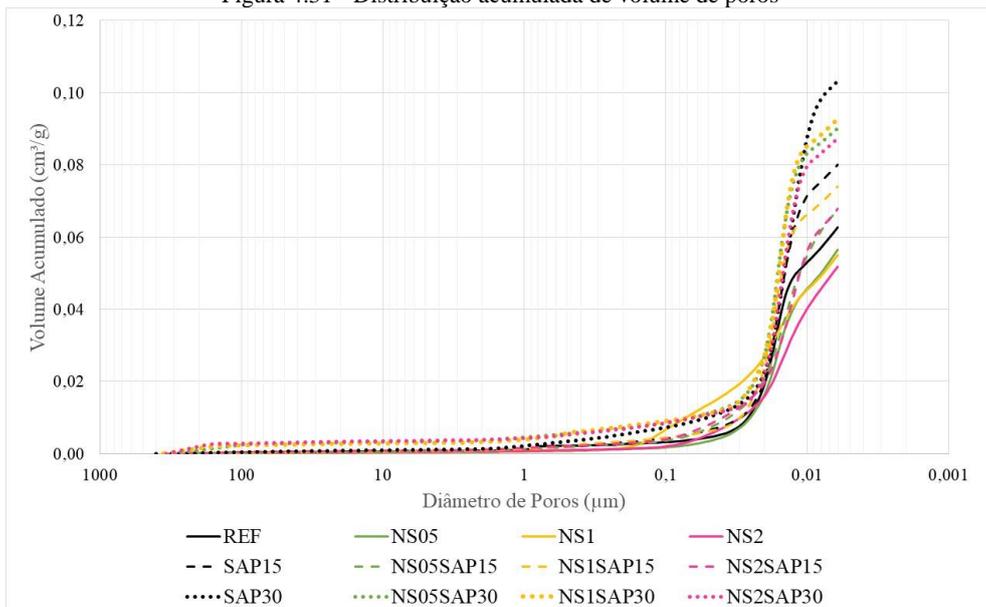


Figura 4.31 - Distribuição acumulada de volume de poros



Para todas as pastas, observa-se que o maior percentual de volume intrudido está na faixa de dimensão dos mesoporos. Com relação aos macroporos, a pasta NS1 apresentou resultados discrepantes dos demais, com percentual superior ao das demais pastas, atingindo 22%, enquanto a média do restante das amostras foi de 7%. A quantidade de mesoporos da pasta NS1 foi 59%, enquanto para as demais misturas, o percentual foi de cerca de 70-80%, o que sugere que esse ensaio seja refeito para comprovação desse resultado.

A partir da Figura 4.31 é possível observar que todas as pastas contendo SAP, híbridas ou simples, apresentaram porosidade maior do que a pasta de referência, proveniente, muito provavelmente, dos poros deixados após o desinchamento do polímero. Nota-se também que as misturas contendo 0,30% de SAP são as que possuem maior volume total de mercúrio intrudido, comportamento comprovado pelos resultados numéricos de porosidade e volume total, contidos na Tabela 4.12. Entretanto, mesmo com maior porosidade total, os diâmetros médios dessas amostras sofreram redução quando comparados à pasta REF.

Observa-se que a presença de NS diminui o volume de poros em todas as amostras. As pastas contendo apenas nanosílica (NS05, NS1 e NS2) apresentaram os menores volume de mercúrio intrudido. Mas também a presença de NS nas pastas contendo SAP causou redução do volume de mercúrio intrudido. Esse resultado mostra que a NS tem a capacidade de refinamento de poros, melhorando o empacotamento, mesmo na presença do SAP, mesmo nos baixos teores estudados.

O comportamento observado está de acordo com as conclusões de Andrade (2017) e de Ma et al. (2019), que mostraram que a adição de NS é efetiva na redução da porosidade, através do efeito fíler, preenchendo vazios. Mesmo nas misturas híbridas, nas pastas contendo polímero e nanosílica, a adição de NS diminuiu a porosidade total em média em 12% e 11% em relação às pastas SAP15 e SAP30 respectivamente. Esse comportamento também pode ser observado nos resultados de área total de poros.

A adição de SAP, ao contrário, causou aumento na porosidade total, mesmo sendo mantida a mesma relação a/c total para todas as amostras. Manzano (2016) atribuiu o aumento da porosidade em pastas contendo SAP a adição de água extra de cura interna, porém, observa-se nesse trabalho que mesmo com a relação a/c total iguais para todas as misturas, as amostras contendo SAP apresentaram porosidade maior do que as misturas sem adição de polímero.

Outro dado importante que deve ser analisado é o valor de diâmetro médio de poros, pois, mesmo as misturas que apresentaram as maiores porosidade e área de poros, obtiveram diâmetro médio de poros inferior à mistura REF. A diminuição do diâmetro médio dos poros nas amostras quando comparadas à REF, corrobora o refinamento ou densificação da matriz cimentícia, o que justifica os melhores resultados de propriedades mecânicas das as misturas com adições de SAP e NS, simples ou híbridas. Apenas a pasta NS1 apresentou diâmetro médio superior à de referência, porém não foi encontrado uma explicação para tal comportamento e propõe-se que o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio seja repetido.

Nas pastas NS05SAP30, NS1SAP30 e NS2SAP30, observa-se o aumento do percentual de vazios de ar (pico em torno de 90 μ m apresentados na Figura 4.30) para cerca de 4%, onde as demais misturas apresentaram teores em torno de 1%. Infere-se em então que a combinação de 0,30% de SAP com os teores de NS tendem a aumentar o teor de ar aprisionado na mistura. Questiona-se se esse comportamento ocorreu em função do alto teor de aditivo superplastificante utilizado nessas misturas, ou devido ao teor de 0,30% de SAP, ou se foi ainda um efeito combinado.

Para as quatro pastas contendo 0,30% de SAP, observou-se uma distribuição de poros semelhantes entre si. Apesar dessas pastas apresentarem maior porosidade e maior teor de macroporos (cerca do dobro em relação a REF), o maior teor de SAP não provocou perdas nas propriedades mecânicas, pelo menos até 0,3% em relação à massa de cimento.

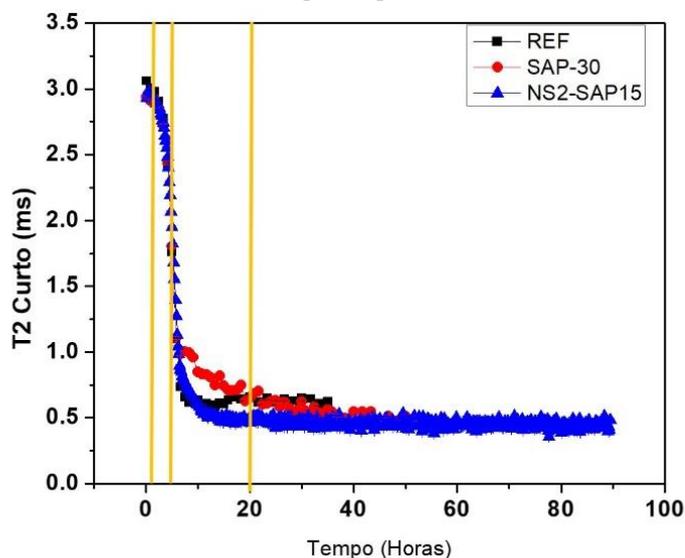
Os resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio dessa pesquisa, mostraram que o SAP não modificou a estrutura porosa afetando negativamente as propriedades mecânicas. Sabendo-se da eficácia em mitigar a retração autógena, sugere-se estudar o efeito das alterações de porosidade nas propriedades de durabilidade.

4.8 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE BAIXO CAMPO (^1H)

O ensaio de ressonância magnética de baixo campo com núcleo de Hidrogênio foi realizado em somente três amostras: REF, SAP30 e NS2SAP15. Não foi possível ensaiar as demais pastas propostas, devido à manutenção do equipamento e também, em decorrência da pandemia de COVID 19.

Os resultados estão apresentados na Figura 4.32. A medida que a hidratação avança, a água é consumida e os produtos de hidratação são formados. Como resultado, o material se torna mais denso. Isso pode ser estudado por meio de RMN ^1H . O sinal de água de RMN ^1H obtido é formado a partir de diferentes sinais com respectivos tempos de relaxamento. Esses valores de relaxação T2 foram investigados neste trabalho e serviram como base para a caracterização microestrutural.

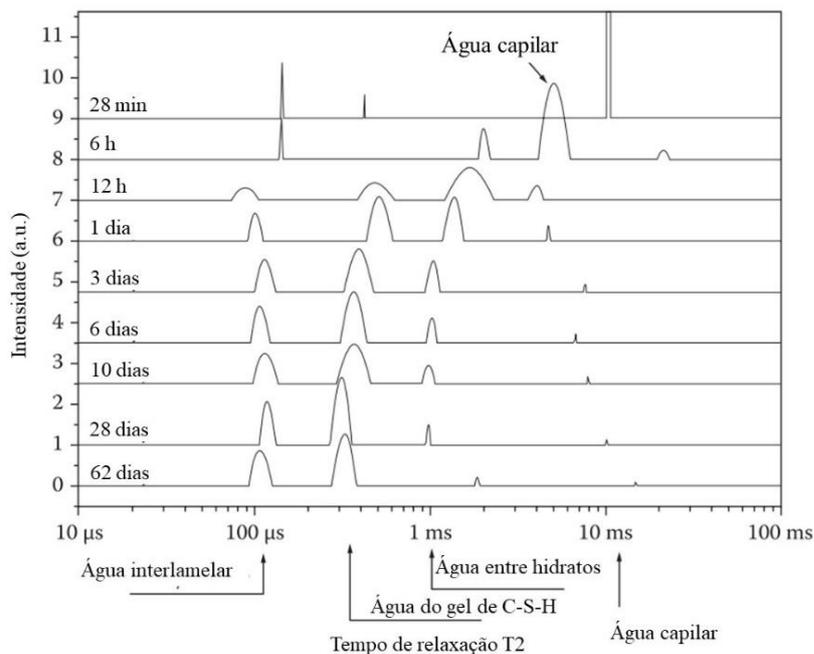
Figura 4.32 - Resultados de RMN ^1H para as pastas REF, SAP30 e NS2SAP15



Nas primeiras horas de reação, observou-se a grande intensidade dos picos referentes à água livre no início da hidratação. Como as taxas de relaxação são proporcionais ao tamanho do poro, e são mais intensas se a água estiver no estado livre. Com o avanço da hidratação e consequentemente, utilização da água para formação de hidratos, as intensidades diminuíram com o aumento do tempo de cura. Essa diminuição

da água livre indica que está ocorrendo um aumento na quantidade de água quimicamente ligada, decorrente da hidratação, assim como foi visto na evolução de liberação de calor dos resultados de calorimetria apresentados neste trabalho. De acordo com Scrivener; Snellings e Lothenbach (2016), a física do relaxamento sugere que a água em cada tamanho de poro, interfere em diferentes tempos de relaxamento T2 como mostrado na Figura 4.33.

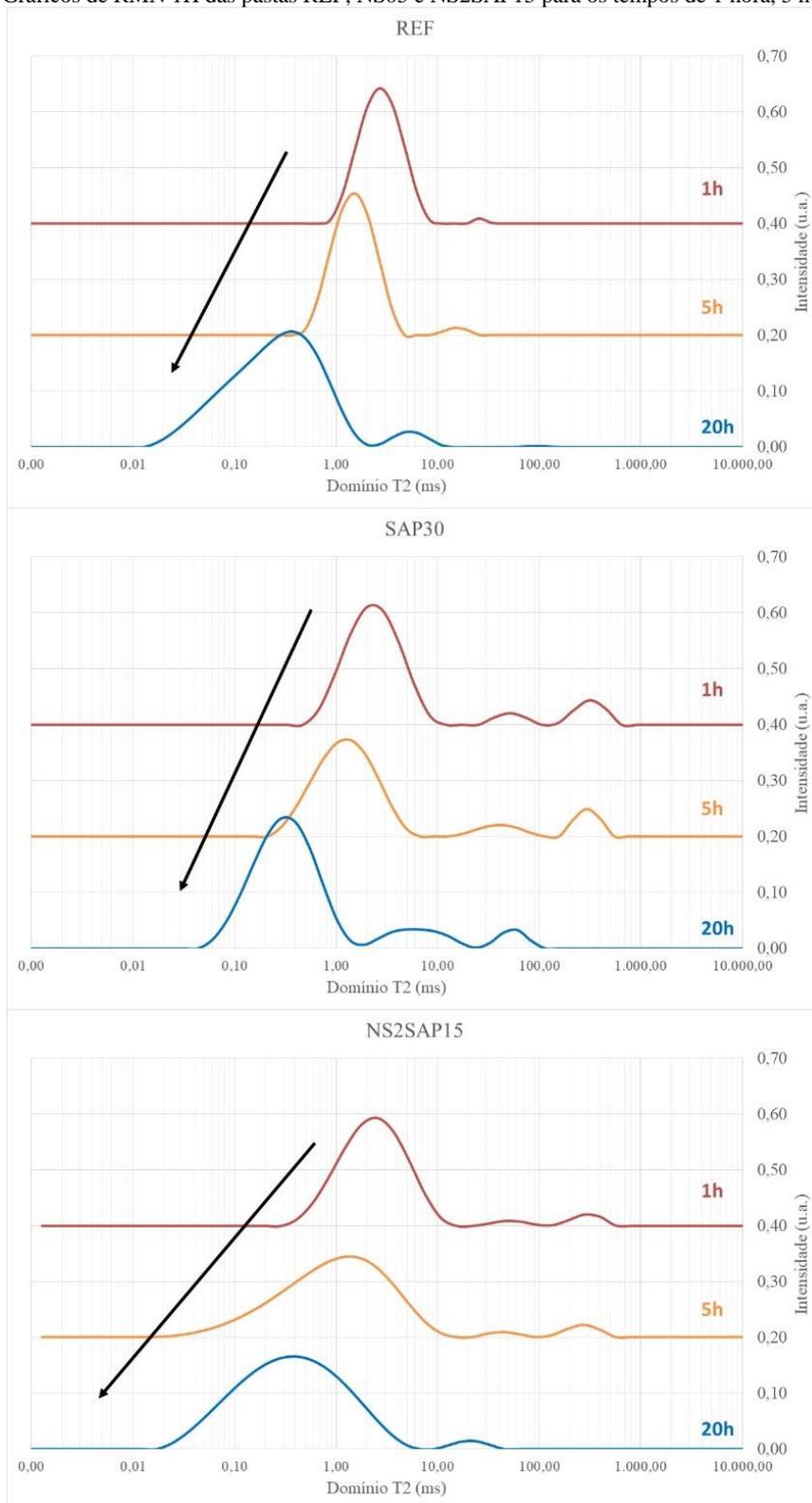
Figura 4.33 – Exemplos de águas em tamanhos de poros distintos, desde tempos de relaxamento T2 curtos a longos.



Fonte: (SCRIVENER; SNELLINGS E LOTHENBACH, 2016).

A partir da ferramenta computacional que aplica a transformada de Laplace, foi possível trazê-la do domínio tempo para o domínio intensidade, possibilitando converter o gráfico da Figura 4.32 para os gráficos da Figura 4.34. Foram escolhidos os tempos de 1 hora, 5 horas e 20 horas, simbolizando o início do ensaio, um ponto no meio das curvas decrescentes e um ponto em que os sinais das curvas já se estabilizaram, (ver traço na cor laranja na Figura 4.32). Os gráficos de intensidade por T2 dos três tempos escolhidos estão mostrados na Figura 4.34.

Figura 4.34 - Gráficos de RMN 1H das pastas REF, NS05 e NS2SAP15 para os tempos de 1 hora, 5 horas e 20 horas.



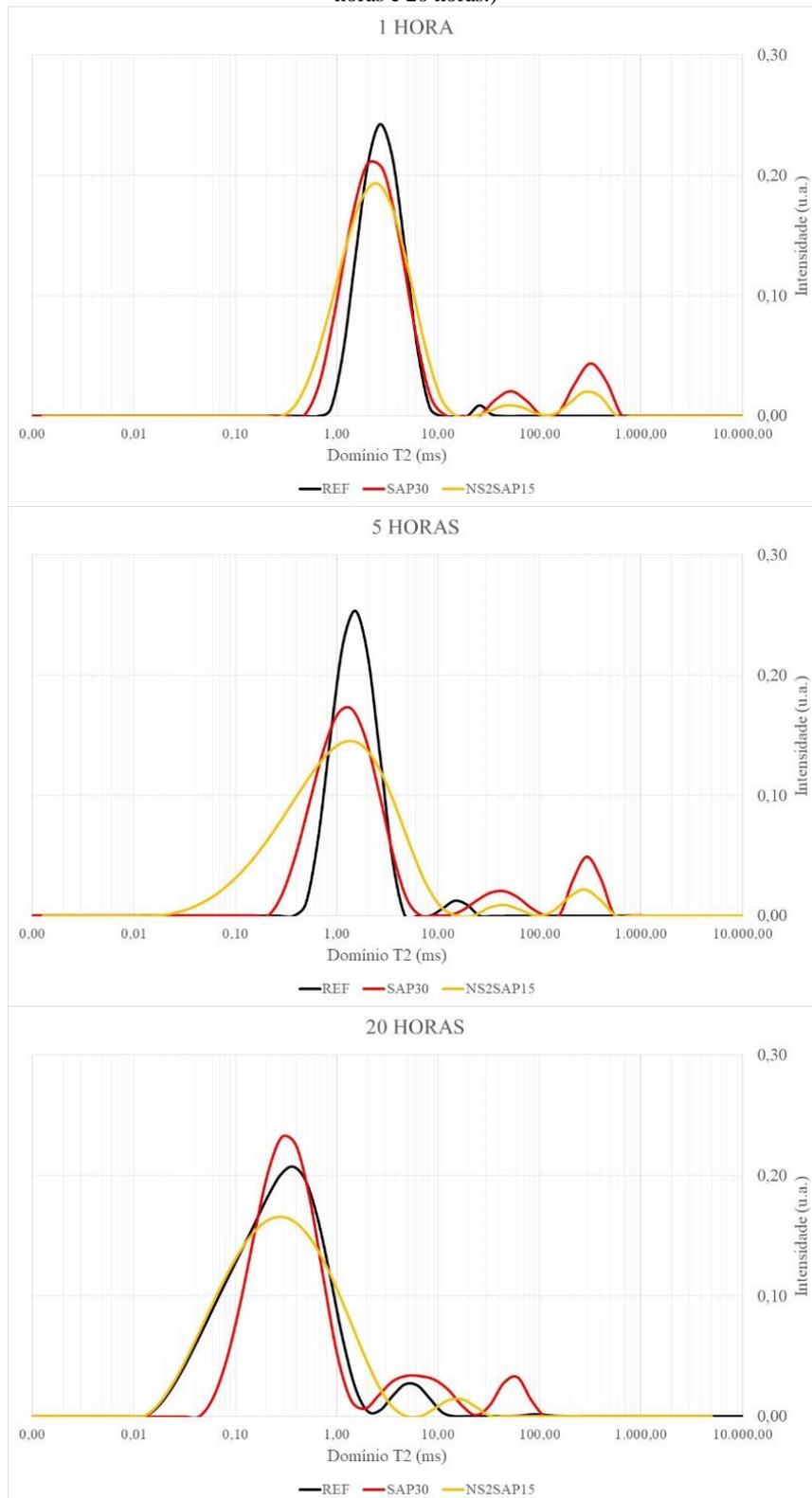
Nota-se que para as três amostras, com o decorrer do tempo, as curvas deslocaram-se para a esquerda, apresentando tempos de relaxação T2 menores. Observa-se também a ocorrência de um pequeno pico entre 100ms e 1000ms nas pastas contendo SAP, que tendem a desaparecer na pasta NS2SAP15 decorridas 20 horas de ensaio e que para a

pastas SAP30 tendem a se deslocar para a esquerda nesse mesmo tempo. Entende-se que esse pico representa água interna ao SAP pois está localizado em valores elevados de T2. Segundo Nestle et al. (2009), esse pico representa a água interna ao SAP, e que a sua redução com o decorrer do tempo indica a devolução dessa água ao sistema cimentício. Snoeck et al. (2019), também encontraram esse pico nas amostras contendo SAP que também tende a reduzir com o avanço da hidratação.

Observa-se que na mistura NS2SAP15, esse pico de poros maiores, já está presente na primeira hora de ensaio (tempo de ensaio somado ao tempo de mistura), segue inalterado após 5 horas. Porém decorridas 20 horas de ensaio, esse pico entre 100ms e 1000ms praticamente desaparece. Entretanto, na mistura SAP30, esse pico ocorre em tempos de relaxação menores na curva de 20 horas, o que pode indicar que a água interna ao SAP ainda não foi devolvida por completo ao sistema, mas já ocorre uma redução dos poros nessa idade. Acredita-se também, que a presença de NS torne a devolução da água interna ao SAP para o sistema, de forma mais rápida, tendo em vista o desaparecimento desse pico (tempo de relaxação maiores) na pasta híbrida.

Como mostrado na Figura 4.33, a medida que o T2 diminui, reduz também o tamanho do poro para todas as pastas. Para facilitar a visualização, foram gerados gráficos agrupando as três amostras em um dos três tempos escolhidos, e esses gráficos estão apresentados na Figura 4.35.

Figura 4.35 - Gráficos de RMN 1H das pastas REF, NS05 e NS2SAP15 agrupados de acordo com o tempo (1 hora, 5 horas e 20 horas.)



De acordo com Scrivener; Snellings e Lothenbach (2016) e Muller et al. (2013), tempos de relaxação acima de 1 ms são referentes à água adsorvida na pasta. Com essa informação, observa-se que até a medição de 5 horas, basicamente toda a água da amostra

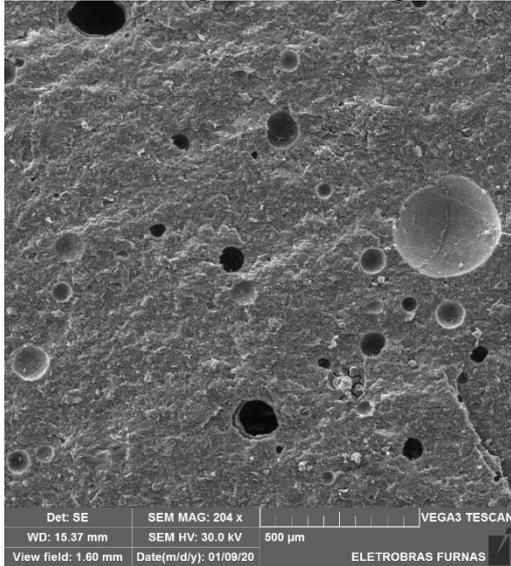
está adsorvida, e na medição de 20 horas, a maioria dos poros estão na faixa de classificação de poros de gel ($T_2 \approx 0,30$ ms). Para a pasta REF, T_2 foi igual a 0,37 ms que corresponde ao diâmetro médio de 2,76 nm, para a pasta SAP30, T_2 foi igual a 0,29 que corresponde ao diâmetro médio de 2,16 nm e para a pasta NS2SAP15 o valor de T_2 foi igual a 0,39 que corresponde ao diâmetro médio de 2,90 nm.

Sugere-se fazer medições de RMN ^1H por um período maior de tempo, de modo que seja possível correlacionar melhor a evolução da água, e a formação da porosidade com demais ensaios, como as curvas de calorimetria e ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio. Mesmo com pouco resultados, foi possível observar que esse ensaio caracteriza a porosidade em níveis muito pequenos, e se mostra uma boa ferramenta para tentar visualizar a desSORÇÃO do SAP com a evolução da hidratação.

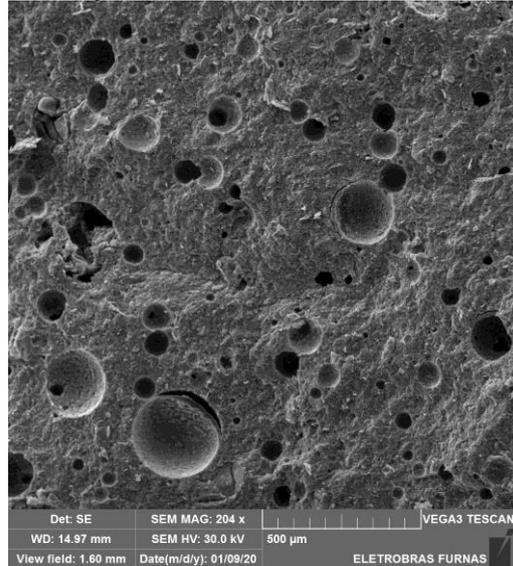
4.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As análises microscópicas foram realizadas em 6 amostras do programa experimental: SAP15, SAP30, NS05, NS05SAP15, NS2 e NS2SAP30, na idade de 28 dias. A seguir serão descritas as principais observações realizadas nas microscopias e análises químicas. É válido salientar, que frente à heterogeneidade da microestrutura e tamanho da amostra, é provável que as características descritas não sejam válidas para as amostras como um todo. Na Figura 4.36 está apresentada uma comparação do aspecto geral de cada uma das amostras, com ampliação de 200 vezes aproximadamente.

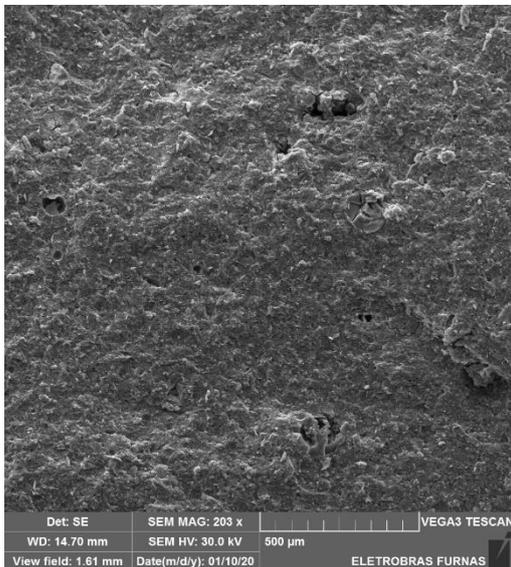
Figura 4.36 - Aspecto geral da microestrutura das pastas na idade de 28 dias



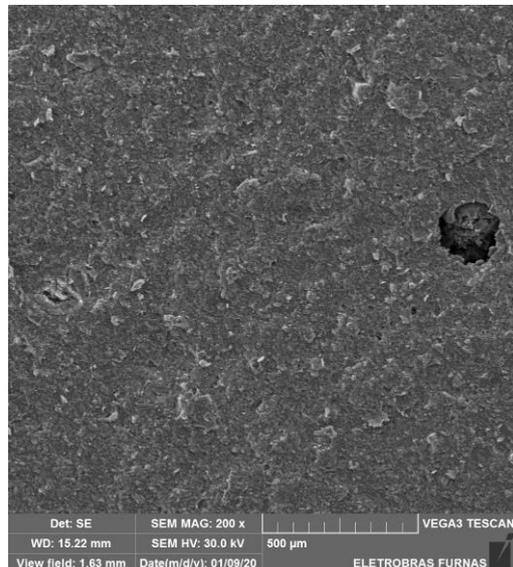
SAP15



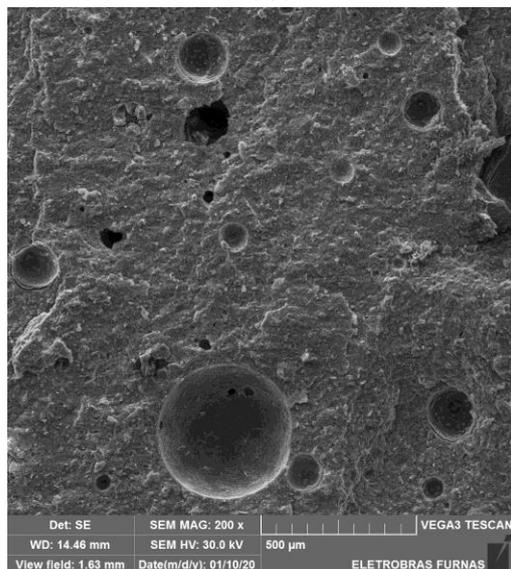
SAP30



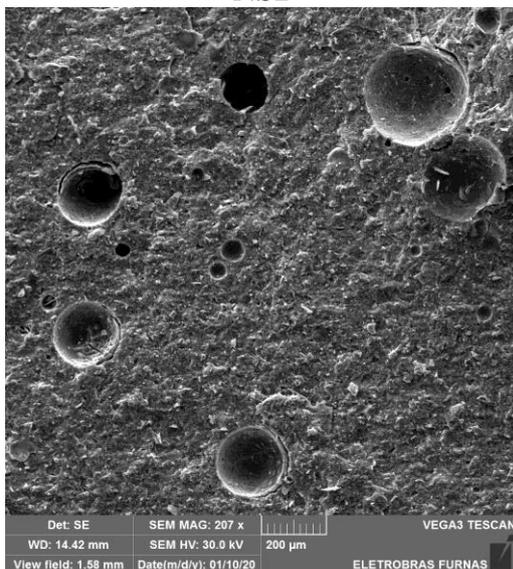
NS05



NS2



NS05SAP15

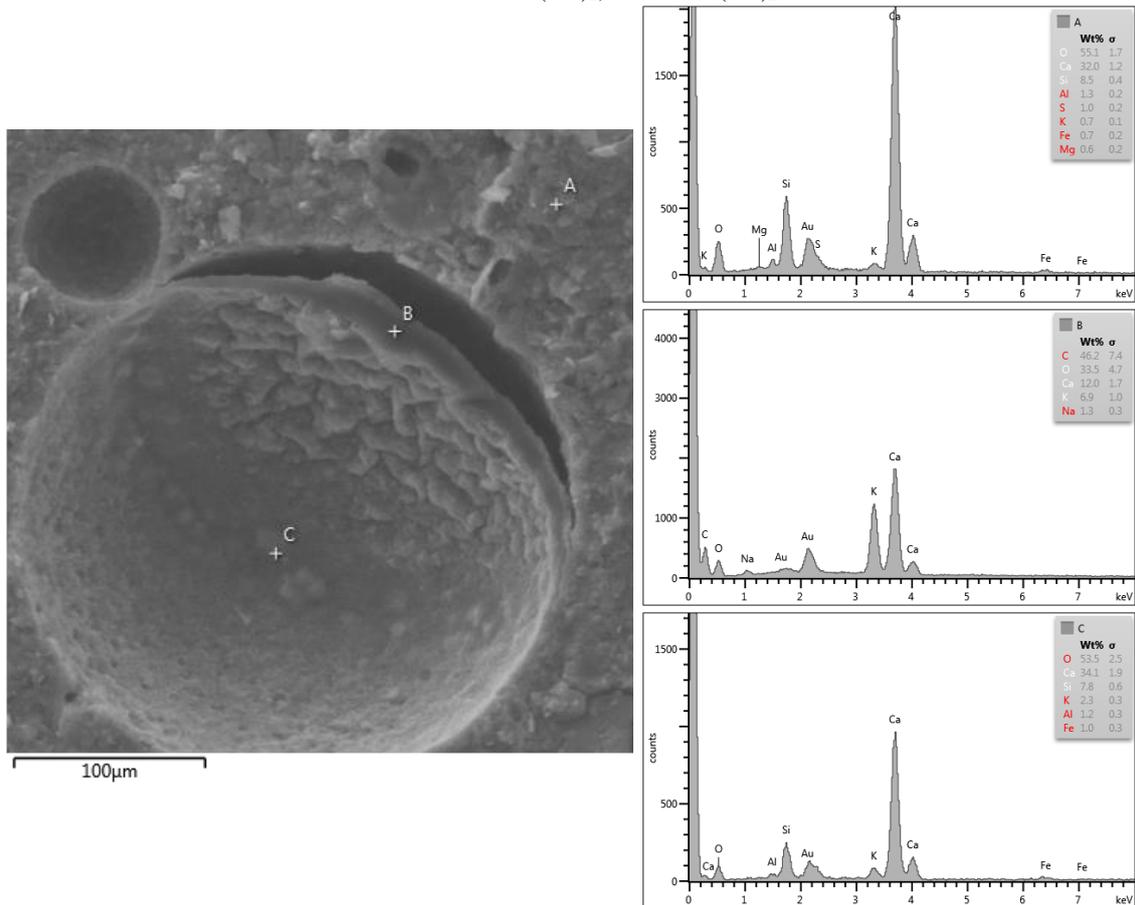


NS2SAP30

Observa-se de modo geral, que as amostras possuem uma microestrutura densa e refinada, com presença de poros provenientes do ar aprisionado ou do vazio deixado pelo SAP, após devolver água interna ao sistema. Para as misturas contendo SAP, os poros estão distribuídos de maneira homogênea, o que confirma a eficiência do método de mistura. Esse parâmetro é fundamental para o bom desempenho da cura interna. É possível visualizar uma quantidade maior de poros para as pastas contendo SAP, em contrapartida, com as pastas contendo somente NS, que se apresentaram densas e uniformes.

Para identificar os produtos observados no interior dos poros deixados pelo SAP, foi realizada uma análise semiquantitativa, por meio da Espectrofotometria por Energia Dispersiva – EDS, cujos resultados são mostrados na Figura 4.37.

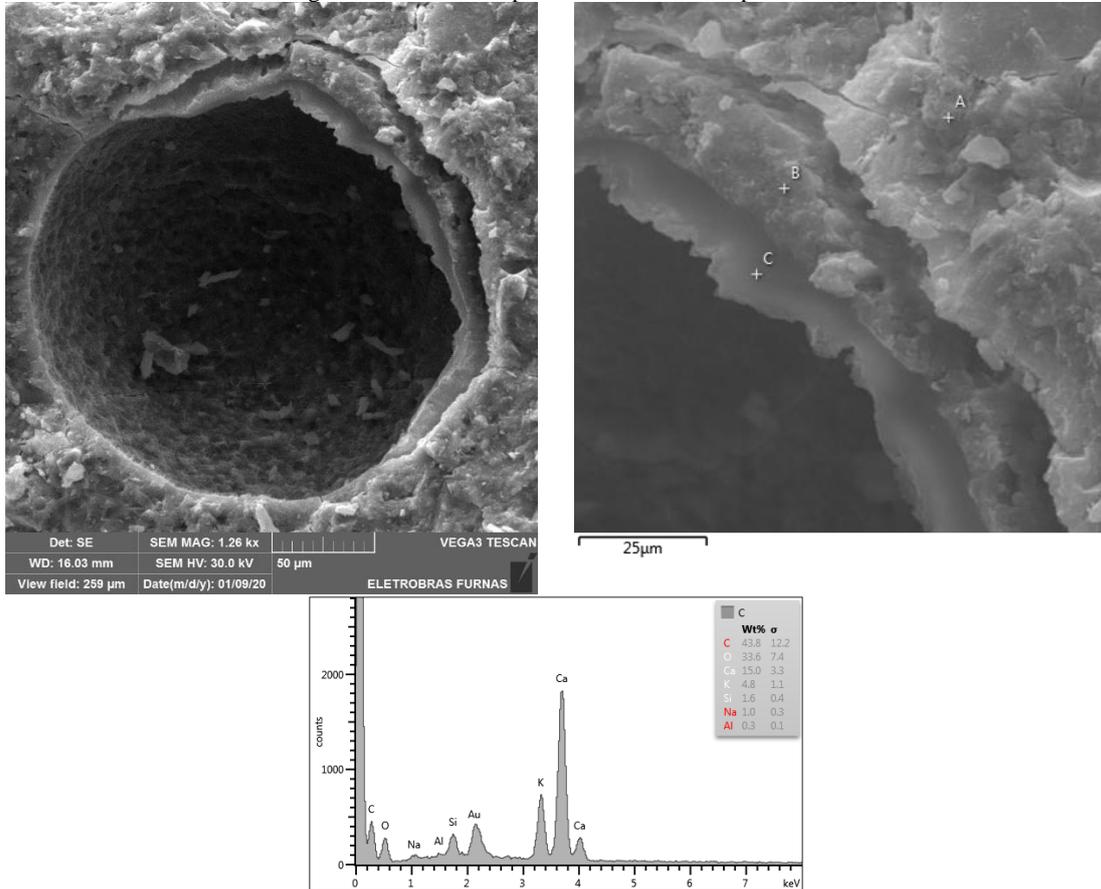
Figura 4.37 – MEV da pasta SAP30 e EDS dos pontos: A identificado como um tipo de C-S-H; B como parede do SAP contendo Ca(OH)_2 ; C como Ca(OH)_2 .



Observa-se que nas pastas contendo polímero, podem ser diferenciados os poros deixados pelo SAP pela formação de produtos de hidratação Ca(OH)_2 e C-S-H aderidos às suas paredes. Esse comportamento também foi encontrado nas micrografias apresentadas por Manzano (2016) e Silva Jr. (2017). Além disso, nas amostras contendo SAP, notou-se a

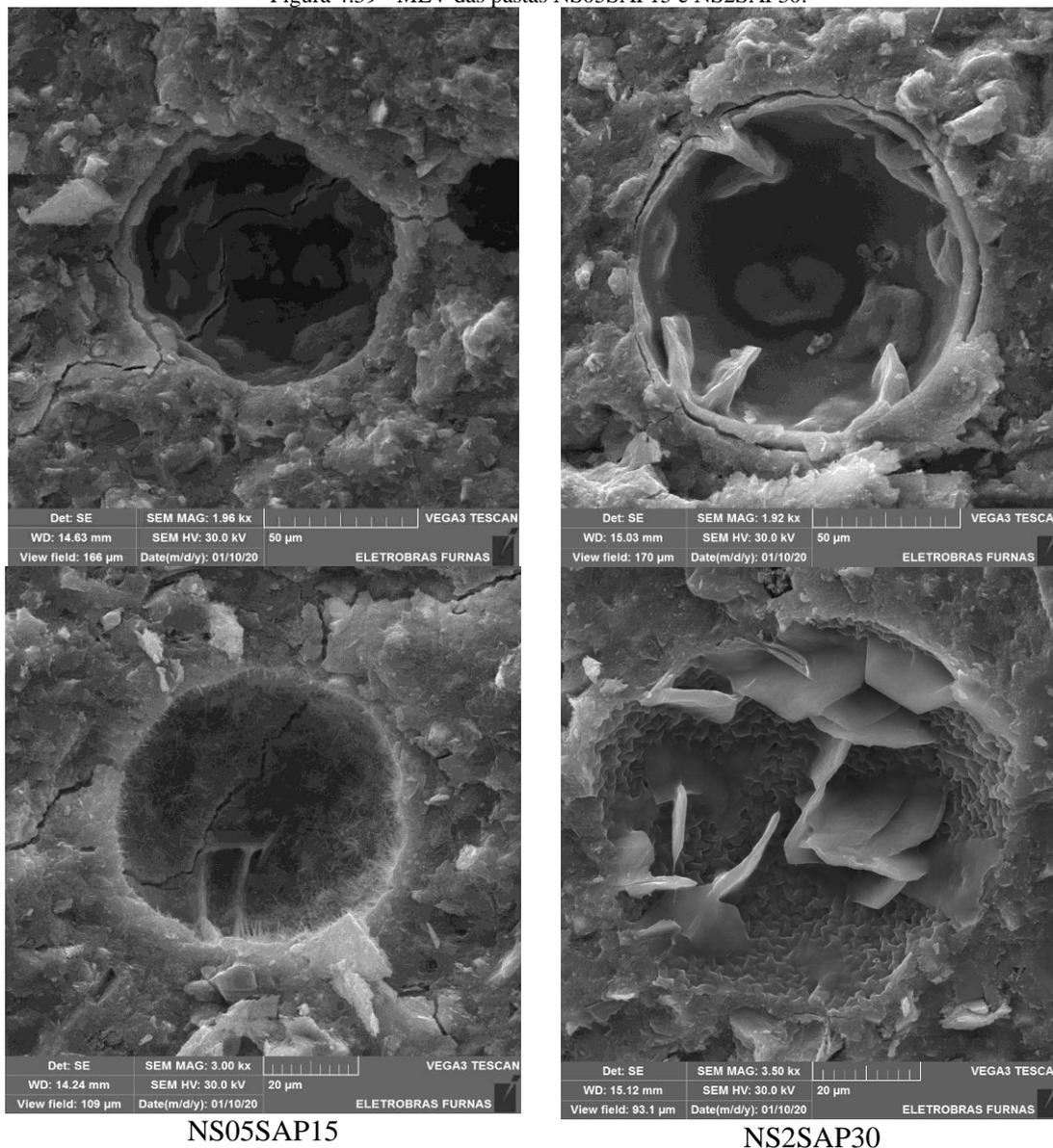
presença de uma forma parecida com uma membrana que contorna o poro, mostrada na Figura 4.37 Essa membrana também foi encontrada em um poro de uma pasta com 0,15% de SAP como é mostrado na Figura 4.38.

Figura 4.38 – MEV da pasta SAP15 e EDS do ponto C.



O EDS feito nesse local mostrou um composto semelhante ao C-S-H, porém com um pico maior de potássio, podendo ser vestígio do SAP após devolver a água interna ao sistema. Nas amostras híbridas observou-se a formação de compostos de formatos diferentes dentro do poro de SAP como é mostrado na Figura 4.39.

Figura 4.39 - MEV das pastas NS05SAP15 e NS2SAP30.



No interior dos poros das pastas híbridas é possível observar com mais clareza a presença do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pelo formato característico de placas hexagonais em ambas as pastas. Sugere-se que quanto maiores os teores de adições, a formação do CH no interior do poro se intensifica. Parece que as partículas de SAP funcionam como ponto de nucleação, e que esse efeito se intensifica quando também foi adicionada nanossílica à mistura.

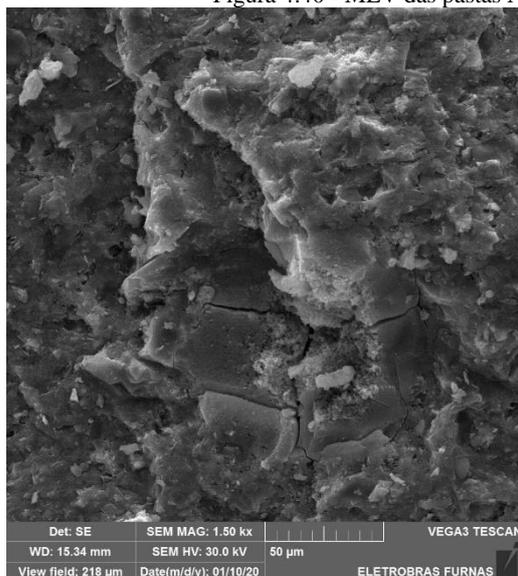
A partir da análise das micrografias, entende-se que os poros deixados pelo SAP são locais onde inicialmente ocorrem a formação e deposição de cristais de hidróxido de cálcio e posteriormente, por meio da reação pozolânica com as adições minerais (sílica ativa e NS), dão lugar a um tipo de C-S-H. Acredita-se que a maior disponibilidade de água nesses poros, provenientes da água interna ao polímero, possa inclusive tornar os

vazios deixados pelo SAP em locais preferenciais para o desenvolvimento das reações pozolânicas. Recomenda-se fazer micrografias com idades mais avançadas, para verificar o consumo desse CH depositado no interior dos poros. Porém, é possível que esse CH não seja consumido totalmente devido à quantidade de água disponível pela baixa relação a/c, e/ou pelo refinamento dos poros, efeito das adições (SAP e NS) como comprovado nos resultados de porosimetria apresentados no item 4.7, dificultando o trajeto da água até os poros isolados deixados pelo SAP.

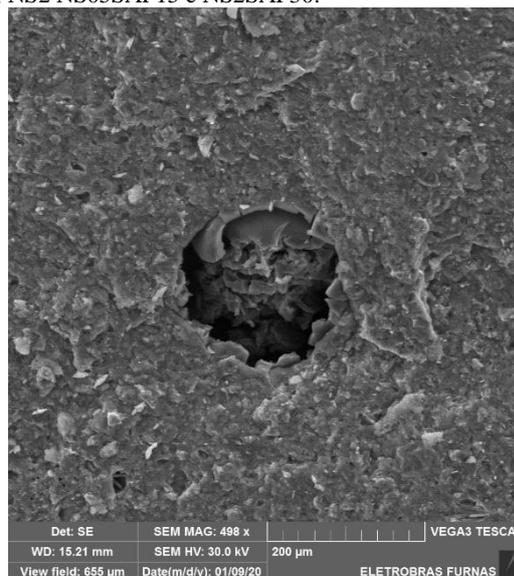
São afirmadas pelas teorias de Bazzoni (2014) e Scrivener et al. (2019) que muitas agulhas de C-S-H se formam e crescem com o desenvolvimento da hidratação, porém quando a superfície está completamente coberta, não é mais possível que C-S-H cresça. Sendo assim, entende-se que para o crescimento dos produtos de hidratação é necessário espaço, e o vazio deixado pelo SAP se torna um local propício para precipitação de hidratos, principalmente em uma estrutura porosa densa proveniente de uma baixa relação a/c.

Nas amostras contendo NS nota-se a presença de aglomeração de sílica e/ou nanosílica, como mostra a Figura 4.40. Atribui-se essa aglomeração a má dispersão das partículas de sílica durante a mistura essa aglomeração também foi encontrada nas micrografias apresentadas por Andrade (2017) e Silva Jr (2017).

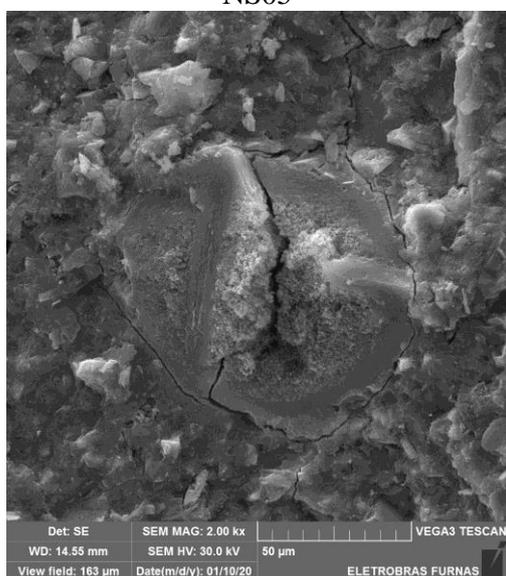
Figura 4.40 - MEV das pastas NS05, NS2 NS05SAP15 e NS2SAP30.



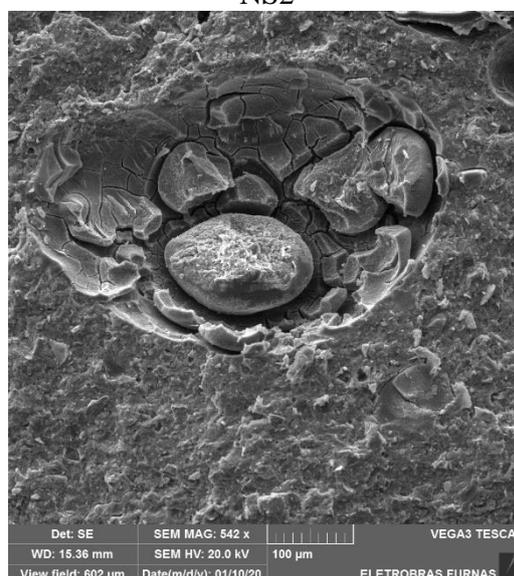
NS05



NS2



NS05SAP15



NS2SAP30

Nas misturas sem a adição de nanosílica, a aglomeração de sílica não foi observada, o que não significa que não tenha ocorrido. No entanto, essa observação corrobora que a aglomeração de sílica pode ser favorecida pela presença das partículas de nanosílica e/ou SAP, pois em mistura híbridas, parte da água está dentro do polímero, dificultando mais ainda a dispersão das nano partículas.

4.10 RESUMO DO CAPITULO 4

Para as pastas de alta resistência e os teores de SAP e de NS estudados nessa pesquisa, isoladamente e em misturas híbridas, são apresentadas as considerações finais e a conclusão geral do trabalho.

Foi constatado a partir dos resultados, que não é a adição do SAP que estaria causando redução nos valores das propriedades mecânicas, e sim a alteração da relação a/c total quando concomitantemente com a adição do polímero, adiciona-se água extra de cura interna. Essa comprovação se deu pelos resultados de propriedades mecânicas em que as misturas contendo SAP (simples e híbridas) não apresentaram redução nas propriedades mecânicas estudadas. Ao contrário, para as misturas híbridas, houve ganho de até 11% de resistência à compressão na pasta NS2SAP30 e de até 13% de módulo de elasticidade na pasta NS05SAP15, quando comparados à pasta de referência. Esse incremento é particularmente devido à presença da NS, pois nas misturas contendo apenas nanosílica, observou-se tal efeito e o comportamento foi tal que quanto maior o teor de NS adicionada, maior foi o ganho de resistência, chegando a 10% de aumento quando adicionado 2% de NS aos 3 dias.

Concluiu-se nesta pesquisa que a adição de SAP isoladamente, ou seja, sem a presença da nanosílica, não prejudica e nem beneficia as propriedades mecânicas, o que é um efeito extraordinário haja vista a eficácia do polímero em controlar a retração autógena em materiais cimentícios de alta resistência. Portanto, no que tange às propriedades mecânicas, não se justifica a adição da NS como estratégia de compensação de perdas de resistência. Até porque, a presença da NS diminui enormemente a trabalhabilidade, dificultando o processo de mistura e moldagem, aumentando a demanda de superplastificante (incremento de até 208% para a pasta NS2SAP30), que impacta no custo do concreto em aplicações na prática da engenharia.

Observou-se também o expressivo efeito do aditivo superplastificante na cinética de hidratação, na concentração de íons e no processo de dissolução das partículas de cimento e precipitação de hidratos. Logo, recomenda-se o uso cuidadoso de aditivo superplastificante a base de PCE em compostos cimentícios, visto que o uso excessivo pode influenciar na formação da microestrutura.

Em relação aos efeitos do SAP na retração autógena, comprovou-se o que outros pesquisadores já haviam encontrado, ou seja, a adição do polímero isoladamente age como agente de cura interna e é capaz de mitigar e até mesmo eliminar a retração autógena elevada nos materiais cimentícios de alta resistência, mesmo sem a adição de água de cura interna. Portanto recomenda-se veementemente o seu uso para esse fim. A presença de NS exerce menor influência na retração autógena (provocou aumento de cerca de 10%) do que o SAP e para as misturas híbridas o efeito do SAP em mitigar a retração autógena

ainda se mostrou eficiente, mesmo na presença em conjunto com uma adição mineral de elevada área superficial. A presença de NS isoladamente provocou aumento na retração autógena de cerca de 10% em relação à mistura de referência, comportamento também verificado por outros pesquisadores. Nas misturas híbridas notou-se que o SAP continuou cumprindo seu papel de mitigar a retração autógena mesmo na presença da NS, embora com menor eficiência em relação às pastas contendo apenas o polímero superabsorvente.

Os resultados de calorimetria por condução isotérmica, evidenciaram a influência do aditivo superplastificante na cinética de hidratação de mistura cimentícias. Pois, comparando os resultados do estudo piloto em que se manteve o teor de SP constante para todas as pastas e os gráficos de liberação de calor *versus* tempo do programa experimental proposto nessa tese, onde variou-se o teor de SP e fixou-se o espalhamento, foi possível observar a significativa interferência do SP no tempo de ocorrência do pico principal de hidratação, retardando esse processo quando utilizado em teor excessivo.

A partir dos resultados de calorimetria, observou-se também que tanto a adição de SAP quanto de NS (separadamente e em conjunto), não alteraram significativamente a quantidade total de produtos de hidratação (calor total acumulado ao final do ensaio), pois a variação quanto a mistura de referência foi de no máximo 2,3%. Esse resultado demonstra que a adição de SAP sem adição de água extra de cura interna não representa formação de novos hidratos (pelo menos até a idade de 7 dias). Além disso, enfatiza a justa comparação de misturas com e sem SAP contendo mesma relação a/c total.

Com base nos resultados dos ensaios termogravimétricos foi possível notar que tanto a adição de SAP quanto de NS (isolados e em conjunto) exercem influência no consumo de CH das pastas. Parece a disponibilidade da água interfere no desenvolvimento dos produtos de hidratação, pois nas pastas contendo as duas adições houve maior consumo de CH do que as pastas contendo somente uma adição.

Após realização dos ensaios de ressonância magnética de alto campo (^{29}Si RMN-MAS), observou-se uma tendência de aumento no CMC e relação Al/Si nas pastas contendo 0,30% de SAP, o que mais uma vez reafirma que a disponibilidade da água altera a formação dos hidratos. Houve uma queda no CMC da pasta NS2, que pode ser correlacionada à dificuldade de dispersão da NS, que pode ter adsorvido e/ou aprisionado água e prejudicado o processo de polimerização do C-S-H.

A partir dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio foi possível observar que a adição de SAP e NS alteram o sistema poroso da matriz. Quando adicionado o SAP, a porosidade total aumentou quando comparada a pasta de referência, provavelmente pelos poros deixados pelo SAP, porém o diâmetro médio dos poros foi menor. Já a adição de NS, comprovou o comportamento de refinamento dos poros mesmo na presença do SAP, promovendo redução tanto na porosidade total quanto no diâmetro médio de poros.

A análise das imagens obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura permitiu avaliar, que o vazio deixado pelo SAP pode ser um local favorável para precipitação de hidratos, principalmente em uma estrutura porosa densa proveniente de uma baixa relação a/c. Foi possível também constatar a presença de aglomeração de sílica e/ou nanosílica, atribuídas a má dispersão das partículas de sílica durante a mistura, provavelmente devido à falta de aplicação de processo de ultrassonicação.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 SINOPSE E CONCLUSÃO

- O SAP não prejudica propriedades mecânicas, esse prejuízo deve ser correlacionado com a comparação de misturas contendo relações a/c diferentes devido a água extra de cura interna
- A adição de NS sem a garantia de dispersão eficaz, para compensar perdas nas propriedades mecânicas, em misturas onde foi adicionado SAP sem adição de água extra de cura interna não é justificável.
- O aditivo superplastificante altera a cinética de hidratação (resultados de calorimetria por condução isotérmica) e o processo de dissolução e precipitação.
- O SAP rege o comportamento quanto a retração autógena mesmo sem adição de água extra de cura interna, sendo capaz de mitigar e até mesmo eliminar a retração autógena de acordo com a dosagem utilizada.
- Pela técnica de calorimetria por condução isotérmica, observou-se que as adições de SAP e NS não alteram a quantidade total de hidratos ao final de 7 dias.

- Pela técnica de termogravimetria observou-se que o momento da disponibilidade da água interfere na formação e consumo de CH e quanto maiores os teores das adições (SAP e NS) maior foi consumo de CH.
- Pela técnica de ressonância magnética nuclear (^{29}Si RMN-MAS) notou-se um aumento de CMC e relação Al/Si nas pastas contendo 0,30% de SAP, o que infere que a disponibilidade de água altera a formação dos hidratos.
- Pela técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio observou-se que a presença do SAP gera aumento na porosidade, porém diminuição no diâmetro médio dos poros. Observou-se também que a NS é capaz de refinar poros mesmo na presença de SAP.
- Pelas imagens geradas a partir da microscopia eletrônica de varredura, foi possível observar que o vazão deixado pelo SAP se torna um local propício para precipitação de hidratos, principalmente em uma estrutura porosa refinada proveniente de uma baixa relação a/c e presença de adições minerais.
- Pelas micrografias, foi possível constatar presença de aglomerações de NS e/ou sílica ativa, que reforça a necessidade de uso de técnicas específicas para garantir a dispersão desse material em meio cimentício.

Em suma, a adição de SAP em compostos cimentícios, quando não adicionada água extra de cura interna, além de proporcionar a mitigação da retração autógena, é capaz de alterar a formação da microestrutura da matriz, aumentando o consumo de CH, aumentando o grau de polimerização do C-S-H e promovendo o refinamento da rede porosa.

A adição de NS também exerceu influência positiva na formação da microestrutura, porém o prejuízo na trabalhabilidade e grande demanda de aditivo superplastificante geram dúvidas quanto a utilização dessa adição sem procedimentos que garantam a dispersão eficaz na mistura. Deve-se estudar caso a caso a relação custo benefício das adições.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Mesmo com os resultados apresentados nessa pesquisa, e o crescente interesse no estudo da aplicação do SAP e NS em materiais cimentícios, ainda são muitas as questões

que permanecem sem esclarecimento. Sendo assim sugere-se a realização de alguns estudos:

- Determinação da metodologia eficaz para dispersão de nanosílica em meio cimentício.
- Investigação dos mecanismos de transporte ligados a durabilidade de compostos cimentícios contendo SAP e NS como: permeabilidade, absorção capilar, resistividade e penetração de cloretos.
- Investigação do efeito da interação entre aditivos superplastificantes de diferentes bases químicas e SAP na cinética de hidratação dos compostos cimentícios.
- Reproduzir o estudo em concretos com os mesmos teores de SAP e NS e mantendo mesmo a/c total para todas as misturas.
- Aprofundar a investigação da formação da porosidade e dessorção do SAP utilizando a técnica de RMN ^1H e tomografia.
- Investigar a zona de transição de concretos contendo SAP.
- Estudar o comportamento de concretos contendo SAP para mitigar a retração por secagem.
- Estudar a fissuração de concretos contendo SAP e NS, associando com os limites estabelecidos pela ABNT NBR 6118: 2014 para abertura de fissuras e o ambiente de exposição.
- Utilização de outras técnicas de investigação da microestrutura como microtomografia de raio X, espectroscopia RAMAN, espectroscopia por infravermelho dentre outros.

REFERÊNCIAS

ABDEL-JAWAD, Y.; HANSEN, W. Pore Structure of Hydrated Cement Determined by Various Porosimetry and Nitrogen Sorption Techniques. In Symposium Proceedings Vol. 137: Pore Structure and Permeability of Cementitious Material, edited by Robert, L. R., and J. P. Skalny, 105–118. Warrendale, Pennsylvania: Materials Research Society. (1989).

ABELL A., WILLIS, K.; LANG, D. A. Mercury intrusion porosimetry and image analysis of cement-based materials. *Journal of Colloid and Interface Science* 211: 39–44 1999.

ABREU, G. B.; GUMIERI, A. G.; CALIXTO, J. M. F.; FRANÇA, F. C.; SILVA, C. Estudo das propriedades mecânicas do concreto de alto desempenho contendo nanosílica estabilizada, 2014. Disponível em www.portaldetecnologia.com.br/pavimentacao-obras/estudo-das-propriedades-mecânicas-do-concreto-de-alto-desempenho-contendo-nanosílica-estabilizada

ACI (AMERICAN CONCRETE INSTITUTE). ACI Concrete Terminology. Retrieved November 1, 2010.

ACI (AMERICAN CONCRETE INSTITUTE). ACI concrete terminology. ACI CT-13, 2013.

AGOSTINHO, L. B. Estudo Reológico De Pastas De Cimento Contendo Polímero Superabsorvente E Nano Partículas De Sílica Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília - UnB, 2017.

AGOSTINHO, L. B. et al. Calorimetry Analysis of High Strength Cement Pastes Containing Superabsorbent Polymer (SAP). *RILEM Bookseries*, v. 24, n. Quarcioni 2008, p. 3–10, 2020.

AGOSTINHO, L. B. et al. Rheological study of Portland cement pastes modified with superabsorbent polymer and nanosilica. *Journal of Building Engineering*, v. 34, n. November 2020, 2021.

ALMEIDA, F. C. R.; KLEMM, A. J. Efficiency of internal curing by superabsorbent polymers (SAP) in PC-GGBS mortars. *Cement and Concrete Composites*, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C151: Standard Test Method for Autoclave Expansion of Hydraulic Cement. Philadelphia – USA, 3p. 2009.

_____. ASTM C1698: Standard Test Method for Autogenous Strain of Cement Paste and Mortar. Philadelphia – USA, 8p. 2014.

ANDERSEN, M. D., JAKOBSEN, H., SKIBSTED, J. Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the sodium aluminate by ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR spectroscopy, *Cement and Concrete Research*, v. 34, n. 15, 2004.

ANDRADE, D. D. S. Microestrutura De Pastas De Cimento Portland Com Nanossílica Coloidal E Adições Minerais Altamente Reativas. Tese de Doutorado – Brasília – DF: Universidade de Brasília, 2017.

ANDRADE NETO, W. N. DE. Caracterização de polímero superabsorvente para mitigação de retração autógena em microconcretos de alta resistência. Monografia de Projeto Final - Universidade de Brasília - UnB, 2014.

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.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6118: Projeto de estruturas de concreto - procedimento. Rio de Janeiro: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2014.

_____. NBR 5739, Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 9p. 2007.

_____. NBR 7215, Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 8p. 1996.

_____. NBR 8522, Concreto - Determinação do módulo estático de elasticidade à compressão. Rio de Janeiro, 16p. 2008.

_____. NBR 13956, Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 2: Ensaio químicos. Rio de Janeiro, 9p. 2012.

_____. NBR 16372: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Rio de Janeiro 2015.

_____. NBR 16697: Cimento Portland -Requisitos. Rio de Janeiro 2018.

_____. 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 43, Cimento portland - Determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro, 5p. 2003.

_____. NBR NM 65, Cimento Portland - Determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro, 4p. 2003.

AZARIJAFARI, H.; KAZEMIAN, A.; RAHIMI, M.; YAHIA, A. Effects of pre-soaked super absorbent polymers on fresh and hardened properties of self-consolidating lightweight concrete. *Construction and Building Materials*, v. 113, p. 215–220, 2016.

BALOGH, H.; USMAN, M.; RIZWAN, S A.; HANIF, A. Properties enhancement of super absorbent polymer (SAP) incorporated self-compacting cement pastes modified by nano silica (NS) addition. *Construction and Building Materials*, v. 203, p. 18–26, 2019.

BAROGHEL-BOUNY, V., 1994, *Caracterization des pâtes de ciment et des bétons: methodes, analyse, interpretations*. Thèse de doctorat de L.C.P.C., Paris, France.

BASTOS, P. K. X. *Retração e Desenvolvimento de Propriedades Mecanicas de Argamassas Mistas de Revestimentos*. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2001.

BAZZONI, A. *Study of early hydration mechanisms of cement by means of electron microscopy*. Tese de Doutorado - ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, 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), *Creep-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.

BERODIER, E. M. J. *Impact of the Supplementary Cementitious Materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration*. Tese de Doutorado - ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, 2015.

BETTENCOURT, A.; GONÇALVES, A. *Autogenous shrinkage measurements on cement pastes: influence of w/c, cement fineness, C3A content, and superplasticizer dosage*. Relatório 431/2010 – NB, LNEC, Lisboa, 2010.

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.

BIANCHI, G. Q. Application of nano-silica in concrete. PhD Thesis—Eindhoven - the Netherlands: technische Universiteit Eindhoven, 2014.

BJORNSTROM, J.; MARTINELLI, A.; MATIC, A.; BORJESSON, L.; PANAS, I. Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium–silicate–hydrate formation in cement. *Chemical Physics Letters*, Chicago, vol. 392, pp. 242-248, 2004.

BORGES, J. G. Metodologia Dos Tubos Corrugados Para Determinação Da Retração Autógena Em Materiais Cimentícios De Alto Desempenho Contendo Polímero Superabsorvente (SAP). Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2019.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. Panejamento de experimentos usando o Statistica. 1 edição ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2003.

CORDEIRO, G. C. Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto. Tese (Doutorado em Engenharia Civil)- COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

COSTA, C.; CARVALHO, P. ALMEIDA, D. E.; BORDADO, J. C.; NUNES, A. Estudo de Argamassas de Base Cimentícia por Microscopia Electrónica de Varrimento. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, v. 21, n. 1, p. 31–35, 2009.

CUNHA, T. A.; AGOSTINHO, L. B.; SILVA, F. Application of Nano-silica Particles to Improve the Mechanical Properties of High Performance Concrete Containing Superabsorbent Polymers. In: SAP 2019, RILEM Bookseries 24. [s.l: s.n.]. v. 1p. 211–221.

DANTAS, M. H. O. Avaliação dos efeitos da adição nanossílicas em pó e coloidal em pastas de cimento Portland. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. Programa de Pós-graduação em Engenharia civil e ambiental, 2013.

DEBOUCHA, W. et al. Hydration development of mineral additives blended cement using thermogravimetric analysis (TGA): Methodology of calculating the degree of hydration. *Construction and Building Materials*, v. 146, p. 687–701, 2017.

DIAMOND, S. A Critical Comparison of Mercury Porosimetry and Capillary Condensation Pore Size Distributions of Portland Cement Pastes. *Cement and Concrete Research* 1: 531–545, 1971.

DIAMOND S. Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research* 30: 1517–1525, 2000.

DILLSHAD, K. H. A. Degree of Hydration and Strength Development of Low Water-to-Cement Ratios in Silica Fume Cement System. *International Journal of Civil & Environmental Engineering*, v. 11, n. October, 2011.

ESTEVEES, L.P. Internal curing in cement-based materials. Aveiro, Universidade de Aveiro, Ph.D. Thesis, 2009.

ESTEVEVES, L.P. On the hydration of water-entrained cement–silica systems: Combined SEM, XRD and thermal analysis in cement pastes. In: *Thermochimica Acta*, Vol. 518, Iss. 1–2, p. 27–35. 2011

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.

FARZANIAN, K.; TEIXEIRA, K. P.; ROCHA, I. P.; CARNEIRO, L. S.;GHAHREMANINEZHAD, A. The mechanical strength, degree of hydration, and electrical resistivity of cement pastes modified with superabsorbent polymers. *Construction and Building Materials*, v. 109, p. 156–165, 2016.

FONSECA, P. C.; JENNINGS, H. M. The Effect of Drying on Early-Age Morphology of C–S–H as Observed in Environmental SEM. *Cement and Concrete Research* 40 (12): 1673–1680, 2010.

FRAGA, Y. S. B. Efeito Da Ultrasonicação Da Silica Ativa E Da Nanossilica Na Microestrutura De Pastas Ternárias De Cimento. *Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília*, 2019.

FRIEDRICH, S. V. Superabsorbent Polymers (SAP). In: *RILEM TC 225-SAP. Application of superabsorbent polymers in concrete construction*. London: Ed. Springer, Cap. 3, 2012.

GALLÉ, C. Effect of Drying on Cement-Based Materials Pore Structure as Identified by Mercury Intrusion Porosimetry: A Comparative Study between Oven-, Vacuum-, and Freeze-Drying. *Cement and Concrete Research* 31 (10), 1467–1477, 2001.

GARCIA, R. H. DOS S. Desenvolvimento da sequência de pulso RK-ROSE e aplicações em RMN-DT para análise de componentes sólidos. [s.l.] *Universidade de São Paulo*, 2019.

HAHN, E. Nuclear Induction Due to Free Larmor Precession. *Physical Review* 77 (2): 297–298, 1950.

HANSEN, T.C. Physical structure of hardened cement paste. A classical approach. In: *Materials and Structures*. Vol. 19, P. P. 423-436, 1986.

HASHOLT, M. T.; JENSEN, O. M. Chloride migration in concrete with superabsorbent polymers. *Cement and Concrete Composites*, v. 55, p. 290–297, 2015.

HOU, P.; KAWASHIMA, S.; KONG, D.; CORR, D. J.; QIAN, J.; SHAH, S. P. Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property. *Elsevier, Composites: Part B*, 2013.

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.

HUNT, C. M.; TOMES L. A.; BLAINE, R. L. Some Effects of Aging on the Surface Area of Portland Cement Paste. *Journal of Research of the National Bureau of Standards A* 64: 163–169, 1960.

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.; HANSEN, P. F. Water-entrained cement-based materials I. Principles and theoretical background. *Cement and Concrete Research*, v. 31, n. 6, p. 647-654, 2001.

JENSEN, O. M.; HANSEN, P. F. Water-entrained cement-based materials II. Experimental observations. *Cement and Concrete Research*, 32, 973–978, 2002

JUSTS, J. et al. Influence of superabsorbent polymers on hydration of cement pastes with low water-to-binder ratio: A calorimetry study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 115, n. 1, p. 425–432, 2014.

JUSTS, J. et al. Internal curing by superabsorbent polymers in ultra-high performance concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 76, p. 82–90, 2015.

KANG, S.; HONG, S.; MOON, J. Importance of drying to control internal curing effects on field casting ultra- high performance concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 108, n. October 2017, p. 20–30, 2018.

KANTRO, D. Influence of water reducing admixtures on properties of cement paste. *Cement, Concrete and Agregates*, v. 2, n. 2, p. 95-102, 1980.

KONG, D.; SU, Y.; DU, X.; YANG, Y.; WEI, S.; SHAH, S. P. Influence of nano-silica agglomeration on fresh properties of cement pastes. *Construction and Building Materials*, v. 43, p. 557–562, 2013.

KONG, X.; ZHANG, Z.; LU, Z. Effect of pre-soaked superabsorbent polymer on shrinkage of high-strength concrete. *Materials and Structures*, p. 2741–2758, 2014.

LAPONI, J. C.; *Estatística usando o Excel*. Rio de Janeiro, Elsevier, 2005.

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.

LAVERGNE, F.; BELHADI, R.; CARRIAT, J.; BEN FRAJ, A. Effect of nano-silica particles on the hydration , the rheology and the strength development of a blended cement paste. *Cement and Concrete Composites*, v. 95, n. September 2018, p. 42–55, 2019.

LEFEVER, G.; TSANGOURI, E.; SNOECK, D.; AGGELIS, D. G.; DE BELIE, N.; VAN VLIERBERGHE S.; VAN HEMELRIJCK, D. Combined use of superabsorbent

polymers and nanosilica for reduction of restrained shrinkage and strength compensation in cementitious mortars. *Construction and Building Materials*, v. 251, p. 118966, 2020a.

LEFEVER, G.; AGGELIS, D. G.; DE BELIE, N.; RAES, M.; HAUFFMAN, T.; VAN HEMELRIJCK, D.; SNOECK, D. The contribution of elastic wave NDT to the characterization of modern cementitious media. *Sensors (Switzerland)*, v. 20, n. 10, 2020b.

LIU, J.; OU, Z.; MO, J.; WANG, Y.; WU, H. The effect of SCMs and SAP on the autogenous shrinkage and hydration process of RPC. *Construction and Building Materials*, v. 155, p. 239–249, 2017.

LIU, X. et al. Effects of highly dispersed nano-SiO₂ on the microstructure development of cement pastes. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, v. 53, n. 1, 2020.

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.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 12, p. 1244–1256, 2011.

LURA, P. Autogenous deformation and internal curing of concrete. Delft, Technical University Delft, Ph.D. thesis, 2003.

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.; IGARASHI, S. I. Experimental observation of internal water curing of concrete. *Materials and Structure* 40: 211–220, 2007.

LURA, P.; JENSEN, O. M. Measuring techniques for autogenous strain of cement paste. *Materials and Structures*, v. 40, n. 4, p. 431–440, 2007.

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.

LYRA, J. S.; ROMANO, R. C. O.; PILEGGI, R. G.; GOUVÊA, D. Consolidação de pastas cimentícias contendo policarboxilatos um estudo calorimétrico e reológico. *Cerâmica*, v. 58, n. 346, p. 137–143, 2012.

MA, X.; LIU, J.; WU, Z; SHI, C. Effects of SAP on the properties and pore structure of high performance cement-based materials. *Construction and Building Materials*, v. 131, p. 476–484, 2017

MA, B. et al. Effect of Nano Silica on Hydration and Microstructure Characteristics of Cement High Volume Fly Ash System Under Steam Curing. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, v. 34, n. 3, p. 604–613, 2019.

MADANI, H.; BAGHERI, A.; PARHIZKAR, T. Cement and Concrete Research The pozzolanic reactivity of monodispersed nanosilica hydrosols and their influence on the hydration characteristics of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, v. 42, n. 12, p. 1563–1570, 2012.

MANZANO, M. A. R. Estudo Experimental de Materiais Cimentícios de Alta Resistência modificados com Polímeros Superabsorventes (PSAs) como Agentes de Cura Interna. Tese de Doutorado - Brasília-DF: Universidade de Brasília, 2016.

MARUSIC, E.; STIIMER, N. Autogenous shrinkage and expansion related to compressive strength and concrete composition. *Journal of Advanced Concrete Technology*, v. 14, n. 9, p. 489–501, 2016

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. *Materials and Structures*, v. 47, n. 3, p. 541–562, 2014.

MECHTCHERINE, V.; SECRIERU, E.; SCHROFL, C. Effect of superabsorbent polymers (SAPs) on rheological properties of fresh cement-based mortars - Development of yield stress and plastic viscosity over time. *Cement and Concrete Research*, v. 67, p. 52–65, 2015.

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.

MENDES, C. A. D. M.; AZAMBUJA, C. M. DE. Durabilidade De Concretos De Alta Resistência Com Adição De Polímero Superabsorvente E Nano Partículas De Sílica. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade De Brasília, 2019.

METHA, P.K. e MONTEIRO, P.J. *Concreto, estrutura, propriedades e materiais*. 3 ed., São Paulo, Pini. 2014.

MINDESS, S.; YOUNG, J.F. *Concrete*. Ed. Prentice-Hall, United States, 1981.

MONASTERIO, M.; GAITERO, J. J.; ERKIZIA, E.; GUERRERO BUSTOS, A. M.; MICCIO, L. A.; DOLADO, J. S.; CERVENY, S. Effect addition of silica and a mine functionalized sílica – nanoparticles on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel. *Elsevier. Journal of Colloid and interface Science*. V 450, Pg 109 – 118, 2015.

MÖNNIG, S. Superabsorbing additions in concrete : applications, modelling and comparison of different internal water sources. 2009.

MONTEAGUDO, S. M.; MORAGUES, A.; GÁLVES, J. C.; CASATI, M.J.; REYES, E. The degree of hydration assesment of blended cement pastes by differential thermal and thermogravimetric analysis. Morphological evolution of the solid phases. *Thermochimica Acta*, v. 592, p. 37-51, 2014.

MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, G. C. *Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros*, 2003.

MORO F.; BÖHNI, H. Ink-bottle effect in mercury intrusion porosimetry of cement-based materials. *Journal of Colloid and Interface Science* 246: 135–149, 2002.

MULLER, A. C. A. et al. Densification of C-S-H measured by ^1H NMR relaxometry. *Journal of Physical Chemistry*, v. 117, n. 1, p. 403–412, 2013.

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 polymer studied by NMR. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 125, n. 1–2, p. 51–57, 2009.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. *Tecnologia do Concreto*. 2. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

OLIVIER, G.; COMBRINCK R.; KAYONDO, M. BOSHOFF, W.B.; Combined effect of nano-silica , super absorbent polymers , and synthetic fibres on plastic shrinkage cracking in concrete. *Construction and Building Materials*, v. 192, p. 85–98, 2018.

PANE, I.; HANSEN, W. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. *Cement and Concrete Research*, v. 35, p. 1155-1164. 2004.

PÉREZ, G.; GUERRERO, A.; GAITERO, J. J.; GOÑI, S. Structural Characterization of C-S-H gel through an improved deconvolution analysis of NMR spectra. *Journal Mater Science*. V 49, Pg 142 – 152, 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 Con-crete: Testing and Mitigation*. RILEM Publications (Rilem Proceedings ; 52). 2006.

POURJAVADI, A. FAKOORPOOR, S. M.; KHALOO, A.; HOSSEINI, P. Improving the performance of cement-based composites containing superabsorbent polymers by utilization of nano-SiO₂ particles. *Materials and Design*, v. 42, p. 94–101, 2012.

POURJAVADI, A. FAKOORPOOR, S. M.; HOSSEINI, P. KHALOO, A. Interactions between superabsorbent polymers and cement-based composites incorporating colloidal silica nanoparticles. *Cement and Concrete Composites*, v. 37, n. 1, p. 196–204, 2013.

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 (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo, 2008.

RAMACHANDRAN, V. S.; BEAUDOIN, J. J. Handbook of analytical techniques in concrete science and technology. New York: William Andrew Publishing/Noyes Publications, 2001.

REIS, P.F.O.; EVANGELISTA JR, F.; SILVA, E.F. Profile of internal relative humidity and depth of drying in cementitious materials containing superabsorbent polymer and nano-silica particles. *Construction and Building Materials*, pp. 237, 2020.

RILEM. Application of superabsorbent polymer (SAP) in concrete construction: state of the art report technical committee TC-225-SAP. 167 p., London: Springer, 2012.

RONCERO, J., 2000, Effect of superplasticizers on the behavior of concrete in the fresh and hardened states: implications for high performance concretes. Doctoral Thesis, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, España, 2000.

RUPASINGHE, M.; SAN NICOLAS, R.; MENDIS, P.; SOFI, M.; NGO, T. Investigation of strength and hydration characteristics in nano-silica incorporated cement paste. **Cement and Concrete Composites**, v. 80, p. 17–30, 2017.

SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete – A review. Elsevier, *Construction and Building Materials*, 2010.

SANTOS, T. A. C. E. Estudo da adição de polímero superabsorvente e nano partículas de sílica para melhorar propriedades de concretos de alta resistência. Dissertação de Mestrado—Brasília: Universidade de Brasília - UnB, 2016.

SCRIVENER, K. L. THE DEVELOPMENT OF MICROSTRUCTURE DURING THE HYDRATION OF PORTLAND CEMENT. PhD Thesis. University of London, 1984.

SCRIVENER, K. L.; KIRKPATRICK, R. J. Innovation in use and research on cementitious material. *Cement and Concrete Research*, Montreal, Canada, 38, n. Special Issue - The 12th International Congress on the Chemistry of Cement, pp. 128–136, 2008.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, v. 78, p. 38–56, 2015.

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials Edited. Boca Raton: CRC Press, 2016.

SCRIVENER, K. et al. Advances in understanding cement hydration mechanisms. *Cement and Concrete Research*, v. 124, n. July, p. 105823, 2019.

SEFFF, L. Efeito da adição de micro e nanossílica no comportamento reológico e propriedades no estado endurecido de argamassas e pastas de cimento. Tese de Doutorado. UFSC, Florianópolis- SC, 2009.

SHEN, D.; WANG, X.; CHENG, D.; ZHANG, J.; JIANG, G. Effect of internal curing with super absorbent polymers on autogenous shrinkage of concrete at early age. *Construction & Building Materials*, v. 106, n. 1, p. 512–522, 2016.

SINGH, L.P.; BHATTACHARYYA, S. K.; SHAH, S. P.; MISHRA, G.; AHALAWAT, S.; SHARMA, U. Studies on early stage hydration of tricalcium silicate incorporating sílica nanoparticles. *Elsevier - Construction and Building Materials* v 74 2015.

SIRIWATWECHAKUL, W.; SIRAMANONT, J.; VICHIT-VADAKAN, W. Behavior of superabsorbent polymers in calcium- and sodium-rich solutions. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 24, n. 8, p. 976–980, 2012.

SNOECK, D. et al. The effects of superabsorbent polymers on the microstructure of cementitious materials studied by means of sorption experiments. *Cement and Concrete Research*, v. 77, p. 26–35, 2015.

HAIKH, F. U. A.; SUPIT, S. W. M. Effects of Superplasticizer Types and Mixing Methods of Nanoparticles on Compressive Strengths of Cement Pastes. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 28, n. 2, p. 06015008, 2016.

SHEN, D.; WANG, X.; DABAO, C.; ZHANG, J.; JIANG, G. Effect of internal curing with super absorbent polymers on autogenous shrinkage of concrete at early age. *Construction and Building Materials*, 106, pp. 512-522, 2016

SIKORA, K. S.; KLEMM, A. J. Effect of Superabsorbent Polymers on Workability and Hydration Process in Fly Ash Cementitious Composites. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2014.

SILVA, E. F. Variações dimensionais em concretos de alto desempenho contendo aditivo redutor de retração. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.

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.

SILVA Jr, P. F. Estudo da estabilidade dimensional de concretos de alta resistência com adição de polímero superabsorvente e nanopartículas de sílica Tese de doutorado – Brasília-DF. UnB, 2017.

SINGH, L. P. et al. Studies on Hydration of Tricalcium Silicate Incorporating Silica Nano-particles. *Nanotechnology in Construction*, p. 377–382, 2015.

SNOECK, D.; SCHRÖFL, C.; MECHTCHERINE, V. Recommendation of RILEM TC 260-RSC: testing sorption by superabsorbent polymers (SAP) prior to implementation in cement-based materials. *Materials and Structures*, v. 8, 2018.

SNOECK, D.; PEL, L.; DE BELIE, N. Comparison of different techniques to study the nanostructure and the microstructure of cementitious materials with and without superabsorbent polymers. *Construction and Building Materials*, v. 223, p. 244–253, 2019.

SOBOLEV, K.; FLORES, I.; HERMOSILLO, R. Nanomaterials and nanotechnology for high-performance cement composites. In *Proceedings of ACI Session on "Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives"*. American Concrete Institute, 7 November, Denver, U.S.A., pp. 91-118, 2006.

SONEBI, M. et al. Effect of Nanosilica on Rheology, Fresh Properties, and Strength of Cement-Based Grouts. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 27, n. 4, p. 04014145, 2014.

SONEBI, M.; GARCÍA-TAENGUA, E.; HOSSAIN, K. M. A.; KHATIB, J.; LACHEMI, M.; Effect of nanosilica addition on the fresh properties and shrinkage of mortars with fly ash and superplasticizer. *Construction and Building Materials*, v. 84, p. 269–276, 2015.

TAYLOR, H.F.W. *Cement Chemistry*. 2. Ed. London: Thomas Telford, 1997.

TAZAWA, E., MIYAZAWA, S., 1999, “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 June.

TENNIS, P. D.; JENNINGS, H. M. Model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, v. 30, n. 6, p. 855–863, 2000.

VAN BRAKEL, J.; MODRY, S.; SVATA, M. Mercury Porosimetry: State of the Art. *Powder Technology* 29 (1): 1–12, 1981.

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.

WANG, F. YANG, J., HU, S., LI, X., CHENG, H. Influence of superabsorbent polymers on the surrounding cement paste. *Cement and Concrete Research*, v. 81, p. 112–121, 2016.

WANG, F.; KONG, X.; JIANG, L.; WANG, D. The acceleration mechanism of nano-C-S-H particles on OPC hydration. *Construction and Building Materials*, v. 249, p. 118734, 2020.

WONG, H. S.; BUENFELD, N. R. Determining the water-cement ratio , cement content, water content and degree of hydration of hardened cement paste : Method development and validation on paste samples. *Cement & Concrete Research*, v. 39, p. 957–965, 2009.

WOYCIECHOWSKI, P. P.; KALINOWSKI, M. The influence of dosing method and material characteristics of superabsorbent polymers (SAP) on the effectiveness of the concrete internal curing. *Materials*, v. 11, n. 9, 2018.

WYRZYKOWSKI, M., HU, Z., GHOURCHIAN, S., SCRIVENER, K., LURA, P. Corrugated tube protocol for autogenous shrinkage measurements: review and statistical assessment. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, v. 50, n. 1, p. 1–14, 2017.

WYRZYKOWSKI, M.; IGARASHI, S.; LURA, P.; MECHTCHERINE, V.; Recommendation of RILEM TC 260-RSC : using superabsorbent polymers (SAP) to mitigate autogenous shrinkage. *Materials and Structures*, v. 9, 2018.

ZHAO, L.; GUO, X.; LIU, Y.; GE, C.; GUO, L.; SHU, X.; LIU, J. Synergistic effects of silica nanoparticles/polycarboxylate superplasticizer modified graphene oxide on mechanical behavior and hydration process of cement composites. *The Royal Society of Chemistry*, 2017.

ZHAO, S.; JENSEN, O. M.; HASHOLT, M. T. Measuring absorption of superabsorbent polymers in cementitious environments. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, v. 53, n. 1, p. 1–16, 2020.

ZHAO, H. et al. Effects of Nano-SiO₂ and SAP on Hydration Process of Early-Age Cement Paste Using LF-NMR. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2020, 2020

ZHANG, X.; DU, X.; ZHAO, X.; ZHANG, R.; HOU, P.; ZHOU, Z.; CHENG, X. The synergistic effect of nano-SiO₂ with silica fume in cement-base material. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*. v. 6, p. 262-279. 2016.

ZAPATA, L. E.; PORTELA, G.; SUÁREZ, O. M.; CARRASQUILLO, O. Rheological performance and compressive strength of superplasticized cementitious mixtures with micro/nano-SiO₂ additions. *Construction and Building Materials*, v. 41, p. 708–716, 2013.

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.

ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. The influence of the filler effect on the sulfate requirement of blended cements. *Cement and Concrete Research*, v. 126, n. August, p. 105918, 2019.

APÊNDICE A – ESTUDO PILOTO

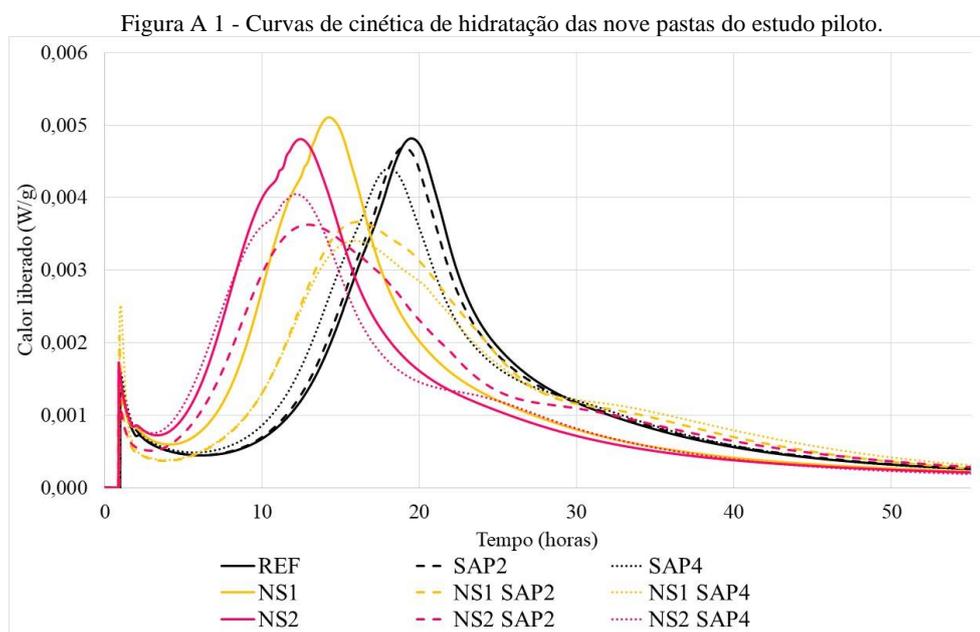
Foi realizado estudo piloto em nove pastas, seguindo a seguinte dosagem de SAP e NS além das pastas híbridas:

- Adição de SAP (0; 0,2% e 0,4%)
- Adição de NS (0; 1% e 2%)

Todas as pastas desse estudo piloto foram dosadas com a mesma relação a/c total, ou seja, não foi adicionada a água de cura interna (extra) às misturas. O teor de superplastificante foi fixo para todas as pastas (3,0%) e espalhamento variável, buscando analisar somente a influência das adições (SAP e NS).

O teor de SAP foi determinado utilizando as equações (2.14) e (2.15) além do ábaco da Figura 2.32. Adotando o a/c_t de 0,35, sabe-se que a/c_t é igual a a/c_b mais a/c_i e adotando o teor de sílica ativa de 6% na equação (2.12) tem-se um teor de a/c_i igual a 0,060. Como o SAP utilizado nessa pesquisa tem como teor de absorção em meio cimentício de 15g/g, calculou-se então o teor de SAP necessário para mitigar a retração autógena que foi de 0,4%. Para completar a matriz experimental adotou-se o valor intermediário de 0,2%.

Foram realizados ensaios de calorimetria por condução isotérmica de nove pastas com duração total de sete dias, porém serão apresentados graficamente somente os resultados até 55 horas (pouco mais de dois dias) para facilitar a visualização da evolução do segundo pico de liberação de calor, ou seja, pico de maior formação de C-S-H. A Figura A 1 mostra a curva média de duas amostras de cada pasta.



Além da apresentação gráfica das curvas de cinética de hidratação, foram calculados parâmetros calorimétricos como, taxa de aceleração, tempo do fim da indução, e tempo do pico de formação de C-S-H, pelo método gráfico das tangentes. 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). Os resultados das análises gráficas estão apresentados na Tabela A 1.

Tabela A 1 - - Resumo dos parâmetros calculados do ensaio de calorimetria de indução isotérmica das pastas

	REF	SAP2	SAP4	NS1	NS2	NS1 SAP2	NS1 SAP4	NS2 SAP2	NS2 SAP4
Calor acumulado total (J/g)	281,98	274,67	279,46	281,6	279,03	298,28	290,46	300,12	266,01
Tempo do final da indução	11,70	11,50	10,40	7,30	5,40	8,50	8,30	5,40	4,55
Fluxo de calor no pico de C-S-H	0,0048	0,0047	0,0044	0,0050	0,0048	0,0037	0,0034	0,0036	0,0041
Tempo do pico de formação C-S-H (h)	19,49	19,02	18,12	14,27	12,46	16,03	15,93	12,94	12,14
Taxa aceleração x1000	0,59	0,59	0,52	0,74	0,76	0,56	0,50	0,55	0,60

O teor de aditivo foi mantido constante para todas as amostras (teor de 3,0% de SP), e com isso, para as amostras com menores teores de adições, a quantidade de aditivo superplastificante pode ter sido excessiva, retardando por mais de sete horas a ocorrência do principal pico de hidratação. Com isso, no estudo piloto, as análises do efeito das adições no tempo de ocorrência do pico principal de hidratação, podem não estar corretas, pois o excesso de aditivo superplastificante interfere na cinética de hidratação, tornando-se difícil isolar os efeitos e saber a parcela de um e do outro.

APÊNDICE B – PROPRIEDADES MECÂNICAS

Resistência À Compressão

Figura B 1 - Resultados de resistência à compressão das pastas REF, SAP15, SAP30, NS05, NS1 e NS2.

TRAÇO	IDADE	Resistência à compressão (MPa)						
REF	1	27,0	3	39,7	7	42,4	28	50,3
	1	27,6	3	37,2	7	42,7	28	42,2
	1	28,6	3	35,8	7	41,1	28	16,6
	1	29,6	3	43,1	7	31,4	28	45,0
	1	28,1	3	38,4	7	37,9	28	48,5
	1	28,5						
SAP15	1	29,5	3	32,4	7	34,2	28	48,1
	1	29,1	3	42,5	7	33,6	28	38,1
	1	29,6	3	38,1	7	28,5	28	36,4
	1	27,6	3	31,4	7	37,6	28	49,7
	1	28,8	3	39,5	7	36,9	28	40,2
	1	28,3						
SAP30	1	29,4	3	37,4	7	20,7	28	47
	1	23,0	3	38,0	7	31,3	28	50,2
	1	27,8	3	34,5	7	31,3	28	38,1
	1	29,0	3	29,9	7	38,4	28	43
	1	25,8	3	37,8	7	44,2		
	1	29,5						
NS05	1	24,6	3	36,9	7	35,7	28	44,1
	1	24,1	3	39,2	7	37,1	28	43,4
	1	25,0	3	43,0	7	43,0	28	45,9
	1	25,6	3	36,1	7	41,1	28	41,4
	1	27,7	3	42,8	7	45,1	28	45,9
	1	28,4						
NS1	1	24,5	3	37,7	7	39,1	28	45,1
	1	25,2	3	37,3	7	36,9	28	45,7
	1	28,1	3	37,0	7	42,7	28	53,4
	1	26,6	3	40,4	7	44,1	28	40,9
	1	27,5	3	38,5	7	41,9	28	46,3
	1	26,9						
NS2	1	28,2	3	41,6	7	39,6	28	50,0
	1	29,6	3	44,9	7	42,0	28	48,7
	1	25,2	3	42,0	7	39,2	28	48,1
	1	27,8	3	36,4	7	46,1	28	44,1
	1	29,0	3	33,5	7	40,4	28	44,1
	1	26,6						

Figura B 2 - Resultados de resistência à compressão das pastas NS05SAP15, NS1SAP15, NS2SAP15, NS05SAP30, NS1SAP30 e NS2SAP30.

TRAÇO	IDADE	Resistência à compressão (MPa)						
NS05SAP15	1	23,0	3	38,4	7	42,5	28	49
	1	21,0	3	38,2	7	49,7	28	46,6
	1	26,5	3	40,6	7	48,6	28	42,5
	1	30,3	3	42,8	7	40,1	28	46,7
	1	26,0	3	43,9	7	44,7	28	44,6
	1	18,5						
NS1SAP15	1	21,5	3	34,3	7	50,3	28	45
	1	21,1	3	35,0	7	47,1	28	49,7
	1	24,2	3	27,4	7	45,2	28	45,9
	1	22,6	3	42,4	7	52,2	28	45,7
	1	26,0	3	38,2	7	45,9	28	48,7
	1	26,6						
NS2SAP15	1	28,8	3	41,3	7	32,4	28	36,2
	1	23,7	3	31,9	7	31	28	48,8
	1	28,1	3	40,2	7	41,4	28	36,9
	1	29,4	3	34,9	7	44,3	28	37,9
	1	31,8	3	32,3	7	29,8	28	36,9
	1	30,0						
NS05SAP30	1	23,7	3	37,7	7	31,7	28	44,2
	1	25,0	3	32,0	7	41	28	44,8
	1	27,7	3	33,1	7	34,2	28	49,9
	1	24,4	3	42,3	7	38,5	28	47,2
	1	23,8	3	37,3	7	38,7	28	45
	1	22,6						
NS1SAP30	1	23,1	3	25,7	7	42,3	28	45,5
	1	27,5	3	34,3	7	41,2	28	38,8
	1	25,6	3	33,1	7	31,4	28	44,9
	1	25,6	3	44,5	7	33,2	28	50,3
	1	13,1	3	32,3	7	36,3	28	52,2
	1	25,5						
NS2SAP30	1	25,9	3	48,3	7	35	28	42,2
	1	27,5	3	45,2	7	45,5	28	40,8
	1	26,7	3	39,5	7	32,9	28	54,7
	1	27,4	3	44	7	44,7	28	44,9
	1	28,5	3	42	7	46	28	44,7
	1	23,8						

Módulo de Elasticidade

TRAÇO	IDADE	Módulo de Elasticidade (GPa)	IDADE	Módulo de Elasticidade (GPa)	IDADE	Módulo de Elasticidade (GPa)
REF	3	14,1	7	18,0	28	19,8
	3	17,1	7	20,2	28	20,1
	3	16,0	7	19,5	28	21,3
SAP15	3	17,0	7	26,4	28	22,5
	3	17,2	7	18,9	28	22,1
	3	17,4	7	16,9	28	42,2
SAP30	3	17,0	7	18,3	28	19,5
	3	16,2	7	18,3	28	21,2
	3	18,7	7	19,3	28	21,5
NS05	3	16,3	7	32,4	28	20,3
	3	17,5	7	29,5	28	20,7
	3	19,7	7	22,4	28	32,4
NS1	3	18,3	7	18,8	28	20,6
	3	17,9	7	18,5	28	20,7
	3	16,5	7	25,7	28	20,2
NS2	3	13,2	7	20,6	28	21,4
	3	19,9	7	24,0	28	21,1
	3	18,9	7	22,3	28	31,0
NS05SAP15	3	21,8	7	19,3	28	19,7
	3	23,5	7	23,5	28	19,1
	3	20,4	7	17,5	28	21,6
NS1SAP15	3	20,2	7	19,8	28	20,1
	3	18,0	7	20,4	28	19,8
	3	17,8	7	19,3	28	21,3
NS2SAP15	3	17,7	7	21,5	28	19,6
	3	17,3	7	19,5	28	21,3
	3	17,2	7	20,4	28	21,1
NS05SAP30	3	16,8	7	18,7	28	29,8
	3	24,5	7	19,2	28	28,3
	3	14,3	7	20,1	28	29,0
NS1SAP30	3	17,3	7	18,7	28	39,0
	3	15,8	7	18,5	28	21,4
	3	16,0	7	18,5	28	18,3
NS2SAP30	3	16,9	7	18,1	28	21,0
	3	17,1	7	27,1	28	21,4
	3	16,3	7	20,0	28	21,6

APÊNDICE C – TERMOGRAVIMETRIA

Figura C 1 - Curvas TG e DTG da pasta de REF na idade de 1 dia.

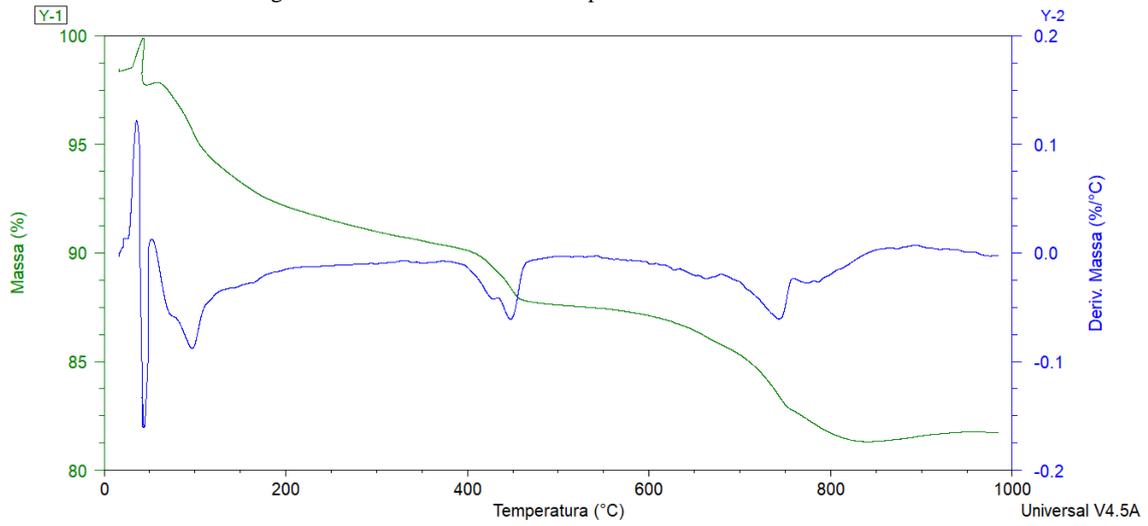


Figura C 2 - Curvas TG e DTG da pasta de SAP15 na idade de 1 dia.

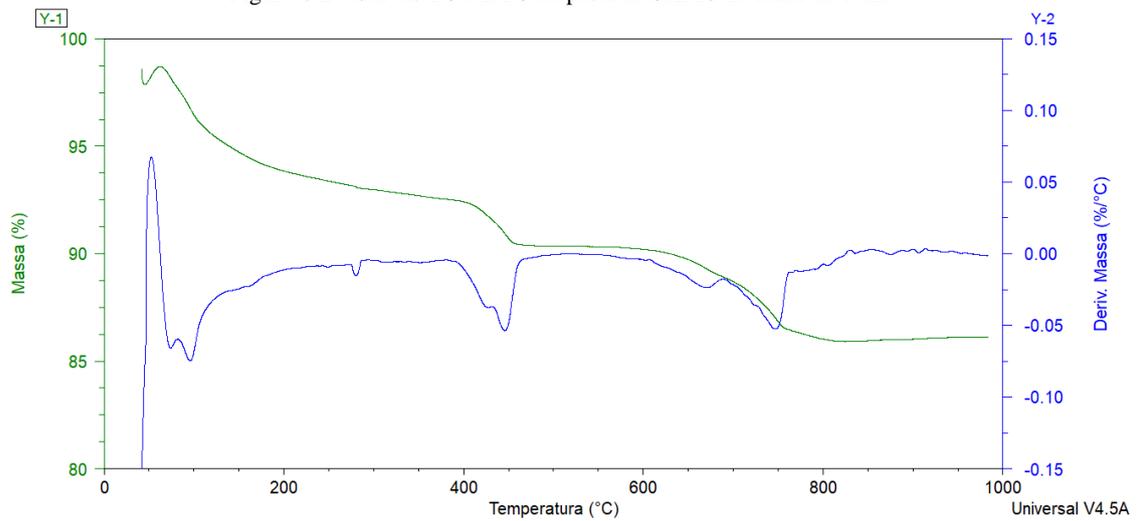


Figura C 3 - Curvas TG e DTG da pasta de SAP30 na idade de 1 dia.

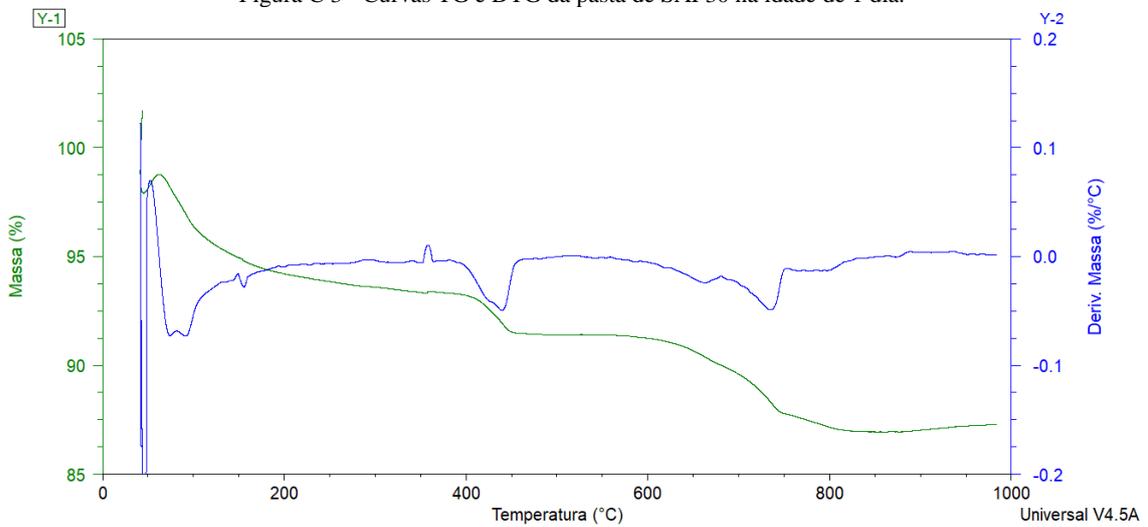


Figura C 4 - Curvas TG e DTG da pasta de NS05 na idade de 1 dia.

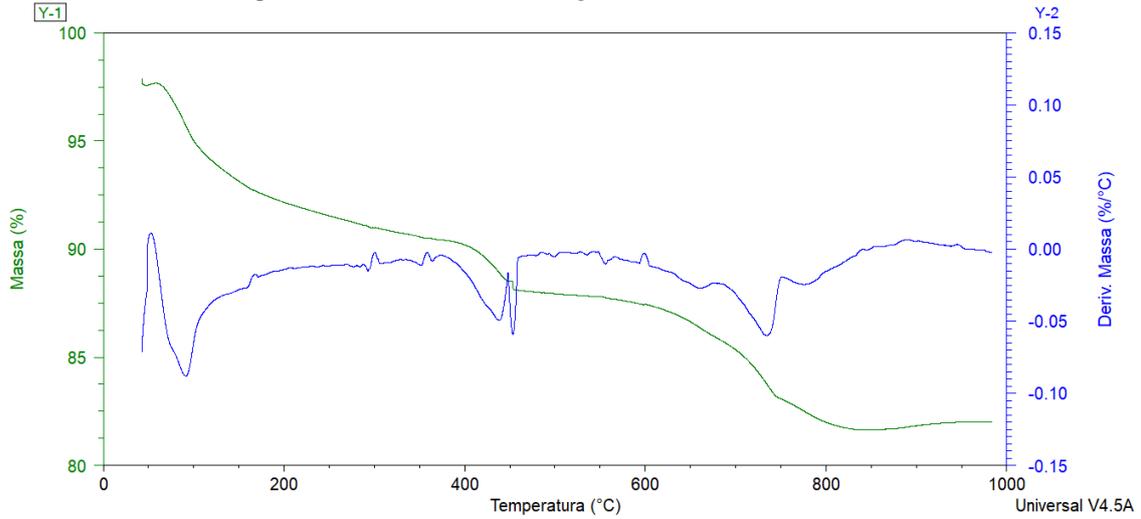


Figura C 5 - Curvas TG e DTG da pasta de NS1 na idade de 1 dia.

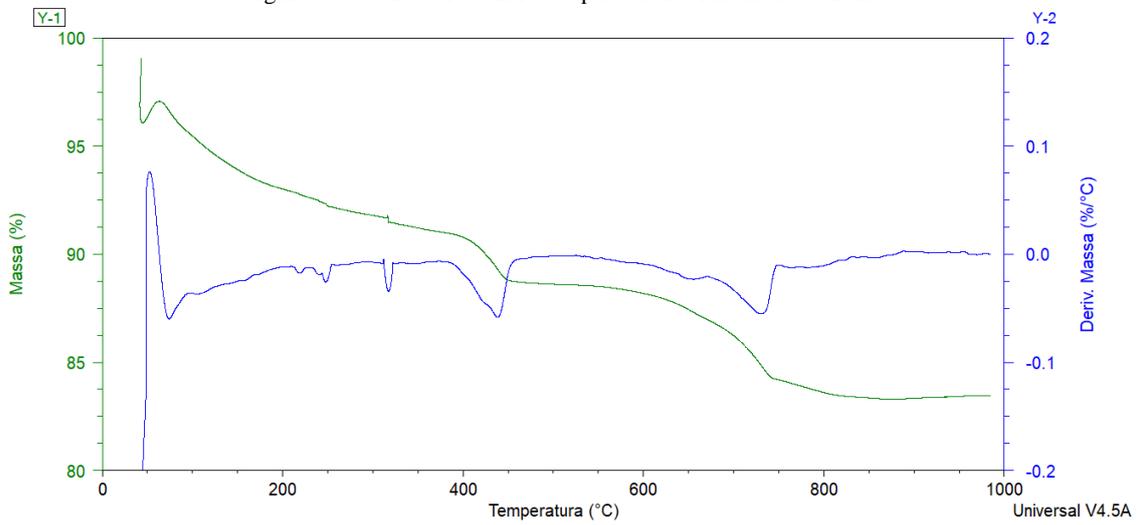


Figura C 6 - Curvas TG e DTG da pasta de NS2 na idade de 1 dia.

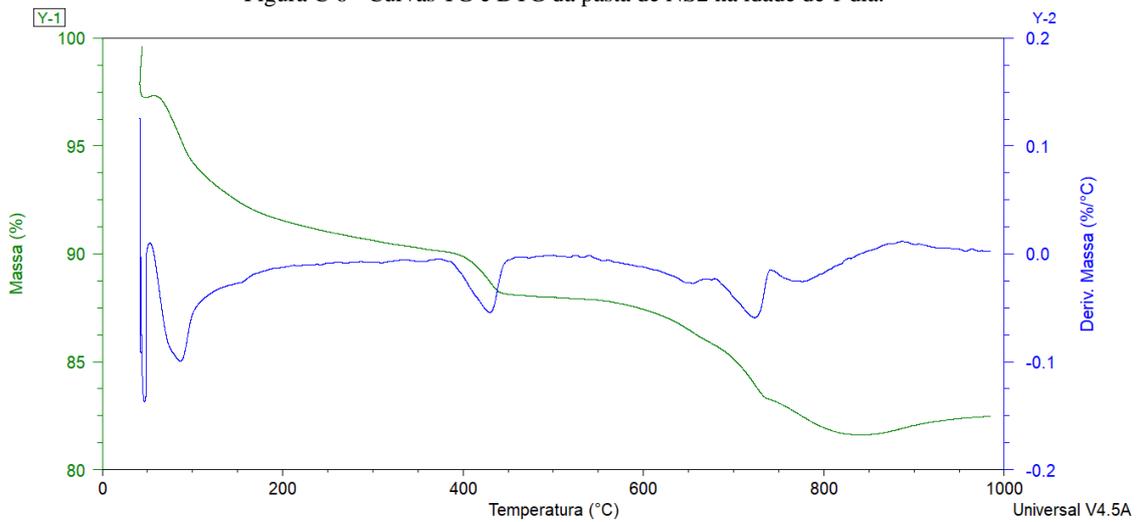


Figura C 7 - Curvas TG e DTG da pasta de NS05SAP15 na idade de 1 dia.

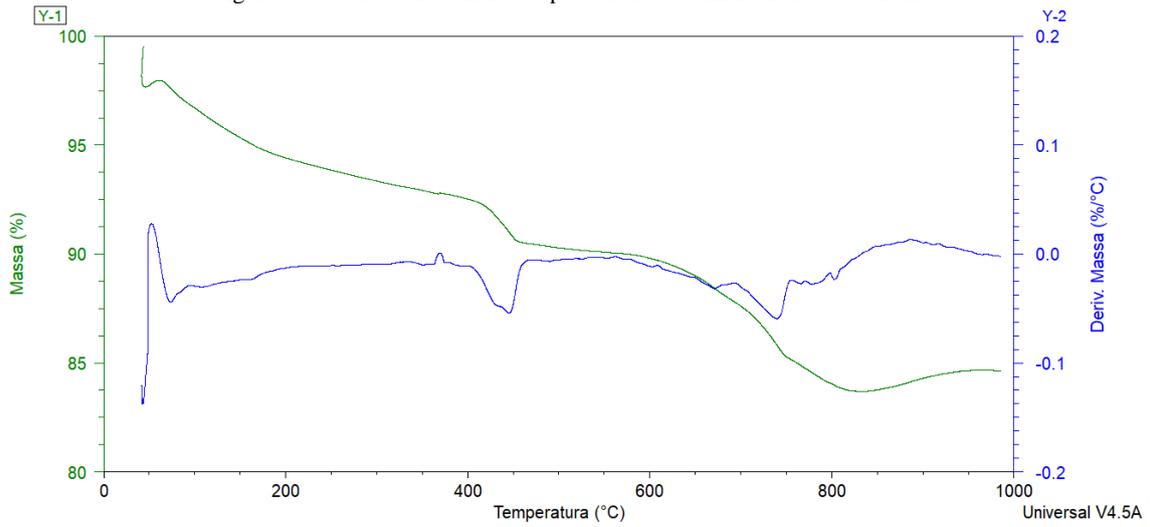


Figura C 8 - Curvas TG e DTG da pasta de NS1SAP15 na idade de 1 dia.

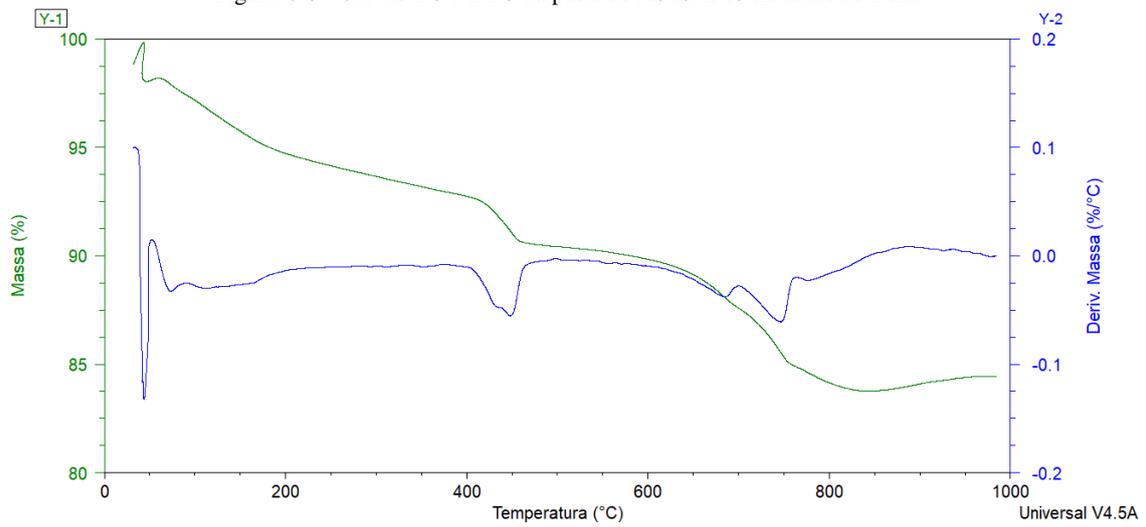


Figura C 9 - Curvas TG e DTG da pasta de NS2SAP15 na idade de 1 dia.

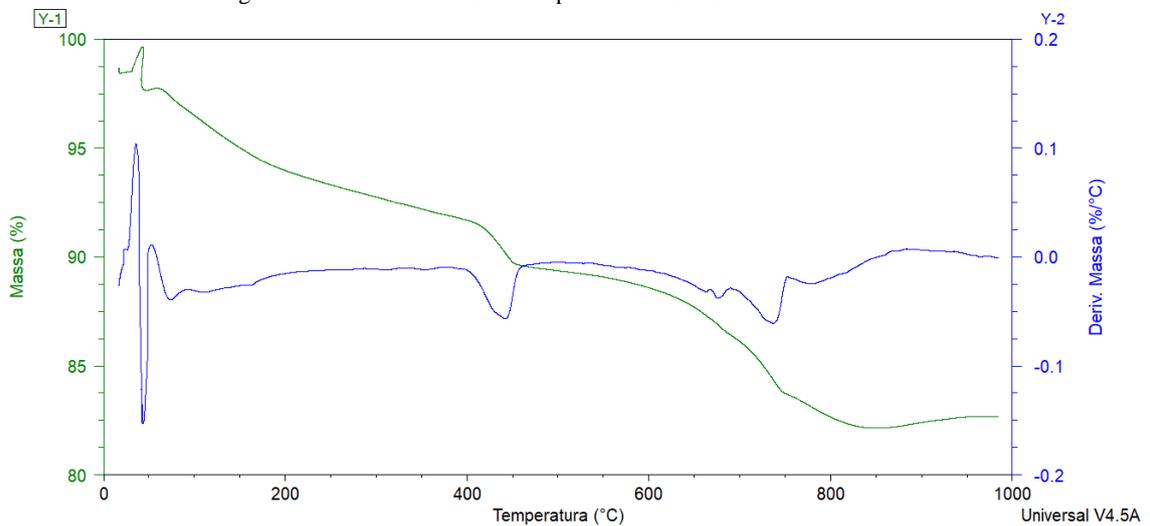


Figura C 10 - Curvas TG e DTG da pasta de NS05SAP30 na idade de 1 dia.

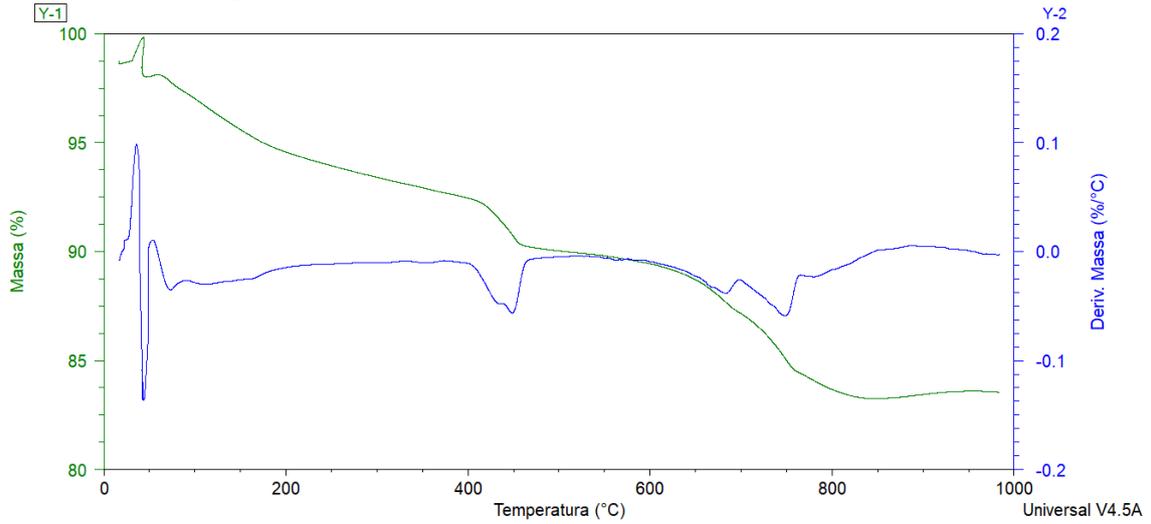


Figura C 11 - Curvas TG e DTG da pasta de NS1SAP30 na idade de 1 dia.

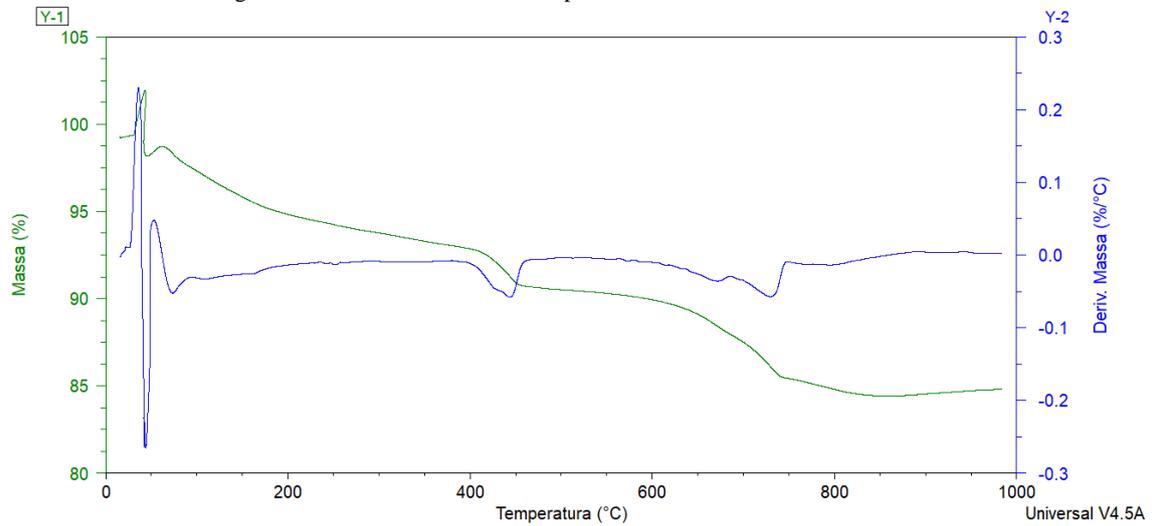


Figura C 12 - Curvas TG e DTG da pasta de NS2SAP30 na idade de 1 dia.

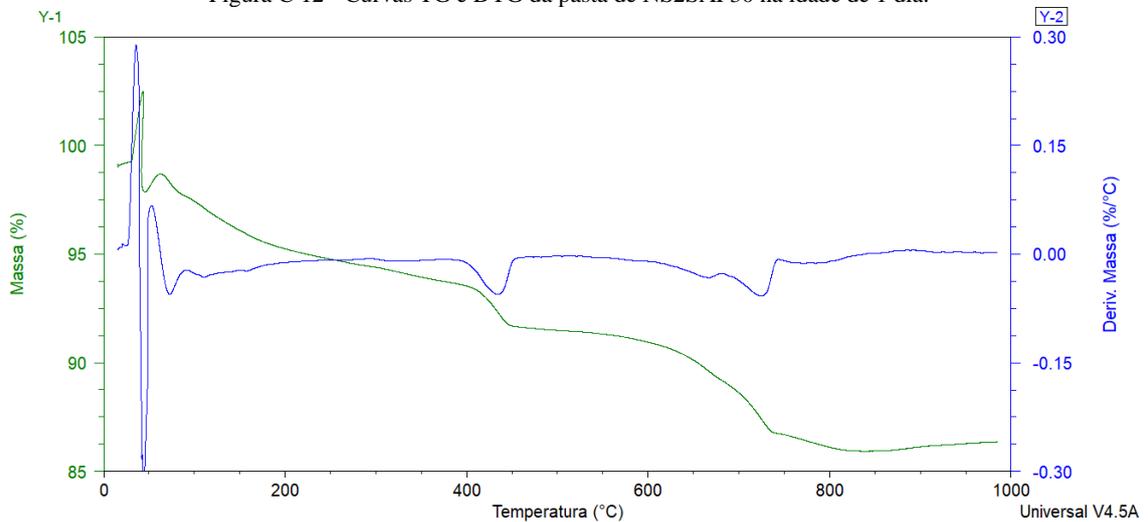


Figura C 13 - Curvas TG e DTG da pasta de REF na idade de 3 dias.

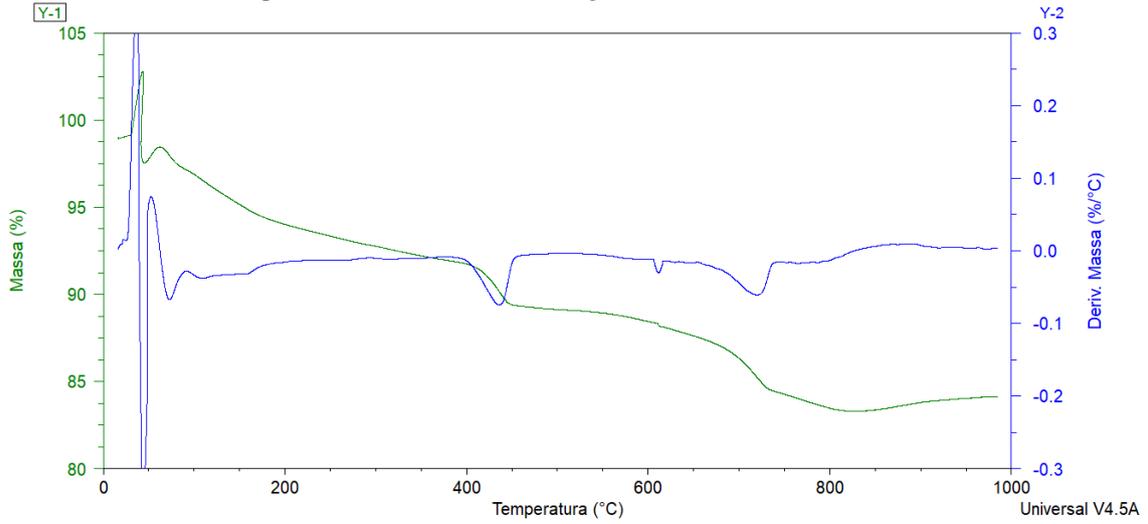


Figura C 14 - Curvas TG e DTG da pasta de SAP15 na idade de 3 dias.

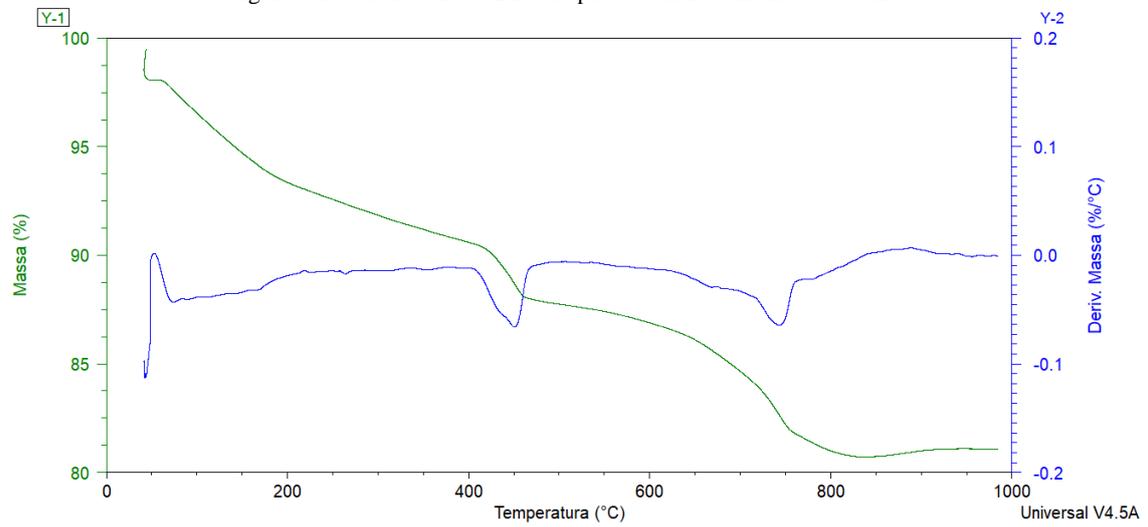


Figura C 15 - Curvas TG e DTG da pasta de SAP30 na idade de 3 dias.

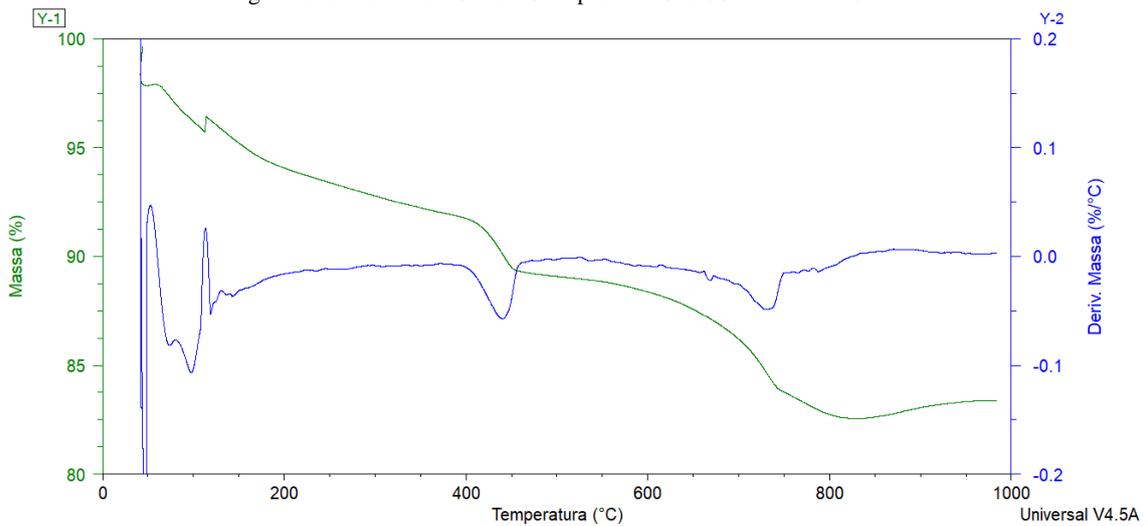


Figura C 16 - Curvas TG e DTG da pasta de NS05 na idade de 3 dias.

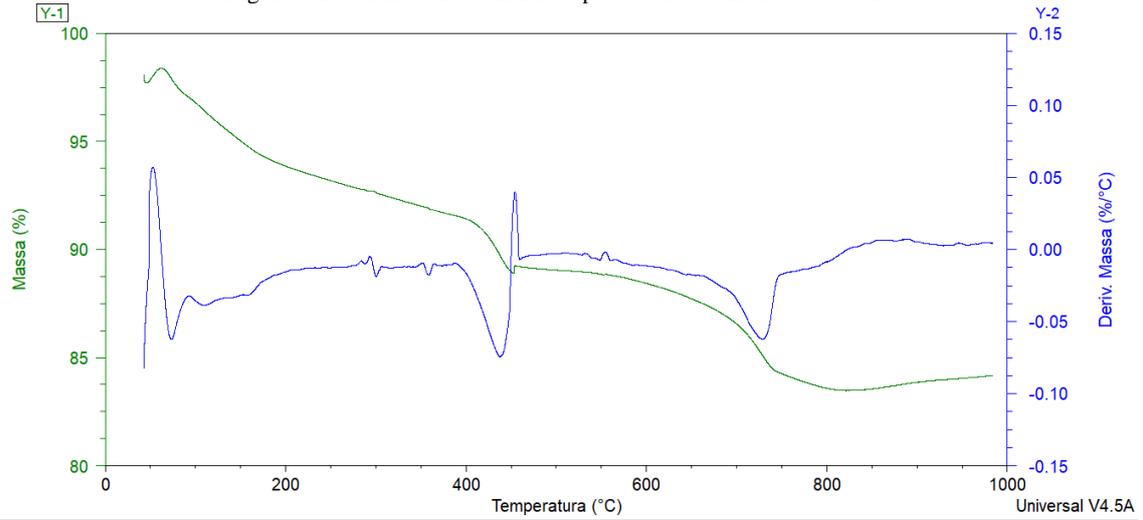


Figura C 17 - Curvas TG e DTG da pasta de NS1 na idade de 3 dias.

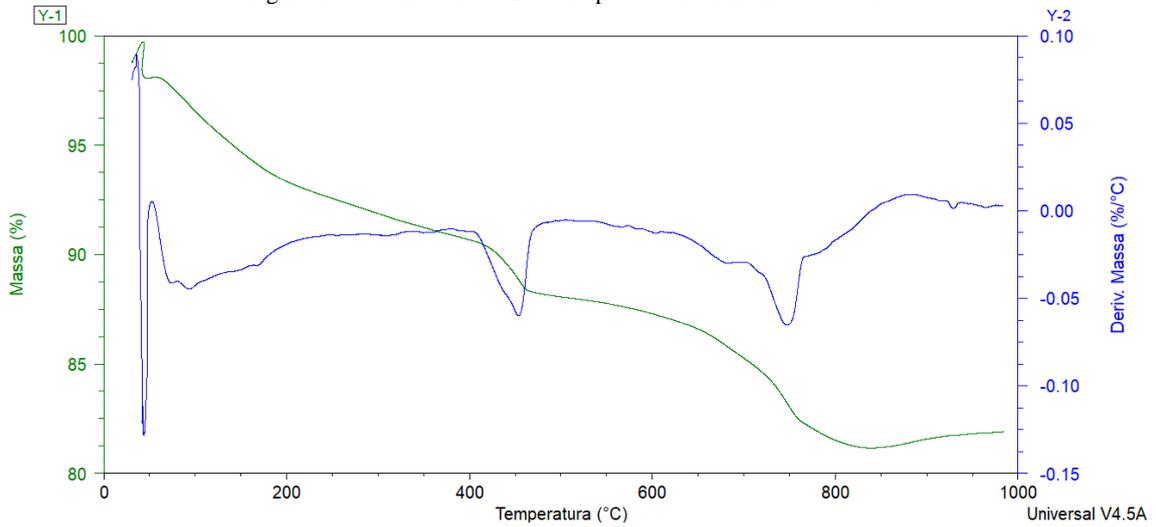


Figura C 18 - Curvas TG e DTG da pasta de NS2 na idade de 3 dias.

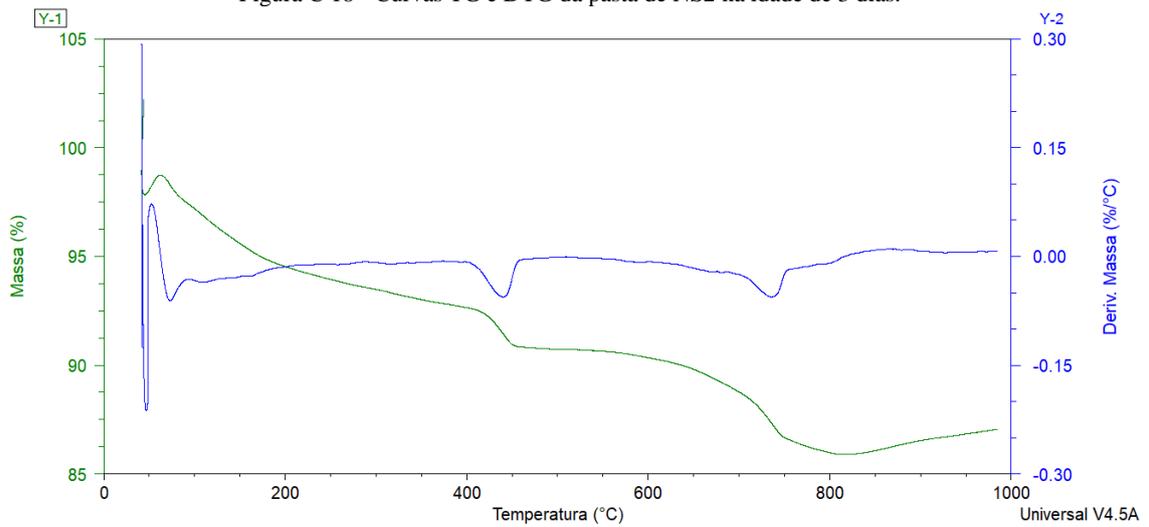


Figura C 19 - Curvas TG e DTG da pasta de NS05SAP15 na idade de 3 dias.

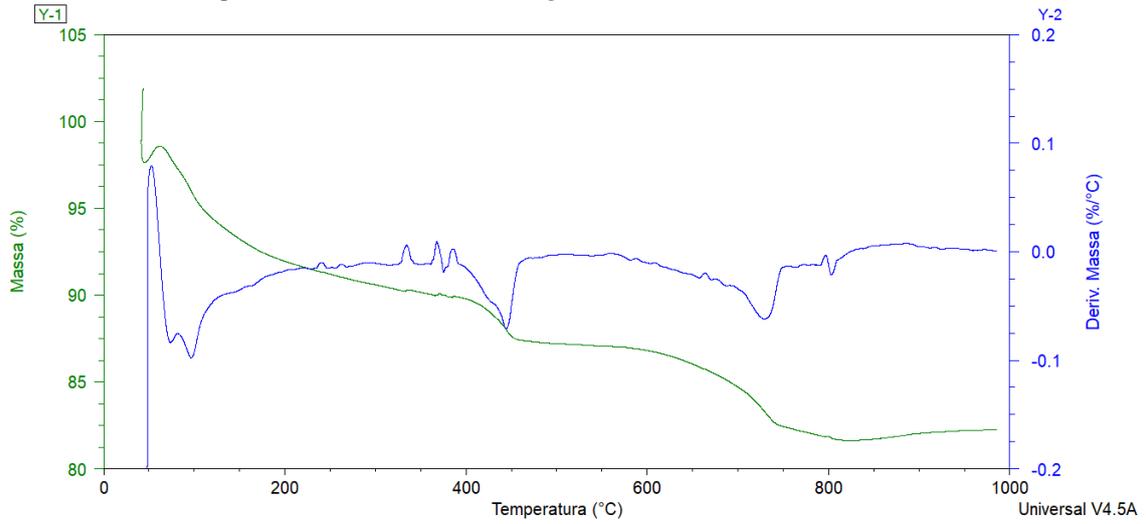


Figura C 20 - Curvas TG e DTG da pasta de NS1SAP15 na idade de 3 dias.

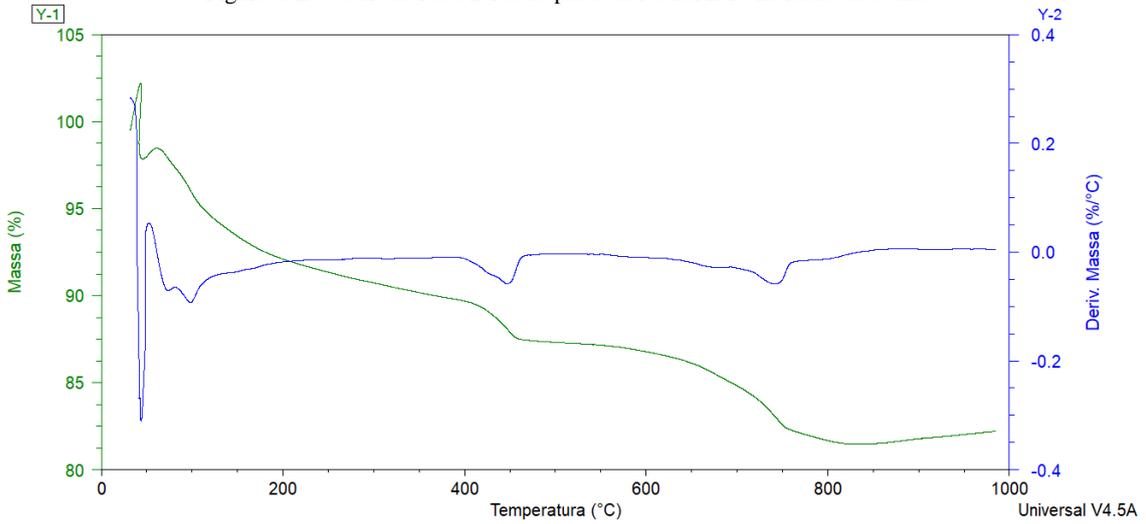


Figura C 21 - Curvas TG e DTG da pasta de NS2SAP15 na idade de 3 dias.

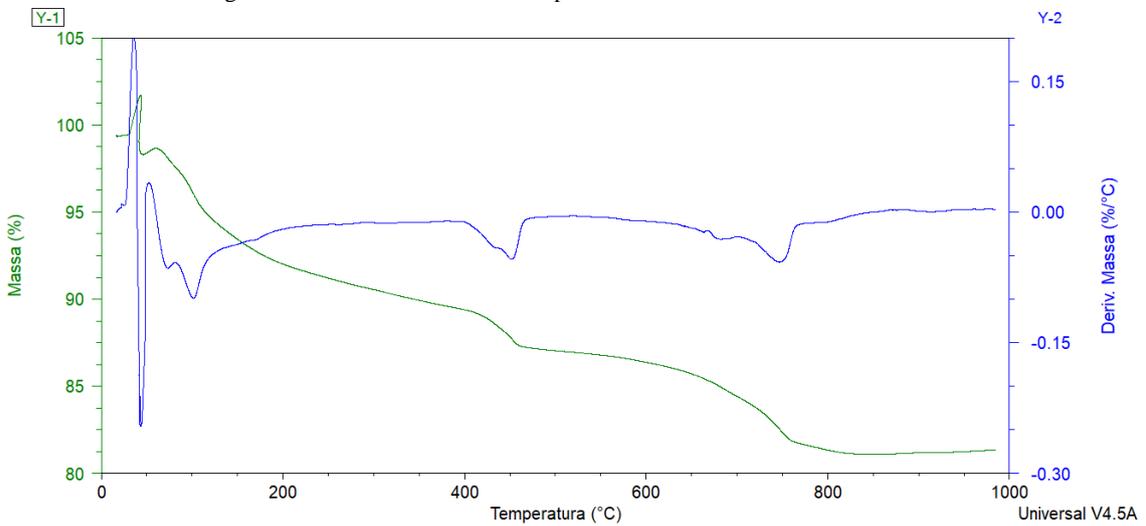


Figura C 22 - Curvas TG e DTG da pasta de NS05SAP30 na idade de 3 dias.

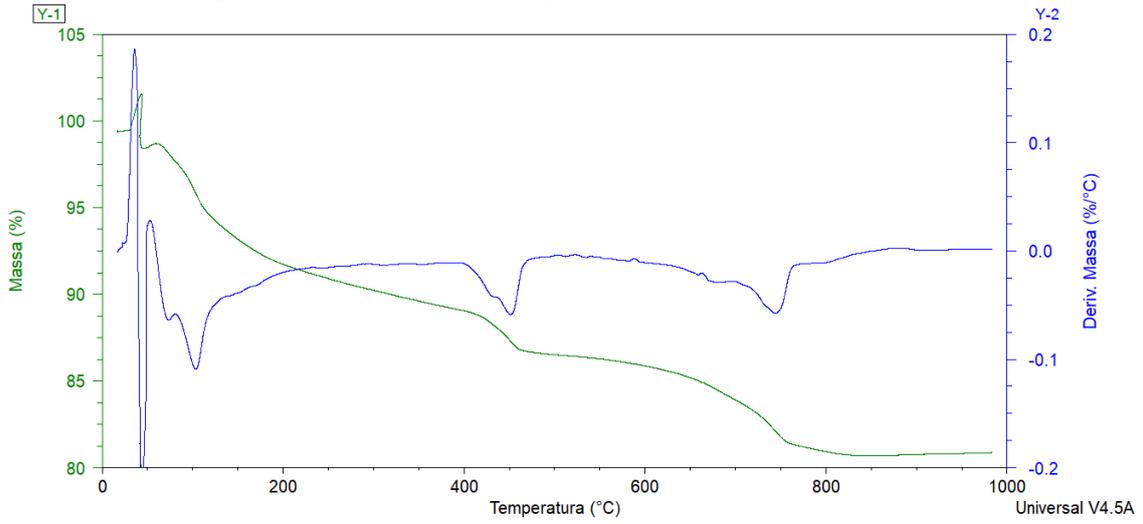


Figura C 23 - Curvas TG e DTG da pasta de NS1SAP30 na idade de 3 dias.

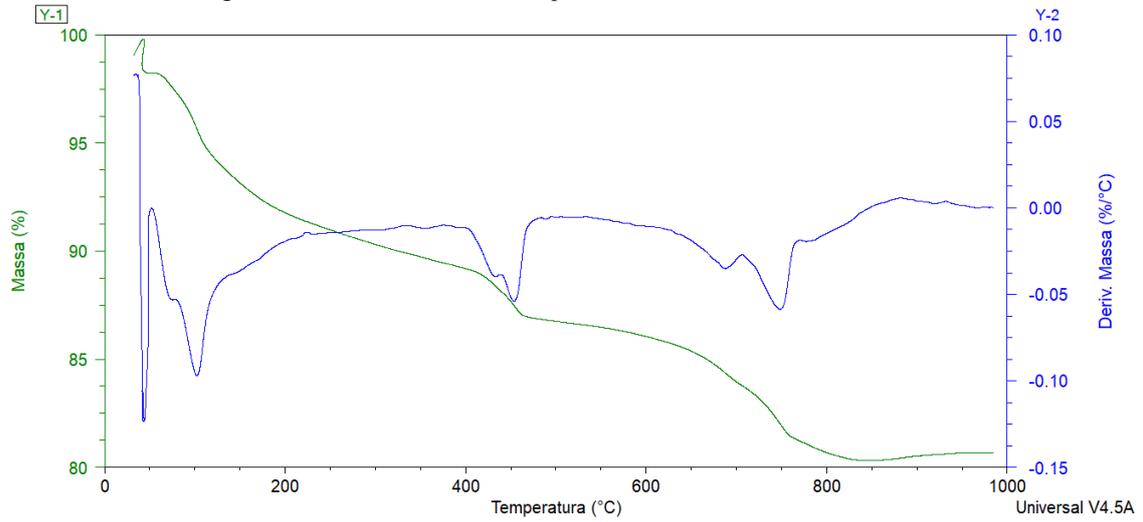


Figura C 24 - Curvas TG e DTG da pasta de NS2SAP30 na idade de 3 dias.

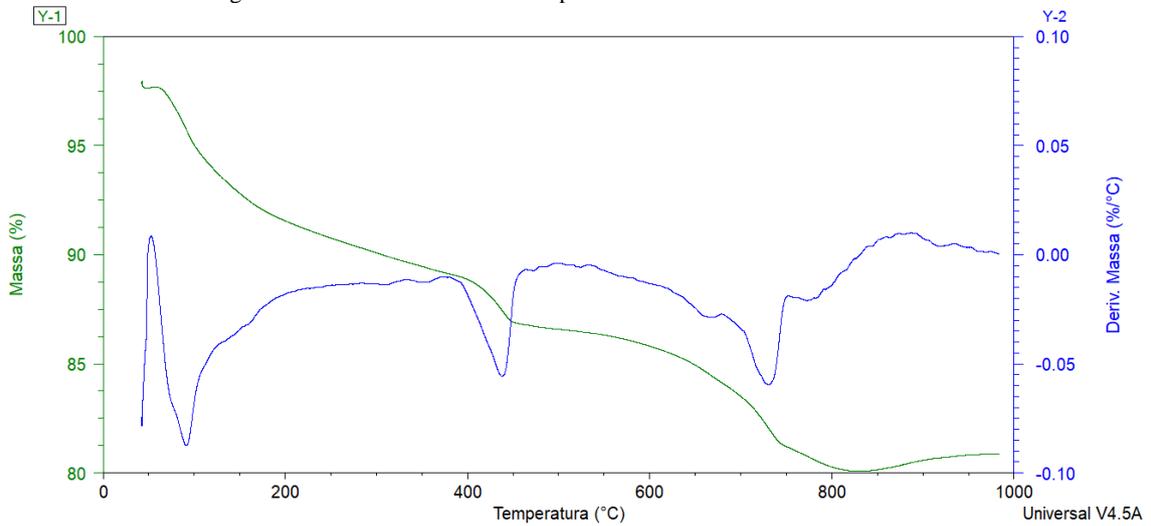


Figura C 25 - Curvas TG e DTG da pasta de REF na idade de 7 dias.

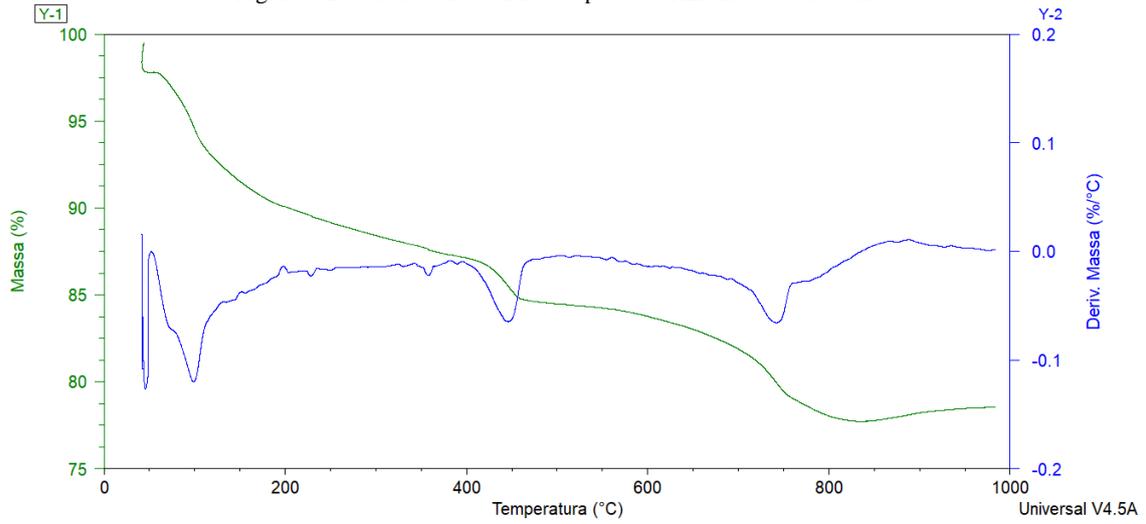


Figura C 26 - Curvas TG e DTG da pasta de SAP15 na idade de 7 dias.

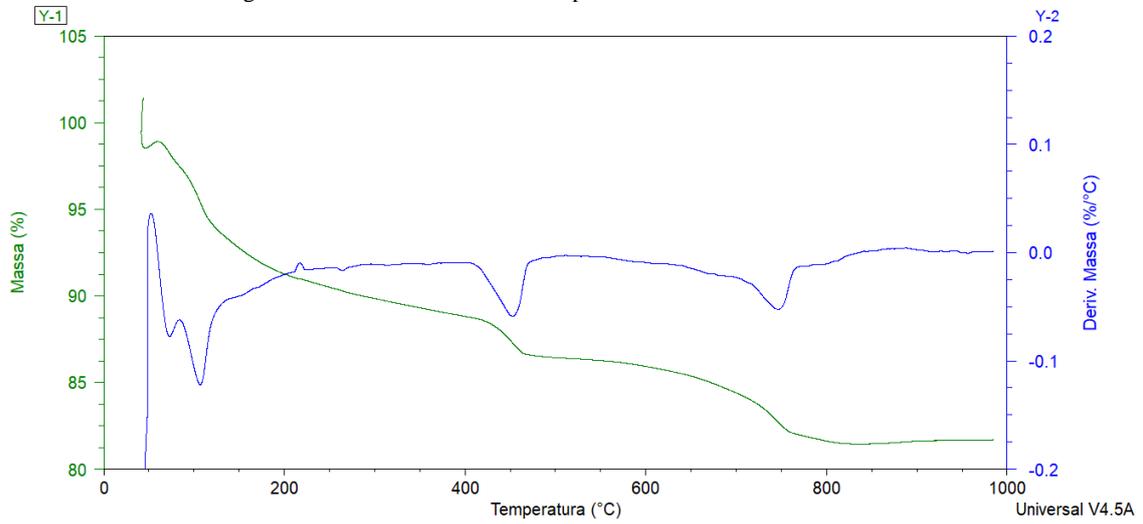


Figura C 27 - Curvas TG e DTG da pasta de SAP30 na idade de 7 dias.

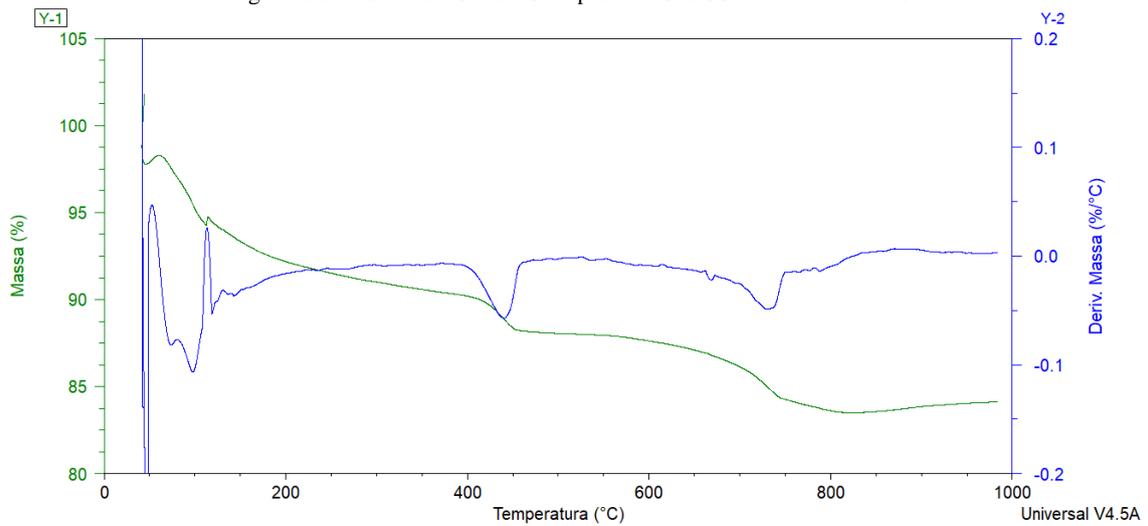


Figura C 28 - Curvas TG e DTG da pasta de NS05 na idade de 7 dias.

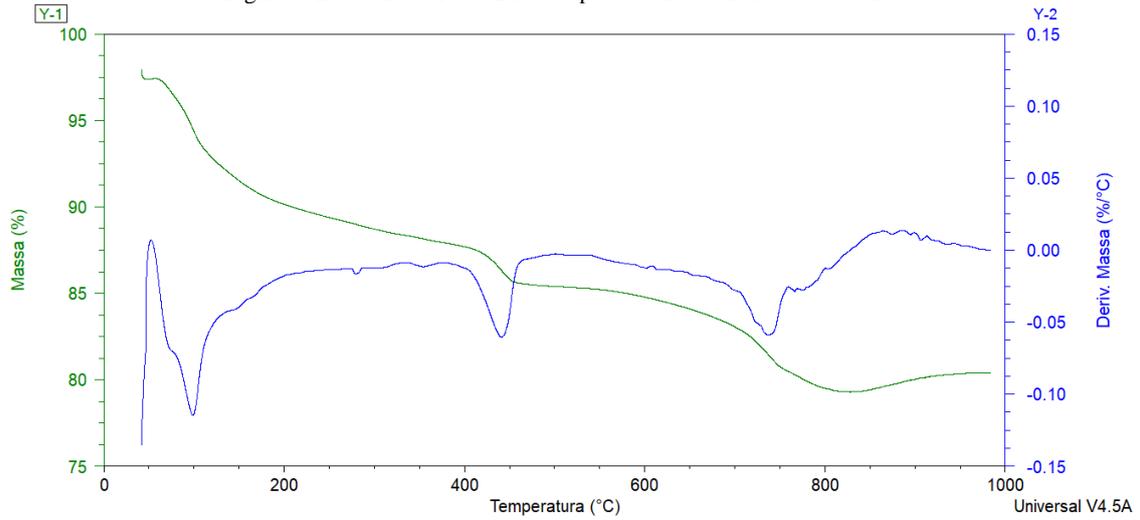


Figura C 29 - Curvas TG e DTG da pasta de NS1 na idade de 7 dias.

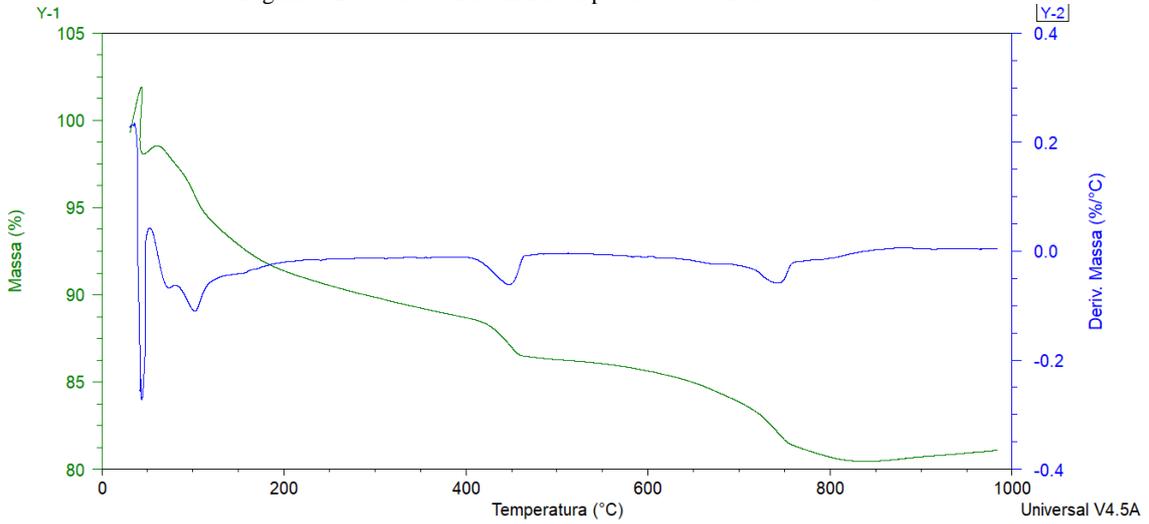


Figura C 30 - Curvas TG e DTG da pasta de NS2 na idade de 7 dias.

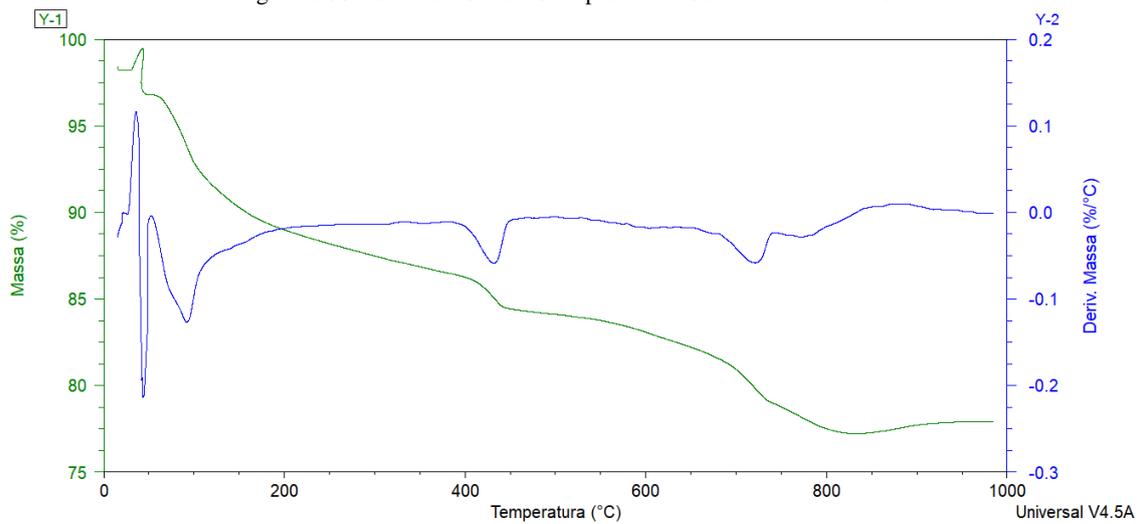


Figura C 31 - Curvas TG e DTG da pasta de NS05SAP15 na idade de 7 dias.

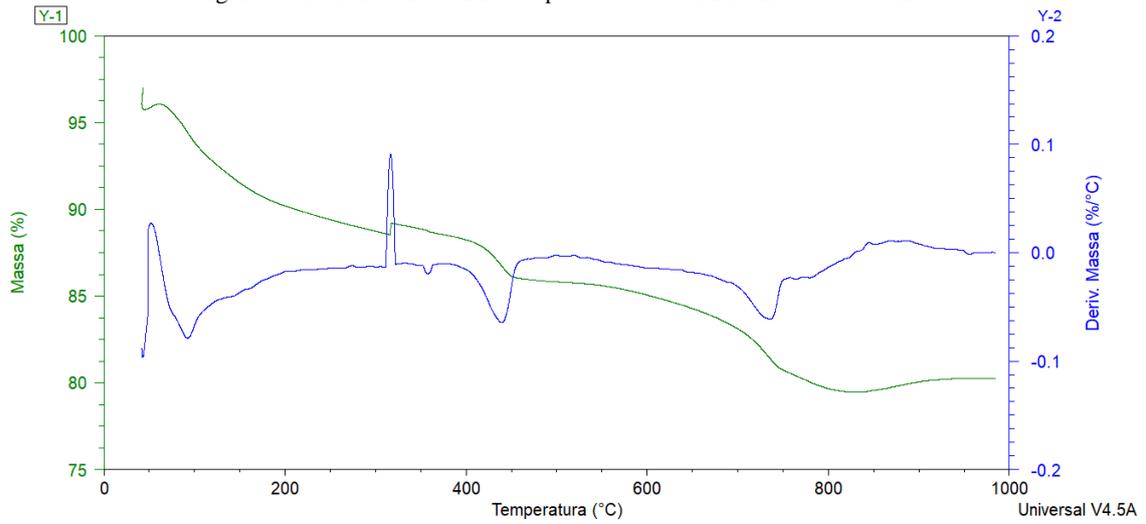


Figura C 32 - Curvas TG e DTG da pasta de NS1SAP15 na idade de 7 dias.

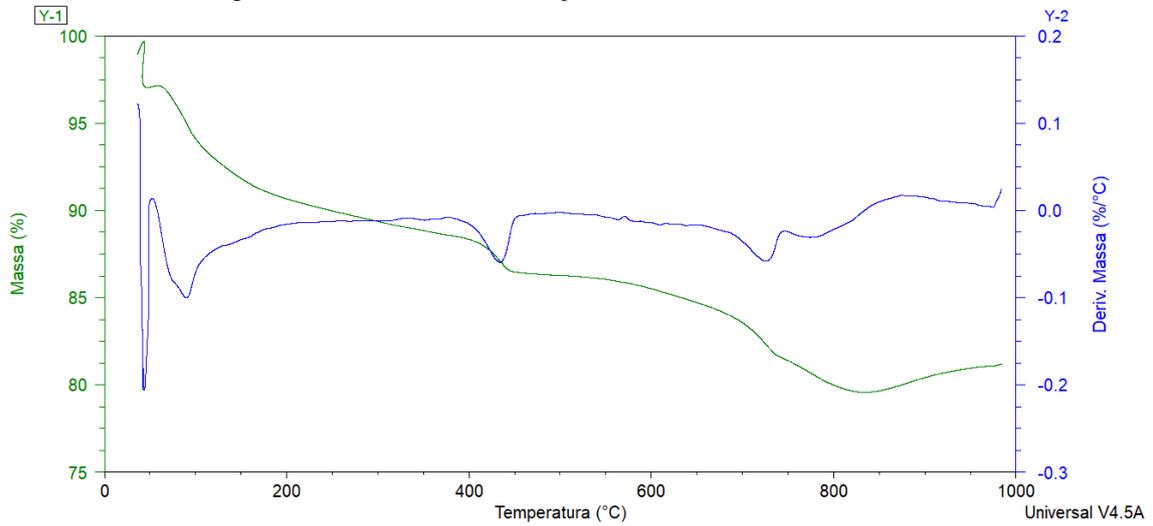


Figura C 33 - Curvas TG e DTG da pasta de NS2SAP15 na idade de 7 dias.

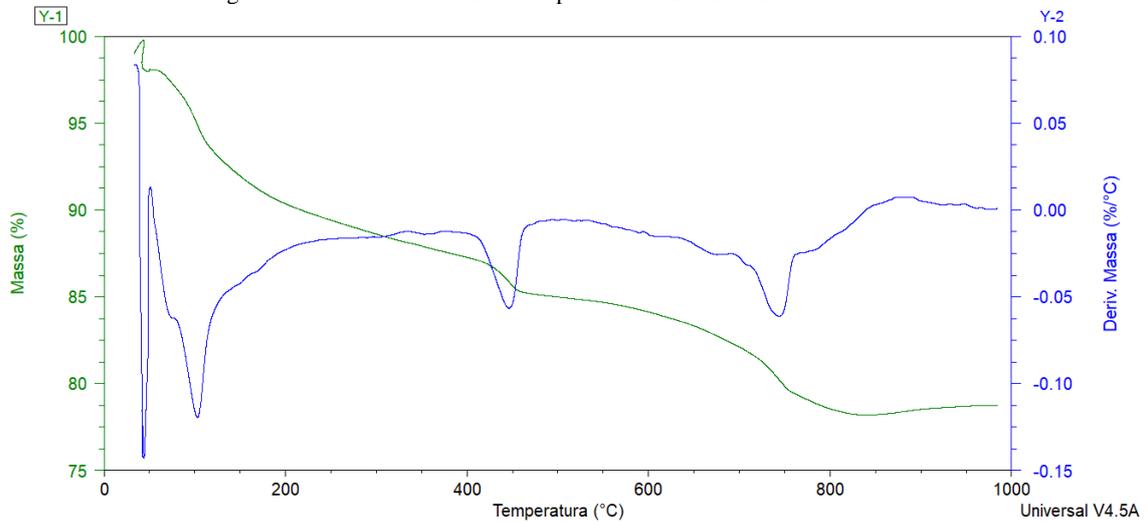


Figura C 34 - Curvas TG e DTG da pasta de NS05SAP30 na idade de 7 dias.

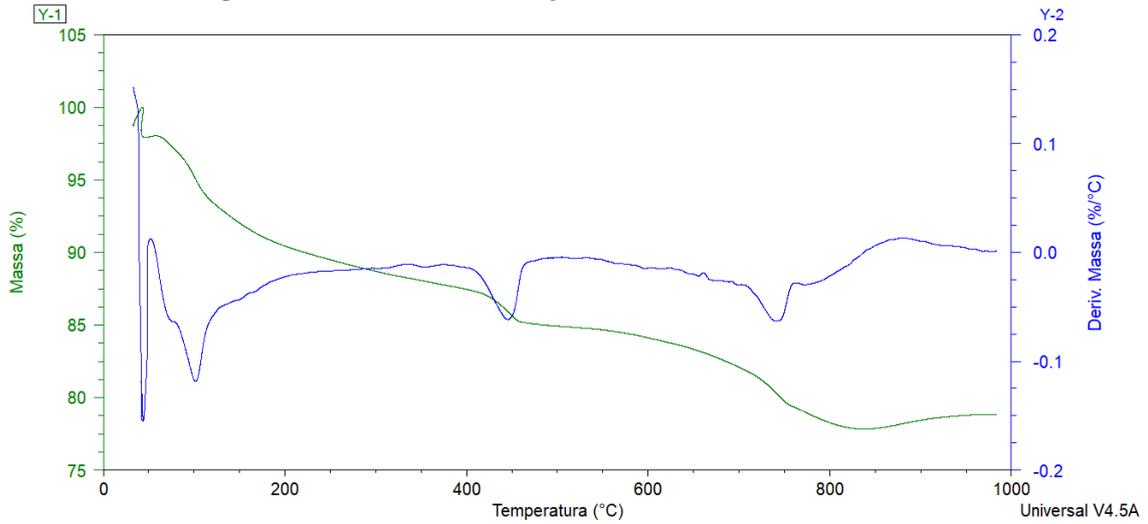


Figura C 35 - Curvas TG e DTG da pasta de NS1SAP30 na idade de 7 dias.

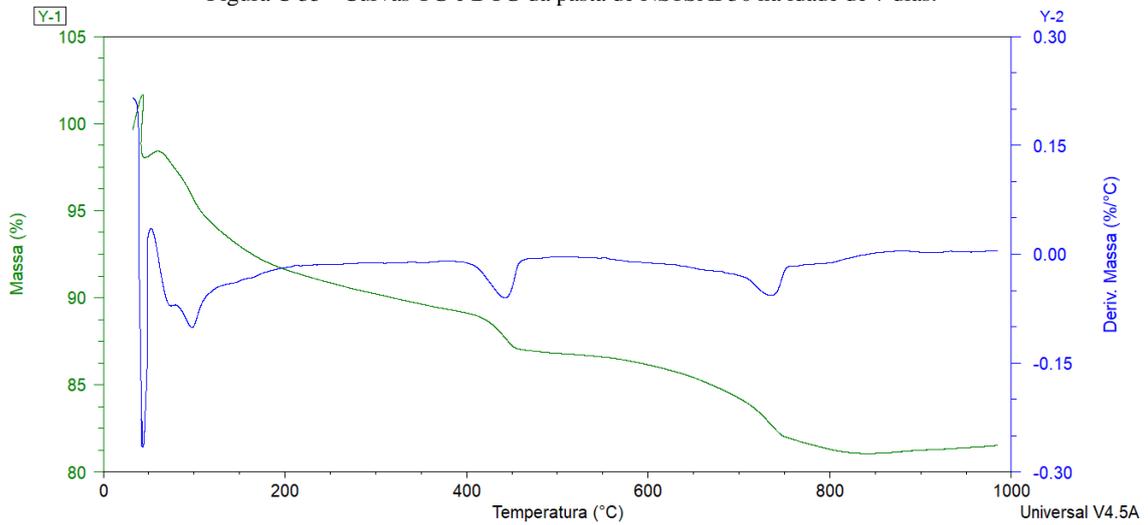


Figura C 36 - Curvas TG e DTG da pasta de NS2SAP30 na idade de 7 dias.

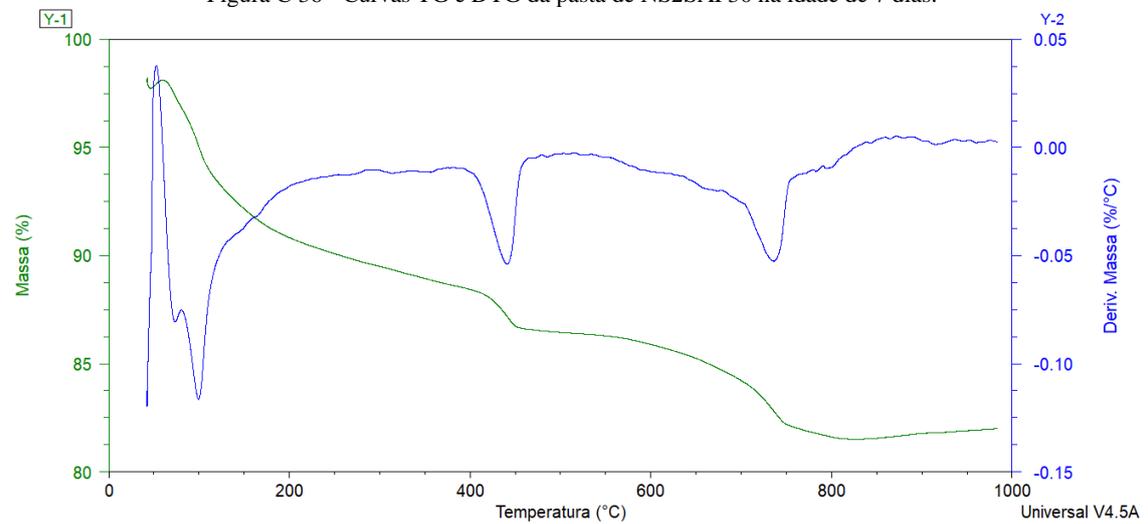


Figura C 37 - Curvas TG e DTG da pasta de REF na idade de 28 dias.

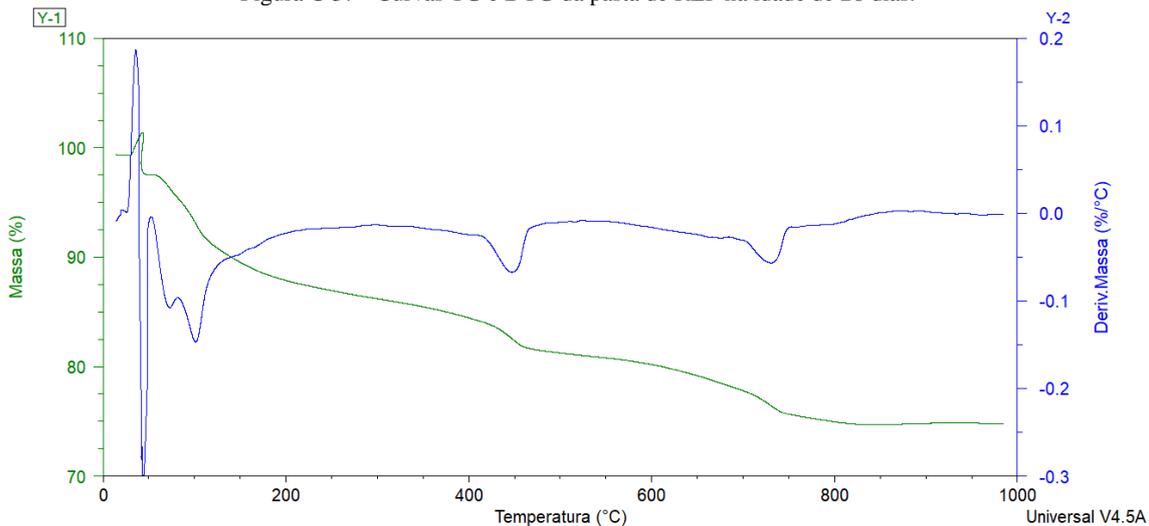


Figura C 38 - Curvas TG e DTG da pasta de SAP15 na idade de 28 dias.

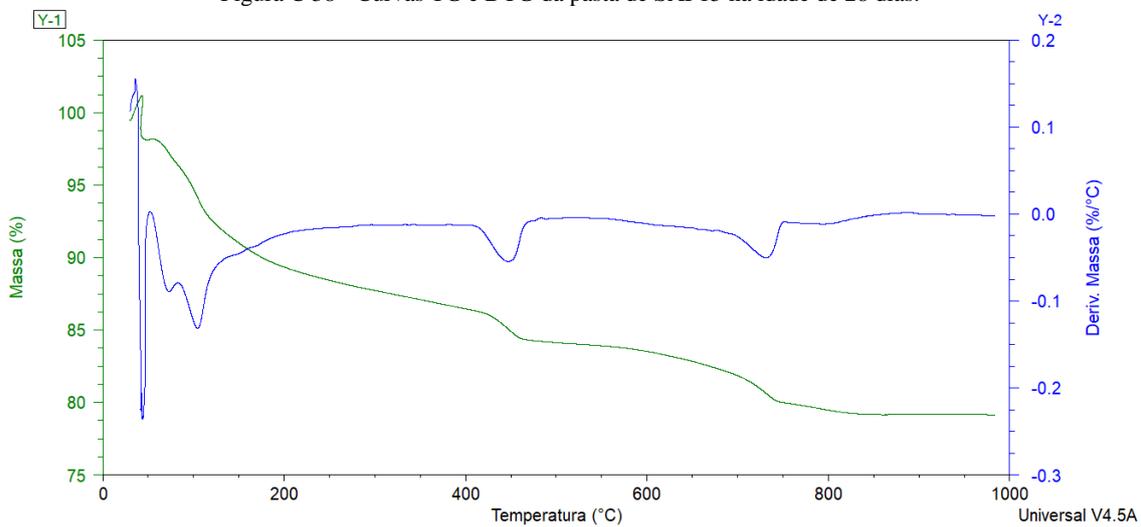


Figura C 39 - Curvas TG e DTG da pasta de SAP30 na idade de 28 dias.

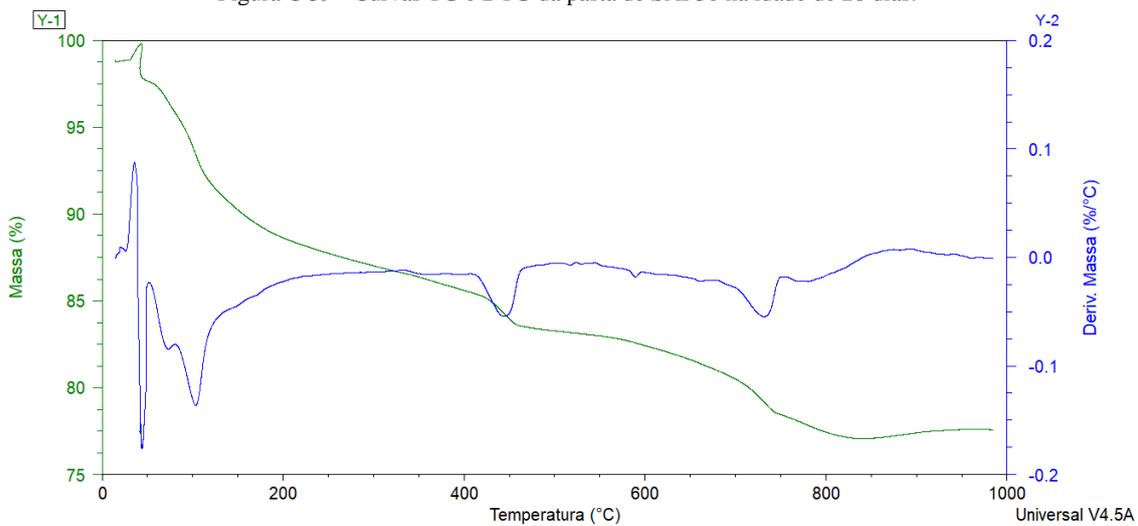


Figura C 40 - Curvas TG e DTG da pasta de NS05 na idade de 28 dias.

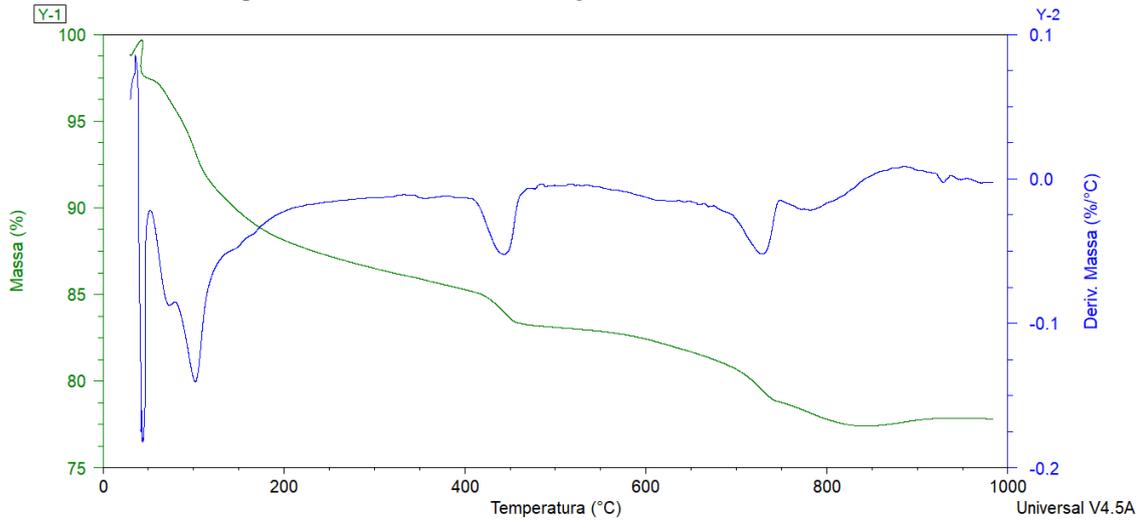


Figura C 41 - Curvas TG e DTG da pasta de NS1 na idade de 28 dias.

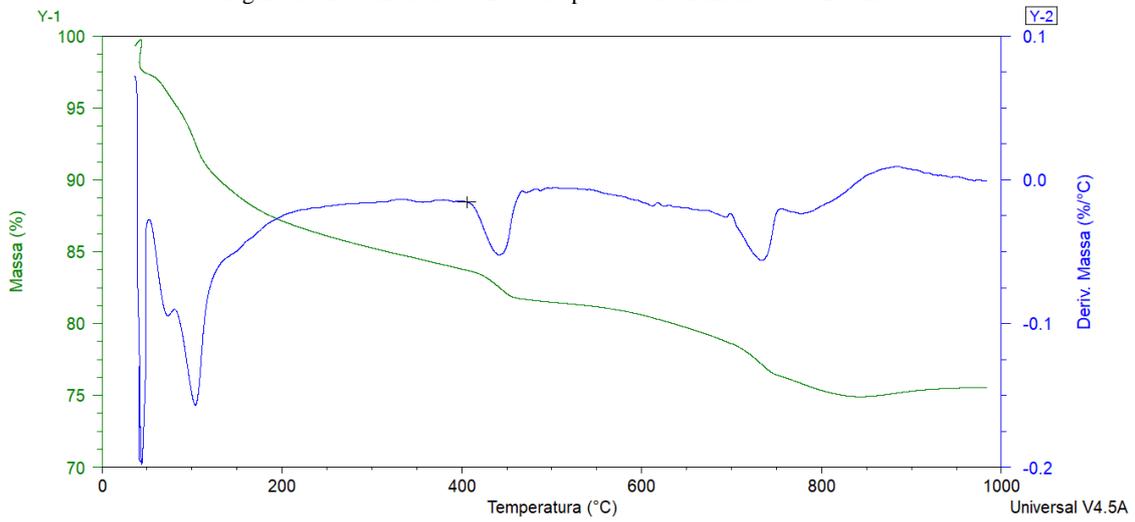


Figura C 42 - Curvas TG e DTG da pasta de NS2 na idade de 28 dias.

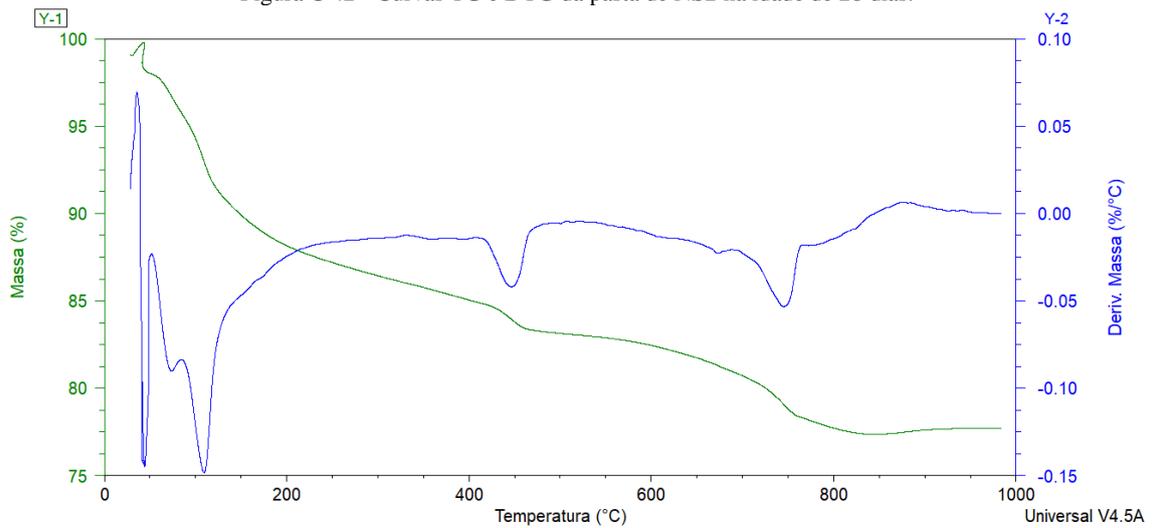


Figura C 43 - Curvas TG e DTG da pasta de NS05SAP15 na idade de 28 dias.

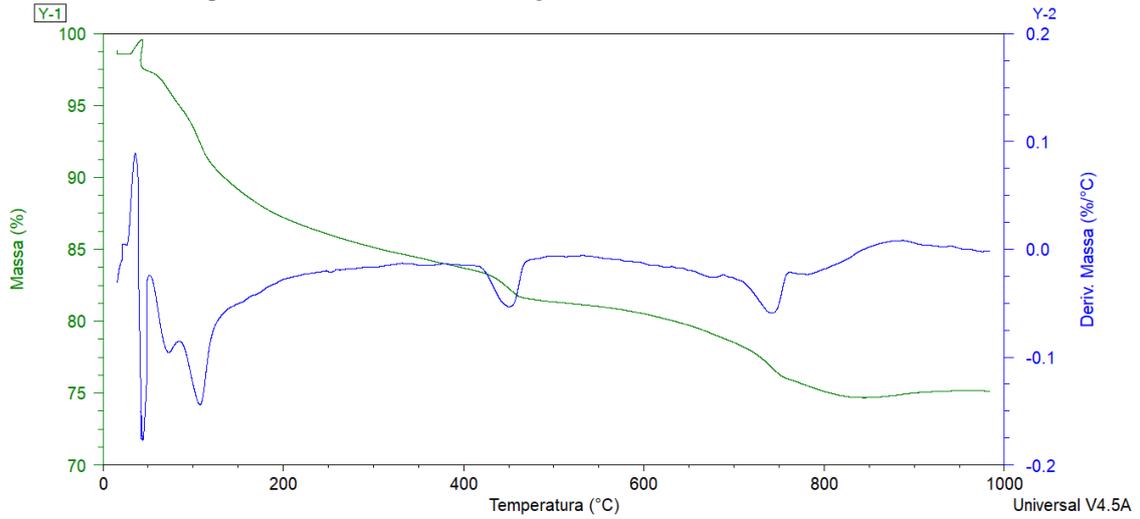


Figura C 44 - Curvas TG e DTG da pasta de NS1SAP15 na idade de 28 dias.

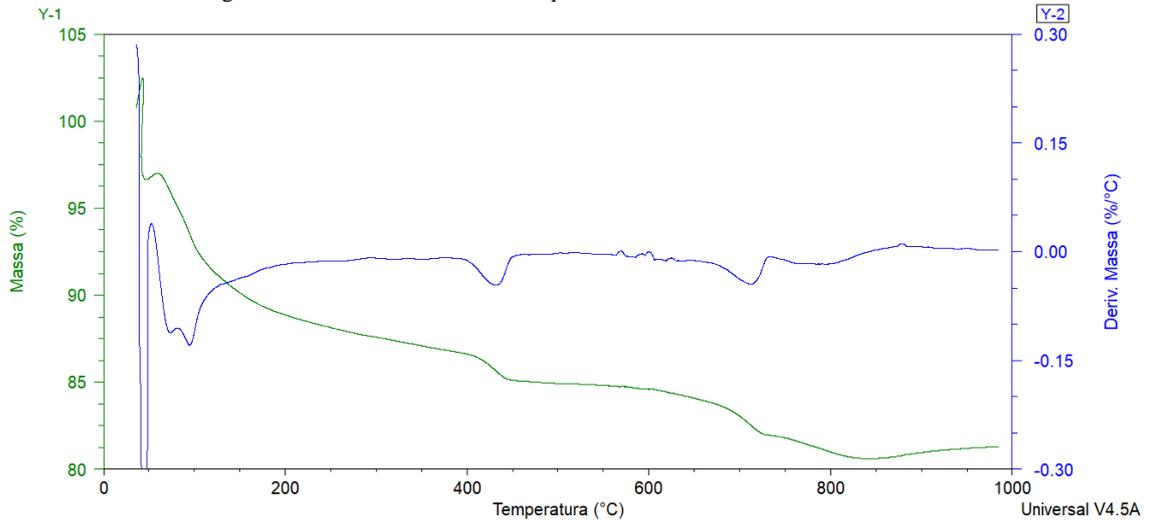


Figura C 45 - Curvas TG e DTG da pasta de NS2SAP15 na idade de 28 dias.

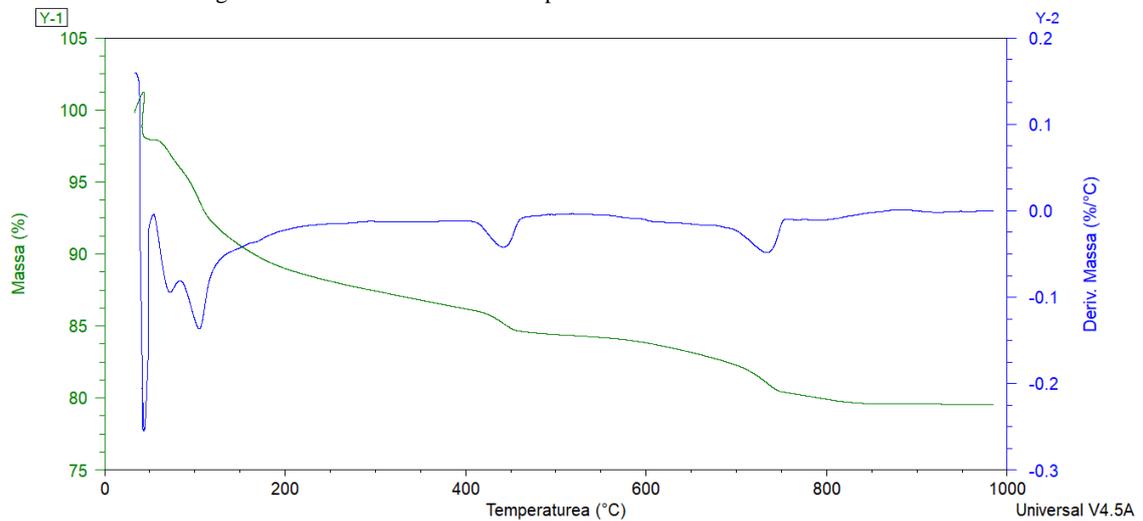


Figura C 46 - Curvas TG e DTG da pasta de NS05SAP30 na idade de 28 dias.

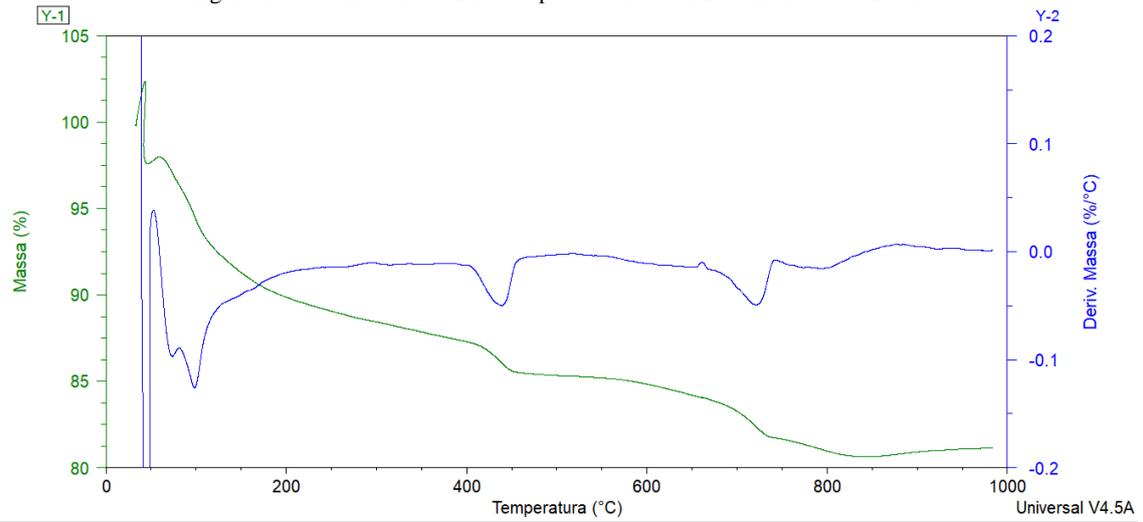


Figura C 47 - Curvas TG e DTG da pasta de NS1SAP30 na idade de 28 dias.

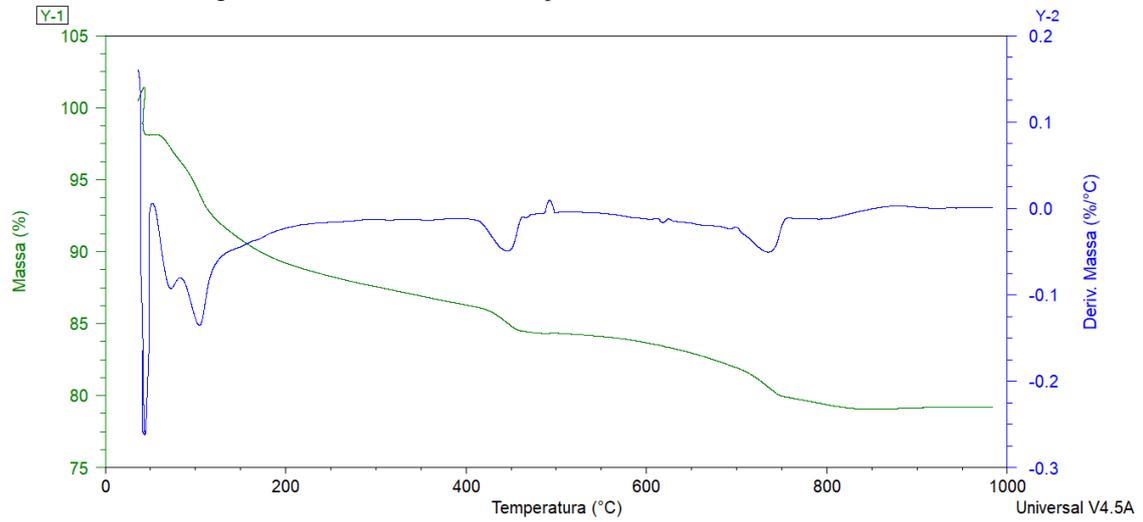
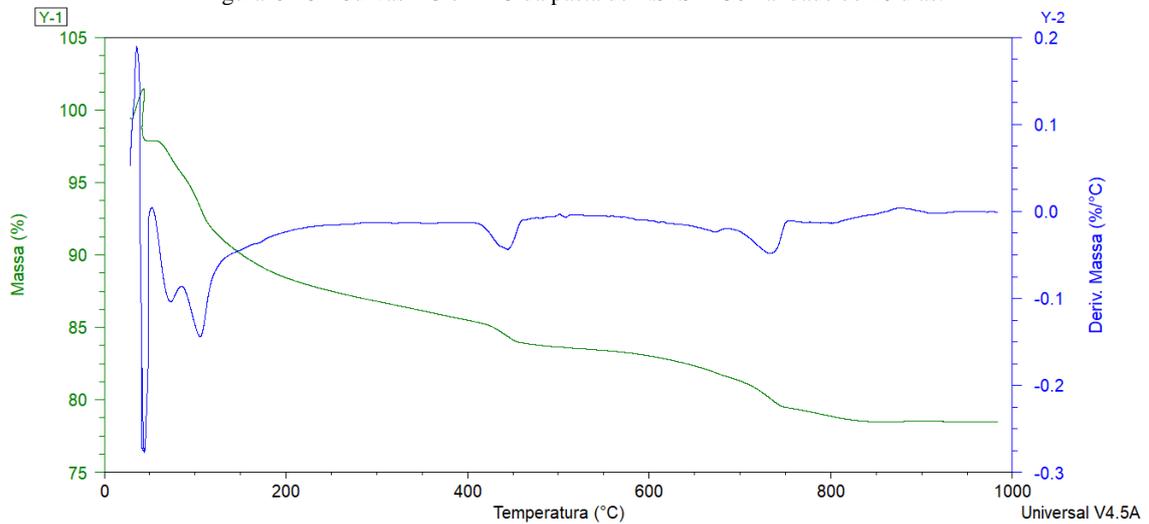


Figura C 48 - Curvas TG e DTG da pasta de NS2SAP30 na idade de 28 dias.



APÊNDICE D – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO ^{29}Si (RMN-MAS ^{29}Si)

Figura D 1 - Resultado da espectrometria por ^{29}Si RMN-MAS (espectro), as curvas deconvoluídas referentes aos picos característicos de Q0, Q1, Q2 0Al e Q2 1Al, e a curva resultante da soma das deconvoluções (modelo) da amostra de SAP15.

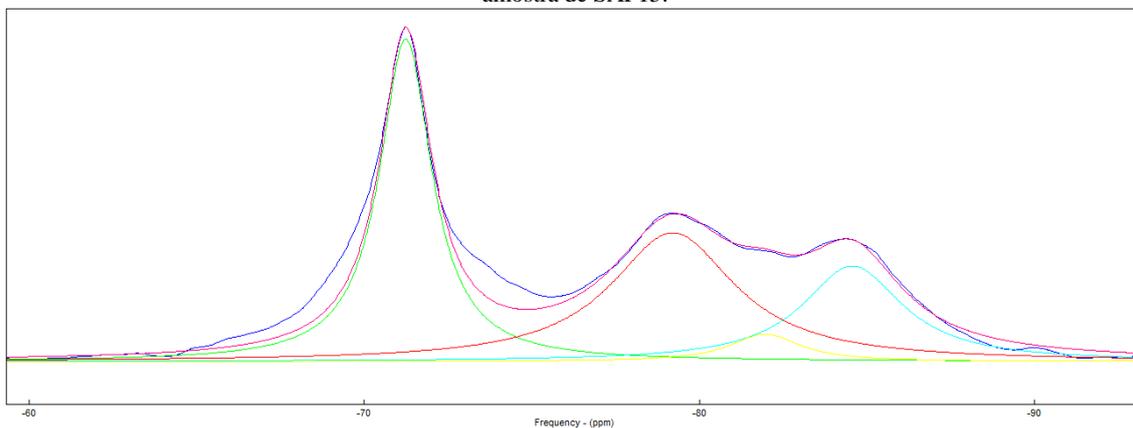


Figura D 2 - Resultado da espectrometria por ^{29}Si RMN-MAS (espectro), as curvas deconvoluídas referentes aos picos característicos de Q0, Q1, Q2 0Al e Q2 1Al, e a curva resultante da soma das deconvoluções (modelo) da amostra de SAP30.

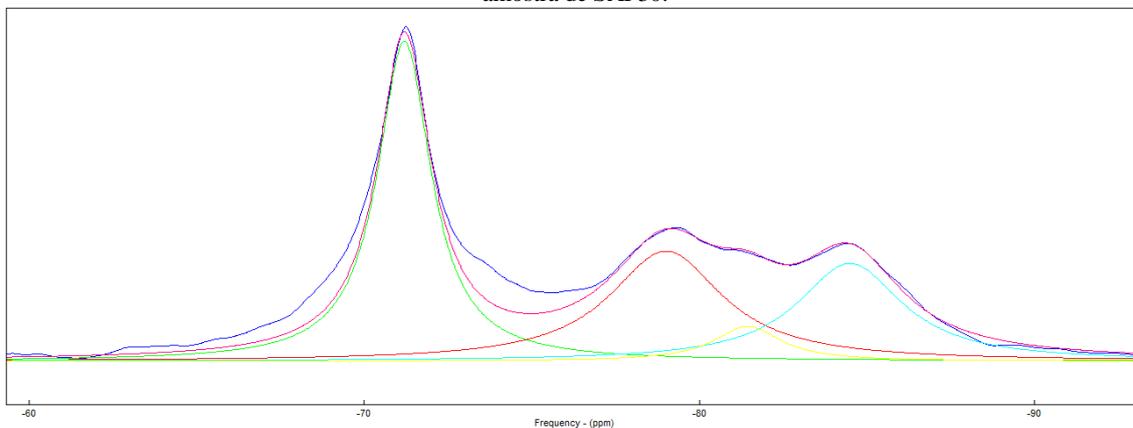


Figura D 3 - Resultado da espectrometria por ^{29}Si RMN-MAS (espectro), as curvas deconvoluídas referentes aos picos característicos de Q0, Q1, Q2 0Al e Q2 1Al, e a curva resultante da soma das deconvoluções (modelo) da amostra de NS05.

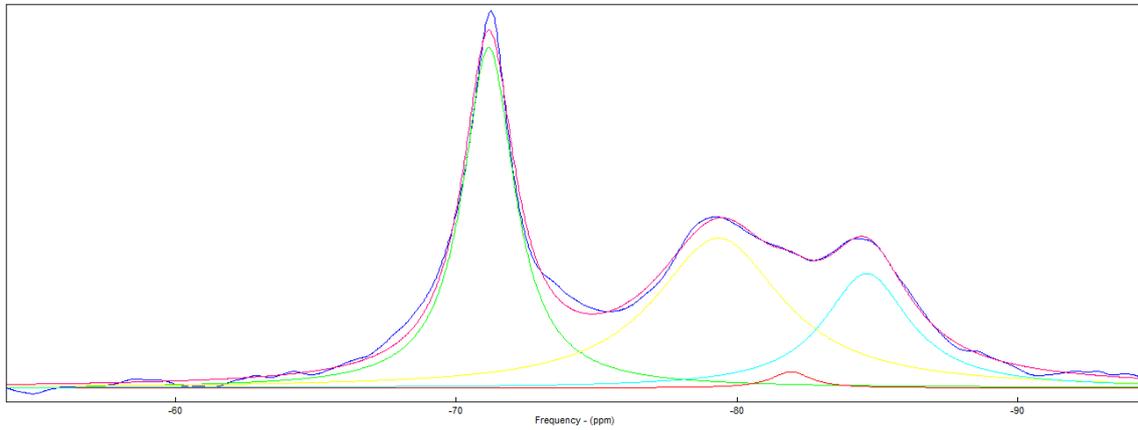


Figura D 4 - Resultado da espectrometria por ^{29}Si RMN-MAS (espectro), as curvas deconvoluídas referentes aos picos característicos de Q0, Q1, Q2 0Al e Q2 1Al, e a curva resultante da soma das deconvoluções (modelo) da amostra de NS1.

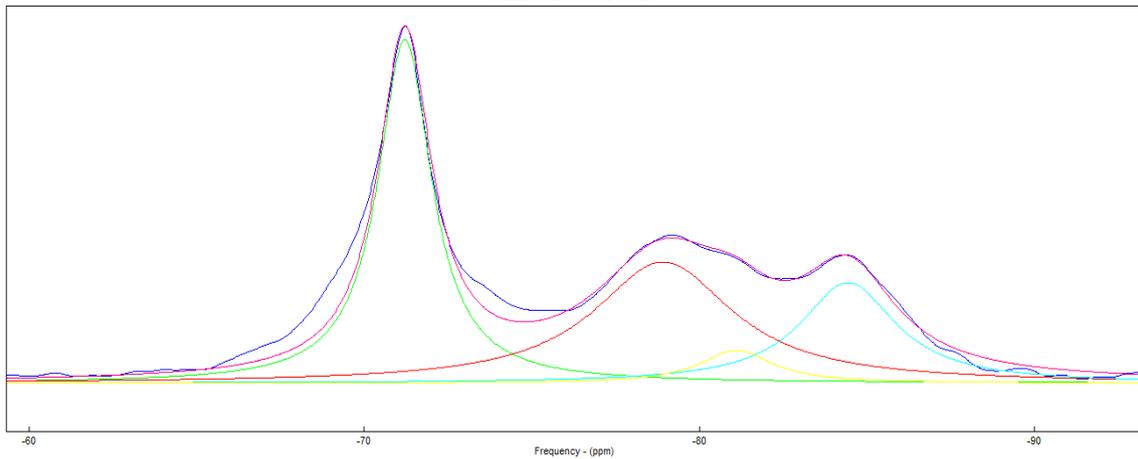


Figura D 5 - Resultado da espectrometria por ^{29}Si RMN-MAS (espectro), as curvas deconvoluídas referentes aos picos característicos de Q0, Q1, Q2 0Al e Q2 1Al, e a curva resultante da soma das deconvoluções (modelo) da amostra de NS2.

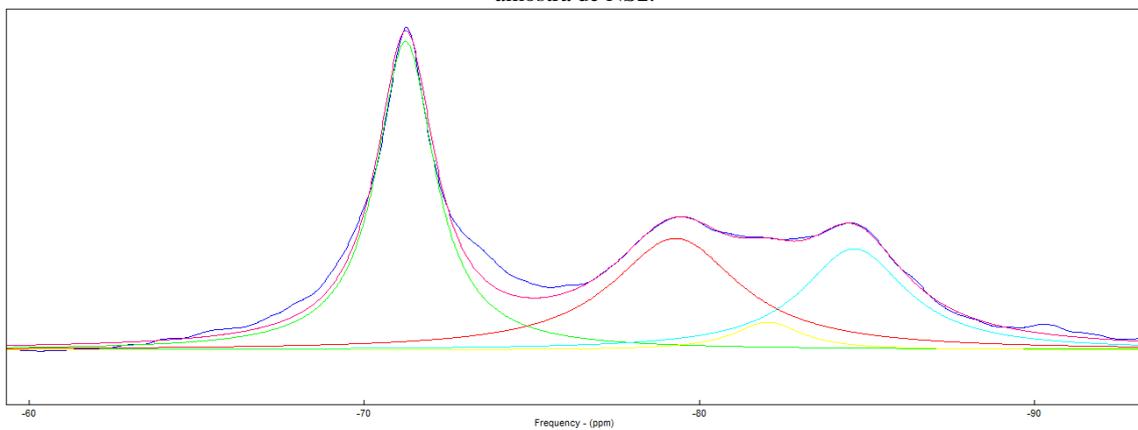


Figura D 6 - Resultado da espectrometria por ^{29}Si RMN-MAS (espectro), as curvas deconvoluídas referentes aos picos característicos de Q0, Q1, Q2 0Al e Q2 1Al, e a curva resultante da soma das deconvoluções (modelo) da amostra de NS05SAP15.

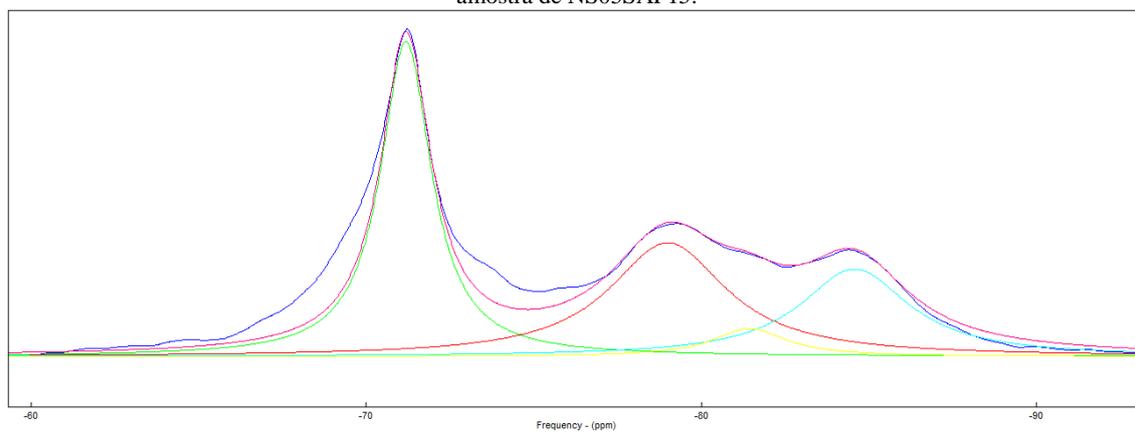


Figura D 7 - Resultado da espectrometria por ^{29}Si RMN-MAS (espectro), as curvas deconvoluídas referentes aos picos característicos de Q0, Q1, Q2 0Al e Q2 1Al, e a curva resultante da soma das deconvoluções (modelo) da amostra de NS1SAP15.

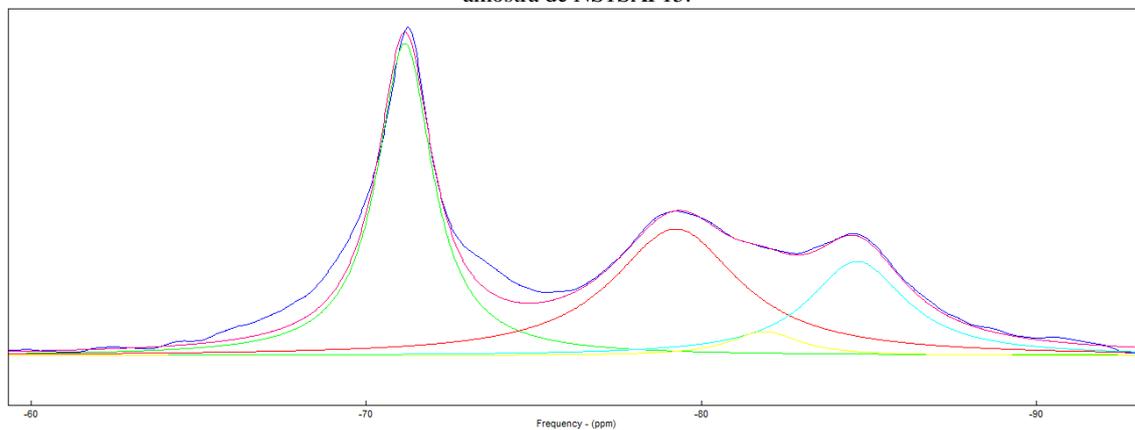


Figura D 8 - Resultado da espectrometria por ^{29}Si RMN-MAS (espectro), as curvas deconvoluídas referentes aos picos característicos de Q0, Q1, Q2 0Al e Q2 1Al, e a curva resultante da soma das deconvoluções (modelo) da amostra de NS2SAP15.

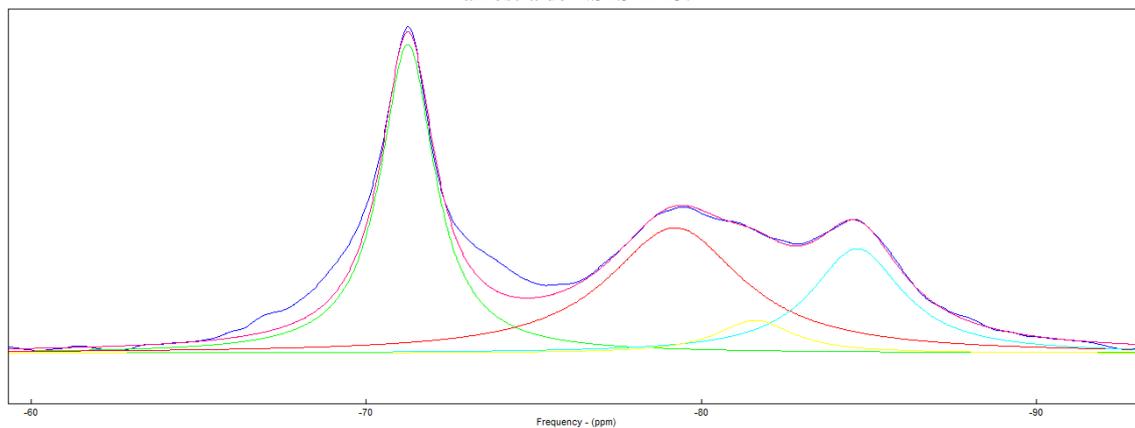


Figura D 9 - Resultado da espectrometria por ^{29}Si RMN-MAS (espectro), as curvas deconvoluídas referentes aos picos característicos de Q0, Q1, Q2 0Al e Q2 1Al, e a curva resultante da soma das deconvoluções (modelo) da amostra de NS05SAP30.

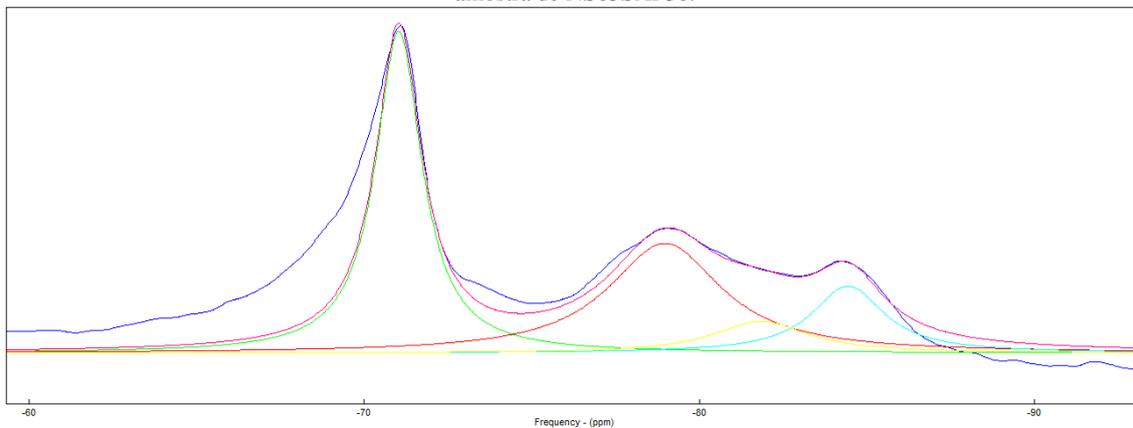


Figura D 10 - Resultado da espectrometria por ^{29}Si RMN-MAS (espectro), as curvas deconvoluídas referentes aos picos característicos de Q0, Q1, Q2 0Al e Q2 1Al, e a curva resultante da soma das deconvoluções (modelo) da amostra de NS1SAP30.

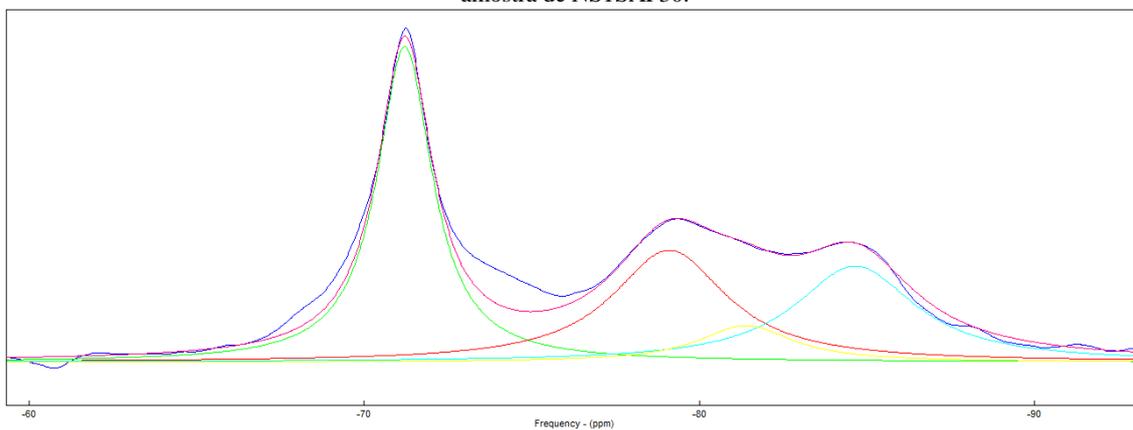


Figura D 11 - Resultado da espectrometria por ^{29}Si RMN-MAS (espectro), as curvas deconvoluídas referentes aos picos característicos de Q0, Q1, Q2 0Al e Q2 1Al, e a curva resultante da soma das deconvoluções (modelo) da amostra de NS2SAP30.

