



AVALIAÇÃO DA AUTOCICATRIZAÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS CONTENDO SILICATO DE SÓDIO INCORPORADO EM MICROPARTÍCULAS POLIMÉRICAS

Erica M. Magnago^{1*}, Ana C. M. Mascarenhas¹, Jardel P. Gonçalves² e Elaine C. M. Cabral-Albuquerque¹

1 – Programa de Engenharia Industrial (PEI), Universidade Federal da Bahia (UFBA). Rua Professor Aristides Novis, nº.2 – Federação, Salvador-Bahia, Brasil. CEP. 40210-630.

e.magnago@outlook.com.

2 - Departamento de Construção e Estruturas (DCE), Universidade Federal da Bahia (UFBA)

RESUMO

Utilizado como aglomerante em revestimentos, elementos estruturais, reforços e restaurações, o cimento é o produto mais relevante na indústria da construção civil. A indústria de cimento alcançará mais de 45 bilhões de toneladas de emissão cumulativa de CO₂ no ano de 2100, caso não haja mudança na demanda e no processo produtivo. Além do custo ambiental, o custo empregado na manutenção e recuperação de estruturas está entre 40 e 60% do orçamento geral da construção, sendo cerca de mais de 3% voltados para reparo de concreto. Promover o aumento da durabilidade de materiais cimentícios contribui significativamente para diminuição da demanda e, conseqüentemente, para menos emissão de GEE. Uma estratégia utilizada para aumentar a durabilidade de materiais cimentícios está relacionada a cura autônoma através da inserção de um aditivo incorporado em micropartículas poliméricas. Assim, este trabalho avaliou a capacidade de autocura de materiais cimentícios, nas primeiras idades, através da inserção de silicato de sódio em microcápsulas de goma arábica/gelatina. As microcápsulas foram produzidas pelo método emulsão múltipla seguido de coacervação complexa. Materiais cimentícios foram preparados contendo silicato de sódio livre e incorporado nas partículas poliméricas. Os materiais cimentícios foram caracterizados quanto as propriedades mecânicas, avaliação da durabilidade e propriedades térmicas. Os resultados de microscopia ótica e eletrônica de varredura mostraram que microcápsulas poliméricas foram produzidas e apresentaram morfologia aproximadamente esférica e diâmetro médio de aproximadamente 100 µm. Os testes com as amostras de cimento mostraram uma melhor capacidade de cicatrização dos materiais contendo silicato de sódio incorporado nas microcápsulas quando comparados aos materiais sem o agente de cura. A presença das microcápsulas favorece o aumento da resistência à compressão após os corpos de prova terem sofrido fissura. A abordagem autônoma mostrou-se uma estratégia promissora para autorreparar ou auto cicatrizar materiais cimentícios.

Palavras-chave: Coacervação complexa, cura autógena, goma arábica, gelatina, microcápsulas, cimento.

INTRODUÇÃO

O cimento vem sendo utilizado a milênios como matriz estrutural ou como ligante e é uma das principais commodities globais influenciando uma série de indicadores econômicos. O interesse do homem por este material aumentou ao longo dos últimos anos e a tecnologia para sua

fabricação e aplicação evoluíram junto com a história das construções levando o concreto a se tornar o material de maior consumo no planeta.

Hoje aproximadamente 5% das emissões de CO₂ globais vêm da produção do cimento ¹ e a indústria de cimento alcançará mais de 45 bilhões de toneladas de emissão cumulativa de CO₂, no ano de 2100, caso não haja mudança na demanda e no processo produtivo ².

Além do custo ambiental, deve-se considerar o custo empregado na manutenção e recuperação de estruturas. Na Europa ele está entre 40 e 60% do orçamento geral da construção ¹ e, no Reino Unido, um cálculo efetuado em 1990 indicou que mais de 3% eram voltados para reparo de concreto ³. Uma estratégia utilizada para aumentar a durabilidade de materiais cimentícios está relacionada a cura autônoma através da inserção de um aditivo incorporado em micropartículas poliméricas.

Os mecanismos autógenos de cura no material cimentício agem com êxito apenas em fissuras cuja espessura esteja abaixo de 200 µm ⁴. Todavia, existem estratégias que promovem aumento desta capacidade através da cura autônoma, incorporando substâncias ou elementos que são adicionadas à matriz com função específica de desencadear o processo de cicatrização ⁵⁻⁸. A incorporado em micropartículas poliméricas é uma destas estratégia utilizada para aumentar a durabilidade de materiais cimentícios ^{6,9}.

MATERIAIS E MÉTODOS

Produção de Microcápsulas poliméricas

As microcápsulas foram produzidas por coacervação complexa, uma técnica físico-química com um sistema duplo de camadas água-em-óleo-em-água (w/o/w). A substância ativa é o silicato de sódio (SS) envolvida por uma membrana bipolimérica de gelatina com goma arábica. A emulsão primária (w/o) foi estabilizada numa proporção de 40% para 60% entre fase aquosa e fase oleosa respectivamente. A fase aquosa foi composta por um quarto de solução de gelatina e três quartos de solução de silicato de sódio numa concentração de 20% de Na₂SiO₃ (peso/volume). Para a fase oleosa foi utilizado óleo mineral.

A emulsão múltipla envolveu uma segunda fase aquosa composta por soluções de gelatina e goma arábica, cuja mistura gerou volume numa razão de uma vez e meia a emulsão primária. Como reticulante, foi utilizada solução de glutaraldeído (concentração de 50%) na razão de um quarto do volume da solução bipolimérica.

Preparo das Pastas de Cimento

A emulsão final contendo as microcápsulas foi incorporada a uma pasta produzida com cimento tipo CP III-40 RS. Foram testadas pastas contendo 4% e 16% de microcápsulas em relação ao volume de cimento, a pasta de referência (cimento e água), pasta contendo silicato de sódio livre e pasta com adição de microcápsulas sem a substância ativa. A Tabela 1 traz um resumo das amostras preparadas para comparação dos resultados.

Tabela 1: Composição das amostras preparadas.

Amostra	Cimento	Água	Microcápsulas de Na ₂ SiO ₃	Microcápsulas de Água	Na ₂ SiO ₃
G-R	x	x			
G-RSS	x	x			x
G-MCSS-4	x	x	4% (vol./vol. de cimento)		
G-MCSS-16	x	x	16% (vol./vol. de cimento)		
G-MCA-16	x	x		16% (vol./vol. de cimento)	

Foi utilizada a razão água:cimento de 1:0,48, entretanto foi abatido uma quantidade de 70% do volume calculado para microcápsulas nos grupos de amostras G-MCSS-4 e G-MCSS-16. Para as amostras G-MCA-16 foi abatida a quantidade de 80%. Esse abatimento e a variação foram aplicados para equilibrar a quantidade de água trazida pela fase aquosa das microcápsulas. A amostra G-RSS, recebeu silicato de sódio livre adicionado à água de mistura na concentração de 1%.

Foram moldados corpos de prova cilíndricos na proporção aproximada de 1/2, diâmetro/altura, para cada grupo de amostras e submetidos à esforço de compressão até a ruptura no terceiro e sétimo dia pós moldagem. No sétimo dia, uma parte dos corpos de prova foi sobrecarregada com aproximadamente 60% da carga de ruptura e depois mantida sob cura úmida por mais 28 dias. Cumprido o período, todos foram rompidos para avaliação da resistência a compressão seguindo o procedimento da norma ABNT NBR-7215¹⁰.

Também foram moldados corpos de prova prismáticos na proporção aproximada de 1/1/4, base/altura/comprimento, para cada grupo de amostras e submetidos à esforço de flexão com carregamento em três pontos, na velocidade de 50 N/s. No sétimo dia pós moldagem uma parte dos corpos de prova foi carregada até a ruptura e outra parte foi sobrecarregada com aproximadamente 60% da carga de ruptura e depois mantida sob cura úmida por mais 28 dias. Cumprido o período, todos os corpos de prova foram rompidos para avaliação da resistência a tração na flexão segundo o procedimento da norma ABNT NBR-13279¹¹.

RESULTADOS

Morfologia das microcápsulas poliméricas

Com a análise microscópica verificou-se que as microcápsulas poliméricas foram produzidas e apresentaram morfologia aproximadamente esférica com diâmetro médio em torno de 100 µm (Figura 1). A análise de tamanho realizada por difração a laser (Malvern Mastersizer 3000) mostrou perfil populacional multimodal (heterogêneo) com D₉₀ de aproximadamente 117 µm.

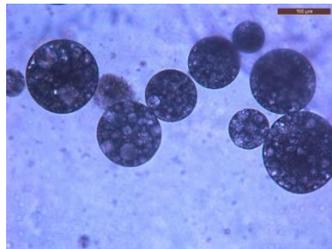


Figura 1: Fotomicrografia de microcápsulas poliméricas contendo silicato de sódio. (Microscópio ótico, modelo Leica DM 4000) A barra de referência mede 100 µm.

Resistência a Compressão da matriz cimentícia

Quando rompidas no terceiro dia pós moldagem, a amostra de referência apresentou resistência a compressão maior que as amostras com microcápsulas e a amostra com SS livre. O grupo G-RSS ficou 32% menos resistente a compressão em relação ao G-R, enquanto G-MCSS-4, G-MCSS-16 e G-MCA-16 apresentaram valores correspondentes a menos 20%, 11% e 18%, respectivamente. No sétimo dia, a resistência das amostras com SS livre e 4% de microcápsulas se mantiveram inferiores ao da G-R (19% e 10% menores, respectivamente), enquanto G-MCSS-16 e G-MCA-16 apresentaram resistência a compressão superior em 10% e 39% respectivamente.

No sétimo dia, uma parte das amostras de cada grupo foi rompida, outra foi submetida a um carregamento de aproximadamente 60% da carga de ruptura e uma terceira foi mantida íntegra.

Todas voltaram à cura úmida por um período de 28 dias quando foram carregadas até o rompimento, ou seja, aos 35 dias pós moldagem. Neste momento, dentre as que não haviam sido sobrecarregadas no 7º dia, não houve variação significativa entre as amostras com 4% ou 16% de microcápsulas contendo SS. Já as amostras com 16% de microcápsulas contendo apenas água apresentaram resistência a compressão 28% maior do que as primeiras. Não foram comparadas as dos grupos G-R e G-RSS imaculadas. Em contrapartida, as amostras sobrecarregadas, quando rompidas do 35º dia, levaram ao seguinte resultado: G-RSS e G-MCSS-4 apresentaram, respectivamente, resistência a compressão 27% e 17% menores do que a amostras G-R, enquanto G-MCSS-16 e G-MCA-16 apresentaram 14% e 47% maiores, respectivamente. Comparando agora cada grupo separadamente, entre amostras carregadas no sétimo dia e as integras, quando rompidas no 35º dia: O grupo contendo 4% de microcápsulas de SS previamente sobrecarregado apresentou resistência a compressão 29% inferior às amostras não sobrecarregadas, enquanto as contendo 16% de microcápsulas, tanto as de SS quanto as de água, praticamente recuperaram suas capacidades de resistência com uma diferença matemática de apenas 1% e 2% menores respectivamente. As Figura 3 apresentam os resultados obtidos nos ensaios de compressão.

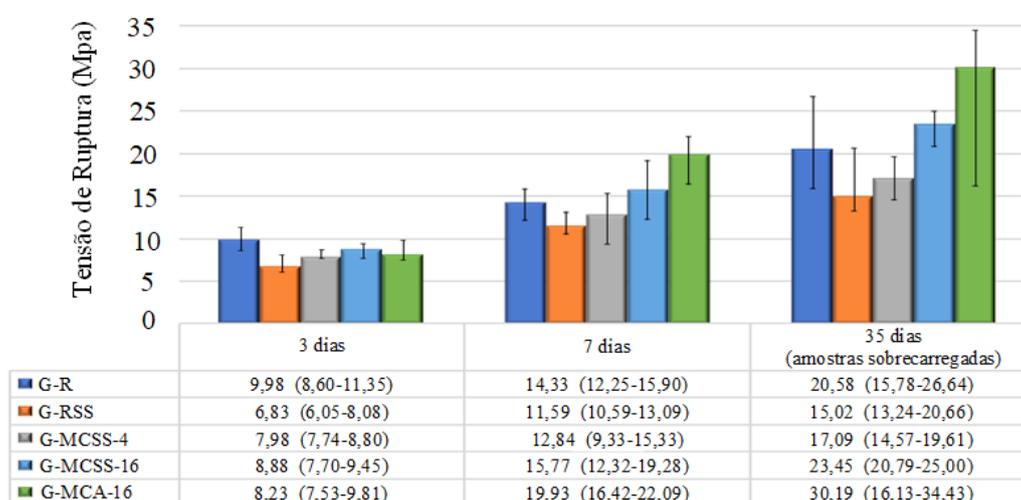


Figura 2: Tensão de ruptura sob compressão axial aos 3 e 7 dias pós moldagem e mais 28 dias após sobrecarregamento de parte das amostras.

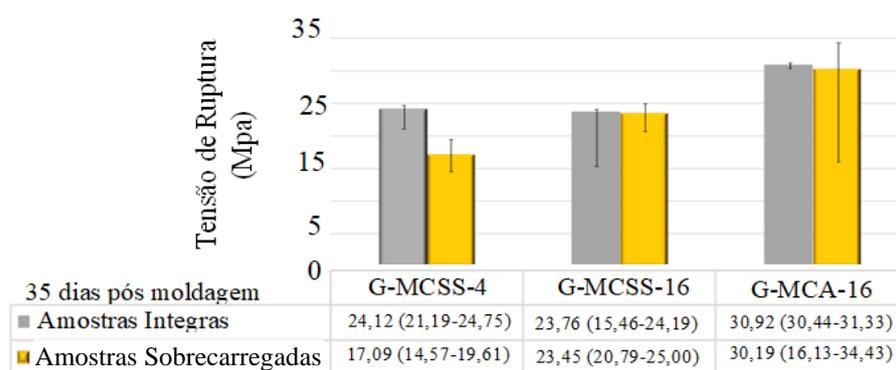


Figura 3: Tensão de ruptura sob compressão axial aos 35 dias pós moldagem. Comparativo entre amostras integras e amostras previamente sobrecarregadas.

Resistência a Tração na Flexão

Da mesma forma que os corpos cilíndricos, uma parte dos corpos prismáticos foi rompida no 7º dia, outra parte foi sobrecarregada com aproximadamente 60% da carga de ruptura e uma

terceira parte mantida íntegra. Todas permaneceram em cura úmida por mais 28 dias, até serem rompidas. Quando rompidas no 7º dia, as amostras G-RSS e G-MCSS-4 apresentaram aproximadamente o dobro da resistência da G-R, enquanto G-MCSS-16 e G-MCA-16 reduziram em 3% 26%, respectivamente. Aos 35 dias, as amostras integras G-MCSS-4, G-MCSS-16 e G-MCA-16 se mostraram mais resistentes à tração em 80%, 69% e 19%, respectivamente, quando comparadas as amostras de referência. Na mesma base de comparação, G-RSS ficou 28% menos resistente a tração na flexão. Entre as amostras que haviam sido sobrecarregadas, G-RSS, G-MCSS-16 e G-MCA-16 apresentaram respectivamente aumento de resistência a tração na flexão de 17%, 107% e 61% em relação a G-R. As Figura 5 e Figura 5 apresentam os resultados obtidos nos ensaios de tração na flexão.

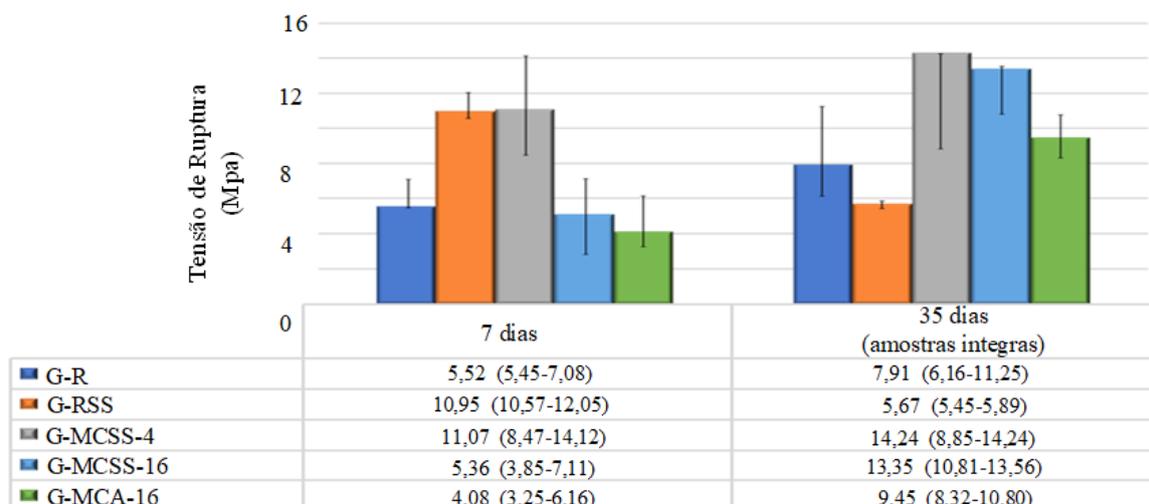


Figura 4: Tensão de ruptura sob Tração na flexão 7 dias pós moldagem e mais 28 dias após com permanência das amostras em cura úmida.

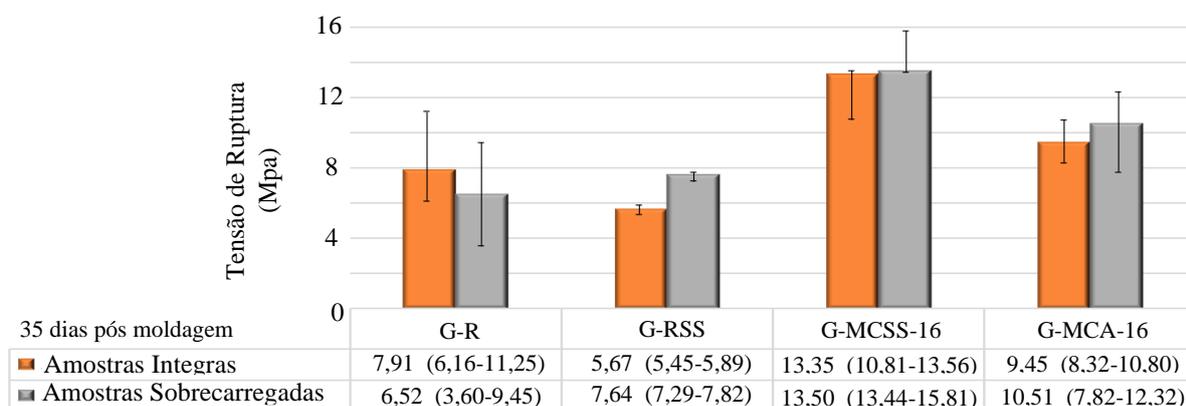


Figura 5: Tensão de ruptura sob Tração na flexão aos 35 dias pós moldagem. Comparativo entre amostras integras e amostras previamente sobrecarregadas.

CONCLUSÕES

Os testes com as amostras de pastas de cimento mostraram uma melhor capacidade de cicatrização nos materiais contendo silicato de sódio incorporado nas microcápsulas quando comparados aos materiais sem o agente de cura. A presença das microcápsulas na concentração de 16% favorece não só a recuperação como o aumento das resistências à compressão e a tração na flexão após os corpos de prova terem sofrido fissuração prévia.

Nos ensaios executados no terceiro dia pós moldagem, as amostras de referência mostraram melhores resultados quanto a resistência a compressão, quando comparado aos corpos de prova contendo microcápsulas ou silicato de sódio livre. No entanto, a partir do 7º dia, os resultados dos ensaios sobre as amostras contendo microcápsulas foram superiores a amostra de referência. As amostras contendo SS livre apresentaram resultados inferiores em todos os ensaios mecânicos executados nesta pesquisa.

Comparando as amostras contendo a mesma concentração de microcápsulas, diferindo apenas no agente de cura, as contendo apenas água em seus núcleos apresentaram maior resistência a compressão enquanto as contendo silicato de sódio apresentaram maior resistência a tração na flexão. A abordagem autônoma com incorporação de microcápsulas de silicato de sódio mostrou ser uma estratégia promissora para autorreparar e auto cicatrizar materiais cimentícios.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Ao Laboratório de Polímeros e Bioprocessos (LPB), ao Centro de Tecnologia de Argamassa (CETA) e ao Centro Interdisciplinar de Energia e Meio Ambiente (CIEnAm) pela disponibilização de seus espaços e suportes dados durante a pesquisa. Também agradeço à Acriplanos e à ETEP Indústria Metalúrgica, que colaboraram na produção de peças para equipamentos projetados especialmente para esta pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. GIANNAROS, P.; KANELLOPOULOS, A.; AL-TABBAA, A. Sealing of cracks in cement using microencapsulated sodium silicate. *Smart Materials and Structures* 25, 1–12, 2016.
2. ZHANG, C. Y.; HAN, R.; YU, B.; WEI, Y. M. Accounting process-related CO₂ emissions from global cement production under Shared Socioeconomic Pathways. *Journal of Cleaner Production* 184, 451–465, 2018.
3. BUILDING RESEARCH ESTABLISHMENT. *Residual Life Models for Concrete Repair - Assessment of the Concrete Repair Process*, 2003.
4. LITINA, C.; AL-TABBAA, A. First generation microcapsule-based self-healing cementitious construction repair materials. *Construction and Building Materials* 255, 119389, 2020.
5. QURESHI, T.; AL-TABBAA, A. Self-Healing Concrete, and Cementitious Materials. *Advanced Functional Materials* 1–24, 2020.
6. LITINA, C.; AL-TABBAA, A. Self-healing of cementitious composites using silica precursors as microencapsulated healing agents. *5th International Conference on Self-Healing Materials* 2–5, 2015.
7. HOMMA, D.; MIHASHI, H.; NISHIWAKI, T. Self-Healing Capability of Fibre Reinforced Cementitious Composites. *7*, 217–228, 2009.
8. VAN TITTELBOOM, K.; DE BELIE, N. Self-healing in cementitious materials-a review. *Materials* vol. 6, 2013.
9. MILLA, J.; HASSAN, M. M.; RUPNOW, T. Evaluation of self-healing concrete with microencapsulated calcium nitrate. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2017.
10. ABNT NBR-7215. *Cimento Portland-Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos*, 2019.
11. ABNT NBR-13279. *Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão*. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2005.

EVALUATION OF CEMENTITIOUS MATERIALS SELF-HEALING CONTAINING SODIUM SILICATE INCORPORATED IN POLYMERIC MICROPARTICLES

ABSTRACT

Cement is the most relevant product in the construction industry, used as a binder in coatings, structural elements, reinforcements, and restorations. The cement industry is responsible for more than 1,352 Gt of CO² emissions per year and will reach more than 45 billion tons of cumulative CO₂ emissions in 2100 if there is no change in demand and production process. In addition to the environmental cost, the cost used in the maintenance and recovery of structures is between 40 and 60% of the general construction budget, being about 3% focused on concrete repair. Promoting the increase in the durability of cementitious materials contributes significantly to decreased demand and, consequently, to less GHG emissions. A strategy used to increase the durability of cementitious materials is related to autonomous healing through the insertion of an additive incorporated in polymeric microparticles. Thus, this work evaluated the self-healing capacity of cementitious materials in the early ages by inserting sodium silicate in Arabic gum/gelatine microcapsules. The microcapsules were produced by the multiple emulsion method followed by complex coacervation. Cementitious materials were prepared with free sodium silicate and incorporated into polymeric particles. Cementitious materials were characterized by mechanical properties, durability evaluation, and thermal properties. The results of optical microscopy and scanning electron microscopy showed that polymeric microcapsules were produced and presented approximately spherical morphology and a mean diameter of approximately 100 μm. The tests with the cement samples showed a better healing capacity of the materials containing sodium silicate incorporated in the microcapsules when compared to the materials without the curing agent. The presence of microcapsules promotes increased compressive strength after the specimens have suffered fissure. The autonomous approach proved to be a promising strategy for self-repair or self-heal cementitious materials.

Keywords: *Complex coacervation, autogenous cure, gum Arabic, gelatine, microcapsules, cement.*