

# Otimização de metodologia de obtenção de pastas cimentícias contendo hidrogéis

DOI: 10.30609/JETI.2019-7474

**Sabrina L. Cilli<sup>1</sup>, Henrique C. Silva<sup>1</sup>, Adhemar W. Filho<sup>1,2</sup>, Márcia R. de Moura<sup>1</sup>, Fauze A. Aouada<sup>1,\*</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Engenharia, Ilha Solteira, SP, Brasil.

<sup>2</sup>IFSP- Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Campus Presidente Epitácio, SP, Brasil.

## Resumo

Os hidrogéis utilizados como polímeros de liberação controlada podem contribuir para o melhor desenvolvimento das reações de hidratação das partículas de cimento ao longo do tempo e, minimizar a retração na microestrutura da matriz cimentícia, através de uma cura interna mais efetiva. Este estudo propôs otimizar a metodologia de síntese de pastas cimentícias e efetuar a análise morfológica e mecânica de compósitos híbridos, obtidos a partir do uso de hidrogéis com cimento Portland. Inicialmente, foram sintetizados hidrogéis compostos por poliacrilamida polissacarídeo carboximetilcelulose, para que posteriormente fossem aplicados na confecção de pastas com cimento Portland, variando a concentração do polímero (0,5, 1,5 e 2,5% de hidrogel), aplicando diversas relações água/cimento ( $a/c = 0,3, 0,325, 0,35$  e  $0,4$ ) e diferentes tipos de cimentos. As amostras foram submetidas a ensaios de compressão axial, determinação de densidade aparente e análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A partir dos resultados obtidos, observou-se que a concentração de 0,5% de hidrogel foi a que apresentou um desempenho mais satisfatório, assim como a relação  $a/c = 0,35$  apresentou um aumento de 1,09% na resistência mecânica aos 28 dias. Com relação ao tipo de cimento, o CII-Z-32 foi o que demonstrou um aumento da resistência ao longo do tempo. A análise de densidade não demonstrou variações significativas, que pode estar relacionado a formação de produtos hidratados com o aumento do tempo de cura. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu identificar que o hidrogel foi homogeneamente incorporado na matriz cimentícia, visto que não foi observado separação de fases entre o polímero e o cimento. Assim, a aplicação de compósitos híbridos passa ser uma alternativa para o desenvolvimento de materiais cimentícios que utilizam o procedimento de cura interna, para evitar retração.

**Palavras-Chave:** Hidrogel, compósito estrutural, estado fresco, estado endurecido, cimento.

## 1.- Introdução

Os materiais a base de cimento compõem um dos grupos de compósitos mais utilizados na construção civil [1], devido as suas características como facilidade na produção, adaptabilidade a várias formas e boa resistência mecânica. Esses materiais, obtidos a partir de reações de hidratação do cimento devem apresentar um desempenho satisfatório mediante as solicitações aos quais estarão expostos, sejam no estado fresco ou no estado endurecido.

Nesse contexto, os aditivos permitem a confecção de concretos especiais, com maior tempo de pega, menor relação água/aglomerante, melhor trabalhabilidade e altas resistências mecânicas [2]. Observa-se então, que os aditivos químicos estão se popularizando e tornando-se componentes indispensáveis para a produção de quase todos os tipos de concreto, especialmente os de alto desempenho [3]. Além disso, o conhecimento das propriedades reológicas dos materiais cimentícios e das características dos aditivos a serem aplicados, é decisivo para a escolha de equipamentos e técnicas de concretagem, bem como para o local e a qualidade da produção, a última, afetando nas propriedades do concreto em seu estado endurecido, como durabilidade e desempenho mecânico [4-6].

Nesse sentido, pesquisas recentes destacam que a produção de compósitos de matriz cimentícia é algo inovador, principalmente ao que se refere ao controle sobre a água na tecnologia de concreto. Surgem então, alguns aditivos poliméricos que podem ser adicionados ao concreto e argamassas, tais como os hidrogéis, como uma alternativa promissora a ser adicionada aos materiais cimentícios [7].

Os hidrogéis são materiais poliméricos que sofreram um processo no qual suas cadeias adquiriram uma estrutura tridimensional, denominado como reticulação química. Nestes as cadeias estão unidas por ligações covalentes, primárias, formando assim um hidrogel do tipo químico ou permanente, não possibilitando que o processo de reticulação seja revertido [8].

Uma das principais características dos hidrogéis é a capacidade de absorção de água e/ou fluidos biológicos e outros componentes carregados nesses meios de intumescimento e posteriormente liberá-los de forma controlada e gradual, classificando os hidrogéis como materiais hidrotentores. Esse processo, de expansão da cadeia para armazenamento de água, é possível em virtude de uma repulsão proveniente da presença de grupos hidrofílicos nas cadeias poliméricas tais como: -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH, -CONH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H [9, 10]. Essa expansão cessa, ou seja, o processo de absorção de água ou outros meios de intumescimento entram em equilíbrio quando a força osmótica que conduz o solvente para esses espaços vazios

entre as cadeias for igual a força elástica de retração das cadeias ao movimento de expansão (força entrópica) [8].

Porém, a compatibilidade de uma matriz inorgânica (tal como cimento Portland) com uma matriz orgânica (tal como hidrogel) ainda é um tema de grande discussão [11- 13], visto que os hidrogéis podem modificar algumas das propriedades mecânicas dos materiais cimentícios, devido a hidratação interna (cura) do aglomerante hidráulico. Com isso, para proporcionar sua aplicação faz-se necessário entender o comportamento desses compostos quando associados ao cimento para obtenção de compósitos híbridos. Os hidrogéis utilizados como agentes de liberação controlada de água podem contribuir para o melhor desenvolvimento das reações de hidratação das partículas de cimento ao longo do tempo e, garantir redução da retração interna na microestrutura da matriz cimentícia, através do procedimento de cura interna mais efetivo.

Assim, propriedade de retenção de água dos hidrogéis é a mais interessante para os materiais cimentícios, pois pode ser aplicada para alterar o comportamento reológico, para o procedimento de auto cura e melhorias nas propriedades mecânicas [7]. A cura interna (CI) apresenta-se como uma técnica muito promissora, que pode proporcionar umidade adicional à mistura de concreto para uma hidratação mais eficaz do cimento e diminuir a autodessecação [12]. Assim, as características finais de um composto cimentício dependem diretamente da perfeição e do tempo com que foi realizado seu processo de cura [14].

Com isto, a aplicação de polímeros, como os hidrogéis, em matrizes inorgânicas passa ser uma alternativa para mitigar a retração autógena em sistemas com baixa relação água/aglomerante [15]. Pois, com a hidratação do cimento, a água capilar é consumida e seguida por uma reação com a água do gel C-S-H (Silicato de Cálcio Hidratado) mais fortemente ligada, o que desencadeia a autodessecação e conseqüentemente a retração autógena [16]. Portanto, espera-se que este material traga avanços e melhorias nas propriedades do cimento, para que possa ser aplicado, futuramente, no campo de construção da engenharia civil.

Desse modo, foi proposto neste trabalho a otimização das condições de síntese de pastas cimentícias contendo hidrogel de poliacrilamida (PAAm) e polissacarídeo carboximetilcelulose (CMC) com cimento Portland para obtenção de um compósito híbrido. Este por sua vez, foi submetido a análise das propriedades mecânicas e morfológicas das pastas de cimento, obtidas a partir da variação das concentrações de hidrogel na matriz, tipos de cimentos e diferentes relações água/cimento (a/c).

## 2.- Material e Métodos

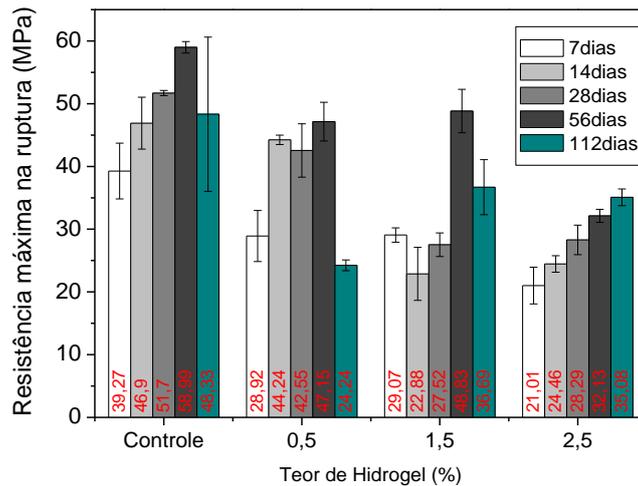
Os hidrogéis constituídos por poliacrilamida (PAAm) e polissacarídeo carboximetilcelulose (CMC) (Synth P.A.) foram obtidos por meio de polimerização química do monômero acrilamida (AAm) (Fluka > 98%) em solução aquosa CMC, agente de reticulação N'-N-metilenobisacrilamida (MBAAm) (Sigma-Aldrich 99%), catalisador da reação N,N,N',N'-tetrametil-etilenodiamina (TEMED) (Sigma-Aldrich 99%) e persulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) (Sigma-Aldrich > 98%) como iniciador da reação, conforme descrito por Santos e colaboradores [2]. Neste caso, utilizou-se um hidrogel contendo 5 % AAm (m/v); 2 % MBAAm (mol% em relação ao monômero AAm) e 0,75 % CMC (m/v).

As pastas de cimento foram produzidas em argamassadeira de bancada (G.PANIZ), moldadas em moldes cúbicos (5x5x5 cm) e adensados em mesa vibratória. Foram moldadas 6 amostras para cada condição experimental, ou seja, para pastas obtidas a partir das variações da concentração de hidrogel (0,5, 1,5 e 2,5%), para os tipos de cimento Portland CPII-Z-32 (Ciplan Cimentos), CPII-F-32 (Ciplan Cimentos) e CPV-ARI (Votorantim S.A), e diferentes relações água/cimento (0,30, 0,325, 0,35 e 0,40).

As matrizes foram caracterizadas por meio da determinação de densidade aparente nas idades de realização dos ensaios de compressão axial. Neste caso, foram mensurados os volumes e massas dos corpos de prova. Posteriormente, as amostras foram submetidas aos testes mecânicos de compressão axial utilizando o equipamento EMIC DL30000N, e a partir de materiais coletados na região de fratura dos corpos-de-prova, foram realizadas análises morfológicas utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com uso de microscópio MEV EVO Carl Zeiss LS15.

## 3.- Resultados e discussão

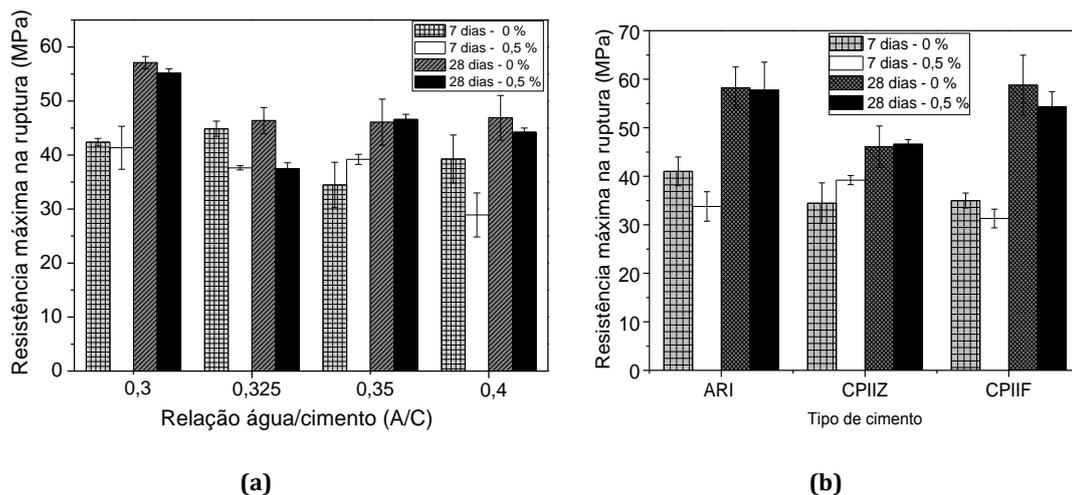
Inicialmente, foram analisadas as propriedades mecânicas das pastas em função da concentração do hidrogel e idade de cura, cujos resultados estão apresentados na Fig.1. Os resultados obtidos são condizentes com estudos relatados anteriormente [2,17], onde a adição do hidrogel não representou um impedimento do uso devido à diminuição da resistência.



**Fig. 1** - Evolução da resistência mecânica de compressão na ruptura em função do tempo de cura e % de hidrogel adicionado.

Para mesma idade de cura (até 28 dias), as matrizes de cimento com hidrogel apresentaram resistências mecânicas iniciais inferiores, correspondendo a uma redução de 26,36; 25,97 e 46,50% para as concentrações de 0,5, 1,5 e 2,5% de hidrogel, respectivamente. Já aos 56 dias a perda de resistência para as mesmas concentrações de hidrogel foram respectivamente de 20,07, 17,22 e 45,53%. Essa redução pode ser justificada pela formação de vazios na microestrutura da pasta, isto devido ao fato de que a medida que a água é liberada pelos hidrogéis intumescidos para as áreas ao seu redor na matriz cimentícia, ocorre uma redução de volume significativa nos polímeros absorventes, formando vazios na microestrutura [18].

Com isso, observa-se que a concentração de 0,5% de hidrogel em relação a massa de cimento utilizada na mistura, foi a que apresentou comportamento mais satisfatório, em relação a tendência de aumento de resistência a compressão. Assim, ao fixar essa concentração de hidrogel e variar as relações água/cimento e os tipos de cimento e, obteve-se os resultados representados pela Fig.2 (a) e (b), respectivamente. Foi possível observar que para a relação a/c de 0,30, ocorreu um aumento na resistência à compressão de 7 para 28 dias, de aproximadamente 34,4% para as amostras de 0% hidrogel e de 33,4% para a amostras com 0,5% de hidrogel.

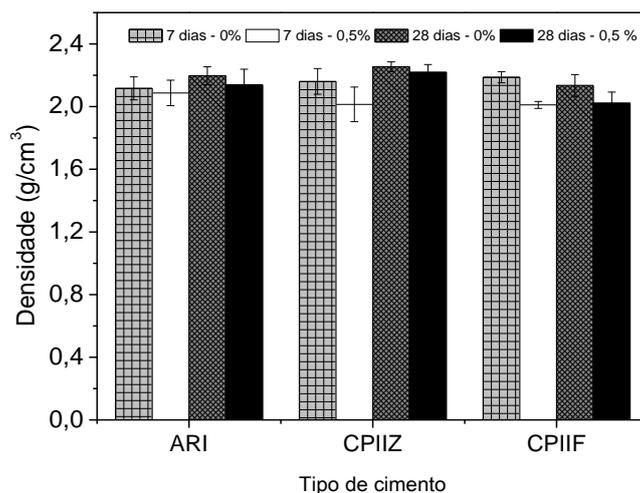


**Fig. 2** – Evolução da resistência mecânica de compressão na ruptura em função de diferentes **(a)** relações de a/c e **(b)** tipos de cimento.

Comparativamente, as demais relações água/cimento avaliadas, a de 0,30 foi a que apresentou uma melhor resistência mecânica aos 28 dias, de aproximadamente 55,16 MPa. Tal comportamento está relacionado a Lei de Abrams, visto que as propriedades mecânicas do concreto endurecido variam inversamente à quantidade água cimento [19], ou seja, menor a quantidade de água, maior a resistência à compressão e vice-versa.

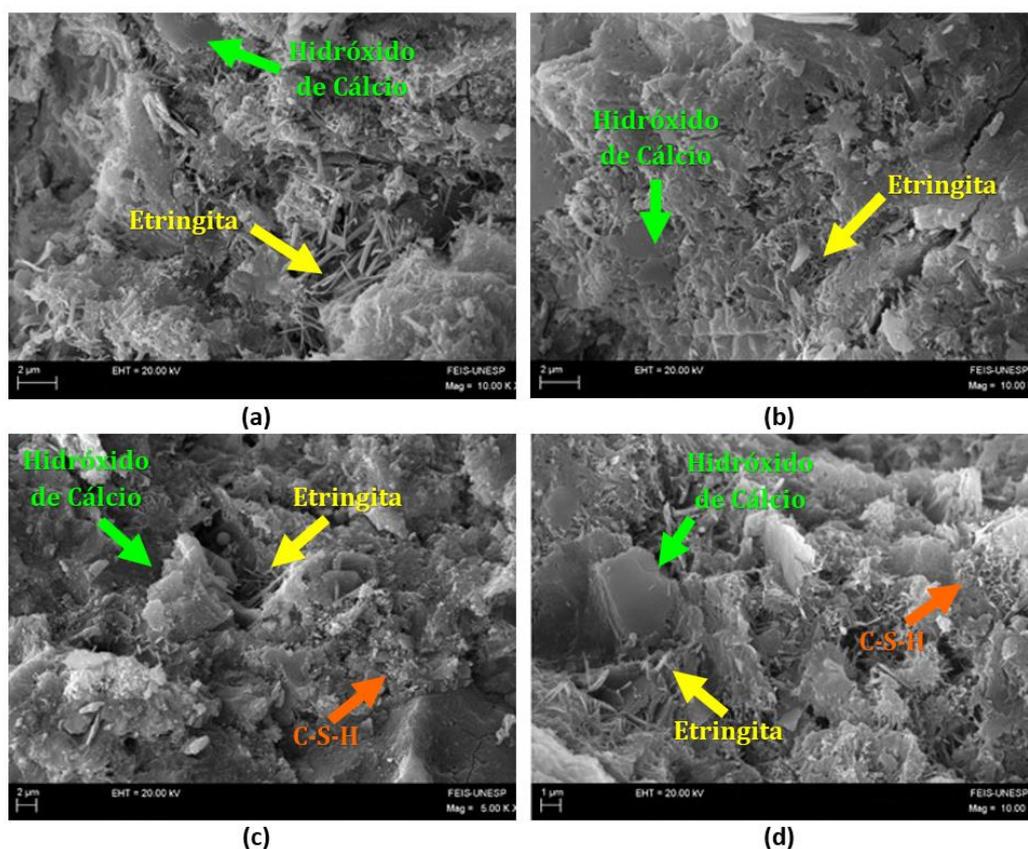
Com a variação do tipo de cimento, mantendo fixa a concentração de 0,50% de hidrogel e relação a/c = 0,35, foi possível verificar (Fig.2b) que apesar de apresentar menor resistência à compressão comparado aos demais tipos de cimento, o CPII-Z-32, foi o que apresentou melhor interação da matriz cimentícia com o hidrogel, pois teve o desempenho de suas propriedades mecânicas melhorado de 13,75% em relação ao controle em 7 dias e 1,1% de aumento em relação ao controle em 28 dias.

Com relação a densidade aparente, pode-se observar na Fig.3 que os valores médios para cada tipo de cimento (ARI, CPII-Z e CPII-F) foram respectivamente: 2,14, 2,16 e 2,09 g/cm<sup>3</sup>, mantendo-se praticamente constantes nas amostras. Esse resultado é positivo pois, pode ser um indicativo favorável com relação a eficácia dos hidrogéis como agentes de cura e, como adição capaz de reduzir a retração por autodessecação durante o endurecimento [7].



**Fig. 3** - Densidade aparente dos corpos de prova em função do tempo de cura e diferentes tipos de cimentos.

Nota-se a partir da Fig.4 a formação de etringita caracterizado pelo seu formato em forma de agulha, e também a presença de cristais de hidróxido de cálcio de formato hexagonal [20]. Tais estruturas estão presentes em todas as matrizes cimentícias, tanto a controle (sem hidrogel) e a contendo 0,5% de hidrogel, o que indica que as reações de endurecimento do se efetivaram ao longo do tempo.



**Fig. 4** - Micrografias obtidas por MEV das pastas de cimento com concentrações de hidrogel de (a) 0% a 7 dias (b) 0,5% a 7 dias (c) 0% a 28 dias e (d) 0,5% a 28 dias.

Outro produto que foi possível observar trata-se da formação de gel C-S-H (Silicato de Cálcio Hidratado), caracterizado por seu aspecto esponjoso. Porém, devido à baixa quantidade em relação ao cimento, não foi possível identificar a presença do hidrogel na matriz, sendo necessário análises complementares para sua identificação. Por outro lado, a não identificação do hidrogel é um indício, mesmo que inicial, que houve a compatibilidade entre os materiais híbridos, ou seja, hidrogel-cimento.

#### **4.- Conclusão**

Foi possível otimizar com sucesso a metodologia de obtenção de compósitos cimentícios contendo hidrogel. Através dos dados de resistência à compressão axial com diferentes concentrações de hidrogel, variadas as relações água/cimento e com diversificação dos tipos de cimento, pode-se observar que existe uma influência positiva ocasionada pela presença de hidrogel na matriz cimentícia. Acredita-se que o hidrogel controla o período de cura das matrizes, pois o mesmo libera água de maneira mais lenta e gradual na matriz durante esse período. A pouca variação da densidade indica que os hidrogéis auxiliam no desenvolvimento de produtos hidratados do cimento. Com isto, a aplicação de compósitos híbridos passa ser uma alternativa para o desenvolvimento de materiais cimentícios que utilizam o procedimento de cura interna, para evitar retração, sem alterar, ou até mesmo melhorar as propriedades mecânicas das matrizes cimentícias.

#### **4.- Agradecimentos**

Os autores agradecem a Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho” (UNESP), ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP) e as instituições de fomento à pesquisa FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

#### **5.- Bibliografia**

[1] OHAMA, Y. Handbook of polymer-modified concrete and mortar. Noyes Publications, 1995.

- [2] J. C. dos SANTOS; M. M. TASHIMA; M. R. MOURA; F. A. AOUADA. *Química Nova* **39**,124-129 (2016).
- [3] L. G. LI; A. K.H. KWAN. *Construction and Building Materials* **86**, 113-119 (2015).
- [4] C.F. FERRARIS. *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology* **104**, 461 (1999).
- [5] P. BANFILL. *Rheol. Rev*, 61–130 (2006).
- [6] V. MECHTCHERINE; E. SECRIERU; C. SCHRÖFL. *Cement and Concrete Research* **67**, 52-65 (2015).
- [7] D. SNOECK; L. PEL; N. DE BELI. *Scientific Reports* **7**, 9514 (2017).
- [8] F.A. AOUADA, Síntese e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose para liberação controlada de pesticidas, Doutorado. Tese. São Carlos, Brazil: UFSCar, 2009.
- [9] F. ULLAH; M. B. H. OTHMAN; F. JAVED; Z. AHMAD; H. M. D. AKIL. *Materials Science and Engineering C* **57**, 414–433 (2015).
- [10] C.W.Q. BRITO, et al. *Química Nova* **36**, 40-45 (2013).
- [11] P. HELENE; T. ANDRADE. Concreto de cimento Portland. Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais. IBRACON, 2007.
- [12] F.A. JOÃO, A influência do polímero superabsorvente nas propriedades do concreto convencional. Mestrado. Dissertação. Santa Catarina, Brazil: UDESC, 2015.
- [13] D.A. DA SILVA; H.R. ROMAN. *ANTAC* **2**, 31-46 (2002).
- [14] L.A.F. BAUER. Materiais de construção 1: Novos materiais para construção civil. LTC, 2000.
- [15] O.M. JENSEN, P.F. HANSEN. *Cement and Concrete Research* **31**, 647–654 (2001).
- [16] P. DUAN; C. YAN; W. ZHOU; W. LUO. *Arabian Journal for Science and Engineering* **40**, 2261–2269 (2015).
- [17] K.A. SNYDER, et al. *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology* **105**, 497 (2000).
- [18] D. SNOECK, et al. *Construction and Building Materials* **72**, 148-157 (2014).
- [19] J.J. BROOKS; A. M. NEVILLE. Tecnologia do concreto. Bookman, 2013.
- [20] P.E. STUTZMAN. *Materials Science of Concrete*. 2000.