

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA - CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
CURSO DE ENGENHARIA CIVIL

**INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DE HIDROGEL POLIMÉRICO SOBRE AS
PROPRIEDADES NO ESTADO FRESCO E ENDURECIDO DE PASTAS
CIMENTÍCIAS**

SABRINA LOURENÇO CILLI

**ILHA SOLTEIRA SP
DEZEMBRO 2021**

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA - CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
CURSO DE ENGENHARIA CIVIL

**INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DE HIDROGEL POLIMÉRICO SOBRE AS
PROPRIEDADES NO ESTADO FRESCO E ENDURECIDO DE PASTAS
CIMENTÍCIAS**

SABRINA LOURENÇO CILLI

Orientadora: Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Civil da Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira – UNESP, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Engenheiro Civil.

**ILHA SOLTEIRA SP
DEZEMBRO 2021**

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

C572i Cilli, Sabrina Lourenço.
Investigação do efeito de hidrogel polimérico sobre as propriedades no estado fresco e endurecido de pastas cimentícias / Sabrina Lourenço Cilli. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2021
44 f. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Civil) -
Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2021

Orientador: Fauze Ahmad Aouada
Inclui bibliografia

1. Cimento. 2. Hidrogel. 3. Compósito estrutural.


Raíane da Silva Santos
Supervisora Técnica de Seção
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação
Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"
(13518-900)

FOLHA DE APROVAÇÃO

Aluno: Sabrina Lourenço Cilli

Título: INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DE HIDROGEL POLIMÉRICO SOBRE AS PROPRIEDADES NO ESTADO FRESCO E ENDURECIDO DE PASTAS CIMENTÍCIAS

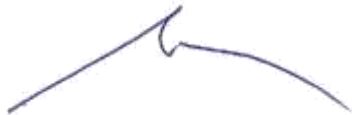
Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado como parte dos requisitos para obtenção do grau de Engenheiro Civil, junto ao Curso de Graduação em Engenharia Civil, da Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Ilha Solteira

COMISSÃO EXAMINADORA



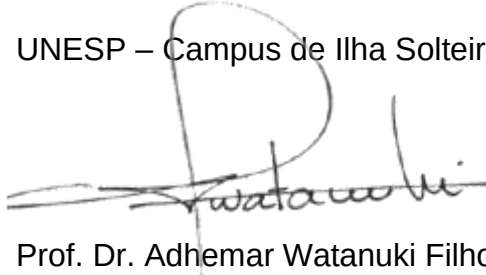
Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada

UNESP – Campus de Ilha Solteira (Orientador)



Prof. Dr. Marco Antonio de Moraes Alcantara

UNESP – Campus de Ilha Solteira



Prof. Dr. Adhemar Watanuki Filho

IFSP-Campus Avançado Ilha Solteira

Ilha Solteira

10/12/2021

DEDICATÓRIA

*Dedico esse trabalho ao meu pai, minha mãe e meu irmão,
que sempre me apoiaram na realização dos meus sonhos
e me ajudaram a conquistar minhas maiores conquistas.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu pai Eduardo Maffud Cilli, a minha mãe Lucimar Lourenço Mariano Cilli, ao meu irmão Eduardo Lourenço Cilli, ao meu cachorro Lion Cilli, e ao meu namorado Fernando Garcia, pelo apoio em todos os momentos da minha vida. Estendo meus agradecimentos à FEIS – UNESP, seu corpo docente e direção que me possibilitaram diversas oportunidades de conhecimento e crescimento. Principalmente ao meu orientador, Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada e ao Dr. Adhemar que me deram a grande oportunidade de realizar três anos de pesquisa, além de participar do grupo de compósitos e nanocompósitos híbridos (GCNH) onde aprendi muito.

Gostaria de agradecer também, meu melhor amigo Vitor Siqueri por me aguentar todos esses anos de faculdade. Por último, expresso meu agradecimento ao grupo GCNH, ao Núcleo das Empresas Juniores da Região de Bauru, a Alicerce Empresa Junior e a Raízen S.A por todos os ensinamentos que me proporcionaram nesses anos que me moldaram para me tornar a pessoa que eu sou hoje.

Agradeço o apoio recebido da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) - processo nº 2018/13580-9, CNPq e Prope-UNESP.

RESUMO

Com a evolução da construção civil, o desenvolvimento de novos materiais, por hora, faz-se necessário para melhorar o desempenho e as propriedades mecânicas, principalmente de materiais cimentícios. Dessa maneira, surgem alguns aditivos que podem ser adicionados a estes tipos de materiais para melhorar suas condições de durabilidade, resistência mecânica e trabalhabilidade, sem alterar sua morfologia. Pesquisas recentes destacam o desenvolvimento de materiais de origem polimérica, tais como os hidrogéis, para produção de concretos especiais. Os hidrogéis são polímeros constituídos por redes reticuladas e tridimensionalmente estruturadas, com características de hidretenção e posterior capacidade de liberação controlada de água. Esse comportamento é interessante, pois pode contribuir para uma melhor hidratação dos materiais cimentícios ao longo do tempo, devido a um processo de cura interna mais efetivo. Desse modo, foi proposta a produção de pastas cimentícias com aplicação de hidrogéis baseados em poliacrilamida e polissacarídeo carboximetilcelulose, para a produção de um compósito híbrido. A presença do hidrogel provou ser eficaz quando analisadas as propriedades da matriz em seu estado fresco, pois aumenta sua trabalhabilidade e melhora sua hidratação interna, fato que pode ser comprovado pelo índice de consistência que apresentou um aumento de 9% com a presença do hidrogel, pelo aumento do tempo final de pega, que se tornou 20% maior que o controle e pelo ensaio de impedância que indicou uma condutividade 5% maior na pasta com o polímero, indicando que, por conta da liberação controlada de água, os produtos de hidratação serão continuamente formados. Outro fator importante é a densidade no estado fresco e endurecido, que se mantiveram constante, indicando que não houve alteração na estrutura interna, possuindo um valor médio de $1,97 \text{ g/cm}^3$ no estado fresco e $1,93 \text{ g/cm}^3$ no estado endurecido. As propriedades no estado endurecido também demonstraram eficácia com a presença do polímero. A absorção de água, medida por capilaridade, diminuiu aproximadamente em média 24 % na idade de 7 dias. Da mesma forma, seu coeficiente de capilaridade diminuiu 22%, comprovando que o material possui um melhor desempenho e durabilidade. Além disso, sua retração possuiu valores menores comparadas com a amostra controle, em função da presença de água disponível, o que controla melhor a perda de água por evaporação. Em relação a resistência mecânica e rigidez os valores não são alterados mesmo em idades avançadas, possuindo uma média de 40,9 MPa. Portanto, os resultados obtidos até o momento são bastante promissores, o que nos encoraja a continuidade das pesquisas buscando uma possível aplicação tecnológica e inserção no mercado.

Palavras-chave: cimento; hidrogel; compósito estrutural.

ABSTRACT

With the evolution of civil construction, the development of new materials is necessary to improve the performance and mechanical properties, especially of cementitious materials. Thus, some admixtures can be added to these types of materials to improve their conditions of durability, mechanical strength, and workability, without changing their morphology. Recent researches highlight the development of polymeric materials, such as hydrogels, for the production of special concretes. Hydrogels are polymers composed of cross-linked and three-dimensionally structured networks, with hydrotention characteristics and subsequent capacity for controlled water release. This behavior is interesting, because it can contribute to a better hydration of cementitious materials over time, due to a more effective internal curing process. Thus, it was proposed the production of cement pastes with the application of hydrogels based on polyacrylamide and polysaccharide carboxymethylcellulose, for the production of a hybrid composite. The presence of the hydrogel proved to be effective when analyzing the properties of the matrix in its fresh state. They presence increases the workability and improves its internal hydration, verified by the increase around 9 % in the consistency index and by the increase in the final setting time, which became 20% longer than the control. Another important gain was observed from impedance test that indicated a conductivity 5% higher in the paste with the polymer. Because of the controlled release of water, the hydration products will be continuously formed. Other important factor is the density in the fresh and hardened states, which remained constant, indicating that there was no change in the internal structure, with an average value of 1.97 g/cm³ in the fresh state and 1.93 g/cm³ in the hardened state. The properties in the hardened state also demonstrated effectiveness with the presence of the polymer. Water absorption, measured by capillarity, decreased approximately on average by 24 % at the age of 7 days. Similarly, its capillarity coefficient decreased by 22%, proving that the material has better performance and durability. Moreover, its shrinkage had lower values compared to the control sample, due to the presence of available water, which better controls water loss by evaporation. In relation to mechanical strength and stiffness, the values are not altered even at advanced ages, with an average of 40.9 MPa. Therefore, the results obtained so far are very promising, which encourages us to continue the research seeking a possible technological application and market insertion.

Keywords: cement; hydrogel; structural composite.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Grau de intumescimento em função do tempo do hidrogel 5 % AAm (m/v); 2 % MBAAm (mol% em relação ao monômero AAm) e 0,75 % CMC (m/v). -----22
- Figura 2:** Índice de consistência em relação a concentração de hidrogel na pasta cimentícia. Médias com seus respectivos valores de desvio padrão, com letras iguais não diferem estatisticamente entre si, seguindo o teste Tukey com nível de confiança de 95%. -----23
- Figura 3:** Relação da taxa de exsudação para a amostra controle e com a presença do hidrogel. -----25
- Figura 4:** Densidade no estado fresco em relação a porcentagem de hidrogel. Médias com seus respectivos valores de desvio padrão, com letras iguais não diferem estatisticamente entre si, seguindo o teste Tukey com nível de confiança de 95%. -----28
- Figura 5:** Resistência a compressão em relação ao tempo de cura, com cura em condições (meio) ambiente. Médias com seus respectivos valores de desvio padrão, com letras iguais não diferem estatisticamente entre si, seguindo o teste Knott com nível de confiança de 95%. ----29
- Figura 6:** Relação entre módulo de elasticidade dinâmico e porcentagem de hidrogel. Médias com seus respectivos valores de desvio padrão, com letras iguais não diferem estatisticamente entre si, seguindo o teste Knott com nível de confiança de 95%. -----31
- Figura 7:** Densidade aparente em função das idades da matriz cimentícia. Médias com seus respectivos valores de desvio padrão, com letras iguais não diferem estatisticamente entre si, seguindo o teste knott com nível de confiança de 95%. -----32
- Figura 8:** Relação da taxa de retração para a amostra controle e com a presença do hidrogel--- -----33
- Figura 9:** Relação entre massa de água absorvida acumulada e tempo para cura de 7 dias. --34
- Figura 10:** Coeficiente de capilaridade para as pastas controle e contendo 0,5 % de hidrogel. Médias com seus respectivos valores de desvio padrão, com letras diferentes diferem estatisticamente entre si, seguindo o teste Tukey com nível de confiança de 95%. -----35
- Figura 11:** Relação entre diminuição da condutividade das pastas cimentícias com o tempo de análise. -----37
- Figura 12:** Relação condutividade e tempo para análise da largura da curva. -----38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação entre o tempo de início e fim de pega das amostras controle e com a presença do hidrogel. -----26

Tabela 2: Parâmetros utilizados para o cálculo da quantidade de água da pasta de consistência normal. -----27

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS.....	14
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
3.1. SÍNTESE DOS HIDROGÉIS DE PAAm E CMC E NANOARGILA.....	15
3.2. PROPRIEDADES HIDROFÍLICAS DOS HIDROGÉIS	15
3.2.1. Grau de Intumescimento	15
3.3. PROPRIEDADES NO ESTADO FRESCO.....	16
3.3.1. Determinação do índice de consistência da pasta de cimento e hidrogel (Teste de trabalhabilidade)	16
3.3.2. Teste de exsudação	16
3.3.3. Tempo de pega.....	17
3.3.4. Densidade no estado fresco	18
3.4. PROPRIEDADES NO ESTADO ENDURECIDO.....	18
3.4.1. Resistência à compressão axial.....	18
3.4.2. Módulo de Elasticidade Dinâmico	19
3.4.3. Densidade aparente	19
3.4.4. Retração plástica por secagem	20
3.4.5. Absorção por capilaridade	20
3.4.6. Espectroscopia de impedância elétrica.....	21
4. RESULTADO E DISCUSSÃO	21
4.1. PROPRIEDADES HIDROFÍLICAS DOS HIDROGÉIS	21
4.1.1. Grau de Intumescimento	21
4.2. PROPRIEDADES NO ESTADO FRESCO.....	23
4.2.1. Determinação do índice de consistência da pasta de cimento e hidrogel (Teste de trabalhabilidade)	23
4.2.2. Teste de exsudação	24
4.2.3. Tempo de pega.....	25
4.2.4. Densidade no estado fresco	27
4.3. PROPRIEDADES NO ESTADO ENDURECIDO.....	29
4.3.1. Resistência à compressão axial.....	29
4.3.2. Módulo de Elasticidade Dinâmico	30
4.3.3. Densidade aparente	31
4.3.4. Retração plástica por secagem	32
4.3.5. Absorção por Capilaridade	33
4.3.6. Espectroscopia de impedância elétrica.....	36
5. CONCLUSÃO	38

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	40
--	-----------

1. INTRODUÇÃO

A busca por materiais com elevado desempenho mecânico e durabilidade cada vez mais tem intrigado pesquisadores, que direcionam suas pesquisas à tecnologia dos concretos, recorrendo muitas vezes à engenharia de microestrutura ou até a formação de compósitos estruturais que permitam superar as deficiências naturais, como a criação de fungos e espaços vazios existentes, desses materiais cimentícios (HELENE e ANDRADE, 2007). Isto está relacionado ao fato do concreto ser um dos materiais mais utilizados na construção civil (OHAMA, 1995), devido as suas características como facilidade na produção, adaptabilidade a várias formas e boa resistência mecânica. Esse material, obtido a partir de reações de hidratação do cimento, deve apresentar um desempenho satisfatório diante as solicitações aos quais está exposto, seja no estado fresco ou no estado endurecido.

Assim, a busca por este desempenho, aliado ao aumento da competitividade no setor da construção civil fez com que as empresas vissem essa tecnologia como uma forma de se destacar no mercado, agregando mais qualidade à sua produção, obtendo concretos ou argamassas adensáveis e com boas condições de trabalhabilidade em seu estado fresco e, que ao mesmo tempo apresente propriedades mecânicas adequadas quando endurecido (DUAN et al, 2015). Nesse contexto, a otimização da indústria da construção civil só foi possível devido ao desenvolvimento da indústria química, que forneceu insumos para a elaboração de aditivos químicos para concreto, cimentos mais eficientes e melhores processos de fabricação. Os aditivos permitiram a confecção de concretos especiais, com maior tempo de pega, menor relação água/aglomerante, melhor trabalhabilidade e altas resistências mecânicas (SANTOS et al, 2016).

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 (LI e KWAN, 2015). Mehta e Monteiro (2008) destaca ainda que o uso de aditivos se tornou de tal forma parte integrante do concreto, que, no futuro próximo, a definição deste material deveria ser revista para incluí-los como componentes primários destas misturas. Pois sua adição não altera as proporções de mistura, mas a relação água/aglomerante pode ser ou reduzida para melhorar a resistência e a durabilidade, mantendo a fluidez do material (LI e KWAN, 2015). 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 propriedades do concreto em seu estado endurecido, como durabilidade e desempenho mecânico (FERRARIS, 1999; BANFILL, 2006; MECHTCHERINE et al, 2015).

Assim, para a produção de compósitos de matriz cimentícia, as propriedades mecânicas de resistência e módulo de deformação, além da permeabilidade e durabilidade, devem ser controladas com o intuito de elevar os parâmetros de desempenho e obter maior vida útil destes. Pois estes materiais cimentícios possuem uma tendência de aglomeração das partículas do aglomerante quando em contato com água, que é explicada devido às forças de van der Waals, forças eletrostáticas e forte interação entre as moléculas de água ou hidratos que surgem do contato entre esses dois materiais (DUAN et al, 2015).

Porém, a presença dessa estrutura aglomerada implica na retenção de uma certa quantidade de água de mistura, e conseqüentemente a existência de uma rede aberta de canais entre as partículas, que pode reter a água e dificultar a hidratação da superfície das partículas de cimento (DUAN et al, 2015). A adição de determinados materiais ao concreto, argamassas ou pastas, que permita um melhor controle da hidratação do aglomerante, passa a ser uma possibilidade para que suas propriedades sejam modificadas incentivando pesquisas sobre esse assunto.

Nesse sentido, pesquisadores recentes destacam a produção de compósitos de matriz cimentícia como algo inovador, principalmente ao que se refere ao controle sobre a água na tecnologia de concreto. Surgem então, alguns aditivos poliméricos tais como os hidrogéis, como uma alternativa promissora a ser adicionada aos materiais cimentícios (SNOECK et al, 2017).

Os hidrogéis são materiais poliméricos que durante a síntese, suas cadeias adquirem uma estrutura tridimensional, análoga a uma teia, chamado de reticulação química. Nessas as cadeias estabelecerem ligações covalentes, primárias, formando assim um hidrogel do tipo químico ou permanente, cujo o processo de reticulação não pode ser revertido.

Uma das principais características dos hidrogéis é a capacidade de absorção de água, de fluidos biológicos e outros componentes para, posteriormente, liberá-los de forma controlada e gradual, classificando os hidrogéis como materiais hidroretentores. Isso é possível devido suas redes estarem tridimensionalmente estruturadas contendo espaços

vazios entre elas. Para que ocorra a absorção, as cadeias poliméricas se expandem aumentando a distância entre os pontos de interação que as unem, esses pontos de interações podem ser de natureza química e/ou física.

Esse processo de expansão é possível em virtude de uma repulsão proveniente da presença de grupos hidrofílicos nas cadeias poliméricas tais como: -OH, -NH₂, -COOH, -CONH₂, -SO₃H (ULLAH et al, 2015; BRITO, 2013). 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 é igual a força elástica de retração das cadeias ao movimento de expansão (força entrópica) (AOUADA, 2009).

Além da hidrofiliidade, os hidrogéis possuem outras propriedades interessantes que são influenciadas pela origem dos polímeros que compõem sua estrutura. Quando estes são polímeros sintéticos, em geral os hidrogéis obtidos, apresentam boas ou excelentes propriedades mecânicas e hidrofílicas. Porém, a compatibilidade de uma matriz inorgânica (tal como cimento Portland) com uma matriz orgânica (tal como hidrogel) ainda é um tema de discussão (OHAMA, 1995; JOÃO, 2015), 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 materiais quando associados ao cimento para obtenção de compósitos híbridos.

Os hidrogéis como agentes de liberação controlada de água podem contribuir para o melhor desenvolvimento das reações de hidratação das partículas de cimento ao longo do seu processo de cura, garantir redução da retração, através do procedimento de cura interna mais efetivo.

Entende-se por “cura” de compostos a base de cimento as medidas tomadas que visam evitar a evaporação de parte da água utilizada na mistura do concreto (água de amassamento) que deverá reagir com o cimento, hidratando-o e proporcionando o ganho de resistência mecânica gradual. Assim, a cura interna (CI) apresenta-se como uma técnica promissora, que pode proporcionar umidade adicional à mistura de concreto para uma hidratação eficaz do cimento e diminuir a autodessecação (JOÃO, 2015). Assim, fica

estabelecido que as características finais de um composto cimentício dependem diretamente da perfeição e do tempo com que foi realizado seu processo de cura (BAUER, 2000).

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 (JENSEN e HANSEN, 2001). 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 consequentemente a retração autógena (DUAN et al, 2015). Espera-se que esse material traga avanços e melhorias nas propriedades do cimento, para que possa ser aplicado, futuramente, no campo de construção da engenharia civil.

Desse modo, é proposto neste trabalho a utilização de hidrogel de poliacrilamida (PAAm) e polissacarídeo carboximetilcelulose (CMC) com cimento Portland para obtenção de um compósito híbrido. Este por sua vez, será submetido a análise das propriedades no estado fresco e endurecido da pasta de cimento mantendo constantes as relações hidrogel/cimento e água/cimento (a/c). Pretendeu-se a partir das técnicas de caracterizações do material híbrido entender a influência do hidrogel na matriz cimentícia, atuando como agente de cura interna, e também entender se o polímero pode ser considerado como um aditivo retardador de pega quando adicionado na matriz cimentícia.

2. OBJETIVOS

Os principais objetivos do projeto estão listados a seguir:

- Preparar hidrogéis de poliacrilamida e carboximetilcelulose a partir de reação de polimerização via radical livre para aplicação em pasta cimentícia utilizando cimento Portland CP II-Z-32, 0,5% de hidrogel intumescido e relação água-cimento (a/c) 0,35, com cura em meio ambiente com temperatura média de 25°.
- Analisar as propriedades hidrofílicas dos hidrogéis a partir de medidas de grau de intumescimento;
- Obter matrizes a base de cimento-hidrogéis e avaliar suas propriedades no estado fresco: trabalhabilidade, exsudação, tempo de pega e densidade no estado fresco, e

no estado endurecido: resistência a compressão, módulo de elasticidade dinâmico, densidade aparente, retração, absorção por capilaridade e impedância.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. SÍNTESE DOS HIDROGÉIS DE PAAm E CMC E NANOARGILA

Os hidrogéis constituídos por PAAm e CMC foram obtidos por meio de polimerização química, via radical livre, do monômero acrilamida (AAm) em solução aquosa contendo CMC, agente de reticulação N'-N-metilenobisacrilamida (MBAAm) e catalisador N,N,N',N'-tetrametil-etilenodiamina (TEMED) seguindo procedimento descrito por AOUADA et al, 2009; NASCIMENTO et al, 2017. Utilizou-se o hidrogel contendo 5 % AAm (m/v); 2 % MBAAm (mol% em relação ao monômero AAm) e 0,75 % CMC (m/v).

Para a aplicação do polímero na pasta cimentícia, foi adicionado o hidrogel, já intumescido, preparados com 48 horas de antecedência, tendo a quantidade de água retida pelo polímero retirada do montante de água de dosagem, para manter a relação água cimento constante.

Para a realização das caracterizações das propriedades da pasta, em seu estado fresco e endurecido, foi utilizada uma dosagem de 0,5% de hidrogel intumescido, em relação à massa de cimento, e relação água/cimento (a/c) de 0,35, deixando as amostras em cura ambiente (temperatura média de Ilha Solteira - 25°).

3.2. PROPRIEDADES HIDROFÍLICAS DOS HIDROGÉIS

3.2.1. Grau de Intumescimento

Após a etapa de purificação da síntese do polímero descrita no item 3.1., ainda intumescidos, os hidrogéis foram cortados em formato cilíndrico com auxílio de um molde de aço inox de diâmetro 26 mm. Em seguida, estes foram secos em estufa com temperatura controlada de 40 °C. Após esse procedimento, os hidrogéis secos foram colocados em reservatórios de 40 mL contendo água destilada. O grau de intumescimento foi determinado, através da média aritmética de três amostras, por meio da razão entre a massa de hidrogel

intumescido (M_t) e a massa do hidrogel seco (M_s), de uma em uma hora nas primeiras 8 horas e depois nos tempos de 24 horas, 48 horas, 72 horas e 96 horas.

3.3. PROPRIEDADES NO ESTADO FRESCO

3.3.1. Determinação do índice de consistência da pasta de cimento e hidrogel (Teste de trabalhabilidade)

Para determinar as propriedades reológicas da pasta de cimento e hidrogel, uma das técnicas utilizadas trata-se da determinação do índice de consistência. Neste caso, foi utilizado a aplicação do método do espalhamento do tronco de cone na mesa de adensamento, com a pasta de cimento e hidrogel em estado fresco. Assim, o ensaio foi realizado imediatamente após ao procedimento de mistura do compósito cimento-hidrogel, de acordo com os procedimentos apresentados pela norma NBR 13276 (2016). O índice de consistência corresponde à média aritmética das três medidas de diâmetros, expressa em milímetros e arredondada ao número inteiro mais próximo. Foi registrado também a relação água/material seco utilizado. Como é trabalhado com pasta cimentícia, essa relação é igual a relação água cimento utilizada.

3.3.2. Teste de exsudação

Uma das características dos hidrogéis trata-se da liberação controlada de água, assim uma das técnicas que pode contribuir para essa análise, trata-se da determinação da quantidade de água que exsuda de uma amostra em seu estado fresco. Esse método baseado na norma NBR 15558 (2008) é aplicado em amostras de concreto consolidadas apenas por compactação manual e ensaiadas sem posteriores vibrações. Foi utilizado para a análise dessa propriedade o método RILEM (RILEM, 1982), um método internacional para a medição de exsudação em argamassas, devido a necessidade de menor quantidade de material para a realização do procedimento, pois o material utilizado nessa pesquisa é a pasta cimentícia. Esse método consiste na utilização de 4 béqueres, de 500 mL de capacidade, a qual a pasta do compósito foi analisada no estado fresco. Para a análise foi retirada, com uma pipeta, a água que acumulada na superfície da pasta nos primeiros 15, 30 minutos e depois a intervalos de 1 hora até o final da exsudação. Após cada extração, a água

foi transferida para um recipiente, e seu volume será aferido. A taxa de exsudação da pasta foi determinada a partir da relação de água exsudada por área unitária de superfície do recipiente.

3.3.3. Tempo de pega

O tempo de pega é o tempo decorrido após o contato inicial do cimento com a água de amassamento até o momento final do enrijecimento do concreto. O conhecimento do tempo de pega é importante em casos que é necessário o transporte do concreto por longas distâncias, por exemplo. Desta maneira, foi realizada a caracterização do tempo de pega por meio de resistência à penetração, seguindo as orientações da norma NBR NM 65 (2003).

Para este ensaio foi determinada a consistência normal da pasta a ser ensaiada em conformidade com a NBR NM 43 (2002), afim de determinar a quantidade de água necessária para se obter a pasta com tal consistência.

A partir da determinação da pasta de consistência normal, as amostras foram novamente produzidas, e antes de cada medida foi retirada a água exsudada da superfície. O tempo inicial (T_i) foi anotado assim que foi adicionada a água no cimento, dando prosseguimento no procedimento de preparo da pasta.

Após seu preparo, a pasta foi disposta em um molde metálico tronco-cônico e acondicionado em condições de cura úmida (umidade relativa > 95% e temperatura 29°C) por 30 minutos. Decorridos esse período, realizou-se a primeira leitura.

As medidas subsequentes foram realizadas em intervalos de 10 minutos, até o momento que a distância entre a agulha e a placa base será de 4 ± 1 mm, sendo este o tempo de início de pega ($T_{inicial}$).

Determinado o tempo inicial de pega, o mesmo molde foi invertido na placa e acondicionado em câmara úmida por mais 30 minutos, para ser realizada a primeira leitura para determinar o tempo final de pega (T_{final}). O tempo final corresponde ao tempo em que a agulha não penetrasse na massa mais que 0,50 mm.

3.3.4. Densidade no estado fresco

Com o intuito de complementar os resultados de exsudação da pasta cimentícia foi realizada a análise da densidade da pasta em estado fresco, conforme as recomendações da norma NBR 13278 (2005). Para a realização desse ensaio foram utilizados 3 moldes cilíndricos (diâmetro $\varnothing = 100$ mm e $h = 128$ mm), que permitiu verificar, a partir da relação massa fresca pelo volume, a densidade.

Desse modo, a densidade no estado fresco foi calculada através da equação 1:

$$d = \frac{Mci - Mvi}{Vri} \quad (\text{Equação 1})$$

onde d é a densidade em g/cm^3 , mci é a massa do recipiente cilíndrico (i) contendo a pasta cimentícia em gramas; mvi é a massa do recipiente cilíndrico vazio (i) em gramas e Vri é o volume do recipiente cilíndrico (i) em cm^3 .

O resultado final da densidade no estado fresco para cada tipo de pasta foi expresso em termos do valor médio dos resultados de 3 amostras.

3.4. PROPRIEDADES NO ESTADO ENDURECIDO

3.4.1. Resistência à compressão axial

A efetividade dos hidrogéis atuarem como reforço nos compósitos a base de cimento foi principalmente investigada por meio das propriedades mecânicas de compressão axial utilizando o equipamento Emic DL30000N, com velocidade mínima, devido a quantidade de material, conforme estabelecido pela norma NBR 5739 (1994). Para isso, os corpos de provas de $5 \times 5 \times 5$ cm foram submetidos a condições ambientes de cura (temperatura média de Ilha Solteira – 25°), ou seja, sem hidratação até as datas de rupturas pré-estabelecidas de 7; 14; 28; 56; 112; 185 e 252 dias.

3.4.2. Módulo de Elasticidade Dinâmico

Os materiais com deformações elásticas são caracterizados por sua capacidade de se deformar e voltar em sua forma original (NEVILLE, 2013) até seu limite de escoamento. O módulo de elasticidade está relacionado ao comportamento elástico da pasta cimentícia, e pode ser também relacionado a rigidez do material e manifestações patológicas que ocorrem em materiais a base de cimento, tais como as fissuras.

A determinação do módulo de elasticidade dinâmico foi realizada na idade de 202 dias seguindo as recomendações da norma NBR 15630 (2008). Para tanto, foram utilizados três corpos de prova prismáticos por porcentagem de hidrogel (0 e 0,5%), com dimensões de 5 x 5 x 1 cm, em cura ambiente. O módulo de elasticidade dinâmico (E_d) foi calculado através da equação 2:

$$E_d = V^2 \rho \frac{(1+\mu)(1-2\mu)}{(1-\mu)} \quad (\text{Equação 2})$$

onde V é a velocidade da propagação da onda ultrassônica (m/s), ρ é a densidade de massa aparente do corpo de prova (kg/m^3) e μ é o coeficiente de Poisson, adotando-se nessa equação o valor de 0,2. Os valores apresentados do módulo de elasticidade dinâmico referem-se ao valor médio obtido pelas três leituras das três amostras.

3.4.3. Densidade aparente

A determinação da densidade aparente no estado endurecido seguirá as recomendações de procedimento de ensaio da norma NBR 13280 (2005). O ensaio foi realizado para seis corpos-de-prova das pastas de cimento-hidrogel, após procedimento de cura ambiente nas idades de 7, 14, 28, 56 e 112 dias. Nestas idades, foram determinados os volumes dos corpos de prova, a partir das dimensões das arestas, bem como a obtenção da massa dos mesmos. Assim, a densidade de massa aparente da pasta no estado endurecido foi apresentada como a relação da massa pelo volume obtido nas idades previamente determinadas.

3.4.4. Retração plástica por secagem

Outro aspecto relacionado a influência do hidrogel na matriz cimentícia trata-se do processo de cura interna, ao qual pode evitar retração do material. Desta maneira, com o intuito de verificar este comportamento foi realizada a caracterização de retração hidráulica ou higrométrica da pasta, seguindo as orientações da norma NBR 15261 (2005). O intuito foi determinar a redução volumétrica ocorrida no material em seu estado endurecido, e verificar a efetividade do hidrogel como agente redutor de retração. Para tanto, foi utilizado um comparador mecânico do tipo vertical, aplicado para medições de corpos de prova nas dimensões de 2,5x2,5x30 cm do compósito, que passaram pelo processo de cura ambiente. As amostras foram analisadas 24 horas após a moldagem e nas idades características de 3, 5, 7, 10, 14, 21 e 28 dias, obtendo-se assim a variação de comprimento das mesmas.

3.4.5. Absorção por capilaridade

Após a liberação de água contida na matriz do hidrogel, poderá ocorrer a formação de poros na estrutura do material. Por esse motivo faz-se necessário a determinação de absorção de água por capilaridade, que consiste na ascensão da água, através dos poros capilares da pasta cimentícia.

As análises da absorção de água por capilaridade e do coeficiente de capilaridade foram realizadas aos 7 dias e seguiram as orientações da norma EN 1015-18 (2002). Após secagem das amostras em estufa com temperatura de 40°, as mesmas foram preparadas impermeabilizando as faces laterais com cera de abelha, para que posteriormente fossem dispostas em um recipiente com uma lâmina d'água de 1 cm. As leituras das massas das amostras foram realizadas em intervalos de tempo pré-determinados de 0, 10, 30, 60, 90, 300, 480 e 1440 minutos.

O coeficiente de capilaridade (C_i) foi calculado a partir da equação 3.

$$C_i = \frac{M_{90i} - M_{10i}}{A_i(\sqrt{90} - \sqrt{10})} \quad (\text{Equação 3})$$

sendo M_{90i} a massa do corpo de prova i aos 90 minutos em gramas; M_{10i} massa do corpo de prova i aos 10 minutos em gramas e A_i a área da seção transversal do corpo de prova i em

contato com a água, expresso em m^2 . O coeficiente de capilaridade foi calculado pela média dos coeficientes de 6 corpos de prova.

3.4.6. Espectroscopia de impedância elétrica

Com o intuito de entender o processo de formação de produtos hidratados do cimento ao longo do tempo, e assim estimar o tempo que o hidrogel leva para liberar toda a sua água na matriz cimentícia, foi realizado o ensaio de espectroscopia de impedância. Para a análise as pastas de cimento produzidas com e sem hidrogel foram colocadas em moldes cúbicos de acrílicos (50 mm x 50 mm x 50 mm), imediatamente após o seu preparo. Foram posicionadas duas placas de aço inoxidável nas extremidades dos moldes para serem utilizados como eletrodos. As medidas de impedância foram feitas usando um dispositivo de ganho de fase Solartron 1260TM com frequência de 0,1 Hz-10 MHz e sinal AC de 250 mV. A condutividade efetiva (σ_{ef}) foi calculada através da Equação:

$$\sigma_{ef} = \frac{l}{R_b \cdot A} \quad (\text{Equação 4})$$

onde l = os espaços entre e os eletrodos (metros), A = área da secção transversal (m^2), respectivamente, e R_b é a resistência da pasta cimentícia (1/S).

Os dados foram coletados em intervalos de 10 minutos nas primeiras 3h após o preparo da pasta. Posteriormente, as leituras foram realizadas a cada 15 minutos por 3h, e no intervalo de 1h até a idade de 24h. Além das 24 horas, as análises foram feitas nas idades de 3, 7, 14 e 28 dias. O mesmo procedimento experimental foi descrito por SANISH et al. (2013).

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1. PROPRIEDADES HIDROFÍLICAS DOS HIDROGÉIS

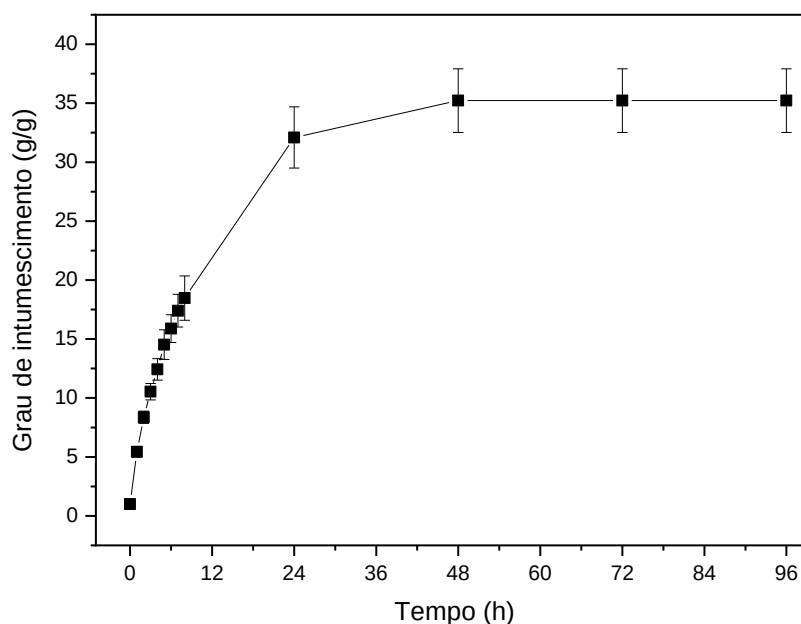
4.1.1. Grau de Intumescimento

O conhecimento do grau de intumescimento é muito importante para a aplicação do mesmo em pasta cimentícia, pois é esse parâmetro que determina a capacidade de absorção

de água do hidrogel. A partir desta propriedade foi possível determinar a quantidade de água que foi utilizada na preparação da pasta de cimento e quantidade de água retida na estrutura do polímero para liberação ao longo do tempo.

O grau de intumescimento no estado de equilíbrio foi determinado a partir do ponto na curva onde observou-se que não houve mais variação de massa da amostra em um determinado tempo, como mostra a Figura 1. É possível observar uma rápida absorção de água nas primeiras 8 horas, e um aumento significativo na absorção de água entre 12h e 24h. O grau de intumescimento de equilíbrio foi encontrado no tempo de 48h, sendo igual a $35,2 \pm 2,7$ g/g. Esses valores são semelhantes aos resultados de grau de intumescimento obtidos por Yonezawa, 2016 (YONEZAWA, 2016).

Figura 1: Grau de intumescimento em função do tempo do hidrogel 5 % AAm (m/v); 2 % MBAAm (mol% em relação ao monômero AAm) e 0,75 % CMC (m/v).



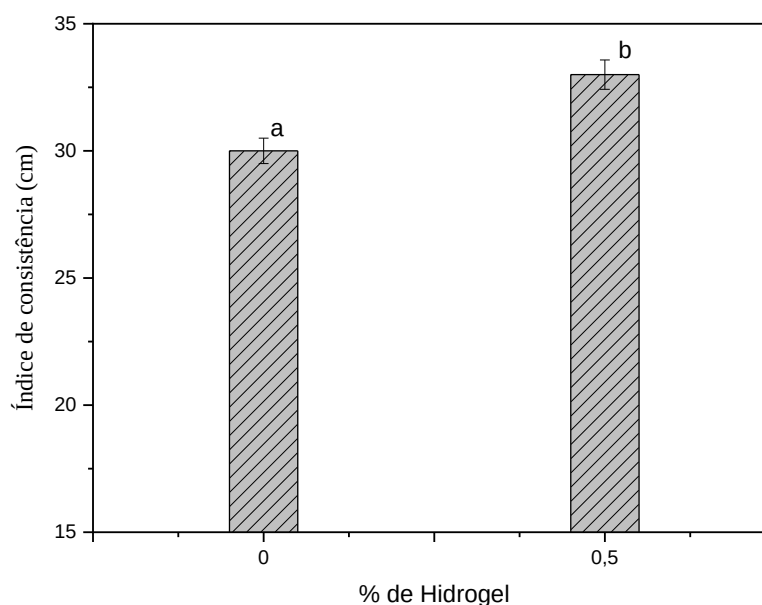
Fonte: Próprio autor

4.2. PROPRIEDADES NO ESTADO FRESCO

4.2.1. Determinação do índice de consistência da pasta de cimento e hidrogel (Teste de trabalhabilidade)

A trabalhabilidade pode ser definida como a quantidade de trabalho útil (trabalho ou energia necessária para superar o atrito interno das partículas) interno para alcançar o adensamento total do material. Por esse motivo é difícil medir a trabalhabilidade dos materiais (NEVILLE, 2013). O índice de consistência é um dos métodos válidos como referência para medir a trabalhabilidade. Esse método possui aceitação universal pois sua execução é simples. Desse modo, a consistência dos materiais é uma propriedade importante que se deve conhecer para utilização em construções civis, pois é ele que nos ajuda a entender o comportamento do material na pasta cimentícia, conseguindo analisar se o material possui viscosidade maior ou menor que o desejado. Os resultados obtidos através do ensaio do índice de consistência estão expostos na Figura 2.

Figura 2: Índice de consistência em relação a concentração de hidrogel na pasta cimentícia. Médias com seus respectivos valores de desvio padrão, com letras iguais não diferem estatisticamente entre si, seguindo o teste Tukey com nível de confiança de 95%.



Fonte: Próprio autor

Observou-se aumento de 9% no diâmetro de espalhamento da pasta de cimento com a presença de hidrogel, em relação a amostra controle, o que indica um aumento de trabalhabilidade devido a influência do polímero. Isso pode ser atribuído ao fato do hidrogel iniciar a sua liberação gradual de água já no início da mistura da pasta cimentícia. A ação do polímero na matriz cimentícia, no estado fresco, trata-se, portanto, de um efeito físico, onde a diminuição do atrito entre as partículas da fração sólida (partículas do aglomerante) é atribuída a presença de água entre estes componentes.

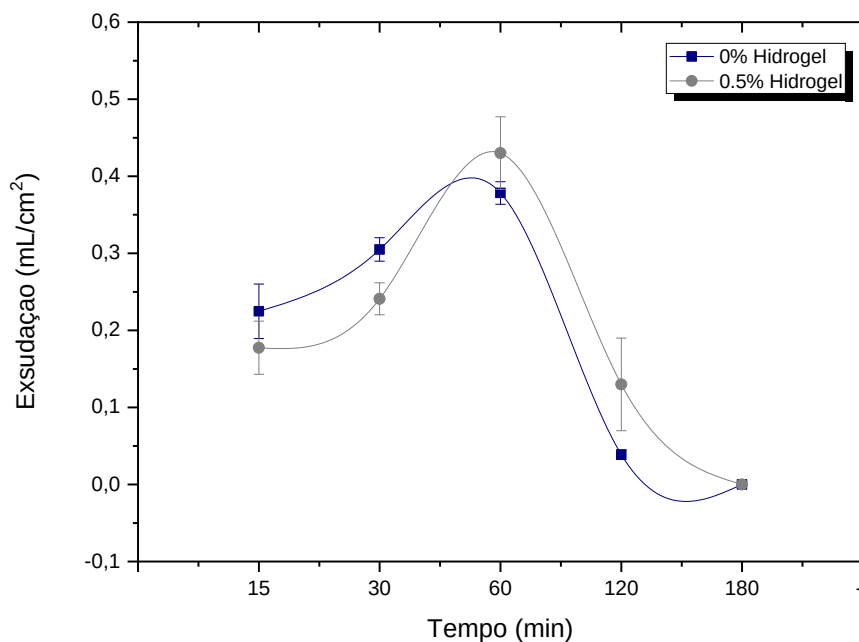
O aumento do índice de consistência da pasta cimentícia é um resultado desejável, pois, quanto maior a viscosidade do material, maior é o grau de fluidez da pasta em estado fresco, facilitando sua moldagem e deslizamento, por exemplo, entre os ferros de armaduras.

4.2.2. Teste de exsudação

O fenômeno de exsudação é uma forma de separação de fase na qual parte da água da mistura tende a migrar para a superfície do concreto recém-lançado. Isso é causado pela incapacidade dos constituintes sólidos da mistura em reter toda a água de amassamento. Uma maneira de perceber o fenômeno de exsudação é verificar a face do concreto a fim de encontrar uma camada de água proveniente da mistura. Além da água acumulada na face superior do concreto, parte da água ascendente fica retida embaixo das maiores partículas de agregados, criando regiões de baixa aderência e vazios (NEVILLE, 2013).

O ensaio foi realizado com o intuito de analisar a exsudação da pasta cimento-hidrogel afim de analisar a liberação controlada de água e verificar a capacidade de retenção de água pelo hidrogel. Os resultados podem ser observados por meio da Figura 3.

Figura 3: Relação da taxa de exsudação para a amostra controle e com a presença do hidrogel.



Fonte: Próprio Autor.

Como observado, a exsudação da amostra com hidrogel se assemelha a mesma propriedade das amostras controle. A exsudação até 60 minutos do hidrogel é menor referente a controle, demonstrando a função de hidroretenção do polímero, em que o mesmo retém a água e vai liberando de forma gradual durante o processo de cura do cimento. A partir de 60 minutos até o final de sua exsudação em 180 minutos, foi observado um pequeno aumento da propriedade na amostra com a presença do hidrogel em relação ao controle. Isso se deve ao fato do hidrogel liberar sua água de forma gradual, e ao longo tempo, mais água vai sendo liberada por ele.

4.2.3. Tempo de pega

O tempo de início de pega é o momento em que a pasta cimentícia começa seu endurecimento, ou seja, suas reações de hidratação. Já o tempo final de pega, segundo a NBR NM 65 (2003) é o tempo desde a adição de água até o momento que a agulha penetra 0,5 mm na amostra. Ou seja, é o tempo em que a pasta começa a aumentar sua resistência mecânica. Desse modo, quanto maior for o tempo de pega da amostra, maior será o tempo

em que as reações de hidratação irão ocorrer, e, conseqüentemente, maior será o tempo de trabalhabilidade da pasta cimentícia.

A partir da Tabela 1, pode-se observar que o hidrogel tem a capacidade de aumentar em 20 % o tempo final de pega do cimento, em relação ao controle. Como discutido, isso ocorre devido a propriedade de hidrretenção de água do polímero, que devido a liberação controlada de água aumenta o tempo em que ocorre as reações de hidratação da pasta cimentícia, confirmando todas as hipóteses que foram geradas nos outros resultados do referido trabalho, melhorando, assim, sua trabalhabilidade, a hidratação do cimento, e assim agindo como um aditivo retardador.

Tabela 1: Relação entre o tempo de início e fim de pega das amostras controle e com a presença do hidrogel.

Tempo de pega (NBR NM 65)				
Amostra	Massa Cimento (g)	Massa água (g)	Ti (min)	Tf (min)
CPIIZ-32 (Ensaiado)	500	180	178	211
CPIIZ-32 + 0,5 % hidrogel	500	177	180	256
CPIIZ-32 (CIPLAN)*	-	-	141	214
Observações:	Ti = tempo inicial de pega (min) Tf = tempo final de pega (min) * Valor médio apresentado pela empresa Ciplan			

Fonte: Próprio Autor

Além disso, pode-se observar, através da Tabela 2, que a pasta contendo o hidrogel possui uma quantidade de água inferior em relação a pasta controle. Isso ocorre, pois, parte desta está presente nas cadeias do polímero. Isso indica que a adição de hidrogel possibilita utilizar relações água e cimento menores, com a mesma trabalhabilidade e tempo de pega, sem que diminua a resistência mecânica da pasta.

Tabela 2: Parâmetros utilizados para o cálculo da quantidade de água da pasta de consistência normal.

Pasta de consistência Normal (NBR NM 43)					
Amostra	Massa Cimento (g)	Massa água (g)	A(%)	Massa hidrogel seco (g)	Massa água no hidrogel (g)
CPIIZ-32	500	180	36	-	-
CPIIZ-32 + 0,5 % hidrogel	500	177	35,4	0,076	2,424
Observações:	A(%) = Porcentagem de água para obter a pasta de consistência normal				

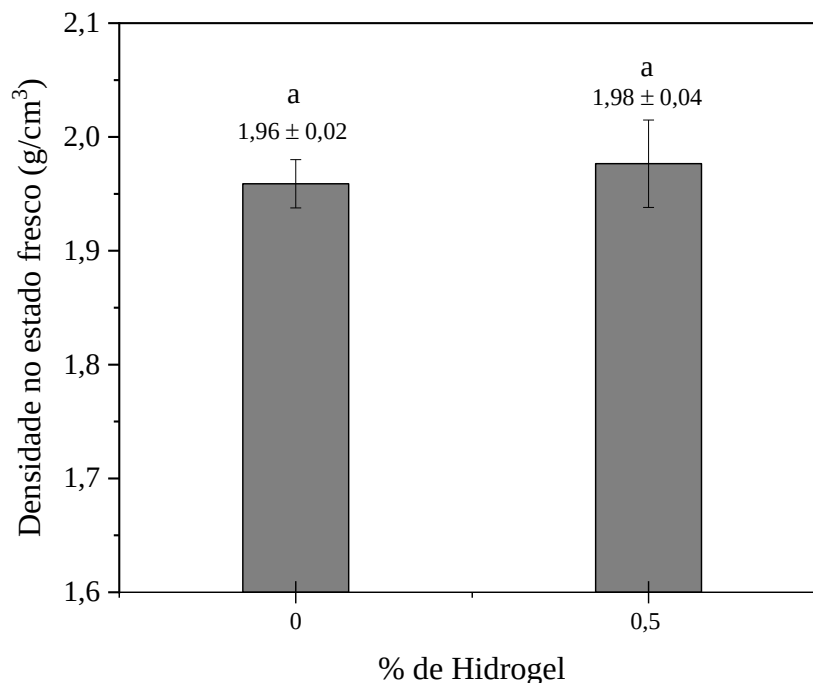
Fonte: Próprio autor

4.2.4. Densidade no estado fresco

A densidade da pasta cimentícia varia de acordo com o teor de ar incorporado na mistura. Quanto maior é a densidade do compósito, mais pesada será a pasta cimentícia, possuindo uma menor porcentagem de teor de ar incorporado, e, conseqüentemente, uma menor trabalhabilidade durante o tempo (PCZIECZEK, 2017).

Segundo Miranda (2008), as pastas cimentícias são consideradas leves quando sua massa específica é inferior a $1,70 \text{ g/cm}^3$, normais quando esse valor está entre $1,70 \text{ g/cm}^3$ e $1,92 \text{ g/cm}^3$, e pesadas quando a mesma possui valores superiores a $1,92 \text{ g/cm}^3$. Os valores médios de densidade no estado fresco obtidos para as amostras de controle e da amostra contendo hidrogel foram, respectivamente, $1,96 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ e $1,98 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$ (Figura 4), não apresentando, portanto, variação estatística e sendo classificadas como pastas pesadas.

Figura 4: Densidade no estado fresco em relação a porcentagem de hidrogel. Médias com seus respectivos valores de desvio padrão, com letras iguais não diferem estatisticamente entre si, seguindo o teste Tukey com nível de confiança de 95%.



Fonte: Próprio autor

Esse fato evidencia que o hidrogel pode estar distribuído de forma homogênea em toda a matriz cimentícia, corroborando assim com os dados obtidos em pesquisas anteriores (CILLI et al, 2019) referente a densidade aparente em estado endurecido, ou que o mesmo foi aplicado em uma quantidade reduzida, não produzindo efeitos de redução no material. Esse dado é positivo, pois, com a homogeneidade da matriz cimentícia, diminui a probabilidade de formação de vazios e/ou poros dentro da mesma, podendo contribuir para melhorias em outras propriedades da pasta cimentícia, como sua resistência mecânica.

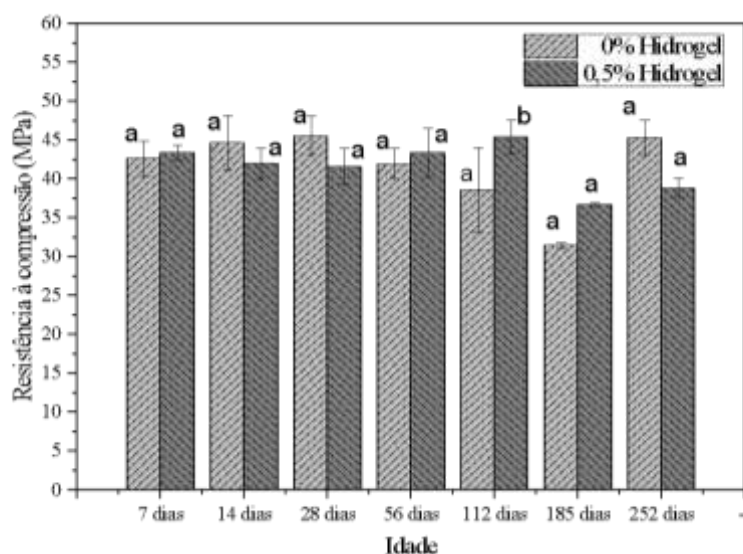
4.3. PROPRIEDADES NO ESTADO ENDURECIDO

4.3.1. Resistência à compressão axial

Os ensaios de resistência à compressão axial foram realizados nas idades de 7, 14, 28, 56, 112, 185 e 252 dias, para as amostras preparadas com 0,5% de hidrogel intumescido em relação a massa de cimento utilizada, e relação 0,35 água/cimento (a/c).

A partir da Figura 5, foi possível observar que a resistência mecânica de ambos os conjuntos de amostras (controle e contendo hidrogel) atingiram o máximo de resistência mecânica após 7 dias de cura em condições ambiente.

Figura 5: Resistência a compressão em relação ao tempo de cura, com cura em condições (meio) ambiente. Médias com seus respectivos valores de desvio padrão, com letras iguais não diferem estatisticamente entre si, seguindo o teste Knott com nível de confiança de 95%



Fonte: Próprio Autor

Observa-se ainda que a presença de hidrogel influenciou estatisticamente apenas a idade de cura apenas na idade de 112 dias, em que a amostra com a presença do hidrogel manteve uma resistência ligeiramente superior ao controle. Como as amostras com a presença do polímero mantiveram a resistência igual ou superior as amostras controle nas idades analisadas, podemos propor duas hipóteses: que o hidrogel não interfere na resistência

mecânica da pasta cimentícia ou que a quantidade de hidrogel utilizada é pequena em relação a massa de cimento utilizada. Desta forma, a presença do hidrogel não prejudicou tal propriedade mecânica, e como dito anteriormente, melhorou algumas propriedades da matriz cimentícia pelo efeito plastificante corroborando com o aumento do tempo de pega do mesmo, podendo ser usado como agente retardador, com efeito de aumento da sua trabalhabilidade.

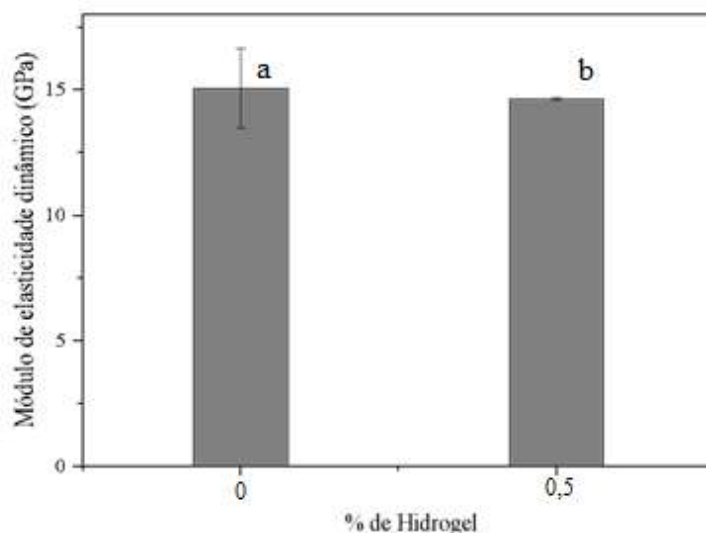
4.3.2. Módulo de Elasticidade Dinâmico

Dois tipos de módulos de elasticidade podem ser investigados ao estudar as propriedades mecânicas de materiais: o estático e o dinâmico. Nesse trabalho foi analisado o módulo de elasticidade dinâmico, pois o mesmo é mais adequado para analisar deformações e tensões devido a cargas estruturais e de impacto (BEZERRA, 2009)

O módulo de elasticidade dinâmico está relacionado com uma deformação pequena e instantânea. Vale salientar que um fator que influencia no valor do módulo é a porosidade da amostra, admitindo a relação inversa desses dois fatores, ou seja, quanto menor a porosidade, maior será seu modelo de elasticidade dinâmica (GIDRÃO, 2015).

A partir da análise da Figura 6, pode-se observar que não ocorreu nenhuma variação estatística entre os dois conjuntos de pastas. Isso indica que após 220 dias, o módulo de elasticidade dinâmico se manteve o mesmo, ou seja, as duas porosidades são semelhantes, e a resistência a cargas também, fato que poderia ser confirmado com uma análise da porosidade das amostras. Planeja-se futuramente determinar a porosidade destas matrizes cimentícias.

Figura 6: Relação entre Módulo de elasticidade dinâmico e porcentagem de hidrogel. Médias com seus respectivos valores de desvio padrão, com letras iguais não diferem estatisticamente entre si, seguindo o teste Tukey com nível de confiança de 95%.



Fonte: Próprio Autor

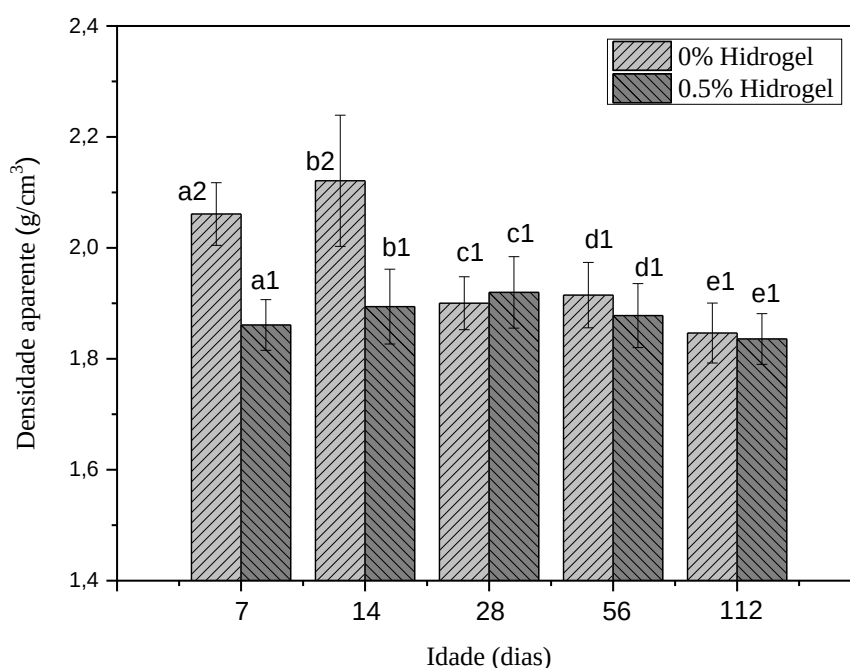
Esse ensaio ocorreu já em idades avançadas, em que as reações de hidratação já estejam praticamente efetivadas, ou seja, não há interferência nos resultados em função dessa condição. Não foi possível realizar os testes com idade mais jovem devido a pandemia do COVID-19, que impossibilitou a utilização dos laboratórios.

4.3.3. Densidade aparente

Em relação a sua densidade aparente, a pasta cimentícia com a presença do hidrogel não apresentou alterações significativas, comparado com a amostra de referência (0% de hidrogel), conforme apresentado pela figura 7. As amostras apresentaram apenas uma redução nas idades de 7 e 14 dias. Já as amostras de 28, 56 e 112 dias mostraram um comportamento similar as amostras de referência, com um valor médio de $1,93 \text{ g/cm}^3$. Portanto, os resultados da densidade sugerem que o hidrogel está inserido de forma homogênea em toda a matriz cimentícia ou que o mesmo está presente em uma quantidade pequena em relação a massa de cimento, influenciando igualmente todo o corpo de prova. Esse dado é positivo, pois, como mencionado anteriormente, com a homogeneidade da

matriz cimentícia, a possibilidade de formação de vazios dentro do mesmo diminui (como mostra os resultados obtidos de absorção de água).

Figura 7: Densidade aparente em função das idades da matriz cimentícia. Médias com seus respectivos valores de desvio padrão, com letras iguais não diferem estatisticamente entre si, seguindo o teste knott com nível de confiança de 95%.



Fonte: Próprio autor

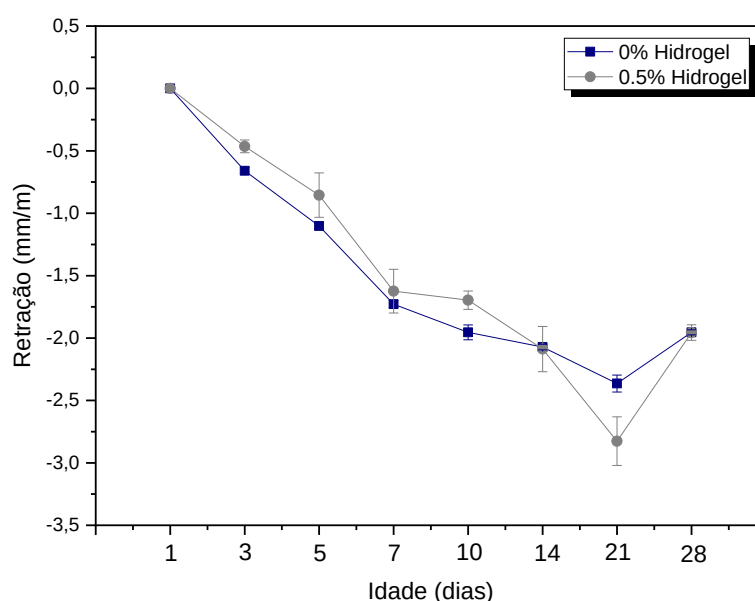
4.3.4. Retração plástica por secagem

A retração é um fenômeno que pode ser causado pela perda de água por evaporação, pela hidratação do cimento e/ou pela carbonatação. A retração hidráulica ou por secagem é causada pela saída de água do concreto endurecido mantido ao ar não saturado. A parte irreversível da retração está associada a formação de ligações físicas e químicas adicionadas na pasta cimentícia quando a água absorvida é removida, criando microfissuras nessa região (NEVILLE, 2013).

Pela análise da Figura 8, conclui-se que, como os valores da retração foram todos negativos para a amostra com a presença do hidrogel e para o controle, ambos estão

retraindo em seu processo de cura nas idades de 1 a 28 dias. Além disso, foi observado que a pasta contendo hidrogel teve uma retração menor em relação ao controle ao longo do tempo, o que é desejado. Apenas na idade de 21 dias a retração da amostra com a presença do hidrogel obteve uma retração maior, porém, devido retração obtida na idade de 28 dias, é considerado que aconteceu um erro experimental.

Figura 8: Relação da taxa de retração para a amostra controle e com a presença do hidrogel.



Fonte: Próprio Autor

O que pode explicar esse resultado é a liberação controlada de água durante o tempo pelo hidrogel, mantendo a umidade da amostra por um período maior, garantindo uma perda de massa menor e uma hidratação melhor

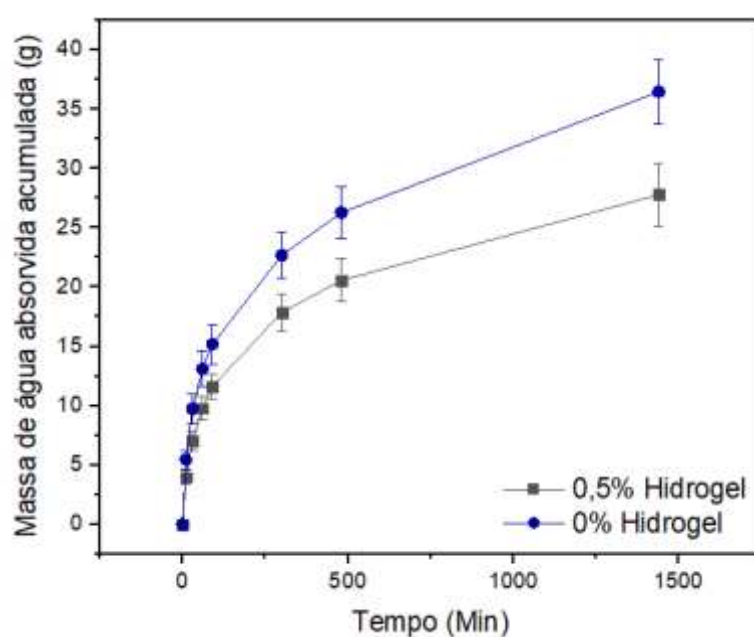
4.3.5. Absorção por Capilaridade

A avaliação das propriedades de absorção de água por capilaridade, que geralmente é expressa através do coeficiente de capilaridade, faz-se necessário para analisar a durabilidade dos materiais à base de cimento ao longo do tempo. Desta forma, esta característica assume importância no aspecto relativo à qualidade da pasta cimentícia, uma

vez que a água absorvida por ascensão capilar contribui para um mau desempenho da mesma, ocasionando o surgimento de patologias relacionadas a aderência e proliferação de fungos. Além disso, a porcentagem do teor de ar incorporado presente nas misturas, afeta diretamente a absorção capilar, pois quanto maior a presença de bolhas na pasta cimentícia, menor será a ascensão capilar, pois as bolhas viram obstáculo para a mesma (SANTADA, 2017).

A Figura 9 representa o comportamento das pastas cimentícias, com e sem a presença do polímero ao longo do tempo, em relação a absorção de água por capilaridade. Com sua análise, observa-se que esta tende a diminuir aproximadamente 24% nas pastas com hidrogel em sua composição, o que pode contribuir para um maior desempenho da pasta cimentícia, e conseqüentemente um aumento em sua durabilidade (PENACHO, 2012). Isso indica que o polímero, por liberar água de maneira controlada durante o tempo, consegue manter a umidade da amostra por um período maior, garantindo uma perda de massa menor e uma hidratação melhor, contribuindo para que a retração por secagem seja menor, fato comprovado nos resultados anteriores. A principal razão para a apresentação destas curvas é possibilitar a análise da evolução da absorção de água ao longo do tempo de realização do ensaio, permitindo realizar o cálculo dos valores dos coeficientes de absorção de água por capilaridade no intervalo compreendido entre 10 e 90 minutos (PENACHO, 2012).

Figura 9: Relação entre massa de água absorvida acumulada e tempo para cura de 7 dias.

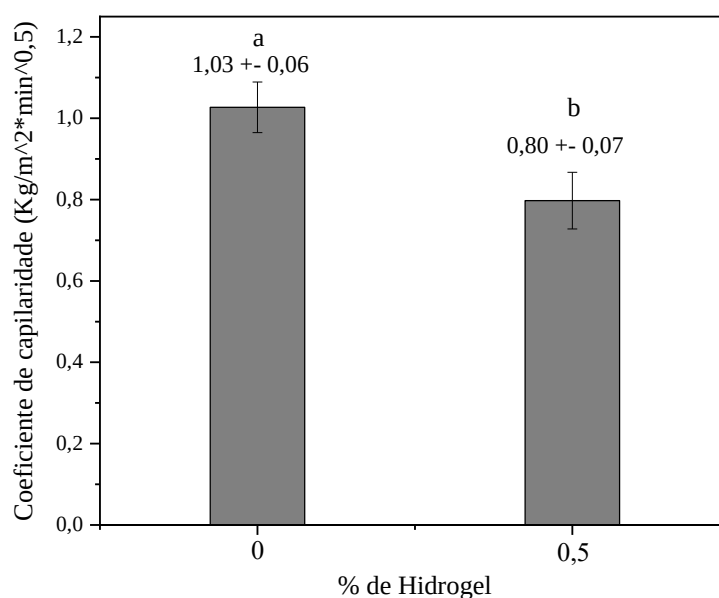


Fonte: Próprio Autor

Esses resultados podem indicar duas hipóteses: uma diminuição dos espaços vazios existentes na pasta, após um certo período de tempo, devido a melhor hidratação do cimento em seu estado de cura, por conta da presença do hidrogel, ou a possibilidade destes hidrogéis estarem absorvendo novamente água no momento do ensaio, uma vez que para realizá-lo as amostras são secas em estufa.

Pode ser observado ainda que o valor do coeficiente de capilaridade da pasta com hidrogel foi aproximadamente $0,80 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$, aproximadamente 22% menor que a pasta controle (Figura 10). Este resultado é mais um indicativo que a presença do hidrogel na mistura, garante que ocorra uma absorção de água pelo hidrogel, impedindo a ascensão capilar da umidade.

Figura 10: Coeficiente de capilaridade para as pastas controle e contendo 0,5 % de hidrogel. Médias com seus respectivos valores de desvio padrão, com letras diferentes diferem estatisticamente entre si, seguindo o teste Knott com nível de confiança de 95%.



Fonte: Próprio autor

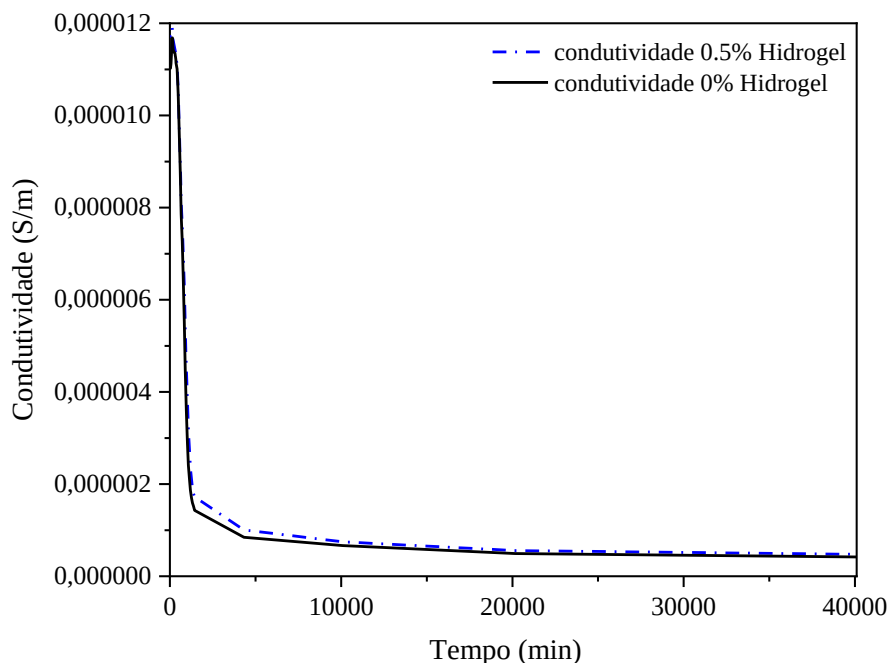
4.3.6. Espectroscopia de impedância elétrica

A análise de espectroscopia de impedância vem sendo muito utilizada na avaliação de microestrutura de pastas pelo fato de ser uma técnica não destrutiva, além de ser utilizada para avaliar o processo de hidratação do cimento ao decorrer do tempo (SANTOS, 2018).

Quando a água é adicionada ao cimento se inicia um processo de dissolução de íons de grande mobilidade, como os de potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}), sódio (Na^+). Da mesma forma, íons hidroxila (OH^-), sulfato (SO_4^{2-}), silicatos e aluminatos tornam-se presentes na mistura, sendo estes os responsáveis por controlar a condutividade da pasta de cimento hidratada (ROMANO, 2013). Assim, quanto maior a quantidade de íons dissolvidos em água maior será sua condutividade. Essa tendência se mantém até que os espaços contendo inicialmente água na pasta cimentícia comecem a ser ocupados pela formação de produtos formados no processo de hidratação, como as etringitas primárias (SANISH et al, 2013). No final do período de dissolução, a condutividade atinge seu ponto máximo, diminuindo depois disso a condutividade, indicando a produção dos produtos sólidos formados nas reações de hidratação da pasta cimentícia. Após um determinado período de tempo, a condutividade tende a estabilização e as mudanças de sua composição se torna muito gradual (SANISH et al, 2013).

Na Figura 11 pode-se observar que o comportamento geral da condutividade elétrica do compósito e da amostra controle, em função do tempo, é semelhante, com uma redução gradual durante o tempo. Tal fato ocorre devido a formação das microestruturas do cimento em seu processo de hidratação, causando a interrupção dos poros e capilares interligados. Outro fator associado está relacionado com o consumo de água. Pois as reações exotérmicas, que ocorrem no sistema em seu processo de cura, impedem a formação de oxigênio, e conseqüentemente a formação da camada isolante do eletrodo e da pasta cimentícia, que acabam interrompendo os caminhos condutivos, diminuindo, assim a condutividade elétrica. Tal efeito foi observado também por Santos (SANTOS, 2018).

Figura 11: Relação entre diminuição da condutividade das pastas cimentícias com o tempo de análise.



Fonte: Próprio autor

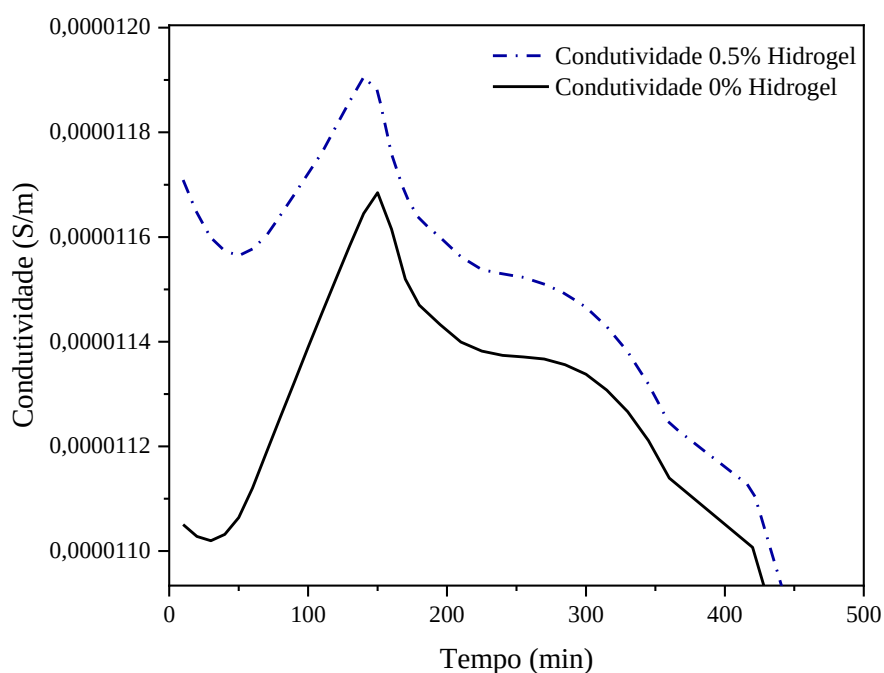
Observa-se por meio da Figura 11 que as pastas produzidas com o hidrogel são discretamente mais condutoras, cerca de 5%, em relação a amostra controle até o final das medidas. Isso indica que os íons se mantêm mais tempo dissolvidos em água, pois o hidrogel, devido ao seu caráter de hidrretenção, libera a água de forma gradual. Estes valores se aproximam após 10000 minutos (ou aproximadamente 7 dias).

Para análise do tempo de cura do cimento e seu processo de hidratação foi analisada a largura da curva que é formada devido ao pico de condutividade, conforme ampliação apresentada na Figura 12.

Como a condutividade da pasta contendo hidrogel é maior que a controle, os íons ficam mais tempo dissolvidos na mesma, conforme exposto nos resultados acima. Assim, os produtos de hidratação serão continuamente formados em função da liberação de água pelo hidrogel na matriz cimentícia ao longo do tempo. Desse modo, o tempo de cura para a pasta cimentícia é prolongado com a presença do hidrogel, pois o tempo de hidratação para a formação desses produtos de hidratação será maior devido a disponibilidade de água fornecida pelos hidrogéis. Esse fenômeno de aumento do tempo de cura da pasta contendo

hidrogel é confirmado na discussão no item 3.2.3 sobre o ensaio de tempo de pega das amostras.

Figura 12: Relação condutividade e tempo para análise da largura da curva.



Fonte: Próprio Autor

5. CONCLUSÃO

Foi possível obter pastas cimentícias híbridas baseadas em hidrogéis polissacarídicos e cimento Portland com satisfatórias propriedades nos estados fresco e endurecido. Em relação as propriedades no estado fresco, no índice de consistência foi observado um aumento de 9% com a presença do hidrogel, indicando que o material aumenta a trabalhabilidade da pasta cimentícia, melhorando a resistência do material, além de aumentar a manuseabilidade.

Na determinação de sua exsudação foi observado o comportamento de hidroretenção da água pelo hidrogel, em que na primeira hora do teste, sua exsudação foi menor pois estava retendo a maior parte da água, e como sua liberação é gradual, a maior parte foi exposta após esse tempo, aumentando sua exsudação.

Em relação ao tempo de pega, foi possível observar que o hidrogel aumentou o mesmo. O que é interessante, visto ao tempo maior de trabalhabilidade, fator que está relacionado aos resultados de índice de consistência.

Concluiu-se também que a presença do hidrogel não alterou os valores de densidade no estado fresco, indicando que estes estão, possivelmente, distribuídos de forma homogênea na pasta cimentícia ou que a quantidade de material utilizado é pequena.

Já em relação aos ensaios no estado endurecido, os resultados do ensaio de compressão axial e de módulo de elasticidade dinâmico comprovam que tanto a resistência quanto a rigidez são preservadas após a adição de hidrogel mesmo em idades avançadas, resultado positivo, pois possibilita a utilização de relação água cimento menor, mantendo sua trabalhabilidade e tempo de pega, sem alterar sua resistência. Analisando a densidade aparente das amostras foi observado que a presença do hidrogel não altera seus valores. Além disso, os resultados de retração por secagem, mostraram um valor negativo, indicando uma menor criação de microfissuras e consequentemente vazios dentro da matriz cimentícia.

Em relação a absorção de água por capilaridade com a idade de 7 dias, foi observado alterações significativas, tendo uma diminuição média de 24% na absorção de água na amostra com a presença do polímero. Já em relação ao coeficiente de capilaridade, o mesmo possuiu uma diminuição de 22%, indicando que o polímero não está totalmente intumescido na matriz cimentícia, e ao ser submetido a condições de imersão, são reidratados impedindo a ascensão capilar na amostra.

Por último, por meio do teste de impedância foi concluído que as amostras com a presença do polímero possuem uma condutividade maior comparada com a amostra controle, indicando que os íons ficam um maior tempo dissolvidos em água. Foi possível concluir também que o tempo de cura das pastas contendo hidrogel é maior do que a controle, necessitando de mais para terminar esse processo, fato comprovado no ensaio de tempo de pega.

Os resultados obtidos até o presente momento indicam que a aplicação do hidrogel nas pastas cimentícias têm grande potencial tecnológico, visto que a incorporação de polímeros de liberação de água controlada tais como os hidrogéis, contribuem para melhorias na trabalhabilidade, aumento da resistência à ciclos de gelo-degelo e redução de consumo de

aglomerantes nas dosagens. Neste caso, a inovação tecnológica está no fato de que essa aplicação pode trazer benefícios ao setor construtivo, visto que as alterações nos aspectos citados anteriormente proporcionam melhorias na produtividade, transporte, adensamento, desempenho e acabamento superficial de revestimentos (internos/externos e pisos), argamassas de assentamento e revestimentos e elementos estruturais à base de concreto.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

AOUADA, F. A. **Síntese e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose para liberação controlada de pesticidas**. Tese de Doutorado: Programa de Pós-Graduação em Química, UFSCar, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13276: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação do índice de consistência**. Rio de Janeiro, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13278: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e teto – Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado**. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13280: Argamassas para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação de massa aparente no estado endurecido**. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15261: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da variação dimensional (retratação ou expansão linear)**. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15558: Concreto – Determinação de exsudação**. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15630: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação de onda ultra-sônica**. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5739: Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos**. Rio de Janeiro, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 43: Cimento portland - Determinação da pasta de consistência normal**. Rio de Janeiro, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 65: Cimento portland - Determinação do tempo de pega**. Rio de Janeiro, 2003.

BANFILL, P. **Rheology of fresh cement and concrete**. *Rheology Reviews*, 2006, p. 61–130.

BAUER, L. A. F. **Materiais de construção 1: Novos materiais para construção civil**. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. p. 447.

BEZERRA, A. C. S. et al. **Relações do módulo de elasticidade dinâmico, estático e resistência a compressão do concreto**. Anais do 51º congresso brasileiro do concreto. CBC2009, 2009.

BRITO, C. W. de Q. et al. **Synthesis and characterization of poly (acrylamide-coacrylate) and kaolin hydrogel composites: effect of the constitution of different kaolins from northeastern Brazil**. *Química Nova*, v. 36, n. 1, 2013, p. 40-45.

CILLI, S. L.; *et al.*, **Otimização de metodologia de obtenção de pastas cimentícias contendo hidrogéis**. *Journal of Experimental Techniques and Instrumentation*, 2, 2019, p. 1-9.

DUAN, P., YAN, C., ZHOU, W. & LUO, W. **Thermal behavior of Portland cement and fly ash-metakaolin-based geopolymer cement pastes**. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 40, 2015, p.2261–2269.

EN 1015-18, Padrão europeu; **“Métodos de ensaio para argamassa para alvenaria - Parte 18: Determinação do coeficiente de absorção de água devido à ação capilar da argamassa endurecida”**; Comitê Europeu de Normalização (CEN); 2002.

FERRARIS, C. F. **Measurement of the rheological properties of high performance concrete: State-of-the-Art Report**. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 104, 1999, p.461–478.

GIDRÃO, G. M. S. **Propriedades dinâmicas do concreto e relações com sua microestrutura**. Dissertação mestrado: Programa de Pós-graduação em Engenharia de Estruturas, EESC, 2015.

HELENE, P.; ANDRADE, T.; **Concreto de cimento Portland**; Isaia, G. E. ED., In: Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais. Vol. 2, São Paulo; IBRACON, p. 905 -944, 2007.

JENSEN, O. M. & HANSEN, P. F. **Water-entrained cement-based materials I. Principles and theoretical background**. Cement and concrete research. v.31, p. 647–654, 2001.

JOÃO, F. A. **A influência do polímero superabsorvente nas propriedades do concreto convencional**. Dissertação de mestrado: Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UDESC, 2015.

LI, L. G.; KWAN, A. K.H. **Effects of superplasticizer type on packing density, water film thickness and flowability of cementitious paste**. Construction and Building Materials, 86, p. 113-119, 2015.

MECHTCHERINE, V.; SECRIERU, E.; SCHRÖFL, C. **Effect of superabsorbent polymers (SAPs) on rheological properties of fresh cement-based mortars—development of yield stress and plastic viscosity over time**. Cement and Concrete Research, 67, p. 52- 65, 2015.

MEHTA, P., K.; MONTEIRO, P., J., M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. IBRACON, 2008.

MIRANDA, C. R. **Pastas de cimento de alta compactidade para poços de petróleo – Processo de formulação, propriedade reológicas, resistência mecânica e química**. Tese de Doutorado: Curso de Doutorado em ciências de materiais. IME. Rio de Janeiro, 2008.

NASCIMENTO, D.W. Nascimento; MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H.; AOUADA, F. A. **Hybrid biodegradable hydrogels obtained from nanoclay and carboxymethylcellulose polysaccharide: hydrophilic, kinetic, spectroscopic and morphological properties**. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. V. 17, 1 (2017), 821-827.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Tecnologia do Concreto**. 2 ed. Porto Alegre, Bookman, 2013. 448 p.

OHAMA, Y.; **Handbook of polymer-modified concrete and mortar**. Noyes Publications: New Jersey, 1995.

PCZIECZEK, A. **Análise das propriedades físicas e mecânicas de argamassa para revestimento utilizando cinza volante e resíduos de borracha de pneus inservíveis**. Dissertação de mestrado: Programa de Pós-Graduação de Engenharia Civil, UDESC, 2017.

PENACHO, P. M; **Desempenho de argamassas com incorporação de resíduos finos de vidro – RCD e RAS**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2012.

RILEM – **International Union of Testing and Research Laboratories for Materials and Structures**. MR-6. Tendency of water to separate from mortars (bleeding). France, 1982.

ROMANO, R. C. O. **Incorporação de ar em materiais cimentícios aplicados em construção civil**. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia de Construção Civil, EPUSP, 2013.

SANISH, K. B; NEITHALATH, N.; SANTHANAM, M. **Monitoring the evolution of material structure in cement pastes and concretes using electrical property measurements**. Construction and Building Materials, v. 49, p. 288-297, 2013.

SANTADA, B. V. et. al. **Avaliação da absorção por capilaridade de argamassas para revestimento com diferentes aditivos impermeabilizantes**. Relatório final de pesquisa de Iniciação científica: Programa de Iniciação Científica. FATECS. Brasília, 2017.

SANTOS, J. A. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos piezoelétricos de PZT com matriz cimentícia e borracha natural**. Dissertação de mestrado: Programa de Pós-Graduação em ciências dos materiais, UNESP, 2018.

SANTOS, J. C. dos; TASHIMA, M. M., MOURA, M. R., AOUADA, F. A. **Obtenção de compósitos híbridos baseados em hidrogéis e cimento Portland**. Química Nova, 39, p.124-129, 2016.

SNOECK, D.; PEL, L.; DE BELIE, N. **The water kinetics of superabsorbent polymers during cement hydration and internal curing visualized and studied by NMR.** Scientific Reports, 7, n. 9514, 2017.

ULLAH, F.; OTHMAN, M. B. H.; JAVED, F.; AHMAD, Z.; AKIL, H. M. D. **Classification, processing and application of hydrogels: A review.** Materials Science and Engineering C, 57, p. 414–433, 2015.

YONEZAWA, U. G. **Síntese, caracterização e aplicação de hidrogéis nanoestruturados contendo nanoargila para melhorar a germinação e qualidade de muda de hortaliça:** Programa de pós-graduação em ciência dos materiais, UNESP, 2016.

RILEM – **International Union of Testing and Research Laboratories for Materials and Structures.** MR-6. Tendency of water to separate from mortars (bleeding). France, 1982.