



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL



LUÍZA FERREIRA MOREIRA DE SOUZA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE POLÍMERO
SUPERABSORVENTE E METACAUIM NA RETRAÇÃO
AUTÓGENA, RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E
MICROESTRUTURA DE MICROCONCRETOS**

Uberlândia, 2025

LUÍZA FERREIRA MOREIRA DE SOUZA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE POLÍMERO
SUPERABSORVENTE E METACAULIM NA RETRAÇÃO
AUTÓGENA, RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E
MICROESTRUTURA DE MICROCONCRETOS**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Área de Concentração: Construção Civil

Orientador: Prof.^a Dr.^a Livia Borba Agostinho

Uberlândia, 2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S729e
2025 Souza, Luíza Ferreira Moreira de, 1999-
Estudo da influência da adição de polímero superabsorvente e metacaulim na retração autógena, resistência à compressão e microestrutura de microconcretos [recurso eletrônico] / Luíza Ferreira Moreira de Souza. - 2025.

Orientadora: Livia Borba Agostinho.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2025.5003>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Engenharia Civil. I. Agostinho, Livia Borba, 1986-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. III. Título.

CDU: 624

André Carlos Francisco
Bibliotecário-Documentalista - CRB-6/3408



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Civil				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 310, PPGEC				
Data:	29 de janeiro de 2025	Hora de início:	14:05	Hora de encerramento:	16:50
Matrícula do Discente:	12222ECV004				
Nome do Discente:	Luiza Ferreira Moreira de Souza				
Título do Trabalho:	Estudo da influência da adição de polímero superabsorvente e metacaulim na retração autógena, resistência à compressão e microestrutura de microconcretos				
Área de concentração:	Construção Civil, Estruturas e Geotecnia				
Linha de pesquisa:	Construção Civil				
Projeto de Pesquisa de vinculação:					

Reuniu-se, em sessão pública na Sala de Reuniões da FECIV, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, assim composta pelos Professores Doutores: Leila Aparecida de Castro Motta - UFU, Valdirene Maria Silva Capuzzo - UnB e Livia Borba Agostinho, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Livia Borba Agostinho, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Lívia Borba Agostinho, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/01/2025, às 16:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leila Aparecida de Castro Motta, Membro de Comissão**, em 29/01/2025, às 16:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Valdirene Maria Silva Capuzzo, Usuário Externo**, em 29/01/2025, às 16:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6024438** e o código CRC **6FFDFCFF**.

Dedico este trabalho a meus pais Nailde e Frederico Ozanan.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, por ter me concedido saúde, persistência e determinação para a realização deste trabalho. Sem o Senhor, definitivamente, este processo não teria andamento. Obrigada, meu Pai, pelo colo e luz que me dá todos os dias.

Agradeço aos meus pais, que estiveram e estão comigo em todas as etapas deste caminho, me incentivando, apoiando e me dando forças quando elas se esvaem. Nailde e Frederico, vocês são os grandes responsáveis pela minha perseverança. Obrigada por tanto colo, tanto amor, tantos ensinamentos e parceria, que me fizeram ser o que sou hoje.

Agradeço ao meu irmão, por tanto companheirismo, carinho e apoio em todos os instantes.

Agradeço à minha orientadora, Livia, minha mãe científica. Obrigada por tanta compreensão, por acreditar em mim e em meu potencial e me guiar por todo este caminho, que sabemos não ser nada fácil.

Agradeço ao Pedro Henrique, por estar comigo em todo o processo, me apoiando, incentivando e me ensinando que, apesar o caminho ser árduo, tudo tem um motivo maior que devemos focar e seguir para as grandes conquistas.

Agradeço à minha família, por tanto apoio e carinho a cada encontro que temos. Estes gestos me trazem renovação para cada etapa a ser vencida.

Agradeço aos técnicos do Laboratório de Materiais de Construção Civil e Estruturas, Cristiane e Wanderly, por tanta paciência e disposição em ensinar e auxiliar.

Agradeço o Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal e Uberlândia pela oportunidade de desenvolver esta dissertação de mestrado.

Aos professores do Programa de Pós Graduação em Construção Civil da Universidade Federal de Uberlândia pela riqueza e doação de conhecimento.

Ao prof. Ole Mejlhede Jensen pela doação do polímero superabsorvente utilizado nesta pesquisa, assim como à empresa MASTER BUILDERS SOLUTIONS pela doação do aditivo superplastificante utilizado nesse trabalho.

À CAPES pela concessão de bolsa de estudos, sem ela eu não teria a disponibilidade para me dedicar a este trabalho.

RESUMO

O uso de polímeros superabsorventes (SAP) em concretos de alta resistência ajuda a mitigar a retração autógena, mas pode comprometer as propriedades mecânicas devido à formação de poros ou a uma má determinação do fator a/c. O metacaulim (MK) surge como alternativa para melhorar o desempenho dessas misturas cimentícias. Este trabalho investiga os efeitos conjuntos da adição de SAP e da substituição de 10% do cimento por MK em microconcretos de alta resistência, considerando retração autógena, resistência à compressão, cinética de hidratação, composição e microestrutura. Os resultados mostram que o SAP reduziu a retração autógena em até 63,5% com uma dosagem de 0,15% por massa de cimento e eliminou-a completamente com 0,30%. A combinação de SAP e MK aumentou a resistência à compressão em até 59,8%, aos 28 dias. O SAP influenciou significativamente a cinética de hidratação, promovendo maior produção de hidratos, conforme evidenciado por ensaios de calorimetria, termogravimetria e ressonância magnética de baixo campo. Já o MK promoveu refinamento da matriz cimentícia, atuando como ponto de nucleação para a formação de hidratos.

Palavras-chave: Polímero superabsorvente - Metacaulim – Retração autógena – Cura interna

ABSTRACT

The use of superabsorbent polymers (SAP) in high-strength concrete helps mitigate autogenous shrinkage but may compromise mechanical properties due to pore formation or improper water-to-cement ratio (w/c) determination. Metakaolin (MK) emerges as an alternative to enhance the performance of these cementitious mixtures. This study investigates the combined effects of SAP addition and the replacement of 10% of cement with MK in high-strength microconcretes, considering autogenous shrinkage, compressive strength, hydration kinetics, composition, and microstructure. The results show that SAP reduced autogenous shrinkage by up to 63.5% with a dosage of 0.15% by cement mass and completely eliminated it at 0.30%. The combination of SAP and MK increased compressive strength by up to 59.8% at 28 days. SAP significantly influenced hydration kinetics, promoting greater hydrate production, as evidenced by calorimetry, thermogravimetry, and low-field nuclear magnetic resonance tests. Meanwhile, MK refined the cementitious matrix, acting as a nucleation site for hydrate formation.

.

Keywords: Superabsorbent polymer - Metakaolin – Autogenous shrinkage – Internal curing

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tipos de sistemas termodinâmicos.....	26
Figura 2 - Classificação das deformações nos sistemas cimentícios.....	27
Figura 3 - Retração autógena causada pela redução da UR da matriz de cimento, oriundas da autodessecação e hidratação da matriz de cimento	28
Figura 4 – Distribuição de fases da pasta de cimento em função do grau de hidratação com (a) a/c de 0,50, e (b) a/c de 0,30.....	29
Figura 5 – Representação esquemática da formação do patamar de percolação. (a) eventos isolados, (b) formação de aglomerados, (c) primeiro caminho sólido.	30
Figura 6 – Esquema dos estágios de deformação de uma pasta de cimento medida em equipamento linear até dois dias após adição de água.....	31
Figura 7 - Partículas de polímeros produzidos por: a) polimerização de gel; b) suspensão inversa	33
Figura 8 - Esquema ilustrativo da absorção de água por uma partícula seca de SAP, estimulada pela pressão osmótica	34
Figura 9 - Esquema diferenciando amostras com água de cura interna extra e sem água extra de cura interna.	36
Figura 10 - Distribuição de fases da pasta de cimento em função do grau de hidratação com (a) a/c de 0,36 e sem uso de SAP, e (b) a/c de 0,42, com o uso de SAP.	38
Figura 11 - Princípio de funcionamento do microscópio de varredura	53
Figura 12 - Esquema da interação entre amostra e feixe de elétrons	54
Figura 13 - Vazios de SAP visualizados por MEV.	55
Figura 14 - Matriz de dosagem experimental.....	58
Figura 15 - Cone para medição do espalhamento de argamassa	59
Figura 16 – Equipamento utilizado para obtenção do espectro Raman	63
Figura 17 - Espectrômetro de FRX da marca <i>Bruker</i> , modelo <i>S8 Tiger</i>	64
Figura 18 – Aparato do ensaio de retração autógena (a) tubo corrugado preenchido e sendo pesado; (b) aparato montado; (c) Imagens salvas pelo <i>software</i>	72
Figura 19 – (a) Equipamento utilizado para a retificação dos corpos de prova; (b) Equipamento utilizado para romper os corpos de prova no ensaio de compressão.....	73
Figura 20 – Triturador mecânico utilizado para pulverizar amostras, (a) equipamento aberto, (b) panela de moagem.....	74

Figura 21 – Amostra REF 28 dias, (a) região observada contendo uma partícula de areia, regiões anidras e partículas de C-S-H, e (b) EDS dos pontos A, B e C.....	120
Figura 22 - Amostra SAP15 28 dias, (a) região com poro de SAP analisado e (b) EDS dos pontos A, B, C e D.....	121
Figura 23 - Amostra SAP30, aos 28 dias, (a) região com poro de SAP analisado e (b) EDS dos pontos A e B.	122
Figura 24 - Amostra MK10 aos 28 dias. (a) partículas de MK que não reagiram, e (b) EDS do ponto A.	123
Figura 25 - Aparentes agulhas de etringita e placas de Ca(OH)_2 na amostra MK10SAP15, aos 28 dias de idade.	124
Figura 26 - Amostra MK10SAP30 aos 28 dias. (a) região com agulhas de etringita e placas hexagonais de portlandita, e (b) EDS do ponto A e B.....	124
Figura 27 – Ajuste do traço REF com teores SP de (a) 1,0%, (b) 0,30% e, (c) 0,24% de SP.	144
Figura 28 - Obtenção de filtrado da pasta de cimento, por mistura de 24 horas	146
Figura 29 - TB3 com perda de material devido ao rompimento do grampo	148
Figura 30 - Etapas da determinação da absorção do SAP pelo método de filtragem.....	152
Figura 31 – Ensaio <i>slump flow</i> : (a) argamassadeira durante mistura, e (b) medida do espalhamento de argamassa com uma trena	157

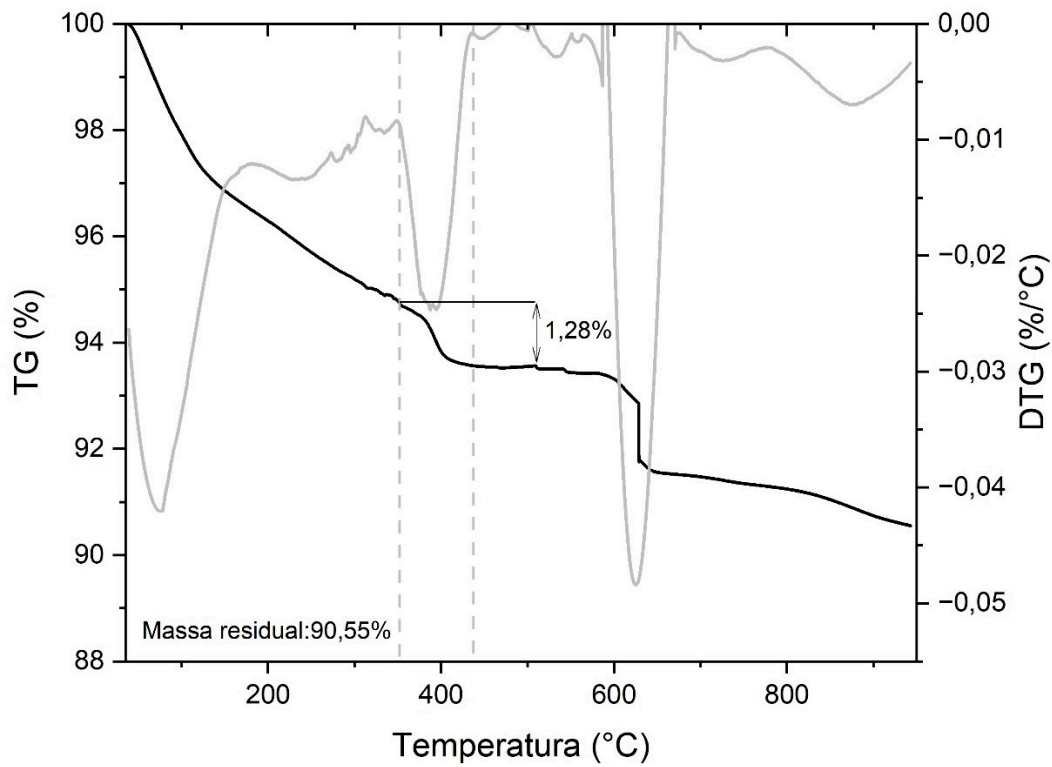
LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Trabalhos relacionados com SAP e cimento entre os anos de 1991 e 2023	21
Gráfico 2 - Quantidade de trabalhos relacionados ao SAP, cimento e MK entre os anos de 2015 e 2023	22
Gráfico 3 - Variação da retração autógena de argamassas contendo SAP, aos 7 dias (a) com água extra, e (b) sem água extra.	39
Gráfico 4 - Resistência à compressão avaliada em argamassas, aos 28 dias de idade, com SAP, (a) com água extra, e (b) sem uso de água extra.....	40
Gráfico 5 - Taxa de hidratação da alita em função do tempo dada por calorimetria isotérmica	43
Gráfico 6 - Interpretação do fluxo de calor durante a hidratação de cimento Portland convencional. A contribuição da reação de silicatos (Si) e aluminatos (Al1, Al2) ao fluxo total de calor são indicadas pela linha pontilhada e tracejada, respectivamente.	44
Gráfico 7 – (a) TG/DTG da hidratação de cimento Portland, e (b) DTG de sólidos típicos de sistemas cimentícios.	46
Gráfico 8 - Taxa de portlandita nas misturas medidas por (a) DRX, e (b) termogravimetria, aos 28 dias de idade.	49
Gráfico 9 - Exemplos de águas em tamanhos de poros distintos, desde tempos de relaxamento T ₂ curtos a longos.	51
Gráfico 10 - Ensaio de RMN de baixo campo realizado em (a) uma amostra referência, sem SAP, e (b) uma amostra com SAP, com a mesma a/c em relação à anterior.	51
Gráfico 11 - Espectro Raman do Cimento Portland utilizado neste estudo.	63
Gráfico 12 - Espectro Raman do metakaolin utilizado neste estudo.	66
Gráfico 13 – Caracterização química do MK pelo DRX.....	67
Gráfico 14 - Composição granulométrica do agregado miúdo.....	68
Gráfico 15 – Deformação total das misturas de estudo por 14 dias	77
Gráfico 16 - Deformação autógena dos microconcretos de análise	78
Gráfico 17 – Dados numéricos expressos em gráfico; (a) intensidade do pico de expansão autógena, (b) tempo do pico de expansão, (c) tempo zero, e (d) início da retração autógena..	79
Gráfico 18 – Resultados de resistência à compressão das misturas de análise	82
Gráfico 19 - Gráfico de Pareto que permite visualizar os efeitos da idade, SAP e MK na análise de variância da resistência à compressão.	84

Gráfico 20 – Resistência à compressão dos microconcretos com 0,15% e 0,30% e a mistura de referência.	85
Gráfico 21 - Resistência à compressão dos microconcretos com substituição de cimento em 10% por MK e a mistura de referência.	87
Gráfico 22 - Resistência à compressão dos microconcretos com 0,15% e 0,30% de SAP, substituição em 10% de cimento por MK e a mistura de referência.	90
Gráfico 23 - Superfícies de resposta para resistência à compressão nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.	92
Gráfico 24- Curvas de cinética de hidratação em função do tempo.	93
Gráfico 25 – Curvas de liberação de calor acumulado em função do tempo.	94
Gráfico 26 – Esquematisação do método gráfico das tangentes.	94
Gráfico 27 - Destaque do pico adicional do presente trabalho entre o 2º e 3º picos comumente presentes em ensaios calorimétricos de materiais cimentícios.	96
Gráfico 28 - Fluxo de calor e calor total após 72 horas (Q_{72h}) para as pastas feitas com cimento fresco com e sem 0,30% de aditivo	97
Gráfico 29 - Efeitos de 1,5% de SiO_2 não modificado e 1,5% de $SiO_2@PCE$ na taxa de hidratação do cimento.	98
Gráfico 30 - Curvas de cinética de hidratação dos microconcretos de referência e contendo adição de SAP (0,15% e 0,30%).	99
Gráfico 31 - Curvas de liberação de calor acumulado dos microconcretos de referência e com adição de 0,15% e 0,30% de SAP.	100
Gráfico 32 - Curvas de cinética de hidratação dos microconcretos de referência e contendo substituição de 10% de cimento por MK.	101
Gráfico 33 - Curvas de liberação de calor acumulado dos microconcretos de referência e contendo substituição de 10% de cimento por MK.	102
Gráfico 34- Curvas de cinética de hidratação dos microconcretos de referência, contendo adição de 0,15% e 0,30% de SAP e substituição de 10% de cimento por MK.	105
Gráfico 35 - Curvas de liberação de calor acumulado dos microconcretos de referência, contendo adição de 0,15% e 0,30% de SAP e substituição de 10% de cimento por MK.	105
Gráfico 36 - Curva TG/DTG do microconcreto REF, aos 28 dias.	106
Gráfico 37 - Resultados de teor de CH (a) e percentual relativo quanto à REF (b), dos microconcretos REF, SAP15 e SAP30 nas idades de 3, 7, 14 e 28 dias.	108
Gráfico 38 - Resultados de teor de CH (a) e percentual relativo quanto à REF (b), dos microconcretos REF e MK10, nas idades de 3, 7, 14 e 28 dias.	110

Gráfico 39 - Superfícies de resposta para o teor de CH, nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.....	112
Gráfico 40 - Resultado da RMN ^1H para os microconcretos.	113
Gráfico 41 – Gráficos de RMN ^1H dos microconcretos para os tempos de 30 min, 17 horas, 33 horas, 52 horas e 69 horas.	114
Gráfico 42 – Gráficos de RMN ^1H dos microconcretos agrupados de acordo com o tempo (30 min, 33 horas e 69 horas)	117
Gráfico 43- Absorção do SAP, medida pelo Tea Bag, em meio aquoso.....	149
Gráfico 44 - Absorção do SAP, medida pelo Tea Bag, em meio cimentício	151
Gráfico 45 - Absorção do SAP pela filtração, em meio aquoso	154
Gráfico 46 - Absorção do SAP pela filtração, em meio cimentício.....	155
Gráfico 47 - Espalhamento de argamassa de cada traço	158
Gráfico 48 - Curva TG/DTG do microconcreto REF, aos 3 dias.	161
Gráfico 49 - Curva TG/DTG do microconcreto SAP15, aos 3 dias.	161
Gráfico 50 - Curva TG/DTG do microconcreto SAP30, aos 3 dias.	162
Gráfico 51 - Curva TG/DTG do microconcreto MK10, aos 3 dias.	162
Gráfico 52 - Curva TG/DTG do microconcreto MK10SAP15, aos 3 dias.....	163
Gráfico 53 - Curva TG/DTG do microconcreto MK10SAP30, aos 3 dias.....	163
Gráfico 54 - Curva TG/DTG do microconcreto REF, aos 7 dias.	164
Gráfico 55 - Curva TG/DTG do microconcreto SAP15, aos 7 dias.	164
Gráfico 56 - Curva TG/DTG do microconcreto SAP30, aos 7 dias.	165
Gráfico 57 - Curva TG/DTG do microconcreto MK10, aos 7 dias.	165
Gráfico 58 - Curva TG/DTG do microconcreto MK10SAP15, aos 7 dias.....	166
Gráfico 59 - Curva TG/DTG do microconcreto MK10SAP30, aos 7 dias.....	166
Gráfico 60 - Curva TG/DTG do microconcreto REF, aos 14 dias.	167
Gráfico 61 - Curva TG/DTG do microconcreto SAP15, aos 14 dias.	167
Gráfico 62 - Curva TG/DTG do microconcreto SAP30, aos 14 dias.	168
Gráfico 63 - Curva TG/DTG do microconcreto MK10, aos 14 dias.	168
Gráfico 64 - Curva TG/DTG do microconcreto MK10SAP15, aos 14 dias.....	169
Gráfico 65 - Curva TG/DTG do microconcreto MK10SAP30, aos 14 dias.....	169
Gráfico 66 - Curva TG/DTG do microconcreto REF, aos 28 dias.	170
Gráfico 67 – Curva TG/DTG do microconcreto SAP15, aos 28 dias.	170
Gráfico 68 - Curva TG/DTG do microconcreto SAP30, aos 28 dias.	171

Gráfico 69 - Curva TG/DTG do microconcreto MK10, aos 28 dias.



..... 171

Gráfico 70 - Curva TG/DTG do microconcreto MK10SAP15, aos 28 dias..... 172

Gráfico 71 - Curva TG/DTG do microconcreto MK10SAP30, aos 28 dias..... 172

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Traços de análise deste presente trabalho com valores de SP ajustados	60
Tabela 2. Resistência à compressão do cimento Portland	65
Tabela 3. Caracterização física de MK por outros autores	66
Tabela 4. Teores de absorção do SAP determinados pelos métodos do <i>Tea Bag</i> , Filtragem e <i>Slump Flow</i>	69
Tabela 5. Dados numéricos da deformação autógena observada em cada mistura	78
Tabela 6. Resultados médios de resistência à compressão	82
Tabela 7. Traços de análise deste presente trabalho com valores de SP ajustados	144
Tabela 8. Absorção do SAP no <i>tea bag</i> , em meio aquoso	149
Tabela 9. Absorção do SAP pelo <i>tea bag</i> , em meio cimentício	150
Tabela 10. Valores de absorção do SAP em meio aquoso obtido pela filtragem	153
Tabela 11. Conjunto de ensaios de filtragem em meio cimentício com SAP	155
Tabela 12. Valores de absorção do SAP em meio cimentício obtido pela filtragem	155

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Lista de bases avaliadas conforme o ensaio de calorimetria.....	45
Quadro 2 - Lista de bases avaliadas conforme o ensaio de termogravimetria	47
Quadro 3 - Lista de bases avaliadas conforme o ensaio de RMN ¹ H.....	52
Quadro 4 - Lista de bases avaliadas conforme o ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	54
Quadro 5 - Matriz experimental do estudo das variáveis	61
Quadro 6 - Programa experimental do presente estudo.....	62
Quadro 7 - Composição química do cimento do estudo.....	64
Quadro 8 - Composição química do MK da pesquisa	65
Quadro 9 - Propriedades do agregado miúdo	68
Quadro 10 - Especificações do aditivo superplastificante.....	70
Quadro 11 - Roteiro de mistura da argamassa de ensaio.....	70
Quadro 12 -Especificações do equipamento TAM AIR utilizado nos ensaios de calorimetria de condução isotérmica.	75
Quadro 13 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de idade, teor de SAP, teor de MK para a resistência à compressão.	83
Quadro 14 – Resumo dos parâmetros calculados do ensaio de calorimetria de indução isotérmica dos microconcretos.	95
Quadro 15 – Análise do efeito do SP no microconcretos de estudo por meio de formatação condição em escala de cores.....	97
Quadro 16 - Resumo dos parâmetros calculados do ensaio de calorimetria de indução isotérmica dos microconcretos com formatação condicional de cores.	104
Quadro 17 - Resultados calculados a partir do ensaio de termogravimetria do teor de CH e percentual em relação à referência para os microconcretos propostos no programa experimental para as idades de 3, 7, 14 e 28 dias.....	107
Quadro 18 - Pesagem dos <i>tea bags</i> secos e molhados.....	147
Quadro 19 - Resultados do ensaio do tea bag com SAP, em meio aquoso	148
Quadro 20 - Repetição do ensaio de tea bag em meio aquoso	148
Quadro 21 - Medições do <i>tea bag</i> em meio cimentício.....	150
Quadro 22 - Primeiro conjunto de ensaios de filtragem em meio aquoso com SAP	153
Quadro 23 - Segundo conjunto de ensaios de filtragem em meio aquoso com SAP	153

Quadro 24 - Traços de argamassa utilizadas no ensaio de <i>slump flow</i>	157
Quadro 25 – Resultados de resistência à compressão dos microconcretos REF, SAP15, SAP30, MK10, MK10SAP15 e MK10SAP30.	159
Quadro 26 - Resultados de resistência à tração por compressão diametral dos microconcretos REF, SAP15, SAP30, MK10, MK10SAP15 e MK10SAP30.	160

LISTA DE SÍMBOLOS

α	- Grau de hidratação da matriz cimentícia
ε	- Porosidade da camada de ensaio no método Blaine
a/c_b	- Relação água cimento básica
a/c_t	- Relação água cimento total
a/c_i	- Água de cura interna
p	- Porosidade inicial
T_2	- Tempo de relaxação
V_{sg}	- Volume de sólidos de gel
V_{ag}	- Volume de água de gel
V_{ca}	- Volume de cimento anidro
V_{rq}	- Volume de retração química
V_{ac}	- Volume de água capilar

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACI - *American Concrete Institute*

ANOVA - análises de variância

BFS - escória de alto forno

CAD - concreto de alto desempenho

CAR - concreto de alta resistência

CPMG - Carr-Purcell-Meiboom e Gill

$D_{\text{máx}}$ - dimensão máxima do agregado miúdo

DRX - ensaio de difração de raio X

FECIV – Faculdade de Engenharia Civil

FRX - ensaio de fluorescência de raio X

ITZ - zona de transição interfacial

LAMEC – Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção Civil

LAMER – Laboratório Multiusuário em Energias Renováveis

MCS - material cimentício suplementar

MF - módulo de finura do agregado miúdo

MK - metacaulim

PCE - aditivo superplastificante à base de éter policarboxílico

RILEM- The International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures

RMN - ressonância magnética nuclear

SAP - polímero superabsorvente

SP - aditivo superplastificante

TG - ensaio de termogravimetria

UFES - Universidade Federal do Espírito Santo

UFU - Universidade Federal de Uberlândia

UR - umidade relativa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	OBJETIVOS.....	23
1.1.1	<i>Objetivo Geral.....</i>	23
1.1.2	<i>Objetivos específicos.....</i>	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1	CONCRETO DE ALTA RESISTÊNCIA.....	24
2.1.1	<i>Definição.....</i>	24
2.2	DEFORMAÇÕES NO CONCRETO.....	25
2.2.1	<i>Retração autógena</i>	27
2.3	POLÍMERO SUPERABSORVENTE.....	31
2.3.1	<i>Definição.....</i>	32
2.3.2	<i>Absorção.....</i>	33
2.3.3	<i>SAP na hidratação do cimento.....</i>	35
2.3.4	<i>Efeito da Adição do SAP em Propriedades do Estado Endurecido.....</i>	38
2.4	MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES	40
2.4.1	<i>Metacaulim.....</i>	41
2.5	ANÁLISE DE HIDRATAÇÃO, COMPOSIÇÃO E MICROESTRUTURA.....	42
2.5.1	<i>Calorimetria.....</i>	42
2.5.2	<i>Termogravimetria (TG).....</i>	46
2.5.3	<i>Ressonância magnética de baixo campo (RMN ¹H)</i>	50
2.5.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</i>	53
2.6	ANÁLISES ESTATÍSTICAS	56
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	58
3.1	VARIÁVEIS DE ESTUDO	58
3.1.1	<i>Variáveis independentes.....</i>	58
3.1.2	<i>Variáveis de resposta ou dependentes</i>	60
3.2	MATERIAIS	62
3.2.1	<i>Ligante – cimento portland</i>	62
3.2.2	<i>Metacaulim (MK)</i>	65
3.2.3	<i>Agregado Miúdo – Areia Média.....</i>	67
3.2.4	<i>Polímero Superabsorvente (SAP).....</i>	68

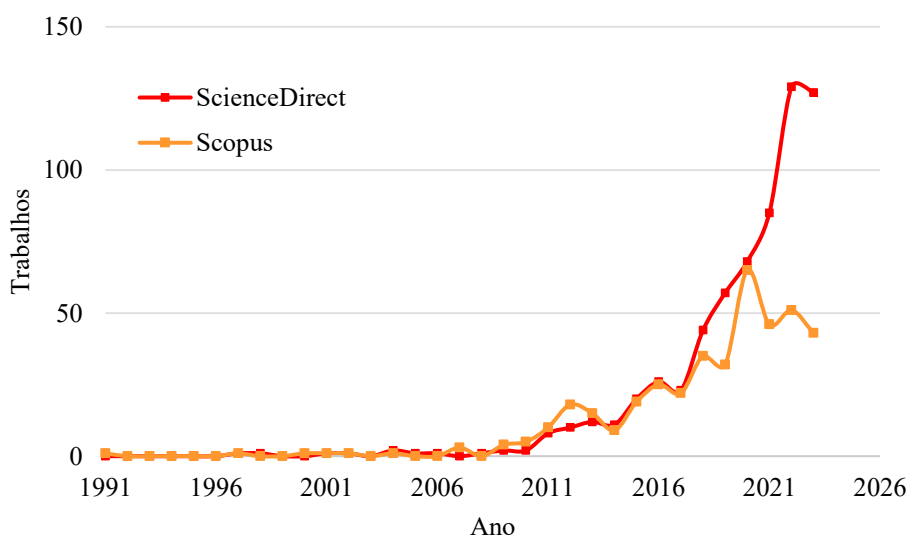
3.2.5	<i>Aditivo superplastificante (SP)</i>	69
3.3	MÉTODOS.....	70
3.3.1	<i>ANÁLISE DAS PROPRIEDADES NO ESTADO ENDURECIDO</i>	70
3.3.2	<i>ANÁLISES DE HIDRATAÇÃO, COMPOSIÇÃO E MICROESTRUTURA</i>	73
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	76
4.1	ANÁLISE DAS PROPRIEDADES NO ESTADO ENDURECIDO	76
4.1.1	<i>Retração autógena</i>	76
4.1.2	<i>Resistência à compressão</i>	82
4.2	ANÁLISE DE HIDRATAÇÃO, COMPOSIÇÃO E MICROESTRUTURA.....	93
4.2.1	<i>Calorimetria por condução isotérmica</i>	93
4.2.2	<i>Termogravimetria (TG)</i>	106
4.2.3	<i>Ressonância Magnética de Baixo Campo ¹H (RMN)</i>	113
4.2.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	119
5	CONCLUSÕES	125
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	126
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127
	APÊNDICE A – AJUSTE DE TRAÇO	144
	APÊNDICE B – DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ABSORÇÃO DO POLÍMERO SUPERABSORVETE (SAP)	145
	APÊNDICE C – PROPRIEDADES MECÂNICAS	159
	APÊNDICE D – RESULTADOS DO ENSAIO DE TERMOGRAVIMETRIA	161

1 INTRODUÇÃO

A autodessecação de concretos de alto desempenho (CAD) e de concretos de alta resistência (CAR) requer uma atenção especial, pois ela pode causar retrações, que influenciam na ocorrência de fissuras, podendo comprometer as propriedades mecânicas desejadas, e índices de durabilidade das estruturas. Isso acontece por causa dos baixos valores de relação água cimento (a/c), da adição de materiais cimentícios suplementares e pelo alto consumo de cimento destes concretos (Jensen e Hansen, 2001). Desta forma, estes materiais precisam de métodos de aperfeiçoamento e racionalização para sua otimização (Abbas *et al.*, 2016).

Uma das técnicas que vem sendo utilizadas para mitigar a autodessecação é a utilização dos agentes de cura interna, como o polímero superabsorvente (SAP). No Gráfico 1, está ilustrada a quantidade de publicações de trabalhos relacionados ao uso de polímeros superabsorventes em materiais cimentícios. Procurando pelas palavras-chave “*superabsorbent polymer*” e “*cement*”, encontraram-se na base da SCOPUS (linha laranja) 408 trabalhos, e na SCIENCE DIRECT (linha vermelha), 633 trabalhos, ambas filtrando os resultados pela área de engenharia. O primeiro trabalho neste foco foi publicado em 1991, e nota-se que, a partir de 2011, um crescente de estudos na área tomou forma. O maior volume de trabalhos registrados na base da SCOPUS foi em 2020, com 65 trabalhos, e na SCIENCE DIRECT, em 2022, com 129 trabalhos. A pesquisa dos dados apresentados foi realizada no dia 30 de outubro de 2023.

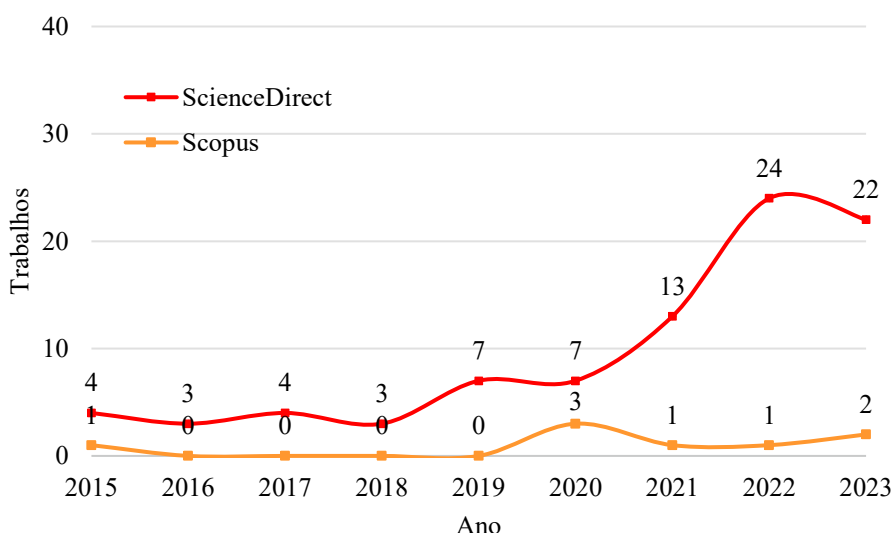
Gráfico 1 - Trabalhos relacionados com SAP e cimento entre os anos de 1991 e 2023



Fonte: Adaptado de SCOPUS e SCIENCEDIRECT (2023).

Quando a pesquisa de trabalhos é refinada para estudos com uso conjunto de polímero superabsorvente (SAP) e metacaulim (MK) em materiais cimentícios, o número encontrado cai 98% e 86%, na SCOPUS e SCIENCE DIRECT, respectivamente. Encontraram-se na SCOPUS e SCIENCE DIRECT, 8 e 87 trabalhos, respectivamente. É possível ver estes trabalhos distribuídos entre os anos de 2015 e 2023 no Gráfico 2. Os primeiros trabalhos foram publicados em 2015, com uma crescente maior de estudos a partir do ano de 2020. A base da SCIENCE DIRECT, com maior número de estudos encontrados, teve um maior volume de trabalhos no ano de 2022, sendo 24 documentos.

Gráfico 2 - Quantidade de trabalhos relacionados ao SAP, cimento e MK entre os anos de 2015 e 2023



Fonte: Adaptado de SCOPUS e SCIENCEDIRECT (2023).

Estudar a retração autógena e seus efeitos nas propriedades mecânicas e durabilidade das estruturas de CAR é crucial, principalmente no contexto de avanços tecnológicos na área da construção civil e da busca por materiais mais eficientes. Esta retração é particularmente relevante em concretos de baixo a/c, nos quais a demanda interna por água na hidratação é alta durante a hidratação.

A retração autógena ganha destaque na necessidade de ser estudada, principalmente, em vista de três motivos: controle de fissuração, desempenho e durabilidade. Ela gera tensões internas na matriz cimentícia que podem levar à fissuração precoce, e isto pode comprometer a resistência e durabilidade do material, uma vez que as fissuras o tornam mais vulnerável a agentes agressivos. Consequentemente, pode haver a aceleração de processos de corrosão da

armadura e outros mecanismos de deteriorização, enfraquecendo a estrutura. Por isso é importante compreender os mecanismos da retração autógena para que concretos com menor tendência de fissuração sejam desenvolvidos, mesmo em condições restritas de deformação.

The International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures (RILEM), publicou em 2018, duas recomendações técnicas desenvolvidas por membros do comitê TC 260 RSC. Uma delas referencia ensaios prévios de determinação do teor de absorção do SAP para uso em meios cimentícios (Snoeck, Schröfl e Mechtcherine, 2018), e a outra define recomendações para o uso de SAP na mitigação de retração autógena (Wyrzykowski *et al.*, 2018). Isto mostra como a comunidade científica têm se mobilizado para definir parâmetros de análise e investigação referentes à retração autógena.

Assim, a investigação da retração autógena permite otimizar a formulação de concretos de alta resistência e aprimorar estratégias que minimizem os impactos negativos dessa retração, seja pelo uso de aditivos que controlam a retração ou por técnicas de cura que ajudam a suprir a demanda interna por água.

A literatura já reconhece amplamente os benefícios do SAP na mitigação da retração autógena, na melhora da curva de hidratação e na promoção da cura interna em materiais cimentícios. No entanto, sua interação com materiais suplementares ainda carece de maiores esclarecimentos, assim como a otimização de sua dosagem. Além disso, a maioria dos estudos considera o uso de água extra para cura interna, enquanto o comportamento das misturas na ausência desse recurso ainda precisa ser investigado. Diante disso, este trabalho busca aprofundar a análise dos efeitos e mecanismos da retração autógena em matrizes cimentícias, utilizando um material cimentício suplementar e sem a adição de água extra para cura interna.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 *Objetivo Geral*

O objetivo desta pesquisa é avaliar a influência conjunta do SAP e MK na retração autógena, resistência à compressão, composição, cinética de hidratação e microestrutura em microconcretos de alta resistência.

1.1.2 *Objetivos específicos*

Os objetivos específicos deste trabalho listam-se nos itens:

- Avaliar o efeito da adição de SAP e MK, em microconcretos de alta resistência, no que diz respeito a retração autógena;
- Analisar o efeito do SAP e MK nas propriedades mecânicas de microconcretos de alta resistência;
- Analisar o efeito das adições de SAP e MK na cinética de hidratação de microconcretos por meio do ensaio de calorimetria por condução isotérmica;
- Identificar as mudanças causadas pela adição de SAP e MK na formação da microestrutura de microconcretos de alta resistência.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONCRETO DE ALTA RESISTÊNCIA

A autodessecação de concretos de alta resistência (CAR) necessita de uma atenção especial, uma vez que ela pode levar à retração. Isso influencia na aparição de fissuras que podem comprometer as propriedades mecânicas projetadas para as estruturas, e consequentemente sua durabilidade.

Como citado anteriormente, isso ocorre devido aos baixos valores de relação água cimento (a/c) destes materiais, a adição de materiais cimentícios suplementares (MCS) e o alto consumo de cimento (Jensen; Hansen, 2001). Por isso, dosagens ideais devem ser estudadas para que os CAR sejam bem aplicados mediante o que é requisitado pela estrutura a ser projetada.

2.1.1 *Definição*

Os concretos convencionais (CC), segundo Mehta e Monteiro (2014), geralmente atingem resistências entre 20 e 40 MPa aos 28 dias de cura. No entanto, com os avanços da engenharia e requisitos cada vez mais exigentes, essas resistências muitas vezes não são suficientes para atender às demandas modernas, que incluem alta resistência à compressão e à tração, além de critérios específicos de esbeltez para acompanhar o design arquitetônico. Para suprir essas necessidades, foram desenvolvidas misturas especiais com propriedades superiores às dos CC, resultando em concretos mais resistentes, econômicos e duráveis, como os CAR.

Além de água, aglomerante, agregados graúdos e miúdos, estes concretos especiais são compostos também por aditivos, agregados alternativos e até mesmo misturas cimentícias

suplementares (MCS). Para atingir resistências mais altas, estes concretos possuem uma menor relação a/c. Entretanto, essa diminuição afeta em outros aspectos, como a trabalhabilidade e o risco de fissuração (Tutikian *et al.*, 2011).

Os CAR são definidos apenas com base em sua resistência à compressão a uma dada idade. Na década de 1970, concretos de alta resistência, antes do uso de superplastificantes, apresentavam valores de resistência à compressão a partir de 40 MPa, aos 28 dias de cura. Posteriormente, com o advento dos aditivos superplastificantes e a chegada ao mercado de concretos de 60 a 120 MPa, por volta de 2002, o Comitê de concretos de alta resistência (*Committee on High Strength Concrete*) da *American Concrete Institute* (ACI) revisaram a definição abrangendo dosagens com resistência de projeto especificadas de 55 MPa ou mais (Mehta e Monteiro, 2014).

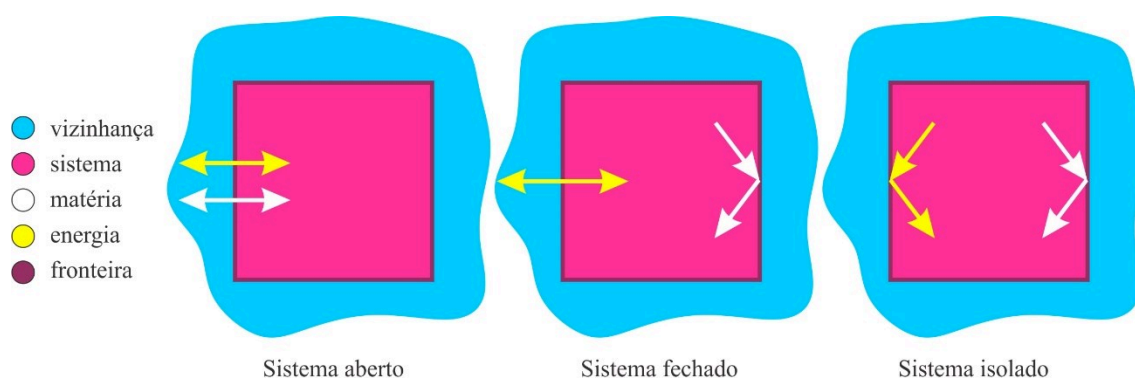
Com base na definição apresentada, o presente trabalho terá como foco a obtenção de traços de microconcretos de alta resistência, ou seja, ter-se-á como objetivo a obtenção de misturas com resistência à compressão maiores que 55 MPa aos 28 dias de idade, e analisá-las de acordo com sua resistência à tração por compressão diametral, retração autógena. Neste trabalho, não serão avaliadas propriedades relacionadas à durabilidade.

2.2 DEFORMAÇÕES NO CONCRETO

Os concretos podem sofrer deformações autógenas e não autógenas. Durante o processo de hidratação do cimento, há diversos mecanismos de variações volumétricas e sua classificação não possui consenso na literatura (Neto, 2014). Para fins de padronização, foi utilizado neste trabalho os fenômenos descritos por Silva (2007). Neste último, conceitos de termodinâmica de sistema e vizinhança, separadas por uma fronteira são usados. Analogamente ao concreto no processo de cura, o sistema é o concreto, a vizinhança é o meio no qual é feita a observação, onde há a interação. E a fronteira é a superfície do concreto que separa o sistema da vizinhança, cujas características determinarão o tipo de sistema.

O sistema aberto é aquele no qual matéria e energia são trocados, pela fronteira, entre sistema e vizinhança. Quando apenas a energia é trocada, conservando-se a massa, o sistema é fechado. E quando não são trocados nem energia e nem massa, o sistema é isolado (Figura 1).

Figura 1 – Tipos de sistemas termodinâmicos

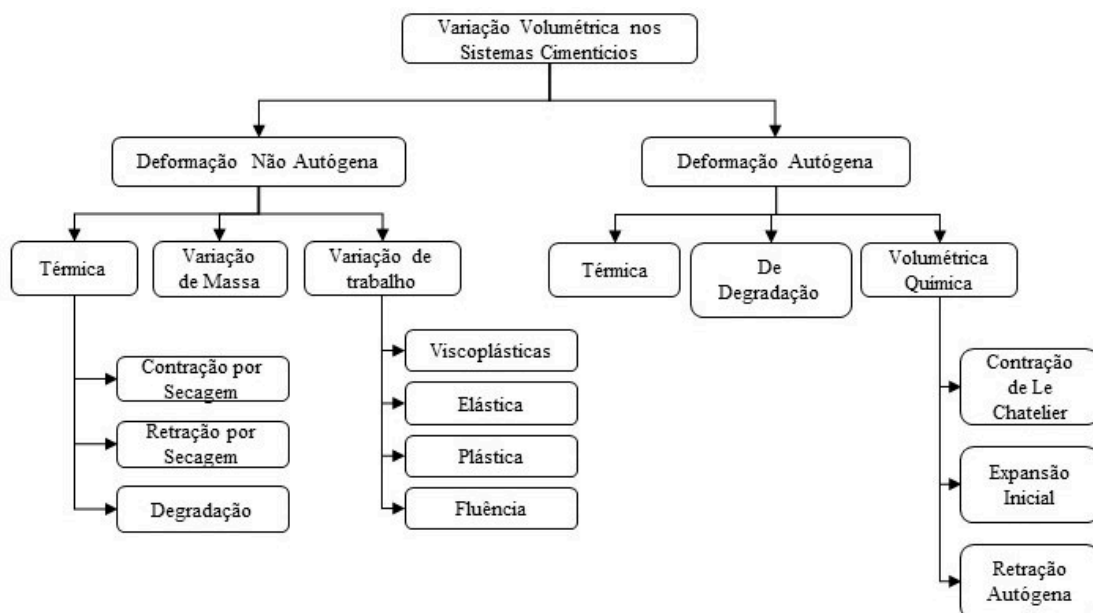


Fonte: Adaptado de Silva (2007).

Não havendo variação de energia, também não há variação de trabalho ($\Delta\partial_\tau = 0$) e nem de calor ($\Delta\partial_\theta = 0$), as duas maneiras de se alterar energia de um sistema. Embora quando a variação de massa é nula, não há troca de umidade ou outras substâncias com o meio externo. De acordo com a classificação adotada por este trabalho, em sistemas isolados, só há a possibilidade de acontecer deformações autógenas. Enquanto em sistemas abertos, podem ocorrer deformações não autógenas (Figura 2). Já quando a variação de energia interna é nula,

a transferência de energia é possível por potencial químico (retração autógena) e por energia térmica (causando deformação térmica).

Figura 2 - Classificação das deformações nos sistemas cimentícios



Fonte: Adaptado de Silva (2007).

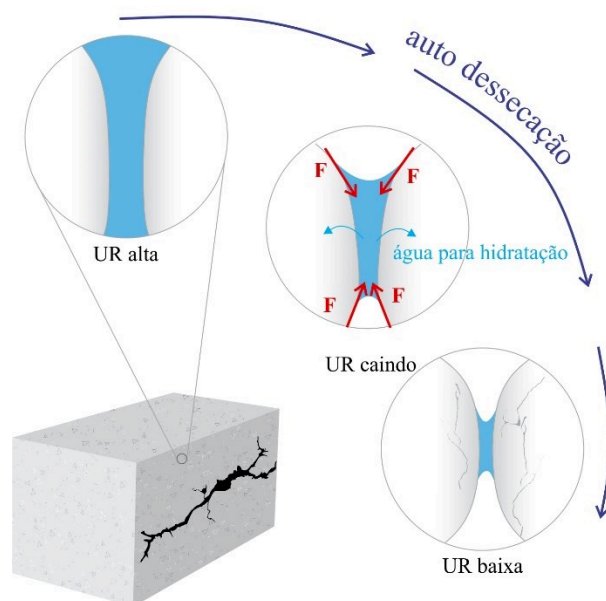
As amostras estudadas neste trabalho, serão avaliadas conforme a retração autógena. Sendo consideradas sistemas fechados, desta maneira, elas poderão sofrer apenas deformações autógenas, classificadas de três formas:

- Térmicas*, provocada pela liberação de calor pela reação de hidratação,
- Expansivas de degradação*, provocadas por agentes internos (reação álcali-sílica, CaO e MgO livres, formação de etringita tardia), e
- Volumétricas químicas*, provocada pelo balanço volumétrico das reações de hidratação (Silva, 2007).

2.2.1 Retração autógena

CAR possuem baixos valores de relação a/c, e isto pode causar uma redução da umidade relativa (UR) da matriz do concreto, durante seu endurecimento proveniente da autodessecação. Estes efeitos levam a fissuração do concreto devido à retração autógena, ilustrada na Figura 3.

Figura 3 - Retração autógena causada pela redução da UR da matriz de cimento, oriundas da autodessecação e hidratação da matriz de cimento



Fonte: o autor.

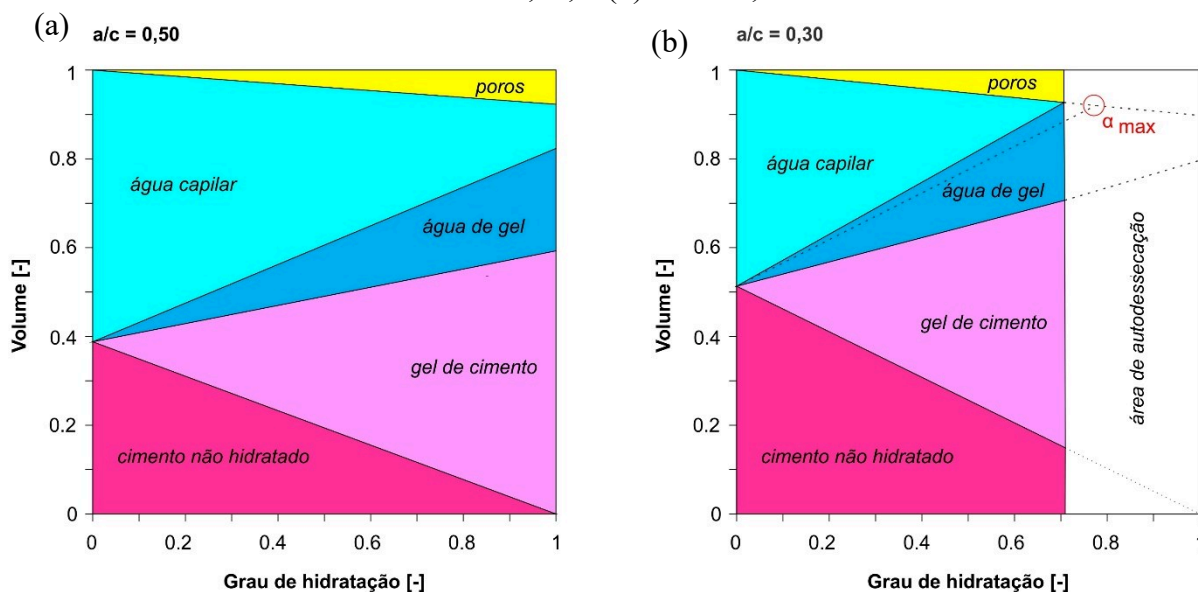
A partir do tempo zero (transição suspensão-sólido), quando o concreto se torna rígido o suficiente para se opor às variações de volume, esta variação se torna incompatível com as deformações mecanicamente admissíveis pelo esqueleto mineral recém formado. E graças ao volume de hidratos ser menor que o de reagentes, a fase gasosa se torna maior que a úmida nos capilares, consoante à saída de água pelos poros. Assim, surge uma tensão no interior dos capilares (F), gerando uma aproximação de suas paredes ligadas à matriz cimentícia. Este fenômeno que sucede à contração de *Le Chatelier* é a retração autógena (deformação livre de um material cimentício selado, sob temperatura constante e sem ação de carregamento) (Manzano, 2016; Silva, 2007).

A retração autógena, comumente notável em CAD e CAR, graças a seus baixos valores de relação a/c, pode ser mitigada de diversas maneiras. Como será explicado no item 2.3.4, dentre as estratégias estão o uso de agentes redutores de retração e a substituição de cimento. Além destas, há o uso da cura interna. Esta cura busca disponibilizar água à matriz cimentícia durante a hidratação, assim que os capilares esvaziarem.

Assmann (2013) diz que a hidratação da matriz cimentícia pode atingir seu grau de hidratação (α) em 100% até mesmo em misturas cimentícias com valores de relações a/c entre 0,36 e 0,42, desde que haja a disponibilidade de água para facilitar a formação de hidratos. Na Figura 4 é mostrado o Modelo de Powers para duas pastas de cimento, com relação a/c de 0,50 e 0,30, respectivamente nos itens (a) e (b). Nota-se que na pasta com relação a/c de 0,50 há o alcance

da hidratação total, devido ao excesso de água disponível, mantendo sempre a UR dos poros em 100%. Enquanto que na pasta com relação a/c de 0,30, a hidratação é cessada sem que se alcance a hidratação total, devido a não disponibilidade de água em determinado ponto do processo, levando a sua autodessecação.

Figura 4 – Distribuição de fases da pasta de cimento em função do grau de hidratação com (a) a/c de 0,50, e (b) a/c de 0,30.



Fonte: Adaptado de Assmann (2013).

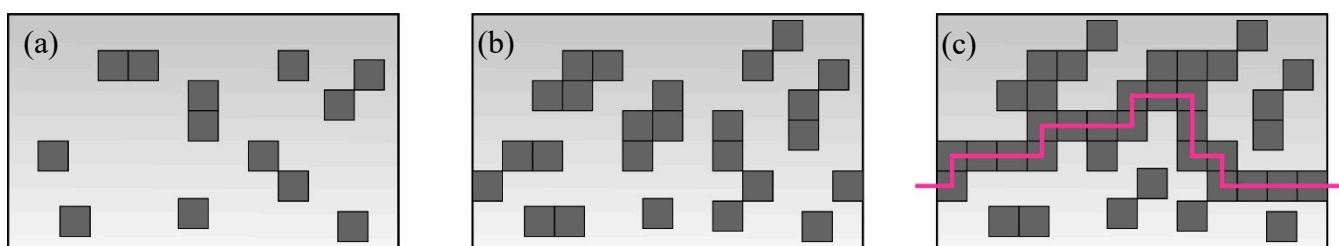
2.2.1.1 Tempo Zero

Para interpretação dos dados fornecidos pelo ensaio de retração autógena, é indispensável a definição do tempo zero deste processo. O tempo zero está intimamente ligado ao enrijecimento do material cimentício, passando de um estado fluido para um estado sólido. Mehta e Monteiro (2014) definem enrijecimento da pasta, sua pega e endurecimento, como a perda de consistência plástica ou a perda de água livre do sistema, estando associado a formação dos produtos de hidratação, à adsorção superficial dos produtos pouco cristalinos e à evaporação.

Determinar o tempo zero em uma análise de deformação do concreto é fundamental para distinguir com precisão os diferentes tipos de retrações que ocorrem durante o processo de cura. O tempo zero é tido como o momento em que o concreto cria um primeiro esqueleto rígido, ou seja, quando a hidratação do cimento atinge um ponto crítico de rigidez inicial. Esse marco é essencial para separar as deformações iniciais, relacionadas à deformações plásticas, das deformações que ocorrem após o início do endurecimento, relacionadas à retração autógena.

Acker (1988) desenvolveu uma teoria que simula a hidratação do cimento e auxilia na compreensão do momento em que ocorre o endurecimento da pasta, como esquematizado na Figura 5. Quando a água entra em contato com o cimento, começa a formação de hidratos aleatoriamente em torno dos grãos em suspensão (Figura 5a). A medida que as reações avançam, surgem ligações físicas entre eles, formando aglomerados (Figura 5b). Quando se forma o primeiro caminho contínuo de grãos mecanicamente ligados de um extremo a outro da amostra (Figura 5c), aí é atingido o patamar de percolação. Neste momento, o material passa de líquido para sólido.

Figura 5 – Representação esquemática da formação do patamar de percolação. (a) eventos isolados, (b) formação de aglomerados, (c) primeiro caminho sólido.



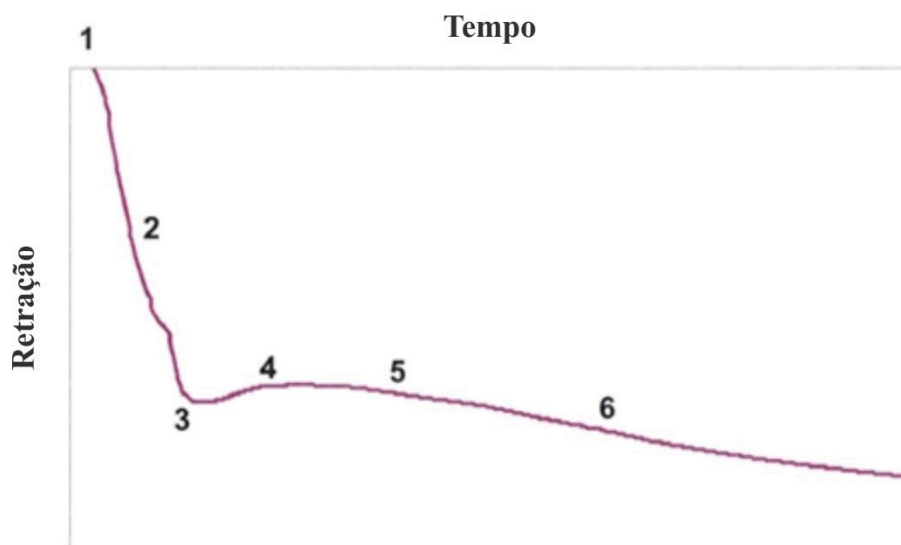
Fonte: O autor.

As variações dimensionais que ocorrem antes do tempo zero não são muito relevantes para um ponto de vista prático, uma vez que não surgem tensões. Contudo, quando surge o patamar de percolação, surgem tensões as quais a amostra, agora enrijecida, não consegue se opor, por não ter desenvolvido resistência suficiente até o momento. A partir de então, é que se iniciam as deformações autógenas.

Existem vários métodos para a determinação deste tempo zero. Neste trabalho, seguiu-se o disposto por Bettencourt e Gonçalves (2010). Na Figura 6, é demonstrada uma curva típica de deformação autógena obtida pelo método dos tubos corrugados, e eis a descrição de cada etapa:

- 1: Primeiros registros de deformação sem medições ou falta de medições devido a limitações do equipamento;
- 2: Acentuada redução de volume em inclinação quase constante nas primeiras horas;
- 3: Taxa de deformação é reduzida, podendo quase atingir zero;
- 4: Medidas subsequentes de expansão ou retração;
- 5: Uma pequena expansão pode se converter em retração;
- 6: Inclinação da contração aumenta podendo ocorrer uma inflexão entre este estágio e o 5.

Figura 6 – Esquema dos estágios de deformação de uma pasta de cimento medida em equipamento linear até dois dias após adição de água



Fonte: Bettencourt e Gonçalves (2010)

Posto tudo isso, Bettencourt e Gonçalves (2010) estabeleceram como tempo zero o momento em que a inclinação da curva de deformação atinge um valor próximo de zero, correspondente ao estágio 3, no qual a taxa de deformação inicial reduz a praticamente zero.

A importância de determinar o tempo zero neste trabalho reside na necessidade de identificar claramente o início da retração autógena das misturas. Este momento crucial permite destacar apenas esse fenômeno na curva obtida no ensaio do dilatômetro, proporcionando uma compreensão mais precisa e isolada do comportamento da retração ao longo do tempo em cada mistura analisada.

2.3 POLÍMERO SUPERABSORVENTE

Um exemplo de adição de materiais que promovam a cura interna é o uso de polímeros superabsorventes (SAP). Essas substâncias agem como um reservatório, podendo reter até 1.000 vezes seu próprio peso em água, sem que se dissolva. Essa absorção não é constante, mas sim determinada por um processo de estabilização dinâmica com o tempo de hidratação, e também depende da relação a/c (Yang *et al.*, 2019) e do ambiente, se foi utilizada água deionizada, água de torneira ou solução de poros, uma vez que o SAP incha por diferença de potencial (Liu *et al.*, 2020; Wehbe e Ghahremaninezhad, 2017; Yuanliang *et al.*, 2022; Zhao *et al.*, 2020; Zhong *et al.*, 2019). Esta água retida contribui na hidratação como água de cura

interna (IC) da matriz, já que a medida que a água livre é consumida, o SAP libera seu conteúdo por diferença de pressão osmótica (Assmann, 2013; Jensen e Hansen, 2001; Shen *et al.*, 2021). Hoje em dia, o SAP comercializado é fabricado para atender outras indústrias, como a alimentícia, o agronegócio e higiene, e por esta razão, SAP's têm sido desenvolvidos especialmente para meios alcalinos com o intuito de atender ao campo da construção civil, e sua performance tem se provado melhor que os comercializados sem este foco (Den Heede *et al.*, 2018; He *et al.*, 2020; Mignon *et al.*, 2017; Tenório Filho *et al.*, 2021). Estudos anteriores mostraram que uma dosagem entre 0,20% e 0,50% de SAP pôde mitigar a retração autógena, reduzindo-a ou até mesmo completamente erradicando-a (De Meyst *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2022; Liu *et al.*, 2021; Jiang e Wan, 2022; Schröfl *et al.*, 2022; Song *et al.*, 2016; Sun *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2020; Yu *et al.*, 2022; Yang e Wang, 2019).

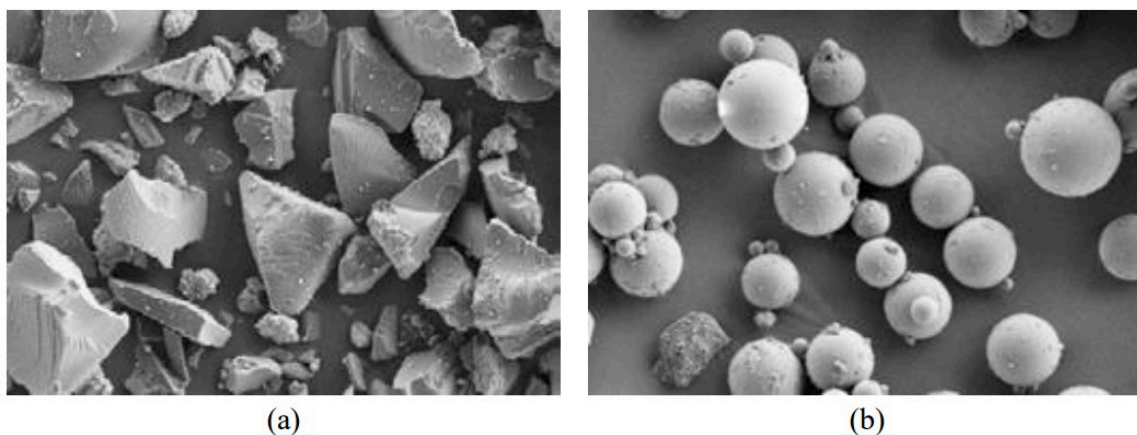
Entretanto, estudos apontaram que o SAP pode reduzir a resistência à compressão (Farzanian *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2022; Song *et al.*, 2016; Sun *et al.*, 2020; Tan *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2019;) e a resistência à tração (Li *et al.*, 2022; Vivek *et al.*, 2022). Isso é principalmente graças aos vazios deixados pelo polímero na matriz do concreto após a sua desorção (Ghasemi *et al.*, 2022; Guo *et al.*, 2023; Manzano *et al.*, 2021; Wu *et al.*, 2022; Zhu *et al.*, 2019;),

Por isso, outros trabalhos têm tentado usar o SAP combinado com outras substâncias para mitigar seus efeitos negativos, como o metacaulim (MK) (Palma e Silva *et al.*, 2022), escória de álcali ativado (Li *et al.*, 2020; Yang, Z. *et al.*, 2022a; Song *et al.*, 2016; Vafaei *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2020; Al Makhadmeh e Soliman, 2022), nanosílica (Agostinho *et al.*, 2021; Junior, 2017; Lefever *et al.*, 2020; Cunha *et al.*, 2020; Kashyap *et al.*, 2022; Pramanik *et al.*, 2022) e sílica ativa (Dilbas, 2024).

2.3.1 Definição

A maioria dos polímeros são constituídos de hidrocarbonetos (cadeias de carbono e hidrogênio), e ligações intramoleculares covalentes de longas cadeias. O formato das partículas, irregular ou esféricas, como mostrado na Figura 7, assim como as características físicas de um polímero dependem muito de sua estrutura molecular, podendo elas serem lineares, ramificadas ou com ligações cruzadas ou em rede.

Figura 7 - Partículas de polímeros produzidos por: a) polimerização de gel; b) suspensão inversa



Fonte: Friedrich (2012).

Schröfl e Mechtcherine (2012) classificaram os SAPs em retentivos e não retentivos, baseado em suas estruturas moleculares. Os polímeros com maiores densidades de grupos aniônicos, chamados não retentivos, absorvem rapidamente o líquido e o liberam de volta para a solução, em grande proporção, nas primeiras 3 horas. Enquanto os SAP com menores densidades aniônicas apresentam uma absorção e liberação do fluido estáveis durante o tempo (Schröfl *et al.*, 2012).

Um estudo demonstrou que SAP com altas concentrações de ácido acrílico (AA) em sua estrutura, se comportam como não retentivos, enquanto que, na presença em maioria de acrilamida (AM), se comportam como retentivos (Schroefl *et al.*, 2015a; Zhong *et al.*, 2021).

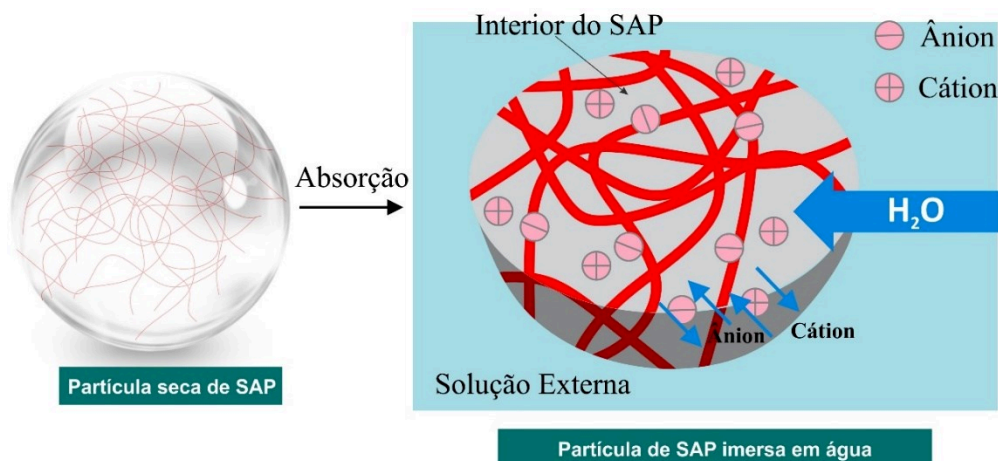
2.3.2 Absorção

A absorção do SAP depende de vários parâmetros. De acordo com Siriwatwechakul, Siramanont e Vichit-Vadakan (2010), SAP com partículas irregulares têm absorção de água mais lenta quando comparada às polimerizadas por suspensão inversa, de formato esférico. Zhong *et al.* (2019) mostraram que SAP com diferentes estruturas químicas possuem diferentes comportamentos de absorção. Eles mostraram que incrementos na densidade de cruzamentos em SAP iônicos diminuíram o equilíbrio da capacidade de absorção tanto em água deionizada quanto em filtrado de cimento. Entretanto, estes incrementos em SAP não iônicos tiveram um pequeno efeito em sua capacidade de absorção. Os polímeros com alta densidade de cruzamento se mostraram menos sensíveis ao ambiente.

Na Figura 8 está esquematizada a absorção de água pelo SAP. À esquerda, vê-se uma partícula de polímero seco, e, dentro dela, sua estrutura molecular. À direita, é apresentada sua interação com o meio aquoso (solução externa), no qual a absorção de água é movida pela pressão osmótica.

Quando SAP de ligação cruzada entra em contato com um meio aquoso, as unidades iônicas dissociam-se, criam uma densidade de carga ao longo das cadeias que geram repulsões eletrostáticas e tendem a expandir o gel, promovendo o inchamento do polímero (Manzano, 2016).

Figura 8 - Esquema ilustrativo da absorção de água por uma partícula seca de SAP, estimulada pela pressão osmótica



Fonte: Adaptado de Tan, Chen, He (2022).

A taxa de absorção do SAP pode ser quantificada por meio de dois métodos descritos pela recomendação técnica da *The International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures* (RILEM) TC 260-RSC (Snoeck, Schröfl, Mechtcherine, 2018): *tea bag* e filtragem. Além delas, também existe o *slump flow*, proposto por Monning (2005) e Assmann (2013). O ensaio do *tea bag* faz uso de saquinhos de chá imersos em líquido aquoso ou cimentício e pesados em determinados períodos de tempo. O método de filtragem utiliza-se de líquidos aquosos e cimentícios que receberão o polímero e periodicamente, são filtrados e aferida a perda de massa. Já o *slump flow*, é determinado pelo espalhamento de argamassa com diferentes traços variando a quantidade de água extra de cura interna para a determinação da absorção do polímero.

Zhong *et al.* (2021) constataram, por tomografia de raio X e ressonância magnética nuclear de baixo campo, que a absorção do SAP em pasta pode ser até duas vezes menor que a absorção livre caracterizada pelo método do *tea bag*.

Como discutido, a combinação de várias técnicas é essencial para possibilitar uma comparação com a literatura e uma melhor dosagem na mistura cimentícia desejada. Entretanto, os resultados obtidos neste trabalho evidenciam que o método escolhido para a determinação da taxa de absorção do SAP assim como o ambiente no qual eles são realizados, exercem grande influência nos valores obtidos. Já que cada método segue procedimentos distintos, o que pode gerar variações, mesmo quando se utiliza o mesmo polímero. Isso pode influenciar inclusive nas propriedades do material. Portanto, a caracterização realizada por diferentes métodos demanda uma análise criteriosa entre eles para obter uma determinação mais coerente da taxa de absorção.

2.3.3 *SAP na hidratação do cimento*

Sabe-se que a atuação do SAP na matriz de CAR envolve a mitigação da deformação autógena por meio da liberação da água armazenada em sua estrutura, a fim de evitar a autodessecação dos capilares da matriz, evitando por consequência, possível fissuração. Para melhor entender esta atuação do polímero na hidratação do cimento, é necessário definir aqui os seguintes termos: a/c básico (a/c_b), a/c de cura interna (a/c_i) e a/c total (a/c_t). O a/c_b se trata de uma relação que desconsidera a água armazenada no SAP. O a/c_i é a parcela de água que será absorvida pelo polímero. E o a/c_t se trata da soma do a/c_b com a/c_i . Entretanto, na literatura há uma divergência na interpretação do a/c_i e a/c_b .

Mechtcherine e Reinhardt (2012) orientam, na recomendação técnica da RILEM 225-SAP, que água extra, a/c_i , seja adicionada ao a/c_b para que se mitigue a retração autógena de misturas com SAP comparadas com uma referência. Supondo um a/c_b de 0,300 de um grupo controle, e outro grupo com 0,10% de um SAP com taxa de absorção de 15 g/g, seria adicionada um a/c_i de 0,015 (0,10% x 15g/g). Logo, considerando que a/c_i é uma parcela extra ao a/c_b , o a/c_t será de 0,315, diferente do a/c_t das amostras referência, que seriam de 0,300. Essa interpretação está ilustrada à esquerda da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

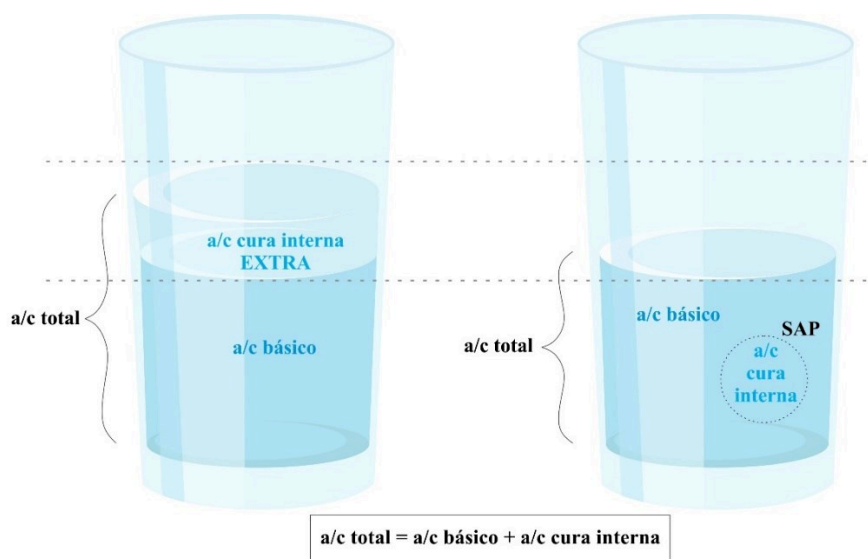
Vários trabalhos seguiram essa teoria de adicionar água extra às misturas para avaliar o efeito do SAP (Li *et al.*, 2023; Liu *et al.*, 2021; Manzano, 2016; Yu *et al.*, 2022; Zhong *et al.*, 2021). Entretanto uma nova interpretação trazida por outros autores, dentre eles Sikora e Klemm

(2015), Hasholt e Jensen (2015), Farzanian *et al.* (2016), Júnior (2017) e Agostinho (2021) discorda do uso desta água extra.

Agostinho (2021) cita que muitos autores penalizam o SAP pela perda de propriedades mecânicas do concreto, e isso é pelo fato de compararem misturas contendo o polímero com relação a/c maior que o traço referência, devido a adição de água extra. Manzano (2016), Borges (2019) e Agostinho (2021) mostraram que o a/c_i participa das reações de hidratação, e por isso, deve ser considerado no traço para fins comparativos. Por isso, Júnior (2017) aponta que se esse a/c_i fosse considerado na hidratação, os resultados de propriedades mecânicas das amostras estudadas poderiam ter melhor desempenho, devido a uma comparação mais justa de misturas que contém a mesma quantidade de água.

Tendo isso em vista, Agostinho (2021) e Júnior (2017) sugerem que todas misturas de análise devam possuir o mesmo a/c_i, ou seja, amostras com SAP não terão água extra adicionada, mas sim parte da água retida, sendo disponibilizada à medida que os capilares se esvaziam ao longo da hidratação. Voltando ao exemplo dado anteriormente, ao invés do a/c_i das misturas com SAP ser 0,315, será 0,300, igual a amostra sem o polímero. A água de cura interna não é adicionada, a fim de se ter uma comparação mais justa entre os traços contendo SAP e a amostra de referência, como mostrado à direita da Figura 9.

Figura 9 - Esquema diferenciando amostras com água de cura interna extra e sem água extra de cura interna.



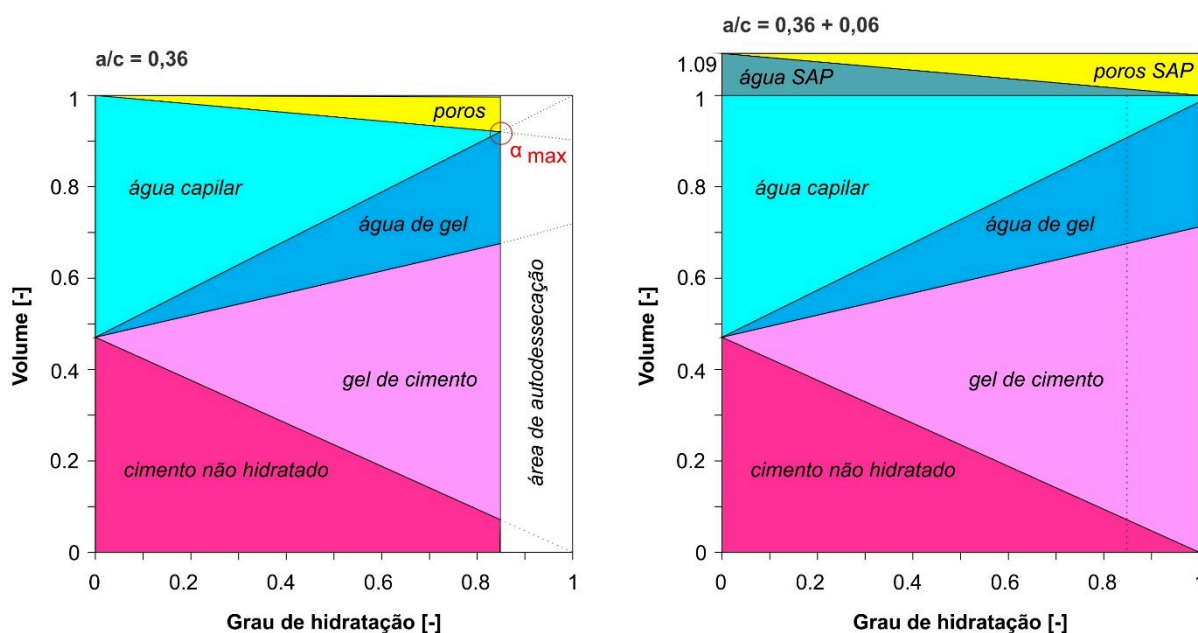
Fonte: O autor.

Liu *et al.* (2019) compararam duas amostras referência a outra contendo 0,6% de SAP com água extra de cura interna: uma das referências tinha mesmo a/c_t que a amostra com SAP e a outra tinha o mesmo a/c_b . Os autores notaram que ao ensaiá-las à resistência à compressão, a amostra com polímero obteve um valor menor que a referência de mesmo a/c_b , porém maior que a de mesmo a/c_t . Esses resultados reforçam a teoria mencionada anteriormente, evidenciando o impacto das diferenças nas relações água/ligante no desempenho mecânico.

A estratégia do uso da cura interna tem o objetivo de disponibilizar a água faltante em determinado momento da hidratação de misturas com baixa relação a/c . Na Figura 10, Assmann (2013) demonstra como seria a distribuição de fases de uma pasta de cimento com a/c_t de 0,36 (a) e a/c_t de 0,42 (b). Na segunda mistura, a qual possui um agente de cura interna (SAP), o a/c_t é uma soma do a/c_b da mistura (0,36) com a água de cura interna ($a/c_i = 0,06$). É importante ressaltar que a segunda mistura possui uma quantidade de fases maior (eixo de abscissas acima de 1,0), uma vez que a presença do agente de cura interna implica na adição de uma fase de água no SAP, água contida dentro dos agentes, e poros de SAP, vazios deixados pelo agente após a liberação da água retida por ele.

Nota-se que a pasta de baixo a/c_t sem cura interna, tem sua hidratação interrompida assim como foi mostrado na Figura 4 (b), enquanto que a pasta contendo agente de cura interna e água extra, Figura 10 (b), atinge o seu grau de hidratação de 100%, em teoria. Uma vez que, à medida que a fase água capilar vai diminuindo, proporcionalmente, a fase de água de SAP vai diminuindo (pressão osmótica – será detalhada no item 2.3.3) e esta água dando lugar ao vazio que o polímero deixará na matriz. Dessa maneira, quando a pasta atingir um ponto em que não há mais água nos capilares, a água no SAP suprirá esta falta, podendo conduzi-la até um α de 100%. E para isto, o cálculo da quantidade de água de cura interna (a/c_i) a ser adicionada segue as Equações 1 e 2.

Figura 10 - Distribuição de fases da pasta de cimento em função do grau de hidratação com (a) a/c de 0,36 e sem uso de SAP, e (b) a/c de 0,42, com o uso de SAP.



Fonte: Adaptado de Assmann (2013).

$$a/c_i = 0,18 \quad (a/c_b) \quad \text{para } a/c_b < 0,36 \quad (1)$$

$$a/c_i = 0,42 - (a/c_b) \quad \text{para } 0,36 \leq a/c_b \leq 0,42 \quad (2)$$

É importante ressaltar que, a presença do agente de cura interna não implica necessariamente no alcance de uma hidratação total, mas sim, aumenta as chances de atingí-la quando comparado a uma mistura de mesmo a/c_b sem cura interna. Por isso a necessidade de investigações cada vez mais minuciosas sobre a atuação do SAP na matriz cimentícia, bem como sua dosagem ideal.

Com o que foi exposto, o presente trabalho terá como premissa de pesquisa, não adicionar água extra nas misturas contendo SAP, e terá a/c_t igual para todas as misturas analisadas, independentemente da quantidade de adições (SAP e MK).

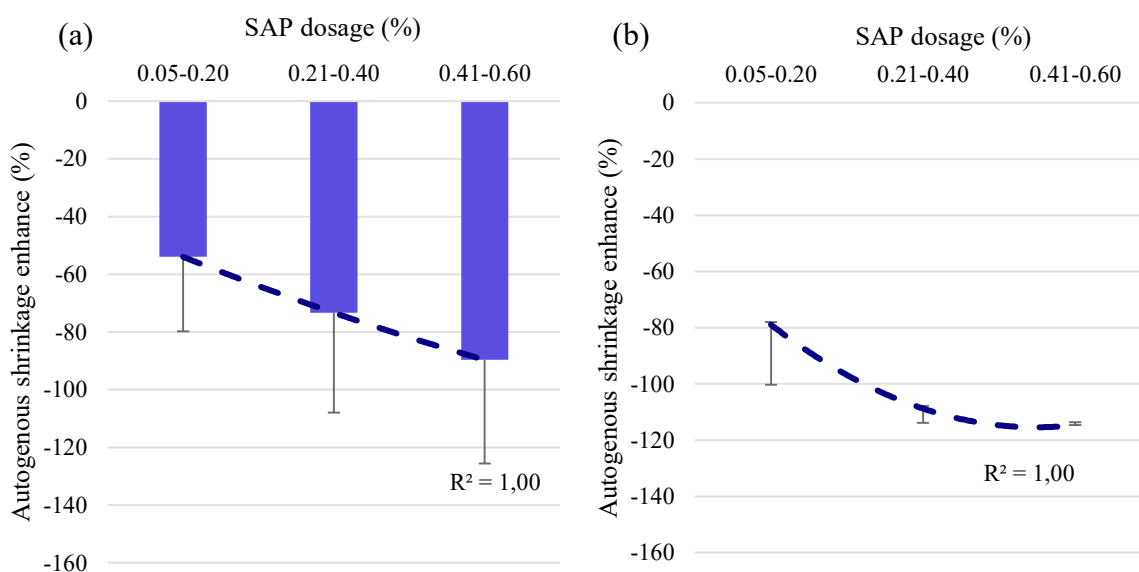
2.3.4 Efeito da Adição do SAP em Propriedades do Estado Endurecido

2.3.4.1 Retração Autógena

A retração autógena, como já dito anteriormente, é a principal propriedade no estado endurecido a qual o polímero tem se mostrado eficiente em sua mitigação. No Gráfico 3, estão apresentados resultados de diversos estudos compilados (38 artigos), agrupados em faixas de dosagem e

traçada uma linha de tendência de comportamento, de amostras ensaiadas para determinação da variação da retração autógena de argamassas aos 7 dias, com e sem água extra, analisados por Souza *et al.* (2024). Nota-se, em geral, que o polímero diminua a retração autógena da mistura a medida que se aumenta a sua dosagem.

Gráfico 3 - Variação da retração autógena de argamassas contendo SAP, aos 7 dias (a) com água extra, e (b) sem água extra.



Fonte: Souza *et al.* (2024).

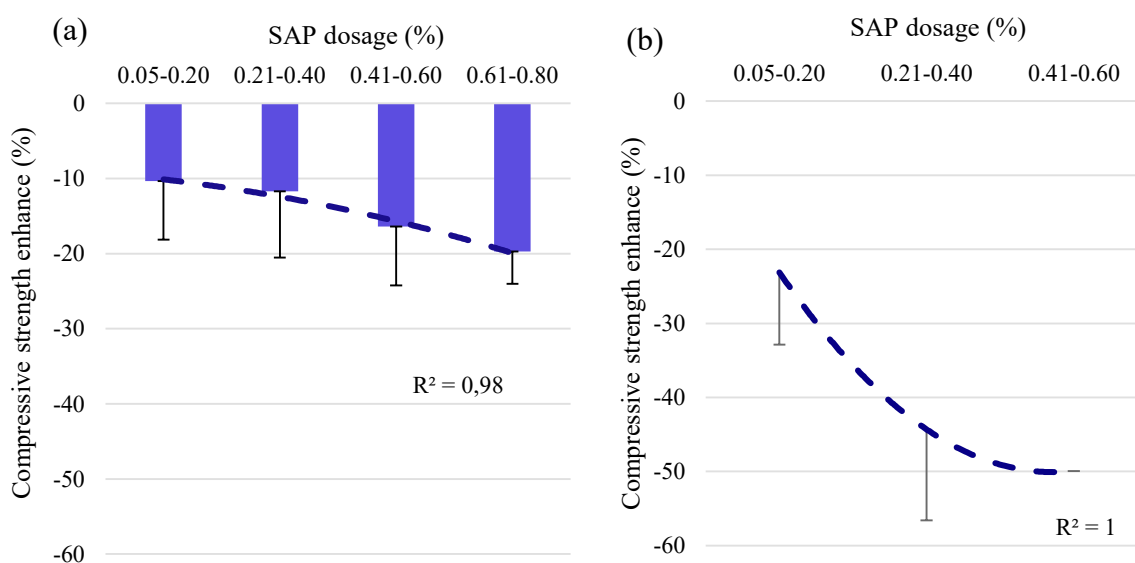
2.3.4.2 Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão é de extrema importância para a análise da influência dos vazios deixados pelo SAP na matriz cimentícia. No Gráfico 4, também estão apresentados resultados dos mesmos estudos compilados é demonstrada a evolução da resistência à compressão em argamassas aos 28 dias de idade, com diferentes dosagens de SAP. O estado da arte leva a crer que a presença de SAP promove a redução da resistência à compressão das misturas, tanto com água extra, como sem. Por isto, a adição de MK, um material pozolânico, nos traços, será considerada como possível alternativa buscando compensar as perdas nas propriedades mecânicas causadas pelo polímero.

O Gráfico 4 ainda implica que o uso de água extra é menos danoso que sua ausência, contradizendo o disposto no item 2.3.3. Entretanto, é importante ressaltar que, no compilado analisado, houve a identificação de 84 amostras com uso de água extra, oriundas de 22 trabalhos, sendo possível comparar apenas com outras 13 sem água extra, advindas de 6

trabalhos. Ou seja, o conjunto de dados obtidos na literatura até o presente trabalho, dispõe de um campo amostral referente ao não uso de água extra cerca de 85% menor que o conjunto de dados disponível que a utiliza. Sendo assim, não é possível inferir qual alternativa (presença ou ausência de água extra) levará a um maior ou menor dano à resistência à compressão.

Gráfico 4 - Resistência à compressão avaliada em argamassas, aos 28 dias de idade, com SAP, (a) com água extra, e (b) sem uso de água extra.



Fonte: Souza *et al.* (2024).

2.4 MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES

Nas últimas décadas, nota-se um interesse cada vez maior na utilização de materiais cimentícios suplementares (MCS) junto ao material cimentício. Eles vêm sendo utilizados como substitutos às matérias primas tradicionais do clínquer, buscando economizar energia e preservar recursos naturais, além de proporcionar vantagens técnicas ao produto final, como incremento nas propriedades mecânicas, refinamento de poros, densificação da microestrutura e consequentemente, melhora nas propriedades relacionadas à durabilidade.

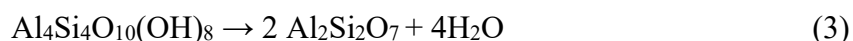
Os Materiais Cimentícios Suplementares (MCS) podem ser classificados como pozolânicos ou não pozolânicos. Os materiais pozolânicos são aluminossilicatos ou silicatos reativos, geralmente em fase vítrea ou semicristalina, que, ao serem adicionados à matriz cimentícia, reagem com a portlandita, formando novos produtos hidratados. Como exemplo de MCS pozolânicos têm-se o metacaulim, a sílica ativa e a cinza volante (Santos *et al.*, 2021).

Por outro lado, os MCS não pozolânicos não apresentam atividade química significativa, mas contribuem para um melhor empacotamento de partículas na matriz cimentícia. Além disso, atuam como pontos de nucleação para os produtos da hidratação e, por isso, podem ser denominados como filer. Escória de alto forno, filer calcário e filer quartzoso são exemplos de MCS não pozolânicos (Santos *et al.*, 2021).

2.4.1 Metacaulim

O MK é uma adição pozolânica aluminossilicosa, ou seja, provoque a reação pozolânica, na qual há a interação entre a metacaulinita e a portlandita (CH) da matriz cimentícia, levando a formação de C-S-H secundários, C-A-S-H e C-A-H (Siddique e Klaus, 2009). O MK possui proporções semelhantes de SiO₂ e Al₂O₃ (Dal Molin, 2011) e pode apresentar colorações diversas; quanto maior a quantidade de sílica e alumínio, mais claro, puro e reativo, enquanto que quanto menor, mais escuro, menos puro e menos reativo (Carmo e Portella, 2008).

O MK é obtido pela calcinação, entre 600°C e 900°C, de algumas argilas, como as caulinitas e os caulins (Dal Molin, 2011). Quando a caulinita, constituída por silicatos hidratados de alumínio [Al₄Si₄O₁₀(OH)₈] é submetida a este tipo de tratamento térmico, ocorre a sua desidroxilação, que destrói sua estrutura cristalina. Isto transforma a caulinita em um composto de alto grau de amorfização e quimicamente instável, chamado de metacaulinita (Al₂Si₂O₇) (Barata, 1998), mostrado na Equação 3.



A metacaulinita é a substância responsável pela atividade pozolânica do MK, entretanto, caso sua temperatura de calcinação ultrapasse 900°C, a caulinita formará um composto cristalino estável, pouco reativo e com atividade pozolânica insignificante (Barata, 1998). A ação pozolânica do MK ocorre pela interação entre a metacaulinita com o hidróxido de cálcio da pasta cimentícia, formando silicatos e aluminatos de cálcio hidratados, como mostrado na Equação 4 (Siddique e Klaus, 2009).



2.4.1.1 *Uso na construção civil*

Estudos mostram que o MK pode trazer as seguintes mudanças às misturas cimentícias em que for utilizado: (a) aceleração da hidratação do cimento; (b) aumento da resistência; (c) diminuição da porosidade; (d) diminuição das fissuras em curas térmicas; (e) refinamento da zona de transição (ZT) (Shen *et al.*, 2017).

O MK é um dos MCS, e seu uso no CAR e CAD têm promovido melhores propriedades mecânicas que amostras de referência, potencializando a hidratação do cimento, diminuindo a expansão e compensando os efeitos deletérios dos tratamentos térmicos na microestrutura, sem que prejudique a zona de transição (ZT), e reduzindo a porosidade de 14,4% para 11,3% (Shen *et al.*, 2017; Mohanraj e Senthilkumar, 2022; Suryawanshi e Thakare, 2018). A dosagem de 5% a 10% de MK pela massa de cimento provou ser a melhor, aumentando a resistência à compressão em 7%-27% (Shen *et al.*, 2017; Shi *et al.*, 2015; Mohseni *et al.*, 2017) e quando sintetizados em microesferas ocas de MK, funcionando como agente de cura interna, mitiga a retração autógena comparada à amostra referência (Liu, H. *et al.*, 2021)

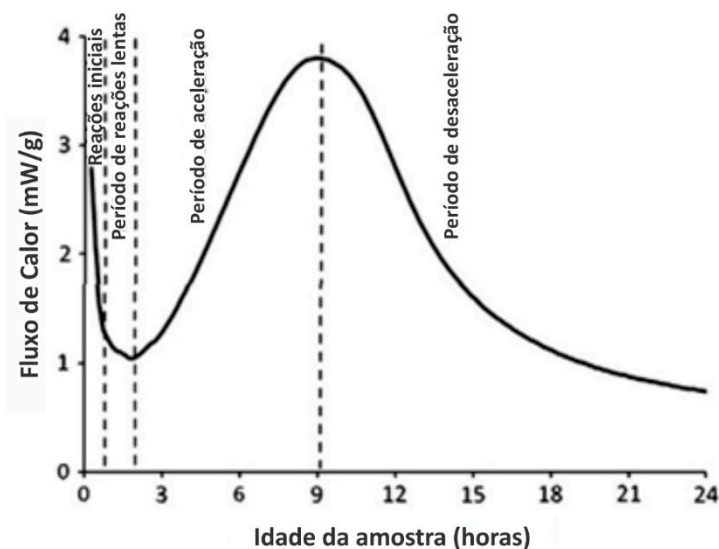
2.5 ANÁLISE DE HIDRATAÇÃO, COMPOSIÇÃO E MICROESTRUTURA

2.5.1 *Calorimetria*

O ensaio de calorimetria se trata da medição do calor e o fluxo de calor, sendo uma maneira de avaliar processos químicos, físicos e biológicos (mudanças de entalpia). No que se refere aos estudos de misturas cimentícias, a calorimetria permite avaliar a sua hidratação. O equipamento utilizado para este método chama-se calorímetro, o qual existem vários tipos, o mais comum deles é o isotérmico (Scrivener *et al.*, 2016).

No Gráfico 5 é ilustrada uma análise da liberação de calor causada pela hidratação da alita do cimento. Historicamente, a literatura tem dividido estes eventos em quatro ou cinco estágios, assim como é mostrado por Bullard *et al.* (2011). Este estudo divide a reação nas fases: I – reação inicial, II – período de indução, III – período de aceleração, e IV – período de desaceleração.

Gráfico 5 - Taxa de hidratação da alita em função do tempo dada por calorimetria isotérmica



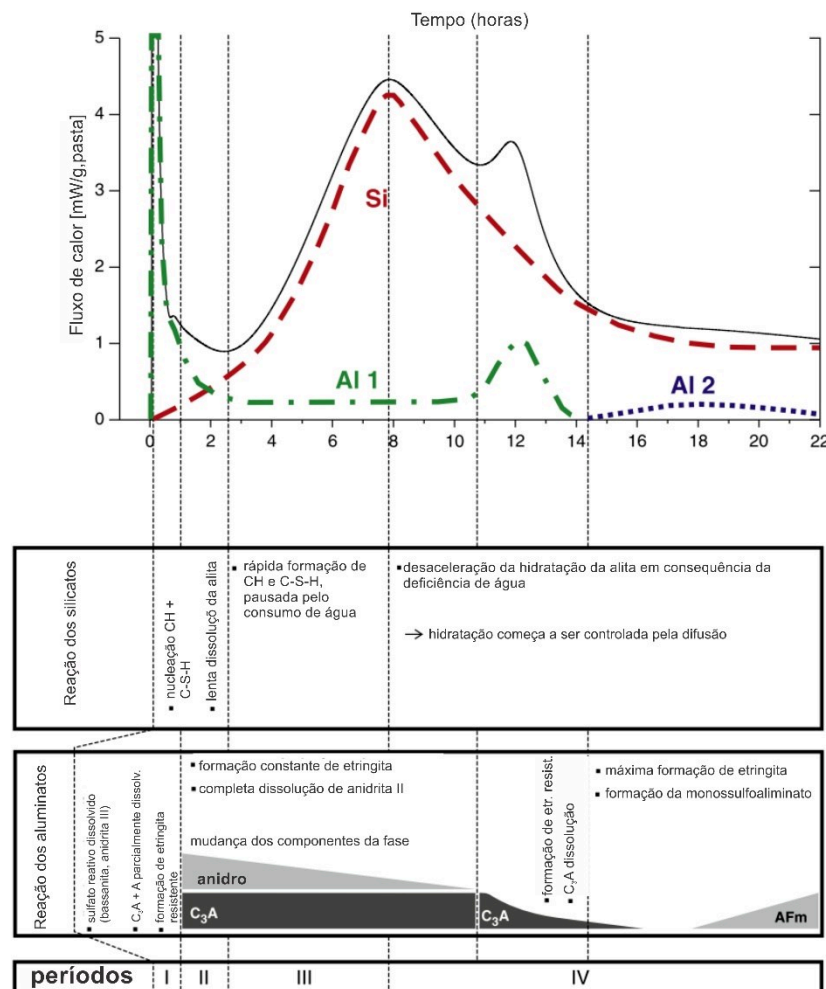
Fonte: Bullard *et al.* (2011).

Consoante a isto, demais estudos vem buscando descrever as exatas reações que ocorrem e provocam estes movimentos da curva do gráfico. No Gráfico 6, é ilustrada uma destas interpretações, feita por Bullard *et al.* (2011). A linha preta contínua representa a liberação de calor de um cimento Portland convencional, a linha tracejada vermelha descreve a parcela de colaboração dos silicatos (Si), e as linhas tracejadas com ponto e pontilhadas, a participação dos aluminatos na hidratação (Al1, Al2) (Hesse *et al.*, 2011).

Nota-se pela ilustração que o período de reação inicial, no qual se vê o primeiro pico, não possui colaboração da alita (C_3S), sendo exclusiva reação dos aluminatos. No período de indução, é mostrado o momento de nucleação de portlandita (CH) e a lenta dissolução de alita. Já o segundo pico apresentado na hidratação do cimento, se refere à hidratação exclusiva dos silicatos, na qual vê-se a formação de C-S-H, que chega ao período de desaceleração graças à diminuição de disponibilidade de água (Hesse *et al.*, 2011).

No que se refere à reação que envolve a hidratação dos aluminatos, que pode ser evidenciada pela linha verde e azul, percebe-se sua participação desde a reação inicial, na qual há a dissolução de C_3A e formação de etringita. Durante o período de indução, esses dois processos se mantêm constantes até uma determinada parte do período de desaceleração. O segundo pico de hidratação do cimento corresponde à formação de etringita e dissolução do C_3A , seguida pelo resto de período de desaceleração que traz consigo a máxima formação de etringita e início de formação de monossulfato. (Hesse *et al.*, 2011).

Gráfico 6 - Interpretação do fluxo de calor durante a hidratação de cimento Portland convencional. A contribuição da reação de silicatos (Si) e aluminatos (Al1, Al2) ao fluxo total de calor são indicadas pela linha pontilhada e tracejada, respectivamente.



Fonte: Hesse *et al.* (2011).

No Quadro 1 está descrito um breve compilado de trabalhos recentes em materiais cimentícios com adição de SAP nos quais foram realizados ensaios de calorimetria. Identifica-se o autor e anos do trabalho, bem como os equipamentos utilizados para tal, a temperatura de ensaio, em °C, o tipo de mistura (interna ou externa), a massa de amostra utilizada, o tipo de material ensaiado (pasta ou argamassa), a dosagem de polímero utilizado nos traços e sua colaboração de redução do pico principal de hidratação. Em sua grande maioria, o equipamento mais comumente utilizado é o TAM-air, do tipo isotérmico. As temperaturas de ensaio se encontram na faixa de 20 - 25 °C. As amostras utilizadas, em sua maioria variaram entre 5 – 14 g. Kamali e Ghahremaninezhad (2017) foi o único trabalho no qual extrapolou dos demais a quantidade de amostra ensaiada, no valor de 300 g, analisada em pasta em um calorímetro Grace-Adiacal.

Quadro 1 - Lista de bases avaliadas conforme o ensaio de calorimetria

Autor (ano)	Equipamento	Temp. (°C)	Mistura (g)	Material	SAP (%)	Redução Pico (%)
Agostinho (2021)	TAM Air - isotérmico	-	-	Pasta	0,15; 0,30	9 - 9
Chen <i>et al.</i> (2023)	TAM Air - isotérmico	20	6	Pasta	0,1; 0,2	-3 - 6
Almakhadmeh e Soliman (2022)	Calorímetro isotérmico	23	-	Pasta	0,3; 0,6; 0,9	5 - 10 *
Zhong <i>et al.</i> (2021)	TAM Air - isotérmico	20	10	Pasta	0,2; 0,4	4 - 5 *
Tan, Chen e Chen (2023)	TAM-AIR - isotérmico	20	13	Pasta	0,2	18
Yuanliang <i>et al.</i> (2022)	TAM-AIR - isotérmico	20	10	Argamassa	0,2; 0,4; 0,6	13 - 31
Yang <i>et al.</i> (2023)	TAM-AIR - isotérmico	20	14	Pasta	-	-
Zhong <i>et al.</i> (2019)	TAM-AIR	20	10	Pasta	0,2; 0,3; 0,4	2 - 7 *
Kamali e Ghahremaninezhad (2017)	Grace AdiaCal - Semiadiabático	-	300	Pasta	0,3	-1
Schroefl e Chriscof <i>et al.</i> (2015)	TAM-AIR - isotérmico	20	14	Pasta	0,3	8 - 16
Ma <i>et al.</i> (2021)	TAM Air	25	5	-	0,2; 0,4; 0,6	-

Fonte: O autor.

Alguns autores como Schroefl e Mechtcherine (2015), Zhong *et al.*, (2019), Aghaee *et al.* (2023) e Al Makhadmeh e Soliman (2022) notaram um leve retardo no período de indução causado pelo SAP. Além disso, no Quadro 1 também é evidenciado que a maioria dos trabalhos identifica uma redução do pico principal de hidratação devido à presença de SAP. Nos trabalhos analisados, esta redução variou entre 2-31%, com dosagem variando entre 0,1-0,6% por massa de ligante. Esta redução do pico, assim como o leve retardo no tempo de indução, são consequências do armazenamento de água pelo polímero, o qual restringe a disponibilidade de uma parte da água nas primeiras horas, para que a libere posteriormente na hidratação, melhorando a efetividade na produção de hidratos.

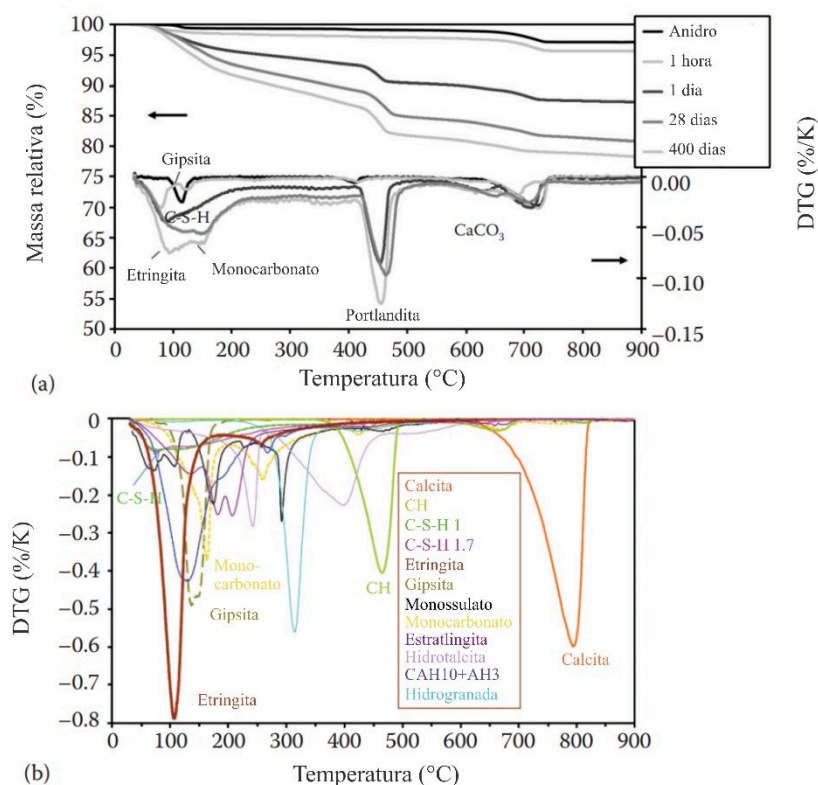
2.5.2 Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica microestrutural capaz de quantificar a água quimicamente combinada (AQC) e portlandita de produtos cimentícios, podendo avaliar a reatividade de materiais cimentícios suplementares (SCM). Ela é capaz de identificar fases amorfas dos hidratos, complementando resultados de difração de raio X (XRD) (Scrivener *et al.*, 2016).

A perda de massa associada a reações térmicas possui faixas de temperatura específicas para cada mineral e hidrato. Eles estão sujeitos à desidratação, descarbonatação, oxidação, decomposição, fase de transição e derretimento. Para identificar essas reações, a TG envolve o aquecimento do material de análise enquanto a perda de massa é registrada.

Para análises mais claras destas perdas de massa, as curvas da TG são derivadas em primeiro grau, gerando picos bem definidos a cada perda, gerando as curvas DTG. Em materiais cimentícios, as faixas características de perda de água quimicamente combinada, portlandita e carbonato de cálcio (CaCO_3) são os principais picos analisados, como ilustrado no Gráfico 7.

Gráfico 7 – (a) TG/DTG da hidratação de cimento Portland, e (b) DTG de sólidos típicos de sistemas cimentícios.



Fonte: Scrivener *et al.* (2016).

No Gráfico 7 (a), nota-se mais acima as curvas de TG, e logo abaixo, as curvas de DTG. A linha em preto mais escuro define as perdas de massa de uma mistura de cimento anidro, e nos demais tons, após, 1 hora, 1, 28 e 400 dias de hidratação. É evidente a análise mais clara pela DTG.

Até a temperatura de 200 °C, há a desidratação dos compostos devido a perda de água pelo gesso, C-S-H, monocarbonato e etringita, sendo estes elementos de difícil separação de picos característicos, por se encontrarem em faixas de perda muito próximas.

No Gráfico 7 (b) são apresentadas curvas DTG isoladas de vários componentes do cimento hidratado, com as cores identificadas na legenda à direita da imagem. É possível corroborar a afirmação já dita: na faixa de temperatura de 0-200 °C há a perda de água por várias substâncias, e na curva total de perda de massa do cimento todas elas se unem. Por isto, nesta faixa, caracteriza-se a quantidade de água quimicamente combinada, agrupando todas elas. Por outro lado, a portlandita e calcita são os únicos componentes responsáveis por perda de massa nas faixas de 400-500 °C e 750-850 °C, respectivamente.

No Quadro 2, são ilustradas as características de alguns trabalhos recentes em materiais cimentícios com adição de SAP, os quais foram analisados por meio da técnica de termogravimetria. Diferente da calorimetria, a TG mostrou uma maior variedade de equipamentos utilizados na literatura.

Quadro 2 - Lista de bases avaliadas conforme o ensaio de termogravimetria

Autor (ano)	Equipamento	Secagem amostra (°C)	Massa amostra (mg)	Cadinho	Taxa de aquecimento	Material
Aghaee <i>et al.</i> (2023)	Netzsch STA 449 F3 Jupiter	50	250	Alumínio	2 K/min	Pasta
Chindasiripha <i>et al.</i> (2022)	EXSTAR6000 TG/DTA6200, Hitachi	40	-	Platina	10°C/min	Argamassa
Jiang <i>et al.</i> (2021)	STA 449F3, German	-	10	-	10°C/min	Pasta
Fang <i>et al.</i> (2019)	Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR	-	-	-	10°C/min	-
Yang <i>et al.</i> (2020)	-	-	-	-	10°C/min	-
Liu e Farzadnia (2021)	Thermo-Scientific iS10 FTIR	60	-	-	10°C/min	Concreto

Liu <i>et al.</i> (2023)	-	45	15	-	10°C/min	Pasta
Zhang <i>et al.</i> (2023)	SDT Q600, TA Instruments, U.S.A	-	-	-	10°C/min	Pasta
Kamali e Ghahremaninezhad (2017)	Netzsch TG	105	35	-	10°C/min	Pasta
Yang <i>et al.</i> (2022)	STA 449C	-	50	-	10°C/min	-

Fonte: O autor.

No Quadro 2, também estão descritas a temperatura de secagem das amostras antes de ensaiá-las, a sua massa utilizada, o material do cadinho, taxa de aquecimento do ensaio e o tipo de material cimentício analisado. Segundo Brown e Bothe (1993), entre as temperaturas de 60-74°C, ocorre a decomposição da etringita. Todos os trabalhos analisados secaram suas amostras entre 40-60 °C, possivelmente contabilizando a etringita em suas perdas de massa. Exceto por Kamali e Ghahremaninezhad (2017), fizeram esta secagem a 105°C. Desta maneira, é muito possível que durante este processo a etringita foi destruída e não contabilizada na TG. Scrivener, Snellings, Lothenbach, (2016) também sugerem que a secagem das amostras seja explicitamente feita abaixo de 105°C.

Os únicos trabalhos que identificaram o material dos cadinhos foram Aghaee *et al.* (2023) e Chindasiriphan *et al.* (2022), sendo de alumínio e platina, respectivamente. Apesar dos diferentes equipamentos, a taxa de aquecimento do ensaio foi quase unânime, de 10°C/min, tanto materiais analisados tanto em concreto, como argamassa e pasta.

Uma vantagem da TG é a possibilidade de quantificar a água quimicamente combinada (AQC), CH e carbonatos das amostras analisadas, de acordo com as Equações 5, 6 e 7, fazendo-se uso da porcentagem de massa perdida no intervalo que corresponde à substância analisada.

$$\%m_{AQC} = \%m_{H_2O} \cdot \frac{M_{AQC}}{M_{H_2O}} \quad (5)$$

$$\%m_{CH} = \%m_{H_2O} \cdot \frac{M_{CH}}{M_{H_2O}} \quad (6)$$

$$\%m_{CaCO_3} = \%m_{CO_2} \cdot \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CO_2}} \quad (7)$$

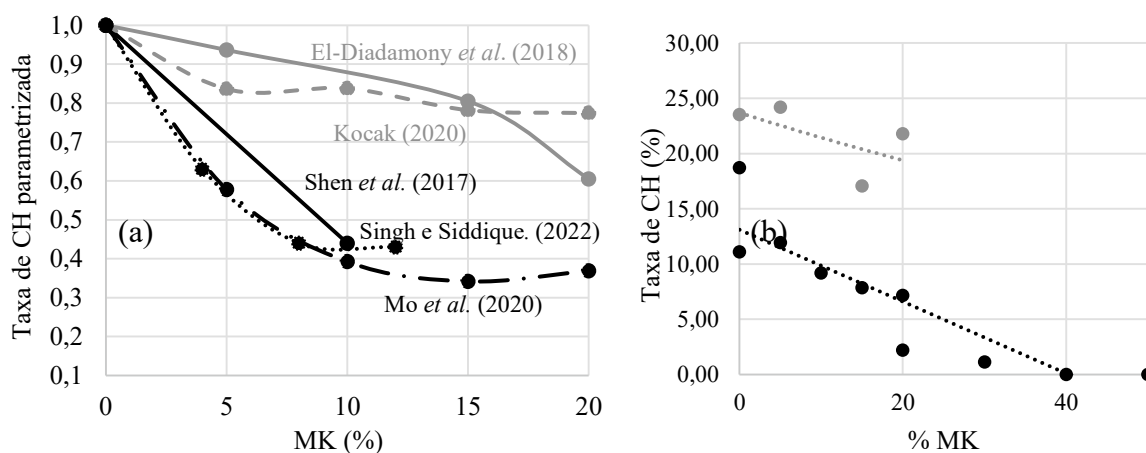
Aghaee *et al.* (2023), Jiang *et al.*, (2021), Yang *et al.* (2020) e Kamali e Ghahremaninezhad (2017) constataram por meio da TG, uma maior presença de AQC em pastas contendo SAP,

quando comparadas à amostras referência. Chindasiriphan *et al.* (2022) além do aumento de AQC, notaram a redução da CH, sob dosagens de aproximadamente 2%. Estas constatações podem inferir que o SAP aprimora a hidratação do cimento, aumentando a quantidade de hidratos e se mostra uma técnica muito útil quando se quer analisar a relação do polímero com o desempenho de hidratação.

Já com relação a presença de MK em misturas cimentícias, no Gráfico 8 está ilustrada a taxa de CH estimada em amostras de estudos por meio de DRX, Gráfico 8 (a) e da TG Gráfico 8 (b). Tem-se como 1,0 o valor dos picos referentes à CH das misturas referência. Por método Gráfico, as demais misturas, com suas respectivas dosagens de MK, tem seus picos definidos de acordo com a redução apresentada em relação à referência.

No Gráfico 8 (b), são expostos resultados dos trabalhos de El-Diadamony *et al.* (2018), Mo *et al.* (2020) e Cavalcante *et al.* (2018), nos quais CH foi quantificada usando a Equação 6. As linhas pretas representam as misturas com aditivo superplastificante de éter policarboxílico (PCE), enquanto as cinzas representam as sem PCE. Nota-se que as curvas referentes aos trabalhos sem PCE apresentam um decréscimo mais suave quando comparado aos que usaram PCE. Singh e Siddique (2022) e Mo *et al.* (2020) mostraram uma queda na taxa de CH muito parecida, entretanto, a dosagem de aditivo utilizada por cada autor são diferentes, não sendo um fato que explique seu comportamento semelhante. A dispersão das partículas de cimento causada pelo PCE pode explicar este crescimento da taxa de consumo de CH. Pois ele pode potencializar a atividade pozolânica do MK, produzindo mais hidratos.

Gráfico 8 - Taxa de portlandita nas misturas medidas por (a) DRX, e (b) termogravimetria, aos 28 dias de idade.



Fonte: O autor.

No Gráfico 8 (b), percebe-se que a taxa de CH nas misturas variou entre 0% e 25% das misturas. Na ausência de PCE, este valor ficou na faixa de 17% e 25%, com a dosagem de 15% de MK demonstrando melhor desempenho de hidratação. Pois apresentou o menor valor de portlandita, ou seja, possivelmente apresentou uma maior quantidade de hidratos na matriz. A presença de PCE trouxe uma variação de CH nas misturas entre os valores de 0% e 18%. O que, aparentemente, mostra a potencialização da pozolanicidade do MK, pelo aditivo. A partir da dosagem de 40% do MK, entende-se que o CH pode ser consumido em sua totalidade.

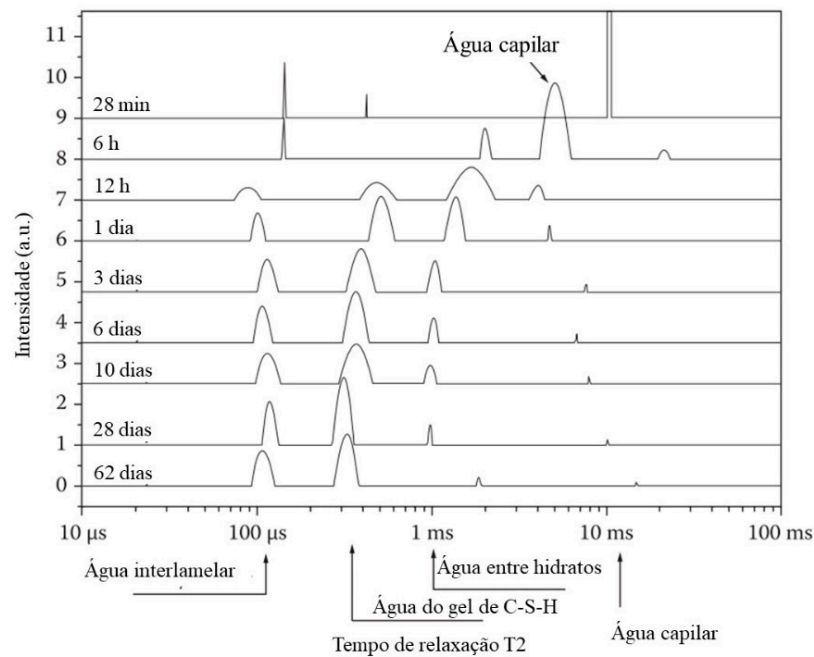
2.5.3 Ressonância magnética de baixo campo (RMN ^1H)

A técnica de análise microestrutural de ressonância magnética nuclear (RMN) tem seu foco na caracterização e análise estrutural de materiais cimentícios, sendo sua maior vantagem a detecção de vibração nuclear de um isótopo da tabela periódica (^1H , ^{11}B , ^{19}F , ^{27}Al e ^{29}Si). Isso resulta em um simples, mas informativo espectro sobre os sistemas multifásicos do material. Em análises de baixo campo, o núcleo estimulado é ^1H , permitindo a estimativa de distribuição e tamanho de poros, bem como a análise da cinética de hidratação (Scrivener *et al.*, 2016).

O tempo de resposta do pulso utilizado para tirar os átomos de hidrogênio do repouso varia de acordo com a mobilidade da água e seu grau de confinamento. Desta maneira, a água livre terá um longo tempo de resposta (alguns segundos), a água capilar terá uma resposta mais rápida que a anterior (de milissegundos) e a água de sólidos cristalinos terá uma resposta mais rápida ainda (microsegundos). Dá-se a este tempo de resposta, o nome de tempo de relaxamento (T_2), 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 T_2 como mostrado no Gráfico 9.

Segundo Tan, Chen e He (2022) picos até aproximadamente 3 ms representam a água de gel, entre 3 e 100 ms água capilar e acima de 100 ms a água confinada no polímero. Já Chen *et al.* (2024) e Jiang *et al.* (2024) afirmam que o pico que representa a água confinada no SAP estar entre 100 e 1000 ms. Todos testaram amostras de pasta e condizem com o que foi descrito no item 2.5.3 e Scrivener, Snellings e Lothenbach (2016).

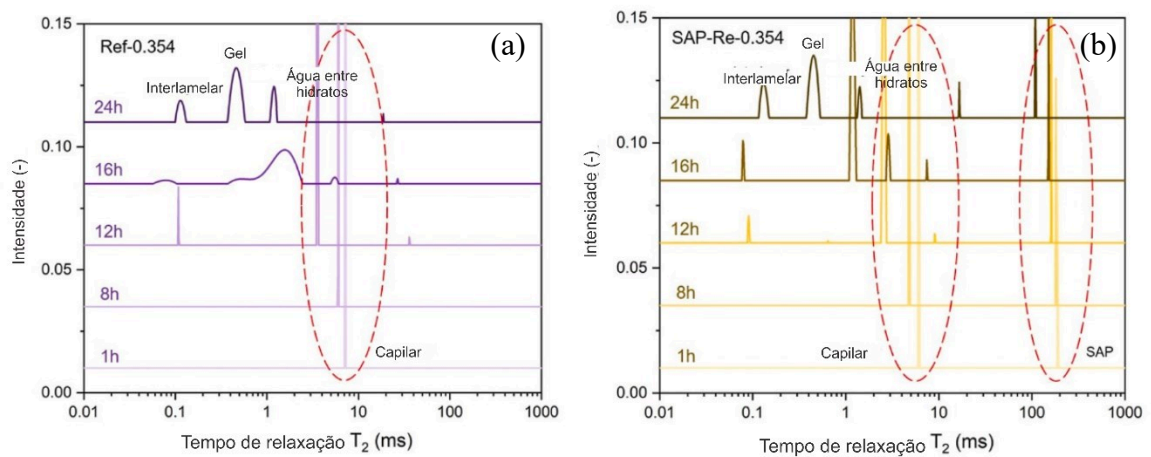
Gráfico 9 - Exemplos de águas em tamanhos de poros distintos, desde tempos de relaxamento T_2 curtos a longos.



Fonte: Scrivener; Snellings e Lothenbach (2016).

No Gráfico 10 é mostrado o resultado de uma RMN ^1H feita por (Zhong *et al.*, 2021). No Gráfico 10 (a), a amostra não contém SAP e no Gráfico 10 (b) contém SAP com a mesma a/c da anterior. Nota-se que a RMN ^1H mostra claramente a atuação do polímero na mistura cimentícia, já que é possível ver a aparição de novo poros maiores na mistura SAP-Re-0,354.

Gráfico 10 - Ensaio de RMN de baixo campo realizado em (a) uma amostra referência, sem SAP, e (b) uma amostra com SAP, com a mesma a/c em relação à anterior.



Fonte: Zhong *et al.* (2021).

No Quadro 3, estão compiladas informações de alguns trabalhos recentes que ensaiaram amostras de misturas cimentícias com SAP à RMN ^1H . Foram identificados o equipamento utilizado, o uso ou não de água extra de cura interna, o tipo de amostra ensaiada, dosagem de SAP por massa de ligante, a variação dos picos referentes à água livre ao final dos ensaios comparados à amostra controle e a presença de pico com T_2 entre 100 e 1000 ms durante o ensaio. Nem todos os trabalhos especificam os equipamentos os quais foram utilizados, entretanto, é notório que, em sua totalidade, os trabalhos analisados ensaiaram em amostras de pasta. O pico, segundo a literatura, que representa a água confinada no polímero, também é localizada na grande maioria dos trabalhos, sendo identificado pelo campo “Pico entre 100 e 1000 ms”.

Quadro 3 - Lista de bases avaliadas conforme o ensaio de RMN ^1H

Autor (ano)	Equipamento	Água extra de cura interna	Material	SAP (%)	Água Livre	Pico entre 100 e 1000 ms
Agostinho (2021)	Minispec Bruker	Não	Pasta	0,15; 0,30	Redução	Sim
Zhong <i>et al.</i> (2021)	Minispec Bruker	Sim	Pasta	0,19; 0,42	Igual	Sim
		Não			Redução	Sim
Yang <i>et al.</i> (2025)	MesoMR23-060H-I	Sim	Pasta	0,30	Aumento	Não
Chen <i>et al.</i> (2025)	-	Sim	Pasta	0,10	Aumento	Sim
		Não			Aumento	Sim
Tan; Chen; He, (2022)	-	Sim	Pasta	0,17; 0,20; 0,50	Aumento	Sim
		Não			Redução	Sim
Wang <i>et al.</i> (2024)	MesoMR12-060	Não	Pasta	0,30; 0,60	Redução	Sim
Snoeck; PeL; De Belie (2018)	-	Sim	Pasta	0,22; 0,45	Aumento	Sim
		Não			Aumento	Sim

Fonte: O autor.

Analisando o efeito da presença ou ausência de água extra de cura interna, a maioria dos trabalhos que a utilizaram, apresentaram aumento nos picos referentes à água livre no final dos ensaios, mostrando como esta adição pode interferir nos resultados. Já a ausência da água extra, em sua maioria, apresentou redução dos picos de água livre, podendo ser uma evidência de maior consumo da mesma para progressão da hidratação e produção de hidratos. O pico, o qual

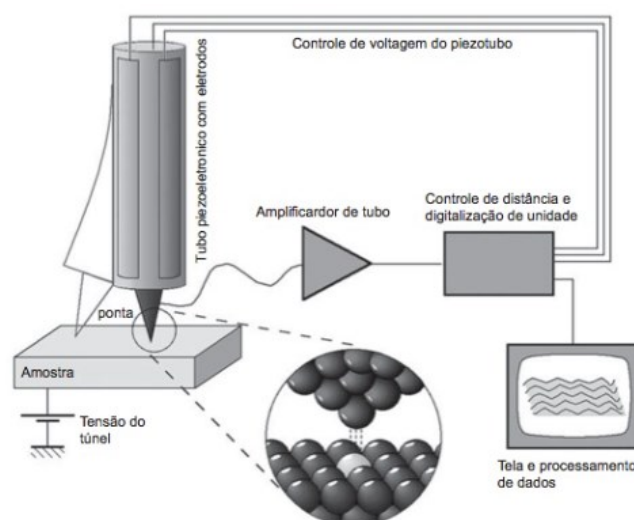
a literatura indica ser referente à água confinada no SAP, foi identificado, em praticamente, todos os estudos analisados.

2.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Microscópios eletrônicos de varredura começaram a surgir no mercado em 1965. Diferente dos equipamentos ópticos ou eletrônicos de transmissão, a imagem é formada pelo princípio de que a amostra é “varrida”, ou seja, percorrida por um feixe de elétrons extremamente fino, em todas as direções. Assim, de acordo com a relação de elétrons com a amostra, a imagem é gerada na medida em que é escaneada (Almeida *et al.*, 2014).

Na Figura 11, é ilustrado um esquema que exemplifica o funcionamento do MEV. Para o ensaio, há a interação entre os elétrons e a amostra. Isto gerará colisões entre os átomos das amostras gerando ondas elásticas e inelásticas.

Figura 11 - Princípio de funcionamento do microscópio de varredura

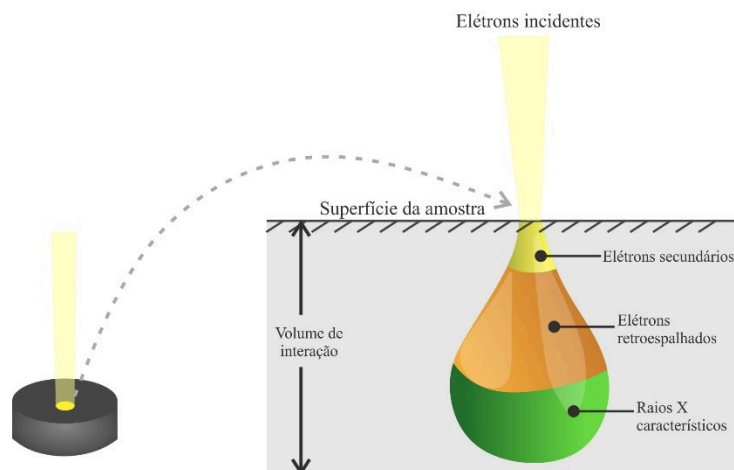


Fonte: Almeida *et al.* (2014).

Os três principais sinais gerados por esta interação são elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X característicos (Scrivener *et al.*, 2016). Elétrons secundários são resultantes de colisões inelásticas e possuem uma energia muito menor que a dos elétrons incidentes. Elétrons retroespalhados são resultantes de colisões elásticas e têm energia similar a dos elétrons incidentes, podendo atingir maiores profundidades da amostra, entretanto com menor resolução que as imagens de elétrons secundários. Os raios X característicos surgem

quando um elétron incidente arranca um elétron de uma camada interna de um átomo. Estes três sinais são esquematizados na Figura 12.

Figura 12 - Esquema da interação entre amostra e feixe de elétrons



Fonte: O autor.

No Quadro 4, está compilada uma série de estudos que fizeram uso do MEV para observar amostras cimentícias que continham SAP. Assim como a TG, o MEV demonstra uma variedade bem maior de equipamentos quando comparado a calorimetria, na literatura. A voltagem de ensaio variou entre 5-30 kV e uma escala de observação de 50-500 μm .

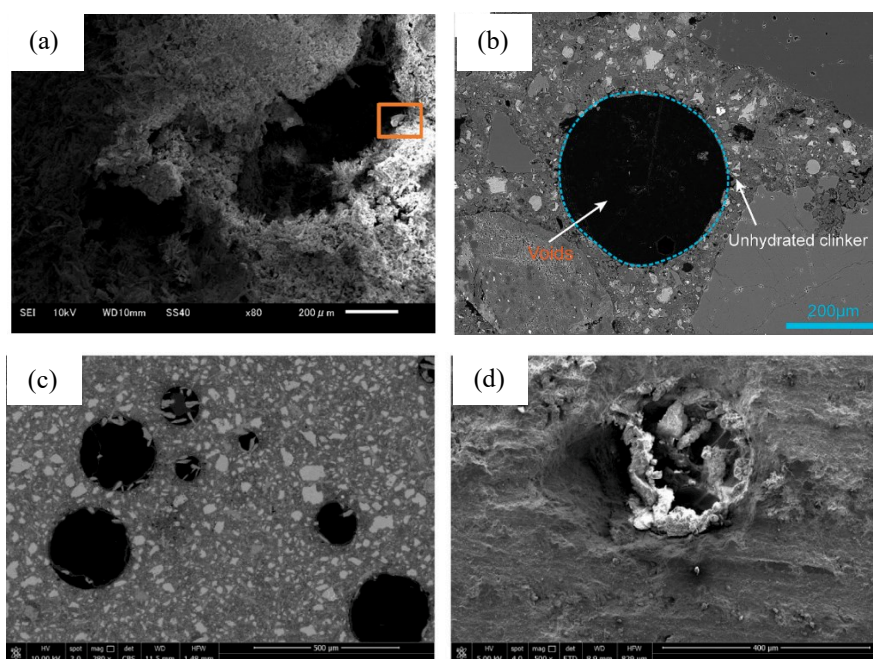
Quadro 4 - Lista de bases avaliadas conforme o ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Autor (ano)	Equipamento	Voltagem (kV)	Escala (μm)	Material
Ma <i>et al.</i> (2023)	TESCAN XMU	30	200	Argamassa
Chindasiriphan, Yokota e PiMPakan (2020)	SU5000, HITACHI	15	100	Argamassa
Zhong <i>et al.</i> (2021)	ESEM Thermo Scientific™ Quanta™ FEG 650	5-12	300-400	Pasta
Yang <i>et al.</i> (2022)	Quanta 250	-	500	Argamassa
Xu <i>et al.</i> (2023)	JSM-6490LV	15	50	Argamassa
Yang <i>et al.</i> (2022)	FEI Quanta 250	25	500	Argamassa
Mehdipour e Khayat (2018)	Hetachi S4700	-	-	Argamassa

Fonte: O autor.

A maioria dos trabalhos que analisam o efeito do SAP nas misturas, utilizam o MEV para observar os vazios deixados pelo polímero e seus conteúdos. Chindasiriphan, Yokota e Pimpakan (2020), como mostra a Figura 13 (a), puderam visualizar um vazio de SAP e identificaram com um retângulo laranja o que poderia ser um polímero após dessorção. Na Figura 13 (b), Ma *et al.* (2023), além do vazio do polímero, identificaram a matriz cimentícia ao seu redor e partículas anidras. Na Figura 13 (c) e (d), Zhong *et al.* (2021) demonstraram amostras com vazios de SAP, polida e não polida, respectivamente.

Figura 13 - Vazios de SAP visualizados por MEV.



Fonte: (a) Chindasiriphan, Yokota; PiMPakan (2020), (b) Ma *et al.* (2023), (c) e (d) Zhong *et al.* (2021).

2.6 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

A estatística é uma ciência que auxilia na tomada de decisões ao apresentar análises minuciosas nas relações entre variáveis (Montgomery e Runger, 2021). A fim de se obter uma análise de dados mais completa e bem embasada, alguns métodos estatísticos foram aplicados neste estudo.

Análise de variância (ANOVA) é uma técnica, desenvolvida por sir R. A. Fisher, que busca identificar fatores que causem mudanças sistemáticas em alguma variável de interesse (Neto, 2018). Esta ferramenta é eficaz na identificação de diferenças entre as médias amostrais oriundas de várias causas atuando simultaneamente sobre os elementos da amostra, e se elas são estatisticamente significativas. A variação observada nas médias das amostras pode ser resultado da variação amostral, o que pode servir como uma boa evidência de que existem diferenças entre as médias das populações. (Laponi, 2005).

Além da ANOVA, outra análise importante é a identificação de *outliers*. Dados com valores extremos em um conjunto de dados, podem ser caracterizados como *outliers*, ou também chamados espúrios, que aumentam o desvio padrão e deslocam a média, podendo gerar problemas de exatidão. A fim de otimizar a análise dos valores de resistência coletados nos ensaios, este tipo de dado foi identificado e removido das análises de cada idade. Para definir se valores extremos de cada conjunto de dados se caracteriza como oriundo de causas não aleatórias (erro humano, perda de calibração do instrumento, mudança de instrumento de medição, ou até mudança no tempo das medições, etc.), foi aplicado o teste de Dixon, normatizado pela E178 (ASTM, 2021), com nível de significância de 5%.

Consoante às análises anteriores, o planejamento fatorial também foi utilizado. Ele é usado quando se tem duas ou mais variáveis independentes, podendo combiná-las em todos os níveis e obter uma variável sujeito a todas as combinações das demais. Em seguida, é possível modelar uma equação matemática capaz de prever novos valores da variável de resposta em diferentes pontos dos já ensaiados, contando que seja dentro da faixa experimental (Montgomery e Runger, 2021).

A fim de melhor visualizar o produto de todas as análises anteriores, a metodologia de superfícies de resposta foi usada. Se trata de uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas que são úteis para modelagem e análise nas aplicações em que a resposta de interesse seja influenciada por muitas variáveis, buscando otimizar essa resposta. Busca-se analisar a influência de 2 fatores simultaneamente na variável de resposta, uma vez que um fato pode

interferir no outro. A superfície de resposta é a ilustração do modelo matemático, simplificando a interpretação dos resultados (Montgomery e Runger, 2021).

Neste trabalho tem-se 2 fatores que variam em 3 e 2 níveis cada: SAP variando de 0%, 0,15% e 0,30% e MK variando de 0% e 10%. Além disso, há outra variável que varia 5 níveis, a idade (1, 3, 7 e 28 dias). A análise dessa combinação de fatores e níveis permite a determinação da curvatura na função de resposta com o modelo de regressão genérico dado pela Equação 8.

$$\bar{x} = \mu + \alpha x + \beta y + \gamma z + \delta x^2 + \xi y^2 + \theta z^2 + \lambda xy + \zeta xz + \phi yz + \varepsilon \quad (8)$$

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;

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

y: variável independente: MK – Teor de MK (%) x 100;

z: variável independente: tempo de leitura (em minutos).

Além disso, também foi aplicada a análise do coeficiente de determinação (R^2), a qual é utilizada para determinar a adequação de um modelo de regressão. Geralmente refere-se a R^2 como a quantidade de variabilidade nos dados explicada ou considerada pelo modelo de regressão (Montgomery e Runger, 2021).

As análises estatísticas e determinações de superfícies de resposta foram feitas utilizando o programa computacional *Statistica 10*® da empresa *Statsoft*.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

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

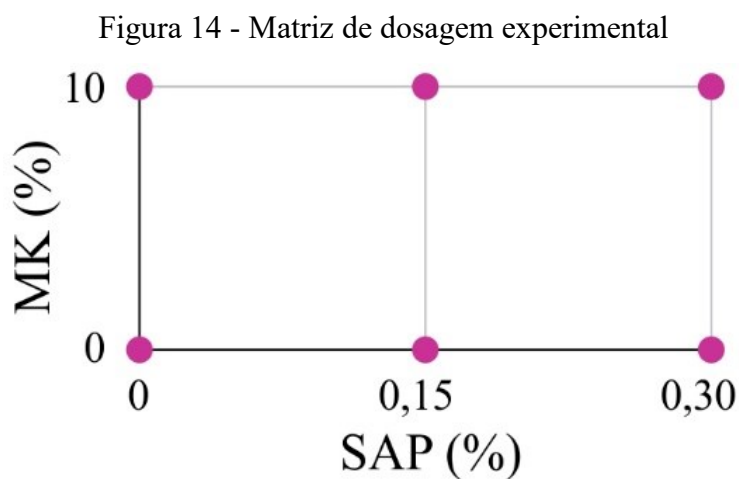
3.1 VARIÁVEIS DE ESTUDO

3.1.1 Variáveis independentes

As variáveis independentes são aquelas que possuem seus valores fixados durante o estudo e que podem alterar as propriedades estudadas das amostras. Neste trabalho, tem-se duas variáveis independentes que consistem em teores de adição de SAP e MK (percentuais em massa com relação à massa de cimento):

- Adição de SAP (0; 0,15%; 0,30%);
- Substituição de cimento por MK (0; 10%).

Assim, o estudo foi composto por uma matriz 3 x 2 (Figura 14), ou seja, 6 microconcretos foram avaliados.



Fonte: O autor.

Todos os microconcretos deste estudo possuem a mesma relação a/c_t , ou seja, não houve adição de água extra de cura interna, uma vez que se considera que esta água também participa das reações de hidratação. Assim, todos os traços tiveram relação a/c_t iguais e espalhamento fixo

pelo uso do método de *slump* com cone (Figura 15), descrito pela NBR 13276 (ABNT, 2016), de 190 ± 10 mm e teor de SP variável, analisando a influência das adições (SAP e MK).

Figura 15 - Cone para medição do espalhamento de argamassa



Fonte: O autor.

O teor de absorção do SAP em meio cimentício é de extrema importância para a quantificação de água extra a ser adicionada na mistura (a/c_i), procedimento comumente utilizado por vários pesquisadores. Entretanto, quando não se utiliza esta água extra, como o presente estudo, trabalhando com mesmo a/c_t , não é necessária a determinação do teor de absorção do SAP, o que elimina mais uma possível variável que possa influenciar nos resultados, visto que não há normatização para a determinação do teor de absorção do SAP em meio cimentício. Mesmo assim, o presente estudo o realizou, para fins de definir a influência do SAP na trabalhabilidade das misturas, constando os resultados no Apêndice B.

Com base no diagrama da Figura 10, o nível permitido de fissuração em função do ambiente de exposição proposto pela NBR 6118 (ABNT, 2014) e estudos anteriores (Agostinho, 2021; Manzano, 2016) definiu-se o teor máximo de SAP igual a 0,3%. E para completar a matriz experimental adotou-se o valor intermediário de 0,15% de SAP.

A dosagem de MK foi definida de acordo com trabalhos anteriores que provaram que dosagens próximas de 10% por massa de ligante melhoram os resultados de resistência à compressão de misturas cimentícias, como Kocak (2020) e Mo, Wang e Gao (2020).

O ajuste dos traços resultou nos dados da Tabela 1 e o processo detalhado está descrito no Apêndice A.

Tabela 1. Traços de análise deste presente trabalho com valores de SP ajustados

Traço	Cimento	Areia	Água	a/c	SAP		MK		SP	
	(g)	(g)	(g)		%	(g)	%	(g)	%	(g)
REF	700				-	-	-	-	0,24	1,68
SAP15	700				0,15	1,05	-	-	0,60	4,20
SAP30	700	1246	245	0,35	0,30	2,10	-	-	0,90	6,30
MK10	630				-	-	10	70	0,45	3,15
MK10SAP15	630				0,15	1,05	10	70	1,00	7,00
MK10SAP30	630				0,30	2,10	10	70	1,50	10,50

Fonte: O autor.

3.1.2 Variáveis de resposta ou dependentes

As variáveis dependentes são as que podem ser quantificadas ou qualificadas por meio de experimentos sendo influenciadas pelas variáveis independentes. Elas são determinadas de maneira experimental, em três âmbitos neste estudo: estado fresco, estado endurecido e referente à análise de microestrutura e composição das amostras.

No estado fresco, foi determinado o tempo zero pelo método do dilatômetro, e no estado endurecido foram realizados os seguintes ensaios:

- Determinação da variação autógena em microconcretos utilizando o método do dilatômetro (ASTM 1698-9);
- Ensaio de compressão (ABNT NBR 5739/2018);

Na avaliação da microestrutura e composição dos microconcretos, foram analisados os seguintes ensaios:

- Calorimetria por condução isotérmica;
- Análise térmica (TG/DTA);
- Ressonância magnética nuclear de baixo campo ^1H (RMN);
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

No Quadro 5 é apresentada a proposta de ensaios experimentais que foram realizados em cada microconcreto, mostrando a combinação de variáveis independentes e dependentes em uma

matriz experimental. Como já citado, todos os microconcretos tem relação a/c_t iguais, portanto não houve água extra de cura interna nos traços com SAP.

Quadro 5 - Matriz experimental do estudo das variáveis

Traço	Variáveis Independentes		Variáveis Dependentes						
	Teor SAP (%)	Teor MK (%)	Estado Fresco	Estado Endurecido		Microestrutura/ Composição			
			Tempo zero (dilatômetro)	Compressão	Variação autôgena (dilatômetro)	Calorimetria	TG/DTG	RMN ^1H	MEV
REF	0	0	X	X	X	X	X	X	X
SAP15	0,15	0	X	X	X	X	X	X	X
SAP30	0,30	0	X	X	X	X	X	X	X
MK10	0	10	X	X	X	X	X	X	X
MK10SAP15	0,15	10	X	X	X	X	X	X	X
MK10SAP30	0,30	10	X	X	X	X	X	X	X

Fonte: O autor.

O planejamento experimental para a realização do presente trabalho é descrito no Quadro 6, assim como as idades e durações dos ensaios propostos e seguiram determinações normativas e/ou recomendações da literatura. Para cada ensaio foram testados os seis traços propostos, com, no mínimo, três corpos de prova, para tentar evitar desvio padrão muito alto. Caso tivesse acontecido, os ensaios foram repetidos.

Quadro 6 - Programa experimental do presente estudo

Análise	Ensaio	Idade de ensaios
Estado endurecido	Retração Autógena	medições a cada 10 minutos, nos 3 primeiros dias, e a cada 30 minutos até o 14º dia
	Compressão	1, 3, 7 e 28 dias
Microestrutura/ Composição	Calorimetria	Medição contínua por 4 dias
	Termogravimetria (TG)	3, 7, 14 e 28 dias
	Ressonância Magnética de Baixo Campo (RMN)	Medição de hora em hora por 7 dias
	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	28 dias

Fonte: O autor.

3.2 MATERIAIS

3.2.1 Ligante – cimento portland

O ligante utilizado nesta pesquisa foi o cimento Portland de alta resistência inicial, CPV – ARI, conforme a NBR 16697 (ABNT, 2018). Atualmente, este tipo de cimento possui um dos maiores teores de clínquer disponível no mercado, sendo assim, possui pouca influência de materiais cimentícios suplementares nos traços, proporcionando análises mais exatas dos efeitos do SAP no material (Palma e Silva, 2019).

A massa específica do cimento foi obtida por ensaio descrito pela NBR 16605 (ABNT, 2017), chegando-se ao valor de 3,079 g/cm³. A área superficial específica do cimento é de 4596,5 cm²/g, foi determinada pelo método Blaine, descrito pela NBR 16372 (ABNT, 2015).

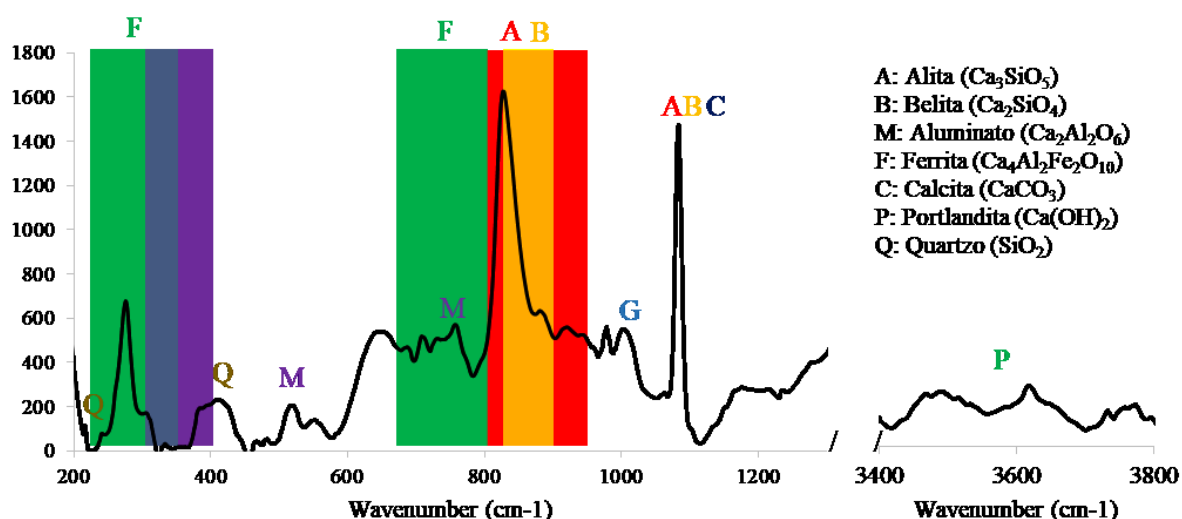
O espectro Raman do cimento também foi obtido, utilizando o equipamento LabRAM HR Evolution- HORIBA, com laser de 532 nm (50mW), no Laboratório de Física da UFU (Figura 16). O espectro do cimento é mostrado no Gráfico 11. As fases foram identificadas de acordo com os padrões de referência obtidos por Polavaram e Garg (2021) de alita (Ca₃SiO₅), belita (Ca₂SiO₄), aluminato (Ca₂Al₂O₆), ferrita (Ca₄Al₂Fe₂O₁₀), calcita (CaCO₃), portlandita (Ca(OH)₂) e quartzo (SiO₂).

Figura 16 – Equipamento utilizado para obtenção do espectro Raman



Fonte: O autor.

Gráfico 11 - Espectro Raman do Cimento Portland utilizado neste estudo.



Fonte: O autor.

Outro método que determinou de maneira semi quantitativa a composição do cimento foi o ensaio de fluorescência de raio X (FRX), realizado no Laboratório Multiusuário em Energias Renováveis (LAMER) do curso de Engenharia Química, na UFU *campus* Santa Mônica, com um espectrômetro de FRX da marca *Bruker*, modelo *S8 Tiger* (Figura 17). Uma amostra de 1 g de cimento, 10 g de tetraborato de lítio e 4 gotas de brometo de lítio foi preparada em pérola fundida. Por meio de análise semi quantitativa (método *Quant Express*) obteve-se o resultado descrito no Quadro 7.

Figura 17 - Espectrômetro de FRX da marca *Bruker*, modelo *S8 Tiger*



Fonte: O autor.

Quadro 7 - Composição química do cimento do estudo

Componente	Teor,fab (%)	Teor (%)	Exigência NBR 16697 (ABNT, 2018)
<i>CaO</i>		62,89	
<i>SiO₂</i>		20,88	
<i>Al₂O₃</i>		5,32	
<i>MgO</i>	2,82	3,72	≤ 6,5
<i>Fe₂O₃</i>		2,68	
<i>TiO₂</i>		0,29	
<i>Br</i>		0,59	
<i>K₂O</i>	0,72	0,77	
<i>SrO</i>		0,19	
<i>SO₃</i>	3,01	1,84	≤ 4,5
<i>P₂O₅</i>		0,17	
<i>MnO</i>		0,06	
<i>ZnO</i>		0,05	
<i>CuO</i>		0,02	
<i>ZrO₂</i>		0,01	

Fonte: O autor.

Os resultados de resistência à compressão do cimento utilizado neste trabalho fornecidos pela empresa fornecedora do produto estão apresentados na Tabela 2, comparados aos limites impostos pela NBR 16697.

Tabela 2. Resistência à compressão do cimento Portland

Idade (dias)	Resistência à Compressão (MPa)	Exigência NBR 16697 (ABNT, 2018)
1	25,60	$\geq 14,0$
3	36,90	$\geq 24,0$
7	41,10	$\geq 34,0$
28	46,20	-

Fonte: O autor.

3.2.2 Metacaulim (MK)

A composição química do MK utilizado neste trabalho é determinada por FRX. O ensaio foi realizado pelo mesmo método utilizado na caracterização do cimento. Por meio de análise semi quantitativa (método *Quant Express*) obteve-se o resultado descrito no Quadro 8.

Quadro 8 - Composição química do MK da pesquisa

Componente	Teor,fab (%)	Teor (%)
<i>SiO₂</i>	57,9	71,05
<i>Al₂O₃</i>	33,9	26,66
<i>Fe₂O₃</i>	2,1	1,84
<i>TiO₂</i>	1,0	1,85
<i>CaO</i>	0,4	0,18
<i>MgO</i>	0,2	0,23
<i>K₂O</i>	1,8	0,36
<i>Na₂O</i>	0,1	-
<i>SO₃</i>	0,2	-

Fonte: O autor.

A massa específica do MK, foi obtida por ensaio semelhante ao feito no cimento, de acordo com a NBR 16605 (ABNT, 2017) com valor de 2,634 g/cm³, valor resultante a partir da análise de duas amostras.

A área superficial específica do MK é de 230000 cm²/g e a reatividade pozolânica 800 mg Ca(OH)₂/g., valores informados pela fabricante: Metacaulim do Brasil.

Na Tabela 3, são descritas as massas específicas, em g/cm³, e áreas superficiais de metacaulins utilizados e caracterizados na literatura. Nota-se que o MK deste estudo se mostra condizente com os demais descritos na literatura.

Tabela 3. Caracterização física de MK por outros autores

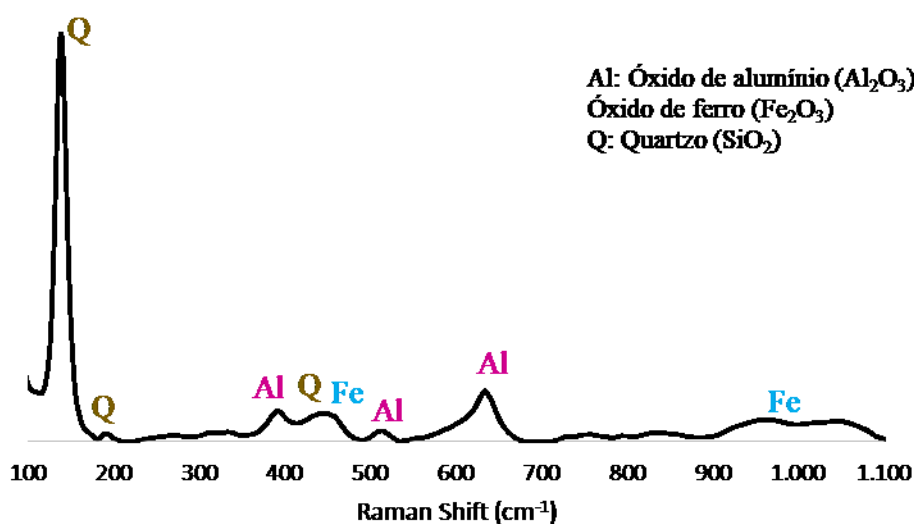
Autor (ano)	Massa específica (g/cm ³)	Área Específica (cm ² /g)
Kocak (2020)	2,59	9180,0 ^a
Palma e Silva <i>et al.</i> (2022)	2,54	
Shen <i>et al.</i> (2017)	2,48	12480,0 ^a
Han <i>et al.</i> (2018)		150000,0 ^b
Li <i>et al.</i> (2021)	2,70	
El-Diadamony <i>et al.</i> (2018)	2,65	11000,0 ^a
Siddique e Klaus (2009)	2,60	
Arora <i>et al.</i> (2018)		149150,0 ^b
Sharma e Khan (2018)	2,60	
Li <i>et al.</i> (2022)		150000,0

(a) Dado obtido pelo método Blaine; (b) Dado obtido pelo método BET

Fonte: O autor.

O espectro Raman do MK foi obtido, como mostrado no Gráfico 12. Foi utilizado um LabRAM HR Evolution– HORIBA (Figura 17), com laser de 532 nm (50mW) e as fases identificadas de acordo com os padrões de referência obtidos pela base de dados RRUF (Lafuente *et al.*, 2016).

Gráfico 12 - Espectro Raman do metakaolin utilizado neste estudo.

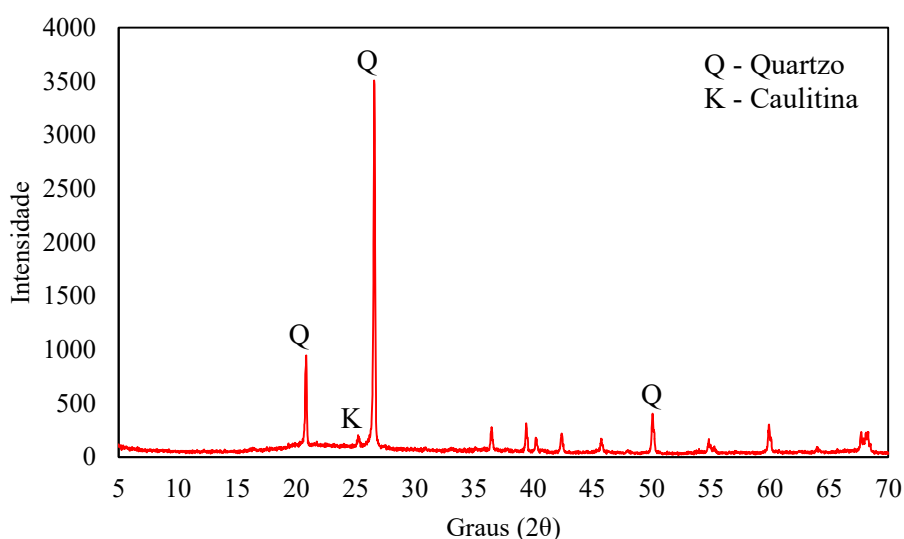


Fonte: O autor.

No Gráfico 13, está ilustrado o gráfico obtido pela caracterização química do MK realizada por um difratômetro de raios X Shimadzu XRD6000, à uma potência de 40 kV, corrente de 30 mA em um intervalo entre 5° e 70°, com velocidade de 2°/min. Picos de quartzo (Q) e caulinita (K) são notáveis e o MK se mostra cristalino.

Na literatura, é relatada a presença de um halo amorfo característico do MK, variando entre 20° e 30° (El-Diadamony *et al.*, 2018; He *et al.*, 2020; Palma e Silva *et al.*, 2022; Paulino *et al.*, 2024) indicando se tratar de um material cimentício de aluminossilicato altamente ativo. Entretanto o MK do presente trabalho não aparenta ser reativo, mesmo apresentando o halo característico indicado na literatura, de maneira discreta, e o fabricante ter indicado um material reativo.

Gráfico 13 – Caracterização química do MK pelo DRX

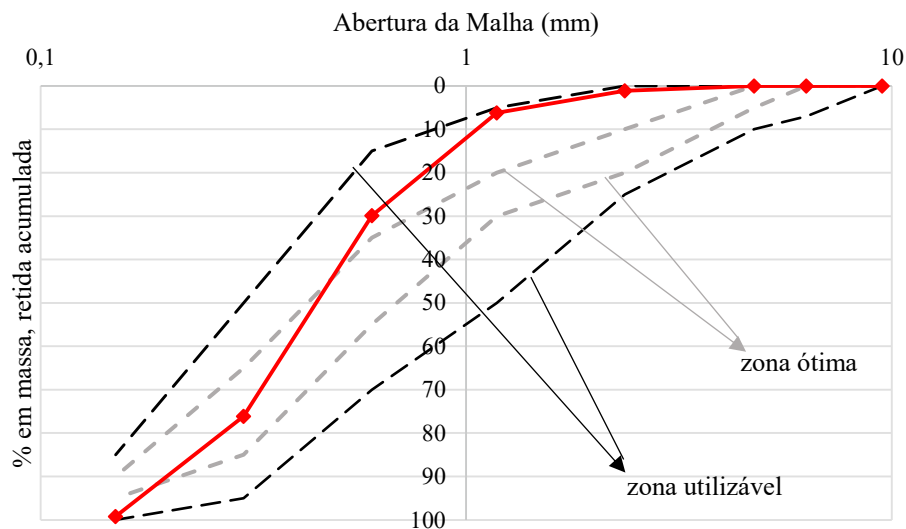


Fonte: O autor.

3.2.3 Agregado Miúdo – Areia Média

O agregado miúdo utilizado neste estudo foi uma areia média lavada. O ensaio de composição granulométrica foi realizado de acordo com a NBR 17054 (ABNT, 2022) no Laboratório de Materiais de Construção Civil, da Faculdade de Engenharia Civil (FECIV), na Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Segundo a NBR 7211 (ABNT, 2022), este agregado miúdo se encontra na zona utilizável inferior, como mostrado no Gráfico 14. O que corrobora o valor de 2,13 de seu módulo de finura (MF) calculado. A dimensão máxima característica ($D_{m\acute{a}x}$) foi de 1,19 mm.

Gráfico 14 - Composição granulométrica do agregado miúdo



Fonte: O autor.

Mediante a norma NBR 16916 (ABNT, 2021), o agregado miúdo foi caracterizado conforme sua massa específica, apresentando os resultados do Quadro 9, no qual também consta o MF e $D_{máx}$.

Quadro 9 - Propriedades do agregado miúdo

Propriedade	Valor
Massa específica aparente seca (g/cm^3)	2,58
Massa específica do agregado Saturado Superfície Seca (g/cm^3)	2,60
Massa específica (g/cm^3)	2,62
$D_{máx}$ (mm)	1,19
MF	2,13

Fonte: O autor.

3.2.4 Polímero Superabsorvente (SAP)

O SAP utilizado neste trabalho foi 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.

Na Tabela 4, estão apresentados os valores de absorção do SAP obtidos no presente estudo, por meio dos métodos do *Tea Bag* e Filtragem, nos meios aquoso e cimentício, e pelo método de *Slump Flow*. Os referidos ensaios e seus resultados detalhados estão descritos no Apêndice B.

Tabela 4. Teores de absorção do SAP determinados pelos métodos do *Tea Bag*, Filtragem e *Slump Flow*.

Método de determinação da absorção do SAP	Absorção em	Absorção em
	Meio Aquoso ($g_{\text{água}}/g_{\text{SAP}}$)	Meio Cimentício ($g_{\text{água}}/g_{\text{SAP}}$)
<i>Tea Bag</i>	176,7	13,3
Filtragem	322,0	165,7
<i>Slump flow</i>	-	18,0

Fonte: O autor.

O SAP deste estudo também foi utilizado por Palma e Silva (2019), e, em seus ensaios de caracterização, determinou o diâmetro médio no valor de 100, massa específica de 1,32 g/mL e absorção em meio cimentício de 18 g/g.

3.2.5 Aditivo superplastificante (SP)

Aditivos superplastificantes a base de éteres policarboxilatos são bastante utilizados para suprir, principalmente, a perda de trabalhabilidade que misturas cimentícias apresentam devido à baixa relação a/c, comumente usada quando se pretende obter um CAR ou CAD. A principal função de suas moléculas é envolver as partículas de cimento, atribuindo-lhes carga altamente negativa, de maneira que elas se repelem ou agem por repulsão estérica (Neville, 2016).

O aditivo superplastificante (SP) utilizado neste estudo foi o MGlenium 51, o qual é baseado em uma cadeia de éter policarboxílico modificado que atua como dispersante do material cimentício, propiciando super plastificação, sendo recomendado para fabricação de todo tipo de concreto onde se necessita baixa relação a/c. Suas características gerais fornecidas pelo fabricante estão listadas no Quadro 10.

Quadro 10 - Especificações do aditivo superplastificante

Função	Aditivo superplastificante de terceira geração para concreto	
Base Química	Éter policarboxílico	
Aspecto	Líquido	
Cor	Branco turvo	
Teste	Especificação	Unidade
Aparência	Líquido branco turvo	Visual
pH	5 - 7	-
Densidade	1,067 – 1,107	g/cm ³
Sólidos	28,5 – 31,5	%
Viscosidade	< 150	cps

Fonte: O autor.

3.3 MÉTODOS

O roteiro de mistura das argamassas está descrito no Quadro 11, no qual são especificadas cada etapa da mistura, sua ordem, duração e velocidade utilizada (baixa ou alta).

Quadro 11 - Roteiro de mistura da argamassa de ensaio

Procedimento	Duração	Velocidade
Homogeneização do cimento e areia	2 min	Baixa
Adição do SAP seco	1 min	
Adição de água com o aditivo (SP) pré dissolvido	1 min	
Mistura inicial	3 min	Alta
Raspagem	1 min	
Mistura final	3 min	

Fonte: O autor.

3.3.1 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES NO ESTADO ENDURECIDO

3.3.1.1 Retração Autógena

A determinação da retração autógena foi realizada a partir do método do dilatômetro utilizando tubos corrugados e o aparato, seguindo o descrito na C1698 (ASTM, 2019) e algumas adaptações que serão descritas a seguir, com leituras feitas periodicamente.

Foram ensaiadas 3 amostras de cada mistura com duração de 14 dias. Os moldes dos corpos de prova consistem em 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.

A moldagem dos corpos de prova consiste em fechar uma das extremidades do tubo corrugado com uma das tampas e, preencher o molde com a mistura, em quatro camadas. Cada camada

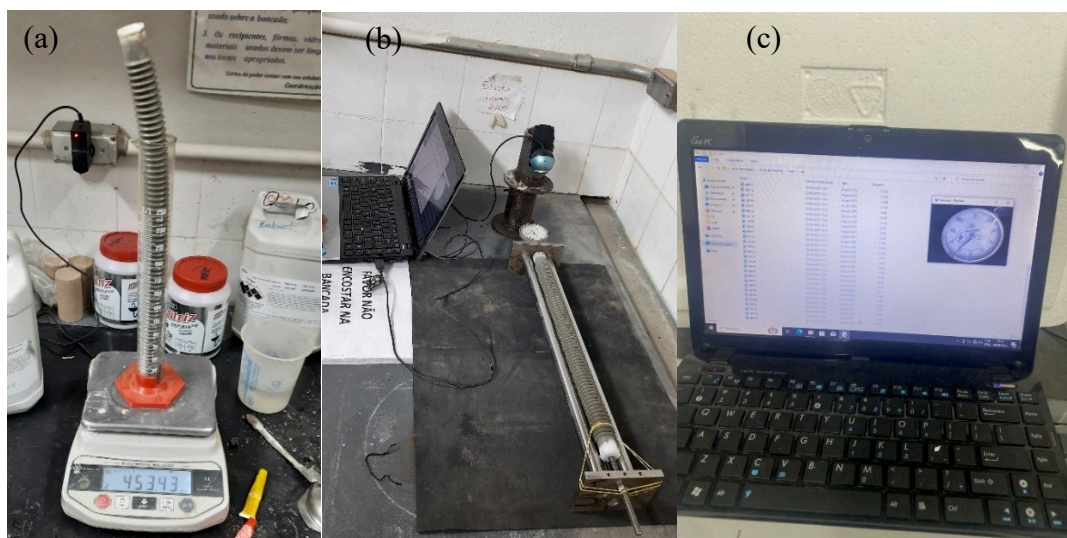
recebe adensamento manual com o uso de uma haste metálica. Ao concluir o preenchimento do tubo, a tampa superior é firmemente ajustada e, para selar o molde, emprega-se cola epóxi. Concluída a moldagem, determina-se a massa de cada corpo de prova e, então, posiciona-se o molde preenchido no aparato de ensaio, medindo-se então o seu comprimento.

Após a colocação dos corpos de prova sobre o aparato, a deformação do tubo corrugado é registrada por um relógio comparador (precisão de 0,001mm) conectado a um sistema de aquisição de dados, por meio de câmera ligada à um computador com *software* para registro de fotos nos intervalos desejados. 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, construiu-se a curva deformação versus tempo, de onde se pode determinar o tempo zero das misturas e, então, calcular a variação autógena.

Uma adaptação feita a partir da norma C1698 (ASTM, 2019) foi a duração do ensaio que neste trabalho foi de 14 dias. Essa duração foi reduzida em função da não manipulação das amostras durante todo o tempo, impedindo que sejam ensaiadas amostras distintas concomitantemente. Essa premissa de pesquisa seguiu as referências de Agostinho (2021) e Borges (2019), que observaram que a variação autógena após 14 dias era pequena, podendo interromper o ensaio sem prejuízo à análise. Outro motivo pelo qual optou-se pela realização do ensaio por somente 14 dias é a demanda de tempo para a realização de todos os ensaios, buscando a totalização de análises sem comprometer o cronograma previsto.

O ensaio de retração está ilustrado na Figura 18. Foi utilizada uma *webcam* conectada a um computador e o software *Yawcam* para programar a captura de imagens a cada 10 minutos, nos 3 primeiros dias, e a cada 30 minutos nos dias seguintes, até que se alcance 14 dias de medição. Assim, o gráfico foi traçado lendo as medições de cada foto. O ensaio foi realizado em uma sala com temperatura aferida com média de 23°C.

Figura 18 – Aparato do ensaio de retração autógena (a) tubo corrugado preenchido e sendo pesado; (b) aparato montado; (c) Imagens salvas pelo *software*



Fonte: O autor.

3.3.1.2 Resistência à compressão

O ensaio de compressão dos microconcretos foi realizado em corpos de prova cilíndricos de 5 cm x 10 cm, seguindo o descrito pela NBR 5739 (ABNT, 2018) e os procedimentos de moldagem e cura conforme NBR 5738 (ABNT, 2015). Ele foi realizado no Laboratório de Materiais e Estruturas, da FECIV, UFU, no *campus* Santa Mônica. O tipo de cura adotada foi a cura úmida em imersão, e antes de cada ensaio, foi feita a retificação de base e topo de cada corpo de prova, (Figura 19a). O equipamento utilizado foi um equipamento universal da marca EMIC com 600 kN de capacidade máxima, (Figura 19b).

Para a análise de resistência à compressão os corpos de prova foram feitos em 6 unidades por mistura, seguindo o proposto pela NBR 7215 (ABNT, 2019).

Figura 19 – (a) Equipamento utilizado para a retificação dos corpos de prova; (b) Equipamento utilizado para romper os corpos de prova no ensaio de compressão.



Fonte: O autor.

3.3.2 ANÁLISES DE HIDRATAÇÃO, COMPOSIÇÃO E MICROESTRUTURA

3.3.2.1 Preparação de amostra

As amostras para as análises de termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura, foram recolhidas de corpos de prova já ensaiados em relação à resistência à compressão.

Para garantir que o material de fato represente o estágio de hidratação da idade que se deseja analisar, realizou-se a paralisação da hidratação, por meio da troca de solvente utilizando álcool isopropílico. Após 7 dias, elas foram secas em estufa à 45 °C e armazenadas em potes de vidro herméticos até a realização dos ensaios. Para preservar as amostras, nos potes também foram colocados sílica gel e cal sodada visando manter a amostra seca e evitando a carbonatação, respectivamente.

Para a análise térmica (TG), as amostras ainda foram trituradas em um moinho pulverizador de panela da marca HERZOG (Figura 20), no LAMER, até que todas as partículas passassem pela peneira de abertura de 0,075 mm (#200).

Figura 20 – Triturador mecânico utilizado para pulverizar amostras, (a) equipamento aberto, (b) panela de moagem.



Fonte: O autor.

Para os ensaios de calorimetria e ressonância magnética de baixo campo, foram utilizadas amostras no estado fresco, seguindo o procedimento de mistura descrito no item 3.3 e colocadas imediatamente em recipientes de vidro para execução dos ensaios.

3.3.2.2 Calorimetria

Os ensaios de calorimetria por condução isotérmica foram feitos no Laboratório de Ensaio em Materiais de Construção Civil (LEMAC) na Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), em Vitória, Espírito Santo, com o calorímetro de condução isotérmica Thermometric TAM AIR composto de oito canais com controle de temperatura, fabricado pela TA Instruments com as características apresentadas no Quadro 12.

Quadro 12 -Especificações do equipamento TAM AIR utilizado nos ensaios de calorimetria de condução isotérmica.

Amplitude de temperatura	5°C a 90°C
Tipo de termostato	Air
Estabilidade do termostato	$\pm 0,001^{\circ}\text{C}$
Capacidade máxima de amostra	20 ml
Limite de detecção	4 μW
Precisão de detecção	$\pm 20\mu\text{W}$

Fonte: O autor.

3.3.2.3 Termogravimetria (TG)

O ensaio de termogravimetria foi realizado no Instituto de Ciências Exatas e Naturais na Universidade Federal de Uberlândia – *Campus* Pontal, em Ituiutaba (MG). O equipamento é da TA Instruments, da série Discovery, modelo TGA 55. Ele mede a variação de massa de um material em função do aumento de temperatura ou em função do tempo em uma condição isotérmica sob atmosfera controlada.

O equipamento TGA 55 possui porta amostra de platina HT e os ensaios foram realizados num intervalo entre a temperatura ambiente a 950°C, à uma taxa de aquecimento de 10°C/min e em atmosfera inerte.

3.3.2.4 Ressonância magnética de baixo campo ^1H (RMN)

Os ensaios de RMN ^1H foram realizados no laboratório da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), na cidade de São Carlos (São Paulo). O equipamento é um Minispec NF Mq20 (Bruker) operando para o ^1H . As aquisições dos sinais de RMN ^1H foram realizadas com frequência de 20 MHz, com sonda de 10 mm de diâmetro, 10 μs de tempo morto e 9,65 μs para o pulso de 90°.

As amostras tiveram seu procedimento de mistura conforme descrito no item 3.3, colocadas em um tubo de ensaio de vidro, seladas com plástico filme e posicionadas imediatamente no equipamento para o início da 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 $\tau = 0.05 \mu\text{s}$, 200 ecos e 19,3 μs para o pulso de 180°.

3.3.2.5 Microestrutura eletrônica de varredura (MEV)

A análise microestrutural eletrônica de varredura foi feita no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (LAMEV), na Faculdade de Engenharia Química, na Universidade Federal de Uberlândia - Campus Santa Mônica.

O equipamento é da marca Zerss EVO MA10, opera em alto vácuo ou no modo de pressão variável e é equipado com detectores de elétrons secundários, elétrons retroespalhados e um detector de espectroscopia de energia dispersiva por raio-X da marca Oxford modelo 51-ADD0048.

A preparação de amostra para este ensaio é idêntica à da técnica de TG, com a diferença de que não se necessita pulverizá-la, ou seja, utiliza-se fragmentos da amostra, metalizados em ouro.

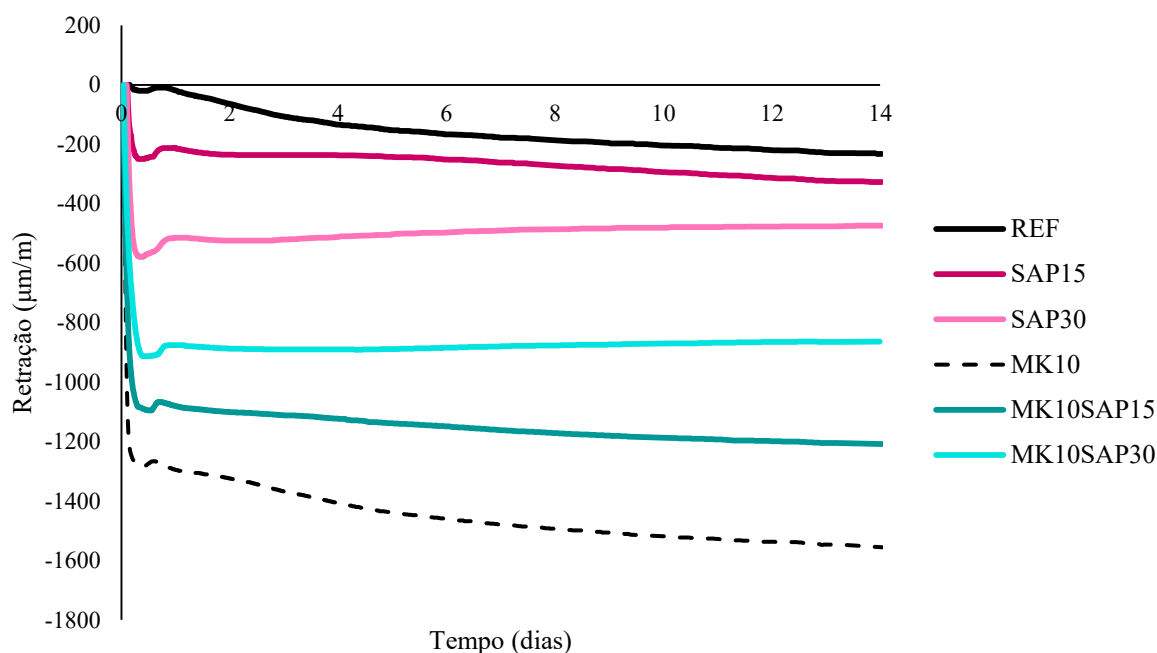
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES NO ESTADO ENDURECIDO

4.1.1 *Retração autógena*

As deformações totais (a partir da moldagem) obtidas das misturas deste trabalho estão ilustradas no Gráfico 15. No geral, o formato obtido por todas as amostras seguiu o formato e etapas descritas pela literatura, como a Figura 6. As linhas pretas representam misturas sem SAP, sendo a linha contínua a referência (REF) e a linha tracejada MK10. As linhas na cor rosa representam misturas com SAP, excluindo MK, enquanto as linhas azuis representam amostras híbridas com ambos SAP e MK.

Gráfico 15 – Deformação total das misturas de estudo por 14 dias



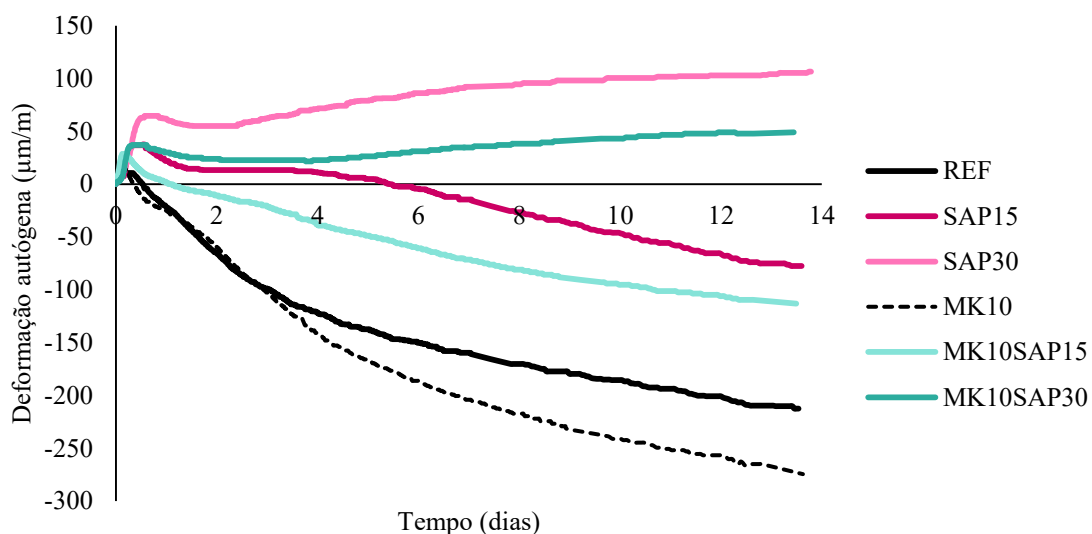
Fonte: O autor.

No Gráfico 16, estão ilustradas as retrações autógenas apresentadas pelos seis microconcretos ensaiados, derivadas do Gráfico 15, utilizando a determinação do tempo zero, explicado no item 2.2.1.1. Complementar a isso, na Tabela 5 estão descritos os picos de expansão, o início da retração autógena (tempo zero) e o maior valor de deformação alcançado para cada mistura, sendo valores positivos (+) expansão e negativos (-), retração autógena,

Em todas as curvas, é notável a presença de um pico de expansão nas primeiras horas. Observa-se que o SAP aumenta a intensidade desse pico, enquanto o MK causa a redução do pico e um adiantamento na ocorrência do pico. Na literatura, essa expansão inicial tem sido associada a eventos como a formação de etringita e portlandita (CH).

De acordo com Liang *et al.* (2024), a expansão observada é atribuída à formação de CH, que serve como a fase cristalina primária induzindo pressão de cristalização nas paredes dos poros e, consequentemente, levando à expansão. Essa afirmação foi substantiada por meio de análise de difração de raio-X (XRD). Além disso, os pesquisadores observaram que os valores de etringita não exibiram uma influência significativa durante a expansão. Trazendo esta interpretação para o presente estudo, há uma certa concordância, considerando que Vit Cerny *et al.* (2023) e Tan *et al.* (2021), por meio de análises microestruturais, observaram uma maior formação de cristais de CH com a presença de SAP.

Gráfico 16 - Deformação autógena dos microconcretos de análise



Fonte: O autor.

Tabela 5. Dados numéricos da deformação autógena observada em cada mistura

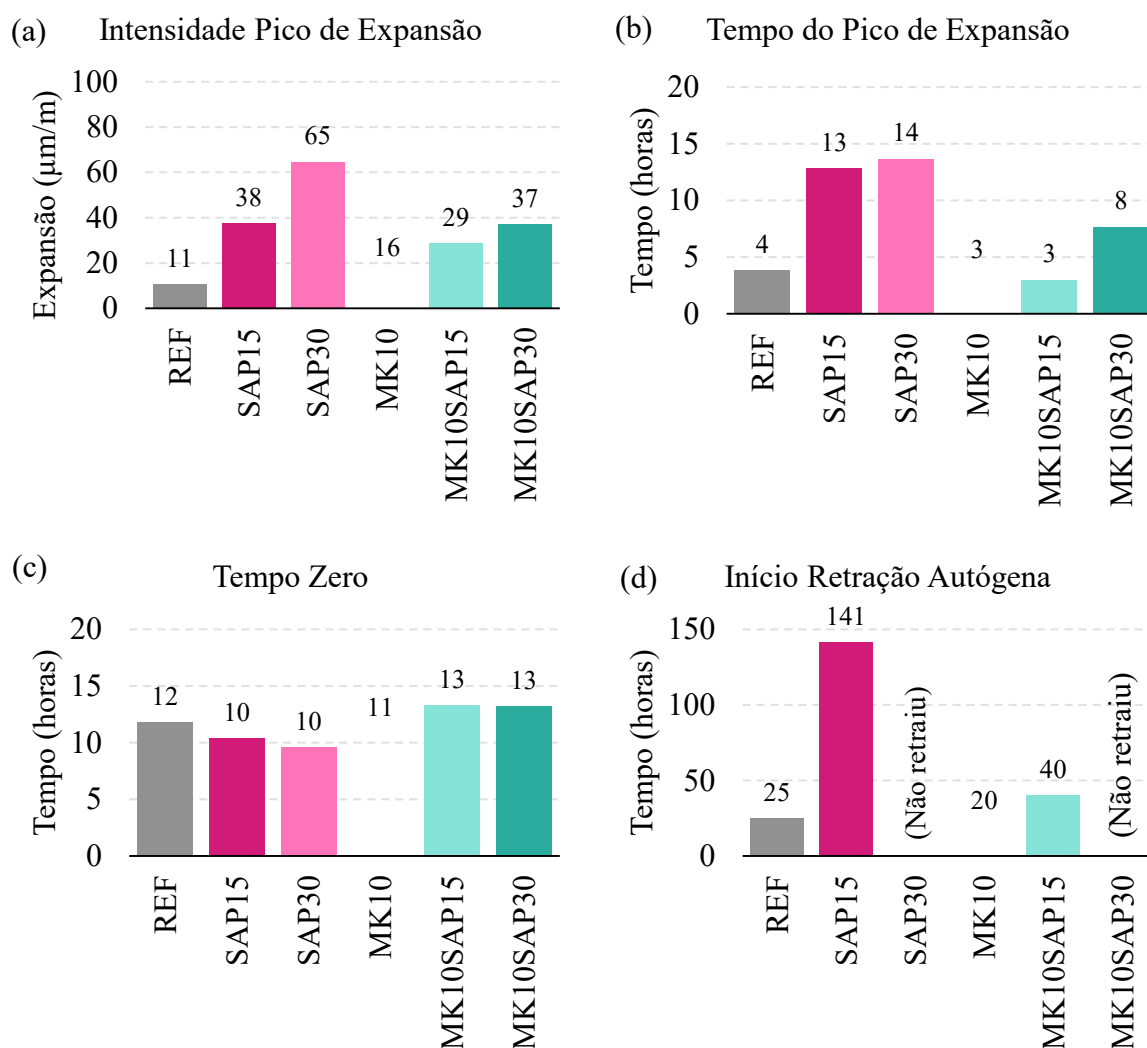
Mistura	Pico de Expansão		Tempo Zero (horas)	Início Retração Autógena (horas)	Deformação Máxima (µm/m)
	Intensidade (+µm/m)	Tempo (horas)			
REF	10,6	3,8	11,8	24,8	-212,4
SAP15	37,5	12,8	10,3	141,3	-77,5
SAP30	64,6	13,7	9,6	-	+106,5
MK10	15,5	3,3	10,8	19,6	-274,5
MK10SAP15	28,6	3,0	13,3	40,3	-113,1
MK10SAP30	37,1	7,7	13,2	-	+49,0

Fonte: O autor.

Neste estudo, o aumento do teor de SAP, também é acompanhado pelo aumento no pico de expansão (Gráfico 17a). A presença de MK sem SAP, apresentou um aumento no pico de expansão em 46,2%, podendo estar relacionado a presença de 10% menos cimento na mistura. Isso pode ter ocorrido devido ao aumento da pressão capilar causada pelo MK, ao refinar a matriz cimentícia, culminando em uma maior intensidade do pico de expansão. Entretanto, na presença do polímero, este pico é inibido. Acredita-se que a presença do MK, ao promover o refinamento da matriz, dificulta a absorção de água pelo SAP, reduzindo então, a expansão

causada por ele. O deslocamento do pico para um tempo anterior (Gráfico 17b) com MK pode também ser explicado por este refinamento da matriz, seu alto teor de finos.

Gráfico 17 – Dados numéricos expressos em gráfico; (a) intensidade do pico de expansão autógena, (b) tempo do pico de expansão, (c) tempo zero, e (d) início da retração autógena.



Fonte: O autor.

Há um aumento perceptível na intensidade dos picos de expansão à medida que as dosagens de SAP aumentam, como descrito na Tabela 5, em concordância com Palma e Silva (2019) e Agostinho (2021). Esse aumento pode estar relacionado ao mecanismo de absorção de parte da água livre da matriz, na qual o SAP expande sua estrutura. Além disso, sua absorção de parte da água no início da hidratação pode causar aumento da pressão dos capilares, contribuindo para a maior magnitude dos picos de expansão inicial.

A presença do polímero também retardou o início da retração. Isso reforça o fato de sua eficácia na mitigação da retração autógena, como observado por Junior (2017) e Manzano (2016). Este retardo desempenha um papel importante no desenvolvimento das propriedades mecânicas do material, pois, nas primeiras idades, o concreto não possui resistência suficiente para suportar os esforços induzidos de tração. E graças a este retardo, o concreto possui mais tempo para adquirir resistência, reduzindo a probabilidade de fissurar quando estes esforços forem aplicados. Esse efeito é evidente nas amostras com maior atraso no início da retração autógena, SAP15 e MK10SAP15, que apresentaram as menores retrações autógenas ao 14º dia.

As misturas SAP15 e SAP30 apresentaram um aumento de 300% e 600%, respectivamente, do pico de expansão em comparação com REF. Em contraste, MK10SAP15 e MK10SAP30 mostraram um aumento de 180% e 240%, respectivamente, no pico de expansão em comparação com MK10. A mistura SAP30 é a mistura com maior pico de expansão, sendo 600% maior que REF e 42% maior que SAP15, e também o que mais demora a ocorrer. Corroborando o efeito amplificador do polímero nesta expansão e sua disponibilização de água por mais tempo na matriz para formação de hidratos.

Comparando REF com SAP15 e SAP30, e comparando MK10 com MK10SAP15 e MK10SAP30, nota-se a eficiência do SAP em mitigar a retração autógena. À medida que a dosagem do polímero aumenta, a retração autógena diminui, alcançando um ponto onde apenas expansões ocorrem tanto em SAP30 quanto em MK10SAP30. A adição de 0,15% de SAP (SAP15) comparado à REF observa-se uma redução em 63% na retração autógena ao 14º dia de ensaio. Enquanto que MK10SAP15 comparado à MK10 nota-se uma redução de 59% da retração autógena no último dia de ensaio.

Analisando a presença de MK nas amostras, é evidente que essa adição aumenta a retração autógena em comparação com amostras análogas sem a pozolana. Ao comparar REF com MK10, SAP15 com MK10SAP15, e SAP30 com MK10SAP30, induz-se que o MK acelera a retração autógena, provavelmente devido à nucleação heterogênea de produtos de hidratação nas superfícies das partículas de MK. Essa aceleração promove uma reação de hidratação mais rápida, acelerando assim, a autodessecação, e, por conseguinte, a retração autógena. Esse efeito parece ser predominante em comparação com a redução na retração autógena devido à diluição de cimento, que também pode ser induzida por MK (Gleize, P.; Cyr, M.; Escandeillas, G., 2007).

A mistura que experimentou retração autógena primeiro foi MK10, o que pode ser atribuído ao seu maior teor de finos e à nucleação de suas partículas. Essa condição promove a aceleração

da autodessecação e a amostra, incapaz de suportar as tensões impostas, eventualmente sofre retração.

Com base nos resultados, a dosagem ótima de SAP em microconcretos está dentro da faixa de 0,15% a 0,30%. O primeiro reduziu a retração autógena em comparação com a referência, observada tanto em SAP15 quanto em MK10SAP15, enquanto o último exibiu apenas expansão ao longo da duração do experimento, evidente tanto em SAP30 quanto em MK10SAP30. A dosagem de polímero de 0,30% parece ser excessiva, pois reduziu simultaneamente a retração autógena, mas resultou em valores consideráveis de expansão.

Os microconcretos com maior quantidade de adições de SAP e MK apresentaram um tempo zero mais tardio em comparação com os demais. Esse comportamento pode estar relacionado ao maior teor de SP presente nas misturas. Por aumentar a fluidez da mistura, o superplastificante promove uma maior dispersão das partículas de cimento, o que pode retardar ligeiramente o início da hidratação. Esse atraso ocorre porque o aditivo interfere na formação inicial dos hidratos, adiando o momento em que a mistura atinge a rigidez necessária para marcar o tempo zero.

Com base nos resultados apresentados, é possível levantar algumas hipóteses. A primeira é que a expansão inicial causada pelo polímero pode ser benéfica para reduzir a retração autógena. As misturas que apresentaram maior expansão inicial, coincidentemente ou não, foram também as que menos retraíram até o 14º dia de ensaio. No caso da mistura SAP30, não houve retração observável.

Contudo, nota-se que a presença de MK parece ter um efeito predominante sobre a influência do polímero nas misturas. Isso fica evidente ao observar que a mistura MK10SAP30 apresenta um comportamento intermediário entre os microconcretos SAP15 e SAP30: ela expande inicialmente e não apresenta retração no último dia do ensaio. Por outro lado, a mistura MK10SAP15, apesar de atingir um pico de expansão semelhante ao SAP15, retrai mais que esta no 14º dia. Esses resultados sugerem que a presença de finos, proporcionada pelo MK, pode sobrepor os efeitos da cura interna promovida pelo SAP.

Como as amostras já possuem uma estrutura de esqueleto de uma face a outra da amostra, sua conformidade com deformações impostas internamente torna-se mais desafiadora. Portanto, acredita-se que quanto maior a expansão experimentada nas primeiras horas, maior será o atraso do início da retração autógena, e portanto, menor a probabilidade de fissuração e a perda de propriedades importantes, como resistência e durabilidade (uma propriedade intimamente ligada à exposição da amostra ao ambiente externo, que pode ser exacerbada na presença de

fissuras). Portanto, as misturas que apresentaram a melhor dosagem seriam aquelas com maior atraso do início da retração autógena: SAP15 e SAP30.

4.1.2 Resistência à compressão

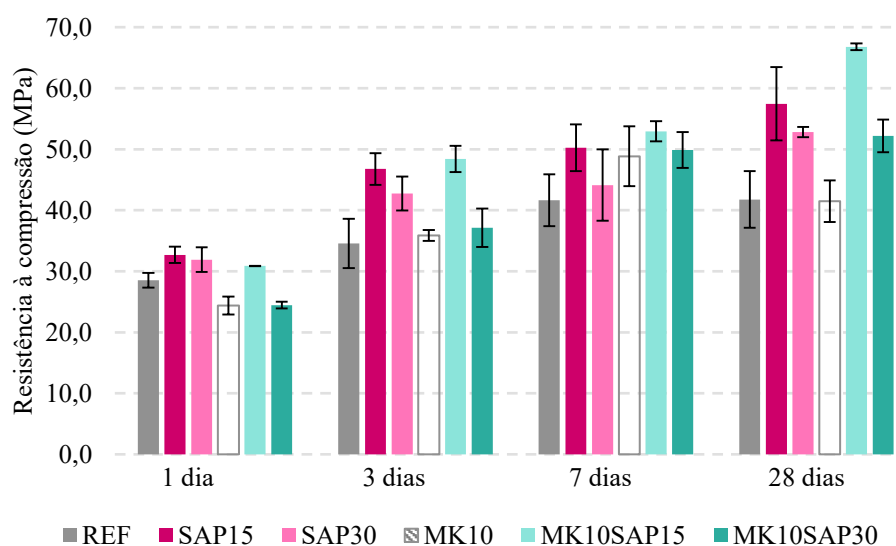
Os valores obtidos de resistência à compressão das amostras estão apresentados na Tabela 6 e ilustrados no Gráfico 18 nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias e o percentual relativo ao microconcreto de referência. Alguns traços foram ensaiados duas vezes a fim de confirmar os valores obtidos, em vista de desvios padrões maiores. Os resultados individuais estão descritos no Apêndice C.

Tabela 6. Resultados médios de resistência à compressão.

Mistura	Resistência à compressão (MPa)											
	1 dia			3 dias			7 dias			28 dias		
	fc_1	σ	%REF	fc_3	σ	%REF	fc_7	σ	%REF	fc_{28}	σ	%REF
REF	28,5	1,2	100,0%	34,5	4,0	100,0%	41,6	4,2	100,0%	41,8	4,6	100,0%
SAP15	32,7	1,3	114,6%	46,8	2,6	135,4%	50,3	3,8	120,8%	57,5	6,0	137,6%
SAP30	31,9	2,0	111,8%	42,7	2,8	123,8%	44,1	5,9	106,0%	52,8	0,8	126,4%
MK10	24,4	1,5	85,4%	35,9	0,9	103,9%	48,8	4,9	117,3%	41,5	3,4	99,4%
MK10SAP15	30,9	0,0	108,2%	48,4	2,2	140,2%	52,9	1,6	127,2%	66,8	0,5	159,9%
MK10SAP30	24,4	0,6	85,7%	37,1	3,2	107,5%	49,9	2,9	119,8%	52,2	2,7	124,9%

Fonte: O autor.

Gráfico 18 – Resultados de resistência à compressão das misturas de análise



Fonte: O autor.

Para analisar se o teor de SAP, MK e a idade das amostras possuem influência nos valores obtidos de resistência à compressão, foi feita a análise de variância (ANOVA) e o resultado está descrito no Quadro 13.

Quadro 13 - Resultados da análise de variância (ANOVA) realizada com os dados de idade, teor de SAP, teor de MK para a resistência à compressão.

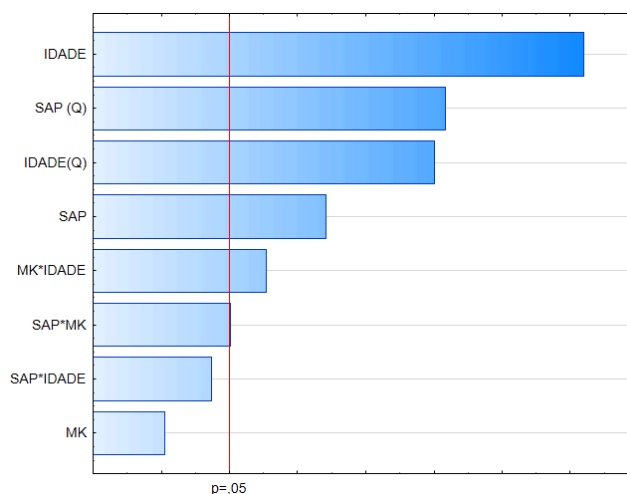
$R^2_{\text{mod}} = 0,81$						
Efeito	SQ	C	MQ	F	p	Resultado
SAP	578,93	1	578,93	23,3520	0,000007	Significativo
SAP (Q)	1717,07	1	1717	69,2603	0,000000	Significativo
MK	0,28	1	0,28	0,0112	0,916132	NÃO Significativo
IDADE	3809,90	1	3809,90	153,6777	0,000000	Significativo
IDADE (Q)	1590,76	1	1590,76	64,1657	0,000000	Significativo
SAP*MK	102,24	1	102,24	4,1238	0,045978	Significativo
SAP*IDADE	54,48	1	54,48	2,1974	0,142611	NÃO Significativo
MK*IDADE	235,83	1	235,83	9,5127	0,002893	Significativo
Erro	1784,99	72	24,79			
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.						

Fonte: O autor.

Pelo mostrado pela ANOVA, teve-se que a significância dos critérios usados, no qual o valor de R^2_{mod} foi de 0,81, significando que 81% da variação total dos dados é definida pelo critério adotado. Esta análise também trouxe a informação de que todos os termos se mostraram significativos no desenvolvimento da resistência à compressão, exceto o teor de MK e a interação entre o teor de SAP e a idade das amostras, podendo estes serem desconsiderados do modelo matemático.

O gráfico de Pareto referente à influência das variáveis na resistência à tração por compressão diametral é apresentado no Gráfico 19, no qual os termos com valores à esquerda da linha vermelha ($p=0,05$) não são significativos.

Gráfico 19 - Gráfico de Pareto que permite visualizar os efeitos da idade, SAP e MK na análise de variância da resistência à compressão.



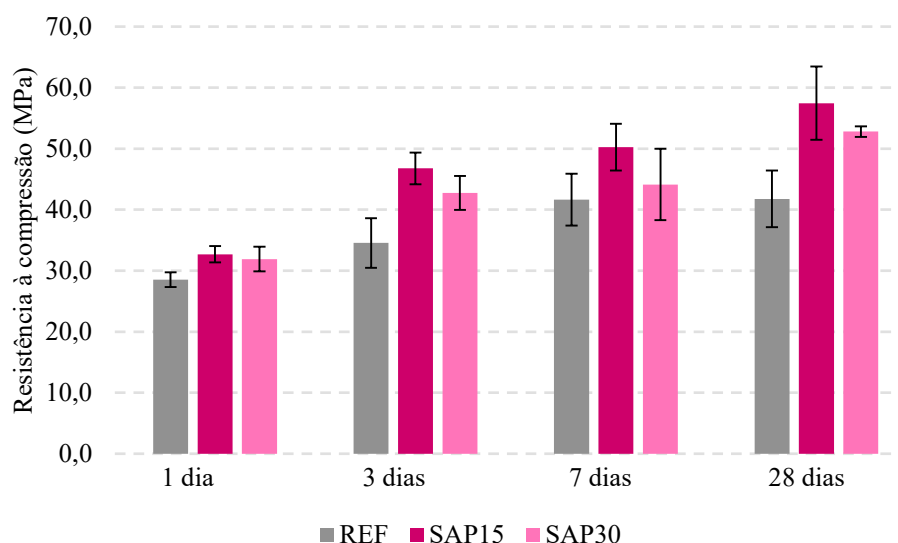
Fonte: O autor.

A análise estatística revela que, com base nos valores de resistência à compressão obtidos até a idade avaliada, todos os fatores analisados exercem influência nos resultados, exceto o teor de MK e a interação conjunta do teor de SAP e a idade (SAP x idade), que se mostraram estatisticamente não significativos para a resistência à compressão dos microconcretos. Isso indica que, até a idade estudada, a adição de MK e o teor de SAP ao longo do tempo não interferem estatisticamente na resistência à compressão. Dessa forma, acredita-se que a incorporação de MK não impacta o desenvolvimento da resistência à compressão, assim como a variação de SAP ao longo das idades avaliadas. A influência de cada adição (SAP e MK) sobre a resistência à compressão será discutida em maior detalhe nos subitens seguintes.

4.1.2.1 Efeito do SAP na resistência à compressão

Neste subitem é discutido o efeito da adição de SAP na resistência à compressão dos microconcretos, ensaiados nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias. Como já descrito, foram utilizados os teores de 0,15% e 0,30% sem o uso de água extra de cura interna. Os valores obtidos, e comparados à mistura de referência, estão descritos no Gráfico 20.

Gráfico 20 – Resistência à compressão dos microconcretos com 0,15% e 0,30% e a mistura de referência.



Fonte: O autor.

Percebe-se que a dosagem de 0,15% do polímero trouxe aumento da propriedade em todas as idades. Enquanto a dosagem de 0,30%, apesar de apresentar maiores valores em relação à REF, mostrou-se menor que as amostras com 0,15% de SAP.

Uma das possíveis causas dos melhores valores de resistência das misturas SAP15 e SAP30 pode estar relacionada à retração autógena, conforme descrito no item 4.1.1. Essas misturas apresentaram valores de retração significativamente menores em comparação à REF, ou não retraíram, como no caso da SAP30. Isso reduz as chances de surgimento de fissuras que comprometem a resistência mecânica.

Júnior (2017) comparou microconcretos contendo 0,45% de SAP a amostras referência de mesmo a/c total e observou que a presença do polímero aumentou a resistência à compressão nas primeiras idades (1, 3 e 7 dias), com aumentos de até 30% comparado à referência, entretanto reduziu nas maiores (28, 91 e 182 dias), atingindo valores até 18% menores que a referência.

Yuanliang *et al.* (2022) testaram concretos sem água extra de cura interna preparados com três tipos de SAP, nas dosagens de 0%, 0,2%, 0,4% e 0,6%, por massa de ligante. Notou-se que aos 28 dias de idade, as dosagens de 0,2% de SAP obtiveram os maiores valores de resistência à compressão, sendo justificado pelos autores pela cura interna promovida pelo polímero. Entretanto, acima desta dosagem, a maioria das amostras demonstraram declínio da

propriedade, o que por sua vez os autores justificaram pelo excesso de vazios criados na matriz que não poderão ser preenchidos por hidratos, e assim, enfraquecer o material.

Shi *et al.* (2024) avaliaram argamassas confeccionadas com escória de alto forno, e adições de 0,1%, 0,2% e 0,3% de SAP úmido em dois grupos diferentes: um sem água extra de cura interna e outro com, para avaliar sua influência, sendo o a/c_b de 0,36. Notou-se que tanto com água extra como sem a adição de SAP causa um aumento na resistência à compressão até certo ponto e depois há um decréscimo da mesma. A amostra com 0,2% sem água extra obteve a melhor resistência aos 28 dias, sendo 22,39% maior que a referência. Todas as argamassas apresentaram resistências maiores que a de controle, exceto a que continha 0,3% de SAP e água extra. Os autores apontam que o excesso tanto de polímero quanto de água é prejudicial para esta propriedade mecânica, mas que, dosagens adequadas do polímero são capazes de aprimorá-la. Uma vez que otimizam a hidratação e no aumento de hidratos na matriz.

Ma *et al.* (2017) notaram aumento da resistência à compressão em misturas cimentícias com SAP quando comparadas à referência de mesmo a/c total. Os autores ressaltam que o tamanho das partículas do polímero tem influência nestes resultados. Se elas forem muito grandes, gerariam grandes vazios na matriz e seu efeito positivo na formação de hidratos seria sobreposto.

Kuruva, Deo e Murmu (2023) avaliaram a resistência à compressão de concretos autoadensáveis com 0,05%, 0,10% e 0,15% de SAP seco, com a/c de 0,35 sem uso de água extra de cura interna. As amostras foram avaliadas em três tipos de cura, cura úmida, ao ar e com sacos de estopa. Neste estudo, os autores notaram redução da resistência à compressão à medida que se aumentava a adição de SAP na cura úmida, enquanto que na cura ao ar e com sacos de estopa havia aumento da propriedade. Estas observações são justificadas no trabalho pela não liberação da água dentro do polímero na cura úmida, devido ao ambiente com UR 100%.

Patil *et al.* (2023) testaram argamassas com 0,1%, 0,3% e 0,5% de SAP seco, com e sem água extra de cura interna, com cura ao ar. Verificou-se que todas as misturas com SAP, tanto com quanto sem água extra apresentaram valores de resistência maiores que a referência, exceto a amostra com 0,5% de SAP com e sem água extra. Todas as argamassas com água extra de cura interna superaram as que não a continham. Por meio de resultados de ensaios microestruturais, os autores justificam estes resultados devido as amostras sem água extra apresentarem nas matrizes maior quantidade de grandes vazios e fissuras.

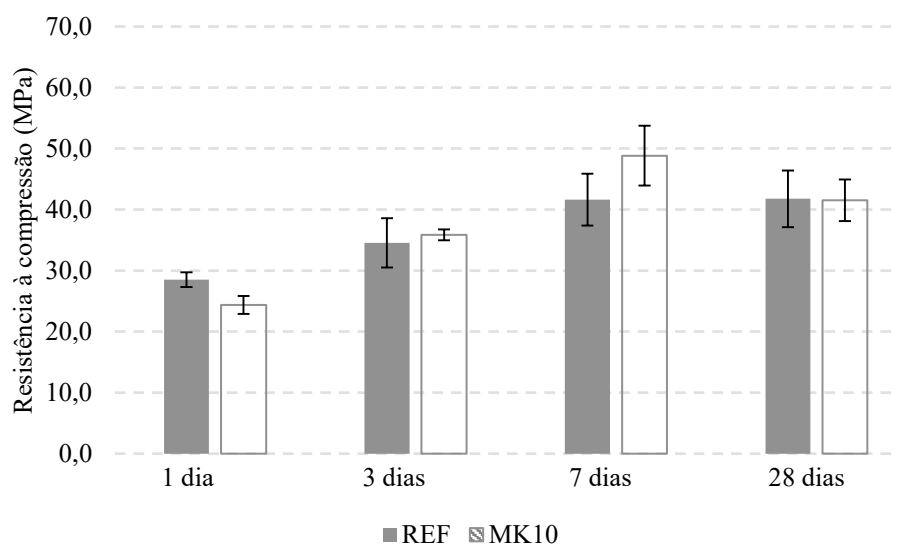
Com base nos resultados apresentados e comparados com trabalhos publicados na literatura científica, observa-se que, em sua maioria, é visto um aumento da resistência à compressão até

uma adição de SAP de aproximadamente 0,20%, e quando excede este valor, a propriedade tende a se reduzir. Também é visto o contrário: a redução da resistência devido ao uso do polímero. Fica evidente que muitas variáveis podem influenciar no efeito do SAP na resistência à compressão, a natureza da cura, o tipo de polímero, sua adição seca ou pré saturada (úmida), mas no que foi visto no presente trabalho, a adição do polímero seco, sem uso de água extra de cura interna e amostras tratadas em cura úmida, obtiveram melhores valores com 0,15% de SAP, concordando com vários autores do estado da arte.

4.1.2.2 Efeito do MK na resistência à compressão

A seguir, é analisado o efeito da substituição de 10% do cimento por metacaulim na resistência à compressão dos microconcretos, testados nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias. Os valores obtidos, comparados com a mistura de referência, estão apresentados no Gráfico 21.

Gráfico 21 - Resistência à compressão dos microconcretos com substituição de cimento em 10% por MK e a mistura de referência.



Fonte: O autor.

A substituição de 10% do cimento por metacaulim demonstrou uma diminuição da resistência à compressão com 1 dia de idade e um leve aumento aos 7 dias. Entretanto, aos 3 e 28 dias, os valores não demonstram alteração notável comparado à referência, visto que não variaram mais que 5%.

Kocak (2020) avaliou microconcretos com a/c de 0,40 e substituição 10% de cimento Portland por MK e notou diminuição na resistência à compressão nas idades de 2, 7, 28 e 56 dias, quando comparado à mistura referência. O mesmo aconteceu com substituições de 5%, 15% e 20%. O autor justificou este acontecimento pela diluição do cimento, que acaba por diminuir a resistência à compressão do material.

Jiang *et al.* (2015) utilizaram substituições de cimento por MK em taxas de 6%, 10% e 14%. Os autores notaram redução da resistência nas misturas com 6% e 10% de substituição de cimento, comparado à mistura referência. Apenas a mistura com 14% de MK superou seu valor. Aos 28 dias, todas as misturas superaram os valores da referência. Contudo, nas idades de 56 e 90 dias a mistura com 10% de substituição sobrepõe a todas as outras, se mostrando ser a melhor taxa de substituição. Eles comprovaram por ensaio de reatividade pozolânica que isso aconteceu principalmente, porque nas primeiras idades (até os 7 dias), a reatividade do MK é muito baixa. E que ela aumenta de maneira considerável a partir dos 28 dias. Explicando os valores adquiridos no ensaio de compressão.

Shen *et al.* (2017) constataram aumento nos valores de resistência à compressão em concretos de alta resistência curados a vapor em valores de substituição de cimento por MK de 5%, 10% e 15%. A amostra que atingiu o maior valor foi a com taxa de substituição de 10%, sendo 27,52% maior que a referência, na idade de 1 dia.

El-Diadamony *et al.* (2018) ensaiaram pastas de cimento com 5%, 10%, 15% e 20% de substituição por MK. O teor de 5% apresentou os maiores valores de resistência à compressão, sendo justificado pelos autores ser graças à ação da pozolana como agente de nucleação, acelerando a hidratação do cimento. Entretanto, quando este teor atinge o valor de 20%, seu efeito passa a ser contrário, diminuindo a resistência devido à diluição do cimento.

Akhtar *et al.* (2023) não notaram diferença relevante na resistência à compressão de amostras com 10% de cimento substituído por MK. Seus incrementos na propriedade variaram de 1,37% a 6,7%, ou seja, tecnologicamente falando, não houve variação.

Jiang, Rong e Sun (2015) analisaram argamassas com taxas de substituição de cimento por MK de 6%, 10% e 14%. A amostra de 10% teve valor de resistência à compressão menor que a referência na idade de 7 dias, entretanto obteve os melhores valores 28, 56 e 90 dias, graças ao aumento das reações pozolânicas nas maiores idades.

Subash Koneru *et al.* (2023) também constataram que a substituição de 10% e 15% de cimento por MK obtiveram os maiores valores de resistência à compressão aos 28 dias de idade comparado à mistura referência, com aumentos de 11,7% e 14,6%, respectivamente.

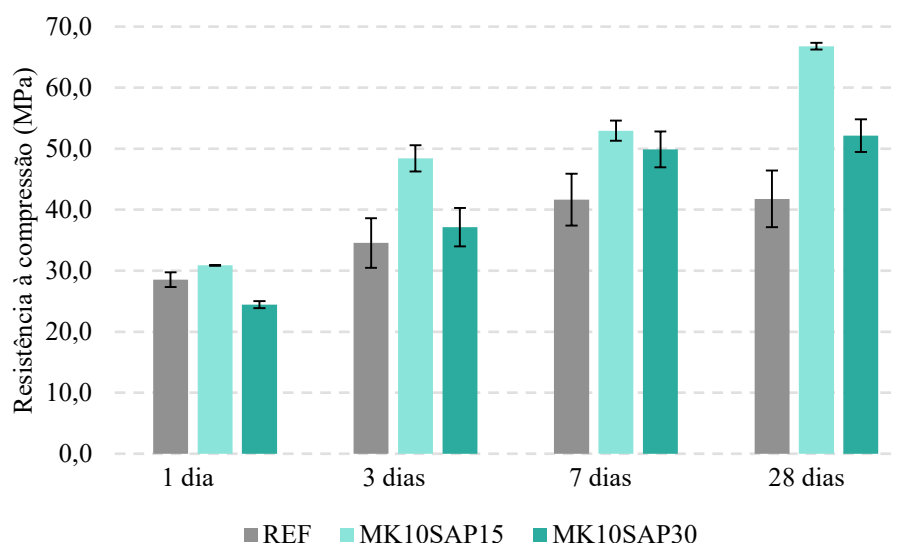
Huang *et al.* (2025) apontam que a substituição de cimento por MK, podem ser positivos na resistência à compressão destes materiais devido a três principais motivos: atuação como filer, aceleração da hidratação do cimento devido à nucleação e às reações pozolânicas. Mas entretanto, ressaltam que esta substituição pode gerar a diluição do cimento, no qual, ao reduzir a quantidade cimento da mistura também se reduz os produtos de hidratação oriundos do mesmo, podendo levar à redução da resistência à compressão.

É evidente que, segundo a comunidade científica, é praticamente um consenso que a substituição de cimento em taxas próximas de 10% por metacaulim é a melhor para a otimização da resistência à compressão em maiores idades. Isso acontece graças à função do MK como agente de nucleação, aumentando sua reatividade pozolânica com a idade. Contudo, no presente trabalho, este ganho expressivo de resistência não foi alcançado, podendo isto ter acontecido pelo aspecto cristalino do material identificado no ensaio de DRX, no qual não foi apresentado um halo amorfo. Outro fator que pode ter influenciado são as poucas idades ensaiadas, não dando tempo para que a adição causasse diferença comparado aos valores da referência ou até mesmo à diminuição da quantidade de cimento presente nas amostras, o que reduziu também os hidratos oriundos do mesmo e reduzindo a resistência à compressão.

4.1.2.3 Efeito da adição de SAP e MK na resistência à compressão

Neste item será discorrido a ação conjunta da substituição de 10% do cimento por MK e a adição de 0,15% e 0,30% de SAP na resistência à compressão dos microconcretos ensaiados nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias, com valores descritos no Gráfico 22.

Gráfico 22 - Resistência à compressão dos microconcretos com 0,15% e 0,30% de SAP, substituição em 10% de cimento por MK e a mistura de referência.



Fonte: O autor.

A amostra híbrida MK10SAP15 teve resistência à compressão levemente maior que REF, (8,2%), enquanto que MK10SAP30 apresentou redução de 14,3% na idade de 1 dia. Ao passo que aos 3, 7 e 28 dias apresentaram significativas taxas de aumento. A amostra MK10SAP15 é a que obteve os maiores valores, disparando com um aumento de até 59,9% em relação à referência aos 28 dias. Enquanto que MK10SAP30, apresentou aumentos em taxas menores, chegando até 24,9%, aos 28 dias.

Os resultados de retração autógena podem justificar o comportamento apresentado no Gráfico 22. Como foi observado no item 4.1.1, MK10SAP15 foi a mistura, dentre estas três, que mais conseguiu adiar o tempo zero, o que pode justificar seu maior valor de resistência à compressão em todas as idades. Concomitantemente, a REF apresenta valores de retração autógena muito maiores que MK10SAP15 e MK10SAP30, resultando em uma maior possibilidade de trincas na matriz e, consequentemente, na redução de sua resistência mecânica. Em comparação, MK10SAP30 pode apresentar valores de resistência à compressão menores que MK10SAP15 devido ao excesso de polímero na matriz, que não é totalmente compensado pela cura interna promovida pelo SAP.

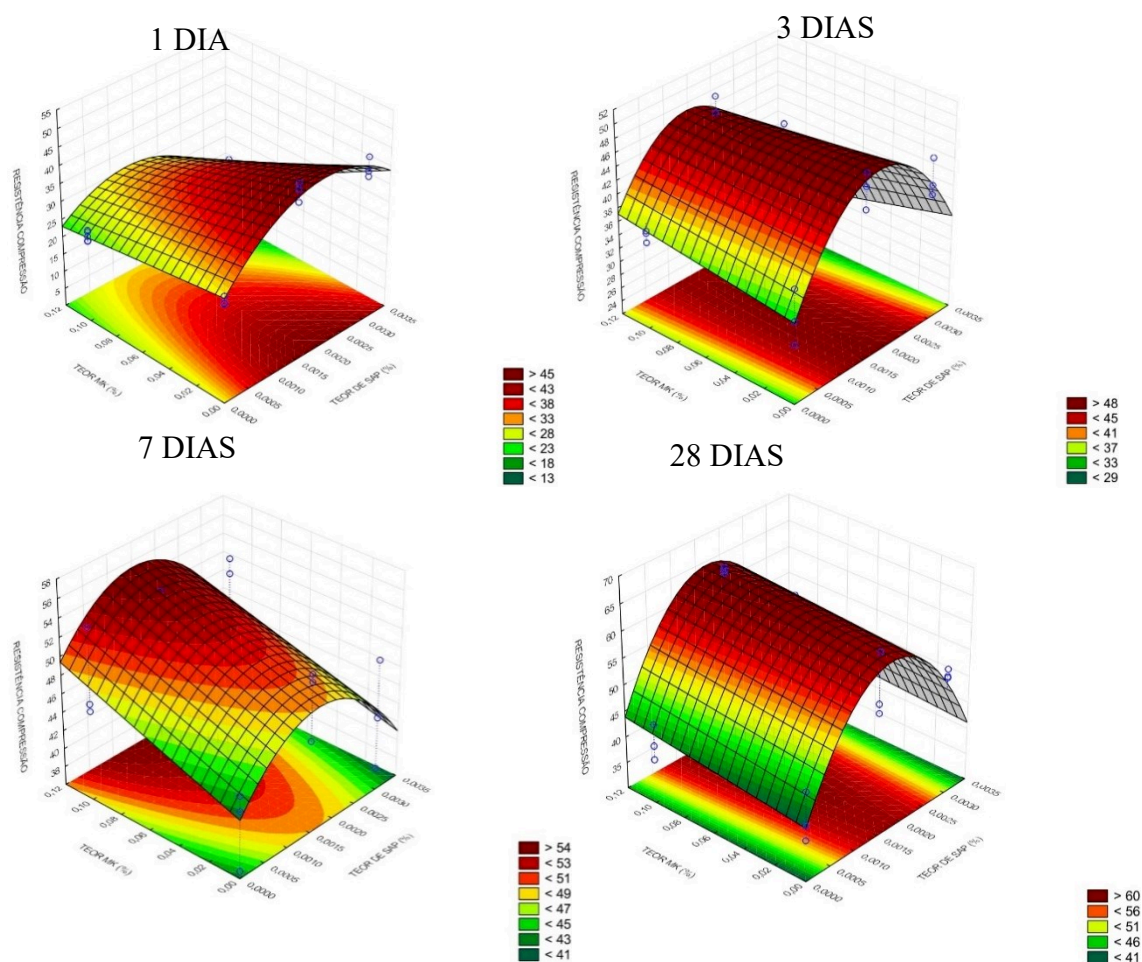
Palma e Silva (2019) analisou um microconcreto com 10% de substituição de cimento por MK a outros com a mesma composição mas adicionados 0,15% e 0,30% de SAP. Notou-se uma crescente na resistência à compressão a medida que se aumentou a dosagem de polímero. O autor justifica o evento pelo fato da maior quantidade de SAP proporcionar maior absorção de

água no início do processo de hidratação, significando que a mistura teria uma menor relação a/c inicial na hidratação, proporcionando maiores resistências nas primeiras idades. A presente autora acredita em outra possível justificativa para o aumento da resistência como a ação de cura interna promovida pelo SAP, que evitou a fissuração e beneficiou as propriedades mecânicas.

Na literatura, não há muitos trabalhos que avaliem a ação conjunta do MK e SAP em misturas cimentícias. Entretanto, observando o que foi encontrado no estado da arte e os resultados do presente trabalho, infere-se que a ação do SAP na presença de MK não é sobreposta, uma vez que ao se comparar REF com SAP15 e SAP30, e separadamente MK10 a MK10SAP15 e MK10SAP30, observam-se variações semelhantes. Em ambos grupos, a dosagem de 0,15% de polímero é a que traz maiores valores de resistência à compressão dos microconcretos, podendo relacioná-los à ação de cura interna que promove a hidratação da matriz. Este aumento, aparentemente, ainda é potencializado na presença do MK, notando que MK10SAP15 atinge uma resistência 59,9% maior que a referência aos 28 dias de idade. O mesmo não é obtido na dosagem de 0,30% de SAP, que aos 28 dias, tanto na presença (MK10SAP30) quanto ausência (SAP30) do metacaulim, obtiveram valores próximos de resistência.

No Gráfico 23 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 MK. As superfícies de resposta oferecem uma análise das tendências da variável dependente, que neste caso são os valores de resistência à compressão. Foram criadas superfícies de resposta para cada idade testada, visando permitir uma visualização mais clara do comportamento das adições ao longo do tempo.

Gráfico 23 - Superfícies de resposta para resistência à compressão nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias



Fonte: O autor

Nota-se que na superfície de resposta de cada idade, há um comportamento diferente, o que era esperado pelo impacto diferente de cada adição. A graduação de cores apresenta a tendência dos resultados de resistência em função dos teores de adições: regiões em tons mais avermelhados indicam valores mais elevados de resistência, enquanto regiões em tons mais esverdeados correspondem a valores mais baixos.

Aos 28 dias, por exemplo, observa-se que as maiores resistências, representadas pela região mais avermelhada, concentram-se no centro do eixo correspondente ao teor de SAP, estendendo-se ao longo de todo o eixo do teor de MK. Isso indica que o comportamento se mantém consistente independentemente da porcentagem de adição de MK, com o intervalo de 0,10% a 0,25% de SAP potencializando os valores de resistência.

Já aos 7 dias, os maiores valores de resistência à compressão também ocorrem nesse intervalo de 0,10% a 0,25% de SAP, porém associados a uma adição máxima de MK. Isso é evidenciado

pela concentração da região vermelha deslocada para a esquerda, inclinando a superfície de resposta nessa direção, enquanto as áreas mais amareladas e esverdeadas aparecem nas extremidades e próximas ao eixo de teor de SAP.

No Gráfico 23 é apontado para maiores valores de resistência à compressão em amostras híbridas. Este fato também concorda com os dados obtidos em ensaio; a amostra híbrida MK10SAP15 detém os maiores valores, superando à referência em 40,2%, 27,2% e 59,9% nos 3, 7 e 28 dias respectivamente, como descrito na Tabela 6.

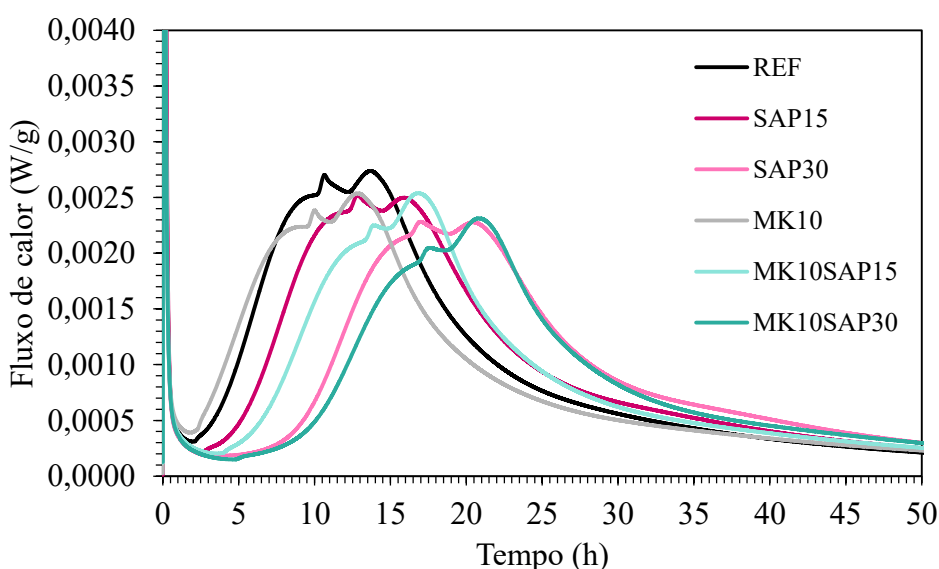
Outro fato interessante é que com 1 dia de idade, na superfície de resposta é indicado a ação prejudicial da presença de MK na resistência à compressão das amostras.

4.2 ANÁLISE DE HIDRATAÇÃO, COMPOSIÇÃO E MICROESTRUTURA

4.2.1 Calorimetria por condução isotérmica

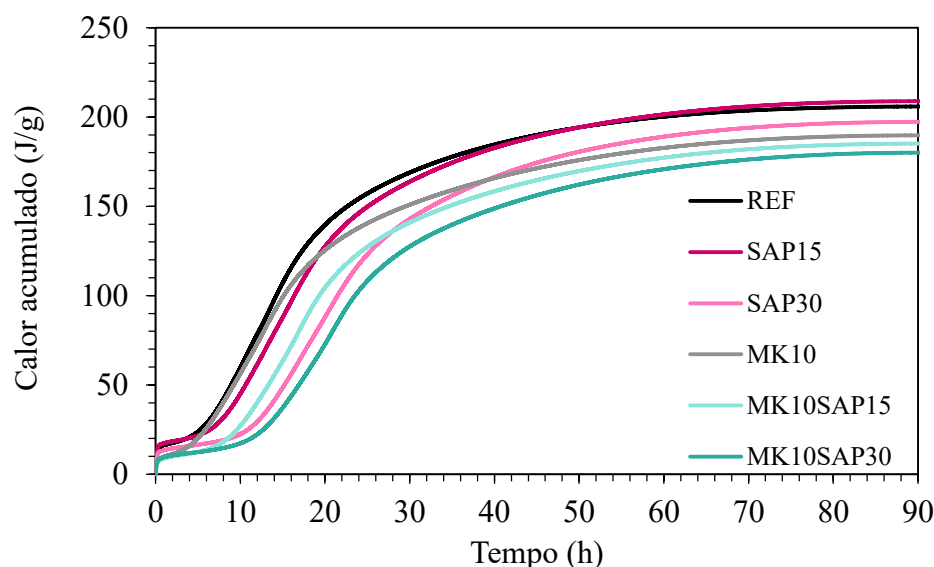
O ensaio de calorimetria foi realizado nos 6 traços de microconcreto, com duração de quatro dias, mas para uma análise mais detalhada e uma visualização mais nítida dos picos principais de hidratação, os resultados das curvas de cinética de hidratação serão apresentados com duração de até 50 horas (pouco mais de dois dias), como ilustrado no Gráfico 24. No Gráfico 25, estão apresentadas as curvas de liberação de calor acumulados em função do tempo durante os quatro dias de ensaio para cada amostra. Ambos os gráficos foram normalizados por grama de cimento das amostras.

Gráfico 24- Curvas de cinética de hidratação em função do tempo.



Fonte: O autor.

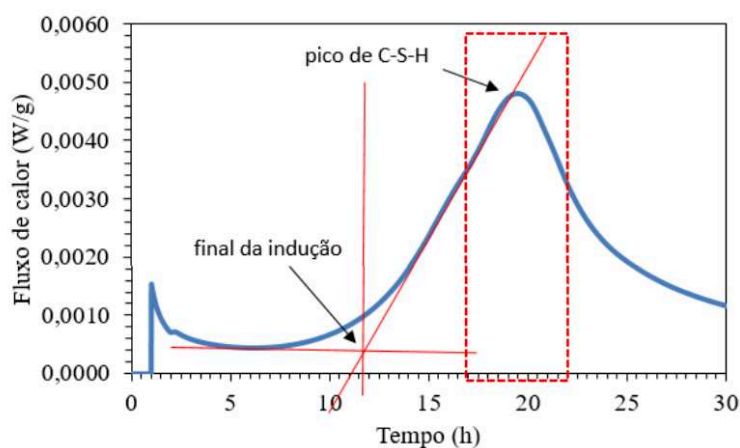
Gráfico 25 – Curvas de liberação de calor acumulado em função do tempo.



Fonte: O autor.

Para uma análise mais completa, parâmetros calorimétricos foram calculados a partir do método gráfico das tangentes (Gráfico 26): taxa de aceleração, tempo do fim de indução e tempo do pico de formação de C-S-H. A taxa de aceleração foi determinada pela regressão linear do segmento específico da curva de fluxo de calor em função do tempo em horas (inclinação da curva de aceleração). Os resultados destas determinações estão descritos no Quadro 14.

Gráfico 26 – Esquematização do método gráfico das tangentes.



Fonte: Agostinho (2021).

Quadro 14 – Resumo dos parâmetros calculados do ensaio de calorimetria de indução isotérmica dos microconcretos.

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	205,9	3,30	0,00270	10,65	0,447
SAP15	208,87	4,85	0,00252	12,84	0,381
SAP30	197,31	8,60	0,00228	16,98	0,340
MK10	189,72	2,30	0,00238	10,01	0,379
MK10SAP15	185,08	5,80	0,00225	13,92	0,337
MK10SAP30	180,01	9,10	0,00205	17,60	0,292

Fonte: O autor.

De forma geral, a análise dos valores de calor acumulado ao final do ensaio indica que a adição de SAP não teve um impacto significativo na quantidade total de produtos de hidratação, com uma variação de até 4,2% em relação à amostra de referência. Porcentagens estas que representam valores estatisticamente iguais. Em contrapartida, a adição de MK afetou a hidratação de maneira pontual, resultando em uma diminuição no calor acumulado em comparação à referência. Esse efeito foi ainda mais acentuado na presença do polímero, reduzindo a formação de hidratos em até 12,6%.

Em relação à cinética de hidratação, as adições influenciaram significativamente, já que houveram diferenças notáveis nos demais parâmetros apresentados no Quadro 14. Consoante a isto, visualmente também são visíveis a presença de alterações nas curvas contendo SAP e/ou MK quando comparadas à mistura referência.

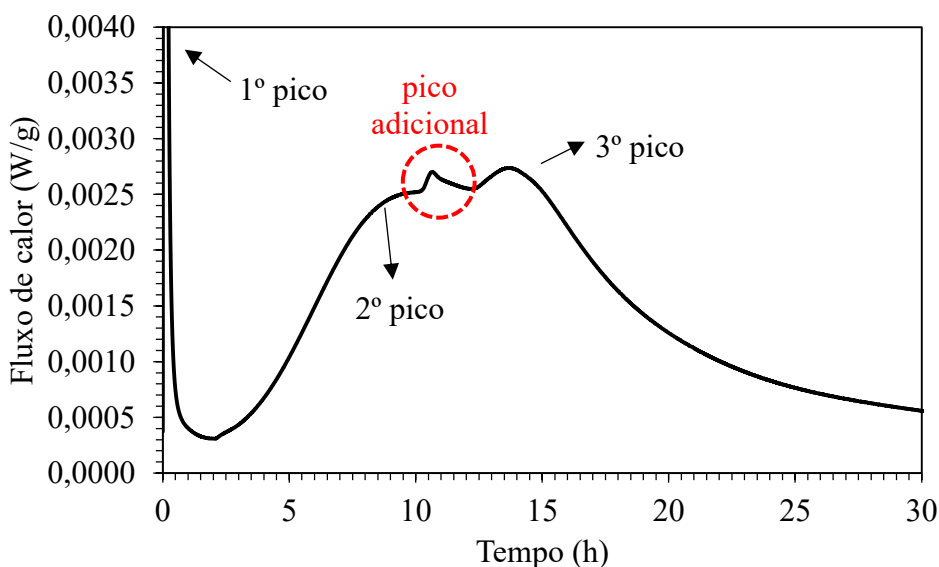
O gráfico obtido no ensaio de calorimetria de uma mistura cimentícia apresenta três picos principais: o primeiro está associado à dissolução da fase mineral e à reação inicial do C_3A durante o período de pré-indução; o segundo está relacionado à rápida dissolução do C_3S e à precipitação de portlandita e C-S-H; e o terceiro refere-se à segunda reação do C_3A após o esgotamento do gesso, resultando na transformação de AFt em AFm.

Segundo Scrivener, Juilland e Monteiro (2015) a formação de C-S-H é o principal fator que controla o pico principal da evolução do calor, suas agulhas crescem a partir da superfície dos grãos. Na ocorrência deste pico, a superfície está coberta, mas a desaceleração não pode ser necessariamente atribuída ao controle por difusão. O pico que se segue resulta da renovada reação do C_3A após o esgotamento do sulfato na solução, mas a liberação de sulfato absorvido no C-S-H significa que a etringita continua a se formar. Após vários dias, o espaço torna-se o principal fator que controla a hidratação. (Scrivener, Juilland e Monteiro, 2015)

Neste estudo, foi observado um pico adicional mais acentuado (Gráfico 27), em todos os microconcretos, entre o segundo e o terceiro picos mencionados, semelhante ao observado por Winnefeld (2008), Gráfico 28. O autor testou pastas com dois tipos de SP, policarboxilato (PCE) e naftalina sulfonada (SNF), usando dois tipos de mistura, a direta e a retardada. Na mistura direta, o superplastificante foi dissolvido na água de mistura e na retardada, o cimento foi pré-misturado por 30 segundos com 90% da água de mistura, e então o SP foi adicionado com os 10% restantes da água. O autor notou que a presença do SP causou um atraso no pico principal de hidratação em todas as misturas, sendo elas diretas, retardadas, com PCE ou SNF. Esse pico parece ser causado pela presença do aditivo superplastificante e, pela sua localização no gráfico, acredita-se ser uma potencialização na formação de C-S-H, sendo ele, considerado o pico de formação do mesmo no Quadro 14.

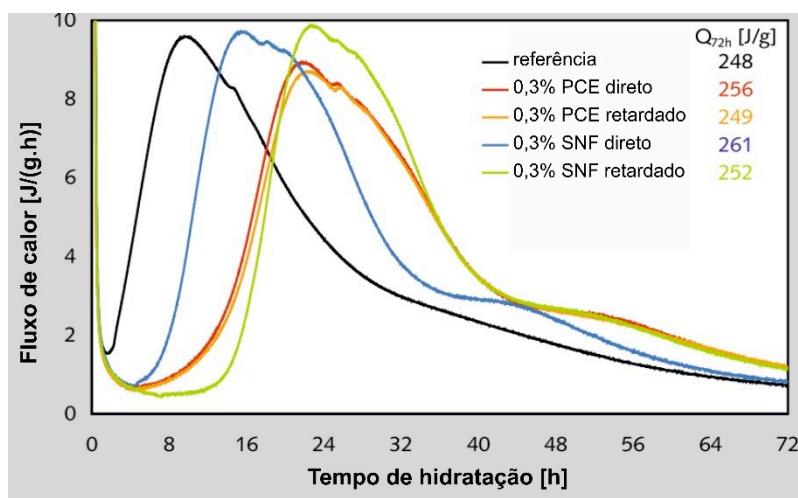
Nota-se no estudo de Winnefeld (2008), que todas as pastas contendo SP, adicionado de maneira direta ou retardada apresentam um pico intermediário, assim como as curvas do presente trabalho, exceto a pasta referência (sem aditivo). Isso leva a crer que foi a presença do SP que causou o surgimento deste novo pico.

Gráfico 27 - Destaque do pico adicional do presente trabalho entre o 2º e 3º picos comumente presentes em ensaios calorimétricos de materiais cimentícios.



Fonte: O autor.

Gráfico 28 - Fluxo de calor e calor total após 72 horas (Q_{72h}) para as pastas feitas com cimento fresco com e sem 0,30% de aditivo



Fonte: Adaptado de Winnefeld (2008).

A fim de verificar a possível influência do SP no atraso dos picos de C-S-H neste estudo, a quantidade de SP e o tempo desses picos foram organizados no Quadro 15, utilizando formatação condicional por cores. Observa-se que a gradação de cores, representando a quantidade de SP nas misturas, apresenta uma correspondência clara com a gradação dos tempos dos picos de C-S-H. Isso sugere que a presença de SP pode, de fato, ter contribuído para o atraso desses picos. As misturas com menor quantidade de SP, REF e MK10, apresentaram os picos mais adiantados, enquanto as misturas com maior quantidade de SP, SAP30, MK10SAP15 e MK10SAP30, registraram os maiores atrasos.

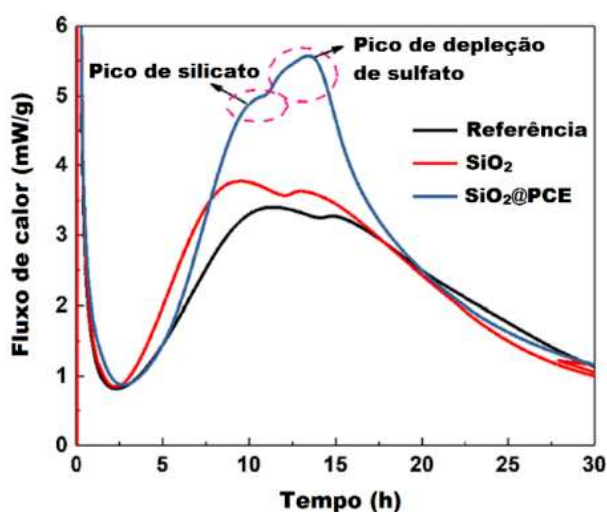
Quadro 15 – Análise do efeito do SP no microconcretos de estudo por meio de formatação condicional em escala de cores.

Traço	Quantidade de SP no traço		Tempo do pico de formação C-S-H (h)
	%	(g)	
REF	0,24	1,68	10,65
SAP15	0,60	4,20	12,84
SAP30	0,90	6,30	16,98
MK10	0,45	3,15	10,01
MK10SAP15	1,00	7,00	13,92
MK10SAP30	1,5	10,50	17,60

Fonte: O autor.

Liu *et al.* (2020) também observaram alterações no formato das curvas de calorimetria em função da presença de SP. No estudo, os autores identificaram um pico relacionado à formação de silicato e outro à depleção de sulfato (Gráfico 29). Foi constatado um aumento significativo na intensidade desses picos na presença do aditivo, o que foi atribuído à maior dispersão promovida pelo SP, que, por sua vez, gera um maior número de sítios de nucleação.

Gráfico 29 - 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).

Wang *et al.* (2020) afirmam que o uso de aditivo superplastificante à base de policarboxilato (PCE) aumenta o período de indução e retarda a ocorrência do pico principal de C-S-H. Ao testarem uma amostra de microconcreto com e sem PCE, Zhao *et al.* (2017) notaram o mesmo, além de uma redução na intensidade do pico e uma diminuição no calor acumulado. Zhao *et al.* (2017) justificaram este comportamento à cobertura das partículas de cimento realizada pelo PCE, o que dificulta a troca de água e íons na matriz, reduzindo assim a taxa de hidratação. Além disso, o aditivo interage com os íons Ca²⁺, diminuindo sua concentração no sistema e dificultando a precipitação dos produtos de hidratação. Lyra *et al.* (2012) ainda complementam que a adsorção do PCE na superfície das partículas de cimento dificulta a aproximação das moléculas de água, diminuindo a dissolução do cimento anidro.

Com o exposto por trabalhos anteriores, pela proporção de PCE em cada amostra exibido no Quadro 15 e pelas curvas ilustradas no Gráfico 24 e Gráfico 25, nota-se a forte hipótese do aditivo ter influenciado nos resultados de calorimetria. Uma vez que quanto maior a quantidade de PCE, maiores os retardos dos picos principais e menores os valores de calor acumulado de

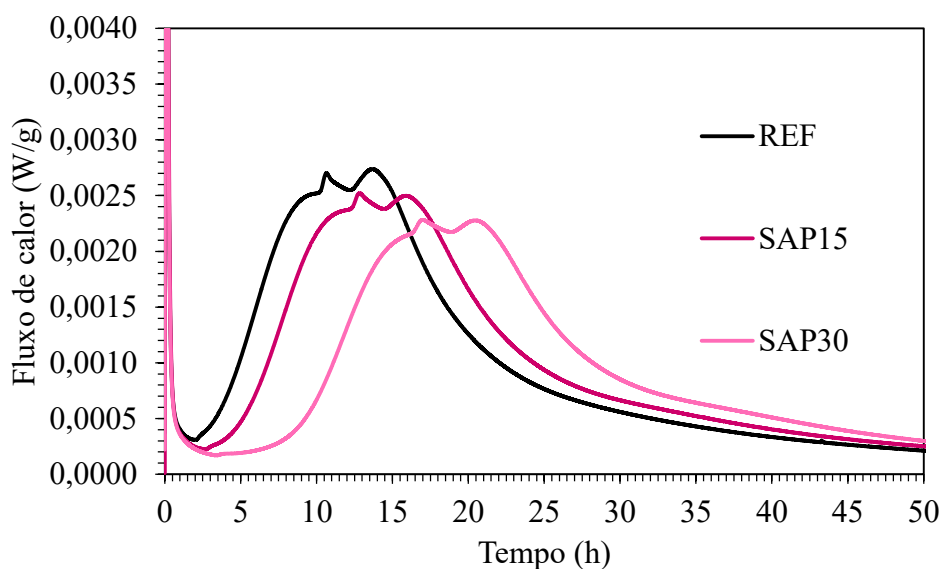
hidratação. Esta regra se altera um pouco na presença do MK, podendo estar havendo a sobreposição de outro efeito, que será melhor discutido no item 4.2.1.2.

Outro fato a ser levantado é que talvez o pico adicional que se apresenta nas misturas seja o momento em que essa “barreira” entre as partículas de cimento e água, criada pelo PCE, é quebrada, e ocorre esta repentina potencialização na precipitação de C-S-H.

4.2.1.1 Efeito da adição de SAP

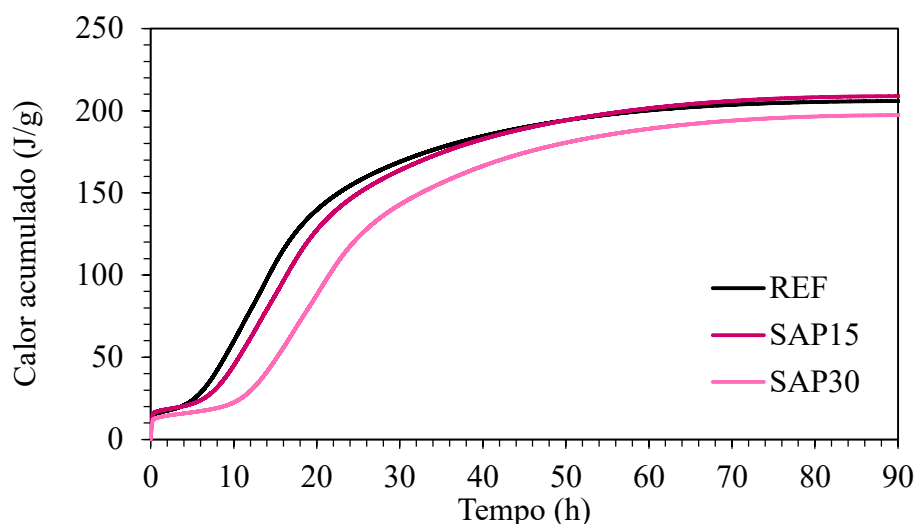
No Gráfico 30 e no Gráfico 31 são apresentadas as curvas de cinética de hidratação (até 50 horas para melhor visualização) e de calor acumulado (até o quarto dia de ensaio) para o microconcreto de referência e os dois microconcretos contendo SAP (0,15% e 0,30%).

Gráfico 30 - Curvas de cinética de hidratação dos microconcretos de referência e contendo adição de SAP (0,15% e 0,30%).



Fonte: O autor.

Gráfico 31 - Curvas de liberação de calor acumulado dos microconcretos de referência e com adição de 0,15% e 0,30% de SAP.



Fonte: O autor.

Nota-se no Gráfico 30, que a presença do polímero causa um deslocamento do pico de C-S-H para a direita, apontando um retardo do mesmo em até 60%. Este mesmo deslocamento para a direita em relação à mistura referência foi observado por Agostinho (2021), Almakhadmeh e Soliman (2022) e Kazemian e Shafei (2024) devido à presença de SAP.

Kazemian e Shafei (2024) e Zhong *et al.* (2021) afirmam que este retardo no pico de C-S-H causado pelo SAP é oriundo da absorção de parte dos íons álcalis pelo polímero, diminuindo sua concentração na matriz cimentícia, e por consequência desacelerando as reações de hidratação inicial. Proporcionalmente, aumentando a quantidade de SAP, intensifica-se este efeito de retardo.

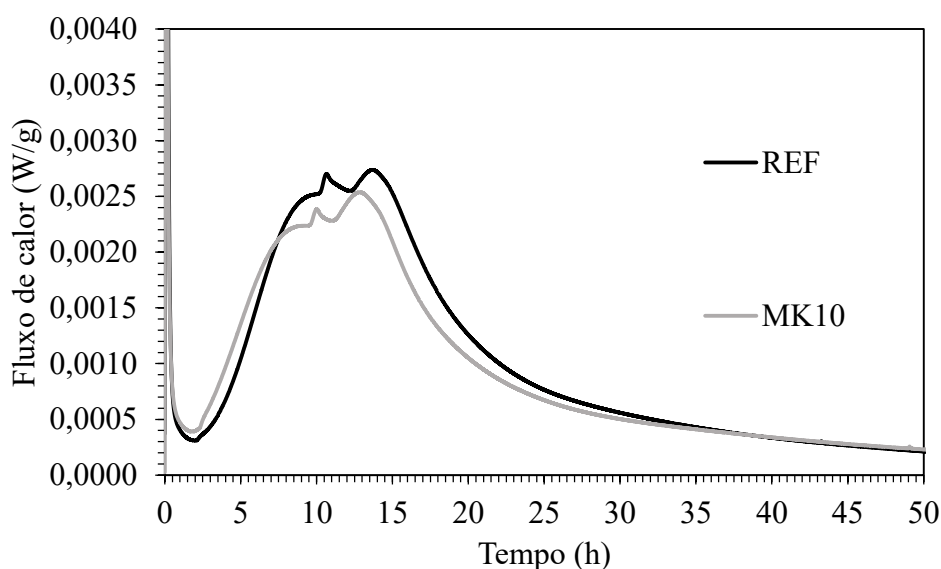
Outro efeito notável do polímero é a redução da intensidade dos picos. Almakhadmeh e Soliman (2022) explicam que isso pode ser atribuído ao fato de a água retida pelo SAP não estar imediatamente disponível para as reações de hidratação. Em comparação com a amostra de referência, que apresenta um maior grau de hidratação no mesmo período, pois dispõe de toda a água necessária para as reações de forma imediata. Esta redução dos picos causados pelo SAP também foram notados por Agostinho (2021), Zhong *et al.* (2021) e Tan, Chen e Chen (2023). Em relação ao grau de hidratação, a adição de SAP não demonstrou influências significativas. A adição de 0,15% de polímero praticamente manteve o mesmo grau de hidratação da referência, enquanto que com 0,30% de polímero houve uma leve redução, de 4,2%. Assim como notado por Agostinho (2021), isso demonstra que a adição do polímero não rege o grau de hidratação das misturas, e possivelmente, este papel é exercido pela quantidade de água total

disponível. Além disso, a água de cura interna participa das reações de hidratação, comprovando que é mais justa a comparação de misturas com e sem SAP possuindo a mesma relação a/c_t . Fato também evidenciado por Assmann (2013), Justs *et al.* (2015) e Manzano (2016).

4.2.1.2 Efeito da adição de MK

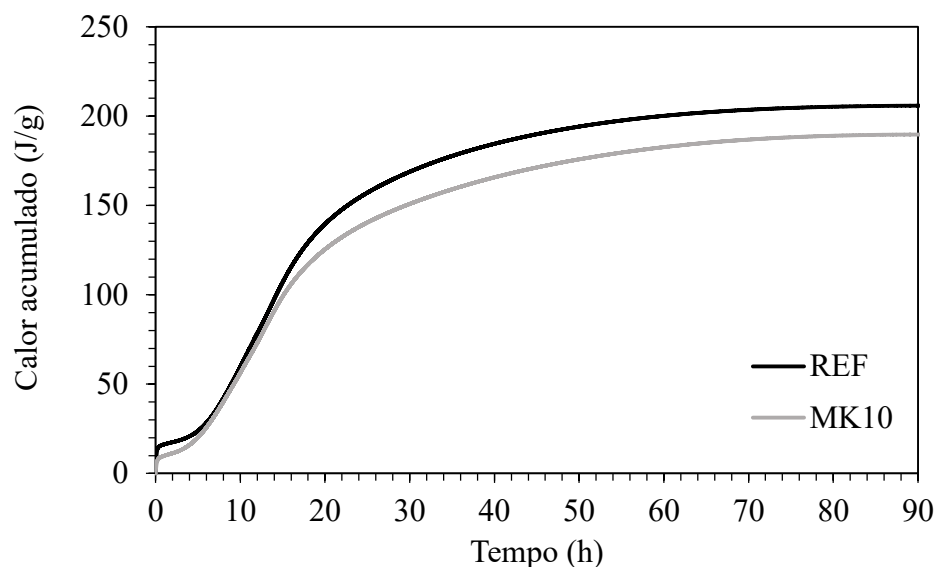
O efeito da adição de MK nos microconcretos do presente estudo na cinética de hidratação está ilustrado no Gráfico 32, e as respectivas curvas de calor acumulado no Gráfico 33, durante os quatro dias de ensaio.

Gráfico 32 - Curvas de cinética de hidratação dos microconcretos de referência e contendo substituição de 10% de cimento por MK.



Fonte: O autor.

Gráfico 33 - Curvas de liberação de calor acumulado dos microconcretos de referência e contendo substituição de 10% de cimento por MK.



Fonte: O autor.

De acordo com Scrivener, Juilland e Monteiro (2015), a presença de MCS nas misturas pode causar o efeito filer, pois quando os grãos do MCS substituem os grãos de clínquer, em tese, há mais espaço disponível para os hidratos de clínquer se formarem e ainda estes mesmos grãos agem como pontos de precipitação heterogênea e crescimento de hidratos. Desta forma, a tendência é que o MK provoque um aumento na liberação de calor durante a hidratação, representando uma maior formação de hidratos e seu efeito filer na mistura, culminando também em um calor acumulado maior quando comparado a uma mistura controle. Este exato efeito é observado pela maioria dos autores na literatura (Antoni *et al.*, 2012; Andrade Neto *et al.*, 2021, Pan *et al.*, 2024). Isso pode ser observado até as 7,5 horas de hidratação, intervalo no qual o calor liberado por MK10 é maior que REF e a duração de seu período de indução é menor, indicando maior velocidade no andamento das reações de hidratação.

Huang *et al.* (2025) testaram pastas com substituição de cimento por MK nas proporções de 5%, 10% e 20%, utilizando três tipos de MK diferenciados pela finura das partículas. Os resultados mostraram que a adição reduziu o período de indução e aumentou significativamente o calor acumulado das misturas, com esses efeitos sendo mais intensos quanto mais fino o MK. Os autores atribuem esses efeitos à nucleação e às reações pozolânicas.

Zunino e Scrivener (2019) constataram que a área superficial de MCS é mais influente nas reações da alita, consequentemente no consumo de sulfatos e produção de C-S-H, que sua composição química. Ao avaliarem misturas contendo MK, perceberam que o elevado teor de

aluminatos do MK, em comparação ao cimento, não afeta significativamente o balanço de sulfato da mistura. Em vez disso, predomina o efeito fíler, no qual a maior área superficial dos MCS promove uma maior precipitação de C-S-H, resultando em maior absorção de sulfatos.

Observou-se que a amostra MK10 apresentou um tempo de indução 30,3% menor em comparação à REF. Isso sugere que, apesar de conter uma maior quantidade de PCE, o efeito fíler predominou sobre o efeito retardante do aditivo na formação de C-S-H. Contudo, o conflito entre esses efeitos opostos revela a predominância do PCE no comportamento do calor acumulado, que foi menor em relação à REF. Esse resultado indica que, nas primeiras 7 horas de hidratação, a grande área superficial do MK acelerou a precipitação de C-S-H. E, após esse período, o efeito retardante do PCE tornou-se predominante, reduzindo a taxa de hidratação e, consequentemente, o calor acumulado.

A partir de 7,5 horas, percebe-se que a diminuição no fluxo de calor causou uma redução de 16,18 J/g no calor acumulado, ao final do ensaio, quando 10% do cimento é substituído pela pozolana. Sun *et al.* (2021) notaram esta mesma redução e apontaram um possível excesso de MK na mistura gerando um efeito negativo na diluição em todo o sistema hidratado, resultando em um menor calor acumulado. Embora as finas partículas de MK sejam capazes de acelerar a hidratação do cimento até certo ponto, elas não desempenharam este papel na mistura.

Algo importante de se pontuar é que MK10, apesar de possuir MK, possui 10% menos cimento que as amostras sem MK. Isso pode também ser uma das razões pelo qual as curvas de MK10 no Gráfico 32 e Gráfico 33 possuam menores intensidades que REF. Menos cimento disponível reduz a demanda de água, limita a formação de produtos de hidratação do clínquer e diminui a liberação de calor.

Hay, Peng e Celik (2023), Shao, Cao e Zheng (2024) e Torres-Carrasco, Javier e Chimenos (2024) investigaram o uso de fílers em misturas cimentícias e observaram o efeito de sua presença. Esse efeito acelerou as reações de sulfatos, aumentou a intensidade do pico de formação de C-S-H e elevou o calor acumulado. Esses resultados reforçam a hipótese de que pode ser que o MK, ao invés de atuar como uma pozolana, desempenhou predominantemente um papel de fíler na mistura durante as primeiras 7 horas de hidratação. Após esse período, o efeito retardante do PCE se sobressai, reduzindo a taxa de reação.

4.2.1.3 Efeito da adição e SAP e MK

A fim de promover uma análise mais clara do efeito conjunto das adições de MK e SAP na cinética de liberação de calor, aplicou-se no Quadro 14 um sistema de cores variando do verde (menor valor) ao vermelho (maior valor), resultando no Quadro 16.

Quadro 16 - Resumo dos parâmetros calculados do ensaio de calorimetria de indução isotérmica dos microconcretos com formatação condicional de cores.

Traço	Calor acumulado total (J/g)	Tempo 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	205,90	3,30	0,00270	10,65	0,447
SAP15	208,87	4,85	0,00252	12,84	0,381
SAP30	197,31	8,60	0,00228	16,98	0,340
MK10	189,72	2,30	0,00238	10,01	0,379
MK10SAP15	185,08	5,80	0,00225	13,92	0,337
MK10SAP30	180,01	9,10	0,00205	17,60	0,292

Fonte: O autor.

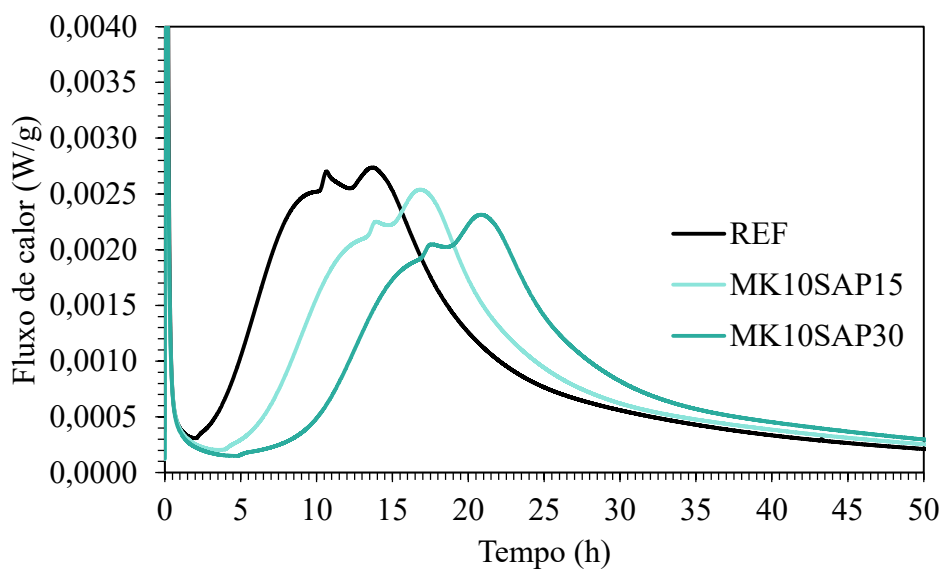
Analisando os valores de calor acumulado total e comparando à referência, há uma tendência de quanto maior a quantidade das adições nos microconcretos, menor o calor acumulado total ao final dos 3 dias de ensaio. As misturas híbridas, ou seja, as que possuem ambas as adições, MK e SAP, foram as que apresentaram maiores variações, diminuindo em até 12,6% o calor acumulado total. Isso pode estar relacionado ao efeito simultâneo do PCE, discutido em 4.2.1, possível excesso de MK, explicado em 4.2.1.2, e à absorção de parte dos íons álcalis presentes na matriz cimentícia, discutido em 4.2.1.1. Em geral, o polímero foi o que menos provocou variações neste parâmetro.

Percebe-se uma relação direta entre o final do tempo de indução e o pico de formação do C-S-H, cujas colunas formataram-se exatamente da mesma maneira. Quanto maior a quantidade de aditivo e adições, mais demorada é a precipitação dos hidratos, sendo o teor de polímero a variável de maior peso, uma vez que ambas as misturas com 0,30% do mesmo foram as com os maiores valores do tempo final de indução.

Tanto o fluxo de calor quanto a taxa de aceleração apresentaram a tendência de diminuir quanto maior a quantidade de adições das misturas, e nas híbridas esta redução foi maior, chegando a 24,2% e 34,8% no fluxo de calor e taxa de aceleração, respectivamente.

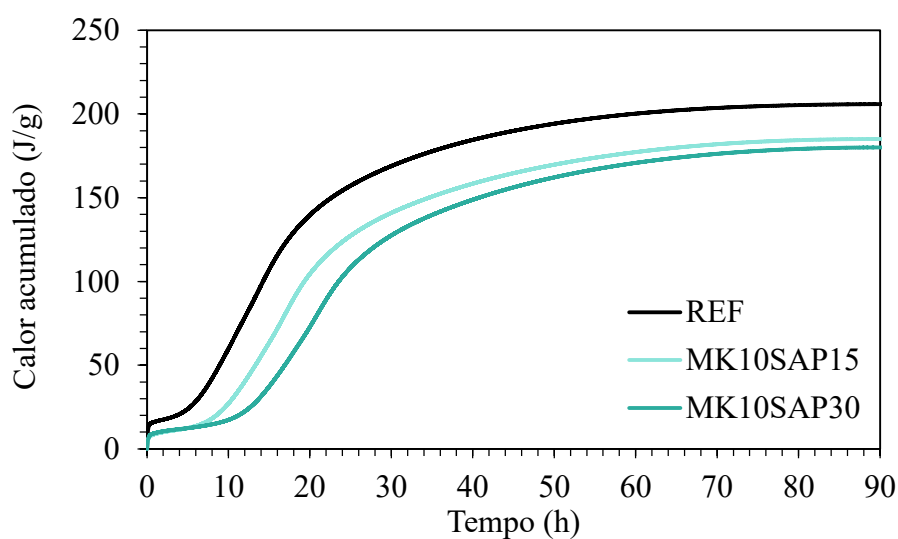
As curvas de cinética de hidratação e a curva de calor acumulado dos microconcretos contendo ambas as adições deste estudo, MK e SAP, estão ilustradas no Gráfico 34 e Gráfico 35, respectivamente.

Gráfico 34- Curvas de cinética de hidratação dos microconcretos de referência, contendo adição de 0,15% e 0,30% de SAP e substituição de 10% de cimento por MK.



Fonte: O autor.

Gráfico 35 - Curvas de liberação de calor acumulado dos microconcretos de referência, contendo adição de 0,15% e 0,30% de SAP e substituição de 10% de cimento por MK.



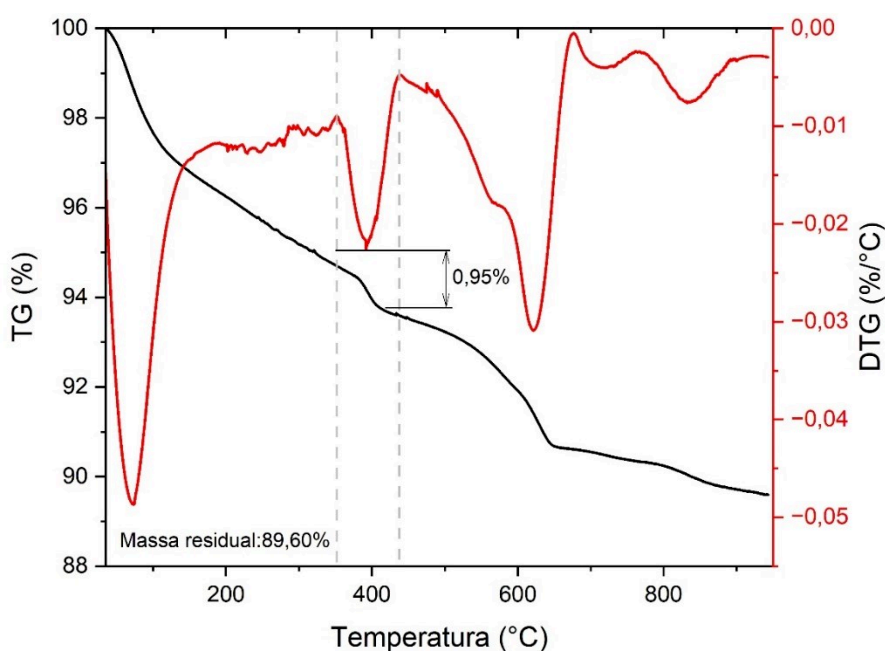
Fonte: O autor.

Com base nos efeitos singulares discutidos anteriormente da presença do PCE, SAP e MK, pode-se inferir que o efeito retardador da hidratação, causado pelo PCE e/ou pelo polímero, tenha predominado sobre o efeito filler do MK, que, por sua vez, tende a acelerar as reações de sulfato. Assim, a alteração no momento de liberação da água, somada à absorção pelo polímero de parte dos íons alcalinos e à "barreira" criada pelo aditivo entre as moléculas de água e cimento, parece ter superado o efeito de potencialização dos sítios de nucleação promovido pela alta área superficial do MK.

4.2.2 Termogravimetria (TG)

O ensaio de termogravimetria foi realizado nos 6 microconcretos do presente estudo, sendo realizado nas idades de 3, 7, 14 e 28 dias. As curvas da mistura referência, aos 28 dias, de TG (linha preta) e DTG (linha vermelha) estão ilustradas no Gráfico 36. Como já explicado no item 2.5.2, DTG representa uma curva derivada do TG, possibilitando uma melhor visualização dos intervalos nos quais são indicados a decomposição da água quimicamente combinada, portlandita (CH) e carbonato de cálcio, ilustrados por seus respectivos picos na curva DTG. Nota-se que os picos referentes à decomposição da água quimicamente combinada aparecem entre 0 e 200°C, os de portlandita entre 340°C e 450°C e os de carbonato de cálcio entre 560°C e 700°C, condizendo com os intervalos descritos na literatura.

Gráfico 36 - Curva TG/DTG do microconcreto REF, aos 28 dias.



Fonte: O autor.

A fim de quantificar a portlandita presente em cada amostra, foi-se utilizada a Equação 6, na qual a porcentagem de massa perdida foi obtida graficamente identificando-se o início e fim do pico de interesse, na curva DTG, e qual a porcentagem de massa correspondente na curva de TG. Como exemplificado no Gráfico 36 a diferença encontrada foi de 0,95%. Os resultados do cálculo de teor de CH se encontram descritos no Quadro 17 acompanhados pelo percentual em relação à referência. Os gráficos de todos os microconcretos em cada uma das idades de análise se encontram no Apêndice D. Baseado nestes dados, os resultados serão analisados separadamente, verificando os efeitos de SAP e MK e das adições em conjunto em relação à mistura de referência no decorrer das idades. Em termos gerais, notou-se que a quantidade de CH aumentou, ao longo das idades, na presença seja de SAP quanto de MK. Este aumento chegou até 54%, como observado na mistura SAP15, aos 14 dias.

Quadro 17 - Resultados calculados a partir do ensaio de termogravimetria do teor de CH e percentual em relação à referência para os microconcretos propostos no programa experimental para as idades de 3, 7, 14 e 28 dias.

Traço	Dias							
	3		7		14		28	
	CH (%)	% REF	CH (%)	% REF	CH (%)	% REF	CH (%)	% REF
REF	4,4	100%	4,0	100%	3,0	100%	3,5	100%
SAP15	3,6	83%	3,3	83%	4,6	154%	4,6	132%
SAP30	4,3	98%	4,3	108%	4,3	144%	4,5	129%
MK10	3,5	79%	3,8	94%	3,5	118%	4,7	135%
MK10SAP15	3,5	81%	3,9	97%	3,2	107%	4,0	114%
MK10SAP30	3,3	75%	4,0	100%	3,7	122%	3,7	105%

Fonte: O autor.

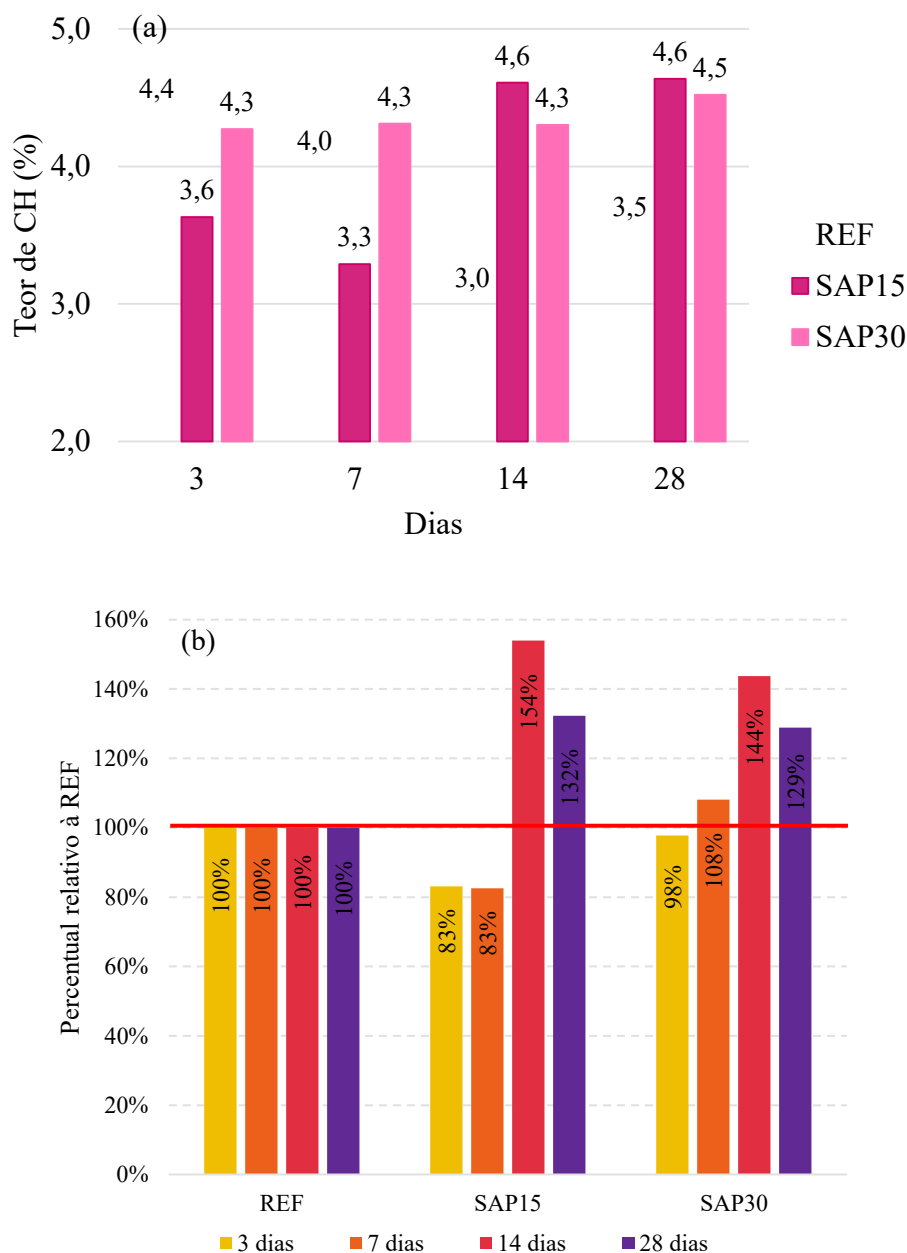
4.2.2.1 Efeito da adição de SAP

Os resultados do cálculo de teor de CH das misturas REF, SAP15 e SAP30, nas idades de 3, 7, 14 e 28 dias e seu percentual relativo à referência, estão ilustrados no Gráfico 37 (a) e (b), respectivamente.

Nota-se que, apenas aos 3 dias, as misturas contendo SAP não apresentaram quantidades de CH superiores à referência. Aos 28 dias, as adições de 0,15% e 0,30% de polímero levaram a teores semelhantes de CH, com variações de no máximo 5%. Pode-se inferir então que a modificação da disponibilidade de parte da água da mistura (interna no SAP), interferiu na formação e

consumo de CH de forma distinta à mistura de referência no decorrer do tempo indicando a influência na cinética de formação dos hidratos.

Gráfico 37 - Resultados de teor de CH (a) e percentual relativo quanto à REF (b), dos microconcretos REF, SAP15 e SAP30 nas idades de 3, 7, 14 e 28 dias.



Fonte: O autor.

Estudos anteriores demonstram que a portlandita atua como inibidora do efeito de retração (Jiang *et al.*, 2018; Yang *et al.*, 2020). Analisando o maior percentual de CH em SAP15 e SAP30 aos 14 dias, pode ser explicado, em parte, os menores valores retração autógena que

estes traços apresentaram no item 4.1.1, na mesma idade de hidratação. Yang *et al.* (2020) também constataram que a presença do SAP nas misturas, aumenta a quantidade CH na matriz, e que isso ocorre devido à ação de cura interna.

Wang *et al.* (2024) testaram a adição de quatro tipos de SAPs em pastas, na proporção de 0,3% e 0,6%, e notou que em todos os tipos e quantidades, as misturas contendo o polímero apresentaram menores valores de CH quando comparadas à referência, nos resultados de ensaio de TG, mas que, entretanto, apresentaram maiores picos de CH ao longo do plano cristalino (0 0 1), nos resultados de DRX. Isso ocorre porque os poros dos SAPs atuam como uma zona de transição interfacial (ITZ) na pasta de cimento. Maior concentração de Ca^{2+} juntamente com uma menor pressão de cristalização, desencadeiam a formação de CH ao longo do plano cristalino nos poros do polímero.

Kazemian e Shafei (2024) verificaram, por meio do cálculo de água combinada e CH através de dados obtidos pela TG, que a presença de SAP aumenta a quantidade de hidratos na mistura. O que foi confirmado por ensaios de DRX que constataram maior grau de hidratação das pastas na presença do polímero. Exceto pelas medições de 1 dia, o qual essas misturas apresentaram grau de hidratação menor que a referência. Isso é perfeitamente explicado pelo fato de parte da água da mistura estar retida no polímero nos primeiros dias.

Kamali e Ghahremaninezhad (2017) explicam que o aumento de CH em misturas com SAP ocorre devido ao avanço da hidratação. Em complemento à isto, Esteves, Lukošiusė e Česniene (2014) afirmam que a presença do polímero favorece a nucleação dos cristais de portlandita durante a hidratação das partículas de cimento. Não sendo um mecanismo relacionado diretamente à liberação de água e à cinética de dessorção, mas sim à área superficial e ao aprisionamento de íons Ca^{2+} na estrutura do SAP, uma vez que notaram que a quantidade de água quimicamente combinada não acompanha este aumento de portlandita.

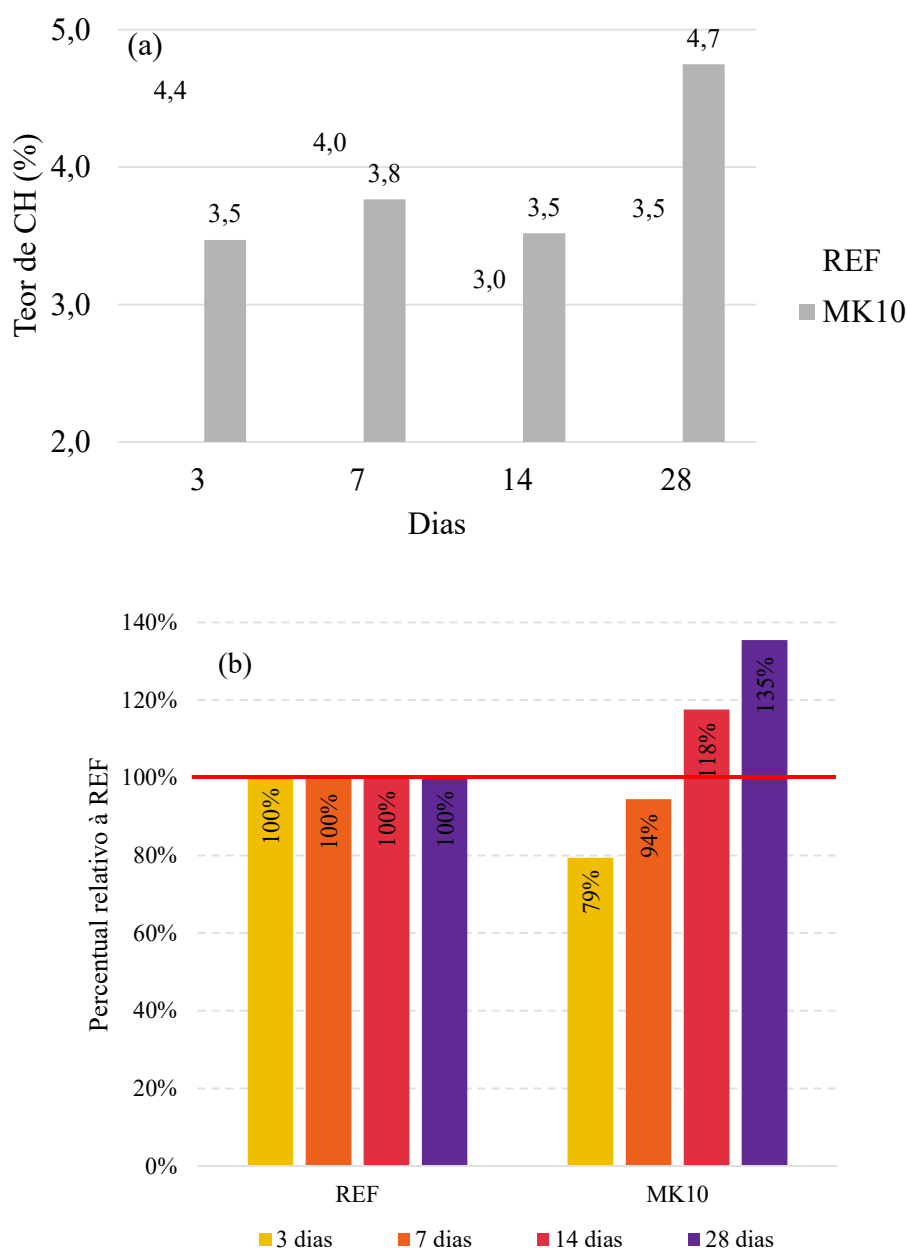
4.2.2.2 Efeito da adição de MK

A quantidade de portlandita definida por meio de cálculo das misturas REF e MK10 nas idades de 3, 7, 14 e 28 dias e seu percentual relativo à referência, estão ilustrados no Gráfico 38 (a) e (b), respectivamente.

Conforme hipóteses levantadas no ensaio de calorimetria, pode ser que o MK não desempenhou adequadamente sua função pozolânica na mistura, nos períodos analisados, uma vez que a quantidade de hidróxido de cálcio na mistura MK10 foi superior à da referência. Isso indica que a portlandita não foi consumida como esperado em reação pozolânica. Esse resultado pode ser

atribuído à cristalinidade detectada no material, o que contribuiu para que ele desempenhasse um papel predominantemente de filler. Outra hipótese também pode ser o excesso de adição de MK, o que pode ter provocado um efeito negativo de diluição em todo o sistema hidratado. Essa hipótese também explica por que a mistura MK10 não superou a referência nos valores de resistência à compressão.

Gráfico 38 - Resultados de teor de CH (a) e percentual relativo quanto à REF (b), dos microconcretos REF e MK10, nas idades de 3, 7, 14 e 28 dias.



El-Diadamony *et al.* (2018) investigaram pastas com substituições de cimento por MK nas proporções de 0%, 5%, 15% e 20%. Os resultados mostraram que a maior perda de massa devido à desidratação de hidróxido de cálcio ocorreu na substituição de 5%, sugerindo que, nessa dosagem, o MK atuou como ponto de nucleação, acelerando a hidratação em relação à amostra de referência. No entanto, nessa fase, o MK ainda não havia começado a consumir CH através das reações pozolânicas. Em dosagens maiores de MK, a perda de massa foi menor, evidenciando a ativação das reações pozolânicas. Com base nesses dados, pode-se inferir que, no presente trabalho, o MK funcionou como ponto de nucleação, aumentando a quantidade de portlandita, mas não ativou plenamente as reações pozolânicas.

Zhang, Bai e Luo (2024) substituíram parte do agregado em suas misturas por MK, quantidades estas que corresponderam a adições de MK de aproximadamente 0, 6 e 25% por massa de cimento. Com isso, os autores identificaram uma redução da presença de CH nas pastas ensaiadas à medida que se aumentava a quantidade de MK, provando que sua presença aumenta a reatividade das reações pozolânicas.

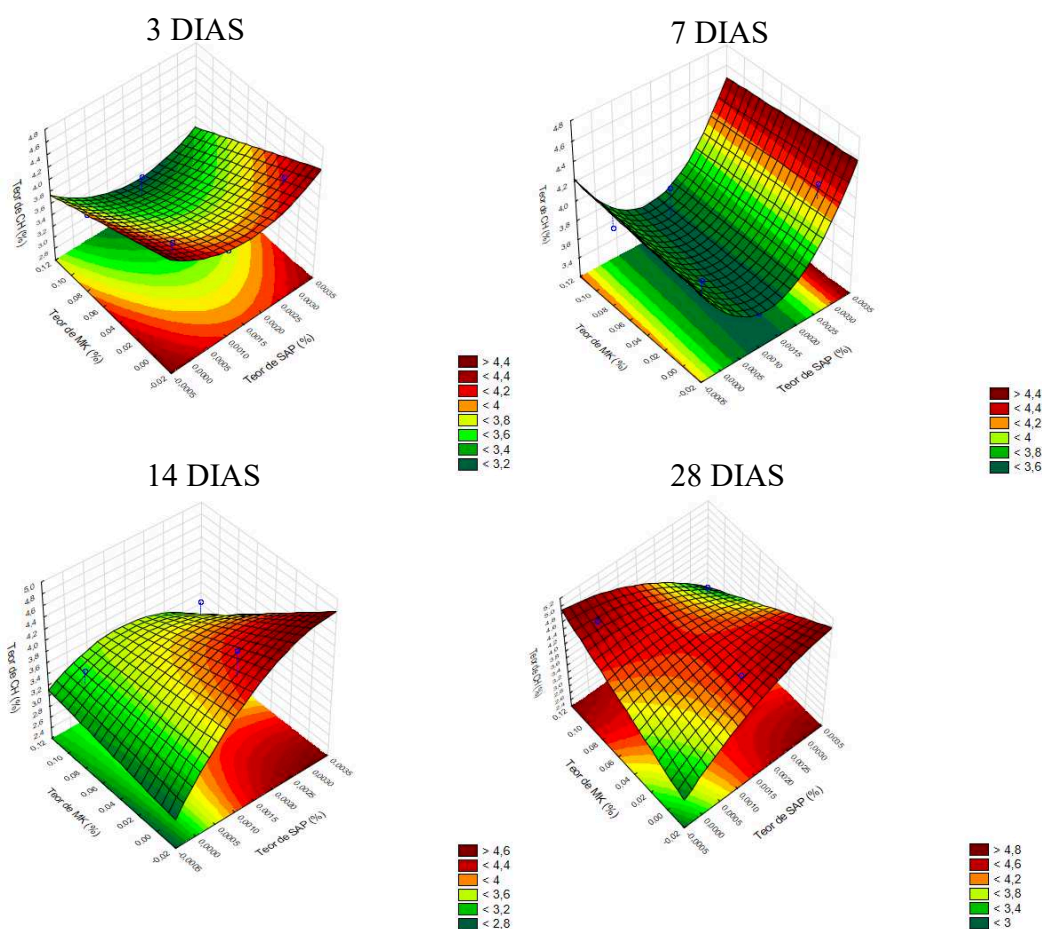
É amplamente conhecido que, ao contrário do C-S-H, a portlandita não contribui significativamente para o aumento da resistência do concreto (Santos *et al.*, 2021; Zeyad *et al.*, 2024). Com isso em vista, os resultados da análise térmica ajudam a explicar os dados de resistência à compressão. Aos 7 dias, a mistura com 10% de MK apresentou maior resistência que a amostra de referência. Nessa mesma idade, MK10 também mostrou menor quantidade de CH em comparação à REF, sugerindo a formação de mais C-S-H, o que pode justificar a maior resistência observada. No entanto, o mesmo não se aplica às demais idades testadas, já que não houveram variações significativas aos 3 e 28 dias.

Os teores de CH apresentados neste estudo, juntamente com a caracterização do MK por DRX, quando comparados aos resultados discutidos por Rêgo (2004) em sua análise de misturas contendo cinzas de casca de arroz (CCA) amorfa e cristalina, corroboram a teoria levantada nas análises de calorimetria de que o MCS deste trabalho é cristalino, e não amorfo, como inicialmente esperado. Ao comparar o padrão de DRX do MK com os das CCAs amorfa e cristalina estudadas por Rêgo (2004), verifica-se maior similaridade com a última. Além disso, ambos os estudos apresentam um aumento nos teores de CH até os 28 dias de idade, reforçando a hipótese de um comportamento predominantemente cristalino do material.

4.2.2.3 Efeito da adição de SAP e MK

A fim de se obter uma melhor visualização da influência da adição de SAP e MK na variável de resposta, teor de hidróxido de cálcio, ao longo do tempo, foram traçadas as superfícies de resposta de 3, 7, 14 e 28 dias, no Gráfico 39.

Gráfico 39 - Superfícies de resposta para o teor de CH, nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.



Fonte: O autor.

O comportamento das misturas variou de acordo com as idades analisadas, como evidenciado pelas superfícies de resposta obtidas. Em todas as idades, há uma tendência de maiores valores de superfície (tons de vermelho) para misturas contendo apenas SAP. A partir dos 7 dias, observa-se que a ausência de qualquer uma das adições tende a resultar em menores valores de superfície (tons de verde), o que sugere que a presença de MK ou SAP promove a progressão da hidratação, evidenciada pela maior quantidade de CH na mistura.

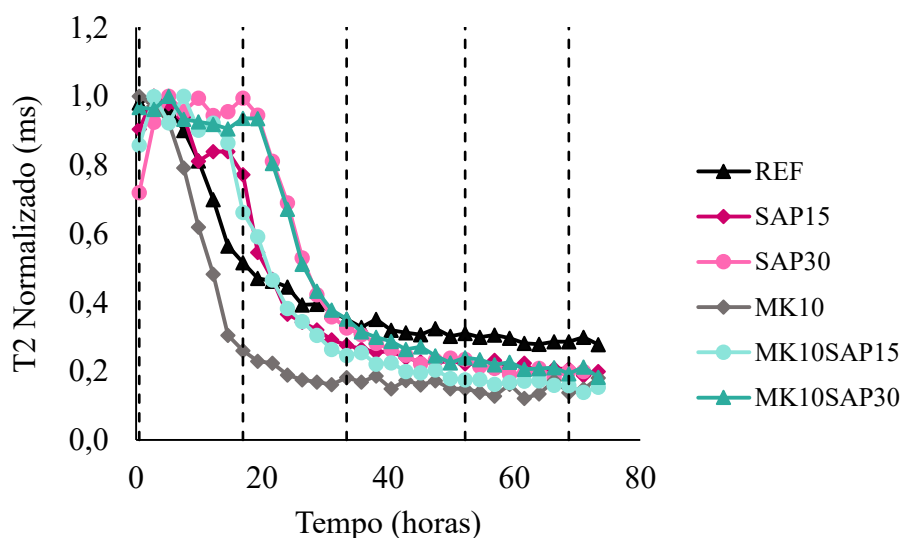
No que diz respeito ao uso simultâneo de SAP e MK, os resultados indicam comportamentos distintos em diferentes idades. Aos 7 dias, a combinação das duas adições resulta em uma redução significativa nos teores de portlandita. No entanto, aos 28 dias, o uso conjunto de SAP e MK aumenta consideravelmente a quantidade de CH presente. Nas idades de 3 e 14 dias, a presença dessas adições leva a um teor moderado de hidróxido de cálcio na mistura.

Esse padrão sugere que o uso combinado de SAP e MK cristalino influencia de forma variada a evolução da hidratação e a formação de produtos como a portlandita, dependendo do estágio de cura da mistura.

4.2.3 Ressonância Magnética de Baixo Campo ^1H (RMN)

O ensaio de ressonância magnética nuclear de baixo campo com núcleo de hidrogênio foi realizado nas seis amostras: REF, SAP15, SAP30, MK10, MK10SAP15 e MK10SAP30. Os resultados estão ilustrados no Gráfico 40. À medida que a hidratação avança, a água da matriz cimentícia é consumida e o material vai se tornando mais rígido, podendo isso ser verificado pela RMN ^1H . O sinal de água obtido no ensaio é oriundo de diferentes sinais com respectivos tempos de relaxamento (T_2). Estes valores foram usados como base para a caracterização microestrutural de cada traço, e baseado no que foi apresentado no item 2.5.3, águas em diferentes graus de confinamento foram identificadas no material: água livre e água quimicamente ligada.

Gráfico 40 - Resultado da RMN ^1H para os microconcretos.

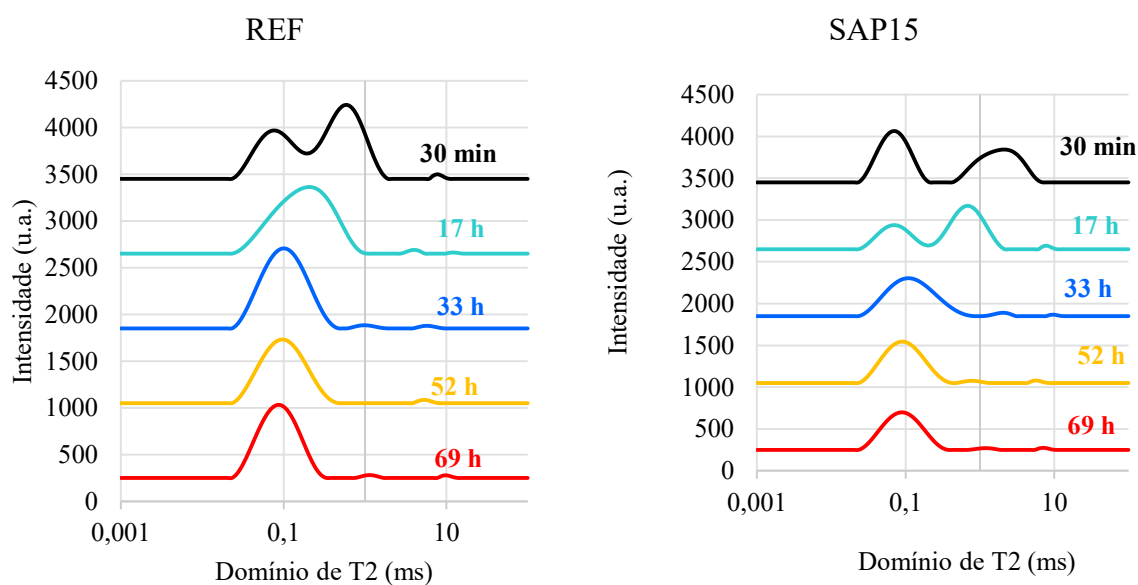


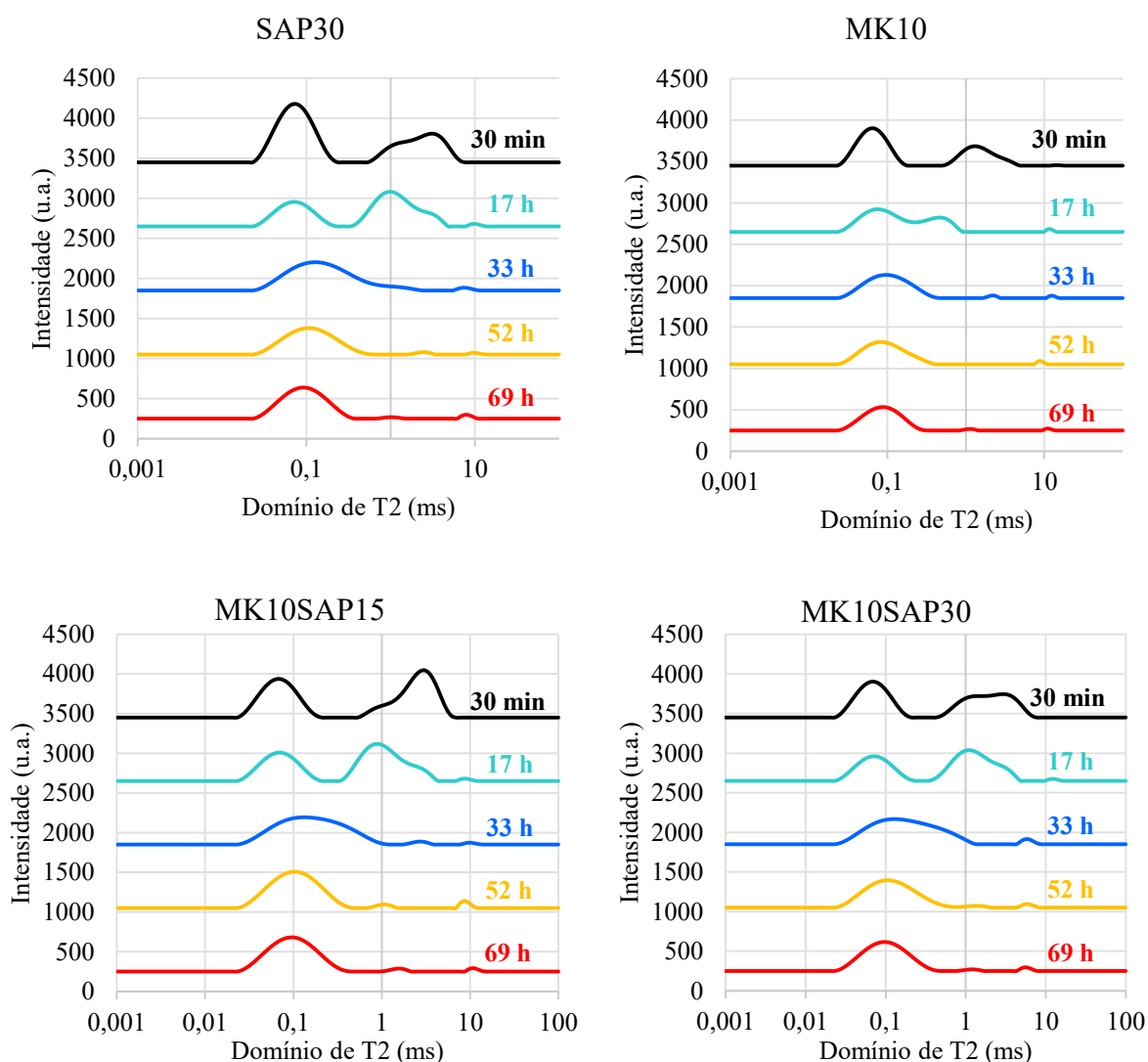
Fonte: O autor.

Como já esperado, nas primeiras horas de ensaio, são ilustrados grandes picos de T2 para todas as amostras oriundos da água livre presente na matriz. A medida, que o tempo passa, a água é consumida na hidratação e a água livre vai gerando hidratos e se tornando quimicamente ligada, em um grau de confinamento maior, justificando a estabilização do sinal.

A transformada de Laplace foi utilizada, por meio de ferramenta computacional, para trazer os dados do gráfico anterior do domínio tempo para o domínio intensidade, convertendo-o no Gráfico 41. Foram escolhidos os tempos de 30 minutos, 17 horas, 33 horas, 52 horas e 69 horas, simbolizados pelas linhas tracejadas (Gráfico 40), representando o início do ensaio, três pontos no meio das curvas decrescentes e um ponto em que os sinais das curvas já se estabilizaram. Os gráficos de intensidade por T2 dos três tempos escolhidos estão ilustrados no Gráfico 41.

Gráfico 41 – Gráficos de RMN ^1H dos microconcretos para os tempos de 30 min, 17 horas, 33 horas, 52 horas e 69 horas.





Fonte: O autor.

Nos microconcretos analisados neste estudo, é notada a presença de 2-3 picos nos resultados de ensaio, mas não foram detectados picos no domínio de T_2 acima de 100 ms. Consequentemente, não foi possível identificar as frações de água confinadas no polímero superabsorvente (SAP). No entanto, a análise dos demais picos permite avaliar a influência das adições na mobilidade da água e na transformação da água de gel ao longo do tempo. Observa-se que, em todas as amostras, os picos apresentam uma redução gradual em sua intensidade à medida que o tempo avança.

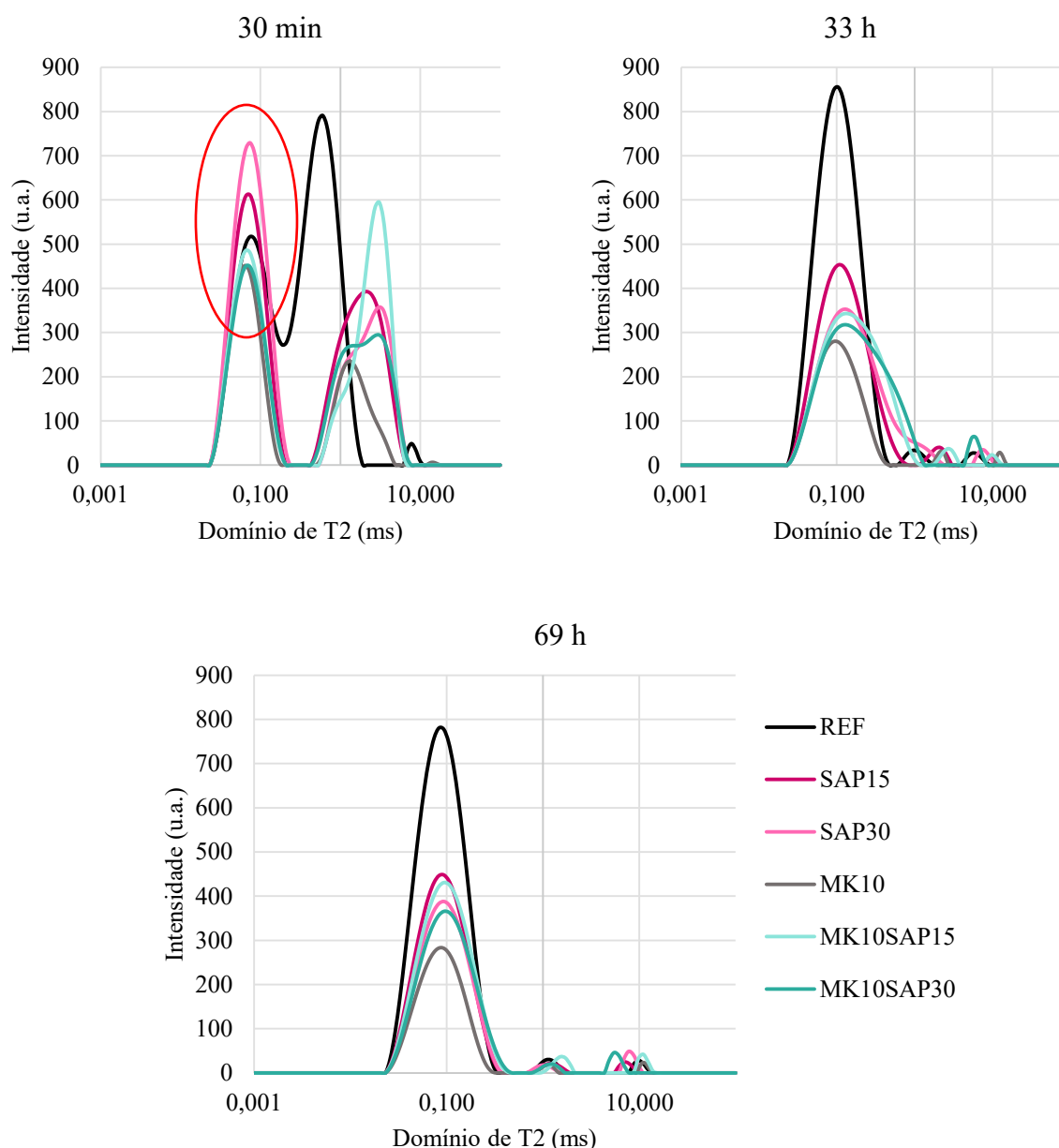
Embora não tenham sido identificados picos com T_2 acima de 100 ms, é possível inferir que, após 33 horas de hidratação, o SAP liberou praticamente a totalidade de água absorvida no início das misturas (SAP15, SAP30, MK10SAP15 e MK10SAP30). Essa suposição é respaldada pelo desaparecimento do segundo pico, evidente nos tempos de 30 minutos e 17

horas, indicando que a água inicialmente retida pelo polímero foi liberada e convertida em hidratos, passando para um estado de maior confinamento.

A presença de MK reduz a intensidade dos picos de água capilar, podendo ser causado pelo processo de hidratação mais rápido devido à maior precipitação de C-S-H. O MK é incorporado na estrutura do gel C-S-H do compósito de cimento formado e não altera a nanoestrutura da região C-S-H. No entanto, ele reduziu significativamente o tamanho dos grandes poros capilares, confirmando o refinamento estrutural esperado (Papp *et al.*, 2023).

Para complementar as análises, foram gerados gráficos agrupando as seis amostras nos tempos de 30 minutos, 33 horas e 69 horas, sendo eles apresentados no Gráfico 42.

Gráfico 42 – Gráficos de RMN ^1H dos microconcretos agrupados de acordo com o tempo (30 min, 33 horas e 69 horas)



Fonte: O autor.

De acordo com Scrivener, Snellings e Lothenbach (2016), picos entre 0,1 e 1 ms correspondem a água entre camadas, entre 1 e 10 ms água de gel e entre hidratos, e entre 10 e 100 ms água capilar. Tendo isto em vista, observa-se que, aos 30 minutos de hidratação, a água, em todos os

microconcretos, está distribuída em água de gel e água entre camadas. Quanto maior o tempo de relaxação, mais livre a porção de água correspondente está, e como se nota, apenas em REF, a maior parte da água se encontra livre aos 30 minutos, em todas as outras amostras a água se apresenta mais confinada, muito provavelmente pela presença do MK e SAP. O MCS provavelmente devido à mais rápida precipitação de C-S-H e o polímero devido à absorção de parte da água disponível.

Com 33 horas de hidratação, basicamente toda a água se concentra próximo ao tempo de relaxação de 0,1 ms, em todos os microconcretos, representando a água de C-S-H entre camadas. Nota-se também o deslocamento dos picos para a esquerda, comprovando o maior confinamento de toda a água, progressão da hidratação e produção de hidratos. A REF, neste tempo, ainda apresentou a maior intensidade de pico, provavelmente devido aos mesmos motivos citados no parágrafo anterior.

O comportamento observado após 33 horas de hidratação também reforça a eficiência do SAP como agente de cura interna. Apesar de todas as misturas conterem a mesma quantidade de água total, sem adição de água extra, a presença do polímero resultou em uma menor intensidade dos picos. Isso sugere que a água foi mais consumida nas misturas com SAP em comparação à mistura de referência, promovendo a formação de uma maior quantidade de hidratos e permitindo um avanço mais significativo no processo de hidratação e no grau de hidratação do material.

A presença de MK também resultou em um halo menor às 33 horas de hidratação, indicando uma maior produção de hidratos na mistura em comparação à mistura de REF. Com base nos resultados obtidos nos ensaios de calorimetria e TG, acredita-se que esse efeito seja atribuído ao papel de filler desempenhado pelas partículas de MK, que atuam como núcleos de cristalização, acelerando o processo de hidratação.

Após 69 horas de hidratação, observa-se a rápida ação das adições e um refinamento dos picos em todas as amostras, com um leve deslocamento para a esquerda. Esse comportamento indica o refinamento da matriz das misturas, uma vez que os poros passam a se concentrar em uma faixa de tamanho mais restrita. A mistura MK10 apresentou o maior refinamento, provavelmente devido ao efeito filler do MK e à presença de partículas finas, que contribuem para a redução da porosidade e a melhoria na estrutura do material.

A ausência de estudos que utilizem RMN ^1H em amostras cimentícias contendo agregado miúdo merece destaque. A maior parte dos trabalhos científicos concentra-se na aplicação desta técnica em amostras de pasta cimentícia. No entanto, com o objetivo de manter as proporções

de materiais utilizadas neste estudo, o agregado miúdo foi incluído nas amostras submetidas à ressonância magnética. Essa inclusão, porém, apresentou diversos desafios.

Nas tentativas iniciais, os sinais de relaxação transversal (T_2) eram extremamente baixos e inviabilizavam a interpretação. Descobriu-se que o alto índice de ferro presente no agregado miúdo gerava interferências magnéticas, prejudicando os resultados. Após o tratamento da areia para remoção do ferro, houve uma melhora nos sinais obtidos. Contudo, os resultados ainda não apresentaram todos os picos esperados de acordo com a literatura, como o pico associado à água aprisionada no polímero superabsorvente (SAP).

Recomenda-se a realização de medições de RMN ^1H por um período de ensaio mais prolongado, a fim de melhor correlacionar a mobilidade da água ao longo dos dias com a formação da porosidade e com outros ensaios de microestrutura. A maioria dos estudos na literatura realiza esse ensaio com pastas. No presente trabalho, foram testadas amostras de microconcreto, e a presença de areia apresentou algumas dificuldades devido ao alto teor de ferro, exigindo tratamento prévio antes do ensaio e diversos testes até que se obtivesse sinais visíveis de relaxação. No entanto, como era de interesse dos autores testar amostras o mais próximas possível das condições dos demais ensaios, optou-se por manter o agregado. Isso limitou o tempo de ensaio a apenas três dias por amostra. Ainda assim, os resultados obtidos permitiram observar parte da mobilidade da água nas amostras.

4.2.4 *Microscopia Eletrônica de Varredura*

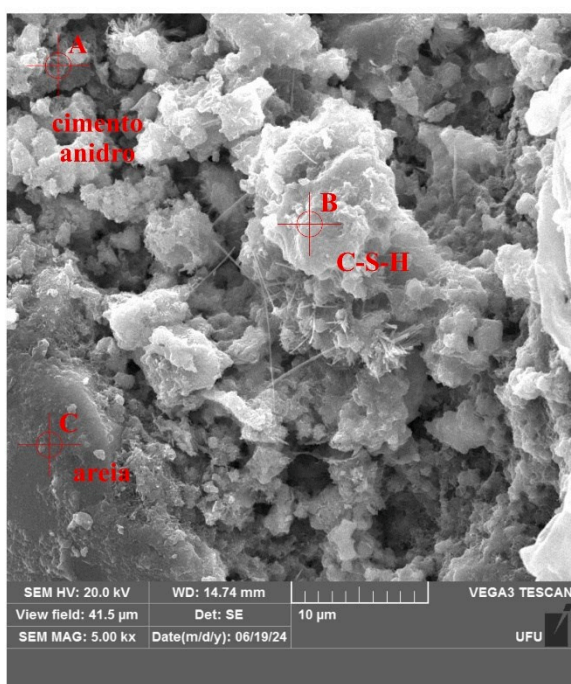
As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em 6 amostras do programa experimental, abrangendo os grupos: REF, SAP15, SAP30, MK10, MK10SAP15 e MK10SAP30, na idade de 28 dias, com o objetivo de identificar itens relevantes para este estudo. As observações mais significativas, que correlacionam os resultados do MEV com as análises químicas, serão detalhadas a seguir. No entanto, devido à heterogeneidade da microestrutura e ao tamanho das amostras, os aspectos descritos não devem ser considerados como representativos de toda a amostra. Foram realizadas também análises semiquantitativas utilizando Espectrofotometria por Energia Dispersiva (EDS) para analisar com maior detalhamento as micrografias.

Na Figura 21, é ilustrada uma amostra do microconcreto REF, aos 28 dias de idade, analisada pelo MEV, Figura 21 (a), e o EDS dos pontos A, B e C, Figura 21 (b). Na literatura, é conhecido que a razão entre o teor de cálcio e silício (Ca/Si) em partículas de C-S-H é tipicamente menor do que o das partículas anidras do cimento de origem (Taylor, 1997). Com base nisso, podemos inferir que o ponto A representa uma região com partículas anidras de cimento, enquanto o

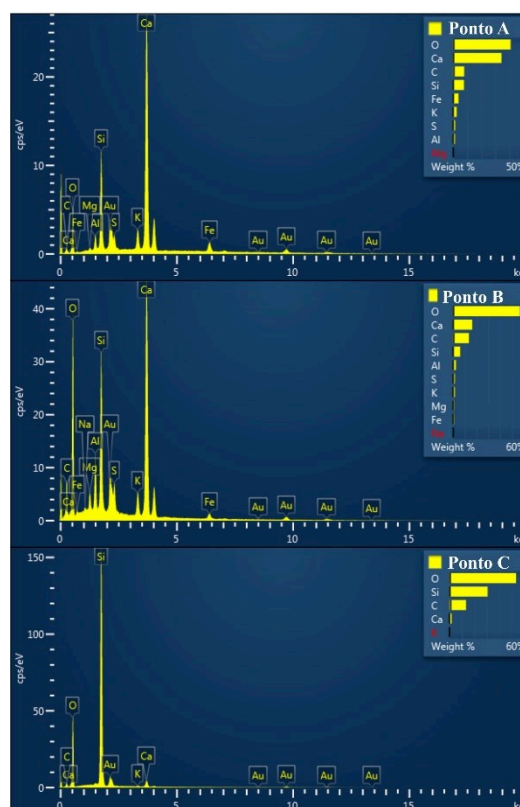
ponto B corresponde a uma área onde predominam partículas de C-S-H. Essa distinção é apoiada pela análise de EDS, que revela uma proporção de Ca/Si significativamente menor no ponto B em comparação com o ponto A. A presença de cimento anidro na matriz se justifica pela baixa relação a/c da mistura. A EDS também aponta que o ponto C se trata de um grão de areia em meio à matriz cimentícia.

Figura 21 – Amostra REF 28 dias, (a) região observada contendo uma partícula de areia, regiões anidras e partículas de C-S-H, e (b) EDS dos pontos A, B e C.

a)



b)

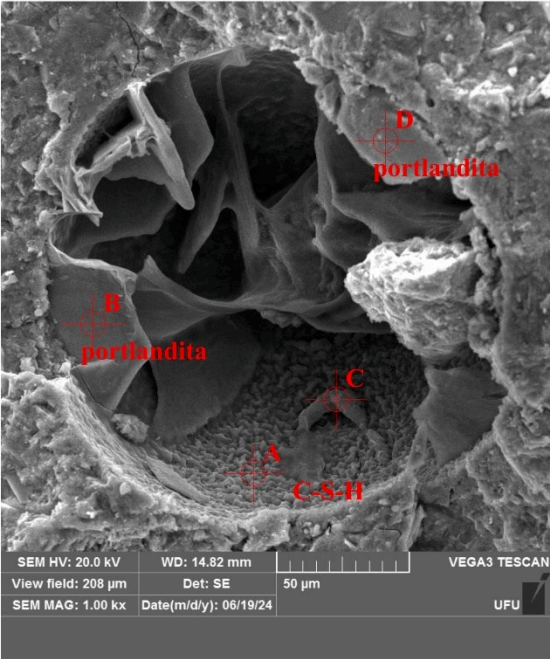


Fonte: O autor.

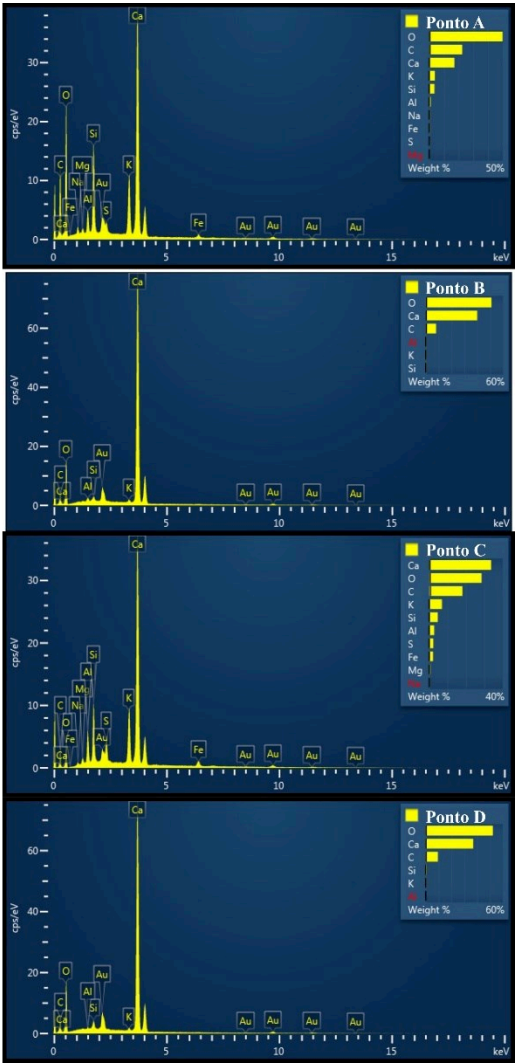
Na Figura 22, está ilustrada uma micrografia da amostra SAP15, e sua respectiva análise de EDS, a fim de identificar os compostos presentes nos poros deixados pelo polímero. Os poros deixados pelo SAP apresentam precipitações de C-S-H (ponto A) e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (pontos B e D) aderidas às suas paredes. Esse comportamento também foi observado nas micrografias de Agostinho (2021), Manzano (2016) e Junior (2017). Com base nos elementos químicos identificados no ponto C, acredita-se que essa região possa conter fases AFm, devido à presença de ferro; etringita, pela detecção de enxofre; além de C-S-H e portlandita. Os poros deixados pelo SAP na amostra SAP30 também apresentaram precipitações de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, como ilustrado na Figura 23.

Figura 22 - Amostra SAP15 28 dias, (a) região com poro de SAP analisado e (b) EDS dos pontos A, B, C e D.

a)

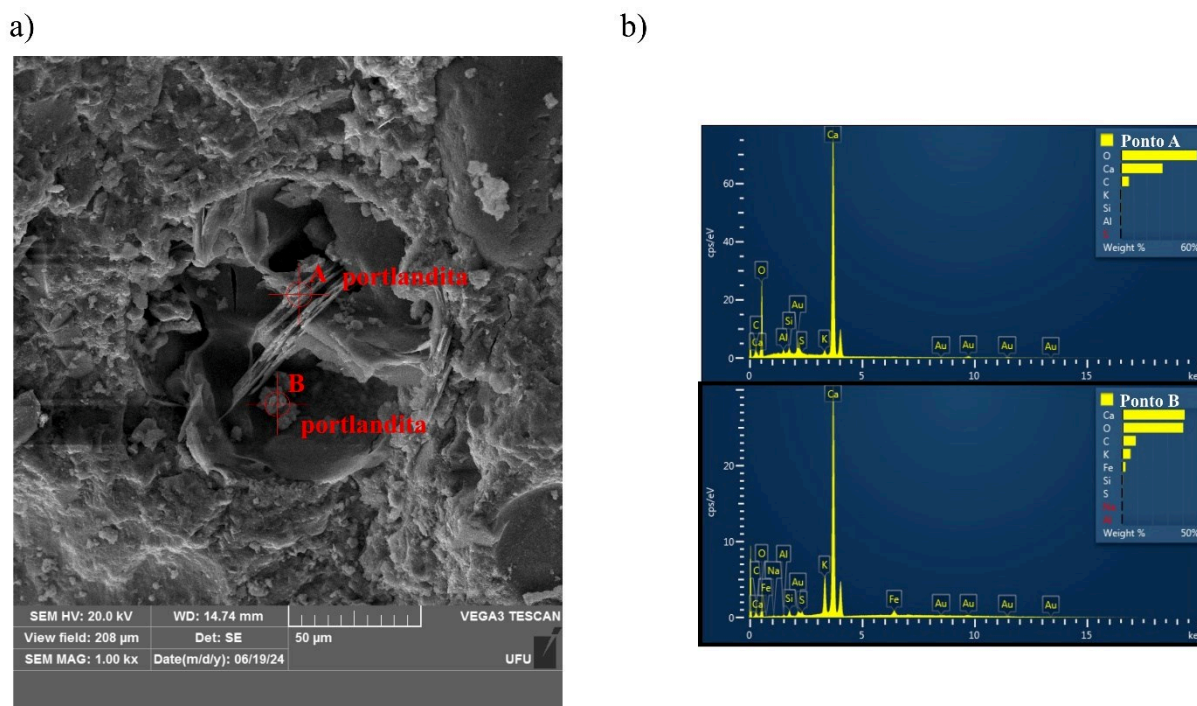


b)



Fonte: O autor.

Figura 23 - Amostra SAP30, aos 28 dias, (a) região com poro de SAP analisado e (b) EDS dos pontos A e B.

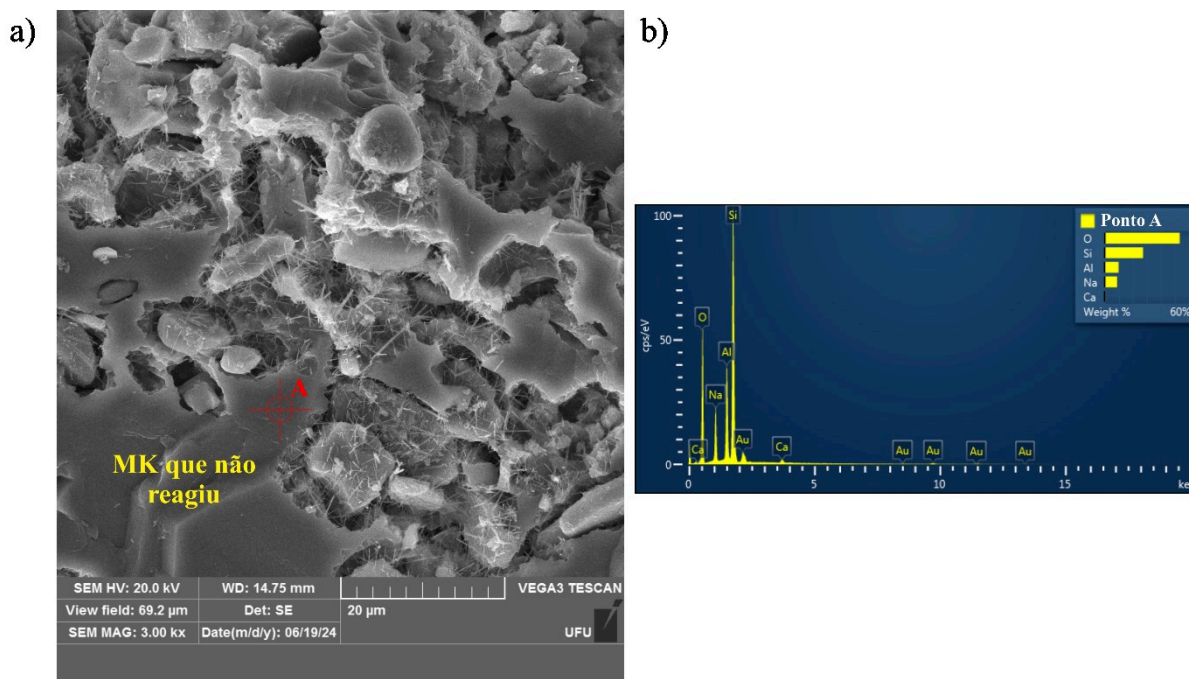


Fonte: O autor.

Bazzoni (2014) e Scrivener, Juilland e Monteiro (2015) afirmam que, à medida que a hidratação avança, numerosas agulhas de C-S-H se formam e crescem. No entanto, chega um momento em que a superfície das partículas está completamente recoberta, impossibilitando o crescimento adicional do C-S-H. Assim, para que os produtos de hidratação continuem a se formar, é necessário espaço disponível. Nesse contexto, os poros deixados pelo SAP tornam-se pontos ideais para a precipitação de hidratos, especialmente em uma matriz densa resultante de uma baixa relação a/c. Esse fenômeno pode explicar a presença de hidratos observados nas micrografias de SAP15 e SAP30.

Os ensaios de calorimetria e termogravimetria indicaram que talvez o MK não desempenhou seu papel pozolânico, uma vez que não houve redução significativa da portlandita nas misturas com MK, e por isso, usou-se o EDS para analisar as amostras mais afundo. Na Figura 24, está representada uma amostra de MK10, aos 28 dias. Observam-se partículas de MK não reagidas, o que pode explicar por que o material não atuou como esperado. É possível que a dosagem de 10% tenha sido excessiva para a composição da mistura, limitando a capacidade do MK de reagir adequadamente na matriz cimentícia.

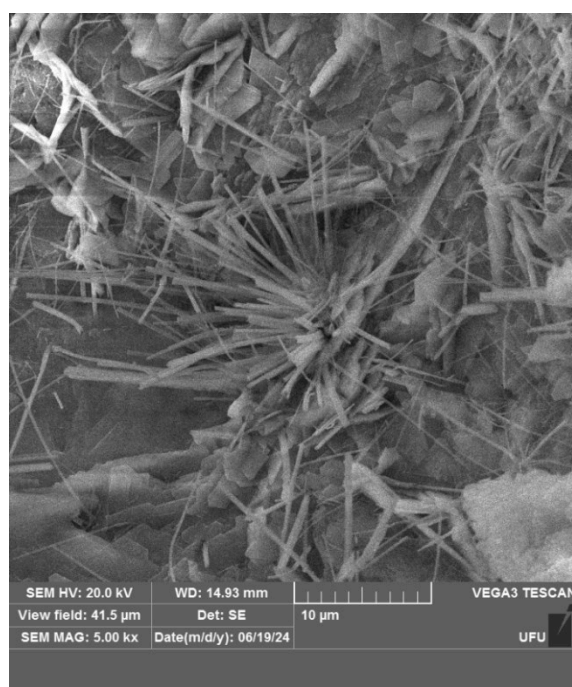
Figura 24 - Amostra MK10 aos 28 dias. (a) partículas de MK que não reagiram, e (b) EDS do ponto A.



Fonte: O autor.

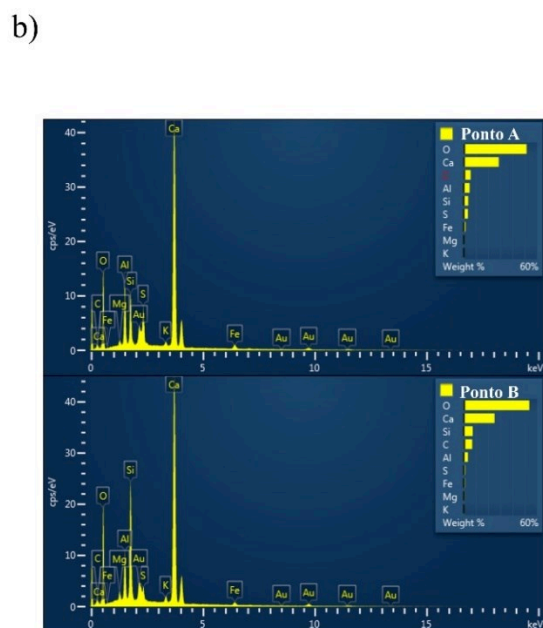
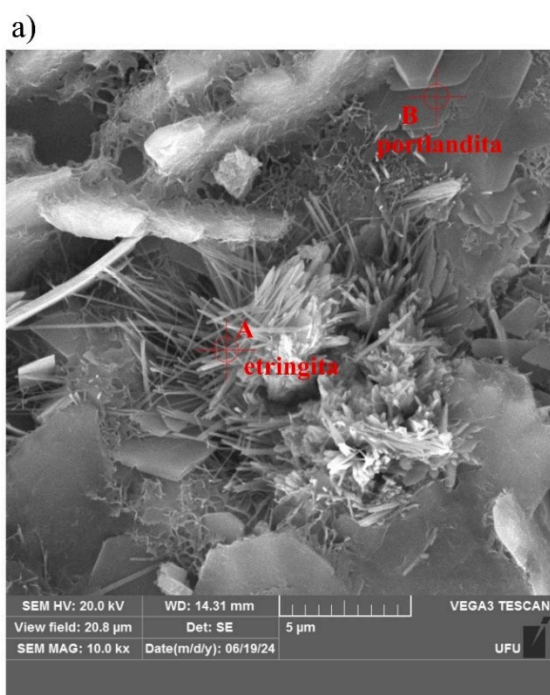
No interior dos poros dos microconcretos híbridos, observa-se com maior nitidez a presença de etringita, identificada pelo formato característico de agulhas, e de portlandita, reconhecida pelas placas hexagonais em ambas as amostras, MK10SAP15 e MK10SAP30, como ilustrado na Figura 25 e Figura 26, respectivamente. Sugere-se que a formação de CH no interior dos poros aumenta à medida que os teores de adições na mistura se elevam. As partículas de SAP parecem atuar como pontos de nucleação, um efeito que é potencializado pela adição de MK, devido ao seu efeito fíler. Através do EDS feito na amostra MK10SAP30 (Figura 26), é possível confirmar, que pelos elementos químicos identificados, a presença de portlandita e etringita é confirmada.

Figura 25 - Aparentes agulhas de etringita e placas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na amostra MK10SAP15, aos 28 dias de idade.



Fonte: O autor.

Figura 26 - Amostra MK10SAP30 aos 28 dias. (a) região com agulhas de etringita e placas hexagonais de portlandita, e (b) EDS do ponto A e B.



Fonte: O autor.

5 CONCLUSÕES

Com base em toda a análise e discussão realizadas ao longo deste trabalho, foram estabelecidas as principais conclusões obtidas:

- O SAP controla o comportamento em relação à retração autógena, mesmo na ausência de água adicional para cura interna. Dependendo da dosagem empregada, ele pode reduzir significativamente ou até eliminar a retração autógena.
- A presença conjunta de MK e 0,15% de SAP é capaz de potencializar a resistência à compressão da mistura cimentícia em que forem utilizados.
- O uso de aditivo superplastificante a base de policarboxilato altera a cinética de hidratação, retardando as reações de dissolução e da produção de C-S-H (resultados de calorimetria por indução isotérmica), indicando que a presença do mesmo pode ter influenciado nos resultados deste trabalho.
- O SAP rege maior domínio sobre a cinética de hidratação, quando comparado ao MK, sobressaindo aos efeitos do MCS (resultados de calorimetria por indução isotérmica).
- Pelos resultados do ensaio de calorimetria por indução isotérmica e termogravimetria, acredita-se que talvez o MK utilizado neste trabalho não atuou como uma adição pozolânica, mas sim, um fíler. Concordando com o DRX do material que indica um componente cristalino e não amorfo.
- Os resultados de ressonância magnética de baixo campo provaram que o SAP é um agente de cura interna eficiente, mesmo na ausência de água extra de cura interna, apresentando um maior grau de consumo de água comparado às misturas sem o polímero.
- A RMN ^1H comprovou um maior refinamento da matriz cimentícia na presença de MK, muito provavelmente pela sua atuação como fíler e sua alta composição de finos.
- Tanto os resultados de análise das propriedades das misturas no estado endurecido quanto as análises microestruturais indicam que talvez o MK não atuou como uma pozolana, como era esperado, mas predominantemente como fíler, nas idades analisadas.
- As micrografias revelaram que os poros deixados pelo SAP, após sua dessorção, atuaram como pontos de precipitação de hidratos. Esse comportamento pode ser atribuído, em grande parte, à estrutura densa das misturas e à baixa relação a/c, que favorecem a formação e o depósito de produtos de hidratação nesses espaços.

- As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permitiram identificar partículas anidras de MK. Essa observação sugere que o MCS pode ter uma estrutura predominantemente cristalina, em vez de amorfa, como inicialmente esperado.

Em resumo, a adição de SAP em misturas cimentícias, sem o uso de água extra de cura interna, se mostrou eficaz na mitigação da retração autógena, aumento da resistência à compressão e modificação da microestrutura, refinando-a e potencializando a produção de C-S-H e etringita. A adição de MK desempenhou um papel predominantemente de filer nas misturas, resultando em aumento da retração autógena, redução da resistência à compressão e modificação da microestrutura. No entanto, seu uso combinado com o SAP demonstrou potencial para melhorar a resistência à compressão das misturas, além de favorecer a produção de C-S-H.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados apresentados e discutidos neste trabalho forneceram importantes esclarecimentos sobre a análise do uso de SAP e MK em materiais cimentícios. Contudo, ainda permanecem algumas lacunas que demandam maior aprofundamento e investigação, abrindo oportunidades para futuros estudos, tais como:

- Repetição da metodologia empregada neste estudo utilizando MK amorfo, assegurando previamente sua pozolanicidade por meio de ensaios específicos.
- Repetição da metodologia empregada neste estudo utilizando o mesmo em idades mais avançadas, 96 e 128 dias por exemplo.
- Análise da durabilidade de materiais cimentícios com adição simultânea de SAP e MK, mas sem o uso de água extra para cura interna.
- Reprodução da metodologia em concretos, ou seja, incluindo a presença de agregado graúdo na matriz cimentícia.
- Execução de ensaios de RMN H^1 com adaptações na composição das pastas, correspondentes aos microconcretos utilizados neste trabalho, para avaliar a mobilidade da água na matriz com SAP e MK, eliminando a interferência do agregado miúdo.
- Investigação da interação entre aditivos superplastificantes de diferentes bases químicas e a presença de SAP e MK, visando compreender suas influências na mistura.

Essa lista destaca caminhos promissores para ampliar o entendimento e otimizar o uso desses materiais na construção civil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, S.; NEHDI, M. L.; SALEEM, M. A. Ultra-High Performance Concrete: Mechanical Performance, Durability, Sustainability and Implementation Challenges. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, v. 10, n. 3, p. 271–295, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40069-016-0157-4>

ABNT. **NBR 6118 - Projeto de estruturas de concreto - Procedimento**. Rio de Janeiro (RJ): Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2014.

ABNT. **NBR 16372 - Cimento Portland e Outros Materiais em Pó - Determinação da Finura Pelo Método de Permeabilidade ao Ar (Método de Blaine)**. Rio de Janeiro (RJ): Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2015.

ABNT. **NBR 5738 - Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova**. Rio de Janeiro (RJ): Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2015 b.

ABNT. **NBR 13276 - Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do índice de consistência**. Rio de Janeiro (RJ): [s. n.], 2016.

ABNT. **NBR 16605 - Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica**. Rio de Janeiro (RJ): Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2017.

ABNT. **NBR 16697 - Cimento Portland — Requisitos**. Rio de Janeiro (RJ): Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2018 a.

ABNT. **NBR 5739 - Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro (RJ): Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2018 b.

ABNT. **NBR 7215 - Cimento Portland — Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro (RJ): Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2019.

ABNT. **NBR 16916 - Agregado miúdo — Determinação da densidade e da absorção de água**. Rio de Janeiro (RJ): Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2021.

ABNT. **NBR 17054 - Agregados - Determinação da composição granulométrica - Método de ensaio**. Rio de Janeiro (RJ): Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2022 a.

ABNT. **NBR 7211 - Agregados para concreto - Requisitos**. Rio de Janeiro (RJ): Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2022 b.

ACKER, P. ACKER, P. Comportement mécanique du béton. Rapport de Recherche LCPC, v. 152, 1988. Comportement mécanique du béton. **Rapport de Recherche LCPC**, v. 152, 1988.

AGHAEE, K.; SPOSITO, R.; THIENEL, K. C.; KHAYAT, K. H. Effect of additional water or superplasticizer on key characteristics of cement paste made with superabsorbent polymer and other shrinkage mitigating materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 136, n. September 2022, p. 104893, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104893>

AGOSTINHO, L. B. **Análise Microestrutural de Pastas de Cimento Portland de Alta Resistência Contendo Polímero Superabsorvente e Nanosílica**. 2021. [s. l.], 2021. Disponível em: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en%7B&%7DbtnG=Search%7B&%7Dq=intitle:Univer%7B%7Dcidade+de+Bras%7B%7Dlia%7B%7D#%7D9>

AGOSTINHO, L. B.; DE C. PEREIRA ALEXANDRE; DA SILVA, E. F.; TOLEDO FILHO, R. D. Rheological study of Portland cement pastes modified with superabsorbent polymer and nanosilica. **Journal of Building Engineering**, v. 34, p. 102024, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.job.2020.102024>

AL MAKHADMEH, W.; SOLIMAN, A. On the mechanisms of shrinkage reducing admixture in alkali activated slag binders. **Journal of Building Engineering**, v. 56, p. 104812, 2022. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.job.2022.104812>

ALMAKHADMEH, W.; SOLIMAN, A. Understanding the Shrinkage Behaviour of Alkali-Activated Slag Binders Modified by the Superabsorbent Polymer. **SSRN Electronic Journal**, v. 365, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.2139/ssrn.4139012>

ALMEIDA, L. M.; PIRES, C.; COELHO, A. B. Microscópios Eletrônicos. In: **Microscopia, contexto histórico, técnicas e procedimentos para observação de amostras biológicas**. 1. ed. São Paulo: Érica Ltda, 2014. p. 66–79.

ANDRADE NETO, J. da S.; SANTOS, T. A.; PINTO, S. de A.; DIAS, C. M. R.; RIBEIRO, D. V. Effect of the combined use of carbon nanotubes (CNT) and metakaolin on the properties of cementitious matrices. **Construction and Building Materials**, v. 271, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121903>

ANTONI, M.; ROSSEN, J.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 12, p. 1579–1589, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.006>

ARORA, A.; AGUAYO, M.; HANSEN, H.; CASTRO, C.; FEDERSPIEL, E.; MOBASHER, B.; NEITHALATH, N. Microstructural packing- and rheology-based binder selection and characterization for Ultra-high Performance Concrete (UHPC). **Cement and Concrete Research**, v. 103, n. February 2017, p. 179–190, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.013>

ASSMANN, A. **Physical Properties of Concrete**. 2013. [s. l.], 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-030-10510-5_3

ASTM. **C1698 - Standard Test Method for Autogenous Strain of Cement Paste and Mortar**. [S. l.: s. n.]. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/C1698-19.2>.

ASTM. **ASTM E178 - Standard Practice for Dealing With Outlying Observations Annual Book of ASTM Standards**. [S. l.: s. n.]. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/E0178-21.2>.

BARATA, M. S. **Concreto de alto desempenho no estado do Pará: Estudo de viabilidade técnica e econômica de produção de concreto de alto desempenho com os materiais disponíveis em Belém através do emprego de adições de sílica ativa e metacaulim**. 1998. -

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 1998.

BAZZONI, A. **Study of early hydration mechanisms of cement by means of electron microscopy**. 2014. - École Polytechnique Fédérale De Lausanne, [s. l.], 2014.

BETTENCOURT, A.; GONÇALVES, A. **Autogenous Shrinkage Measurements on Cement Pastes : Influence of W/C , Cement Fineness , C3A Content , and Superplasticizer Dosage**. Lisboa: [s. n.], 2010.

BORGES, J. G. **Metodologia dos Tubos Corrugados para Determinação da Retração Autógena em Materiais Cimentícios de Alto Desempenho Contendo Polímero Superabsorvente**. 2019. - Universidade de Brasília, [s. l.], 2019. Disponível em: http://www.pgea.unb.br/~lasp/research/DEFESA_VALERIO_AYMORE_MARTINS_DM-500_2012.pdf

BROWN, P. W.; BOTHE, J. V. The stability of ettringite. In: **Advances in Cement Research**. [S. l.: s. n.]. v. 5, p. 47–63. Disponível em: <https://doi.org/10.1680/adcr.1993.5.18.47>

BULLARD, J. W.; JENNINGS, H. M.; LIVINGSTON, R. A.; NONAT, A.; SCHERER, G. W.; SCHWEITZER, J. S.; SCRIVENER, K. L.; THOMAS, J. J. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208–1223, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011>

CARMO, J. B. M.; PORTELLA, K. F. Estudo comparativo do desempenho mecânico da sílica ativa e do metacaulim como adições químicas minerais em estruturas de concreto. **Cerâmica**, v. 54, p. 309–318, 2008. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1590/S0366-69132008000300007>

CAVALCANTE, D. G.; MARQUES, M. G. dos S.; MELO FILHO, J. de A.; VASCONCELOS, R. P. de. Influence of the levels of replacement of portland cement by metakaolin and silica extracted from rice husk ash in the physical and mechanical characteristics of cement pastes. **Cement and Concrete Composites**, v. 94, n. May, p. 296–306, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.10.001>

CHEN, F.; BAI, S.; GUAN, X.; QIAO, J.; GOU, H. Influence of type and particle size of superabsorbent polymer on early water distribution and internal curing zone properties of cement paste. **Cement and Concrete Composites**, v. 150, n. January, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105526>

CHEN, F.; LYU, J.; GUAN, X.; QIAO, J.; GOU, H. Influence of the water absorption-release processes of superabsorbent polymer with varying amounts of extra-entrained water on the surrounding cement paste. **Cement and Concrete Composites**, v. 157, n. August 2023, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2025.105953>

CHEN, Y.; LIANG, M.; ZHANG, Y.; LI, Z.; ŠAVIJA, B.; SCHLANGEN, E.; ÇOPUROĞLU, O. Can superabsorbent polymers be used as rheology modifiers for cementitious materials in the context of 3D concrete printing? **Construction and Building Materials**, v. 371, n. December 2022, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130777>

CHINDASIRIPHAN, P.; YOKOTA, H.; KAWABATA, Y.; PIMPAKAN, P. Combined effect

of rice husk ash and superabsorbent polymer on self-healing capability of mortar. **Construction and Building Materials**, v. 338, p. 127588, 2022. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127588>

CHINDASIRIPHAN, P.; YOKOTA, H.; PIMPAKAN, P. Effect of fly ash and superabsorbent polymer on concrete self-healing ability. **Construction and Building Materials**, v. 233, p. 116975, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116975>

CUNHA, T. A.; AGOSTINHO, L. B.; SILVA, E. F. Application of Nano-silica Particles to Improve the Mechanical Properties of High Performance Concrete Containing Superabsorbent Polymers. **RILEM Bookseries**, v. 24, p. 211–221, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-030-33342-3_23

DAL MOLIN, D. C. C. Adições Minerais. *In: Concreto: Ciência e Tecnologia*. 1. ed. [S. l.]: Ibracon, 2011. p. 261–309.

DE MEYST, L.; MANNEKENS, E.; VAN TITTELBOOM, K.; DE BELIE, N. The influence of superabsorbent polymers (SAPs) on autogenous shrinkage in cement paste, mortar and concrete. **Construction and Building Materials**, v. 286, p. 122948, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122948>

DEN HEEDE, P.; MIGNON, A.; HABERT, G.; DE BELIE, N. Cradle-to-gate life cycle assessment of self-healing engineered cementitious composite with in-house developed (semi-)synthetic superabsorbent polymers. **Cement and Concrete Composites**, v. 94, p. 166–180, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.08.017>

DILBAS, H. Rheology of Superabsorbent Polymer-Modified and Basalt Fiber-Reinforced Cement Paste with Silica Fume: Response Surface Methodology. **Journal of Sustainable Construction Materials and Technologies**, v. 9, n. 1, p. 60–71, 2024. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.47481/jscmt.1338751>

EL-DIADAMONY, H.; AMER, A. A.; SOKKARY, T. M.; EL-HOSEN, S. Hydration and characteristics of metakaolin pozzolanic cement pastes. **HBRC Journal**, v. 14, n. 2, p. 150–158, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.hbrcj.2015.05.005>

ESTEVES, L. P.; LUKOŠIUTE, I.; ČESNIENE, J. Hydration of cement with Superabsorbent polymers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 118, n. 2, p. 1385–1393, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4133-4>

FANG, S.; WANG, G.; XING, R.; CHEN, X.; LIU, S.; QIN, Y.; LI, K.; WANG, X.; LI, R.; LI, P. Synthesis of superabsorbent polymers based on chitosan derivative graft acrylic acid-co-acrylamide and its property testing. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 575–584, 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.176>

FARZANIAN, K.; PIMENTA TEIXEIRA, K.; PERDIGÃO ROCHA, I.; DE SA CARNEIRO, L.; 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. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.082>

FRIEDRICH, S. V. Superabsorbent Polymers (SAP). *In*: SPRINGER (org.). **RILEM TC 225-SAP. Application of superabsorbent polymers in concrete construction**. London: [s. n.], 2012.

GHASEMI, N.; FATHI, M.; MAZHARI, M. A comparison between mechanical and physical properties of concretes containing superabsorbent polymer and polymers. **Asian Journal of Civil Engineering**, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42107-022-00506-z>

GLEIZE, P. J. P.; CYR, M.; ESCADEILLAS, G. Effects of metakaolin on autogenous shrinkage of cement pastes. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, 2007.

GUO, J.; WANG, K.; ZHANG, P.; XU, H. Effect of Internal Curing on Early-Age Properties of Concrete Under Simulative Natural Environment in Arid Regions. **SSRN Electronic Journal**, v. 362, n. November 2022, p. 129697, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.2139/ssrn.4081157>

HAN, J.; SHUI, Z.; WANG, G.; SUN, T.; GAO, X. Performance evaluation of steam cured HPC pipe piles produced with metakaolin based mineral additives. **Construction and Building Materials**, v. 189, p. 719–727, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.044>

HASHOLT, M. T.; JENSEN, O. M. Chloride migration in concrete with superabsorbent polymers. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 290–297, 2015. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.09.023>

HAY, R.; PENG, B.; CELIK, K. Filler effects of CaCO₃ polymorphs derived from limestone and seashell on hydration and carbonation of reactive magnesium oxide (MgO) cement (RMC). **Cement and Concrete Research**, v. 164, n. October 2022, p. 107040, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.107040>

HE, R.; TAN, Y.; CHEN, H.; WANG, Z.; ZHANG, J.; FANG, J. Preparation and properties of novel superabsorbent polymer (SAP) composites for cementitious materials based on modified metakaolin. **Construction and Building Materials**, v. 258, p. 119575, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119575>

HESSE, C.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes: Correlation of heat flow curves with early hydration reactions. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 1, p. 123–128, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.014>

HUANG, Q.; WANG, Q.; ZHANG, Z.; SHEN, C.; ZHOU, W.; XU, X.; ZHU, X. Effect of metakaolin fineness on performance and microstructure of cement-based materials. **Journal of Building Engineering**, v. 99, n. August 2024, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2024.111577>

JENSEN, O. M.; HANSEN, P. F. Water-entrained cement-based materials: I. Principles and theoretical background. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 4, p. 647–654, 2001. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00463-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00463-X)

JIANG, C.; JIN, C.; WANG, Y.; YAN, S.; CHEN, D. Effect of heat curing treatment on the drying shrinkage behavior and microstructure characteristics of mortar incorporating different content ground granulated blast-furnace slag. **Construction and Building Materials**, v. 186, p. 379–387, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.079>

JIANG, D.; LI, X.; LV, Y.; LI, C.; JIANG, W.; LIU, Z.; XU, J.; ZHOU, Y.; DAN, J. Autogenous shrinkage and hydration property of alkali activated slag pastes containing superabsorbent polymer. **Cement and Concrete Research**, v. 149, n. August, p. 106581, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106581>

JIANG, D.; LI, X.; ZHAO, P.; LV, Y.; LI, C.; FAN, F.; SOBOLEV, K.; CHENG, X. Internal curing with superabsorbent polymer modified by nano SiO₂: Shrinkage mitigation and microstructure refinement. **Cement and Concrete Research**, v. 175, n. October 2023, p. 107353, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107353>

JIANG, G.; RONG, Z.; SUN, W. Effects of metakaolin on mechanical properties, pore structure and hydration heat of mortars at 0.17 w/b ratio. **Construction and Building Materials**, v. 93, p. 564–572, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.06.036>

JIANG, Q.; WAN, K. Improving internal curing efficiency through adjusting ab- and desorption curve of superabsorbent polymer in cement pastes using sodium carbonate. **Cement and Concrete Composites**, v. 129, n. January, p. 104467, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104467>

JUNIOR, P. F. S. **Estudo da Estabilidade Dimensional de Concretos de Alta Resistência com Adição de Polímero Superabsorvente e Nanopartículas de Sílica**. 2017. - Universidade de Brasília, [s. l.], 2017. Disponível em: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en%7B&%7DbtnG=Search%7B&%7Dq=intitle:Univeridade+de+Bras%7Bí%7Dlia%7B#%7D9>

JUSTS, J.; WYRZYKOWSKI, M.; BAJARE, D.; LURA, P. Internal curing by superabsorbent polymers in ultra-high performance concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 76, p. 82–90, 2015. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.005>

KAMALI, M.; GHahremaninezhad, A. An investigation into the influence of superabsorbent polymers on the properties of glass powder modified cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 149, p. 236–247, 2017. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.125>

KASHYAP, V. S.; SANCHETI, G.; YADAV, J. S. Durability and Microstructural Behavior of Nano Silica-Marble Dust Concrete. **Cleaner Materials**, v. 114, n. 1, p. 5–18, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.5604/01.3001.0015.7023>

KAZEMIAN, M.; SHAFEI, B. Investigation of type, size, and dosage effects of superabsorbent polymers on the hydration development of high-performance cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 422, n. March, p. 135801, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135801>

KOÇAK, Y. Effects of metakaolin on the hydration development of Portland–composite cement. **Journal of Building Engineering**, v. 31, n. April, p. 101419, 2020. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2020.101419>

KURUVA, V.; DEO, S. V.; MURMU, M. Effect of dosage of super absorbent polymer on self-consolidating concrete: Correlation between compressive strength and rheological properties. **Materials Today: Proceedings**, v. 93, p. 29–34, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.06.206>

LAFUENTE, B.; DOWNS, R. T.; YANG, H.; STONE, N. The power of databases: The RRUFF project. **Highlights in Mineralogical Crystallography**, p. 1–29, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/9783110417104-003>

LAPONI, J. C. **Estatística Usando Excel**. Rio de Janeiro (RJ): Elsevier, 2005.

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, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118966>

LI, L.; DABARERA, A. G. P.; DAO, V. Basic tensile creep of concrete with and without superabsorbent polymers at early ages. **Construction and Building Materials**, v. 320, p. 126180, 2022. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126180>

LI, W.; HUA, L.; SHI, Y.; WANG, P.; LIU, Z.; CUI, D.; SUN, X. Influence of metakaolin on the hydration and microstructure evolution of cement paste during the early stage. **Applied Clay Science**, v. 229, n. July, p. 106674, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106674>

LI, Y.; LUO, H.; ZHANG, B.; WEI, X.; WANG, F.; WANG, W.; LIU, P.; ZHU, J. Internal curing of natural hydraulic lime with superabsorbent polymers. **Materials Today Communications**, v. 34, p. 105064, 2023. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105064>

LI, Z.; LIANG, X.; CHEN, Y.; YE, G. Effect of metakaolin on the autogenous shrinkage of alkali-activated slag-fly ash paste. **Construction and Building Materials**, v. 278, p. 122397, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122397>

LI, Z.; WYRZYKOWSKI, M.; DONG, H.; GRANJA, J.; AZENHA, M.; LURA, P.; YE, G. Internal curing by superabsorbent polymers in alkali-activated slag. **Cement and Concrete Research**, v. 135, n. January, p. 106123, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106123>

LIANG, M.; LIU, C.; LIANG, X.; CHANG, Z.; SCHLANGEN, E.; SAVIJA, B. Effects of temperature on autogenous deformation and early-age stress evolution in cement pastes with low water to cement ratio. **Construction and Building Materials**, v. 411, 2024.

LIU, H.; BU, Y.; MA, R.; AN, L.; WU, H. High-strength metakaolin-based hollow-core microspheres as an internal curing agent for mitigation of autogenous shrinkage of well cement. **Construction and Building Materials**, v. 272, p. 121970, 2021 a. Disponível em:

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121970>

LIU, H.; BU, Y.; SANJAYAN, J. G.; NAZARI, A.; SHEN, Z. Suitability of polyacrylamide superabsorbent polymers as the internal curing agent of well cement. **Construction and Building Materials**, v. 112, p. 253–260, 2016. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.217>

LIU, J.; FARZADNIA, N.; KHAYAT, K. H.; SHI, C. Effects of SAP characteristics on internal curing of UHPC matrix. **Construction and Building Materials**, v. 280, p. 122530, 2021 b. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122530>

LIU, J.; FARZADNIA, N.; SHI, C. Microstructural and micromechanical characteristics of ultra-high performance concrete with superabsorbent polymer (SAP). **Cement and Concrete Research**, v. 149, p. 106560, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106560>

LIU, J.; FARZADNIA, N.; SHI, C.; MA, X. Effects of superabsorbent polymer on shrinkage properties of ultra-high strength concrete under drying condition. **Construction and Building Materials**, v. 215, p. 799–811, 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.237>

LIU, J.; KHAYAT, K. H.; SHI, C. Effect of superabsorbent polymer characteristics on rheology of ultra-high performance concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 112, p. 103636, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103636>

LIU, J.; WANG, M.; LIU, N.; TENG, L.; WANG, Y.; CHEN, Z.; SHI, C. Development of ultra-fine SAP powder for lower-shrinkage and higher-strength cement pastes made with ultra-low water-to-binder ratio. v. 262, n. October 2022, 2023.

LIU, X.; FENG, P.; SHU, X.; RAN, Q. Effects of highly dispersed nano-SiO₂ on the microstructure development of cement pastes. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 53, n. 1, p. 1–12, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-019-1431-0>

LYRA, J. S.; ROMANO, R. C. O.; PILEGGI, R. G.; GOUVÊAL, D. Consolidação de pastas cimentícias contendo policarboxilatos um estudo calorimétrico e reológico. **Cerâmica**, v. 58, n. 346, p. 137–143, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132012000200002>

MA, S.; HUANG, C.; BAAH, P.; NANTUNG, T.; LU, N. The influence of water-to-cement ratio and superabsorbent polymers (SAPs) on solid-like behaviors of fresh cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 275, p. 122160, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122160>

MA, X.; GAO, J.; FAN, L.; YANG, Y. Using superabsorbent polymers (SAPs) to mitigate frost damage of cement mortar at early age. v. 394, n. April, 2023.

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. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.090>

MANZANO, M. A. R. **Estudo experimental de materiais cimentícios de alta resistência modificados com polímeros superabsorventes (PSAs) como agentes de cura interna**. 2016. [s. l.], 2016. Disponível em: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en%7B&%7DbtnG=Search%7B&%7Dq=intitle:Univeridade+de+Bras%7Bí%7Dlia%7B#%7D9>

MANZANO, M. A. R.; FRAGA, Y. S. B.; DA SILVA, E. F.; DE OLIVEIRA, R. B.; HORMAZA, B. C.; FILHO, R. D. T. Internal curing water effect of superabsorbent polymer on microstructure of high-performance fine-grained concrete. **ACI Materials Journal**, v. 118, n. 5, p. 125–135, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.14359/51732979>

MECHTCHERINE, V. *et al.* 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/Materiaux et Constructions**, v. 47, n. 3, p. 541–562, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0078-5>

MECHTCHERINE, V. *et al.* Testing superabsorbent polymer (SAP) sorption properties prior to implementation in concrete: results of a RILEM Round-Robin Test. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 51, n. 1, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1149-4>

MECHTCHERINE, V.; REINHARDT, H.-W. **Application of superabsorbent polymers (SAP) in concrete construction: State of the art report prepared by technical committee 225-SAP**. [S. l.]: Springer Netherlands, 2012. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-94-007-2733-5>

MEHDIPOUR, I.; KHAYAT, K. H. Effect of shrinkage reducing admixture on early expansion and strength evolution of calcium sulfoaluminate blended cement. **Cement and Concrete Composites**, v. 92, n. December 2017, p. 82–91, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.06.002>

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 2ª Edição ed. São Paulo: Ibracon, 2014.

MIGNON, A.; DEVISSCHER, D.; GRAULUS, G.-J.; STUBBE, B.; MARTINS, J.; DUBRUEL, P.; DE BELIE, N.; VAN VLIERBERGHE, S. Combinatory approach of methacrylated alginate and acid monomers for concrete applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 155, p. 448–455, 2017. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.08.102>

MO, Z.; WANG, R.; GAO, X. Hydration and mechanical properties of UHPC matrix containing limestone and different levels of metakaolin. **Construction and Building Materials**, v. 256, p. 119454, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119454>

MOHANRAJ, A.; SENTHILKUMAR, V. Effect of Metakaolin on the Durability Property of Superabsorbent Polymer Blended Self-Compacting Concrete. **Iranian Journal of Science and Technology - Transactions of Civil Engineering**, v. 46, n. 3, p. 2099–2110, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40996-021-00660-5>

MOHSENI, E.; YAZDI, M. A.; MIYANDEHI, B. M.; ZADSHIR, M.; RANJBAR, M. M. Combined Effects of Metakaolin, Rice Husk Ash, and Polypropylene Fiber on the Engineering Properties and Microstructure of Mortar. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 29, n. 7, 2017. Disponível em: [https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0001867](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0001867)

MONNING, S. Water saturated super-absorbent polymers used in high strength concrete. **Otto-Graf-Journal**, v. 16, n. Super-absorbent polymers, p. 193–202, 2005. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-94-007-2733-5_3

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. 7ª edição ed. Rio de Janeiro (RJ): LTC, 2021.

NETO, P. L. O. C. **Estatística**. [S. l.]: Blücher, 2018.

NETO, W. N. A. **Caracterização de Polímero Superabsorvente para Mitigação de Retração Autógena em Microconcretos de Alta Resistência**. 2014. - Universidade de Brasília, [s. l.], 2014.

NEVILLE, A. M. Aditivos. In: **Propriedades do concreto**. 5ª ed. [S. l.]: Blusher, 2016. p. 257–284.

NISAR AKHTAR, J.; AHMAD KHAN, R.; AHMAD KHAN, R.; SKARIAH THOMAS, B. Experimental investigation on strength and durability characteristics of bacteria-based self-compacted concrete with mineral admixtures. **Materials Today: Proceedings**, n. xxxx, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.506>

PALMA E SILVA, A. A. **Microconcretos de Alta Resistência Contendo Polímero Superabsorvente e Metacaulim**. 2019. [s. l.], 2019. Disponível em: <https://repositorio.unb.br/handle/10482/35308>

PALMA E SILVA, A. A.; CAPUZZO, V. M. S.; SILVA, E. F.; PEREIRA, A. M. B.; PALMA E SILVA, D. A. Evaluation of mechanical properties and microstructure of high-performance mortars with superabsorbent polymers and metakaolin by means of X-ray computed microtomography. **Journal of Building Engineering**, v. 51, n. February, 2022 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.104219>

PAN, Y.; LU, Z.; WANG, L.; YANG, X.; LI, J.; GAO, R.; SUN, Z. Effect of styrene acrylic latex on the performance of metakaolin blended cement: From hydration to mechanical properties. **Construction and Building Materials**, v. 438, n. April, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.137289>

PAPP, V.; JANOVICS, R.; PÉTER KERTÉSZ, T.; NEMES, Z.; FODOR, T.; BÁNYAI, I.; KÉRI, M. State and role of water confined in cement and composites modified with metakaolin and additives. **Journal of Molecular Liquids**, v. 388, n. July, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122716>

PATIL, A.; RAVANDE, K.; JUNEAD, M.; JADHAV, S. Influence of superabsorbent polymer on microstructure and compressive strength of slag cement matrices. **Materials Today: Proceedings**, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.249>

PAULINO, I. M.; NÓBREGA, A. F.; NETO, J. A. da S.; SOUZA, L. S. de M.; ROCHA, F. L. M.; SALES, L. P. B.; BEZERRA, D. de P.; QUEIROZ, J. H. M. Uso de metacaulim em substituição ao cimento em argamassas estabilizadas Use of metakaolin to replace cement in stabilized mortars Uso de metacaolín en sustitución del cemento en morteros estabilizados. **Contribuciones a las ciencias sociales**, v. 14, n. 6, p. 1–22, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.55905/revconv.17n.6-365>

POLAVARAM, K. C.; GARG, N. Enabling phase quantification of anhydrous cements via Raman imaging. **Cement and Concrete Research**, v. 150, n. September, p. 106592, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106592>

PRAMANIK, S. K.; SUJA, F. B.; ZAIN, S.; PRAMANIK, B. K. Effect of nano-silica on the mechanical performance and microstructure of silicon2 aluminum-based internal-cured concrete. **Journal of Building Engineering**, p. 100310, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135907>

RÊGO, J. H. da S. **As cinzas de casca de arroz (CCAs) amorfa e cristalina como adição mineral ao cimento - Aspectos da microestrutura das pastas**. 2004. - Universidade Federal de Brasília, [s. l.], 2004.

SANTOS, B. S. *et al.* **Princípios da Ciência dos Materiais Cimentícios: Produção, Reações, Aplicações e Avanços Tecnológicos**. 1ª Edição ed. Curitiba: Appris, 2021.

SCHROEFL, C.; MECHTCHERINE, V. Sorption kinetics of superabsorbent polymers in cement pastes quantified by neutron radiography. In: (M. V. M. Gupta P.R. Holland T.C., Org.)2015, **American Concrete Institute, ACI Special Publication**. : American Concrete Institute, 2015. p. 371–385. Disponível em: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84964010124&partnerID=40&md5=a2b693d2b153a47ecba915961ce41a00>

SCHROEFL, C.; MECHTCHERINE, V.; VONTOBEL, P.; HOVIND, J.; LEHMANN, E. Sorption kinetics of superabsorbent polymers (SAPs) in fresh Portland cement-based pastes visualized and quantified by neutron radiography and correlated to the progress of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 75, p. 1–13, 2015 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.001>

SCHROEFL, C.; MECHTCHERINE, V.; VONTOBEL, P.; HOVIND, J.; LEHMANN, E. Sorption kinetics of superabsorbent polymers (SAPs) in fresh Portland cement-based pastes visualized and quantified by neutron radiography and correlated to the progress of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 75, p. 1–13, 2015 b. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.001>

SCHRÖFL, C.; ERK, K. A.; SIRIWATWECHAKUL, W.; WYRZYKOWSKI, M.; SNOECK, D. Recent progress in superabsorbent polymers for concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 151, n. March 2021, p. 106648, 2022. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106648>

SCHRÖFL, C.; MECHTCHERINE, V.; GORGES, M. Relation between the molecular structure and the efficiency of superabsorbent polymers (SAP) as concrete admixture to mitigate autogenous shrinkage. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 6, p. 865–873, 2012. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.03.011>

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. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.025>

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. [S. l.]: CRC Press, 2016.

SHAO, Z.; CAO, M.; ZHENG, X. Limestone particle sizes and sulfate impact on the early hydration of limestone calcined clay cement. **Journal of Building Engineering**, v. 97, n. August, p. 110848, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.job.2024.110848>

SHARMA, R.; KHAN, R. A. Influence of copper slag and metakaolin on the durability of self compacting concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 1171–1186, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.029>

SHEN, A.-Q.; YANG, J.-Y.; GUO, Y.-C.; QIN, X.; LI, P. Review on cement concrete internally cured by SAP [SAP内养生水泥混凝土综述]. **Jiaotong Yunshu Gongcheng Xuebao/Journal of Traffic and Transportation Engineering**, v. 21, n. 4, p. 1–31, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.19818/j.cnki.1671-1637.2021.04.001>

SHEN, P.; LU, L.; CHEN, W.; WANG, F.; HU, S. Efficiency of metakaolin in steam cured high strength concrete. **Construction and Building Materials**, v. 152, p. 357–366, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.006>

SHI, P.; FALLIANO, D.; VECCHIO, F.; MARANO, G. C. Investigation on the compressive strength and durability properties of alkali-activated slag mortar: Effect of superabsorbent polymer dosage and water content. **Developments in the Built Environment**, v. 17, n. December 2023, p. 100322, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dibe.2024.100322>

SHI, Z.; SHUI, Z.; LI, Q.; GENG, H. Combined effect of metakaolin and sea water on performance and microstructures of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 74, p. 57–64, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.10.023>

SIDDIQUE, R.; KLAUS, J. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 3–4, p. 392–400, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.11.007>

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**, v. 27, n. 5, 2015. Disponível em: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001122](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001122)

SILVA, E. **Variações dimensionais em concretos de alto desempenho contendo aditivo redutor de retração**. 2007. - Universidade Federal do Rio de Janeiro, [s. l.], 2007.

SIRIWATWECHAKUL, W.; SIRAMANONT, J.; VICHIT-VADAKAN, W. Superabsorbent polymer structures. In: (O. M. Jensen, M. T. Hasholt, S. Laustsen, Org.)2010, **Anais [...]**. : RILEM Publications SARL, 2010. p. 253–262.

SNOECK, D.; PEL, L.; DE BELIE, N. The water kinetics of superabsorbent polymers during

cement hydration and internal curing visualized and studied by NMR. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10306-0>

SNOECK, D.; PEL, L.; DE BELIE, N. Superabsorbent polymers to mitigate plastic drying shrinkage in a cement paste as studied by NMR. **Cement and Concrete Composites**, v. 93, p. 54–62, 2018. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.06.019>

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/Materiaux et Constructions**, v. 51, n. 116, 2018 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1242-8>

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/Materiaux et Constructions**, v. 51, n. 5, 2018 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1242-8>

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/Materiaux et Constructions**, v. 51, n. 5, 2018 c. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1242-8>

SONG, C.; CHOI, Y. C.; CHOI, S. Effect of internal curing by superabsorbent polymers – Internal relative humidity and autogenous shrinkage of alkali-activated slag mortars. **Construction and Building Materials**, v. 123, p. 198–206, 2016. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.007>

SOUZA, L. F. M. de; VIEIRA, V. B. C. G.; AGOSTINHO, L. B.; CAPUZZO, V. M. S. Impact of additional water on cementitious materials containing sap: effects on compressive strength and autogenous shrinkage. **Advances in Cement Research**, v. 0, n. 0, p. 1–41, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1680/jadcr.24.00049>

SUBASH KONERU, V.; NITIN CHOWDARY KOLLI, S.; GOPAL VEMURI, V.; GURRAM, K.; GHORPADE, V. G.; RAO HANCHATE, S. Development of optimum sustainable metakaolin replaced cement concrete based on homogeneity, compressive strength and rapid chloride ion penetration. **Materials Today: Proceedings**, v. 80, p. 1306–1310, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.01.061>

SUN, B.; WU, H.; SONG, W.; LI, Z.; YU, J. Hydration, microstructure and autogenous shrinkage behaviors of cement mortars by addition of superabsorbent polymers. **Frontiers of Structural and Civil Engineering**, v. 14, n. 5, p. 1274–1284, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11709-020-0656-x>

SUN, J.; DONG, H.; WU, J.; JIANG, J.; LI, W.; SHEN, X.; HOU, G. Properties evolution of cement-metakaolin system with C-S-H/PCE nanocomposites. **Construction and Building Materials**, v. 282, n. 211, p. 122707, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122707>

SURYAWANSHI, N. T.; THAKARE, S. B. Self-curing assessment of meta kaolin based high

strength concrete using super absorbent polymer. **International Journal of Civil Engineering and Technology**, v. 9, n. 13, p. 1082–1087, 2018.

TAN, Y.; CHEN, H.; CHEN, M. Preparation, characterization and hydration-retarding mechanism of a new type of highly alkali-resistant superabsorbent polymer for sustainable concrete structures. **Construction and Building Materials**, v. 367, n. January, p. 130263, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.130263>

TAN, Y.; CHEN, H.; HE, R. Water distribution and transport-kinetics model in fresh cement-based mixtures containing superabsorbent polymers based on ¹H low-field NMR. **Cement and Concrete Composites**, v. 127, p. 104396, 2022. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104396>

TAN, Y.; LU, X.; HE, R.; CHEN, H.; WANG, Z. Influence of superabsorbent polymers (SAPs) type and particle size on the performance of surrounding cement-based materials. **Construction and Building Materials**, v. 270, p. 121442, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121442>

TAYLOR, H. F. W. Cement chemistry. **Cement chemistry**, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1680/cc.25929>

TENÓRIO FILHO, J. R.; VERMOESEN, E.; MANNEKENS, E.; VAN TITTELBOOM, K.; VAN VLIERBERGHE, S.; DE BELIE, N.; SNOECK, D. Enhanced durability performance of cracked and uncracked concrete by means of smart in-house developed superabsorbent polymers with alkali-stable and -unstable crosslinkers. **Construction and Building Materials**, v. 297, p. 123812, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123812>

TORRES-CARRASCO, M.; JAVIER, C. C.; CHIMENOS, J. M. In-situ characterisation of early hydration of low-carbon cements containing thermally and mechanically activated kaolin. v. 457, n. November, 2024.

TUTIKIAN, B. F.; ISAIA, G. C.; HELENE, P. Concreto de Alto e Ultra-Alto Desempenho. *In: Concreto: Ciência e Tecnologia*. [S. l.: s. n.]. p. 44.

VAF AEI, B.; FARZANIAN, K.; GHAREMANINEZHAD, A. The influence of superabsorbent polymer on the properties of alkali-activated slag pastes. **Construction and Building Materials**, v. 236, p. 117525, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117525>

VIT CERNY, J. M.; MESZAROSOVA, L.; FIGLA, P.; DUFKA, A.; BARANEK, S.; DROCHYTKA, R. Study of synergistic of fly ash and superabsorbent polymers on properties of cement pastes. **Journal of Building Engineering**, v. 79, 2023.

VIVEK, S. S.; KARTHIKEYAN, B.; KANNA, G. R.; SELVARAJ, S. K.; JOSE, S.; PALANISAMY, P.; ADANE, T. M. Study on Fresh and Mechanical Properties of Polyblend Self-Compacting Concrete with Metakaolin, Lightweight Expanded Clay Aggregate, and SAP as Alternative Resources. **Advances in Civil Engineering**, v. 2022, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2022/2350447>

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 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118734>

WANG, H.; LIU, Z.; WANG, F.; ZHANG, J.; GUO, L.; ZHANG, Y.; LI, Y.; LIN, J.; LU, Z.; JIANG, J. Deciphering the influence of superabsorbent polymers on cement hydration and portlandite formation. **Construction and Building Materials**, v. 418, n. January, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135455>

WANG, P.; CHEN, H.; CHEN, P.; PAN, J.; XU, Y.; WANG, H.; SHEN, W.; CAO, K. Effect of internal curing by super absorbent polymer on the autogenous shrinkage of alkali-activated slag mortars. **Materials**, v. 13, n. 19, p. 1–13, 2020 b. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma13194318>

WEHBE, Y.; GHahremaninezhad, A. Combined effect of shrinkage reducing admixtures (SRA) and superabsorbent polymers (SAP) on the autogenous shrinkage, hydration and properties of cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 138, p. 151–162, 2017. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.206>

WINNEFELD, F. Influence of cement ageing and addition time on the performance of superplasticizers. **ZKG International**, v. 61, n. 11, p. 68–77, 2008. Disponível em: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-56049104963&partnerID=40&md5=6ccaab1997ebc83ebe6d599235d9b6>

WU, L.-S.; YU, Z.-H.; ZHANG, C.; YUAN, Z.; BANGI, T. Shrinkage and tensile properties of ultra-high-performance engineered cementitious composites (UHP-ECC) containing superabsorbent polymers (SAP) and united expansion agent (UEA). **Construction and Building Materials**, v. 339, p. 127697, 2022. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127697>

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-016-0933-2>

WYRZYKOWSKI, M.; IGARASHI, S.-I.; LURA, P.; MECHTCHERINE, V. Recommendation of RILEM TC 260-RSC: using superabsorbent polymers (SAP) to mitigate autogenous shrinkage. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 51, n. 5, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1241-9>

XU, Y.; YUAN, Q.; HUANG, T.; ZUO, S.; CHEN, R.; DE SCHUTTER, G. Effect of air-entraining agents combined with superabsorbent polymers on pore structure and frost resistance of mortar prepared under low air pressure. **Cold Regions Science and Technology**, v. 205, n. July 2022, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2022.103712>

YANG, H.; MA, W.; LI, X.; YANG, S.; TAN, H.; SUN, G.; KONG, L.; WANG, Y.; WANG, W. Influence of SAP particle size on the thermal properties of cement-based materials at cryogenic temperatures. **Journal of Building Engineering**, v. 102, n. January, p. 111995, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.job.2025.111995>

YANG, J.; HUANG, J.; HE, X.; SU, Y.; OH, S.-K. Shrinkage properties and microstructure of high volume ultrafine phosphorous slag blended cement mortars with superabsorbent polymer. **Journal of Building Engineering**, v. 29, p. 101121, 2020 a. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2019.101121>

YANG, J.; HUANG, J.; HE, X.; SU, Y.; OH, S.-K. S.-K. Shrinkage properties and microstructure of high volume ultrafine phosphorous slag blended cement mortars with superabsorbent polymer. **Journal of Building Engineering**, v. 29, p. 101121, 2020 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2019.101121>

YANG, J.; LIU, L.; LIAO, Q.; WU, J.; LI, J.; ZHANG, L. Effect of superabsorbent polymers on the drying and autogenous shrinkage properties of self-leveling mortar. **Construction and Building Materials**, v. 201, p. 401–407, 2019 a. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.197>

YANG, J.; SUN, Z.; DE BELIE, N.; SNOECK, D. Self-healing ability of cracks in alkali-activated slag systems incorporating superabsorbent polymers. **Cement and Concrete Research**, v. 170, n. April, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107183>

YANG, J.; WANG, F. Influence of assumed absorption capacity of superabsorbent polymers on the microstructure and performance of cement mortars. **Construction and Building Materials**, v. 204, p. 468–478, 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.225>

YANG, J.; WANG, F.; LIU, Z.; LIU, Y.; HU, S. Early-state water migration characteristics of superabsorbent polymers in cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 118, n. February, p. 25–37, 2019 b. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.02.010>

YANG, Z.; SHI, P.; ZHANG, Y.; LI, Z. Effect of superabsorbent polymer introduction on properties of alkali-activated slag mortar. **Construction and Building Materials**, v. 340, p. 127541, 2022 a. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127541>

YANG, Z.; SHI, P.; ZHANG, Y.; LI, Z. Influence of liquid-binder ratio on the performance of alkali-activated slag mortar with superabsorbent polymer. **Journal of Building Engineering**, v. 48, n. September 2021, p. 103934, 2022 b. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.103934>

YU, Z.; WU, L.; ZHANG, C.; CHEN, Q.; BANGI, T. Investigation of SAP content on the shrinkage and tensile properties of ultra-high performance concrete. **Construction and Building Materials**, v. 345, p. 128402, 2022 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128402>

YU, Z.; WU, L.; ZHANG, C.; CHEN, Q.; BANGI, T. Investigation of SAP content on the shrinkage and tensile properties of ultra-high performance concrete. **Construction and Building Materials**, v. 345, p. 128402, 2022 b. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128402>

YUANLIANG, X.; CHAO, Z.; CHUN, C.; YAMEI, Z. Effect of superabsorbent polymer on the foam-stability of foamed concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 127, p. 104398, 2022. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104398>

ZEYAD, A. M.; SHAH, A. M.; JOHARI, M. A. M.; MUTNBAK, M. **View of Influence of Steam Curing on the Performance of High-strength Concrete Incorporating Metakaolin.pdf.** [*S. l.: s. n.*]

ZHANG, G.; XIA, H.; WANG, H.; SONG, L.; NIU, Y.; CAO, D.; CHEN, H. Early hydration characteristics and kinetics model of cement pastes containing internal curing materials with different absorption behaviors. **Construction and Building Materials**, v. 383, n. March, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131412>

ZHANG, X.; BAI, Y.; LUO, Q. Exploring synergistic effects and hydration mechanisms in metakaolin-blended cement system with varying metakaolin and wollastonite content. **Construction and Building Materials**, v. 425, n. March, p. 135962, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135962>

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. **RSC Advances**, v. 7, n. 27, p. 16688–16702, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7ra01716b>

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. 11, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-020-1442-x>

ZHONG, P.; HU, Z.; GRIFFA, M.; WYRZYKOWSKI, M.; LIU, J.; LURA, P. Mechanisms of internal curing water release from retentive and non-retentive superabsorbent polymers in cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 147, p. 106494, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106494>

ZHONG, P.; WANG, J.; WANG, X.; LIU, J.; LI, Z.; ZHOU, Y. Comparison of different approaches for testing sorption by a superabsorbent polymer to be used in cement-based materials. **Materials**, v. 13, n. 21, p. 1–17, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma13215015>

ZHONG, P.; WYRZYKOWSKI, M.; TOROPOVS, N.; LI, L.; LIU, J.; LURA, P. Internal curing with superabsorbent polymers of different chemical structures. **Cement and Concrete Research**, v. 123, p. 105789, 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105789>

ZHU, H.; WANG, Z.; XU, J.; HAN, Q. Microporous structures and compressive strength of high-performance rubber concrete with internal curing agent. **Construction and Building Materials**, v. 215, p. 128–134, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.184>

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105918>

APÊNDICE A – AJUSTE DE TRAÇO

O ajuste dos traços estudados neste trabalho, com relação a/c 0,35, teores de 0,15% de SAP, 0,30% de SAP e 10% de metacaulim, foi realizado fixando-se um espalhamento para as misturas de 190 ± 10 mm, baseado em Mechtcherine e Reinhardt (2012), Palma e Silva (2019) e Manzano (2016). O traço referência baseou-se na sugestão também do comitê técnico da RILEM 225 (2012). As misturas com SAP tiveram seu teor de água variável devido ao fato do polímero absorver parte da água de amassamento a fim de atingir o intervalo de abatimento determinado.

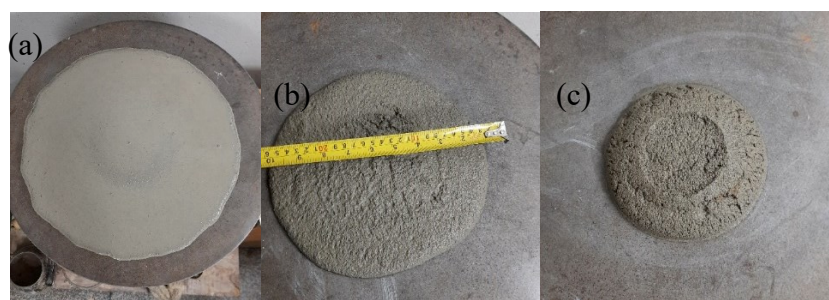
O teor de MK manteve-se 10% em substituição à massa de cimento Portland, com o objetivo de alcançar resistência características de materiais de alta resistência. Ressalta-se que apesar deste trabalho fazer uso de SAP não foi adotado o uso de água extra. Os traços ajustados utilizados neste estudo se encontram descritos na Tabela 7, Na Figura 27 é ilustrado, como exemplo, o ajuste do teor de SP no traço REF.

Tabela 7. Traços de análise deste presente trabalho com valores de SP ajustados

Traço	Cimento (g)	Areia (g)	Água (g)	a/c	SAP		MK		SP	
					%	(g)	%	(g)	%	(g)
REF	700				-	-	-	-	0,24	1,68
SAP15	700				0,15	1,05	-	-	0,60	4,20
SAP30	700				0,30	2,10	-	-	0,90	6,30
MK10	630	1246	245	0,35	-	-	10	70	0,45	3,15
MK10SAP15	630				0,15	1,05	10	70	1,00	7,00
MK10SAP30	630				0,30	2,10	10	70	1,50	10,50

Fonte: O autor.

Figura 27 – Ajuste do traço REF com teores SP de (a) 1,0%, (b) 0,30% e, (c) 0,24% de SP.



Fonte: O autor.

APÊNDICE B – DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ABSORÇÃO DO POLÍMERO SUPERABSORVETE (SAP)

Os ensaios para determinação do teor de absorção do SAP foram feitos no Laboratório de Materiais de Construção Civil, da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), na Faculdade de Engenharia Civil (FECIV).

- Tea bag

Este método é comumente realizado segundo a recomendação técnica da RILEM (*The International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures*), a TC 260-RSC. Segundo Snoeck, Schrofl e Mechtcherine (2018), é recomendado o uso de saquinhos de chá com dimensões aproximadas de $7,0 \times 12$ [cm²]. E quando usado este tamanho de saquinho, a quantidade seca de SAP na faixa de 0,2-0,3 g, normalmente é apropriada. Ela não pode ser muito alta a ponto de expandir o saquinho de chá e restringir a livre absorção. Para cada medição, a escala de precisão deve ser no mínimo de 0,001 g.

O primeiro procedimento de ensaio a ser feito é obter a média de quantidade de fluido absorvido por um saquinho de chá vazio, e para isso, pelo menos 10 saquinhos de chá devem ser testados. O motivo para isto é determinar a quantidade de líquido absorvido por eles, sem que esta quantidade interfira nos procedimentos posteriores. Assim, os saquinhos inicialmente são testados no estado seco (m_a). Após 2 segundos de imersão no fluido, cada saquinho é posicionado sobre um papel toalha e coberto por outro, sendo retirado o excesso de líquido sem que os esprema, por aproximadamente 30 s. Retirado o excesso de líquido, a massa molhada do saquinho é medida (m_b). Subtraindo a medida da massa molhada pela seca, obtém-se o tanto de líquido absorvido pelo saquinho, e por meio da Equação 9 é obtida a massa média de líquido absorvido por um saquinho de chá (m_0), resultante do teste pelos n (10) saquinhos.

$$m_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (m_{bi} - m_{ai}) \quad (9)$$

Em seguida, são feitas as medições de absorção do SAP utilizando os saquinhos de chá. Primeiro, mede-se a massa do saquinho seco a ser utilizado (m_1). Coloca-se uma quantidade pré-determinada do polímero (m_2) no saquinho, lacra-o para que não perca material durante o ensaio e é inserido no líquido de interesse. Após, 1, 5, 10, 30, 60 minutos, e 3 e 24 horas após

esta imersão, o saquinho é retirado do líquido, sua umidade excessiva retirada por papel filtro e sua massa mensurada (m_3). Por fim, a capacidade de absorção do SAP é obtida pela Equação 10.

$$SC = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{m_3 - m_2 - m_0}{m_2 - m_1} \right) \quad (10)$$

Para se obter o “meio cimentício”, foi realizada uma mistura com $a/c = 5$, assim como Snoeck, Schrofl e Mechtcherine (2018), Zhong *et al.* (2020), Mechtcherine *et al.* (2018) e Zhong *et al.* (2019). Este fluido tem o objetivo de atingir o pH próximo ao de materiais cimentícios.

Na literatura, há duas maneiras de se obter o ambiente cimentício para realização deste ensaio: mistura mecânica, por 24 horas (Snoeck e De Belie, 2017; Zhao, Jensen e Hasholt 2020), ou 45 minutos de decantação da pasta (Wehbe e Ghahremaninezhad, 2017), ambos processos seguidos de sua filtragem por meio de papel filtro. Neste trabalho, foram testadas ambas as maneiras. Na Figura 28, é mostrada a obtenção deste filtrado por meio da mistura de duração de 24 horas. Em (a), é mostrada a pasta em rotação eletromagnética, em (b), o dispositivo responsável por esta rotação dentro da solução e, em (c), a pasta sendo filtrada após, 24 horas.

Figura 28 - Obtenção de filtrado da pasta de cimento, por mistura de 24 horas



Fonte: O autor.

Assim como é sugerido pela RILEM, previamente, 10 *tea bags* foram pesados secos e úmidos, e partir da Equação 11, obteve-se o valor de m_0 , como consta no Quadro 18.

Quadro 18 - Pesagem dos *tea bags* secos e molhados

Tea bag	m_b (g)	m_a (g)	$m_b - m_a$ (g)
TB1	0,411	0,079	0,332
TB2	0,417	0,083	0,334
TB3	0,375	0,087	0,288
TB4	0,342	0,085	0,257
TB5	0,346	0,085	0,261
TB6	0,394	0,083	0,311
TB7	0,352	0,082	0,270
TB8	0,381	0,082	0,299
TB9	0,403	0,087	0,316
TB10	0,421	0,085	0,336
m_0 (g)			0,3004

Fonte: O autor.

Obtido o valor médio de água absorvida por um *tea bag* seco, seguiu-se as recomendações para execução do ensaio de absorção pelo SAP. Como as dimensões dos *tea bags* utilizados neste trabalho não são as mesmas da recomendação da RILEM, foram feitos testes prévios com quantidades diferentes de SAP. Inicialmente, com 0,200 g de SAP, mas logo na leitura de 1 min, a amostra transbordou pelo saquinho de chá. Então fez-se com ~0,050 g de SAP, e esta quantidade se mostrou satisfatória para a realização das medidas até às 24h.

A fim de se evitar a perda de material na água, inicialmente tentou-se usar fita adesiva, mas ela não se apresentou aderente o suficiente na duração das medições. Posteriormente, testou-se o uso de grampos de escritório nas bordas dos *tea bags*, e estes demonstraram bom desempenho. Para que o peso dos grampos não interferisse nos resultados finais, foram previamente pesados, para serem subtraídos. Os saquinhos utilizados possuem dimensões de 4,3 cm x 4,3 cm (18,50 cm²).

○ Meio aquoso

Definida a quantidade de SAP a ser utilizada, o ensaio em meio aquoso foi realizado, e obteve-se os resultados do Quadro 19.

Quadro 19 - Resultados do ensaio do tea bag com SAP, em meio aquoso

Tea bag	m_{seco} (g)	$m_{sap+bag}$ (g)	$m_{\text{água}}$ (g)						
			1 min	5 min	10 min	30 min	60 min	3 h	24 h
TB1	0,086	0,136	6,415	7,537	7,674	8,204	8,520	9,282	8,997
TB2	0,085	0,133	6,443	7,500	7,500	8,184	8,465	9,442	9,267
TB3	0,085	0,133	6,376	7,136	7,377	7,820	8,192	8,725	2,756

Fonte: O autor.

Como é observado, a medição realizada com 24 horas de absorção do TB3 se distanciou muito das demais amostras e medições. Isso se deve à perda de material, que ocorreu devido ao rompimento dos grampos que selavam o *tea bag*, como mostrado na Figura 29.

Figura 29 - TB3 com perda de material devido ao rompimento do grampo



Fonte: O autor.

Devido a este rompimento, os dados do TB3 foram desconsiderados, e uma quarta amostra foi ensaiada, e seus dados foram substituídos pelos do TB3, como mostrado no Quadro 20.

Quadro 20 - Repetição do ensaio de tea bag em meio aquoso

Tea bag	m_{seco} (g)	$m_{sap+bag}$ (g)	$m_{\text{água}}$ (g)						
			1 min	5 min	10 min	30 min	60 min	3 h	24 h
TB1	0,086	0,136	6,415	7,537	7,674	8,204	8,520	9,282	8,997
TB2	0,085	0,133	6,443	7,500	7,500	8,184	8,465	9,442	9,267
TB4	0,086	0,133	6,553	7,110	7,223	7,708	8,413	8,721	8,944

Fonte: O autor.

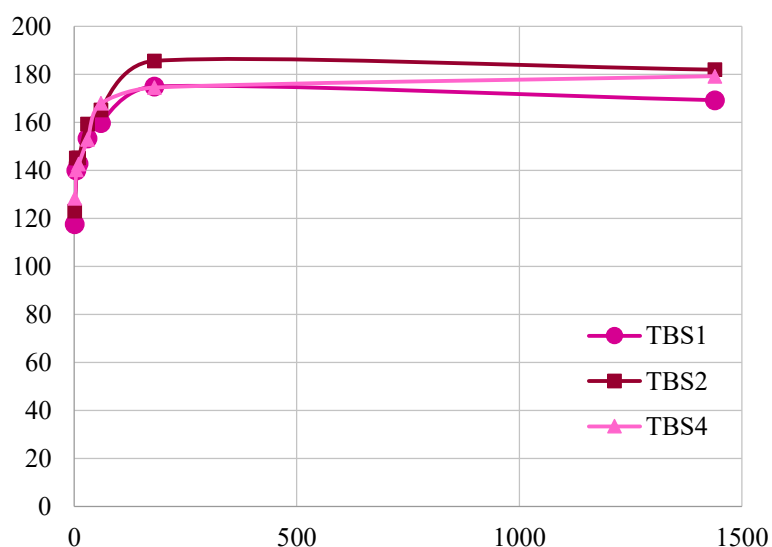
Com os valores obtidos anteriormente, obteve-se os valores e curvas de absorção do SAP em cada amostra e em cada tempo de medição, como mostrado na Tabela 8 e no Gráfico 43.

Tabela 8. Absorção do SAP no *tea bag*, em meio aquoso

Tempo (min)	SC (g/g)		
	TB1	TB2	TB4
1	118	123	128
5	140	145	140
10	143	145	143
30	153	159	153
60	160	165	168
180	175	186	175
1440	169	182	179

Fonte: O autor.

Gráfico 43- Absorção do SAP, medida pelo Tea Bag, em meio aquoso



Fonte: O autor.

○ Meio Cimentício

Para medição da absorção do SAP, em meio cimentício foi preparado um filtrado de pasta de cimento, para que se obtivesse um ambiente semelhante ionicamente a solução de poro localizada nas matrizes de concreto. Os valores das medições são mostrados no Quadro 21.

Quadro 21 - Medições do *tea bag* em meio cimentício

Tea bag	m_{seco} (g)	$m_{sap+bag}$ (g)	$m_{água}$ (g)						
			1 min	5 min	10 min	30 min	60 min	3 h	24 h
TB1	0,084	0,135	1,490	1,637	1,627	1,354	1,340	1,225	1,168
TB2	0,087	0,138	1,495	1,633	1,480	1,438	1,296	1,159	1,285
TB3	0,084	0,140	1,592	1,704	1,683	1,692	1,515	1,270	1,254

Fonte: O autor.

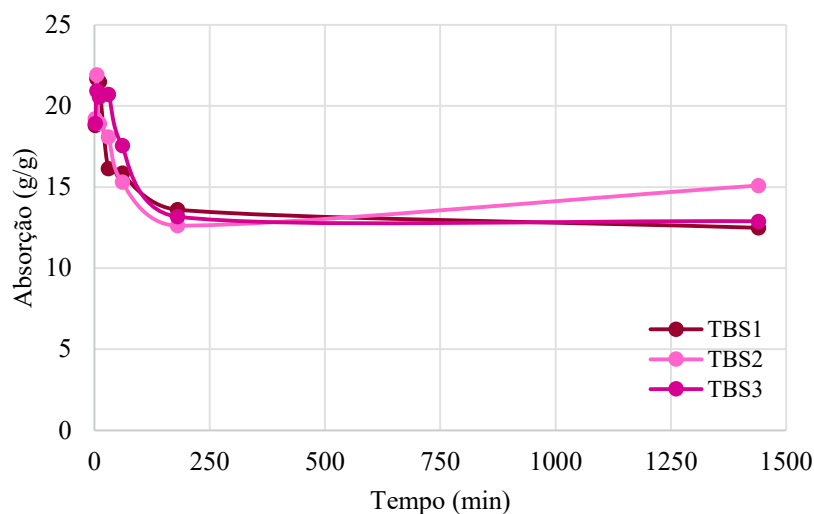
Com estes valores, e por meio da Equação 12, chegou-se nos valores de absorção da Tabela 9 e as curvas do Gráfico 44.

Tabela 9. Absorção do SAP pelo *tea bag*, em meio cimentício

Tempo (min)	SC (g/g)		
	TB1	TB2	TB3
1	19	19	19
5	22	22	21
10	21	19	21
30	16	18	21
60	16	15	18
180	14	13	13
1440	12	15	13

Fonte: O autor.

Gráfico 44 - Absorção do SAP, medida pelo Tea Bag, em meio cimentício



Fonte: O autor.

- Filtragem

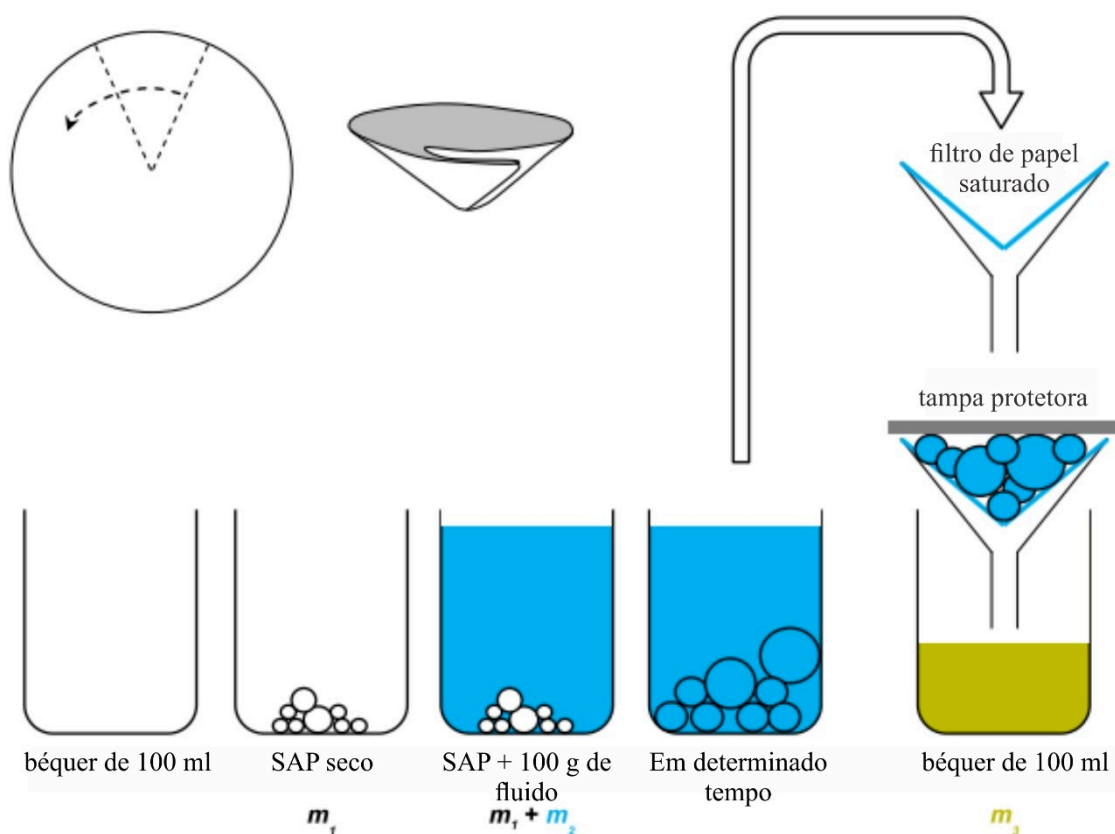
O método de filtragem foi realizado segundo a mesma recomendação usada no *tea bag* (Snoeck et al., 2018a). O documento sugere que deve haver excesso de líquido teste, de acordo com a absorção esperada do polímero, para que ele inche livremente no recipiente. Para isso, é necessário que seja feito um teste a priori, para conferir se o volume de água escolhido, atenderá à necessidade. A quantidade de SAP utilizada, geralmente, na faixa de dezenas de gramas, deve ser mensurada em uma escala de massa na precisão mínima de 0,001 gramas (m_1).

A quantidade definida de SAP deve ser colocada em um béquer de 100 mL e, aproximadamente, 100 g do líquido teste deve ser adicionado a ele (m_2). Durante o armazenamento, os béqueres são selados com papel filme para evitar a carbonatação e evaporação. Após, 1, 5, 10, 30, 60 minutos, e 3 e 24 horas após o contato polímero/SAP, toda a solução deve ser filtrada. E para evitar que não haja nenhuma influência do papel filtro, ele deve ser pré saturado com o fluido. Para fins de relevância estatística, o teste deve ser feito em, no mínimo, três amostras. O líquido filtrado, a cada tempo de medida, é registrado (m_3). Assim, o acréscimo de massa de SAP é medido pela diferença entre o fluido adicionado e o líquido filtrado, e acaba sendo a medida de total absorção, esse valor é obtido pela Equação 11. O meio cimentício foi obtido da mesma maneira descrita no método do *tea bag*.

$$SC = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \quad (11)$$

O primeiro conjunto de ensaios, composto por 3 amostras, foi realizado com um procedimento alternativo ao normatizado. Ao invés, de pré umedecer os papéis filtro, estes foram utilizados secos durante o ensaio de filtragem. E assim como foi feito no ensaio do *Tea Bag*, 10 papéis filtro foram pesados e a média de água absorvida por eles, foi descontado, posteriormente, nos resultados da filtragem. Na Figura 30, estão ilustradas as etapas do método de filtragem.

Figura 30 - Etapas da determinação da absorção do SAP pelo método de filtragem.



Fonte: Adaptado de Snoeck et al., 2018a.

○ Meio Aquoso

O procedimento de filtragem adaptado obteve os dados do Quadro 22.

Quadro 22 - Primeiro conjunto de ensaios de filtragem em meio aquoso com SAP

Amostra	$m_{sap,seco}$ (g)	$m_{\acute{a}gua}$ (g)	$m_{\acute{a}gua}$ (g)						
			1 min	5 min	10 min	30 min	60 min	3 h	24 h
B1	0,051	108,974	94,009	90,952	86,997	80,901	76,238	72,722	67,064
B2	0,055	111,529	93,402	90,616	85,683	81,562	77,182	73,566	67,840
B3	0,056	108,077	90,567	87,350	83,839	80,441	77,006	73,372	70,178

Fonte: O autor.

Como os dados obtidos nos ensaios do primeiro conjunto, ficaram muito distantes dos dados obtidos no ensaio do *tea bag*, o mesmo foi repetido, seguindo à risca a normatização da RILEM, pré umedecendo os papéis filtro antes do ensaio. Neste segundo conjunto de ensaios, também com 3 amostras, obteve-se os resultados apresentados no Quadro 23.

Quadro 23 - Segundo conjunto de ensaios de filtragem em meio aquoso com SAP

Amostra	$m_{sap,seco}$ (g)	$m_{\acute{a}gua}$ (g)	$m_{\acute{a}gua}$ (g)						
			1 min	5 min	10 min	30 min	60 min	3 h	24 h
B1	0,053	101,775	89,947	88,859	88,400	87,435	86,411	85,182	84,228
B2	0,056	104,650	92,646	91,806	91,034	90,196	89,048	87,888	86,647
B3	0,057	100,075	87,441	85,910	84,659	84,069	83,075	82,167	82,190

Fonte: O autor.

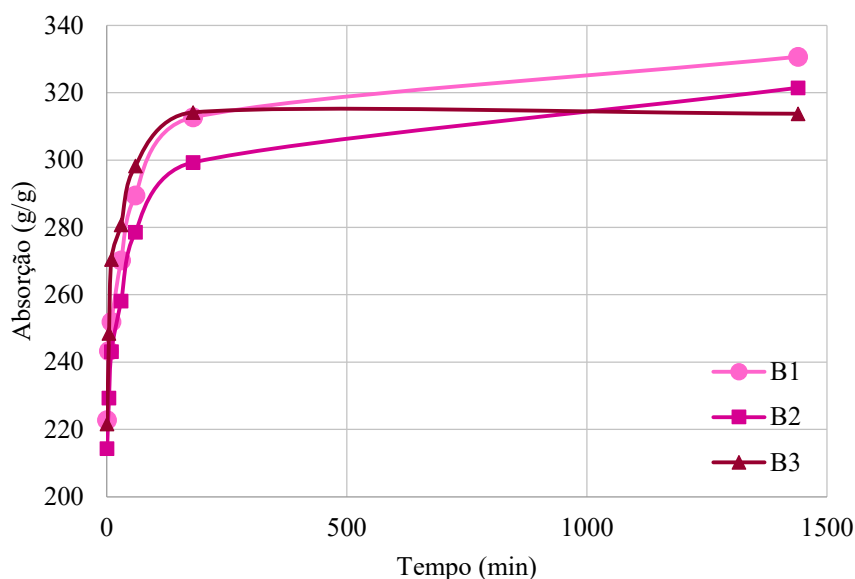
Como os resultados do segundo conjunto de ensaios se aproximou mais dos valores do *Tea Bag*, bem como dentro dos intervalos de valores normalmente encontrados na literatura com este ensaio, foram estes os dados considerados para este trabalho. Por meio da Equação 13, definiu-se os valores de absorção da Tabela 10 do e as curvas apresentadas no Gráfico 45.

Tabela 10. Valores de absorção do SAP em meio aquoso obtido pela filtragem

Tempo (min)	SC (g/g)		
	B1	B2	B3
1	223	214	222
5	243	229	249
10	252	243	270
30	270	258	281
60	290	279	298
180	313	299	314
1440	331	321	314

Fonte: O autor.

Gráfico 45 - Absorção do SAP pela filtragem, em meio aquoso



Fonte: O autor.

Comparando com os resultados do *tea bag*, os valores obtidos no teste de filtragem se apresentaram 76% maiores. Isso pode ser explicado pela aglomeração de partículas que acontece nos saquinhos de chá (Mechtcherine *et al.*, 2018). Enquanto que na filtragem, as partículas possuem maior mobilidade, e assim, uma área de contato com o líquido maior, conseguem atingir maiores valores de absorção.

○ Meio Cimentício

Em ambas maneiras, uma parte de material pode ser perdida durante a filtragem, seja por entupimento do papel por partículas de cimento ou por água absorvida pelo mesmo. Assim, o filtrado teve sua massa mensurada (m_{fluido}) a cada filtragem feita.

Para fins estatísticos, foram realizadas três medições: em B1 foi realizada a mistura de 24 horas, e B2 e B3 a mistura por decantação de minutos. Os resultados de medição se encontram na Tabela 11.

Tabela 11. Conjunto de ensaios de filtragem em meio cimentício com SAP

Amostra	$m_{sap,se}$	m_{fluido}	$m_{água}$ (g)						
	(g)	(g)	1 min	5 min	10 min	30 min	60 min	3 h	24 h
B1	0,050	65,710	63,718	62,496	61,707	61,072	60,360	59,093	57,135
B2	0,048	71,834	70,713	69,441	68,501	67,646	66,773	65,358	63,678
B3	0,053	64,621	63,075	62,000	61,339	60,555	59,129	57,981	56,385

Fonte: O autor.

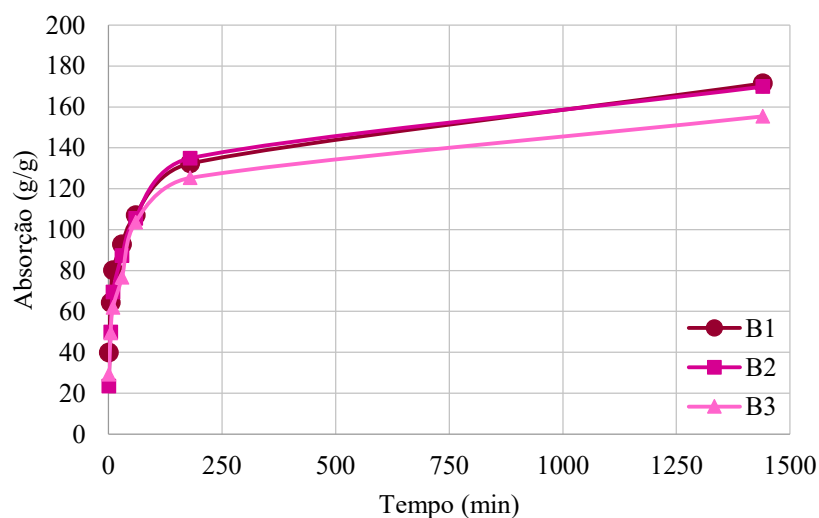
Com estes valores, e pela Equação 13, chegou-se nos valores da Tabela 12 e Gráfico 46.

Tabela 12. Valores de absorção do SAP em meio cimentício obtido pela filtragem

Tempo (min)	SC (g/g)		
	B1	B2	B3
1	40	23	29
5	64	50	49
10	80	69	62
30	93	87	77
60	107	105	104
180	132	135	125
1440	172	170	155

Fonte: O autor.

Gráfico 46 - Absorção do SAP pela filtragem, em meio cimentício



Fonte: O autor.

Os valores do teste de filtragem em meio cimentício apresentaram diferenças exponencialmente maiores a cada medição, comparados aos valores do teste de *tea bag* em meio cimentício. A absorção na filtragem, após 24 horas de medição, foi aproximadamente 1100% maior que o valor do ensaio de saquinho de chá.

- *Slump flow*

O ensaio de espalhamento de argamassa, ou mesmo, o *slump flow*, foi realizado de acordo com o disposto por Monning (2005) e Manzano (2016), com variação apenas no traço de argamassa utilizado, e adaptações no método de mistura, a fim de se adequar aos instrumentos e locais de ensaio deste trabalho. Este ensaio permite a determinação da absorção do SAP na argamassa, podendo ser mais preciso que o *Tea Bag* e a filtragem, uma vez que a absorção do polímero é mensurada no ambiente no qual o SAP de fato será utilizado. Como ele não poderá absorver livremente, devido às barreiras físicas (agregados e ligante), o método tende a levar a taxas de absorção diferente do apresentado nos outros testes.

Foi utilizada uma dosagem de 1,68% do aditivo superplastificante, o qual é previamente dissolvido na água de mistura. O SAP é usado a uma dosagem de 0,30% por massa de cimento, assim como foi feito por Manzano (2016), e pré misturado com os demais constituintes secos. Devido à absorção da água pelo SAP, água de cura interna foi adicionada a cada mistura, de maneira que mantenha a mesma consistência da mistura de referência.

A água absorvida pelo SAP é determinada por meio da comparação dos diferentes espalhamentos de argamassa de misturas referência com outras nas quais a quantidade de água de cura internas (a/c_i) é variável. Assim, o coeficiente de absorção é obtido pela Equação 12, na qual χ é a absorção de água por grama de SAP, em ml/g.

$$\chi = \frac{m_{\text{água adicionada}} - m_{\text{água disponível}}}{m_{\text{SAP}}} \quad (12)$$

A massa de água disponível é a quantidade de água da argamassa de referência mais próxima da curva de espalhamento da mistura com SAP, possuindo o mesmo espalhamento. Cada traço é misturado e seu espalhamento é medido a cada 6 minutos. Após a mistura inicial, é feito o primeiro espalhamento em três diferentes direções, e registrando a média deles. A argamassa é então devolvida a argamassadeira, ficando em repouso por 3 minutos, e é misturada em

velocidade alta por mais 3 minutos. Posteriormente é feita a medida de espalhamento seguinte. E assim se segue até que se atinja a marca de medição de 54 minutos.

Os traços de argamassa utilizados no ensaio estão descritos no Quadro 24. As misturas com a/c_i estão nomeadas de acordo com a absorção de SAP suposta por esta quantidade de água extra adicionada à mistura. Por exemplo, a mistura 18 g/g possui a/c_i condizente com a suposição que o polímero terá uma taxa de absorção de 18 grama de água por grama de SAP. Ou seja, seu a/c_i é de $18 \times 2,1$ gramas de SAP contido na mistura, que resulta em 37,8 g de água extra adicionada. O método de ensaio realizado é ilustrado na Figura 31.

Quadro 24 - Traços de argamassa utilizadas no ensaio de *slump flow*

Traço	Cimento (g)	Areia (g)	Água (g)	a/c	SAP		Aditivo		Água de cura interna	
					%	(g)	%	(g)	(g)	a/c _i
REF	700	1246	245	0,35	-	-	0,24	1,68	-	-
18 g/g					0,30	2,10			37,8	0,054
20 g/g									42,0	0,060
25 g/g									52,5	0,075

Fonte: o autor.

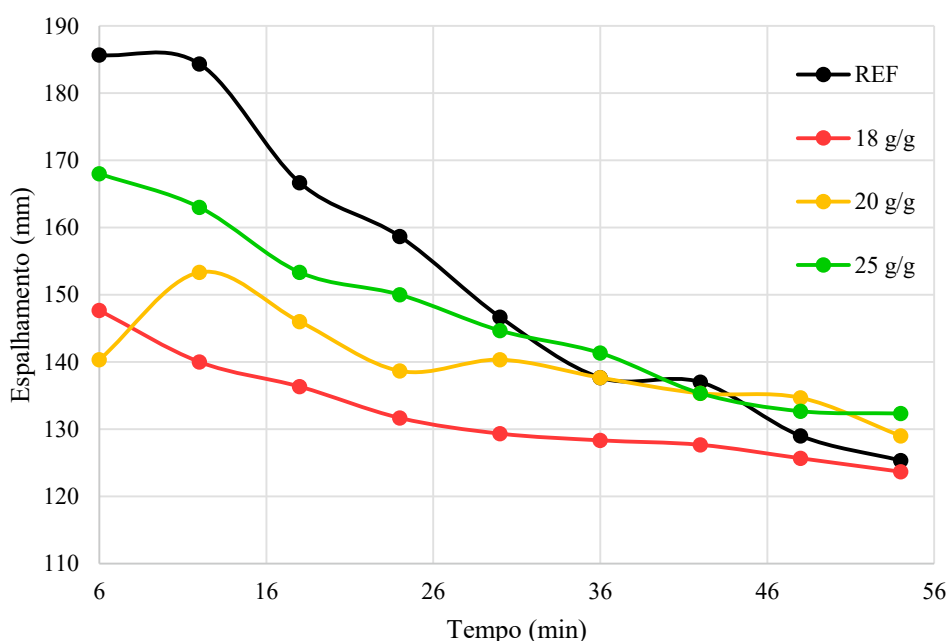
Figura 31 – Ensaio *slump flow*: (a) argamassadeira durante mistura, e (b) medida do espalhamento de argamassa com uma trena



Fonte: o autor.

Os espalhamentos de cada uma das misturas mostrado no Gráfico 47. Com o disposto, chegou-se à conclusão que a taxa de absorção do SAP no traço de referência deste estudo é de aproximadamente 18 g/g, pois é o resultado que mais se aproxima da mistura de referência nas últimas medições.

Gráfico 47 - Espalhamento de argamassa de cada traço



Fonte: o autor.

O resultado obtido no ensaio se aproximou mais dos valores do ensaio do *tea bag* em meio cimentício. A taxa de absorção até os 60 minutos de análise, nos saquinhos de chá, foram apenas 5% menor que 18 g/g, e às 24 horas de absorção essa diminuição atingiu o valor de 26%. A questão da aglomeração de partículas que acontece no *tea bag*, ao que parece, se aproxima da limitação física imposta pelos microconcretos ao inchamento do polímero.

APÊNDICE C – PROPRIEDADES MECÂNICAS

Resistência à Compressão

Quadro 25 – Resultados de resistência à compressão dos microconcretos REF, SAP15, SAP30, MK10, MK10SAP15 e MK10SAP30.

TRAÇO	IDADE	Resistência à compressão (Mpa)	IDADE	Resistência à compressão (Mpa)	IDADE	Resistência à compressão (Mpa)	IDADE	Resistência à compressão (Mpa)
REF	1	27,73	3	30,72	7	43,20	28	40,66
	1	27,95	3	34,11	7	44,85	28	46,87
	1	29,90	3	38,77	7	36,81	28	37,77
SAP15	1	31,41	3	49,12	7	45,87	28	53,19
	1	34,07	3	43,96	7	52,04	28	54,87
	1	32,59	3	47,21	7	52,86	28	64,30
SAP30	1	31,14	3	45,83	7	50,08	28	52,43
	1	30,37	3	40,50	7	43,90	28	52,19
	1	34,21	3	41,88	7	38,38	28	53,75
MK10	1	15,89	3	34,86	7	54,49	28	41,02
	1	22,89	3	36,55	7	46,41	28	38,36
	1	26,13	3	36,22	7	45,61	28	45,14
	1	25,55						
	1	23,03						
	1	24,28						
MK10SAP15	1	30,86	3	48,28	7	54,25	28	67,35
	1	30,87	3	50,63	7	51,09	28	66,29
	1	29,54	3	46,33	7	53,47	28	66,71
MK10SAP30	1	25,36	3	41,56	7	53,78	28	64,79
	1	24,18	3	39,28	7	47,15	28	55,18
	1	20,31	3	35,63	7	47,80	28	48,80
	1	24,30	3	35,15	7	32,78	28	54,53
	1	24,46	3	19,98	7	48,43	28	50,64
	1	23,90	3	34,04	7	52,19	28	51,64

Fonte: O autor.

Resistência à Tração por Compressão Diametral

Quadro 26 - Resultados de resistência à tração por compressão diametral dos microconcretos

REF, SAP15, SAP30, MK10, MK10SAP15 e MK10SAP30.

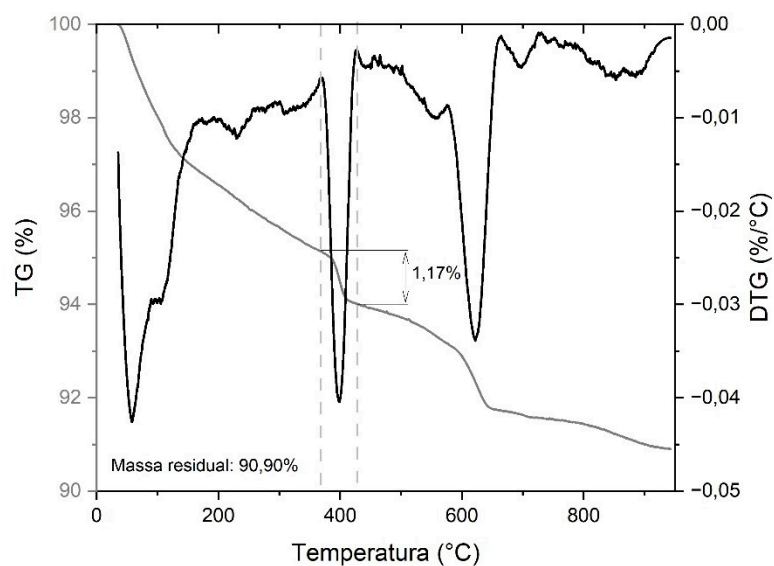
TRAÇO	IDADE	Resistência à tração (Mpa)	IDADE	Resistência à tração (Mpa)	IDADE	Resistência à tração (Mpa)	IDADE	Resistência à tração (Mpa)
REF	1	3,50	3	4,60	7	6,90	28	8,72
	1	3,21	3	4,28	7	8,47	28	7,42
	1	2,73	3	4,76	7	5,14	28	5,57
SAP15	1	5,93	3	5,72	7	5,83	28	8,46
	1	5,75	3	5,64	7	6,67	28	7,25
	1	5,58	3	5,05	7	5,70	28	5,97
SAP30	1	3,35	3	4,62	7	4,25	28	3,97
	1	4,23	3	4,07	7	6,96	28	5,39
	1	4,53	3	4,58	7	6,98	28	4,27
MK10	1	3,77	3	5,56	7	6,43	28	7,06
	1	3,28	3	6,04	7	5,14	28	6,79
	1	3,37	3	5,70	7	6,46	28	5,76
	1	4,23	3	5,78	7	5,82	28	8,27
	1	2,97	3	6,50	7	4,44	28	6,40
							28	6,17
MK10SAP15	1	3,18	3	6,18	7	6,29	28	6,03
	1	4,34	3	6,90	7	5,68	28	14,87
	1	3,90	3	5,12	7	5,37	28	6,50
MK10SAP30	1	2,50	3	4,47	7	6,34	28	7,42
	1	2,90	3	4,83	7	5,91	28	5,02
	1	4,07	3	5,52	7	3,24	28	5,24

Fonte: O autor.

APÊNDICE D – RESULTADOS DO ENSAIO DE TERMOGRAVIMETRIA

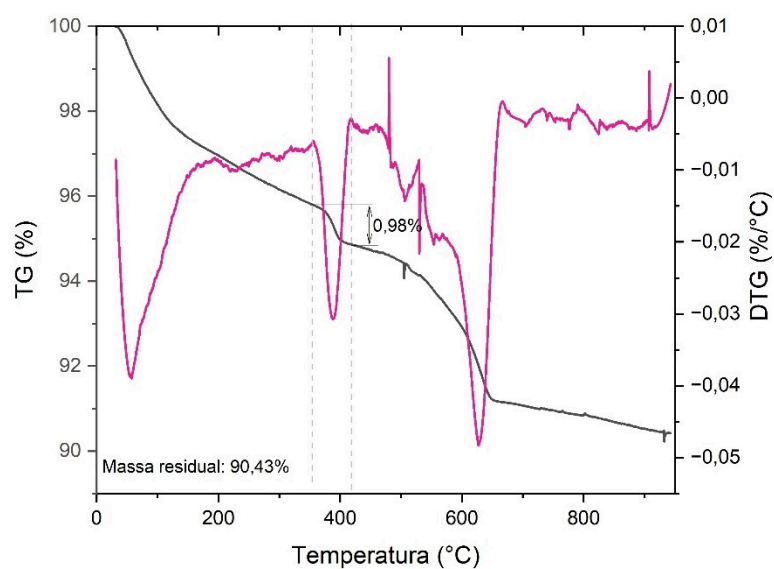
3 dias

Gráfico 48 - Curva TG/DTG do microconcreto REF, aos 3 dias.



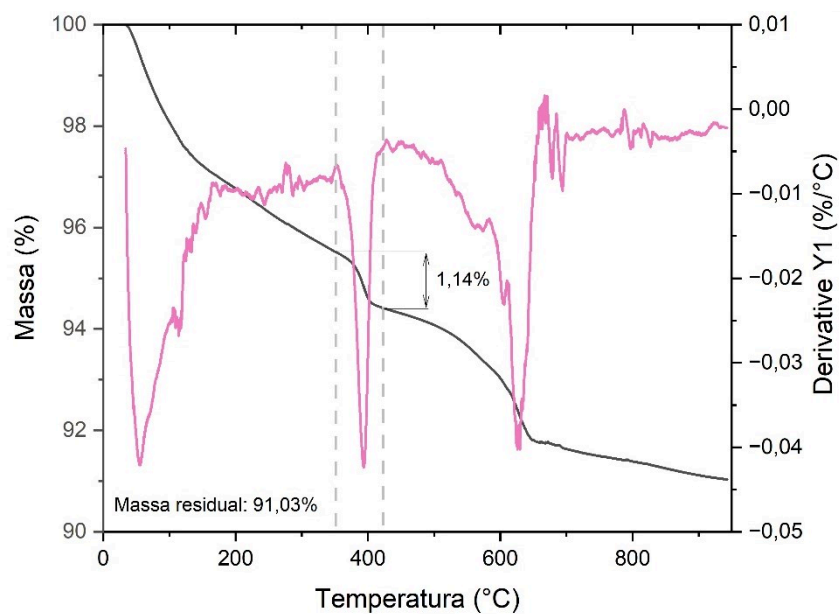
Fonte: O autor.

Gráfico 49 - Curva TG/DTG do microconcreto SAP15, aos 3 dias.



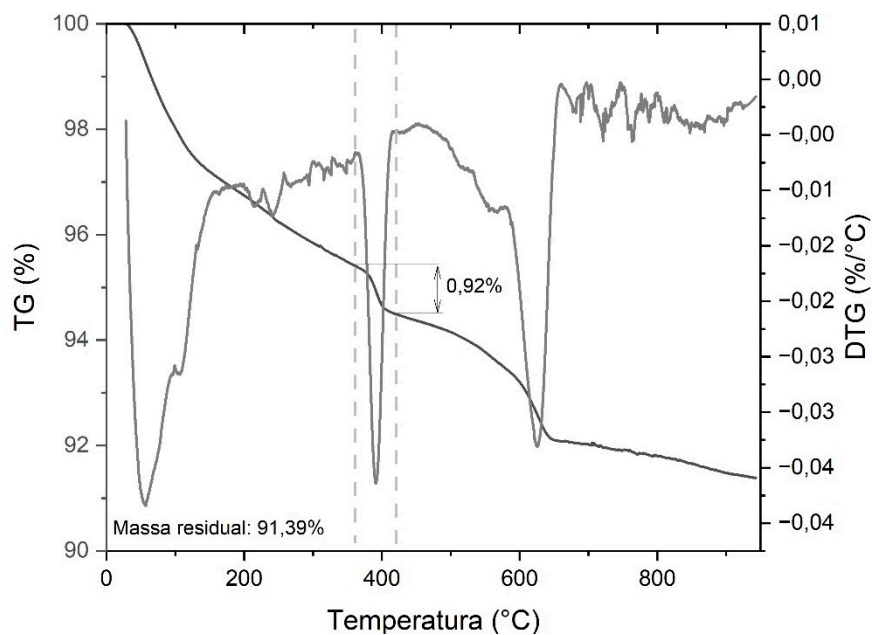
Fonte: O autor.

Gráfico 50 - Curva TG/DTG do microconcreto SAP30, aos 3 dias.



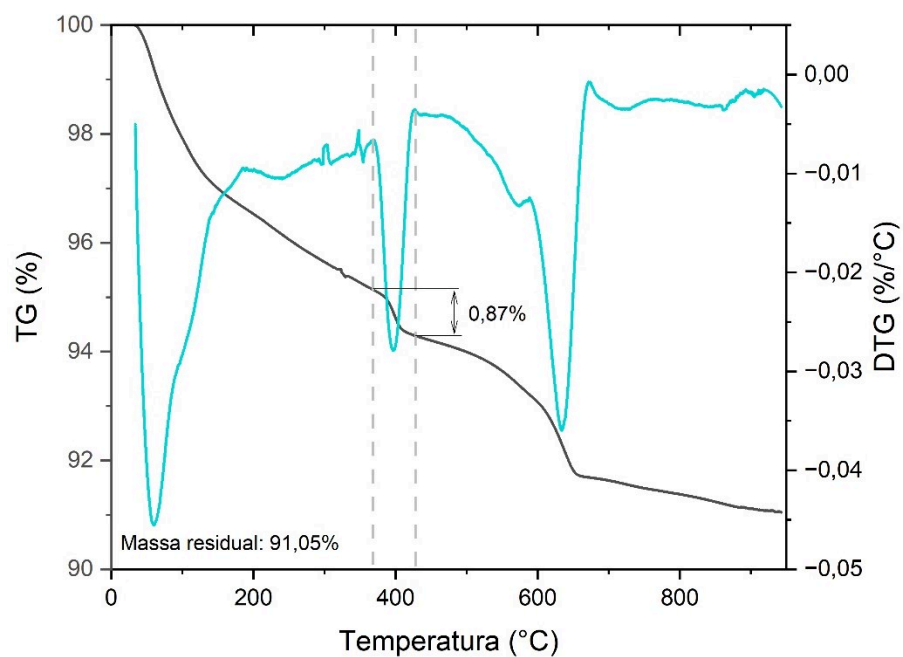
Fonte: O autor.

Gráfico 51 - Curva TG/DTG do microconcreto MK10, aos 3 dias.



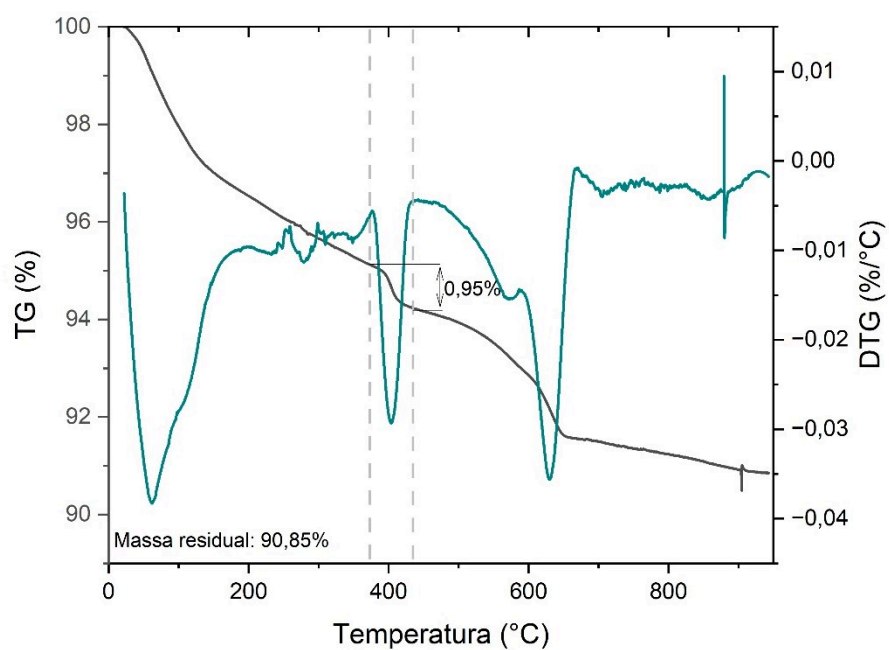
Fonte: O autor.

Gráfico 52 - Curva TG/DTG do microconcreto MK10SAP15, aos 3 dias.



Fonte: O autor.

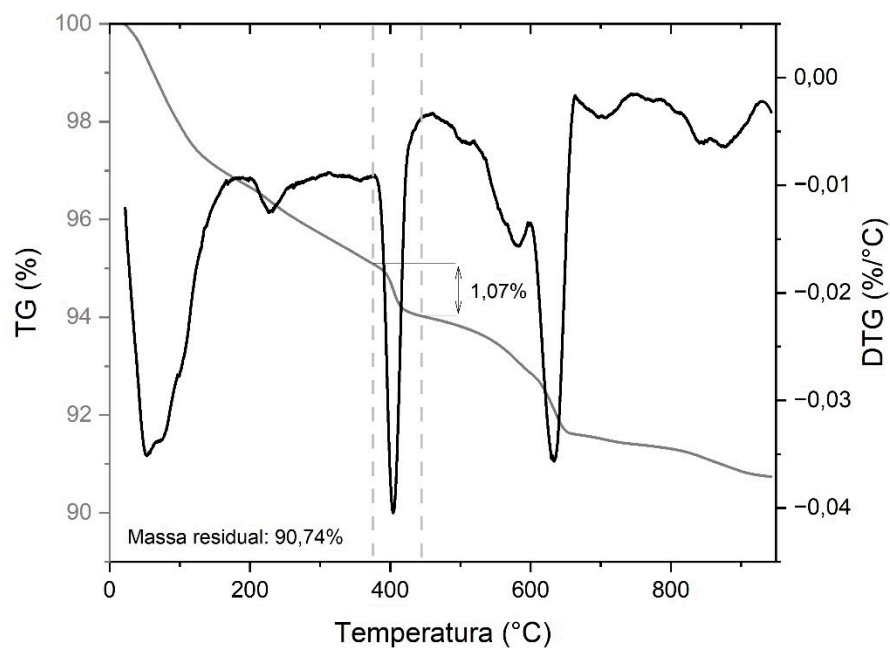
Gráfico 53 - Curva TG/DTG do microconcreto MK10SAP30, aos 3 dias.



Fonte: O autor.

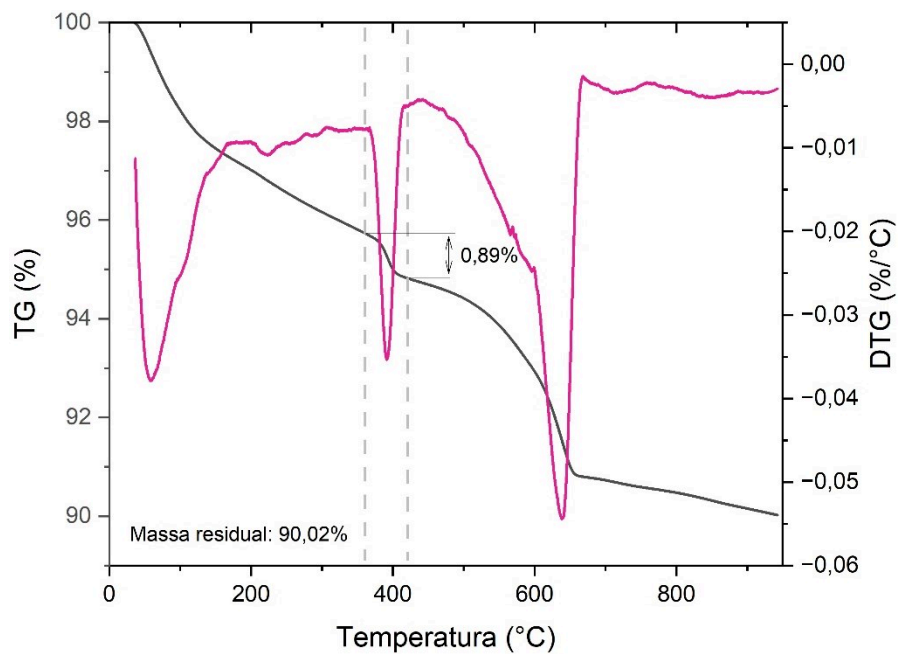
7 dias

Gráfico 54 - Curva TG/DTG do microconcreto REF, aos 7 dias.



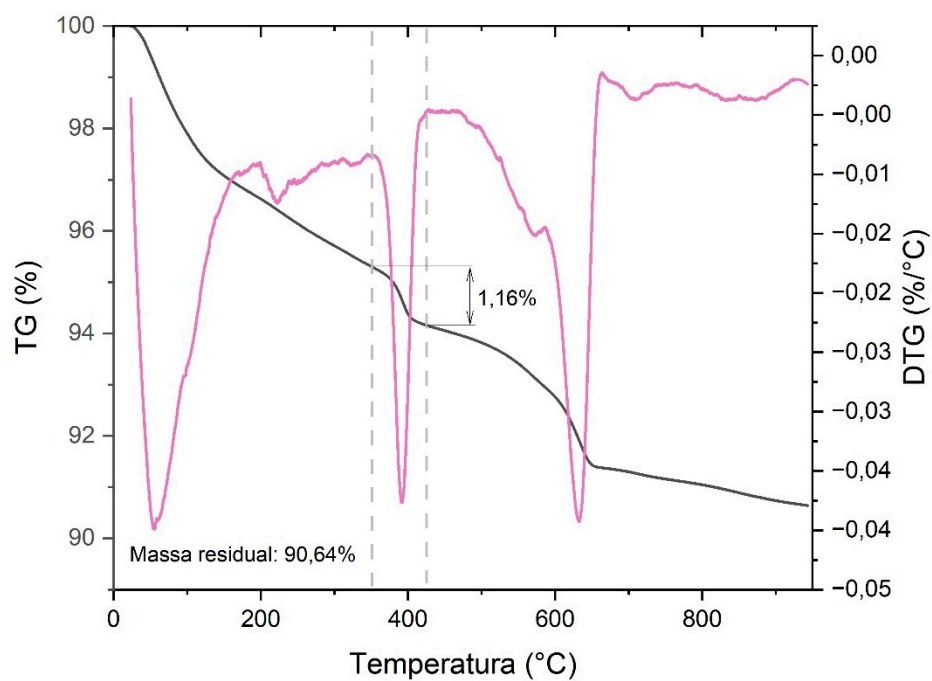
Fonte: O autor.

Gráfico 55 - Curva TG/DTG do microconcreto SAP15, aos 7 dias.



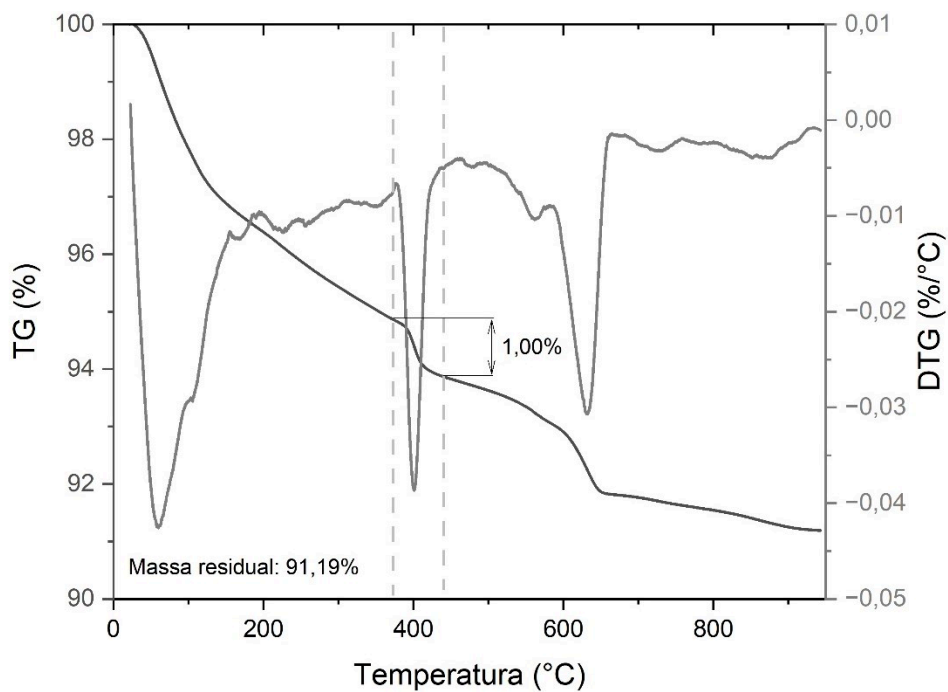
Fonte: O autor.

Gráfico 56 - Curva TG/DTG do microconcreto SAP30, aos 7 dias.



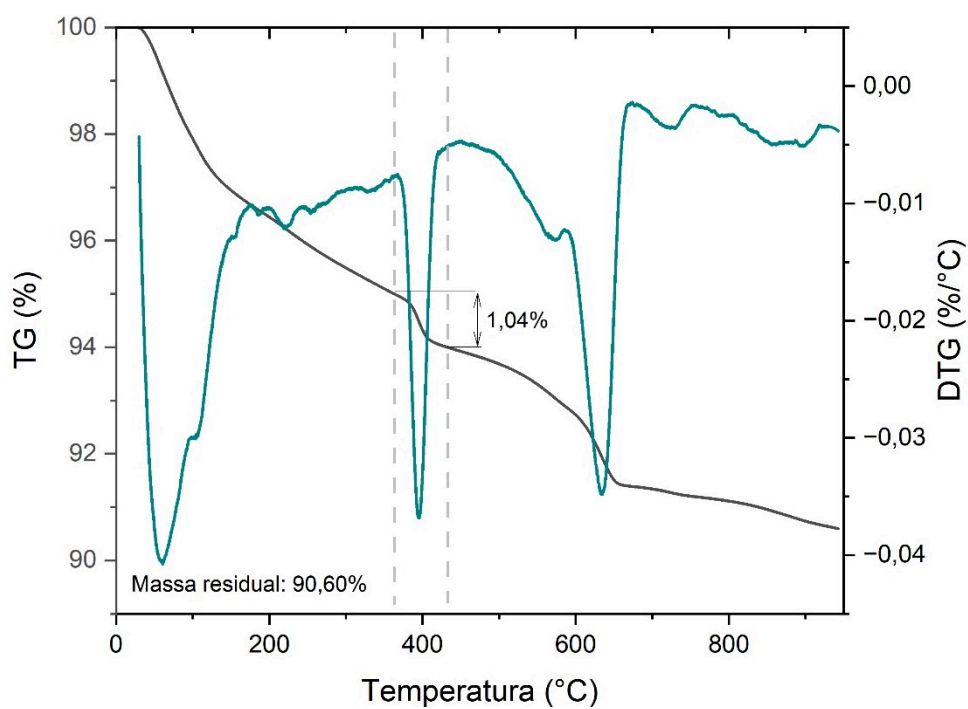
Fonte: O autor.

Gráfico 57 - Curva TG/DTG do microconcreto MK10, aos 7 dias.



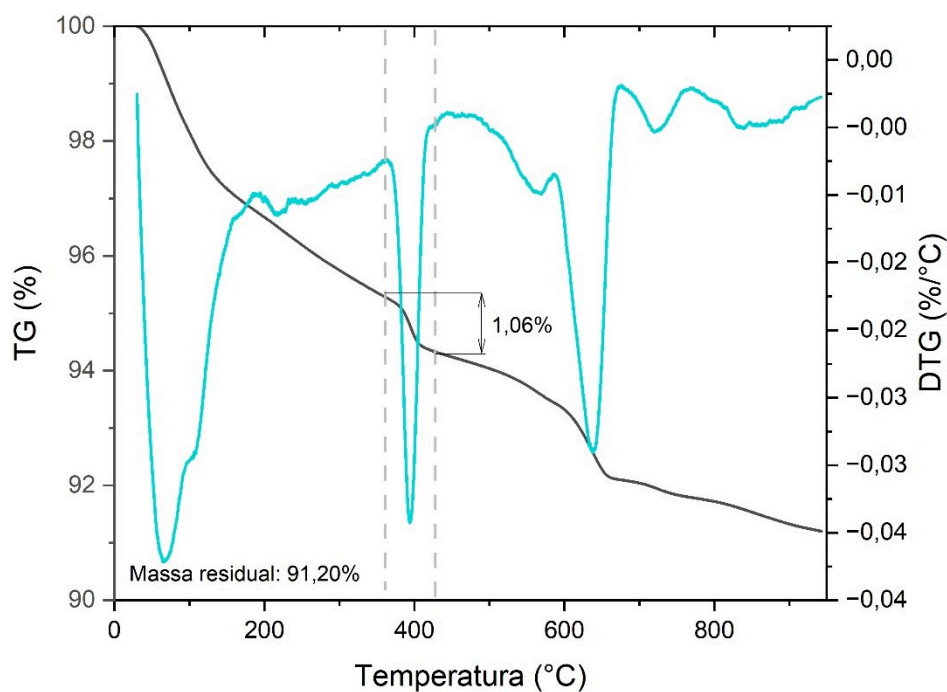
Fonte: O autor.

Gráfico 58 - Curva TG/DTG do microconcreto MK10SAP15, aos 7 dias.



Fonte: O autor.

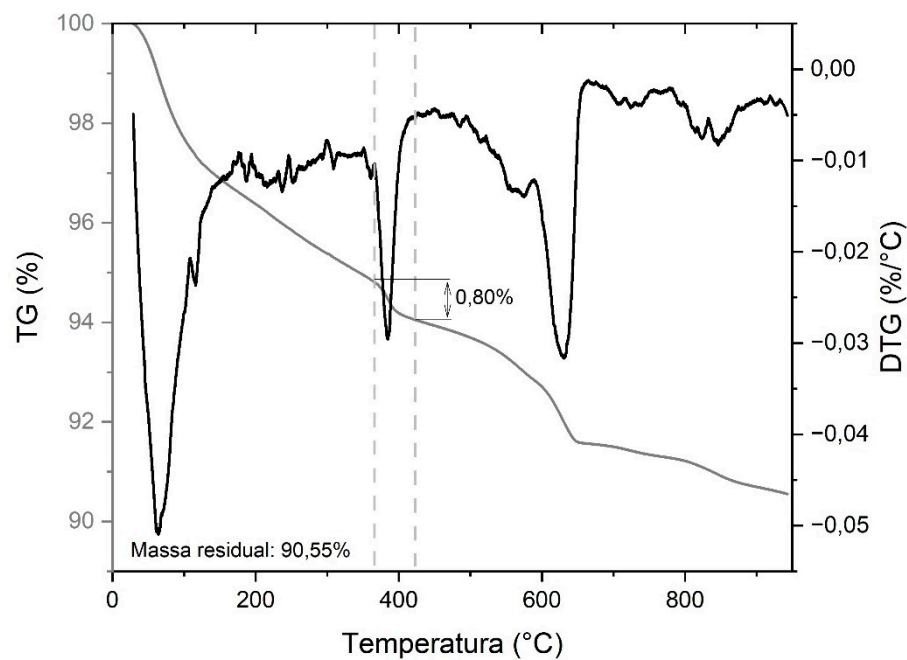
Gráfico 59 - Curva TG/DTG do microconcreto MK10SAP30, aos 7 dias.



Fonte: O autor.

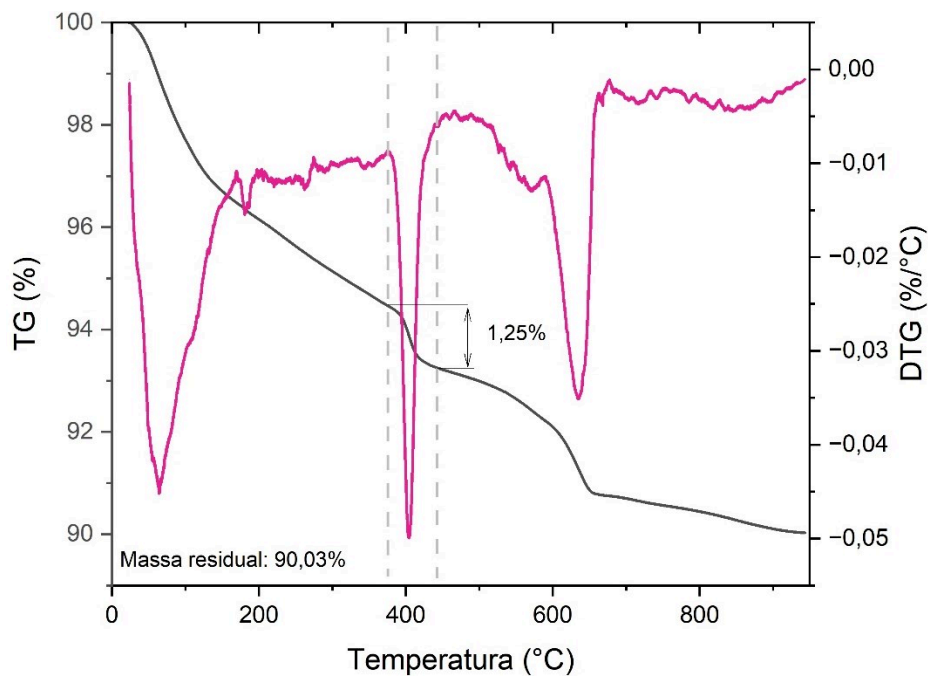
14 dias

Gráfico 60 - Curva TG/DTG do microconcreto REF, aos 14 dias.



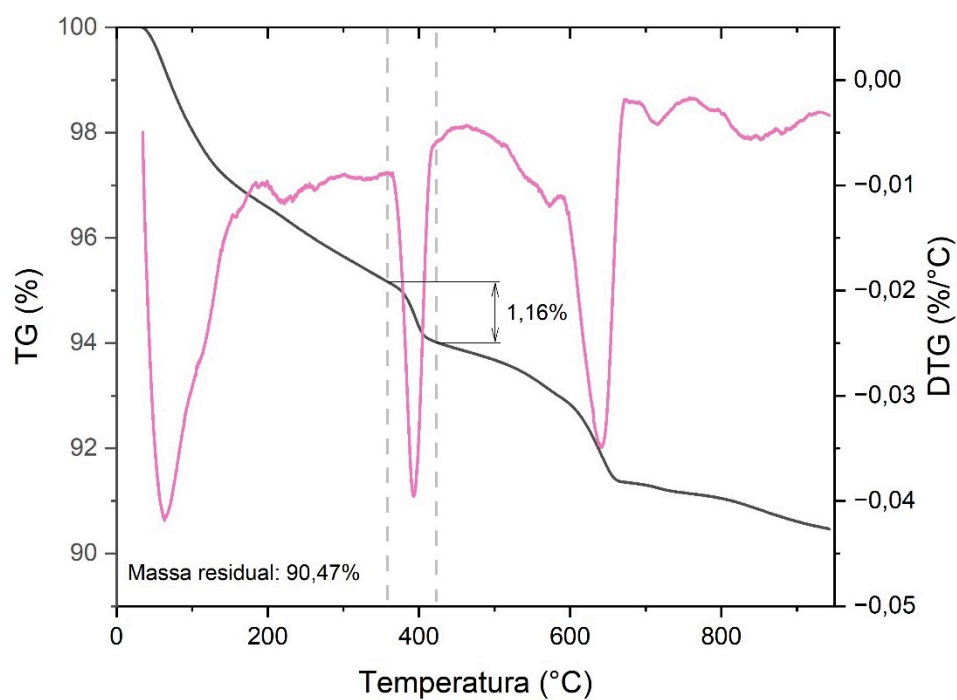
Fonte: O autor.

Gráfico 61 - Curva TG/DTG do microconcreto SAP15, aos 14 dias.



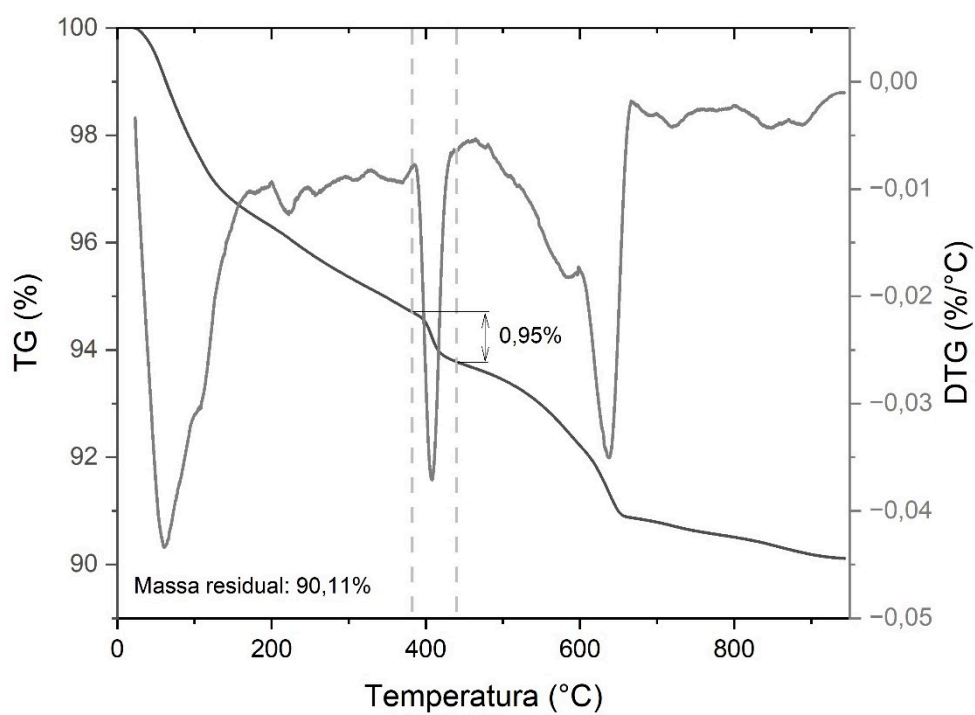
Fonte: O autor.

Gráfico 62 - Curva TG/DTG do microconcreto SAP30, aos 14 dias.



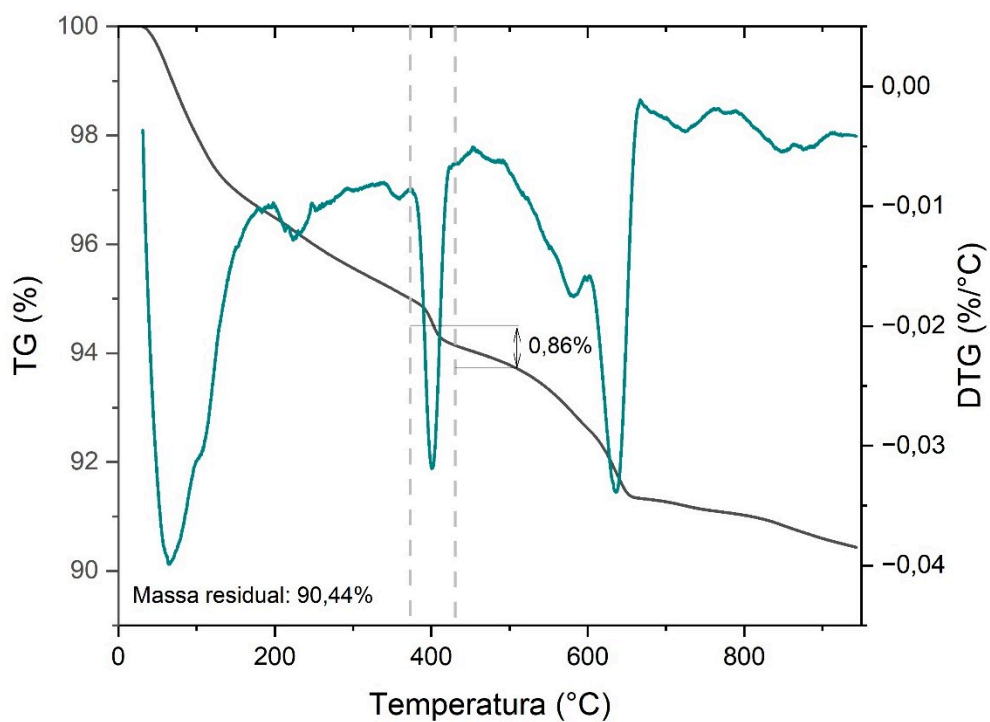
Fonte: O autor.

Gráfico 63 - Curva TG/DTG do microconcreto MK10, aos 14 dias.



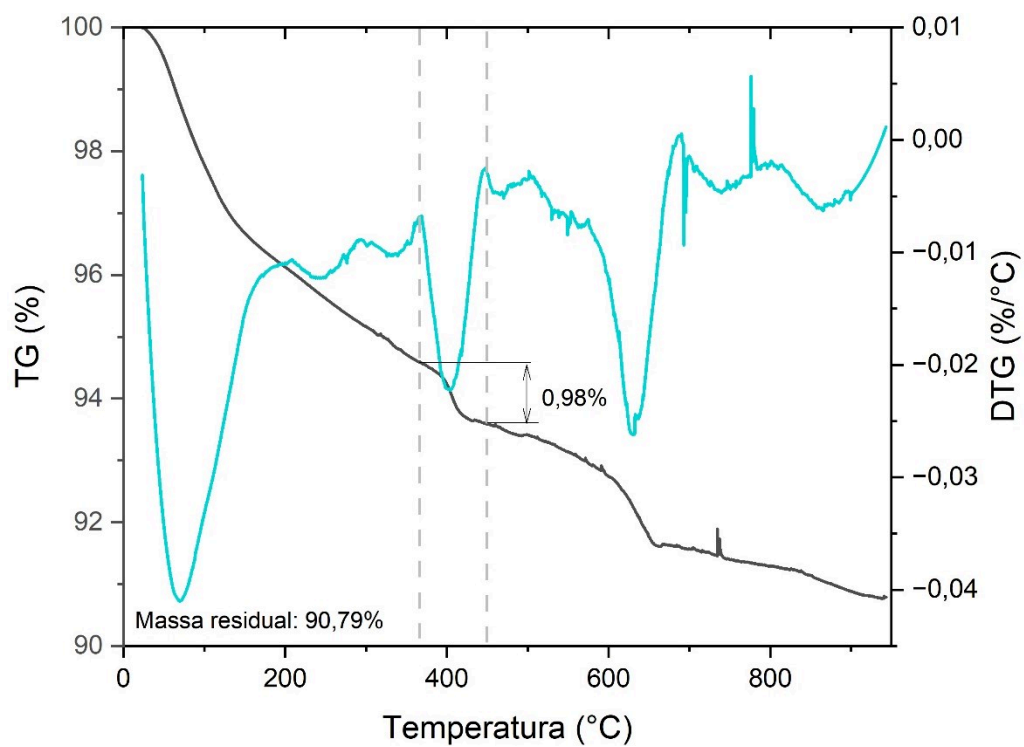
Fonte: O autor.

Gráfico 64 - Curva TG/DTG do microconcreto MK10SAP15, aos 14 dias.



Fonte: O autor.

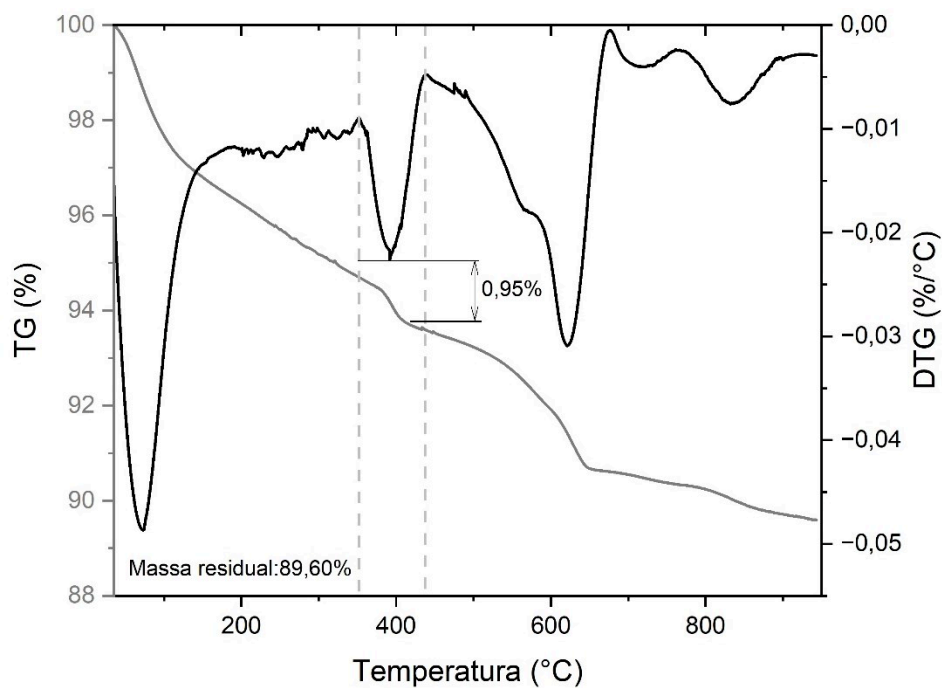
Gráfico 65 - Curva TG/DTG do microconcreto MK10SAP30, aos 14 dias.



Fonte: O autor.

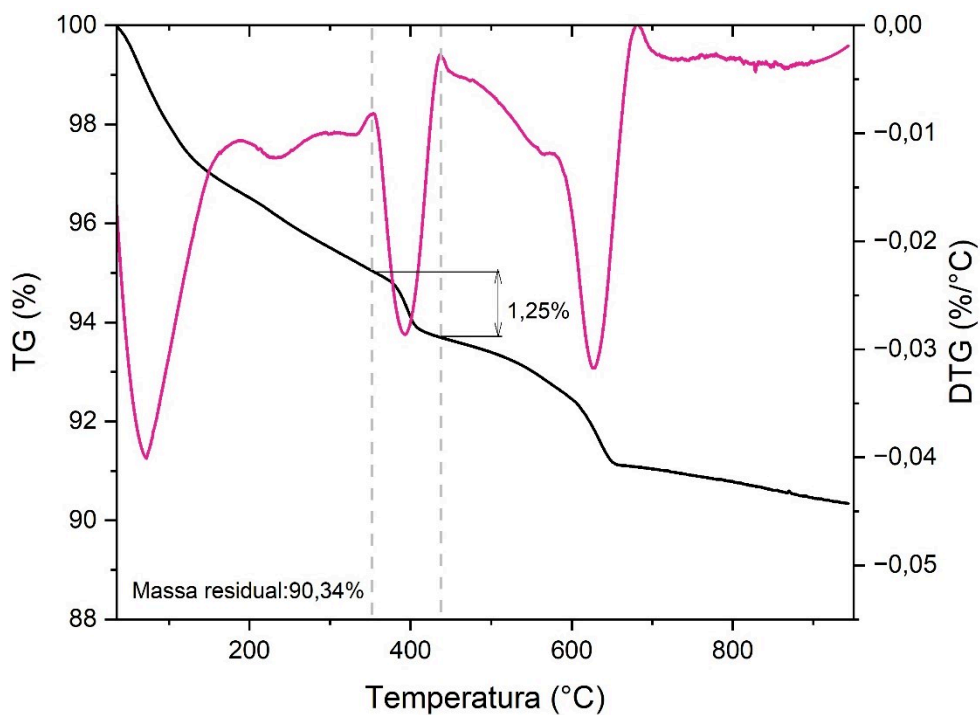
28 dias

Gráfico 66 - Curva TG/DTG do microconcreto REF, aos 28 dias.



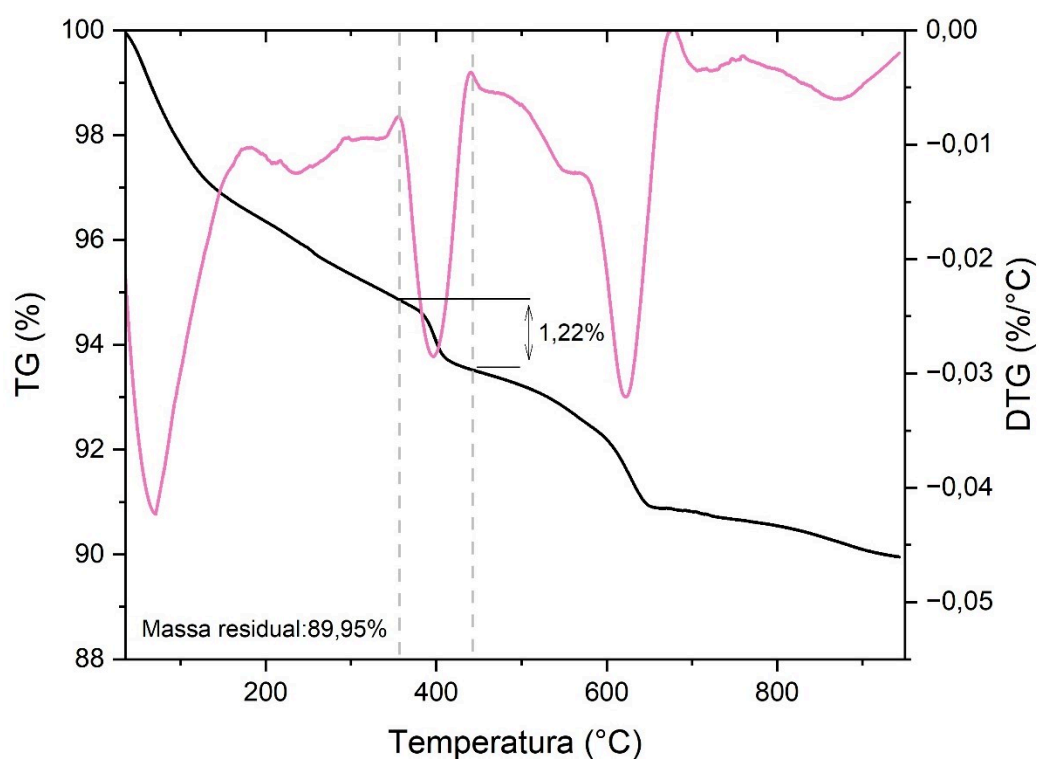
Fonte: O autor.

Gráfico 67 - Curva TG/DTG do microconcreto SAP15, aos 28 dias.



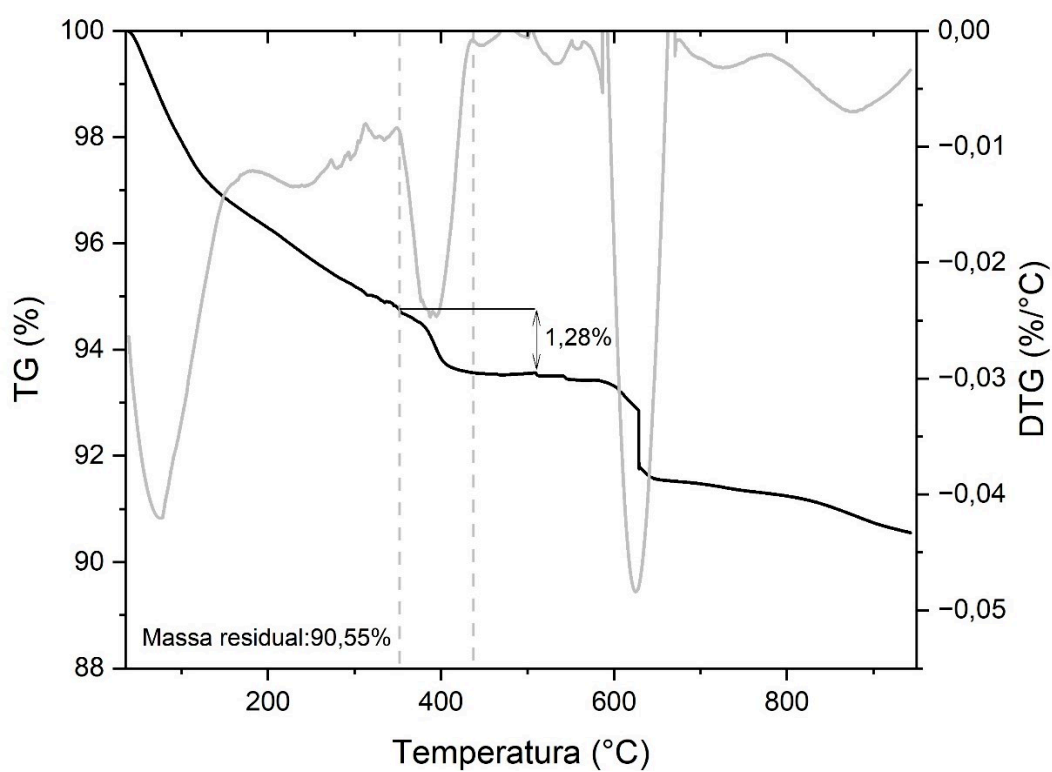
Fonte: O autor.

Gráfico 68 - Curva TG/DTG do microconcreto SAP30, aos 28 dias.



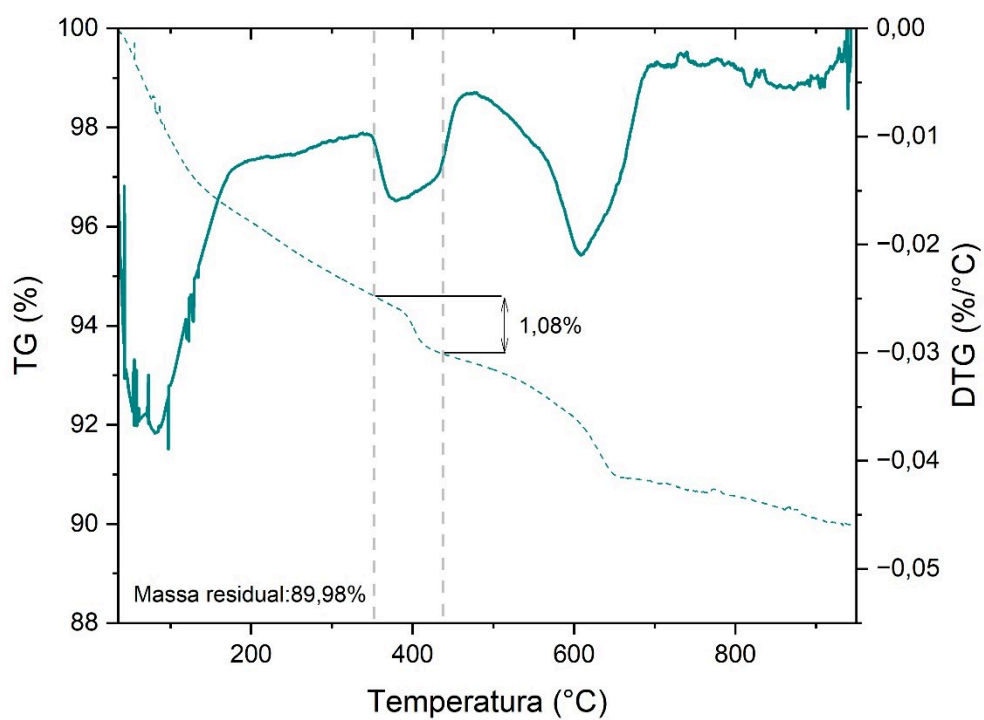
Fonte: O autor.

Gráfico 69 - Curva TG/DTG do microconcreto MK10, aos 28 dias.



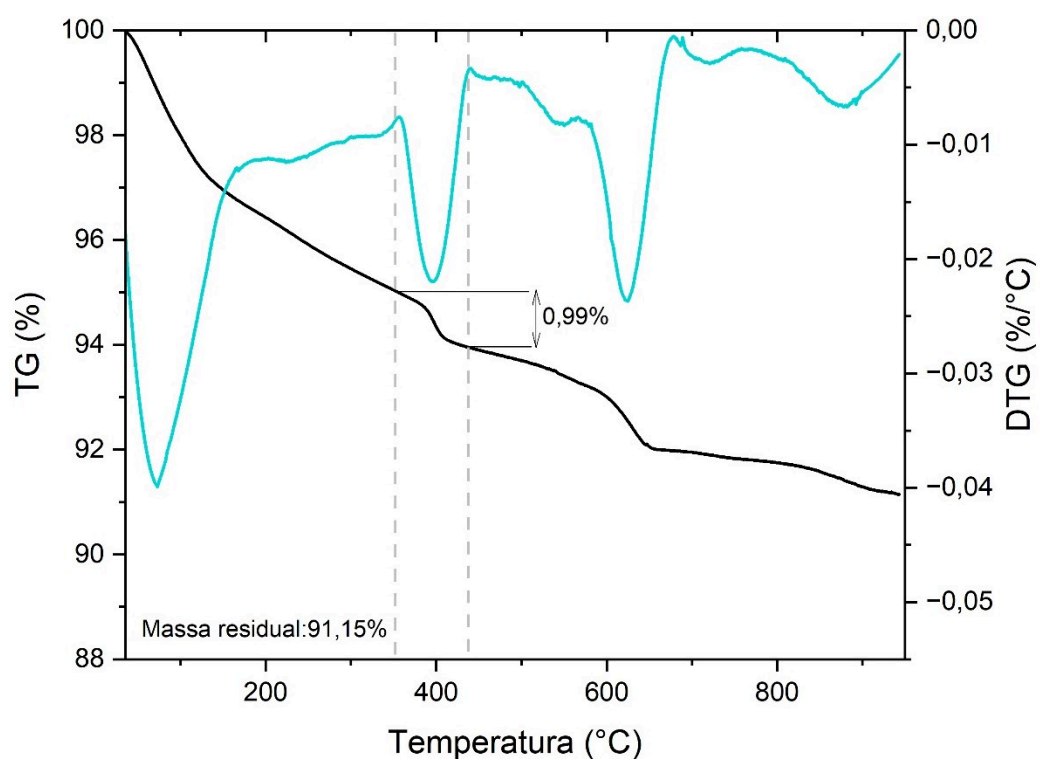
Fonte: O autor.

Gráfico 70 - Curva TG/DTG do microconcreto MK10SAP15, aos 28 dias.



Fonte: O autor.

Gráfico 71 - Curva TG/DTG do microconcreto MK10SAP30, aos 28 dias.



Fonte: O autor.