

Mecanismo de atuação dos Polímeros Superabsorventes como agentes de cura interna para mitigar a retração autógena em Concretos de Alta Resistência (CAR) – Estado da Arte

Actuating mechanism of Superabsorbent Polymers as internal curing agents to mitigate autogenous shrinkage in High Strength Concrete (HSC) – state of the art

Manuel Alejandro Rojas Manzano ¹, Eugênia Fonseca da Silva ²,
Anne Neiry de Mendonça Lopes ³, Romildo Dias Tolêdo Filho ⁴

¹ Pontificia Universidad Javeriana de Cali, Calle 18, n.118-250, CEP: 760008, Cali, Valle del Cauca, Colombia.

² Universidade de Brasília, Prédio SG-12, 1º andar, Campus Darcy Ribeiro, CEP: 70910-900, Brasília, Distrito Federal, Brasil.

³ FURNAS Centrais Elétricas S.A., Rod. BR 153 - km 510, CEP: 74923650, Aparecida de Goiânia, Goiás, Brasil.

⁴ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Coppe, Programa de Engenharia Civil, Cidade Universitária, CT, Bloco B, CEP: 21941-909, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

e-mail: alejandro.rojas@javerianacali.edu.co, eugenia@unb.br, anne@furnas.com.br, toledo@coc.ufrj.br

RESUMO

Os polímeros superabsorventes (PSA) são materiais poliméricos de origem sintético, cujas cadeias reticuladas formam uma rede tridimensional. A sua principal característica é a capacidade de absorver uma grande quantidade de líquido do ambiente e de retê-lo dentro da sua estrutura, sem dissolução. Os PSAs podem ser utilizados numa grande variedade de aplicações, entre os muitos usos: produtos de higiene pessoal, revestimento de cabos elétricos, neve artificial. Este tipo de polímero também pode ser usado como agente de cura interna para prevenir a fissuração, por retração autógena, em concretos de alta resistência (CARs). A propriedade mais importante dos PSA em materiais cimentícios é sua capacidade de absorção de água. Esta propriedade depende do tipo de polímero, do tamanho e forma das partículas, da carga iônica do fluido e de outras influências externas (temperatura, pressão). Com o intuito de entender esta propriedade e sua influência na mitigação da autodessecação no concreto, é apresentada uma revisão do estado da arte sobre o PSA e sua cinética de migração da água em materiais cimentícios. Além disso, foi desenvolvido um modelo esquemático do mecanismo de atuação do PSA como agente de cura interna ao longo do tempo, de modo a dar subsídios ao meio técnico-científico, para o melhor conhecimento desse material e, assim, poder usá-lo com mais segurança onde sua aplicação for adequada.

Palavras-chave: Polímeros Superabsorventes, Retração Autógena, Concreto de Alta Resistência (CAR), Concreto de Alto Desempenho (CAD), Absorção.

ABSTRACT

Superabsorbent polymers (SAP) are polymeric materials of synthetic origin, whose chains form a three-dimensional crosslinked network. Its main feature is the ability to absorb a great amount of liquid from the environment and retain it within its structure without dissolution. SAPs can be used in a wide variety of applications, such as toiletries, coating of electrical cables, artificial snow, among many other uses. This type of

polymer can also be used for internal curing to prevent autogenous shrinkage cracking in high performance concretes (HPC). The most important property of SAPs in cementitious materials is their capacity to absorb water. This property depends on the type of polymer, the size and shape of the particles, the ionic charge of the fluid and other external influences (temperature, pressure). In order to understand this property and its mitigating influence on concrete self-desiccation, a review of the state of the art about SAP is presented and its kinetics of water migration in cementitious materials. Additionally, it developed a schematic model of PSA's internal actuation mechanism as curing agent over time, in order to give subsidies to the technical-scientific community, for a better knowledge of the material, so that its use might become safe enough to be applied when appropriated.

Keywords: Superabsorbent Polymers, Autogenous Shrinkage, High Strength Concrete (HSC), High Performance Concrete (HPC), Absorption.

1. INTRODUÇÃO

Os grandes avanços na tecnologia de materiais fizeram com que a utilização do concreto de alta resistência se tornasse uma realidade. Esse tipo de concreto possui uma microestrutura densa e refinada devido ao uso de adições minerais, ao elevado teor de material cimentício e, principalmente, à baixa relação água/cimento (a/c) sem prejuízo na trabalhabilidade pelo emprego de aditivo superplastificante. A literatura técnica apresenta diversas vantagens desse concreto, dentre elas: alta resistência aos esforços mecânicos, baixa porosidade, baixa permeabilidade, ausência de exsudação, elevada resistência ao desgaste e menor custo de manutenção.

Por outro lado, os concretos feitos com cimentos Portland sofrem mudanças volumétricas por diferentes causas (secagem, temperatura, carregamento, reações de hidratação e mecanismos de degradação), que são críticas nas primeiras idades, quando o concreto é mais vulnerável à fissuração. A retração autógena é a redução dimensional externa-macroscópica (volume ou linear) do sistema cimentício que ocorre sob condições seladas isotérmicas e sem restrições [1]. Ela é causada pelo fenômeno da autodessecação, definido como a redução da umidade relativa (UR), no endurecimento da pasta de cimento, devido ao consumo de água capilar no processo da hidratação do cimento. Diferente do que ocorre no concreto convencional, no CAR a retração autógena é a principal responsável pelas mudanças volumétricas nas primeiras idades [2] e, como as estruturas têm uma ou mais formas de restrição, o risco de fissuração nesse concreto é maior, podendo comprometer sua resistência, durabilidade e estética. O estudo da deformação autógena surgiu no início do século XX, mas somente quando os primeiros CAR foram desenvolvidos na década de 1980, a retração autógena começou a ser investigada de forma minuciosa [3].

Os mecanismos de atuação que conduzem à retração autógena são ainda parcialmente entendidos e embora, estejam em discussão, é aceito que há uma relação entre retração autógena e variações na UR nos poros da pasta endurecida [4]. O estudo dos mecanismos desta retração (e também da retração por secagem) depende do estado de ligação da água-superfície sólida, dentro do material. O mecanismo básico da retração por secagem é a evaporação da água da rede de capilares do concreto, já na retração autógena, é a autodessecação [5]. Segundo a literatura técnica [6-9], os três principais mecanismos que vêm sendo debatidos para compreender as forças geradoras da retração autógena são: a variação da depressão capilar, a variação da tensão superficial e a variação da pressão de disjunção.

1.1 Cura interna

O CAR está sujeito a um efeito intenso de retração autógena, devido à baixa relação água-aglomerante e ao processo inerente de autodessecação. Desse modo, diferentes estratégias foram estudadas por diversos autores, com o objetivo de mitigar a fissuração causada pela retração autógena, dentre elas destacam-se [10]:

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

- uso combinado de uma ou mais estratégias.

Dentre destas soluções mitigadoras, a que apresenta maior aplicação prática é a utilização de materiais dentro do conceito de “cura interna”. Segundo KOVLER e JENSEN [1], a maioria dos concretos de alta resistência contém água de mistura insuficiente para manter os capilares maiores cheios de água, necessários para sustentar a hidratação do cimento e as reações pozolânicas. Por essa razão, é geralmente aceito que os métodos baseados na adição de água são mais eficazes para CARs.

Vários tipos de materiais podem ser utilizados como agentes de cura interna, dentre eles tem-se: os polímeros superabsorventes (PSAs), os agregados leves pré-umedecidos e os produtos derivados da celulose.

Em geral, a forma como a água é presa aos sólidos está baseada em diversos princípios físicos ou químicos. JENSEN e LURA [11] propõem uma classificação para os agentes de cura interna fundamentada no modo como a água está armazenada. Para o PSA, trata-se de água absorvida baseada em ligações químicas secundárias (fracamente segurada), de modo que toda ela pode ser considerada como água livre.

Vários autores pesquisaram outra técnica obtendo bons resultados, a incorporação de agregados leves saturados na mistura como agentes de cura interna [12-16]. Porém, a utilização do PSA é considerada como um método efetivo para mitigar a retração autógena nos materiais cimentícios de alta resistência, atrasando a diminuição da umidade do material causada pela autodessecação e a hidratação contínua [17-21].

1.2 Modelos de Powers

POWERS e BROWNYARD [22] apresentaram um modelo empírico para a distribuição de fases de uma pasta de cimento em endurecimento, que permite realizar os cálculos quantitativos da composição volumétrica de materiais à base de cimento (Figura 1). JENSEN e HANSEN [23] foram os primeiros autores a introduzir o conceito dos PSAs como agentes de cura interna. Eles utilizaram o modelo de POWERS e BROWNYARD [22] para explicar o comportamento da água incorporada com PSA para cura interna em materiais cimentícios. Os autores esclarecem que as determinações feitas em relação à 1g de cimento, num sistema fechado (sistema isotérmico não submetido a forças externas), mostraram aproximadamente 0,23 g de água quimicamente ligada (não evaporável) por grama de cimento hidratado. Na superfície do sólido de gel, uma quantidade de água fica adsorvida (água de gel ou fisicamente ligada), equivalente a cerca de 0,19 g de água por grama de cimento hidratado. A água não ligada na pasta de cimento é denominada água livre ou água capilar, indicando que é a água presente nos poros capilares de maior dimensão. Somente água capilar é acessível para hidratação do cimento. Os produtos de reação formados durante a hidratação do cimento têm um volume menor do que os volumes de cimento e de água. Essa redução de volume é denominada retração química e equivale a aproximadamente 6,4ml/100g de cimento hidratado. Portanto a hidratação completa é apenas possível em relações a/c acima de 0,42 (= 0,23 + 0,19). Assim, numa pasta com relação a/c inferior a 0,42 o acesso livre da água aumentará o grau máximo de hidratação do cimento.

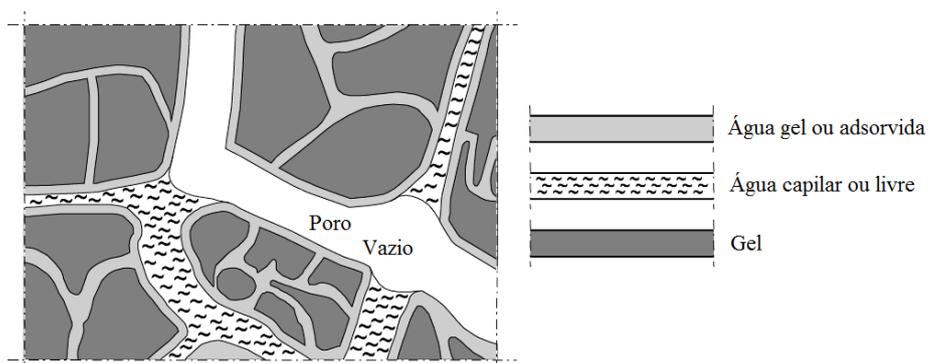


Figura 1: Vista esquemática das fases da água numa pasta de cimento [8].

Segundo ORDÓÑEZ [24], o modelo de POWERS e BROWNYARD [22] pode ser aplicado para diferentes sistemas, por exemplo, podem-se fazer adaptações a sistemas abertos onde há cura externa com água ou cura interna com água incorporada que é o caso do PSA. A Figura 2, desse modelo, apresenta a distribuição volumétrica de fases em função do grau de hidratação, na condição selada, para uma pasta de cimento com a/c de 0,36 em comparação com uma pasta de cimento com água de cura interna com a/c de 0,42 (0,36 + 0,06). A parte extra da denominação refere-se à quantidade de água incorporada, $(a/c)_e$ de 0,06. Enquanto que a hidratação de um sistema de pasta com baixa relação a/c cessa quando toda a água capilar é

consumida, a hidratação do sistema de pasta com água incorporada prossegue com água de cura interna. No caso da relação $a/c = 0,36 + 0,06$, a hidratação máxima ($\alpha_{\max} = 1$) é possível [25].

Como os poros geralmente têm uma influência negativa sobre as propriedades mecânicas do material cimentício, apenas a quantidade de água de cura interna, deve ser adicionada para impedir a autodessecação, baseado no modelo POWERS e BRONWNYARD [22]. Assim, é possível estimar a quantidade de água incorporada que é necessária para evitar a autodessecação (igual à retração química de uma pasta de cimento em condições de saturação - grau máximo de hidratação) [23].

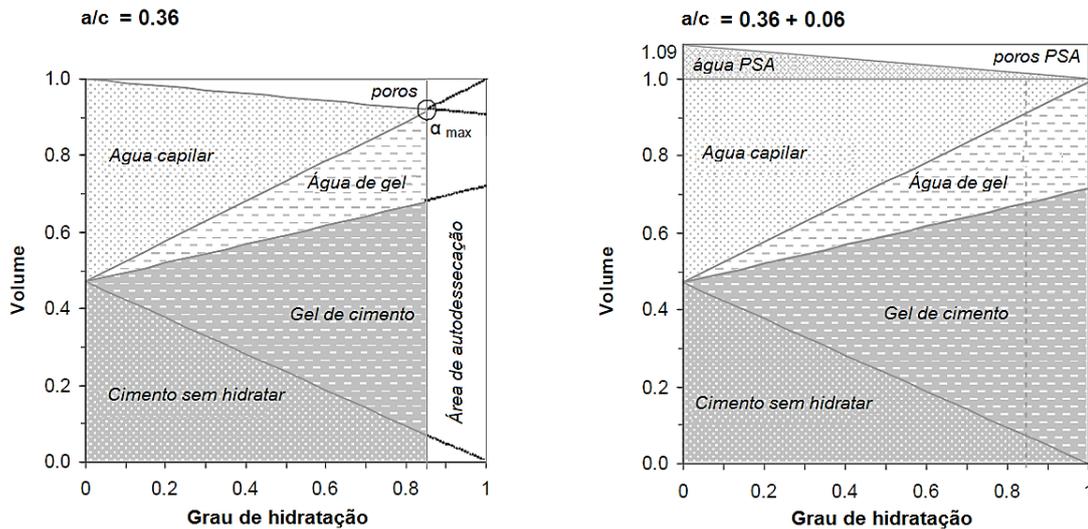


Figura 2: Distribuição volumétrica de fases em função do grau de hidratação: pasta de cimento com a/c de 0,36 (esquerda) e pasta de cimento com água de cura interna com a/c de 0,36 + 0,06 (direita) [25].

2. POLÍMEROS SUPERABSORVENTES

2.1 Definições

Os polímeros superabsorventes (PSAs) são um grupo de materiais poliméricos sintéticos especiais cuja principal propriedade é a capacidade de absorver uma grande quantidade de líquido do ambiente e de retê-lo dentro da sua estrutura, sem dissolução [23, 26]. Este tipo de polímero possui ligações cruzadas e tem a capacidade de absorver água até 100.000 vezes sua própria massa.

Os PSAs geralmente constituem monômeros iônicos e precisam de uma baixa densidade de ligações cruzadas para criar grande capacidade de absorção de fluido [27]. Este parâmetro de densidade de ligações, dependendo se for ligação iônica ou covalente, formará um gel mais forte. Com isso, uma baixa densidade de ligação cruzada levará a um PSA com uma alta capacidade de inchamento. Adicionalmente, uma alta capacidade de inchamento é necessária para o concreto autocicatrizante, sendo esta uma das aplicações eficazes dos PSAs [28].

Os polímeros superabsorventes podem ser classificados em quatro grupos com base na presença ou ausência de carga elétrica situada nas cadeias reticuladas: (a) não-iônico, (b) iônico (incluindo aniônico e catiônico), (c) eletrólito anfotérico (anfotéricos) contendo ambos os grupos ácidos e básicos e (d) zwitteriônico [30].

De acordo com MIGNON *et al.* [27], os polímeros podem ainda ser classificados segundo a aparência física, a presença de ligações cruzadas, mas principalmente pela sua composição. Este último parâmetro divide-se em sintético, semi-sintético e naturais [29].

Os PSAs são polieletrólitos reticulados que começam a inchar em contato com água ou soluções aquosas, resultando na formação de um hidrogel (Figura 3). Na prática da Engenharia, os PSAs são, na sua maioria, poliacrilatos interligados por ligações covalentes cruzadas ou poliacrilatos/poliacrilamidas copolimerizados. Na indústria de higiene apenas PSA baseados em ácido poliacrilato reticulado são usados, o qual é parcialmente neutralizado com hidróxidos de metais alcalinos, habitualmente de sódio [30].

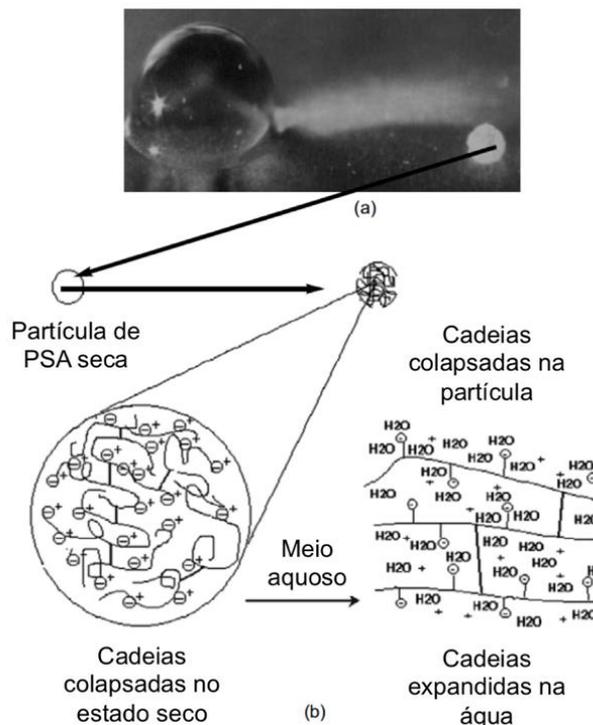


Figura 3: Ilustração de um material de PSA aniônico típico à base de acrílico: (a) uma comparação visual de uma única partícula PSA no estado seco (à direita) e inchada (esquerda). A amostra é um grânulo preparado a partir da técnica de polimerização por suspensão inversa, (b) uma apresentação esquemática do inchamento do PSA [29].

2.2 Produção

A apresentação de PSA mais comumente disponível é seca, em pó granular e duro, com uma variedade de tamanho de partícula de aproximadamente de 100 a 1000 μm . Os PSAs podem ser produzidos por dois processos: pela polimerização por solução (também chamado de polimerização em gel) onde as partículas têm uma forma irregular e aparecem como vidros quebrados (Figura 4 - a) ou produzidos por polimerização por suspensão inversa. Esses últimos são formados por partículas esféricas individuais ou em forma de framboesa, como aglomerados de partículas esféricas menores (Figura 4 - b).

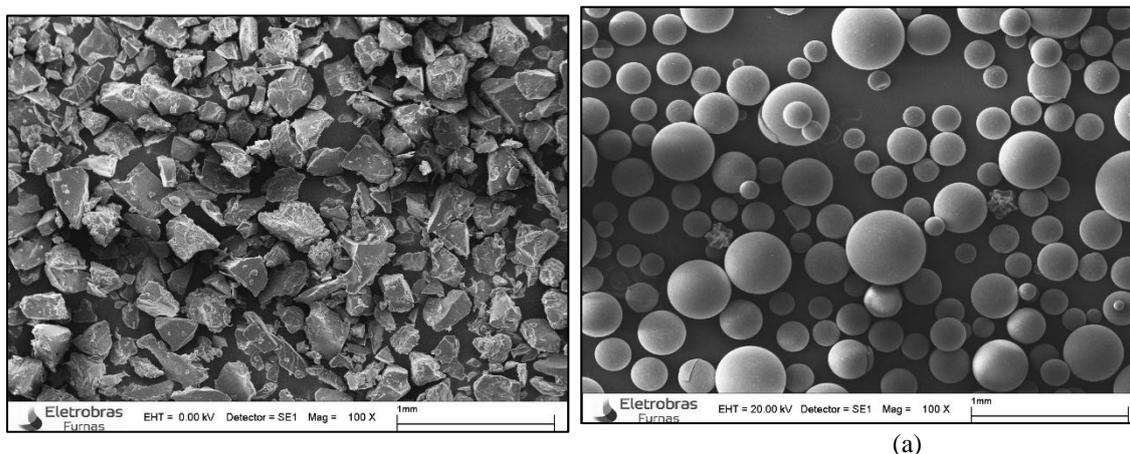


Figura 4: Imagens obtidas por MEV da forma das partículas de PSAs produzidos por: a) polimerização por solução; b) polimerização por suspensão inversa [30].

As fibras superabsorventes (FSA) representam uma outra configuração de material desses polímeros [25]. As variáveis que podem afetar os processos de polimerização e, portanto, as propriedades dos PSAs,

são as concentrações de monômero e do agente de ligação cruzada, a concentração e o tipo de iniciador utilizado e a temperatura de reação [31].

Aplicações

Os chamados polímeros superabsorventes, ainda hoje, são utilizados com maior frequência na fabricação de produtos de higiene pessoal. Cerca de 95% da produção de PSA é destinada à aplicação em fraldas de bebê [25]. ZOHURIAAN-MEHR *et al.* [32] classificam os PSAs segundo a sua aplicação em: uso médico e farmacêutico, fibras e têxteis, utilizações agrícolas, reservatório de água e condicionamento de solos, sistemas de liberação controlada de agroquímicos, separação e tratamento de água, usos elétricos e na construção civil.

Mas existem, também, aplicações como: combate a incêndios, produção de neve artificial, fabricação de produtos ornamentais (coloridos) e embalagem de alimentos. Já na área da construção civil os PSAs têm as suas maiores aplicações em sistemas cimentícios, principalmente, para cura interna do concreto com o objetivo de mitigar a retração autógena. A possibilidade do uso de PSA para evitar a autodessecação em concretos de alta resistência foi introduzida por Ole Mejlhede Jensen no ano de 2000 [23, 33]. Além disso, este tipo de polímero teoricamente pode cumprir mais funções [34]:

- neutralizar ou adiar a retração por secagem;
- funcionar como agentes incorporadores de poros de ar, melhorando a resistência ao gelo-degelo, a durabilidade e a densidade do concreto;
- extrair a água da mistura do concreto fresco, modificando a viscosidade e causando o endurecimento da pasta, por exemplo para concreto projetado.

Na literatura podem ser encontrados outros usos dos PSAs em materiais cimentícios como: agente de controle do coeficiente de expansão térmica de materiais cimentícios [35] e aditivo autocicatrizante [36-40].

3. MECANISMO DE ATUAÇÃO

A eficiência dos PSAs na mitigação da retração autógena nos materiais cimentícios de alta resistência envolve o mecanismo de liberação da água armazenada no polímero, o qual leva a um aumento da umidade relativa interna e promove a hidratação.

A adição de PSA pode afetar a distribuição da umidade interna devido ao seu mecanismo de dessorção. Em regiões com menor umidade, a dessorção de água do polímero pode ser maior do que aqueles localizados em camadas internas com maior umidade relativa [41]. A variação da umidade pode contribuir para mudar as taxas de autodessecação ou evaporação em toda a matriz, o que pode afetar a retração autógena e a retração por secagem, respectivamente [42].

Para um melhor entendimento do conceito da utilização dos PSAs como agentes de cura interna, é fundamental o conhecimento da cinética da migração de água dentro e fora das partículas de. A seguir, são abordados conceitos básicos sobre a absorção e dessorção desses polímeros, com base nisso é apresentado um modelo esquemático do mecanismo de atuação do PSA como agente de cura interna.

3.1 Absorção

Os mecanismos de transporte de água para a partícula PSA são: a pressão osmótica, a interação eletrostática, a entropia, a ação capilar e a interação de Coulomb. Esses mecanismos dependem da natureza química do polímero.

A osmose pode ser definida como um fenômeno físico-químico que ocorre quando duas soluções aquosas, com concentrações diferentes, entram em contato através de uma membrana semipermeável. Esta força determina a movimentação de água de um lado mais diluído para um lado mais concentrado. A pressão osmótica força a água adentrar na estrutura do PSA, devido à presença de moléculas hidrofílicas carregadas no polímero, promovendo maior concentração iônica dentro do PSA em comparação com a solução [43]. A combinação de grupos funcionais hidroxila, carbonila e amina carregados em um PSA atrai a água e induz ligações de hidrogênio. Dessa forma, a quantidade de grupos carregados é diretamente proporcional à capacidade de inchamento. Portanto, essa capacidade do PSA diminui com o aumento da concentração da solução, devido à redução da pressão osmótica que vem da diferença na concentração iônica entre o polímero e a solução circundante [44].

Os PSAs existem na condição seca (colapsada) e na condição inchada (saturada). O processo de transição entre esses dois estados, de fases diferentes, é o resultado de um balanço entre forças repulsivas que tendem a expandir a rede polimérica e de forças atrativas que tendem a retrair-la [23].

Quando um PSA de ligação cruzada é introduzido num meio aquoso, as unidades iônicas dissociam-se e criam uma densidade de carga ao longo das cadeias, que geram repulsões eletrostáticas e tendem a expandir o gel, promovendo o inchamento (Figura 3). Além disso, se produz uma elevada concentração de íons no gel, o que causa uma pressão osmótica que é reduzida pela diluição da carga, isto é, pelo inchamento do polímero [45].

A capacidade de absorção de um PSA e, portanto, o seu desempenho como agente de cura interna, em termos gerais, depende das propriedades do polímero e do ambiente de exposição. Os principais parâmetros que podem influenciar, positiva ou negativamente, a capacidade de absorção são:

- O tipo de PSA: depende do método de polimerização (por solução ou por suspensão inversa), devido ao fato do formato das partículas de PSA influenciar na taxa de troca de água com o ambiente [46].
- A densidade de grupos aniônicos do PSA: SCHROFL *et al.* [47] avaliaram diferentes tipos de PSA e concluíram que polímeros com alta densidade de grupos aniônicos absorveram o líquido rapidamente e liberaram grande parte dele nas primeiras horas. Contrariamente, o PSA com a densidade aniônica menor armazenou o líquido absorvido ao longo de todo o tempo do experimento.
- A densidade da estrutura reticulada do PSA: em princípio, o grau ou densidade de reticulação corresponde ao número de ligações químicas. O maior grau de reticulação indica menor distância entre duas ligações cruzadas [48]. A densidade de reticulação da rede do polímero é controlada durante a sua produção. Um aumento da densidade pode levar a um incremento proporcional no módulo de cisalhamento e a uma redução na capacidade de absorção do polímero [46].
- O tamanho das partículas de PSA: Vários autores, dentre eles ESTEVES [49] e ASSMANN [25], pesquisaram esse efeito concluindo que, com o aumento do diâmetro da partícula, incrementa-se a absorção. No entanto, quanto menor for o tamanho de partícula, mais rápido é o processo de absorção. De acordo com JENSEN e HANSEN [33] as partículas pequenas absorvem menos porque sua superfície é menos ativa que sua massa.
- A composição da solução de poros cimentícia (concentração iônica do líquido): segundo SCHROFL *et al.* [47], a absorção em soluções salinas, de dois tipos de PSAs estudados, foi muito fraca se comparada com água destilada. A razão é a seleção geral das cargas do PSA pelos íons dissolvidos, reduzindo assim a pressão osmótica que causa o inchamento. Já ESTEVES e JENSEN [50] encontraram que, mesmo concentrações iônicas muito baixas, os polímeros podem reduzir a absorção a um terço do valor medido em água destilada, à temperatura ambiente.
- A temperatura do sistema: estudos realizados por ESTEVES e JENSEN [50] concluíram que em temperaturas mais baixas, a capacidade de absorção do polímero diminui.

Para o melhor entendimento do exposto anteriormente, a absorção de água “ Q ” de um polímero com ligações cruzadas, pode ser expressa como uma função da densidade de reticulação de gel e na aproximação de uma solução diluída, a partir da teoria da elasticidade de Flory, por meio da equação (1) [51]:

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

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

A determinação da absorção de água no meio cimentício pelo PSA é um tema ainda em investigação. Logo após a mistura do material cimentício com o PSA e a água, desenvolvem-se altas concentrações iônicas que se mantêm mais ou menos constantes até o tempo de pega. Segundo JENSEN [46], quando o PSA seco é exposto a este tipo de líquido, ele vai absorver tanto a água quimicamente pura, bem como algumas das substâncias dissolvidas presentes na solução aquosa, podendo até mesmo acumulá-las.

De acordo com FRIEDRICH [31], existe uma propriedade dos PSAs muito finos (tamanho de partículas inferior a 100 μm), chamada bloqueio de gel (*gel blocking*). Se os polímeros são postos em contato com água em estado puro, pouca absorção ocorre na superfície e as partículas levemente inchadas ficam juntas. Se os PSAs finos devem inchar como partículas individuais, é muito mais efetivo distribuí-los antes do inchamento, por exemplo, pré-misturando-os com o cimento antes da mistura.

Segundo ASSMANN [25], imediatamente após o PSA entrar em contato com a água, as partículas ficam unidas devido à absorção na superfície. Uma vez que as partículas são misturadas, elas não desagregam

mais. O bloqueio de gel é um efeito desejado para a aplicação de material de PSA como vedação. As pesquisas mostram que 30 segundos de pré-mistura do PSA com o cimento seco são suficientes para impedir, com sucesso, o bloqueio de gel no concreto [24, 31].

3.2 Dessorção

No decorrer da absorção de água pelo PSA, as cargas iônicas presentes no seu interior são diluídas, reduzindo a pressão osmótica e expandindo a rede polimérica até seu volume de equilíbrio. Então, as forças de reposição da rede polimérica e a pressão osmótica externa atuam se opondo à pressão osmótica interior, que vai diminuindo, assim como o inchamento do PSA [52].

Quando a pasta de cimento autodesseca devido à hidratação, é gerado um gradiente na umidade relativa dentro do concreto e a água migra do PSA para a pasta [53]. Parte deste gradiente é estabelecido pela pressão capilar em desenvolvimento, como consequência do esvaziamento dos poros, devido a hidratação ou a secagem externa [54]. Uma contribuição adicional do desinchamento do polímero, pode ser a pressão osmótica externa, que se torna maior pelo fato da composição da solução de poros na pasta de cimento a partir da pega, poder ser diferente daquela solução absorvida no PSA inicialmente. O processo de dessorção do polímero pode ser descrito como uma competição pela água entre o PSA e a pasta de cimento.

WANG *et al.* [55] estudaram o efeito de diversos fatores sobre o comportamento de dessorção de um tipo de PSA saturado no concreto, por meio da simulação da concentração salina interna, da alcalinidade e da umidade relativa, com diferentes soluções sintéticas. Eles descreveram o mecanismo de dessorção do polímero em 3 estágios. Como a partícula inchada está em contato direta e completamente com a pasta de cimento fresco numa idade precoce, a pressão osmótica atua e a água é liberada do PSA, numa velocidade relativamente rápida (Estágio I). Após algumas horas, a umidade interna no concreto ainda se situa num nível elevado (> 90% de UR) e a força do gradiente de umidade ainda é muito leve. Como resultado, a dessorção do PSA se transformaria numa fase fraca (Estágio II). Com a redução de UR interna do concreto, o gradiente de umidade entre a pasta de cimento e a cavidade cheia de vapor começa desempenhar um papel importante. A dessorção do polímero é acelerada novamente e assim retarda a redução da UR interna (Estágio III). Porém, a anterior abordagem não está em concordância com a sensibilidade dos PSAs às mudanças da UR. Segundo ensaios que determinaram as isotermas de adsorção e dessorção de um PSA [30, 34], pode-se concluir que 99% da massa de água absorvida pelo polímero foi liberada quando a UR cai para 95%. Mais estudos sobre esses fenômenos são necessários para esclarecer a cinética de dessorção dos polímeros.

JENSEN e LURA [11] descrevem os requisitos para os agentes de cura interna. Depois da pega, a água armazenada no PSA deve ser de livre acesso para a hidratação do cimento, o que significa que a água deve estar disponível cineticamente e termodinamicamente para as reações químicas do cimento. Ter disponibilidade termodinâmica significa que a água precisa ter uma atividade próxima de 1, ou em outras palavras, uma umidade relativa de equilíbrio próxima à 100%. A disponibilidade cinética refere-se ao transporte de água, a partir do reservatório, para todas as partes da autodessecação do material cimentício. Em primeiro lugar, isto requer que a água não esteja confinada, e sim facilmente liberada à medida que a umidade relativa diminui ao redor da pasta de cimento. Em segundo lugar, é necessário que a água de cura interna seja adequadamente distribuída espacialmente.

Portanto, a cinética de dessorção de água do PSA ao longo do tempo, é um parâmetro fundamental para o entendimento do mecanismo de atuação do polímero como agente mitigador da retração autógena em materiais cimentícios com baixa relação a/c. Segundo ESTEVES [49] esse assunto ainda não foi completamente compreendido. TRTIK *et al.* [56] investigaram a dessorção de grandes partículas de PSA (cerca de 2 mm no estado inchado) numa pasta com cimento com baixa relação a/c, monitorada por meio de fotografias por tomografia de nêutrons. Os resultados mostram que o PSA inicia o esvaziamento próximo ao tempo de início de pega e que libera a maior parte da água no primeiro dia de hidratação. As partículas de PSA permanecem inchadas durante o período de dormência da hidratação do cimento e, em seguida, no período de aceleração rapidamente perdem água, até o esvaziamento com 20,5 h de idade. NESTLE *et al.* [57], utilizando ressonância magnética nuclear (RMN), descobriram que a liberação da água das partículas de PSA na matriz da pasta, foi iniciada no período de aceleração e finalizou um ou dois dias depois, dependendo do tamanho do polímero.

Assim, parece que cada tipo de PSA possui uma cinética de liberação da água diferente, em função das suas propriedades, principalmente, do grau de reticulação e da densidade iônica. Finalmente, SCROHFL *et al.* [47] encontraram que a cinética de liberação de líquido ou do seu armazenamento no PSA, como observado nos ensaios de absorção, pode ser bem reconhecida como uma tendência das deformações autógenas

dos materiais cimentícios, dessa forma, a retração autógena pode se associar com a liberação da água de cura interna pelo PSA.

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

Com o intuito de esclarecer o comportamento da água de cura interna incorporada pelo PSA num material cimentício de alta resistência, propõe-se um modelo esquemático do mecanismo de atuação do polímero (Figura 5). O modelo toma como referência os conceitos da evolução da microestrutura ao longo do tempo de um concreto com baixa relação a/c [58], associados aos três estágios de hidratação do método da curva calorimétrica [59] e também os resultados da caracterização do PSA utilizado no trabalho de MANZANO *et al.* [60]. Além disso, foi tomado como base o modelo de simulação computacional de hidratação e microestrutura desenvolvido por DAI e JI [61].

Na Figura 5 é apresentada uma seção quadrada, com dimensões de $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$, que mostra a mistura dos materiais secos (cimento, agregados e PSA) de um concreto, antes da adição da água. O modelo esquemático pode ser aplicado para cimento Portland puro, sem adições minerais. Para simplificar a apresentação, a forma das partículas do cimento foi adotada como esférica. O PSA escolhido foi produzido por polimerização por suspensão inversa e possui uma distribuição granulométrica contínua [60]. Com o objetivo de evitar o bloqueio de gel, assume-se que o polímero foi adicionado seco e realizou-se uma pré-mistura dos materiais, assim, são observadas três partículas de polímero de diferentes diâmetros ($10\ \mu\text{m}$, $20\ \mu\text{m}$ e $40\ \mu\text{m}$) homogeneamente distribuídas antes da adição da água. A relação $a/c_{\text{básica}}$ (sem água de cura interna) do concreto foi 0,30. Seguindo as recomendações do modelo de POWERS e BRONWNYARD [22] adicionou-se água de cura interna para eliminar a autodessecação ($a/c_e = 0,054$), para uma relação a/c_{total} de 0,354 ($a/c_{\text{básica}} + a/c_e$). Dado que a absorção do PSA no meio cimentício foi $15\ \text{g}_{\text{água}}/\text{g}_{\text{PSA}}$ [59], o teor de polímero utilizado foi 0,36% em massa do cimento.

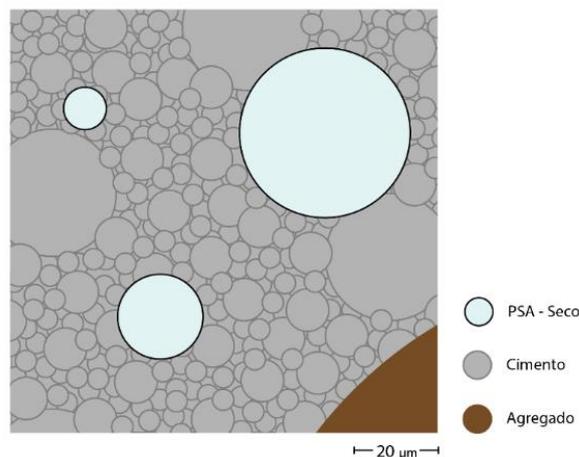


Figura 5: Modelo esquemático do mecanismo de atuação do PSA: imagem com uma seção de materiais secos misturados, antes da adição da água.

Na Figura 6 é apresentado o concreto após os primeiros minutos da adição de água da mistura. Nesse período inicial de hidratação apresenta-se o primeiro pico da evolução do calor. A principal reação responsável deste pico é a dissolução do aluminato tricálcico (C3A) e do sulfato de cálcio (CaSO_4), formando etringita (AFt). Passados aproximadamente 10 minutos, um gel amorfo rico em alumina e silicato é formado ao redor da superfície dos grãos de cimento. Este gel é o responsável pelo período, de algumas horas com taxa de hidratação baixa e umidade relativa de 100%, também conhecido como período de dormência.

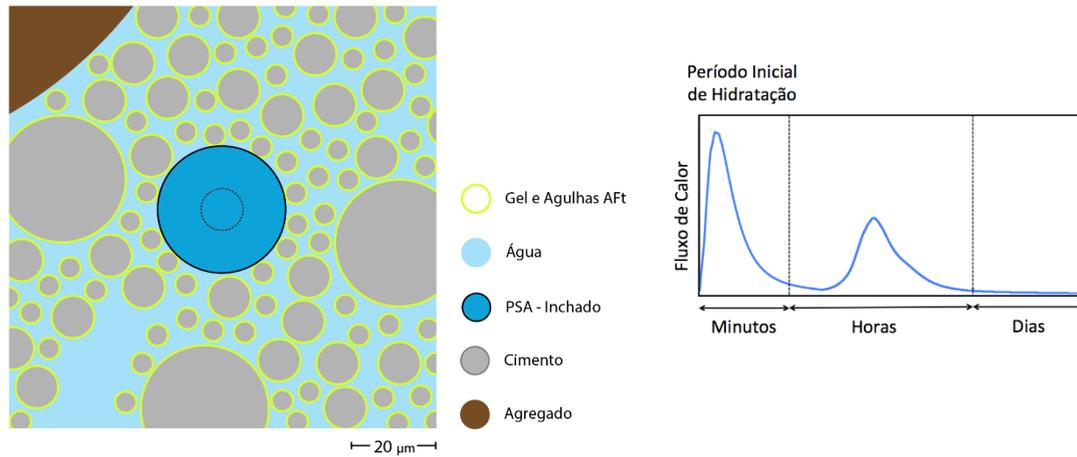


Figura 6: Modelo esquemático do mecanismo de atuação do PSA: microestrutura de um concreto de alta resistência (seção de 100 µm x 100 µm), no período de hidratação inicial (minutos após da adição da água).

É importante notar que a absorção do PSA em água destilada é aproximadamente 100 g_{água}/g_{PSA}, porém, a dissolução das partículas de cimento gera uma alta concentração iônica no fluido de poros (Ca⁺², OH⁻, Al(OH)⁻⁴, SO₄⁻², Na⁺ e K⁺) e um elevado ambiente alcalino (pH > 12), o que causa uma diminuição da pressão osmótica, reduzindo a capacidade de absorção do polímero a 85% (15 g_{água}/g_{PSA}). Para uma melhor interpretação do efeito do PSA e devido a sua rápida absorção, uma partícula de polímero com diâmetro seco de 10 µm foi isolada e analisada como mostra a Figura 6. O diâmetro inchado dessa partícula foi calculado usando a equação 2.

$$D_{Inch} = D_{Seco} \sqrt[3]{\frac{\rho_S}{\rho_I} (1 + \chi)} \tag{2}$$

Onde D_{Seco} é o diâmetro seco da partícula (10 µm), ρ_S é a massa específica do polímero seco (1,46 g/ml), ρ_I é a massa específica do PSA inchado (1,03 g/ml) e, χ é a capacidade de absorção no meio cimentício. Assim, o diâmetro inchado (D_{Inch}) da partícula de PSA foi 28 µm, como mostrado na Figura 6. Neste período toma importância o estudo do efeito do PSA nas propriedades reológicas do concreto.

Os efeitos da utilização de PSA podem afetar as propriedades reológicas de argamassas e concretos. As propriedades reológicas dependem da relação a/c, da presença e quantidade de superplastificante e da possível presença de materiais cimentícios suplementares. O estudo realizado por MECHTCHERINE *et al.* [62] mostrou que a viscosidade plástica da mistura depende da absorção inicial e dessorção do PSA. Este comportamento está relacionado com o tamanho das partículas, uma vez que uma partícula mais fina tem maior influência na superfície de absorção e um aumento da relação a/c leva a uma maior absorção do PSA e mudanças reológicas relativamente maiores.

Por outro lado, uma propriedade fundamental dos PSAs é sua composição química e, portanto, a sua estabilidade no ambiente alcalino, dado que se o polímero for do tipo não retentivo, libera água no período dormente antes da autodessecação acontecer, o que não é recomendável para o uso destes como agentes mitigadores da retração autógena. Essa água pode ser considerada como livre e não como de cura interna.

Algumas horas depois da mistura da água com o cimento, ocorre o período de hidratação (Figura 7) de forte evolução de calor, responsável pelo segundo pico. Nesta fase, o principal constituinte do cimento, o silicato tricálcico (C3S) reage com a água e formam rapidamente o silicato de cálcio hidratado amorfo (C-S-H) externo à superfície do grão de cimento, assim como o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂). Com o prosseguimento da hidratação, as camadas de C-S-H na superfície dos grãos se interligam, formando o primeiro caminho contínuo de sólido, iniciando o endurecimento do material. É a transição suspensão-sólido ou patamar de percolação (tempo zero). A partir desse momento, observa-se o crescimento do esqueleto mineral, ocorrendo uma substituição progressiva da porosidade da pasta pelos hidratos e a diminuição da umidade interna (UI) nos espaços dos poros, acontecendo o aumento no tamanho dos vazios (devido ao fato do volume dos rea-

gentes ser maior que o dos hidratos e pela saída de água dos poros para a hidratação), fenômeno conhecido como autodessecação [5].

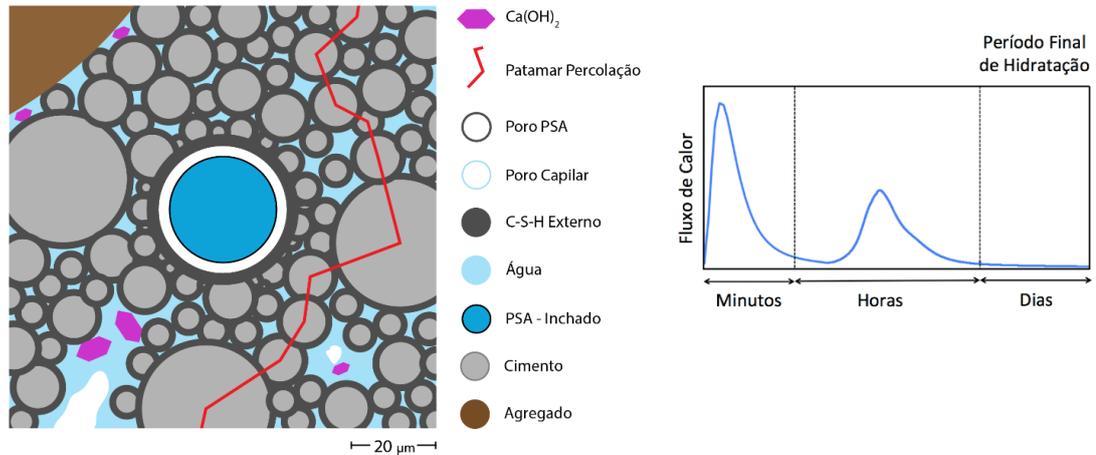


Figura 7: Modelo esquemático do mecanismo de atuação do PSA: concreto no período de hidratação (horas após da adição da água).

Nesta fase inicia a retração autógena, porém, a presença do PSA muda o cenário, pois foi classificado como um polímero retentivo [25]. Após o tempo zero é criado um gradiente de UI na matriz cimentícia que leva ao início do processo de desorção de água de cura interna da partícula de polímero. Outro parâmetro que pode causar esse comportamento é a mudança da concentração iônica do fluido de poros. Essa liberação de água para a matriz cimentícia, ao redor das partículas de PSA, evita o esvaziamento dos poros capilares e a formação do menisco (mecanismo da variação da depressão capilar), o que traz três consequências principais: evita a diminuição da UI no concreto, elimina a autodessecação e promove a hidratação. Outro efeito da adição do PSA é a expansão autógena, várias pesquisas reportaram esse comportamento como positivo na mitigação da retração autógena [23, 63-65]. O mecanismo por trás desse fenômeno ainda não foi esclarecido pela comunidade científica.

Após dias, o processo de endurecimento continua e apresenta-se o período final da hidratação (Figura 8). Nele os produtos de hidratação formam uma camada densa em torno aos grãos que age como uma barreira para a difusão de íons, diminuindo a taxa de reação. Assim, a hidratação é controlada pela velocidade de difusão dos íons através da camada de hidratos, onde é formado o C-S-H interno. Toda a água é consumida nas reações e é formada a porosidade capilar do concreto. Devido à baixa relação a/c, que impossibilitou a hidratação completa, pode ser observada partículas de cimento anidro na pasta.

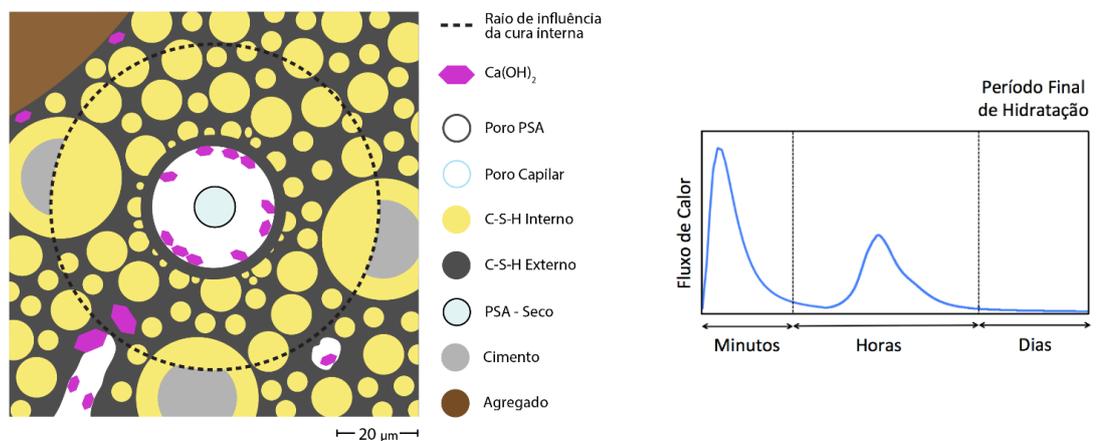


Figura 8: Modelo esquemático do mecanismo de atuação do PSA: concreto endurecido no período final de hidratação (dias após da adição da água).

Após a total liberação da água do PSA foi criado um poro capilar esférico de 28 μm de diâmetro (equação 2). Observa-se que existe um raio de influência da cura interna (Δr) a partir da partícula de políme-

ro, onde foi mitigada a autodessecação da matriz cimentícia. Para o cálculo desse parâmetro foi utilizada a equação 3, sendo que foram assumidas algumas hipóteses simplificadoras: toda a água absorvida pelo PSA estava disponível para cura interna e as mudanças da permeabilidade no tempo e da distribuição de poros da pasta foram desconsideradas.

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

Onde R_I é o raio de polímero inchado (14 μm) e V_{CS} é a retração química em porcentagem para uma pasta com relação a/c de 0,30 segundo o modelo de POWERS e BRONWNYARD [22] (5,4%). Dessa maneira foi encontrada a distância de influência do PSA (Δr) como 24 μm , marcada na Figura 8 com uma linha tracejada (diâmetro total foi de 76 μm). Essa distância é um parâmetro crítico para a eficiência da cura interna.

É importante ressaltar dois efeitos da incorporação de água de cura interna pelo PSA na microestrutura da matriz cimentícia, apontados pela literatura técnica. Primeiro nota-se o aumento da hidratação no raio de influência da partícula de PSA, ou seja, é promovida a densificação da microestrutura mudando a distribuição de poros [66]. Por fim, a porosidade total é incrementada pelos vazios deixados após o desinchamento das partículas de PSA [67]. Tal fato pode causar a redução das propriedades mecânicas e elásticas do material cimentício de alta resistência. Embora a microestrutura densa e refinada da pasta possa restringir a formação das fases hidratadas, os vazios deixados pelo PSA promovem a formação de produtos de hidratação como o hidróxido de cálcio [25, 30], esse efeito pode ser benéfico quando utilizadas adições minerais pozolânicas.

Após explorar o comportamento do PSA no material cimentício de alta resistência, é importante concluir que, como citado por SIRAMANONT *et al.* [68], os parâmetros que determinam a eficácia da cura interna são: a absorção do PSA durante a mistura, a quantidade e taxa de liberação de água para a matriz cimentícia após o tempo zero e o espaçamento entre as partículas do polímero. Dado que na literatura técnica ainda não foi desenvolvido um método que determine com exatidão, a capacidade de absorção dos PSAs no meio cimentício, pesquisas mais aprofundadas sobre o tema devem ser realizadas. Na continuação, apresenta-se uma revisão crítica de cada um dos métodos disponíveis.

3.4 Métodos de caracterização da absorção em materiais cimentícios

A capacidade de absorção pode ser definida como a relação entre a massa do líquido absorvido até que o equilíbrio seja atendido e a massa inicial de polímero seco. Os métodos normalizados para determinar a absorção do PSA são geralmente realizados em água, o que não reproduz as condições reais que ocorrem no material cimentício. Como foi discutido no item 3.1, a capacidade de absorção muda em função do líquido de exposição.

A propriedade mais importante para a utilização de PSA em materiais cimentícios é a sua capacidade de absorção, sobretudo quando é utilizado como agentes de cura interna. Este resultado é fundamental para determinar a quantidade necessária de polímero seco e de água de cura interna, para evitar a autodessecação. Devido a isso, é essencial que essa propriedade do PSA seja avaliada em condições semelhantes às do concreto.

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

- Método do saco de chá ou *tea bag*: foi padronizado pela EDANA (associação internacional que atende os não-tecidos e indústrias relacionadas) por meio da norma ERT 440.2-02:2002 [69]. Segundo WANG *et al.* [70] e SNOECK *et al.* [71], o ensaio consiste em colocar uma quantidade conhecida de PSA num saco lacrado e depositá-lo numa solução de ensaio. Após o tempo de inchamento o saquinho é retirado da solução e, pesado em seguida. O resultado da diferença entre as massas do PSA seco e inchado, é a capacidade de absorção. Esse método foi utilizado por vários autores que simularam a cinética de absorção dos PSAs em materiais cimentícios, por meio de soluções sintéticas de poros com diferentes concentrações [33, 47, 49, 50, 55]. No entanto, esta metodologia não fornece uma estimativa realista da absorção em meio cimentício, já que não considera fatores como: a constante mudança da composição química do fluido e ex-

ternas como as forças que agem durante a mistura, o transporte e a colocação do material cimentício.

- Método dos Cilindros Graduados: foi desenvolvido por JENSEN [46] e consiste em se determinar a variação de volume de uma determinada massa de PSA (não compactada) à medida que absorve água, dentro de um cilindro graduado. A metodologia pode ser aplicada em meios cimentícios, usando para isso um fluido sintético com características da solução que seria encontrada neles [50]. Embora não estime a absorção real, devido a que envolve algumas suposições (assume-se que o volume do PSA inchado é a soma do volume do PSA seco inicial e o volume de água antes da absorção pelo polímero), é um método simples que necessita de equipamentos comuns, facilitando sua aplicação, porém apresenta as mesmas limitações do procedimento anterior.
- Método de filtração ou *filtration method*: foi padronizado por SNOECK *et al.* [71] por meio da recomendação TC 20-RSC. LEE *et al.* [44] utiliza este método em seu estudo de forma que 100mg de PSA pré-seco é adicionado a um Becker de 100ml de solução teste que é selado e deixado armazenado por 30 horas a 20°C. Destaca-se a necessidade de haver líquido teste excedente para que o PSA possa inchar livremente em sua plena extensão. Após armazenamento durante o período estabelecido, é necessário realizar a filtração da solução por meio de um papel filtro previamente saturado em um funil por 5 minutos. O aumento de massa do PSA é medido como a diferença entre a água adicionada e a água filtrada, sendo este aumento de massa uma medida do total de absorção. O método tem as mesmas limitações do *tea bag*.
- Método por Microscopia e comparação de tamanho das partículas: foi desenvolvido por ESTEVES [72] e consiste em isolar algumas partículas de PSA no microscópio ótico para que depois sejam hidratadas com água ou fluido sintético. Por meio da determinação do tamanho das partículas de PSA e do tempo nas imagens geradas pelo equipamento, podem ser calculadas a capacidade de absorção e a taxa ou velocidade de inchamento. Apesar desta metodologia poder ser aplicada em meio cimentício, precisa da aplicação de um software de análise de imagens, onde a maior preocupação é a precisão, já que vai depender da representatividade da amostra analisada (número de partículas).
- Método para determinação em materiais cimentícios endurecidos: consiste em preparar secções planas polidas de argamassas de cimento com água de cura interna com pasta fluorescente e examiná-las por microscopia ótica. Tanto a quantidade quanto a distribuição do PSA podem ser estudadas com este método. De acordo com JENSEN [46] a determinação direta das cavidades formadas pelo PSA em materiais de cimento endurecido, obviamente, tem algumas vantagens consideráveis. O PSA é estudado no meio atuante e as cavidades representam diretamente a propriedade de interesse, no caso de água para cura interna ou da engenharia de incorporação de ar. Nesse método, as imagens digitais das microsecções adquiridas podem ser avaliadas por um software. Infelizmente, não é aplicável no caso de partículas esféricas, uma vez que o software não é capaz de distinguir entre o volume de vazios e os poros de PSA esféricos.
- Método do Espalhamento ou *slump-flow* de Argamassas: foi desenvolvido por MONNIG [73]. A ideia é comparar o espalhamento, ao longo do tempo, de uma mistura de argamassa contendo uma quantidade específica de PSA, com o espalhamento de argamassas sem PSA, mas com conteúdo de água variável. É premissa desta metodologia que a água absorvida pelo PSA não contribui no espalhamento. Portanto, a capacidade de absorção é determinada por meio da diferença do consumo de água, entre a argamassa sem polímero que mais se aproxima da curva de espalhamento da argamassa modificada com PSA, numa idade de aproximadamente 50 minutos (o PSA chegou ao inchamento máximo). Essa metodologia já foi validada e utilizada por vários autores como parâmetro de dosagem de PSA em sistemas cimentícios com incorporação de água de cura interna [31, 60].
- Método da Difração a Laser: foi desenvolvido por ESTEVES [74]. Baseia-se na comparação de duas análises feitas separadamente da distribuição granulométrica obtida no equipamento de difração a laser. A primeira determinação corresponde ao PSA no estado seco (colapsado) realizada num líquido não absorvente (etanol de alta pureza). A segunda determinação é feita no líquido de exposição (solução sintética de poros). A capacidade de absorção é calculada por uma formulação que envolve o diâmetro médio (D50) das partículas nas duas determinações (seco e inchado) e a massa específica do PSA e do líquido de exposição. Apesar desta metodologia não considerar vários fatores externos, tem um grande potencial de se tornar um método normatizado para a caracterização da absorção de PSA para uso em meios cimentícios.

- Método da Calorimetria Isotérmica: foi desenvolvido por JOHANSEN *et al.* [75]. Neste método são preparadas pastas de cimento variando-se ligeiramente a relação a/c. Os dados do calor de hidratação inicial das pastas são comparados com os dados de uma pasta contendo um agente de cura interna. Sabendo o conteúdo de umidade inicial do agente de cura interna e as proporções de mistura, a comparação do comportamento inicial de hidratação revela a quantidade de água absorvida pelo agente de cura interna.
- Microtomografia Tridimensional de raios-X: segundo LURA *et al.* [53], esse método pode fornecer uma visão ainda mais detalhada do transporte de água durante a cura interna. ASSMAN [25] afirma que podem ser visualizados os fenômenos de absorção de água e processos de desorção na pasta de cimento fresco após a mistura. No entanto, essa metodologia requer acesso à instrumentação muito cara, além de uma posterior análise de dados complexa [46].

De acordo com LURA *et al.* [53], a quantidade de água e a sua distribuição em diferentes tamanhos de poros podem ser medidas por uma série de técnicas, tais como a calorimetria de baixa temperatura, diferentes tipos de espalhamento de nêutrons ou técnicas baseadas na ressonância magnética nuclear. A técnica de ressonância magnética nuclear é capaz de determinar a quantidade de água nos poros de diferente tamanho, o que permite distinguir entre água na hidratação de pasta de cimento e a água no agente de cura interna. Com ressonância magnética nuclear, uma única amostra pode ser seguida durante a hidratação, enquanto que outras técnicas são, muitas vezes, destrutivas e requerem múltiplas amostras.

Destaca-se que é possível que alguns PSAs apresentem menor capacidade de absorver água em meio cimentício do que quando determinada em ensaios [76]. Se este for o caso, menor será a quantidade de água interna atuante para minimizar a retração autógena. Ao mesmo tempo, a água adicional na mistura e não absorvida pelo PSA contribuirá para elevar a relação a/c do material cimentício [77].

4. EFEITOS DOS PSAs NA RETRAÇÃO AUTÓGENA

Desde o ano 2000 várias pesquisas foram desenvolvidas com o intuito de avaliar a influência da incorporação de água de cura interna por meio de PSA em materiais cimentícios de alta resistência. A seguir, são apresentados os principais trabalhos da literatura técnica internacional, onde é comprovado o efeito positivo dos polímeros na mitigação da autodessecação. Os primeiros pesquisadores em estudar os PSAs como agentes de cura interna foram JENSEN e HANSEN [33]. Eles avaliaram as mudanças na umidade relativa interna e a deformação autógena em condições isotérmicas (Figura 9) de pastas de cimento modificadas com dois tipos de PSA e diferentes teores em relação à massa de cimento.

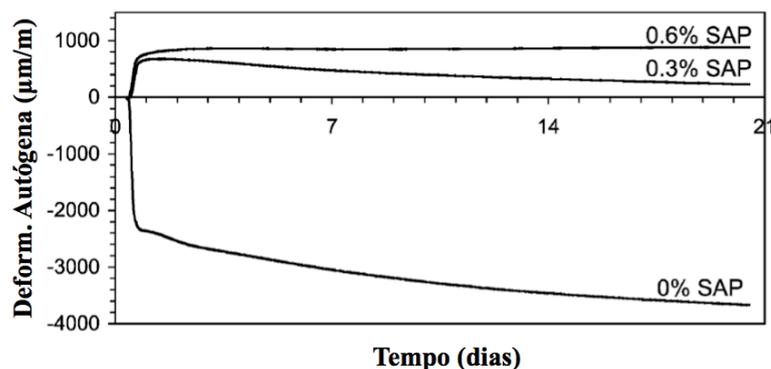


Figura 9: Deformação autógena a partir da pega de pastas de cimento com relação a/c básica de 0,3 e diferentes quantidades de PSA Tipo A [33].

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que é possível evitar a autodessecação em CARs por meio do fornecimento de água de cura interna. A mudança da UR e da retração autógena após a pega, bem como as fissuras durante o endurecimento restringido, podem ser evitadas quando os PSAs são utilizados como agentes de cura. Além disso, a eliminação completa de retração autógena pode não ser necessária. Idealmente, só a quantidade de água requerida para evitar as fissuras devido à essa deformação deve ser utilizada. Isto será economicamente mais atrativo, e minimizará possíveis efeitos colaterais negativos, como retração residual ou influência adversa sobre as propriedades reológicas.

Posteriormente, SCHROFL *et al.* [47] avaliaram o desempenho de 6 tipos de PSAs, fixando o teor de polímero de 0,3% em relação à massa de cimento, como agentes de cura interna com o intuito de mitigar a retração autógena em microconcretos de alta resistência ($a/c = 0,30$). Somente um PSA foi produzido pela técnica de polimerização por suspensão inversa, os outros foram polimerizados por solução, portanto, cada polímero possui diferente densidade de grupos aniônicos e grau de reticulação. A Figura 10 apresenta os resultados de retração autógena, realizadas após o tempo zero, dos microconcretos modificados com PSAs e água de cura interna.

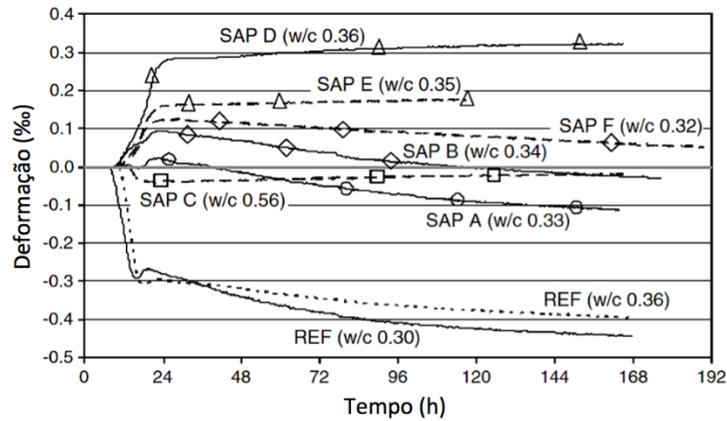


Figura 10: Resultados da retração autógena de microconcretos de referência e modificados com PSAs, o teor de polímero foi de 0,3% (massa do cimento) e a água de cura interna foi ajustada para atingir o espalhamento fixado [47].

Foi observado que em todas as misturas contendo PSAs houve uma diminuição expressiva da retração autógena quando comparadas com a referência. Porém, apresentaram-se diferenças de comportamento em função do tipo de PSA. Ou seja, o desempenho na retração autógena de cada polímero depende das suas propriedades (densidade aniônica e grau de reticulação), mas principalmente do momento da liberação da água, antes ou depois do início do período de aceleração das reações de hidratação (tempo zero). Além disso, notou-se que a adição de polímeros promoveu a expansão inicial das misturas, o que pode trazer efeitos positivos na mitigação da autodessecação.

O estudo anterior serviu como base para o desenvolvimento do *round robin test* realizado por 13 grupos de investigação internacionais (representando quinze instituições), no âmbito das atividades do Comitê Técnico RILEM 225-SAP "Aplicações de polímeros superabsorventes em Construção de Concreto". Foram selecionados dois PSAs para a cura interna de microconcretos de alta resistência. Foi mantida a mesma composição das misturas em todos os laboratórios envolvidos, mas com materiais locais. Na Figura 11 é apresentado o resultado da redução da retração autógena para o tipo de PSA escolhido nos primeiros 3 dias [78].

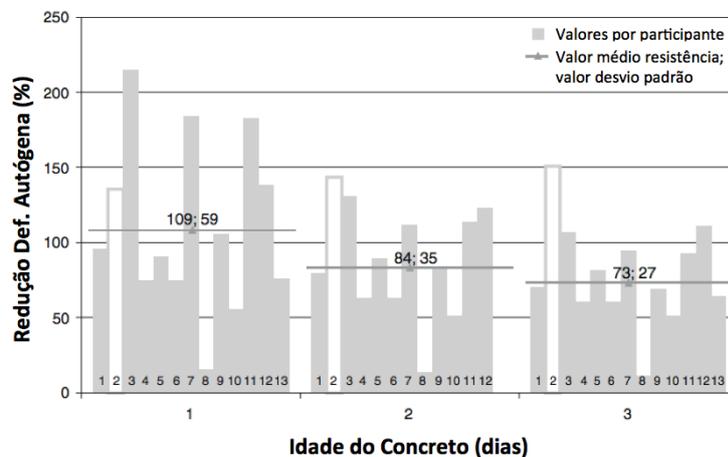


Figura 11: Deformação autógena a partir da pega de pastas de cimento com relação a/c básica de 0,3 e diferentes quantidades de PSA Tipo A [78].

Como observado, todos os participantes encontraram uma diminuição considerável da retração autógena atribuível à cura interna. Além disso, no que diz respeito ao efeito de mitigação dessa deformação de ambos os PSAs os resultados foram consistentes. Isto demonstra claramente que a cura interna por meio de PSA é uma abordagem que age de forma independente de algumas variações nas matérias primas do concreto, o processo de produção, ou a técnica de medição.

SILVA *et al.* [79], avaliaram o comportamento de microconcretos de alta resistência ($a/c = 0,30$) modificados com três tipos de PSA e utilizando dois teores de polímero (0,3% e 0,6% em massa de cimento). Na Figura 12 são apresentadas as curvas de retração autógena versus tempo para cada microconcreto, desde o tempo zero até a idade de 28 dias. A adição de PSA promoveu uma mitigação expressiva na retração autógena, especialmente nas idades iniciais quando a resistência à tração do concreto é menor, porém com desempenhos diferenciados em função do tipo de polímero.

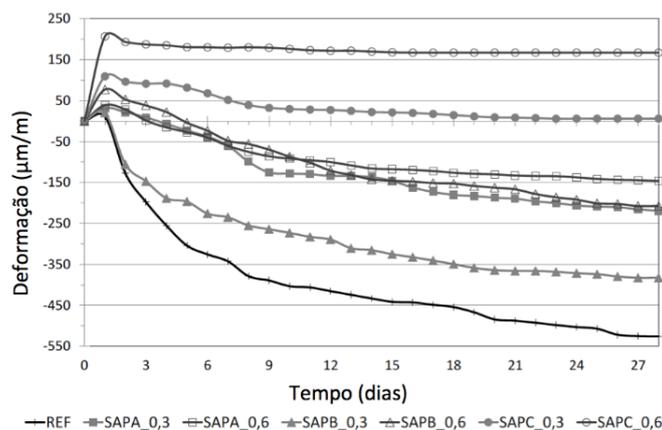


Figura 12: Deformação autógena a partir da pega de microconcretos de alta resistência com relação a/c básica de 0,3 e diferentes tipos e quantidades de PSA [79].

O PSA A, nas duas dosagens estudadas, apresentou comportamento muito próximo, não justificando a utilização do teor mais elevado, pois além de elevar o custo, pode aumentar a porosidade do microconcreto. Já nas misturas contendo polímeros B e C, houve uma diferença substancial de desempenho nos dois teores. No PSA B, a diferença de comportamento foi bastante acentuada, sendo o teor mais elevado (0,6%) o mais eficiente para mitigar a retração. Para o PSA C, em ambas as misturas, a deformação autógena final foi de expansão, não se justificando o uso do teor mais elevado. Assim, para cada polímero é necessária a determinação experimental da dosagem ideal, com o intuito de otimizar a mitigação da retração autógena e ao mesmo tempo, minimizar o efeito da redução nas propriedades mecânicas e elásticas.

Por fim, os PSAs já foram utilizados na mitigação da autodessecação de Concretos de Ultra Alto Desempenho (UHPC). JUSTS *et al.* [80], avaliaram a eficiência de dois teores de PSA em misturas com relação a/c básica de 0,15. Na Figura 13 são apresentados os resultados da deformação autógena dos concretos até uma idade de 30 dias. A retração foi substancialmente reduzida quando foi incorporada a água de cura interna num teor de $a/c_e = 0,05$ (UHPC-0,2SAP). Da mesma forma, notou-se que o desempenho do PSA diminuiu quando foi utilizada uma quantidade menor (UHPC-0,183SAP). Esses resultados apresentam boa concordância com as medições da umidade relativa interna dos concretos, o que demonstra o efeito do polímero na autodessecação. Por fim, cabe destacar que neste estudo a adição do PSA causou uma redução da resistência à compressão, da resistência à flexão e do módulo de elasticidade.

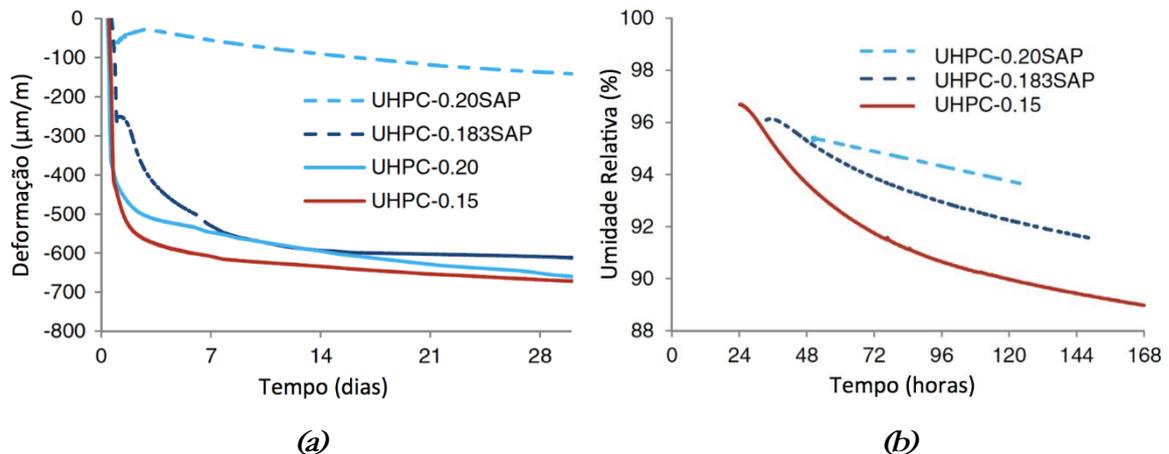


Figura 13: Resultados de concretos de ultra alto desempenho (UHPC) com diferentes relações a/c e teores de PSA: a) deformação autógena nos primeiros 30 dias e b) umidade relativa interna nos primeiros 5 dias de hidratação [80].

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A retração autógena é um fenômeno inevitável em CARs, pois é decorrente das variações volumétricas químicas devido à hidratação do cimento e consequente diminuição da umidade relativa interna (autodessecação). Este fenômeno é relevante em concretos com baixa relação a/c, sobretudo nas idades iniciais e pode dar origem ao desenvolvimento de fissuras, que poderão causar diferentes manifestações patológicas e contribuir na deterioração da estrutura, além de comprometer a estética.

Dentre as várias alternativas para reduzir os efeitos da retração autógena, o uso de PSA como agente de cura interna, mostrou ser a estratégia mitigadora mais eficiente em materiais cimentícios com baixa relação a/c [81, 82]. Entretanto, o desempenho do polímero depende, principalmente, da capacidade de absorção no meio cimentício, do mecanismo da desorção e do momento da liberação da água de cura para a matriz cimentícia. Os fatores que podem influenciar essas propriedades são: as características do PSA (o tipo de polimerização, a densidade aniônica, o grau de reticulação e o tamanho das partículas) e o ambiente de exposição (a composição da solução de poros cimentícia e a temperatura do sistema).

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

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] KOVLER, K., JENSEN O.M. General Concept and Terminology. In: RILEM, State-of-the-art report of the Rilem Technical Committee 196-ICC: Internal curing of concrete. Ed. Springer, Cap. 2, 2007.
- [2] JENSEN, O.M., HANSEN, P.F. Autogenous deformation and RH-changes in perspective. In: Cement and Concrete Research 31, pp. 1859-1865, 2001.
- [3] JENSEN, O.M., HANSEN, P.F. Autogenous deformation and change of the relative humidity in silica fume-modified cement paste. In: ACI Materials Journal 93, n. 6, pp. 539-543, 1996.
- [4] LURA, P. Autogenous deformation and internal curing of concrete. Delft, Technical University Delft, Ph.D. thesis, 2003.

- [5] SILVA, E.F. Variações dimensionais em concretos de alta resistência contendo aditivo redutor de retração. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro. 2007.
- [6] LURA, P., JENSEN, O.M., VAN BREUGEL, K. Autogenous shrinkage in high-performance cement paste: an evaluation of basic mechanisms. In: *Cement and Concrete Research*, v. 33, n. 2, p. 223-232. 2003.
- [7] BOIVIN, S.G. Retrait au jeune âge du béton. Développement d'une méthode expérimentale et contribution à l'analyse physique du retrait endogène. Thèse de doctorat, LCPC, Paris. 2001.
- [8] VAN BREUGEL, K. Numerical modeling of volume changes at early ages – Potential, pitfalls and challenges. In: *Materials and Structures*, v. 34, n. 239, pp. 293-301, 2001.
- [9] NUNES, N.L., FIGUEIREDO, A.D. Retração do concreto de cimento Portland. In: *Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Construção Civil; BT/PCC/452*. São Paulo: EPUSP, p. 59, 2007.
- [10] BENTZ, D P., JENSEN, O.M. Mitigation strategies for autogenous shrinkage cracking. *Cement and Concrete Research*, n. 26, pp. 677-685, 2004.
- [11] JENSEN, O.M., LURA, P. Techniques and materials for internal water curing of concrete. In: *Materials and Structures*, n. 39, pp. 817-825, 2006.
- [12] BENTUR, A., IGARASHI, S., KOVLER, K. Prevention of autogenous shrinkage in high-strength concrete by internal curing using wet lightweight aggregates. In: *Cement and Concrete Research*. v. 31, Iss: 11, pp. 1587-1591, 2001.
- [13] CUSSON, D., HOOGEVEEN, T. Internal curing of high-performance concrete with pre-soaked fine lightweight aggregate for prevention of autogenous shrinkage cracking. In: *Cement and Concrete Research*. v. 38, Iss: 6, pp. 757-765, 2008.
- [14] BENTZ D.P. Influence of internal curing using lightweight aggregates on interfacial transition zone percolation and chloride ingress in mortars. In: *Cement & Concrete Composites*. v. 31, iss:5, pp. 285-289, 2009.
- [15] CASTRO, J.; KAISER, L. GOLIAS, M.; *et al.*, Absorption and desorption properties of fine lightweight aggregate for application to internally cured concrete mixtures. In: *Cement and Concrete Composites*. v. 33, Iss: 10, pp. 1001-1008, 2011.
- [16] GOLIAS, M., CASTRO, J., WEISS, J. The influence of the initial moisture content of lightweight aggregate on internal curing. In: *Construction and Building Materials*. v. 35, pp. 52-62, 2012.
- [17] SHEN, D., WANG, T., CHEN, Y., *et al.*, Effect of interna curing with super absorbent polymers on the relativde humidity of early-age concrete. In: *Construction and Building Materials*. v. 99, pg 246-253, 2015.
- [18] IGARASHI, S., WATANABE, A. Experimental study on prevention of autogenous deformation by internal curing using super-absorbent polymer particles, In: O.M. Jensen, P. Lura, K. Kovler (Eds.) International RILEM Conf. Vol. Chang. Hardening Concr. Test. Mitig., RILEM Publications SARL, pp. 77-86, 2006.
- [19] OLIVIER, G., COMBRINCK, R., KAYONDO, M., *et al.*, Combined effect of nano-silica, super absorbent polymers, and synthetic fibre on plastic shrinkage cracking in concrete. In: *Construction and Building Materials*. v. 192, pp. 85-98, 2018.
- [20] SHIM, Y., HONG, G., CHOI, S. Autogenous Healing of Early-Age Cementitious Materials Incorporating Superabsorbent Polymers Exposed to Wet/Dry Cycles. In: *Materials*, v. 2476, 2018.
- [21] SILVA, E.F., MANZANO, M.A.R., LOPES, A.N.M., *et al.*, Effect of SAP on the Autogenous Shrinkage and Compressive Strength of High-Strength Fine-Grained Concrete. In: *International RILEM Conference on Application of Superabsorbent Polymers and Other New Admixtures in Concrete Construction*, Dresden. pp. 211-219, 2014.
- [22] POWERS, T.C., BROWNYARD, T.L. Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. In: *Research Laboratories of the Portland Cement Association, Bulletin 22*, pp. 101-132, 1948.
- [23] JENSEN, O.M., HANSEN, P.F. Water-entrained cement-based materials I. Principles and theoretical background. In: *Cement and Concrete Research*, v. 31, n. 6, pp. 647-654, 2001.
- [24] ORDÓÑEZ, S.T.L. Mitigação da Retração Autógena em Microconcretos de Alta Resistência com Adição de Polímeros Superabsorventes e Aditivo Redutor de Retração. Dissertação de Mestrado em Estruturas e Construção Civil, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília - DF, p. 160, 2013.

- [25] ASSMANN, A. Physical Properties of Concrete Modified with superabsorbent polymers. Tese doutorado, Universidade de Stuttgart, Faculdade de Engenharia Civil e Ambiental. Stuttgart - Alemanha, p. 213, 2013.
- [26] SNOECK, D., PEL, L., DE BELIE, N. Superabsorbent polymer to mitigate plastic drying shrinkage in a cement paste as studied by NMR. In: *Cement and Concrete Composites*, v. 94, pp. 54-62, 2018.
- [27] MIGNON, A., SNOECK, D., DUBRUEL, P; *et al.*, Crack Mitigation in Concrete: Superabsorbent Polymers as Key to Success? In: *Materials*, v. 237, 2017.
- [28] MIGNON, A., GRAULUS, G., SNOECK, D., *et al.*, pH-sensitive superabsorbent polymers: a potential candidate material for self-healing concrete. In: *Journal Materials Science*, v.50, pp. 970-979, 2015.
- [29] ZOHURIAAN-MEHR, M.J., KABIRI, K. Superabsorbent Polymer Materials: A Review. In: *Iranian Polymer Journal*, pp. 451-477, 2008.
- [30] MANZANO, M.A.R. Estudo experimental de Materiais Cimentícios de Alta Resistência modificados com polímeros superabsorventes (PSAs) como Agentes de Cura Interna. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília - DF, 2016.
- [31] FRIEDRICH, S.V. Superabsorbent Polymers (SAP). In: RILEM TC 225-SAP. Application of superabsorbent polymers in concrete construction. London: Ed. Springer, Cap. 3, 2012.
- [32] ZOHURIAAN-MEHR, M.J., OMIDIAN, H., DOROUDIANI, S., *et al.*, Advances in non-hygienic applications of superabsorbent hydrogel materials. In: *Journal of Materials Science*. v. 45, Iss: 21, pp 5711-5735, 2010.
- [33] JENSEN, O.M., HANSEN, P.F. Water-entrained cement-based materials – II. Implementation and experimental results. In: *Cement and Concrete Research*. v. 32, pp. 973–978, 2002.
- [34] JENSEN, O.M. Use of superabsorbent polymers in concrete. In: *Concrete International*, v. 35, n. 1, pp. 48-52. 2013.
- [35] WYRZYKOWSKI, M., LURA, P. Controlling the coefficient of thermal expansion of cementitious materials – A new application for superabsorbent polymers. In: *Cement & Concrete Composites*. v. 35, pp. 49-58, 2013.
- [36] LEE, H.X.D., WONG, H.S., BUENFELD, N. Self-sealing cement-based materials using superabsorbent polymers. In: O.M. Jensen, M.T. Hasholt and S. Laustsen (eds.) International RILEM conference on use of superabsorbent polymers and other new additives in concrete, proceedings PRO 74, RILEM Publications S.A.R.L. pp. 15-18, August, 2010.
- [37] KIM, J., SCHLANGEN, E. Super Absorbent Polymers to Stimulate Self-Healing in ECC. In: K. van Breugel, G. Ye and Y. Yuan (eds.) 2nd international symposium on service life design for infrastructure, 4–6 October 2010, RILEM Publications S.A.R.L. Bagnoux, France, pp. 849–858, 2011.
- [38] SNOECK, D., VAN TITTELBOOM, K., STEUPERAERT, S., *et al.*, Self-healing cementitious materials by the combination of microfibres and superabsorbent polymers In: *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. v. 25, pp. 13–24, 2012.
- [39] SNOECK, D., STEUPERAERT, S., VAN TITTELBOOM, K., *et al.*, Visualization of water penetration in cementitious materials with superabsorbent polymers by means of neutron radiography. In: *Cement and Concrete Research*. v. 42, pp. 1113–1121, 2012.
- [40] MANOJ KUMAR, M., MARUTHACHALAM, D. Experimental Investigation on Self-curing Concrete. In: *International Journal of Advanced Scientific and Technical Research*, Iss: 3, v. 2, 2013.
- [41] SCHROELF, C., MECHTCHERINE, V., VONTOBEL, P., *et al.*, Sorption kinetics of superabsorbent polymers (SAPs) in fresh Portland cement-based pastes visualized and quantified by neutron radiography and correlated to the progress of cement hydration. In: *Cement and Concrete Research*, v. 75, pp. 1-13, 2015.
- [42] LIU, J., FARZADNIA, N., SHI, C., *et al.*, Effects of superabsorbent polymer on shrinkage properties of ultra-high strength under drying condition. In: *Construction and Building Materials*, v. 215, pp. 799-811, 2019.
- [43] MIGNON, A., DE BELIE, N., DUBRUEL, P. *et al.*, Superabsorbent polymers: A review on the characteristics and applications of synthetic, polysaccharide-based, semi-synthetic and ‘smart’ derivatives. In: *European Polymer Journal*, v. 117, pp. 165-178, 2019.

- [44] LEE, H.X.D., WONG, H.S., BUENFELD, N.R. Effect of alkalinity and calcium concentration of pores solution on the swelling and ionic exchange of superabsorbent polymers in cement paste. In: *Cement and Concrete Composites*, v. 88, pp. 150-164, 2018.
- [45] KIATKAMJORNWONG, S. Superabsorbent polymers and superabsorbent polymer composites. In: *Science Asia*, v. 33 (Supplement 1), pp. 39-43, 2007.
- [46] JENSEN, O.M. Water Absorption of Superabsorbent Polymers in a Cementitious Environment. In: *International RILEM Conference on Advances in Construction Materials through Science and Engineering*, C. Leung and K.T. Wan, eds., RILEM Pro079, pp. 22-35, 2011.
- [47] SCHROFL, C., MECHTCHERINE, V., GORGES, M. Relation between the molecular structure and the efficiency of superabsorbent polymers (SAP) as concrete admixture to mitigate autogenous. In: *Cement and Concrete Research* v. 42, n. 6, pp. 865-873, 2012.
- [48] KLEMM A.J., SIKORA, K. Superabsorbent Polymers in Cementitious Composites – Review, *Journal of Construction of optimized potential (Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym)*, Czestochowa, Poland, 2011.
- [49] ESTEVES, L.P. On the absorption kinetics of Superabsorbent Polymers. In: *Int. RILEM Conf. on Use of Superabsorbent Polymers and Other New Additives in Concrete*, 15-18, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark. August, 2010.
- [50] ESTEVES, L.P., JENSEN, O.M. Absorbency of Superabsorbent Polymers in Cementitious Environments. In: *Concrete with Smart Additives and Supplementary Cementitious Materials, MRS Proceedings – XXI International Materials Research Congress (Cancún, Mexico)*, Cambridge University Press, 2012.
- [51] CHEN, X., SHAN, G., HUANG, J., *et al.*, Synthesis and Properties of Acrylic-Based Superabsorbent. In: *Journal of Applied Polymer Science*. v. 92, pp. 619–624. 2004.
- [52] MANZANO, M.A.R., TRALDI, C.L.; SILVA, E.F., *et al.*, Mecanismo de Atuação dos Polímeros Superabsorventes na Hidratação de Materiais Cimentícios. In: *56º Congresso Brasileiro do Concreto - CBC2014 – 56CBC*. 2014.
- [53] LURA, P., JENSEN, O.M., IGARASHI, S.I. Experimental observation of internal water curing of concrete. In: *Materials and Structures* 40. pp. 211-220, 2007.
- [54] LURA, P., VAN BREUGEL, K., JENSEN, O.M. Autogenous Shrinkage in High-Performance Cement Pastes: An Evaluation of Basic Mechanisms. In: *Cement and Concrete Research*. v. 33. Pp. 223-232, 2003.
- [55] WANG, F., YANG, J., CHENG, H., *et al.*, Study on Mechanism of Desorption Behavior of Saturated Superabsorbent Polymers in Concrete. In: *ACI Materials Journal*. v. 112, n. 3, pp. 463–470, 2015.
- [56] TRTIK, P., MUENCH, B., WEISS, W.J., *et al.*, Neutron tomography measurements of water release from superabsorbent polymers in cement paste. In: *International Conference on Material Science and 64th RILEM Annual Week* Sept. 6-10, Aachen, Germany, Volume III, PRO 77, pp. 175-185. 2010.
- [57] NESTLE, N., KUHN, A., FRIEDEMANN, K., *et al.*, Water balance and pore structure development in cementitious materials in internal curing with modified superabsorbent polymers studied by NMR. In: *Microporous Mesoporous Materials*. v. 125 , n. 1–2, pp. 51–57. 2009.
- [58] VERNET, C., CADORET, G. Suivi en continu de l'évolution chimique et mécanique des B.H.P. pendant les premiers jours. In: *Les Bétons à Hautes Performances – Caractérisation, Durabilité, Applications*; Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris; ISBN 2-85978-187-0, pp 255-266. 1992.
- [59] TAYLOR, H.F.W. *Cement Chemistry*. 2. Ed. London: Thomas Telford, 1997.
- [60] MANZANO, M.A.R., NETO, W.N.A.; SILVA, E.F., *et al.*, Análise da caracterização de um polímero superabsorvente utilizado em materiais cimentícios. In: *XIII Congresso Latino-Americano de Patologia da Construção – CONPAT 2015*. Lisboa, Portugal. 2015.
- [61] DAI, W., JI, W. Computer simulation model for cement hydration and virtual microstructures. In: *Materials Research Innovations*. 2013.
- [62] MECHTCHERINE, V., SECRIERU, E., SCHROFL, C. Effect of superabsorbent polymers (SAPs) on rheological properties of fresh cement-based mortars – Development of yield stress and plastic viscosity over time. In: *Cement and Concrete Research*, v. 67, pp. 52-65, 2015.
- [63] LOPES, A.N.M. Mitigação da retração autógena em concretos de alta resistência contendo aditivo redutor de retração e seus efeitos na macro e microestrutura. Tese doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia. Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, BR-RS, 2011.

- [64] LURA, P., DURAND, F., JENSEN, O.M. Autogenous strain of cement paste with superabsorbent polymers. In: Jensen, O.M.; Lura, P. & Kovler, K. Eds.: International RILEM Conference on Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation. RILEM Publications (Rilem Proceedings ; 52), pp. 57-65, 2006.
- [65] TRALDI, C.L., AGUIRRE, L.M., SILVA, E.F., *et al.*, Polímero Superabsorvente como Agente de Cura Interna para prevenir fissuração em Concretos. In: XXXVI – Jornadas Sul Americanas da Engenharia Estrutural. Montevideo – Uruguai. 2014.
- [66] KLEMM A.J., SIKORA, K.S. The effect of Superabsorbent Polymers (SAP) on microstructure and mechanical properties of fly ash cementitious mortars. In: Construction and Building materials, v. 49, pp. 134-143. 2013.
- [67] SNOECK, D., DE BELIE, N. The influence of superabsorbent polymers on the microstructure and permeability of cementitious materials. In Seventh international conference on concrete under severe conditions–environment and loading. Nanjing – China, pp. 363-73. 2013.
- [68] SIRAMANONT, J., VICHIT-VADAKAN, W., SIRIWATWECHAKUL, W. The impact of SAP structure on the effectiveness of internal curing. In: International RILEM Conference on Use of Superabsorbent Polymers and Other New Additives in Concrete. August, 2010.
- [69] EDANA – European Disposals and Nonwovens Association. Recommended test method: free swell capacity. ERT 440.2-02, 2002.
- [70] WANG, F., ZHOU, Y., PENG, B., *et al.*, Autogenous shrinkage of concrete with super-absorbent polymer. In: ACI Materials Journal, v. 106, n. 2, p. 123. 2009.
- [71] SNOECK, D., SCHROFL, C., MECHTCHERINE, V. Recommendation of RILEM TC 260-RSC: testing sorption by superabsorbent polymers (SAP) prior to implementation in cement-based materials. In: Materials and Structures, v. 51, 2018.
- [72] ESTEVES, L.P. Internal curing in cement-based materials. Aveiro, Universidade de Aveiro, Ph.D. Thesis, 2009.
- [73] MONNIG, S. Water saturated super-absorbent polymers used in high strength concrete. In: Otto-Graf Journal 16, pp. 193-202, 2005.
- [74] ESTEVES, L.P. Recommended method for measurement of absorbency of superabsorbent polymers in cement-based materials. In: Materials and Structures. 2014.
- [75] JOHANSEN, N.A.; MILLARD, M.J.; MEZENCEVOVA, A., *et al.*, New method for determination of absorption capacity of internal curing agentes. In: Cement and Concrete Research. Vol. 39, Pg.: 65–68, 2009.
- [76] JENSEN, O.M., HANSEN, P.F. Water-entrained cement-based materials II. Experimental observations. In: Cement and concrete research, 36, pp.973-978, 2002.
- [77] WYRZYKOWSKI, M., IGARASHI, S., LURA, P., *et al.*, Recommendation of RILEM TC 260-RSC: using superabsorbent polymers (SAP) to mitigate autogenous shrinkage. In: Materials and Structures, v. 51(135), 2018.
- [78] MECHTCHERINE, V., GORGES, M., SCHROEFL, C., *et al.*, Effect of internal curing by using super-absorbent polymers (SAP) on autogenous shrinkage and other properties of a high-performance fine-grained concrete: results of a RILEM round-robin test. In: Materials and Structures. v. 47, pp: 541–562, 2014.
- [79] SILVA, E.F., MANZANO, M.A.R., LOPES, A.N.M., *et al.*, Effect of SAP on the Autogenous Shrinkage and Compressive Strength of High-Strength Fine-Grained Concrete. In: International RILEM Conference on Application of Superabsorbent Polymers and Other New Admixtures in Concrete Construction, 2014, Dresden. International RILEM Conference on Application of Superabsorbent Polymers and Other New Admixtures in Concrete Construction, pp. 211-219, 2014.
- [80] JUSTS, J., WYRZYKOWSKI, M., BAJAREB, D., *et al.*, Internal curing by superabsorbent polymers in ultra-high performance concrete. In: Cement and Concrete Research. v. 76, pp. 82–90. 2015.
- [81] LURA, P., DURAND, F., JENSEN, O.M. Autogenous strain of cement paste with superabsorbent polymers. In: Jensen, O.M.; Lura, P. & Kovler, K. Eds.: International RILEM Conference on Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation. RILEM Publications (Rilem Proceedings ; 52), pp. 57-65, 2006.
- [82] ORDOÑEZ, S.T.L., SILVA, E.F., BAUER, E., *et al.*, Utilização de polímero superabsorvente e aditivo redutor de retração no combate à retração autógena em microconcretos de alta resistência. In: 55º Congresso Brasileiro do Concreto IBRACON. Gramado, Rio Grande do Sul. 2013.



ORCID

Manuel Alejandro Rojas Manzano

<https://orcid.org/0000-0001-5783-9112>

Eugênia Fonseca da Silva

<https://orcid.org/0000-0001-8097-6107>

Anne Neiryde Mendonça Lopes

<https://orcid.org/0000-0002-3531-593X>

Romildo Dias Tolêdo Filho

<https://orcid.org/0000-0001-5867-4452>