



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA INDUSTRIAL – PEI

MESTRADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

ERICA MARTA ROCHA MAGNAGO LACERDA

AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES AUTOCICATRIZANTES DE
MATERIAL CIMENTÍCIO CONTENDO SILICATO DE SÓDIO
INCORPORADO EM MICROCAPSULAS BIOPOLIMÉRICAS



SALVADOR / BA

2023



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL – PEI**

MESTRADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

ERICA MARTA ROCHA MAGNAGO LACERDA

**AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES AUTOCICATRIZANTES DE
MATERIAL CIMENTÍCIO CONTENDO SILICATO DE SÓDIO
INCORPORADO EM MICROCAPSULAS BIOPOLIMÉRICAS**

SALVADOR / BA

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

**AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES AUTOCICATRIZANTES DE
MATERIAL CIMENTÍCIO CONTENDO SILICATO DE SÓDIO
INCORPORADO EM MICROCAPSULAS BIOPOLIMÉRICAS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ERICA MARTA ROCHA MAGNAGO LACERDA

SALVADOR / BA

2023

ERICA MARTA ROCHA MAGNAGO LACERDA

**AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES AUTOCICATRIZANTES DE
MATERIAL CIMENTÍCIO CONTENDO SILICATO DE SÓDIO
INCORPORADO EM MICROCÁPSULAS BIOPOLIMÉRICAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Bahia, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial (PEI), para a obtenção do título de Mestre.

Orientadores: Profa. Dra. Elaine Christine
Magalhães Cabral Albuquerque
Prof. Dr. Jardel P. Gonçalves

SALVADOR / BA

2023

AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES AUTOCICATRIZANTES DE MATERIAL CIMENTÍCIO CONTENDO SILICATO DE SÓDIO INCORPORADO EM MICROCAPSULAS BIOPOLIMÉRICAS

ERICA MARTA ROCHA MAGNAGO LACERDA

Dissertação submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Industrial.

Examinada por:

Documento assinado digitalmente
 **ELAINE CHRISTINE DE MAGALHAES CABRAL ALE**
Data: 21/12/2023 13:07:18-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^ª Dr^ª Elaine C. de M. Cabral Albuquerque (Orientadora – PEI/UFBA)
Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas/2005.

Documento assinado digitalmente
 **JARDEL PEREIRA GONCALVES**
Data: 26/12/2023 11:47:20-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof Dr Jardel Pereira Gonçalves (Orientador – PPEC/UFBA)
Doutor em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Rio de Janeiro/2005.

Documento assinado digitalmente
 **VERONICA SCARPINI CANDIDO**
Data: 22/12/2023 08:23:42-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^ª. Dr^ª Veronica Scarpini Candido (UFPA)
Doutora em Ciência dos Materiais pelo Instituto Militar de Engenharia/2014.

Documento assinado digitalmente
 **ANTONIO EDUARDO BEZERRA CABRAL**
Data: 26/12/2023 10:24:05-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Antonio Eduardo Bezerra Cabral (UFC)
Doutor em Ciências em Engenharia Ambiental - EESC/USP – 2007.

SALVADOR / BA

2023

Magnago Lacerda, Erica Marta Rocha
AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES AUTOCICATRIZANTES DE
MATERIAL CIMENTÍCIO CONTENDO SILICATO DE SÓDIO
INCORPORADO EM MICROCAPSULAS BIOPOLIMÉRICAS/

Erica Marta Rocha Magnago Lacerda. --
Salvador, Bahia, Brasil, 2023.
219 f.

Orientador: Elaine Christine Magalhães Cabral Albuquerque.

Coorientador: Jardel P. Gonçalves.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) - Escola Politécnica.
Universidade Federal da Bahia, 2023.

1. Materiais Construtivos. 2. Durabilidade das construções. 3. Cimento
Auto Cicatrizante. 4. Microcápsula Biopoliméricas. 5. Perícia nas
Construções. I. Albuquerque, Elaine Christine Magalhães Cabral.
II. Gonçalves, Jardel P. III. Título.

Magnago Lacerda, Erica Marta Rocha
EVALUATION OF SELF-HEALING PROPERTIES OF
CEMENTITIOUS MATERIAL CONTAINING SODIUM SILICATE
INCORPORATED IN BIOPOLYMERIC MICROCAPSULES /

Erica Marta Rocha Magnago Lacerda. --
Salvador, Bahia, Brazil, 2023.
219 f.

Advisor: Elaine Christine Magalhães Cabral Albuquerque.

Co-advisor: Jardel P. Gonçalves.

Dissertation (Master's Degree in Industrial Engineering) – Polytechnic School.
Federal University of Bahia, 2023.

1. Building Materials. 2. Building Durability. 3. Self-healing Cement.
4. Biopolymeric Microcapsules. 5. Building Expertise. I. Albuquerque,
Elaine Christine Magalhães Cabral. II. Gonçalves, Jardel P.. III. Title.

Dedico esse trabalho aos meus pais, João e Maria, com quem aprendi que buscar conhecimento vai além de tirar notas altas e a ser criteriosa em tudo o que viesse a fazer. Aos meus irmãos Debora, Dérica e Júlio, com quem ensaiei para me tornar quem sou e me dão a segurança de que nunca estarei só. Aos meus filhos Cézare, Caio e Caterine, razão pela qual procuro ser melhor pessoa amanhã do que sou hoje e espero ser motivo de orgulho. À tia Josélia, cujas preces trazem milagres, fortalecem a família e nos levam a realizar os nossos sonhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por estar presente em minha vida, me guiando sempre pelos melhores caminhos enquanto persigo meus objetivos. A fé no invisível, balanceada com a crença na ciência, me dão o equilíbrio que preciso ter para entender o que foi provado e buscar o que ainda não foi.

Agradeço à minha família inteira, a qual me dá orgulho fazer parte, mas agradeço principalmente aos meus filhos Cézare, Caio e Caterine (C1, C2 e C3), que perderam parte do tempo que tinham comigo quando passei a dedicá-lo a ciência. Espero ser fonte de exemplo e inspiração para eles. Agradeço a Marco por ter acreditado em meu potencial, mesmo em tempos difíceis. Aos meus pais, agradeço a criação com incentivo à curiosidade, à criatividade e ao estudo. À tia Josélia agradeço as orações, as conversas engraçadas e os momentos de fuga para espairecer, imprescindíveis para alinhamento dos pensamentos em prol do progresso da pesquisa.

Agradeço aos amigos, que entenderam o distanciamento, que me elogiaram e me engrandeceram (provavelmente mais do que mereci) e mantiveram em alta a minha estima e minha coragem, tão necessárias quando se entra num campo desconhecido como eu entrei.

Agradeço à minha orientadora Elaine Christine Magalhães Cabral Albuquerque, que acreditou em mim, apesar da minha formação ser relativamente afastada do conhecimento inicial necessário para esta pesquisa. Ainda que minha experiência após graduação tivesse sido voltada para a área privada e em outras áreas de especialidades, meu desejo de ser cientista sempre foi grande e esse sonho só seria possível se alguém me desse a primeira chance. Obrigada Elaine! Talvez ela nunca compreenda a magnitude da importância que tem para mim. Além disso, sou grata pelo seu olhar atento aos detalhes importantes, tanto durante o desenvolvimento da pesquisa, quanto na minha dissertação me guiando para conceber o melhor texto possível.

Agradeço ao meu coorientador Jardel P. Gonçalves, por ajudar a fortalecer meus objetivos de pesquisa e por me dar oportunidade de amadurecer como pessoa e como profissional acadêmica. Agradeço também pela disponibilização do espaço e instrumentos no laboratório do Centro Interdisciplinar de Energia e Meio Ambiente (CIEnAm), para análise por calorimetria isotérmica, o que colaborou para uma melhor análise do comportamento das pastas.

Agradeço a Ana Rita Damasceno Costa por ter me guiado nos experimentos no CIEnAm. Sempre com semblante florescente e me cedeu parte do precioso tempo de

uma doutoranda a pouco dias de uma viagem ao exterior para pesquisa, me explicando com detalhes o processo envolvido no experimento.

Agradeço à professora Karina Santos Garcia, coordenadora dos laboratórios LAPETRO, no Instituto de Geociências, que, embora imersa em obras de melhorias no espaço do laboratório, dispendeu seu tempo para me receber e me ajudar. Sem poder dispor do espaço no LAPETRO, me apresentou a Sr. Rui para que eu pudesse avançar na pesquisa pelo caminho certo. E agradeço a Sr. Rui pelo experimento de espectrometria, por ser tão solícito e ter amparado minhas questões quanto a qualidade de minhas amostras.

Agradeço ao professor Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima por ter cedido um de seus microscópios sem obstáculos para minha manipulação, tornando possível a análise microscópica superficial dos corpos de prova cimentícios.

Agradeço a disponibilização do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LAMUME), do Instituto de Física, para análise das amostras por MEV e por EDS. Adiciono a minha gratidão pelo suporte técnico dado pelo professor Marcus Vinicius Santos da Silva. Também foram momentos de avanço científico submersa num espaço tranquilo e de boas energias. Apesar dos contatos com professor Marcio terem sido breves, foi transparente sua competência na forma calma e fundamentada de explicar o processo dos experimentos.

Agradeço a confiança e disponibilização do espaço e equipamentos do Centro de Tecnologia de Argamassa (CETA) para ensaios com os corpos de prova cimentícios. Agradecimento especial vai a Paulo Cesar de Jesus Sant'Anna. Incumbido da organização e bom andamento do laboratório, ele foi mais do que um técnico responsável pelo espaço. Sem perder a rigidez na cobrança quanto ao bom manuseio dos equipamentos e limpeza do espaço, ele exprime bondade na forma de falar. É desprovido daquela vaidade tão prejudicial à evolução científica e distribui experiências e conhecimento com desenvoltura sem nada esperar em troca.

Agradeço a disponibilização do instrumento medidor de velocidade das ondas ultrassônicas do Laboratório de Ensaios em Durabilidade dos Materiais (LEDMA), para avaliar qualitativamente as matrizes cimentícias sem danificar os corpos de prova.

Agradeço a confiança e disponibilização do espaço e instrumentos do Laboratório de Polímeros e Bioprocessos (LPB), durante a pesquisa para produção das microcápsulas.

Agradeço à coordenação e secretariado do PEI pelo apoio e cuidado prestados durante todo o processo e desenvolvimento da pesquisa sempre que acionados. Sou grata

pelo PEI ter me proporcionado a oportunidade de iniciar o sonho de ser cientista e muito feliz de ter sido este o grupo com o qual pude compartilhar esta minha realização.

Agradeço à Universidade Federal da Bahia, em especial a Escola Politécnica, pelo apoio à pesquisa e desenvolvimento de tecnologias e materiais em benefício da sociedade. Uma instituição que, por meio do Programa de Engenharia Industrial (PEI), busca atender às demandas de solução de problemas reais, preservando uma perspectiva multidisciplinar na análise de problemas e na síntese de soluções.

Agradeço à Acriplanos, Comunicação Visual, Acrílico e Policarbonato, que produziu peças em acrílico para montagem do misturador portátil e das formas para moldes das matrizes cimentícias. Sem nunca criar empecilhos, produziu com perfeição todas as peças que projetei, por mais diferentes do trabalho cotidiano deles que fosse.

Agradeço à ETEP Indústria Metalúrgica, que forneceu o suporte em aço para ensaio de tração na flexão com tensão em três pontos. Por conta da miniaturização dos corpos de prova, era necessária a adaptação para carregamento na prensa. Também usinou o cubo de acrílico e confeccionou o cone de Kantro com a perfeição milimétrica exigida para correta execução do experimento de mini-slump.

Agradeço à CRODA do Brasil por ter fornecido diversos tensoativos para seleção experimental, que foram imprescindíveis para o sucesso da pesquisa.

Por último, mas não menos importante, agradeço o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, do Ministério da Educação do Brasil (CAPES, MEC-Brasil), que, através do código de fomento 001, financiou esta pesquisa. A CAPES desempenha papel fundamental na expansão e consolidação da pesquisa nos estados da Federação.

Sou grata a todos eles e a outros anjos que cruzaram meu caminho e, de alguma forma, me ensinaram ou me acalmaram, ou me encorajaram e incentivaram. Peço desculpas àqueles cujo nome não foi citado.

Como retribuição, asseguro que, no que me couber, farei com que a ciência e a tecnologia se fortaleçam cada vez mais e tragam bons frutos para as futuras gerações usufruírem e boas sementes, para que elas continuem plantando pesquisas e desenvolvimento.

Sou muito grata!

*“Toda pedra no caminho, você pode retirar.
Numa flor que tem espinhos, você pode arrancar.
Se o bem e o mal existem, você pode escolher.
É preciso saber viver.”*
(Erasmus “Carlos” Esteves e Roberto Carlos Braga)

RESUMO

Utilizado como aglomerante em revestimentos, estruturas, reforços e restaurações, o cimento é o produto mais relevante na construção civil. A indústria cimenteira é a maior causadora de GEE entre os processos industriais e, sem uma mudança na demanda ou no processo produtivo, ela alcançará mais de 45 bi de ton. de emissão cumulativa de CO₂ no ano de 2100. O material cimentício tem sua durabilidade comprometida pela porosidade, permeabilidade, resistências a tração e flexão desprezíveis e sensibilidade à fissuração. A permeação de agentes agressivos pode levar a deterioração do material cimentício e corrosão do aço inserido. Pequenas fissuras (até $\approx 200 \mu\text{m}$) podem ser cicatrizadas de forma autógena, mas as maiores somente com a cicatrização autônoma. Em vista disso, este trabalho avaliou a capacidade de autocicatrização de materiais cimentícios produzidos com cimento Portland de alto-forno (CP III), através da incorporação de silicato de sódio (SS) em microcápsulas de membrana polimérica de goma arábica/gelatina (MC). Foram produzidas microcápsulas polinucleadas, com evidenciada incorporação de SS nos núcleos, de morfologia aproximadamente esférica e perfil populacional monomodal com D [4;3] de $74,9 \mu\text{m}$ e Span de 0,96. Foram testadas pastas de referência com apenas água e cimento (G-R), com SS livre na água de mistura (G-RSS) e com MC incorporando SS (G-MCSS) ou água (G-MCA). O SS livre na água de mistura e a adição de MC participaram como retardantes, levando a resultados inferiores nos ensaios de resistência a compressão no 3º dia de idade. Entretanto, aos trinta e cinco dias de idade, a presença das MCs propiciou maior resistência à compressão e à tração na flexão em amostras fissuradas e cicatrizadas, quando comparadas a amostras íntegras semelhantes, e levou à superação das amostras de referência. G-RSS sempre apresentou os piores resultados nas idades mais maduras. A presença de SS livre ou de MCs aumentou a viscosidade da pasta cimentícia e retardou o processo de hidratação. Durante análise por calorimetria isotérmica, amostras contendo 16% de MCSS produziram fluxo de calor cerca de 24% do produzido por G-R, quando MCSS foi lavada, e 10%, quando não foi lavada. Tamaña diminuição no fluxo de calor, prenuncia um material excelente para aplicações em estruturas de alto volume de massa. Os testes de absorção demonstraram eficiência na selagem de fissuras nas amostras carregadas que continham microcápsulas. Tanto no teste de absorção por capilaridade quanto no de absorção por porosidade aberta, G-RSS se manteve com o pior resultado e as amostras contendo MCSS ou MCA, absorveram menos água que G-R ou se equipararam a elas. O conjunto dos resultados permitiu concluir que a adição de 16% (v/v_{cimento}) do aditivo MCSS, propiciou aumento da durabilidade da pasta endurecida além de melhorar as propriedades mecânicas dos corpos de prova após fissuração.

Palavras-Chave: Cimento de alto forno; Autocicatrização; Cura Autônoma; Fissuras; Microcápsula Biopolimérica; Silicato de Sódio; Coacervação complexa; Baixo calor de hidratação.

ABSTRACT

Used as a binder in coatings, structures, reinforcements and restorations, cement is the most relevant product in civil construction. The cement industry is the largest cause of GHG among industrial processes and, without a change in demand or in the production process, it will reach more than 45 bi ton. cumulative CO₂ emissions in the year 2100. The durability of the cementitious material is compromised by porosity, permeability, negligible tensile and flexural strengths, and sensitivity to cracking. The permeation of aggressive agents can lead to deterioration of the cementitious material and corrosion of the inserted steel. Small fissures (up to $\approx 200 \mu\text{m}$) can be healed autogenously, but larger ones only with autonomous healing. In view of this, this study evaluated the self-healing capacity of cementitious materials produced with blast furnace Portland cement (CP III), through the incorporation of sodium silicate (SS) in gum arabic/gelatin (MC) polymeric membrane microcapsules. Polynucleated microcapsules were produced, with evidence of SS incorporation in the nuclei, with approximately spherical morphology and monomodal population profile with D [4;3] of $74.9 \mu\text{m}$ and Span of 0.96. Reference pastes were tested with only water and cement (G-R), with free SS in the mixing water (G-RSS) and with MC incorporating SS (G-MCSS) or water (G-MCA). The free SS in the mixing water and the addition of MC participated as retardants, leading to inferior results in the compressive strength tests on the 3rd day of age. However, at thirty-five days of age, the presence of CMs provided greater compressive and tensile strength in flexion in cleft and cured samples, when compared to similar intact samples, and led to the surpassing of the reference samples. G-RSS always showed the worst results at more mature ages. The moduli of elasticity calculated from the propagation velocities of ultrasonic waves were also in line with the one presented by the hardness test. The presence of free SS or MCs increased the viscosity of the cementitious paste and slowed down the hydration process. During isothermal calorimetry analysis, samples containing 16% of MCSS produced a heat flux about 24% of that produced by G-R when MCSS was washed, and 10% when it was not washed. Such a decrease in heat flow foreshadows an excellent material for applications in high mass volume structures. Absorption tests demonstrated efficiency in sealing cracks in loaded samples containing microcapsules. In both the capillary absorption and open porosity absorption tests, G-RSS had the worst result and the samples containing MCSS or MCA absorbed less water than G-R or were equal to them. The set of results allowed us to conclude that the addition of 16% (v/v_{cement}) of the MCSS additive increased the durability of the hardened paste in addition to improving the mechanical properties of the specimens after cracking.

Keywords: Blast Furnace Cement; Self-Healing; Autogenous Healing; Cracks; Biopolymeric Microcapsule; Sodium Silicate; Complex Coacervation; Low hydration heat.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1. Pintura no túmulo de Rekhmire, Tebas..... | 29 |
| Figura 2. Pipe-Rack pré-moldado sustentando linhas de fluido inflamável..... | 33 |
| Figura 3. Ponte Domicio Scaramella..... | 33 |
| Figura 4. Produção Científica Anual, segundo a base de dados Scopus, voltada a materiais de matriz cimentícia auto cicatrizante..... | 35 |
| Figura 5. Quantidade de documentos publicados por país ou território, segundo a base de dados Scopus, voltada a materiais de base cimentícia auto cicatrizante com introdução de microcápsulas..... | 35 |
| Figura 6. Mapa Mundial de Colaboração dos Países, no tema voltado para materiais de base cimentícia auto cicatrizante com introdução de microcápsulas. | 36 |
| Figura 7. Esquema das etapas industriais envolvidas na produção de cimento | 43 |
| Figura 8. Queima na produção do Clínquer do Cimento Portland..... | 44 |
| Figura 9. Notação química na indústria cimentícia..... | 46 |
| Figura 10. Desenvolvimento da resistência a compressão dos compostos básicos do cimento em hidratação | 47 |
| Figura 11. Influência da energia de mistura na taxa de hidratação. | 49 |
| Figura 12. Calor liberado durante hidratação de um CPC, medido por calorimétrica isotérmica. | 50 |
| Figura 13. Curvas de Fluxo de calor para diferentes tipos de cimento | 51 |
| Figura 14. Eflorescência devido bicarbonatação no revestimento <i>fireproofing</i> , ocorrida em pernas e bases de esferas contendo GLP..... | 57 |
| Figura 15. Ilustração esquemática do processo de carbonatação do cobrimento no concreto armado e a despassivação do aço. | 58 |
| Figura 16. Ilustração do processo de regeneração do revestimento em poços de petróleo e gás.60 | |
| Figura 17. Fibras sintéticas inseridas na matriz cimentícia. Mistura na massa, a esquerda, e corpo endurecido pós ruptura, a direita..... | 61 |
| Figura 18: Tipos de Fibras existentes no mercado atual | 62 |
| Figura 19: Fixação de cristais CaCO_3 na superfície das microfibras. | 63 |
| Figura 20: Visualização da absorção de uma Partícula Superabsorvente no intervalo de 10s. As barras de escala nos cantos inferiores direitos medem 500 μm | 64 |
| Figura 21: Densificação da matriz cimentícia em torno de SAPs. A barra de escala no canto inferior direito mede 500 μm | 64 |
| Figura 22: Quantidade de fissuras formadas por tipo de amostras no ensaio de fexão..... | 66 |
| Figura 23: Esquema de autocicatrização da matriz de Biocimento..... | 68 |
| Figura 24: Representação dos eventos de precipitação carbonática induzida por ureólise..... | 68 |
| Figura 25: Imagens tridimensionais por estereomicroscopia do processo de cicatrização de trincas em espécimes com agentes bioquímicos incorporados..... | 69 |
| Figura 26: Comparação do progresso de cicatrização em 28 dias e 56 dias, em amostra contendo perlita expandida (PE) impregnada com metassilicato de sódio..... | 70 |
| Figura 27: Ilustração conceitual do Sistema de cápsulas de vidro | 71 |

| | |
|--|-----|
| Figura 28: Esquema de tubos concêntricos de vidro | 72 |
| Figura 29: Diagrama esquemático de estrutura autocicatrizante composta por um sistema microvascular em 3D | 72 |
| Figura 30. Autocicatrização pela adição de microcápsula | 73 |
| Figura 31. Esquema ilustrativo das diferentes estruturas de micropartículas..... | 75 |
| Figura 32. Representação esquemática das etapas do processo de microencapsulação por coacervação | 76 |
| Figura 33. Representação esquemática da formação de microcápsulas por método coacervação complexa | 78 |
| Figura 34. Representação esquemática de agregados filamentosos ou particulados de proteínas em condições de pH diferentes..... | 79 |
| Figura 35. Estruturas de microcápsulas..... | 81 |
| Figura 36. Microcápsulas da Lambson utilizadas na investigação de argamassas..... | 83 |
| Figura 37. Imagem de microscopia óptica de microcápsulas com forma de “bola de Rugby e forma aproximadamente esféricas..... | 84 |
| Figura 38. Metodologia de Pesquisa. | 90 |
| Figura 39. Fluxograma de preparo das emulsões para produção das microcápsulas. | 96 |
| Figura 40. Fluxograma do processo de Coacervação Complexa para produção das microcápsulas | 97 |
| Figura 41. Emulsão Múltipla refrigerando em mistura branda | 100 |
| Figura 42. Emulsão Múltipla com reticulante em mistura branda | 100 |
| Figura 43. Emulsão Múltipla após coacervação e separação | 100 |
| Figura 44. Sobrenadante lavado | 100 |
| Figura 45. Emulsão Final com microcápsulas de silicato de sódio..... | 100 |
| Figura 46. Representação da difração a laser ocorrida durante a análise do tamanho de partículas. | 102 |
| Figura 47. Representação da curva volumétrica acumulada numa análise de difração a laser. | 102 |
| Figura 48. Preparo das amostras de pastas contendo microcápsulas..... | 103 |
| Figura 49. Corpos de Prova de pasta de cimento endurecida..... | 105 |
| Figura 50. Testes e análises aplicados na avaliação da matriz cimentícia. | 107 |
| Figura 51. Teste de mini-slump (Kantro)..... | 110 |
| Figura 52. TAM Air, Termostato com Calorímetro de 8 canais e esquema do fluxo de calor obtido durante a análise de calorimetria isotérmica. | 110 |
| Figura 53. Ensaio de compressão axial em corpo de prova cilíndrico. | 113 |
| Figura 54. Ensaio de tração na flexão, com carregamento em 3 pontos, de CPs prismáticos... .. | 114 |
| Figura 55. Ensaio de Ultrassom. | 115 |
| Figura 56. Esquema do Diagrama Tensão-Deformação sobre concreto e seus principais componentes..... | 116 |
| Figura 57. Diferentes Módulos de Elasticidade do concreto..... | 117 |
| Figura 58. Corpos de prova em ensaio de absorção de água por capilaridade, apoiados sobre canudos de acrílico submersos em lâmina d’água..... | 119 |

| | |
|--|-----|
| Figura 59. Microscópio ótico binocular utilizado na avaliação superficial das fraturas dos CPs. | 122 |
| Figura 60. Imagens por Microscopia Óptica de microcápsulas poliméricas, após os últimos ajustes. | 127 |
| Figura 61. Imagem por Microscopia Óptica de MCs encontradas na “água de lavagem”. | 128 |
| Figura 62. Imagem por Microscopia Óptica de uma MC, com membrana estruturada e densa. | 128 |
| Figura 63. Curva de distribuição granulométrica das microcápsulas na emulsão sobrenadante. | 132 |
| Figura 64. Curva de distribuição granulométrica das microcápsulas na água de lavagem | 132 |
| Figura 65. Microcápsula polinucleada de silicato de sódio em imagem de MEV e de Microscopia Óptica | 134 |
| Figura 66. Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) para identificação de elementos presentes na amostra sobrenadante dessecada. | 135 |
| Figura 67. Imagens por MEV de microcápsulas contendo silicato de sódio, após emulsão ser dessecada (contraste topográfico e quanto a composição química). | 136 |
| Figura 68. Fotografias das áreas de espalhamento da pasta após suspensão do cone de Kantro. | 137 |
| Figura 69. Potência térmica em função do tempo. Curvas de amostras sobrepostas. | 140 |
| Figura 70. Calor de Hidratação em função do tempo. Curvas de amostras sobrepostas. | 140 |
| Figura 71. Potência térmica em função do tempo com escala de medida do fluxo de calor em “a” 4 vezes da em “b” para melhor visualização dos picos em “b” | 142 |
| Figura 72. Resistência à compressão axial nos 3 ^o , 7 ^o e 35 ^o dias. | 147 |
| Figura 73. Resistência à compressão axial no 35 ^o dia. | 147 |
| Figura 74. Resistência à Tração na flexão nos 7 ^o e 35 ^o dias | 150 |
| Figura 75. Resistência à tração na flexão no 35 ^o dia. | 150 |
| Figura 76. Velocidade do pulso ultrassônico através das amostras cilíndrica no 35 ^o dia. | 152 |
| Figura 77. Absorção capilar de água após 7 dias e após 35 dias da moldagem. | 157 |
| Figura 78. Absorção capilar de água em amostras íntegras e carregadas após 35 dias. | 158 |
| Figura 79. Absorção total de água em amostras após 7 dias e após 35 dias da moldagem. | 160 |
| Figura 80. Absorção Total das amostras, com 7 e 60 dias. | 161 |
| Figura 81. Índice de vazios das amostras, com 7 e 60 dias. | 161 |
| Figura 82. Imagem de microscopia óptica da superfície fraturada de um corpo de prova do grupo G-MCSS-16-CL. | 162 |
| Figura 83. Superfícies fraturadas após rompimento diametral. | 163 |
| Figura 84. Seção transversal cortada da matriz de cimento endurecida. | 164 |
| Figura 85. Fractografia por MEV dos fragmentos de amostras endurecidas. | 165 |
| Figura 86. Imagens de MEV das superfícies fraturadas de amostras cimentícias com microcápsulas de silicato de sódio na mistura. | 167 |

LISTA DE ILUSTRAÇÕES DO ADENDO A

| | |
|---|-----|
| Figura A 1. Fluxograma prévio dos processos envolvidos na produção das microcápsulas..... | 191 |
| Figura A 2. Agitador magnético de placa de aquecimento IKA-C-MAG HS 7 utilizado para aquecimento e agitação magnética das soluções..... | 192 |
| Figura A 3. Agitador mecânico IKA-RW 20, digital, utilizado para agitação na preparação das emulsões e aproximação da haste selecionada para a mistura. | 192 |
| Figura A 4. Funil de separação com a emulsão contendo coacervados. | 193 |
| Figura A 5. Microscopia óptica de microcápsulas malformadas. | 194 |
| Figura A 6. Microscopia óptica de microcápsulas poliméricas após primeiros ajustes. | 194 |
| Figura A 7. Emulsão primária desestabilizando..... | 195 |
| Figura A 8. Fase contínua com coloração escura. | 195 |
| Figura A 9. Consistência granular na emulsão múltipla. | 195 |
| Figura A 10. Emulsão primária após 24h em repouso. | 196 |
| Figura A 11. Misturador portátil para uso dentro do refrigerador..... | 196 |
| Figura A 12. Microscopia óptica de microcápsulas poliméricas após os segundos ajustes. | 196 |
| Figura A 13. Comparação entre as emulsões e fases, antes e após os ajustes:..... | 197 |
| Figura A 14. Gotejamento da fase aquosa dentro da oleosa sob agitação..... | 198 |
| Figura A 15. Pulverização da fase aquosa dentro da oleosa sob agitação..... | 198 |
| Figura A 16. Amostras da primeira bateria experimental selecionada, após 24h em repouso. . | 200 |
| Figura A 17. Amostras da segunda bateria experimental selecionada, após 24h em repouso. . | 200 |
| Figura A 18. Amostras da terceira bateria experimental selecionada, após 24h em repouso. .. | 201 |
| Figura A 19. Amostras da quarta bateria experimental selecionada, após 24h em repouso. | 202 |
| Figura A 20. Acompanhamento das amostras da 4ª bateria de experimentos, em repouso, por 45 minutos..... | 203 |
| Figura A 21. Agitação prejudicada pelo aumento do volume de EM preparada: | 205 |
| Figura A 22. Mistura de soluções com Vortex Mixer da Labnet Int..... | 206 |
| Figura A 23. Fase Externa antes e após ajustes de temperatura e tempo de aquecimento. | 206 |
| Figura A 24. Fundo do Becker com SGA antes dos ajustes de temperatura..... | 206 |
| Figura A 25. Leitura de pH da solução SGA+SG-250 sem adição de reagentes. | 207 |
| Figura A 26. Imagens por Microscopia Óptica de microcápsulas poliméricas produzidas após os últimos ajustes, encontradas no sobrenadante da emulsão após separação em repouso. | 207 |

LISTA DE ILUSTRAÇÕES DO ADENDO B

| | |
|---|-----|
| Figura B 1. Agitadores indicados pelo fabricante IKA para obtenção dos movimentos desejados. | 209 |
| Figura B 2. Agitadores projetados para esta pesquisa..... | 210 |
| Figura B 3. Misturador portátil completo sobre Becker de 600 ml. | 210 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1: Composição química do Clinquer do CPC e suas propriedades (Rezende, 2016). | 47 |
| Tabela 2: Limites de composição do CP I-S e CP III, % de massa..... | 52 |
| Tabela 3: Composição química da EAF – Valores de Referência da ArcelorMittal Tubarão | 53 |
| Tabela 4: pH e razão entre biopolímeros na coacervação complexa..... | 80 |
| Tabela 5: Diâmetros medidos em direções perpendiculares da área de pasta espalhada no teste de Mini-Slump (Kantro), executado no dia da moldagem dos corpos de prova. | 138 |
| Tabela 6: Parâmetros obtidos das amostras durante 85h em teste de calorimetria isotérmica.. | 143 |
| Tabela 7: Correlação entre velocidade do pulso ultrassônico e qualidade do concreto | 153 |
| Tabela 8: VPU e Módulo de Elasticidade Dinâmico das amostras no 35º dia..... | 154 |
| Tabela 9: Valores característicos obtidos das amostras íntegras em teste de absorção total e porosidade aberta, iniciados no 7º e no 60º dia pós moldagem..... | 161 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|--|-----|
| Quadro 1: Principais componentes do clínquer..... | 46 |
| Quadro 2: Elementos resultantes de reações primárias na hidratação do cimento..... | 48 |
| Quadro 3: Caracterização química e física do cimento utilizado no preparo das amostras | 93 |
| Quadro 4: Características dos materiais utilizados..... | 94 |
| Quadro 5: Matéria prima para preparação das amostras. | 106 |
| Quadro 6: Resumo dos valores característicos principais obtidos por difração a laser..... | 131 |
| Quadro 7: Resultados gerados por EDS sobre amostra sobrenadante dessecada..... | 135 |

LISTA DE QUADROS DO ADENDO A

| | |
|--|-----|
| Quadro A 1: Composição das emulsões para produção das microcápsulas antes dos ajustes. . | 192 |
| Quadro A 2: Baterias de experimentos realizados para otimização da Emulsão Primária..... | 199 |
| Quadro A 3: Relação de matéria prima definida para produção da Emulsão Primária..... | 203 |
| Quadro A 4: Relação de matéria prima definida para produção da Fase Contínua..... | 204 |

LISTA DE EQUAÇÕES

| | |
|--|-----|
| Equação 1: Reação química da queima do calcário durante produção do clínquer | 45 |
| Equação 2: Reação no processo de hidratação do CPC: $C_3S \rightarrow CSH + CH$ | 48 |
| Equação 3: Reação no processo de hidratação do CPC: $C_2S \rightarrow CSH + CH$ | 48 |
| Equação 4: Reação no processo de hidratação do CPC: $C_3A \rightarrow Aft$ | 48 |
| Equação 5: Reação no processo de hidratação do CPC: $C_3A \rightarrow Afm$ | 48 |
| Equação 6: Reação no processo de hidratação do CPC: $C_4AF \rightarrow Aft + CH$ | 48 |
| Equação 7: Reação no processo de hidratação do CPC: $C_4AF \rightarrow Afm + CH$ | 48 |
| Equação 8: Composição química da escória granulada de alto-forno..... | 52 |
| Equação 9: Reação de formação do ácido carbônico (H_2CO_3) | 56 |
| Equação 10: Reação de formação do carbonato de cálcio ($CaCO_3$) | 56 |
| Equação 11: Nova reação de formação do ácido carbônico (H_2CO_3) | 57 |
| Equação 12: Reação de formação em bicarbonato de cálcio ($Ca(HCO_3)_2$)..... | 57 |
| Equação 13: Reação do silicato de sódio no cimento. Conversão do CH em CSH..... | 87 |
| Equação 14: Reação do silicato de sódio no cimento. Conversão de CSH em $CaCO_3$ | 87 |
| Equação 15: Cálculo do Span..... | 102 |
| Equação 16: Equação da Lei de Hooke..... | 116 |
| Equação 17: Módulo de elasticidade dinâmico (E_d) a partir da vel. do pulso ultrass..... | 117 |
| Equação 18: Cálculo da Absorção de água por capilaridade (C)..... | 118 |
| Equação 19: Cálculo da Absorção de água por porosidade aberta (A) | 118 |
| Equação 20: Cálculo do Índice de vazios (I_V)..... | 120 |
| Equação 21: Cálculo da Massa específica da amostra seca $\rho_{(s)}$ | 121 |
| Equação 22: Cálculo da Massa específica da amostra saturada $\rho_{(sat)}$ | 121 |
| Equação 23: Cálculo da Massa específica da amostra real $\rho_{(r)}$ | 121 |
| Equação 24: Módulo de elasticidade dinâmico (E_d) do concreto a partir do f_{ck} | 121 |
| Equação 25: Deform. específica do concreto no tempo t ($\epsilon_{C(t)}$) em função de E_d | 121 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|----------|--|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| AC | Antes de Cristo ou Aditivos Cristalizantes (depende do contexto) |
| AE | Argila expandida |
| AMM | Amônio |
| ANP | Agência Nacional de Petróleo |
| ARPS | Argamassa de Reparação por Pulverização a Seco |
| ARAN | Argamassa de Reparação Autonivelante |
| BCE | Before Christian Era |
| BPO | Peróxido de Benzoíla |
| CA | Concreto Armado |
| CCS | Carbon Capture and Storage (Captura e Armazenamento de Carbono) |
| CID | Carbono Inorgânico Dissolvido |
| CMC | Carboximetilcelulose |
| CPC | Cimento Portland Comum |
| CP I | Cimento Portland comum |
| CP I-S | Cimento Portland comum com adição |
| CP II-E | Cimento Portland composto com escória granulada de alto-forno |
| CP II-Z | Cimento Portland composto com pozolana |
| CP II-F | Cimento Portland composto com filer |
| CP III | Cimento Portland de alto-forno |
| CP IV | Cimento Portland Pozolânico |
| CP V-ARI | Cimento Portland de alta resistência inicial |
| CP-RS | Cimento Portland Resistente a Sulfatos |
| CP-BC | Cimento Portland de Baixo Calor de Hidratação |
| CP-B | Cimento Portland Branco |
| DBTDL | Dilaurato de dibutilitina |
| DCPD | Diciclopentadieno |
| DMA | Dimetilnilina |
| EAF | Escória de Alto-Forno |
| ECC | <i>Engineered Cementitious Composites</i> |
| SHCC | (Compósitos Cimentícios Projetados) <i>Strain Hardening Cementitious Composites</i> |
| EDS | <i>Energy Dispersion Spectroscopy</i> (Espectroscopia por Energia Dispersiva de raio-X) |

| | |
|-------|---|
| EHL | Equilíbrio Hidrofílico-Lipofílico |
| HLB | <i>Hydrophilic-Lipophilic Balance</i> |
| EP | Emulsão Primária |
| EM | Emulsão Múltipla |
| FC | Fase Contínua |
| FE | Fase Externa |
| FI | Fase Interna |
| GEE | Gases de efeito estufa |
| GLP | Gás Liquefeito de Petróleo) |
| HFRC | Hybrid Fiber Reinforced Concrete |
| HLB | <i>Hydrophilic-Lipophilic Balance</i> |
| EHL | Equilíbrio Hidrofílico-Lipofílico |
| HMPS | Hexametáfosfato de Sódio |
| iNDC | <i>Intended Nationally Determined Contributions</i> |
| IPCC | <i>International Painel on Climate Change</i> |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry |
| MCA | Microcápsulas com Água |
| MCS | Materiais Cimentícios Suplementares |
| SCM | Supplementary Cementitious Materials |
| MCSS | Microcápsulas com Silicato de Sódio |
| MET | Microscopia Eletrônica de Transmissão |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| NOAA | National Oceanic and Atmospheric Administration |
| ODS | Objetivos de Desenvolvimento Sustentável |
| PDMS | Polydimetilsiloxano ou Polidimetilsiloxano ou Dimetil polissiloxano |
| PE | Perlita Expandida (Vermiculita) |
| P&G | Petróleo e Gás |
| PNMC | Política Nacional sobre Mudanças Climáticas |
| PRS | Pressão de Revestimento Sustentada |
| SCP | Sustained Casing Pressure |
| PU/UF | Poliuretano/Ureia-Formaldeído |
| RU | Reino Unido |
| SAC | Sulfoaluminato de Cálcio |
| SAP | <i>Superabsorbent Polymers</i> (Polímeros superabsorventes) |
| SCM | Supplementary Cementitious Materials |

| | |
|--------|---|
| MCS | Materiais Cimentícios Suplementares |
| SCP | Sustained Casing Pressure |
| PRS | Pressão de Revestimento Sustentada |
| SG-160 | Solução de Gelatina Bloom 160 |
| SG-250 | Solução de Gelatina Bloom 250 |
| SGA | Solução de Goma Arábica |
| SHCC | <i>Strain Hardening Cementitious Composites</i> |
| ECC | <i>Engineered Cementitious Composites</i> (Compósitos Cimentícios Projetados) |
| SPC | <i>Sustained Casing Pressure</i> (Pressão no revestimento sustentada): Pressão excessiva em poço que se reconstrói persistentemente pós sangramentos |
| SSP | <i>Shared Socioeconomic Pathways</i> |
| SSS | Solução de Silicato de Sódio (<i>Sodium Silicate Solution</i>) |
| TGA | Termogravimetria |
| UNFCCC | <i>United Nations Framework Convention on Climate Change</i> |
| UV | Ultravioleta |
| a/o/a | água-em-óleo-em-água; |
| w/o/w | <i>water-in-oil-in-water</i> |
| o/o/a | óleo-em-óleo-em-água; |
| o/o/w | <i>oil-in-oil-in-water</i> |
| m/m | massa/massa |
| v/v | volume/volume |
| a/c | relação água-cimento |

LISTA DE SÍMBOLOS

Elementos químicos

| | |
|----|------------|
| Al | alumínio |
| Au | ouro |
| Ca | cálcio |
| Cl | cloro |
| Fe | ferro |
| H | hidrogênio |
| K | potássio |
| Na | sódio |
| O | oxigênio |
| S | enxofre |
| Si | silício |

Notação química do cimento – Óxidos e fases não hidratados

| | |
|-----------------------------------|---------------------------------------|
| A | óxido de alumínio (Al_2O_3) |
| C | óxido de cálcio (CaO) |
| \bar{C} | dióxido de carbono (CO_2) |
| $CaCO_3$ | carbonato de cálcio ou calcita |
| C_2S | silicato dicálcico |
| C_3A | aluminato tricálcico |
| C_3S | silicato tricálcico |
| C_4AF | ferroaluminato tetracálcico |
| C_2AF | ferroaluminato dicálcico |
| $CaSO_4$ | sulfato de cálcio anidro |
| $CaSO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | sulfato de cálcio hidratado (gipsita) |
| F | óxido de ferro (Fe_2O) |
| K | óxido de potássio (K_2O) |
| M | óxido de magnésio (MgO) |
| N | óxido de sódio (Na_2O) |
| $NaSO_4$ | sulfato de sódio |
| \bar{S} | óxido de enxofre, sulfato (SO_3) |
| S | dióxido de silício (SiO_2) |

Notação química do cimento – Produtos da hidratação

| | |
|--------------|--|
| AFm | fase $Al_2O_3 - Fe_2O_3$ – mono ou A,F, mono. Designação dada aos produtos de hidratação, envolvendo os aluminatos e/ou ferritas e/ou sulfatos. O termo AFm se refere a 1(mono) unidade de CX, onde X representa um ânion, sendo os mais importantes: OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} (DE MELO, 2010). |
| AFt | difere da fase AFm porque “t” (<i>three</i>) representa 3 unidades de CX. As fases AFt têm estrutura cristalina em forma de agulhas prismáticas, sendo a etringita a mais conhecida delas (DE MELO, 2010). |
| $CA\bar{S}H$ | Sulfoaluminato de cálcio hidratado |
| $C_xA_yH_z$ | aluminato de cálcio hidratado com composição química variável |
| CASH | Silicoaluminato de cálcio hidratado |
| CH | hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), portlandita |
| CSH | silicato de cálcio hidratado, tobermorita |

Grandezas

| | |
|-----------------|---|
| A | Absorção |
| C | Absorção de água por capilaridade |
| E | Módulo de Elasticidade |
| E_d | Módulo de Elasticidade Dinâmico. Módulo de elasticidade ou módulo de deformação inicial do concreto no instante t_0 (também abreviado para E_{ci}) |
| f_{ck} | Resistência característica do concreto |
| $I_{(v)}$ | Índice de vazios |
| $m_{(sat)}$ | Massa saturada do corpo de prova que permaneceu com uma das faces em contato com a água |
| $m_{(s)}$ | Massa do corpo de prova seco |
| Ppm | Partes por milhão |
| pH | Ponto de Hidrogênio |
| pI | Ponto Isoelétrico |
| S | Área da seção transversal do corpo de prova |
| V_f | Volume final |
| $V_{f,cimento}$ | Volume final de cimento |
| $V_{(p)}$ | Velocidade de pulso ultrassônico |
| ζ | Potencial Zeta |
| α_E | Parâmetro em função da natureza do agregado na mistura do concreto |

| | |
|--------------------|--|
| ε_{CS} | Deformação por retração, no intervalo de tempo (t, t ₀) |
| $\varepsilon_C(t)$ | Deformação específica do concreto no tempo t, quando não há impedimento à livre deformação do concreto, e a ele é aplicada, no tempo t ₀ , uma tensão constante no intervalo t – t ₀ |
| $\sigma_C(t_0)$ | Tensão no concreto devida ao carregamento aplicado em t ₀ |
| $\varphi(t, t_0)$ | Coefficiente de fluência do concreto |
| $\rho(s)$ | Massa específica seca, em massa/massa |
| $\rho(\text{sat})$ | Massa específica saturada, em massa/massa |
| $\rho(r)$ | Massa específica real, em massa/massa |
| ρ | Densidade do corpo de prova, em massa/volume |
| ν | Coefficiente de Poisson |

SUMÁRIO

| | |
|---|------------|
| 1. INTRODUÇÃO | 29 |
| 1.1. JUSTIFICATIVA DA PESQUISA..... | 32 |
| 1.1.1. Bibliometria..... | 34 |
| 1.2. Objetivos | 37 |
| 1.2.1. Objetivo Geral..... | 37 |
| 1.2.2. Objetivos Específicos | 37 |
| 1.3. Estrutura..... | 37 |
| 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... | 38 |
| 2.1. Materiais Inteligentes | 38 |
| 2.2. Materiais Autocicatrizantes | 39 |
| 2.3. Propriedades autocicatrizantes em materiais cimentícios | 41 |
| 2.3.1. Cimento Portland e seu Processo de hidratação | 42 |
| 2.3.2. Cicatrização Autógena De Materiais Cimentícios..... | 53 |
| 2.3.2.1. Carbonatação | 56 |
| 2.3.3. Cicatrização Autônoma de Materiais Cimentícios | 59 |
| 2.3.3.1. Introdução de Fibras | 60 |
| 2.3.3.2. Polímeros Superabsorventes | 63 |
| 2.3.3.3. Aditivos Cristalizantes e Agentes Expansivos..... | 64 |
| 2.3.3.4. Biocimento e Macro encapsulamento em Argila Expandida (AE) e Perlita (PE)..... | 67 |
| 2.3.3.5. Macro cápsulas tubulares ocas..... | 71 |
| 2.3.3.6. Sistema Vascular..... | 72 |
| 2.3.3.7. Microencapsulação | 73 |
| 2.4. Microencapsulação por coacervação complexa | 76 |
| 2.4.1. Membrana de hidrogel de microcápsulas (casca)..... | 84 |
| 2.4.1.1. Gelatina..... | 85 |
| 2.4.1.2. Goma Arábica..... | 86 |
| 2.4.2. Agente de cicatrização carregado na microcápsula (núcleo)..... | 86 |
| 3. METODOLOGIA DA PESQUISA..... | 90 |
| 3.1. Materiais | 91 |
| 3.2. Produção das microcápsulas biopoliméricas..... | 95 |
| 3.2.1. Preparação da emulsão primária a/o (EP): | 98 |
| 3.2.2. Preparação da fase contínua (FC), aquosa:..... | 98 |
| 3.2.3. Preparação da emulsão múltipla a/o/a (EM): | 99 |
| 3.2.4. Coacervação complexa e produção das microcápsulas: | 99 |
| 3.3. Caracterização das microcápsulas biopoliméricas | 101 |
| 3.3.1. Análise por Espectrometria de Absorção Atômica..... | 101 |
| 3.3.2. Análise por microscopia óptica | 101 |
| 3.3.3. Análise de tamanho por difração a laser..... | 101 |
| 3.3.4. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)..... | 103 |
| 3.4. Preparação dos Corpos de Prova (CP) de Matriz Cimentícia..... | 104 |

| | |
|---|------------|
| 3.5. Caracterização Matriz Cimentícia | 107 |
| 3.5.1. Avaliação da consistência da pasta-Método de Kantro | 109 |
| 3.5.2. Avaliação do calor de hidratação | 110 |
| 3.5.3. Determinação da resistência à Compressão | 113 |
| 3.5.4. Determinação da resistência à Tração na Flexão..... | 113 |
| 3.5.5. Determinação da Velocidade de Propagação da Onda Ultrassônica | 114 |
| 3.5.6. Determinação do Módulo de Elasticidade Dinâmico | 115 |
| 3.5.7. Determinação da Absorção de Água por Capilaridade | 119 |
| 3.5.8. Determinação da Absorção Total e Porosidade Aberta..... | 121 |
| 3.5.9. Análise morfológica por microscopia óptica..... | 122 |
| 3.5.10. Análise morfológica por Microscopia Eletronica de Varredura (MEV) | 123 |
| 4. RESULTADOS..... | 124 |
| 4.1. Microcápsulas Biopoliméricas com Silicato de Sódio..... | 124 |
| 4.1.1. Análise por Espectrometria de Absorção atômica..... | 127 |
| 4.1.2. Morfologia por Microscopia Ótica..... | 127 |
| 4.1.3. Análise de tamanho por difração a laser..... | 131 |
| 4.1.4. Morfologia por MEV e EDS | 134 |
| 4.2. Matriz Cimentícia com adição de Microcápsulas de Silicato de Sódio... 137 | |
| 4.2.1. Avaliação da consistência da pasta-Método de Kantro | 137 |
| 4.2.2. Avaliação do calor de hidratação | 139 |
| 4.2.3. Determinação da resistência à Compressão | 146 |
| 4.2.4. Determinação da resistência à Tração na Flexão..... | 149 |
| 4.2.5. Determinação da Velocidade de propagação da Onda Ultrassônica | 152 |
| 4.2.6. Determinação do Módulo de Elasticidade Dinâmico | 154 |
| 4.2.7. Determinação da Absorção de Água por Capilaridade | 156 |
| 4.2.8. Determinação da Absorção Total e Porosidade Aberta..... | 159 |
| 4.2.9. Análise morfológica por microscopia óptica..... | 162 |
| 4.2.10. Análise morfológica por Microscopia Eletronica de Varredura..... | 165 |
| 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 168 |
| 5.1. Conclusão..... | 168 |
| 5.1.1. Conclusão sobre as Microcápsulas Biopoliméricas com SS | 169 |
| 5.1.2. Conclusão sobre as Pastas Cimentícias | 169 |
| 5.2. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS | 171 |
| 5.2.1. Sugestão para pesquisas sobre Microcápsulas | 171 |
| 5.2.2. Sugestão para pesquisas sobre matriz cimentícia autocicatrizante..... | 172 |
| 6. PRODUÇÃO CIENTÍFICA DECORRENTE DESTA PESQUISA..... | 176 |
| 6.1. Produção Científica Própria-Publicada e Apresentada | 176 |
| 6.2. Produção de Iniciação Científica vinculadas à esta pesquisa | 176 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 178 |
| ADENDO A: Observações e evolução experimentais..... | 191 |
| ADENDO B: Misturador portátil e Agitador para homogeneização. | 209 |
| ANEXO A: Certificado de Análise da Gelatina Gelvitta..... | 211 |
| ANEXO B: Certificado de Análise da Gelatina Gelco | 212 |

1. INTRODUÇÃO

Na indústria da construção, o cimento Portland é o produto mais relevante, sendo utilizado como aglomerante em revestimentos, elementos estruturais, reforços e restaurações. É uma das principais commodities globais, influenciando indicadores econômicos e até enquadrando-se como um. O cimento vem sendo utilizado a milênios em matrizes estruturais ou apenas como ligante. O interesse do homem por este material aumenta a cada era e a tecnologia para sua fabricação e aplicação evoluíram junto com a história das construções, transformando-o no material de maior consumo no planeta.

O cimento surgiu na segunda metade do século XVIII, mas foi somente no século XIX que o construtor inglês Joseph Aspdin patenteou o cimento que conhecemos hoje como Cimento Portland. Ele deu esse nome pela semelhança que o produto endurecido tinha com as rochas extraídas numa pequena península inglesa com este nome. Entretanto a história do cimento começou bem antes disso e é rica de exemplos notáveis.

Entre 12.000 e 10.000 AC, na estrutura religiosa em Göbekli Tepe, na Anatólia, os pilares foram ligados ao terraço por meio de argila e calcário. Em Yiftah'el, na Galileia, há indícios de uso de fornos avançados e gestão de temperatura desde 7.000 anos AC. Em 4.000 AC, no Egito antigo, podem ter acontecido os primeiros usos de argamassa cimentícia para ligação de pedras de alvenarias. Por volta de 2.000 AC, em Lepenski Vir, Sérvia, um piso foi fabricado com areia, brita e cal originada da calcinação de pedra vermelha calcária. Uma pintura feita numa parede encontrada em Tebas, ilustra a preparação e uso deste material há pelo menos 1950 AC (Figura 1). Cerca de 500 AC, ao sul do mar Egeu, na Grécia, já usavam a Pozzolana natural, retirada do tufo vulcânico da ilha de Tera (hoje chamada de Santorini) na produção de argamassas de cal reforçadas. E na era romana, em 75 AC, o Teatro de Pompeia, na Itália, também usou Pozzolana em sua construção, extraindo o tufo vulcânico da região do Vesúvio (TROUT, 2019).

Figura 1. Pintura no túmulo de Rekhmire, Tebas (IL FARAONE TOURS, [s.d.]; LITTMAN et al., 2014).



A história do cimento mostra que a tendência desta indústria é sempre de crescimento, melhoria tecnológica e ampliação da área de utilização. Não há substituto à altura deste material tendo em vista que, até hoje, a geometria do elemento aplicado só é limitada pela capacidade de estruturar um molde que contenha a massa fresca. Essa versatilidade, associada ao baixo custo relativo e à elevada resistência mecânica que se pode alcançar, estimula o crescimento da indústria do cimento. Conseqüentemente, ela se tornou a maior causadora de emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE) dentre os processos industriais, sendo responsável por quase metade das emissões de CO₂ deste grupo (ZHANG et al., 2018). Isso porque na produção do clínquer, aproximadamente 44% de CO₂, em massa, é eliminado para a atmosfera (Equação 1, seção 2.3.1). Hoje, aproximadamente 5% das emissões de CO₂ globais vêm da produção do cimento (GIANNAROS et al., 2016) e dois terços delas vêm da decomposição do calcário na produção do clínquer.

Estudos relatados por Cheng-Yao Zhang, em 2018, mostram que a emissão cumulativa prevista de CO₂, relacionada ao uso de cimento de 2015 a 2100 por 175 países, poderá chegar a 45,45 bilhões de toneladas. Nesse estudo, o Brasil pode chegar a 1402,63 milhões de toneladas emitidas, constando no sexto lugar dentre os países pesquisados. O Reino Unido da Grã-Bretanha e Irlanda do Norte podem chegar a 325,26 Mt, a Alemanha a 331,99 Mt, e os Estados Unidos a 1596,64 Mt. A China e a Índia devem concorrer pelo indesejado pódio, com respectivamente 6953,22 Mt e 9305,62 Mt de CO₂ emitidos (ZHANG et al., 2018). O Sistema de Estimativas de Emissões e Remoções de Gases de Efeito Estufa (SEEG) divulgou que as emissões, CO₂e (t) GWP-AR6, do Brasil subiram 12% em 2021 comparado com 2020 (SEEG, 2023).

Em 2015, os custos de CO₂ evitado na indústria de produção de cimento estava estimada em torno de \$104 a \$188 dólares americanos por tonelada de CO₂ (ROGELJ et al., 2022).

Além da emissão direta de GEE, a indústria cimenteira também agride o ambiente no processo de extração da matéria prima (calcário de pedreiras e argila dos rios) e as possibilidades de redução profunda das emissões, no que concerne tal indústria, dependerá da substituição de materiais cimentícios e da disponibilidade de Captura e Armazenamento de Carbono (CCS-*Carbon Capture and Storage*) até novos processos serem dominados (IPCC-UNITED NATIONS BODY, 2023).

As manutenções periódicas e preventivas são imprescindíveis a diversas construções, uma vez que toda edificação tem um desempenho mínimo requerido para uma utilização segura. Além disso, as manutenções periódicas e preventivas alargam a vida útil, como preconizado pela norma NBR-15575-1 (ABNT, 2021). A cada intervenção positiva, danos são reparados antes que se tornem graves, melhorias ou reforços são feitos no intuito de equiparar alguma nova utilização não prevista anteriormente.

Especificar materiais inteligentes, tanto em novas construções, quanto nas etapas de intervenção, colabora para a dilatação dos intervalos de tempo entre manutenções e é uma das ferramentas mais eficazes para aumentar a durabilidade e, conseqüentemente, se aproximar da sustentabilidade na Indústria da Construção. Entretanto, ainda não é habitual este tipo de cuidado na especificação de materiais. Na Europa, o custo empregado na manutenção e recuperação de estruturas preexistentes fica entre 40 e 60% do orçamento geral em construção, sendo grande parte em concreto (GIANNAROS; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016). Em 1990 o Reino Unido dispendeu na ordem de 750 milhões de euros em reparo de concreto e em 2003 relatou-se um gasto superior a um bilhão de libras, significando um percentual superior a 3% do custo em toda a indústria da construção na nação (BUILDING RESEARCH ESTABLISHMENT LDT, 2003). Os Estados Unidos, sozinhos, são responsáveis por um gasto estimado entre 18 e 21 bilhões de dólares por ano em reparos, reforços e proteção das construções (LEMAY, 2020).

O uso de materiais não homogêneos de qualidade variável, falta de padronização nos projetos e aceleração do processo construtivo levam à necessidade de muitas reparações do material após a obra concluída (LEMAY, 2020). Reforço e reparos necessários durante a vida útil aumentam o custo do ciclo de vida das edificações, não só por conta do material, mas também devido ao valor do trabalho intensivo e especializado somado ao custo indireto gerado pela paralização operacional, já que a área útil fica em desuso durante o tempo de reparo (VAN TITTELBOOM; DE BELIE, 2013).

A otimização no consumo de materiais ampara dois dos pilares da sustentabilidade: o ambiental e o econômico. Sendo assim, o desenvolvimento de materiais cimentícios mais duráveis é uma ação positiva para que a Indústria da Construção Civil se torne sustentável. É caminhando neste sentido que esta pesquisa irá apresentar o desenvolvimento de um material cimentício inteligente, mais

especificamente com a adição de microcápsulas contendo agentes cicatrizantes em seus núcleos. Este novo sistema de autocicatrização promove o preenchimento das fissuras, inevitáveis nos elementos de matriz cimentícia, além de recuperar as suas características mecânicas. Também é esperado que haja uma maior resistência química para a estrutura, tendo em vista que a permeabilidade reduzida, dificulta a penetração de agentes agressivos do ambiente em volta.

1.1. JUSTIFICATIVA DA PESQUISA

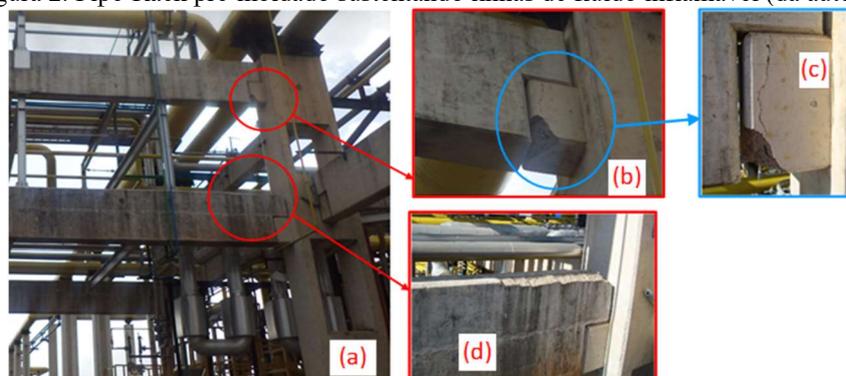
Por ser um material frágil e poroso, que muda drasticamente ao longo de sua vida (DRY, 2000) e devido sua natureza rígida, o material cimentício é muito suscetível à formação de trincas que ameaçam a sua durabilidade (VAN TITTELBOOM; DE BELIE, 2013). As normas mundiais de projeto de elementos em concreto ditam limites aceitáveis para dimensões de fissuras. A norma europeia estabelece valor-limite de 0,2 a 0,4 mm de espessura de fissura, levando em conta a função e a natureza propostas para a estrutura (EUROCODE 2, 2004). Quando a estrutura retém água, os valores recomendados dependem da pressão hidrostática e da espessura da estrutura de contenção, e variam de 0,05 mm a 0,2 mm como limites de espessura (EUROCODE 2, 2006). A norma brasileira NBR 6118 (ABNT, 2023) definiu o intervalo de 0,2 a 0,4 mm como valor-limite, que depende do tipo de armadura (se ativa ou passiva) e da classe de agressividade ambiental. As limitações para as larguras de trincas visam impedir qualquer passagem de água dentro de um tempo relativamente curto porque, mesmo quando pequenas e sem grandes propagações, as fissuras ou microfissuras servem como caminhos livres para passagem de agentes agressivos presentes na atmosfera circundante.

As microfissuras vêm a se tornar passagem para substâncias que corroem o aço do concreto armado e danificam o próprio concreto. Sulfatos ou ácidos presentes no meio ou água do mar ou simples humidade e cloretos penetram pelas fissuras, que aumentam devido a expansão do produto resultante da corrosão do aço. O aumento da permeabilidade do concreto gera mais infiltração e, casualmente, a descaracterização do elemento construtivo. Com o tempo, o aço pode ser completamente desintegrado levando a um colapso estrutural, principalmente em estruturas pré ou protendidas.

No caso de edificações e equipamentos em espaços industriais ou civis, mesmo quando a estrutura danificada pode ser reparada, geralmente a intervenção é demorada,

dispendiosa e com mão de obra especializada. Os *pipe-racks* que sustentam tubulações em refinarias, por exemplo, não podem ser inspecionados com frequência, já que as paradas de manutenção neste tipo de indústrias equivalem a enorme perda financeira por hora de produção interrompida (Figura 2). Pontes de concreto também são exemplos onde a inspeção localizada é dificultada pela dimensão e posição dos elementos estruturais, agregando ainda o risco a que se sujeita o pessoal que vistoria e opera a manutenção deste tipo de obra de arte (Figura 3). Estes são apenas dois exemplos onde a melhora da propriedade auto cicatrizante dos materiais cimentícios trará vantagens notáveis.

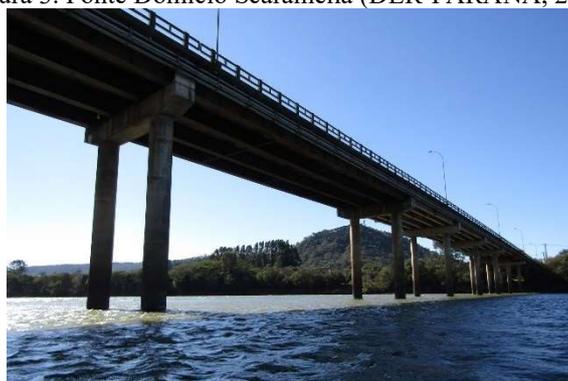
Figura 2. Pipe-Rack pré-moldado sustentando linhas de fluido inflamável (da autora).



Desplacamento de concreto, formato piramidal com aproximadamente 15x20x20cm, de um dos cantos do consolo no pilar pré-moldado PP-X, do Pipe-Rack que sustenta linhas de fluido inflamável em uma instalação industrial. Local de difícil visualização e manutenção.

Vista de baixo do Pipe-Rack (a); aproximação do consolo superior visto por baixo (b) e frontal (c); aproximação do consolo inferior visto por cima (d).

Figura 3. Ponte Domício Scaramella (DER-PARANÁ, 2023).



Usuários da ponte tiveram que sujeitar-se a operação pare-e-siga para execução de obras de recuperação e manutenção estruturais.

O desenvolvimento de cimento autocicatrizante é muito importante para a Indústria da Construção e existem infinitas possibilidades no desenvolvimento de novos

sistemas de cicatrização. Desde a publicação da pesquisa de Scott R. White (2001), que tratava da cicatrização autônoma de compósitos poliméricos, o interesse acadêmico e industrial por materiais autocicatrizantes cresceu bastante. Por ser uma das Indústrias de maior relevância para a sociedade, a construção civil percebeu a importância em desenvolver materiais com esta qualidade para seu setor.

A otimização no consumo de materiais concilia sustentabilidade ambiental e econômica. A sustentabilidade econômica vem através da redução dos custos que envolvem reconstrução, restauração e perda econômica pela inoperabilidade do espaço isolado para manutenções. A sustentabilidade ambiental tem seu ganho pela redução de entulhos, eliminação de retrabalho e menor utilização de novos materiais. Substituição do material cimentício padrão também implica em menos poluição ambiental pelo processo de fabricação, já que a demanda é reduzida. A pesquisa e desenvolvimento de materiais cimentícios mais duráveis tem o propósito de fazer, também, a Indústria da Construção Civil um setor mais sustentável.

Existem diversas abordagens para materiais cimentícios autocicatrizantes. Uma técnica simples, de fácil produção, envolve a incorporação de agentes de cicatrização em microcápsulas a serem incorporados na massa fresca do material cimentício (LITINA; AL-TABBAA, 2020). Uma pesquisa bibliométrica demonstrou que o interesse da comunidade científica neste tema vem crescendo exponencialmente, mas sua origem é relativamente recente e ainda existem muitas lacunas a serem preenchidas.

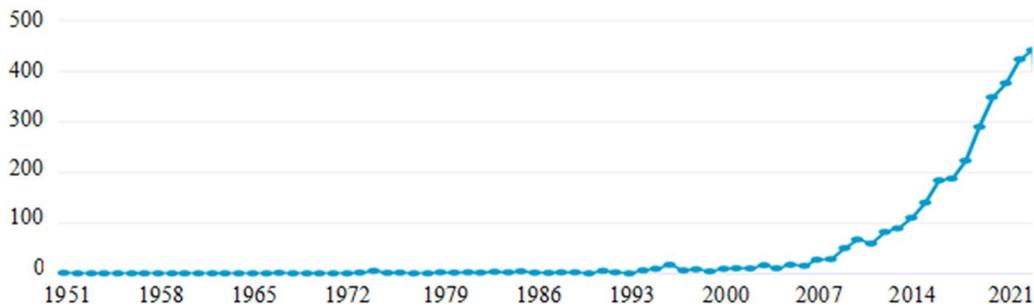
1.1.1. Bibliometria

Uma análise bibliométrica inicial foi feita a partir da Scopus (Elsevier) e os dados foram tratados e analisados. Esta seção traz um resumo dessa análise.

A busca por materiais inteligentes autocicatrizantes (fora da temática médica ou de humanas) retornou 59.530 documentos publicados desde 1925, mas foi no fim do século XX que a curva de publicações sobre “*Smart Materials*” ganhou inclinação ascendente. Focando a busca em materiais cimentícios autocicatrizantes, 3.312 documentos foram selecionados pela plataforma.

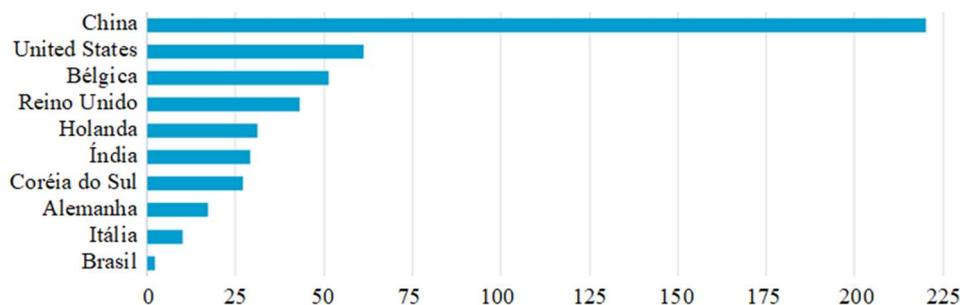
Nesta base de dados, Carolyn M. Dry foi uma das primeiras a publicar sobre autocicatrização em material cimentício, em 1994, pela introdução de um sistema de cicatrização autonômica. Entretanto, este tema também só ganhou notoriedade a pouco mais de uma década, quando passou a apresentar crescimento exponencial, como pode ser observado na Figura 4. Neste período, os termos “*self-healing materials*” e “*self-healing*” obtiveram os maiores crescimentos na frequência através do tempo.

Figura 4. Produção Científica Anual, segundo a base de dados Scopus, voltada a materiais de matriz cimentícia auto cicatrizante (extraído do Scopus (Elsevier), em 04/11/2023).



Destacando a autocicatrização por sistemas de micro encapsulamento, a busca retornou com 511 documentos. Os países onde se tem mais publicações no tema, com palavras chaves combinadas desta forma são China, Estados Unidos, Bélgica e Reino Unido, mas outros países se juntam por este interesse como se observa na Figura 5.

Figura 5. Quantidade de documentos publicados por país ou território, segundo a base de dados Scopus, voltada a materiais de base cimentícia auto cicatrizante com introdução de microcápsulas

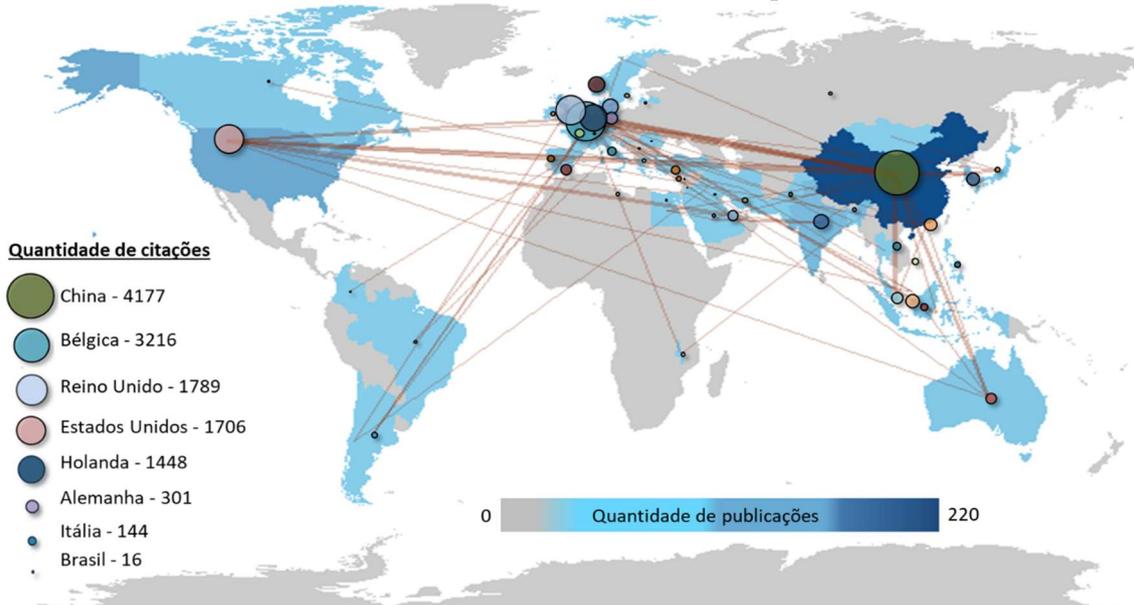


(extraído do Scopus (Elsevier), em 04/11/2023).

Uma análise de coautoria, após tratamento de dados dos 511 documentos importados, resultou em 43 países ou territórios conectados com coautoria neste tema. O Brasil está entre eles, com 2 documentos publicados (um com a Itália e outro com a

Espanha) e 16 citações. Os países campeões em coautoria são a China, os Estados Unidos, a Holanda, a Bélgica, a Alemanha e o Reino Unido, com respectivamente 220, 60, 31, 51, 16 e 43 documentos publicados em coautoria e, respectivamente, 4177, 1706, 1448, 3216, 301 e 1789 citações. Com o tema ganhando cada vez mais o interesse da comunidade científica, a colaboração entre instituições cresce, o que pode ser percebida no mapa mundial de colaboração (Figura 6).

Figura 6. Mapa Mundial de Colaboração dos Países, no tema voltado para materiais de base cimentícia auto cicatrizante com introdução de microcápsulas.



Mapa extraído do software Biblioshiny, após tratamento dos dados importados do Scopus (511 documentos selecionados).

Portanto, esta pesquisa está inserida numa área de conhecimento em crescimento e pretende preencher lacunas existentes na área de conhecimento da produção de microcápsula como sistema de cicatrização autônoma. Desta forma, irá estimular a geração de produtos úteis, duráveis e sustentáveis para a construção civil.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho foi desenvolver e caracterizar um material cimentício auto cicatrizante, através da adição de microcápsulas biopolimérica contendo silicato de sódio.

1.2.2. Objetivos Específicos

1. Desenvolver microcápsulas com silicato de sódio como núcleo ativo, caracterizá-las quanto a morfologia e análise de tamanho;
2. Avaliar as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais cimentícios com microcápsulas biopoliméricas contendo água ou silicato de sódio, bem como avaliar tais propriedades do material cimentício sem aditivo e contendo silicato de sódio livre na água de mistura;
3. Avaliar a capacidade de autocicatrização dos materiais cimentícios com microcápsulas biopoliméricas contendo água ou silicato de sódio, bem como avaliar tais propriedades do material cimentício sem aditivo e contendo silicato de sódio livre na água de mistura.

1.3. Estrutura

Este trabalho está estruturado em nove capítulos. Este capítulo aborda o cimento no contexto histórico-global, ambiental e econômico e justifica a importância da pesquisa. O segundo capítulo trata da fundamentação teórica aliada ao estado da arte. O terceiro capítulo apresenta os materiais e métodos utilizados nesta pesquisa. O quarto refere-se a discussão dos resultados obtidos. Os demais capítulos apresentam as considerações finais, sugestão para trabalhos futuros, produção científica decorrente desta pesquisa e referências bibliográficas.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo reúne o conhecimento atual sobre materiais inteligentes e, dentro deles, os autocicatrizantes. Maior foco será dado aos materiais cimentícios e a autocicatrização por meio da adição de microcápsulas. Serão relatados alguns conhecimentos adquiridos por estudiosos e pesquisadores de notório saber relevantes para esta pesquisa, além de experiências cujas publicações tenham sido amparadas por instituições respeitáveis dentro da academia, no meio científico e no meio profissional.

2.1. Materiais Inteligentes

Os materiais inteligentes são materiais projetados para reagirem controladamente a certos estímulos, sejam eles físicos, mecânicos ou alterações ambientais e químicas. Eles já estão presentes em diversas áreas como a médica, robótica, computação e até da construção. Dispositivos eletrônicos como sensores termoeletrônicos, células para placas de armazenamento de energia solar e outros revestimentos funcionais inteligentes são exemplos de aplicação destes materiais multifuncionais que conseguem regular-se para manter a estabilidade em ambientes que sofrem variação de temperatura. Outros estímulos interessantes para criação de materiais inteligentes são a variação de campo elétrico ou magnético, flutuações na pressão, alteração de pH ou presença de compostos químicos. Especificamente na Indústria da Construção, é grande o interesse em desenvolver materiais inteligentes que reajam à corrosão metálica, à alteração de umidade e que possam se recompor após impactos ou outras tensões aplicadas.

A engenharia moderna tem manipulado elementos de base polimérica, metálica e cerâmica, aproveitando as vantagens de cada material para criar outros mais duráveis e capazes de adaptar-se ao meio em que serão inseridos, com mais resistência e durabilidade. Os *Smart Materials* colaboram, não só para dar durabilidade e resistência ao próprio material, mas também segurança e bem-estar para os usuários dos produtos. Na indústria da construção, já são concebidos isolamentos térmicos com materiais de mudança de fase encapsulados (RIBEIRO DE SOUZA, 2017).

Strain Hardening Cementitious Composites (SHCC), também chamados de *Engineered Cementitious Composites* (ECC), *i.e.* Compósitos Cimentícios Projetados, são compósitos cimentícios com comportamento de enrijecimento à tração, exibindo

formação de múltiplas fissuras. O reforço de materiais com fibras, por exemplo, gera esse comportamento característico. Quando o elemento curado é carregado, ao invés de serem produzidas trincas largas e localizadas em poucos lugares, como acontece no concreto convencional, a introdução de fibras distribui a carga, provocando aumento da quantidade e diminuição da espessura das fissuras. As fissuras, então, são preenchidas de forma autógena pela própria matriz.

São inúmeros os exemplos de materiais multifuncionais que já possuem sua eficiência comprovada na indústria e no setor produtivo em geral, como os biopolímeros, os polímeros condutores e os nanotubos de carbono (idealizado a partir de folhas de grafeno enroladas). Dentro do campo de Materiais Inteligentes, existe o estudo específico para busca da autocicatrização de materiais. Estes são capazes de recompor suas propriedades originais após algum dano sofrido. Na indústria aeroespacial, esta qualidade é um grande diferencial, já que materiais danificados podem implicar em necessidade de acesso a um ambiente com condições de risco extremas. E a indústria da construção Civil também tem mostrado bastante interesse neste tipo de material.

2.2. Materiais Autocicatrizantes

A autocicatrização de materiais pode ocorrer de forma autógena ou autônoma. Certos materiais possuem a habilidade de cicatrizar pequenas fissuras sem necessidade de intervenção externa. Ou seja, o potencial para selar trincas e retomar as propriedades mecânicas faz parte de suas características. Isto é o que se chama de capacidade autógena ou autogênica de auto cicatrização. Esta capacidade está presente na própria matriz do material, sem a necessidade de introdução de outros elementos em sua mistura ou de intervenção externa para que a cicatrização se inicie. Trata-se de uma característica intrínseca do material e isto é possível graças ao caráter reversível de ligações químicas desfeitas ou ao fornecimento constante de elementos que possibilitam novas ligações durante a vida útil do material (GIANNAROS; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016). Por outro lado, pode haver a colaboração de outros elementos ou dispositivos introduzidos ao sistema especificamente para dar início ou aprimorar o processo de autocicatrização. Nestes casos, o material passa a ter uma capacidade autônoma ou autonômica de autocicatrização (DE SOUZA; SANCHEZ, 2023).

Scott R. White desenvolveu em 2001 um sistema de autocicatrização em uma matriz de epóxi, onde foram adicionadas microcápsulas com

monômero dicitoclopentadieno (DCPD) e catalizador de fase sólida Grubbs. Ele relatou eficiência de cicatrização maior do que 90% além do aumento de resistência a fratura inerente a resina (WHITE et al., 2001). Em outro trabalho de Scott R. White, em 2006, desenvolvido com diversos pesquisadores, a autocicatrização foi testada com a encapsulação do catalizador dilaurato de dibutilitina (DBTDL). As microcápsulas de poliuretano foram formadas através do processo de polimerização interfacial e eram constituídas por uma casca de poliuretano envolvendo uma mistura de clorobenzeno. Depois de prontas, as cápsulas foram inseridas na matriz de termofixo de éster epóxi vinílico. Nesta pesquisa, a cicatrização era causada pela reação entre peróxido de benzoíla (BPO) e dimetilanilina (DMA) como iniciador e ativador, respectivamente. Enquanto no sistema proposto por White, em 2001, a autocicatrização se dava pela interação de um agente de cicatrização fluido e a partícula catalizadora sólida, neste trabalho de 2006 havia a separação de fase baseada na interação de dois constituintes líquidos. Este sistema de auto cicatrização apresentou mais estabilidade, resistência à desativação pela água, pelo ar e pela matriz de éster vinílico, porém as eficiências de cicatrização foram inferiores ao obtido pelo sistema com Grubbs (CHO et al., 2006).

Michael Kessler, em 2003, demonstrou o comportamento de um material auto cicatrizante cuja matriz era de polímero estrutural reforçado com fibra micro encapsulada. O catalizador sólido estava disperso na matriz, assim como as microcápsulas. Ao se propagarem, as fissuras desencadearam a liberação do agente de cicatrização presente nas cápsulas. A ligação das faces das fissuras se deu pela reação deste agente com o catalizador, levando à polimerização. Na temperatura ambiente, a dureza da fratura virgem interlamelar era recuperada em até 45%, ao passo que à 80°C a recuperação subia para 80% (KESSLER; SOTTOS; WHITE, 2003).

Em 2005 e 2006, Ian Bond, Richard Trask e Jody Pang estudaram um sistema de autocicatrização empregando fibras ocas preenchidas com o fluido. Ao serem atingidas pelas fissuras, as fibras eram rompidas e liberavam uma resina epóxi e o endurecedor para dentro das trincas. Daí a cicatrização era promovida recuperando parte considerável da resistência a flexão do compósito sob impacto em baixa velocidade (PANG; BOND, 2005a, 2005b; TRASK; BOND, 2006).

Em 2007, Keller estudou um elastômero dimetil polissiloxano, ou Polidimetilsiloxano (PDMS), com comportamento de suportar alta tensão e baixo módulo de elasticidade. Foram implantadas microcápsulas com a função de dar-lhe a

característica de autocicatrização. Em análise dos sistemas estudados até o momento, tanto os de fase separada quanto os de fibra oca, concluem-se que a cicatrização com base em reação de dois fluidos pode ser eficiente. O elastômero de autocicatrização desenvolvido por Keller *et al.* (2007) utilizou sistema duplo de cápsulas com um sistema contendo uma resina PDMS terminada em vinilo e complexos catalisadores de platina, mais um copolímero PDMS que cruzava a resina funcional através do catalisador de platina. Nos testes, parte das cápsulas romperam quando atingidas pelas fissuras, embora até 50% de seu volume tenha resistido a deformação elástica da matriz sob tração sem apresentarem danos. O elastômero apresentou recuperação das propriedades de resistência ao rasgo em um mínimo de 70% (KELLER; WHITE; SOTTOS, 2007). Segundo Michael W. Keller e colaboradores, além de fornecer propriedades de auto cicatrização com eficiência de 100%, as microcápsulas adicionadas ao material lhe concederam mais resistência ao rasgo. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) indicaram alteração na morfologia das superfícies dos rasgos que, após preenchidos com as microcápsulas, se apresentaram mais ásperas.

As pesquisas em torno de materiais cimentícios autocicatrizantes têm intensificado neste século XXI, como pôde ser observado numa breve análise bibliométrica (Figura 4). Em busca de maior durabilidade para as edificações, o interesse por materiais inteligentes e, especificamente, pelos autocicatrizantes têm contaminado as indústrias da construção e cimentícia, já que tanto nas edificações industriais quanto nas civis, os elementos e peças em serviço devem ser sempre inspecionadas. Como grande parte das estruturas são construídas em concreto armado e revestidas com argamassas, as propriedades de autocicatrizante em materiais cimentícios são altamente relevantes na concepção de seus projetos.

2.3. Propriedades autocicatrizantes em materiais cimentícios

A durabilidade dos materiais cimentícios está relacionada a sua composição e integridade física e, para elementos em concreto sujeitos a ambientes agressivos ou a penetração de água, quanto maior o potencial de auto selagem da amostra, maior será sua vida útil (HEARN; MORLEY, 1997). É conveniente diferenciar selagem de fissuras e autocicatrização. A selagem fecha visualmente as trincas e melhora a durabilidade, enquanto o processo de autocicatrização, além das vantagens obtidas pela selagem, proporciona também a recuperação de propriedades mecânicas (Giannaros *et al.*, 2016).

Os materiais cimentícios possuem a habilidade de cicatrizar pequenas fissuras sem necessidade de intervenção externa (até 200 μm). Os mecanismos de cicatrização inerentes às propriedades do cimento se manifestam em diversas idades do material e dependem basicamente do estado da matriz cimentícia e de como fora a cura do elemento.

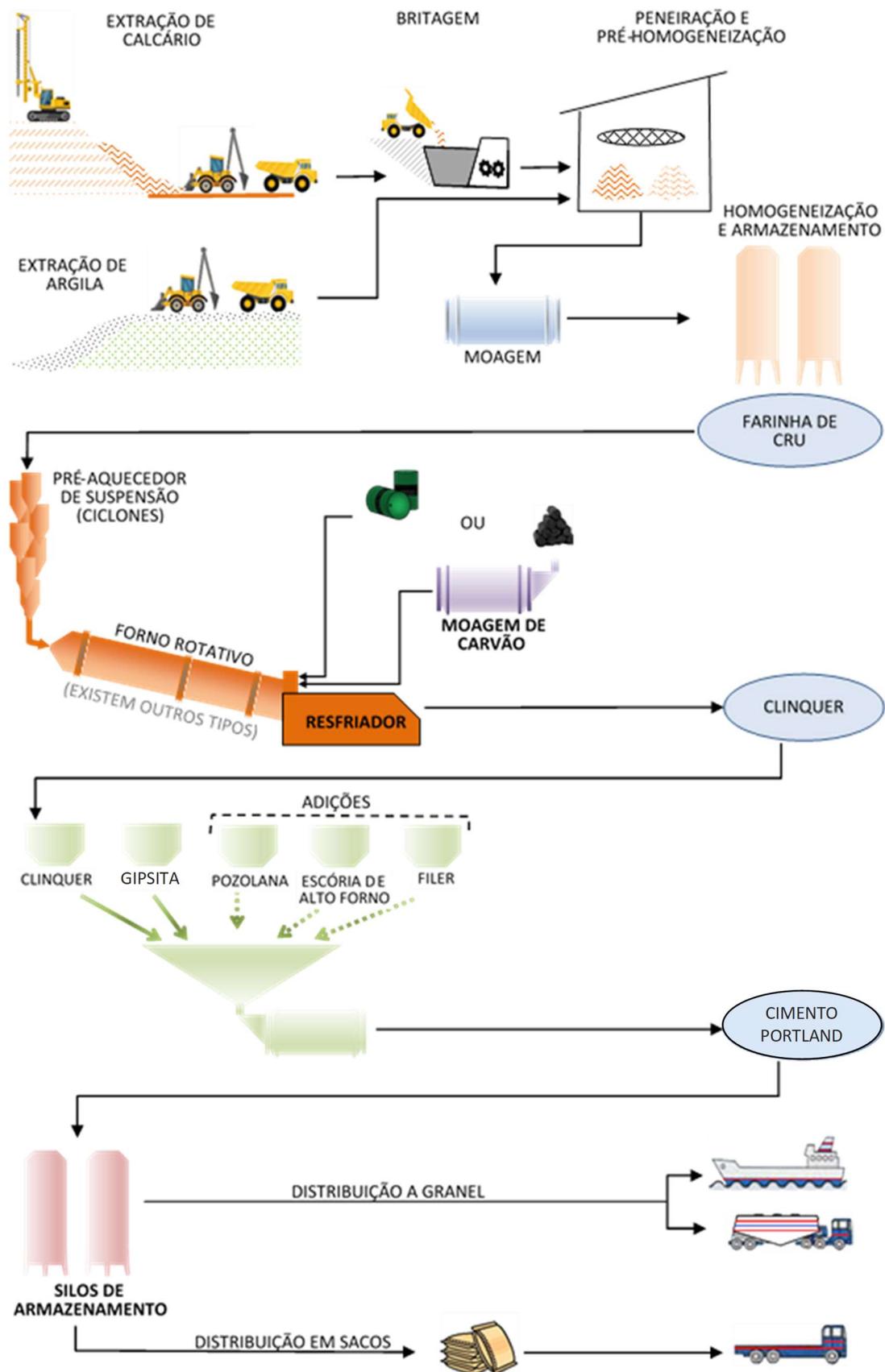
As auto cicatrizações podem ser classificadas em autógena ou autônoma, que pode ser classificada em ativa ou passiva. É autocicatrização autônoma ativa quando a ativação do processo exige a intervenção humana e passiva quando não necessita (DE SOUZA; SANCHEZ, 2023). O processo de auto cicatrização, seja ele autógeno ou autônomo, está profundamente ligado aos componentes formados em decorrência das reações durante o processo de hidratação da matriz cimentícia. As reações pelas quais o cimento Portland se torna um material aglomerante acontecem na pasta, constituída por água e cimento. Quando a água entra em contato com a partícula de cimento, ocorrem reações envolvendo os silicatos e aluminatos, que geram as fases hidratadas do cimento, e as novas moléculas formadas se ligam levando ao endurecimento, dando firmeza e resistência à peça moldada (HARRISSON, 2019; VAN TITTELBOOM; DE BELIE, 2013). Sendo a resistência uma das propriedades mais relevantes da pasta de cimento hidratada, é primordial compreender a parcela de responsabilidade de cada composto durante este processo.

2.3.1. Cimento Portland e seu Processo de hidratação

O cimento é classificado como material cerâmico e é fabricado a partir de fontes de cal (CaO), sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3). O CaO , em sua grande parte, deriva do carbonato de cálcio (CaCO_3) presente em calcários, e vem normalmente acompanhado de outros compostos como chumbo, flúor e zinco. A alumina e a Sílica também podem aparecer em pequenas quantidades no calcário, mas suas fontes principais são jazidas de argila e cinzas vulcânicas (STROTHER, 2019).

O cimento pode ser produzido por via seca ou por via úmida (técnica menos utilizada atualmente). A Figura 7 representa um esquema do processo industrial cimentício com produção via seca.

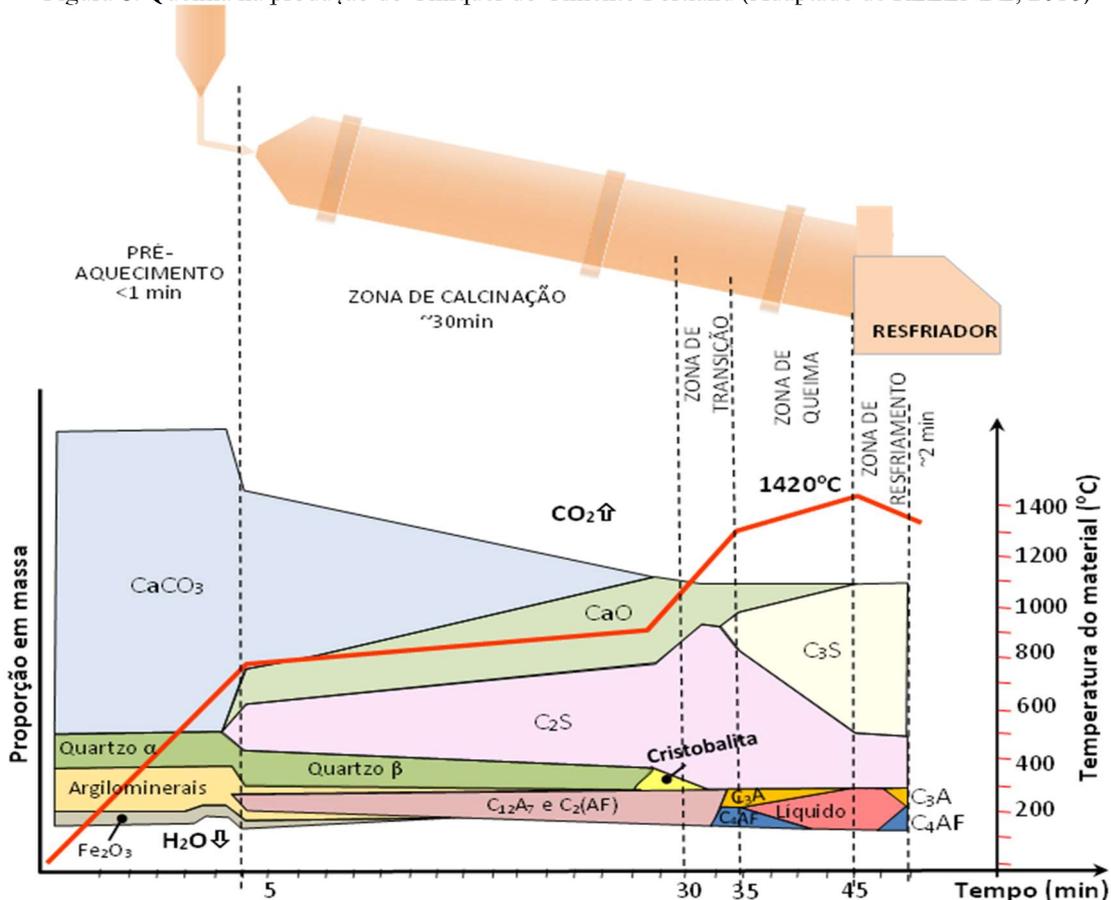
Figura 7. Esquema das etapas industriais envolvidas na produção de cimento (da autora).

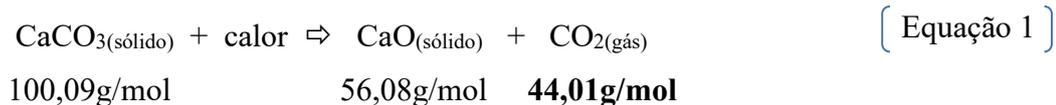


O calcário extraído é conduzido ao britador, depois é juntado à argila para peneiração e pré-homogeneização. Em seguida essa mistura é moída e dosada. Caso algum componente químico essencial esteja com a dosagem inadequada, faz-se adições minerais corretiva. Outras fontes são necessárias para juntar toda a matéria prima secundária indispensável na formação do clínquer (HARRISSON, 2019), como areia de quartzo para aumentar a proporção de sílica (STROTHER, 2019), Bauxita e minério de ferro. Nova homogeneização é feita e esta mistura, denominada “Farinha de cru”, segue para ser armazenada em silos.

Posteriormente, esta “farinha” é lançada em fornos cuja temperatura pode ultrapassar 1450°C. Durante esta etapa, aproximadamente 44% da massa é eliminada em forma de CO₂. Na saída do último forno, o material que foi aquecido é resfriado bruscamente originando o clínquer, material base de todo cimento Portland. O clínquer tem diâmetros de 10 a 25 mm e é direcionado ao moinho de bolas enquanto é adicionada a gipsita e outras adições. A Figura 8 e a Equação 1 representam a reação química do processo sobre o calcário, que gera emissão de cerca de 44% de CO₂ em massa.

Figura 8. Queima na produção do Clínquer do Cimento Portland (Adaptado de REZENDE, 2016)





O cimento Portland que é comercializado vem da moagem e mistura do clínquer com outras adições, que darão as características específicas de cada tipo de cimento (Figura 7). A gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) é essencial, independentemente do tipo de cimento, visto que é adicionada para alargar o tempo de pega, ou seja, para que a hidratação do cimento desacelere. Sem ela, não seria possível a moldagem apropriada da massa antes de seu endurecimento (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016). As outras adições (Pozolana, escória de alto-forno, fillers) darão ao cimento características distintas, para utilizações variadas. Finalizada a produção, cada tipo de cimento é armazenado em silos separados para posterior transporte, ensacados ou a granel.

A respeito das adições, as cinzas volantes são utilizadas como opção na substituição da argila natural e as escórias de alto-forno são potenciais fornecedoras de matéria prima, além de sua utilização proporcionar economia na emissão de CO_2 para a atmosfera (HARRISSON, 2019).

A qualidade do clínquer, e conseqüentemente do cimento, é fortemente influenciada pelos contaminantes presentes nas jazidas de calcário. São alguns destes contaminantes: o óxido de magnésio (MgO), presente na dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) que vem no calcário; cloretos, que podem estar no calcário, quando extraído próximo do mar, em forma de cloreto de sódio (NaCl); fluoretos presente em calcários alterados por soluções mineralizadas; álcalis, que são compostos de sódio (Na) e potássio (K), provenientes tanto da argila quanto do calcário (STROTHER, 2019). Os sulfatos alcalinos são outras fases comumente presentes no clínquer (K_2SO_4 , Na_2SO_4 , CaSO_4) (HARRISSON, 2019).

Na indústria cimenteira, as notações são feitas com base na primeira letra dos óxidos da composição química. Posto isso, onde se lê “C”, entende-se “CaO” (óxido de cálcio), onde se lê “S”, entende-se “ SiO_2 ” (óxido de silício), “H” se refere a “ H_2O ” (óxido de hidrogênio) e assim sucessivamente. Outros óxidos que coincidem em primeira letra terão uma linha sobreposta a letra. A Figura 9 traz os exemplos mais frequentes.

Figura 9. Notação química na indústria cimentícia

| | | | | | | | | | |
|-----------------|-----------------|------------------|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|-----|
| CO ₂ | SO ₃ | H ₂ O | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | MgO |
| ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ |
| C̄ | S̄ | H | C | S | A | F | K | N | M |

(Coletado pela autora da literatura comum sobre cimento).

Os principais componentes do clínquer (Quadro 1) são cristalinos e fornecem as características físicas e mecânicas do cimento que será fabricado.

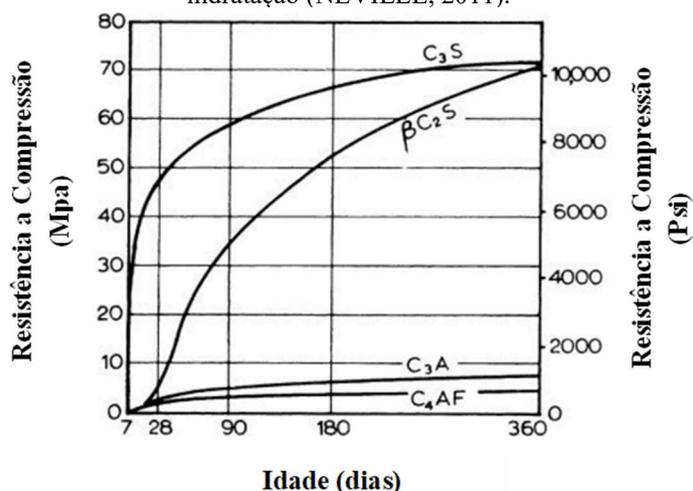
Quadro 1: Principais componentes do clínquer.

| Nome da fase | Composição de óxidos | Descrição Química | Notação Química | Composição Química |
|--------------|---|-----------------------------|-------------------|--|
| Alita | 3CaO.SiO ₂ | Silicato Tricálcico | C ₃ S | Ca ₃ SiO ₅ |
| Belita | 2CaO.SiO ₂ | Silicato Dicálcico | C ₂ S | Ca ₂ SiO ₄ |
| Celita | 3CaO.Al ₂ O ₃ | Aluminato Tricalcico | C ₃ A | Ca ₃ Al ₂ O ₆ |
| Ferrita | 4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃ | Ferroaluminato Tetracálcico | C ₄ AF | 2(Ca ₂ AlFeO ₅) |

(Coletado pela autora da literatura comum sobre cimento).

O cimento, ao ser misturado à água, reage de forma exotérmica levando à cristalização de produtos hidratados e ganho de resistência mecânica. Cada fase reage em um tempo diferente: Os aluminatos reagem rapidamente, o que, sem a adição da gipsita, impediria a moldagem completa da massa. O C₃A contribui para a resistência nas primeiras horas, reagindo mais lentamente no decorrer da vida do material. O C₄AF não tem relevância no ganho de resistência da pasta, visto que, a princípio, reage rapidamente, porém logo em seguida é auto retardado. A alita (C₃S) é a principal responsável pela resistência do cimento endurecido durante a sua vida útil, enquanto a belita (C₂S), que também ocasiona boa parte da resistência, reage mais lentamente nos primeiros meses. A Figura 10 apresenta o desenvolvimento da resistência destes componentes em relação ao tempo.

Figura 10. Desenvolvimento da resistência a compressão dos compostos básicos do cimento em hidratação (NEVILLE, 2011).



Fases de CaO não ligadas (livres) e óxidos de magnésio podem causar instabilidade na reação de hidratação do cimento se vierem em proporções maiores que 5% (HARRISSON, 2019).

Ao fim do processo de queima, a composição química usual do clínquer do cimento Portland, e as propriedades tecnológicas de cada fase durante a hidratação, estão apresentadas na Tabela 1 (REZENDE, 2016).

Tabela 1: Composição química do Clínquer do CPC e suas propriedades (Rezende, 2016).

| Composto | Clínquer (%) | Propriedades tecnológicas |
|--|--------------|---|
| Silicato Tricálcico (Alita) | 50-65 | Endurecimento rápido. Alto calor de hidratação. Alta resistência inicial |
| Silicato Dicálcico (Belita) | 15-25 | Endurecimento lento. Baixo calor de hidratação. Baixa resistência inicial |
| Aluminato Tricálcico (Celita) | 6-10 | Pega rápida e deve ser controlada com adição de gipsita. Susceptível ao ataque de meios sulfatados. Alto calor de hidratação. Alta retração. Baixa resistência final. |
| Ferro Aluminato Tetracálcico (Ferrita) | 3-8 | Endurecimento lento, resistente a meios Sulfatados. Não tem contribuição para resistência mecânica. Cor escura. |
| Cal livre | 0,5 – 1,5 | Em maiores quantidades causam aumento de volume e fissuração. |

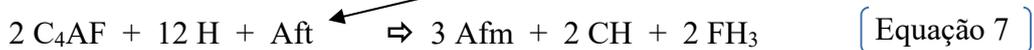
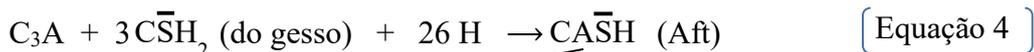
Ao fim do processo de hidratação do cimento, terão sido dissolvidos os componentes constituintes do clínquer e outros não inertes, formando, principalmente, os três elementos de reação primária descritos no Quadro 2.

Quadro 2: Elementos resultantes de reações primárias na hidratação do cimento.

| Nome do elemento | Notação Química | Composição de Óxidos |
|---|-----------------|--|
| Silicato de Cálcio Hidratado | CSH | CaO.SiO ₂ .(H ₂ O) ₄ |
| Hidróxido de Cálcio ou Portlandita | CH | Ca(OH) ₂ |
| Sulfoaluminato de Cálcio Hidratado - Etringita Primária (Aft) e - Monosulfato (Afm) | CASH | 6(CaO).(Al ₂ O ₃).3(SO ₄).32(H ₂ O) 4(CaO).(Al ₂ O ₃)..(SO ₄).18(H ₂ O) |

A hidratação do silicato dicálcico (C₂S) produz predominantemente o CSH (silicato de cálcio hidratado). Já a do silicato tricálcico (C₃S) produz tanto CSH quanto CH (hidróxido de cálcio, ou portlandita). O óxido de cálcio (CaO) presente de forma livre no clínquer também participa da formação da portlandita. A hidratação do aluminato tricálcico (C₃A), reagindo também com o sulfato da gipsita (CaSO₄.2H₂O), produz o sulfoaluminato de cálcio hidratado (HARRISSON, 2019).

Como um guia, não como equações estequiométricas exatas, é possível escrever as reações do processo de hidratação de um Cimento Portland Comum (CPI) como dado a seguir (NEVILLE, 2011):



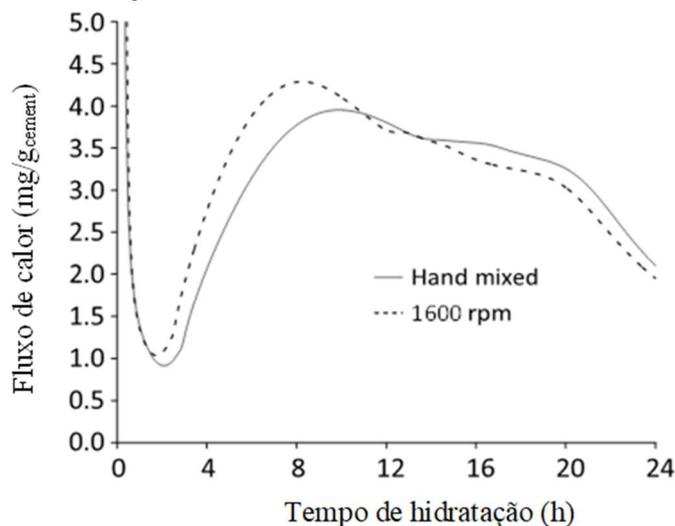
Após o contato da água com o cimento anidro, dá-se início uma reação de natureza exotérmica. A avaliação das taxas de calor envolvidas na hidratação de massas cimentícias é muito importante pois este calor contribui para fissuração em elementos de concreto e argamassas. Aumento da temperatura não controlado, seguido de um resfriamento, leva a tensões de retração provocando fissuras internas por todo o maciço.

Mesmo num processo bem controlado, a elevação mais alta da temperatura ocorre dentro das primeiras 24 a 72 horas da hidratação do cimento e está diretamente relacionada à mineralogia e tamanho das partículas do cimento (SEDAGHAT; ZAYED; SANDBERG, 2013). A intensidade e o fluxo do calor também dependem da composição da mistura.

No processo de hidratação do cimento estas reações químicas exotérmicas e a energia térmica envolvida neste processo podem ser estudadas através da técnica de calorimetria. Existem diversos tipos de instrumentos aptos para este estudo. A calorimetria isotérmica é a mais comum neste campo cimenteiro, pois permite a medição direta a partir de pequenas massas (1 a 100 g) de amostras de pastas ou argamassas, tornando-a mais versátil, principalmente, na área de estudo do cimento. Nesta técnica, através da condução térmica, é medida a energia térmica (taxa de produção de calor) durante a hidratação da pasta de cimento (WADSÖ et al., 2016).

A hidratação do cimento é influenciada pela intensidade (energia) de mistura da pasta, como mostrado na Figura 11, e, em geral, possui escala de tempo muito maior que as típicas dos calorímetros isoterma (100 a 1000s), portanto não se faz necessário a utilização da equação de Tian, exceto se reações precoces estiverem em estudo (WADSÖ et al., 2016).

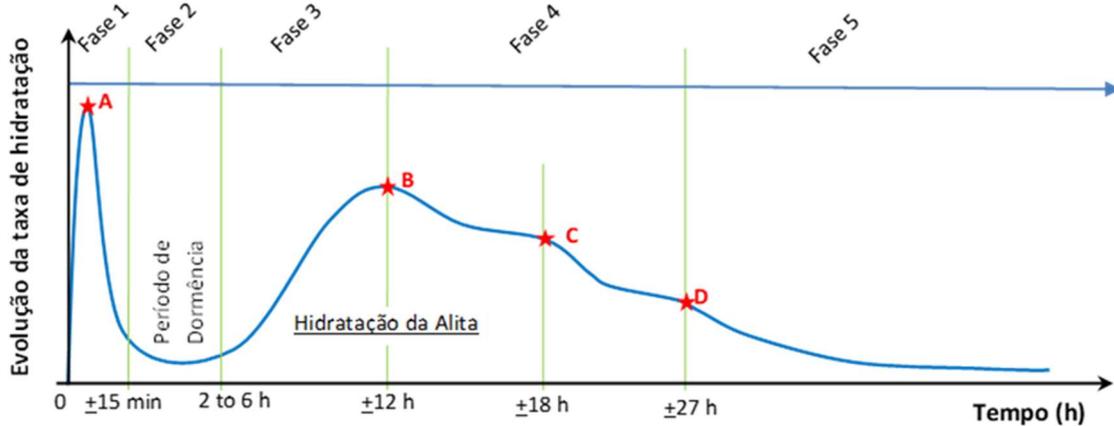
Figura 11. Influência da energia de mistura na taxa de hidratação (WADSÖ et al., 2016).



A calorimetria isotérmica é ideal para quantificar como aditivos e misturas interferem na taxa de hidratação, sendo importante para identificar possíveis impossibilidades de misturas. A curva de potência térmica durante a hidratação de uma

massa cimentícia fabricada com CPI geralmente pode ser dividida em fases, esquematizadas na Figura 12.

Figura 12. Calor liberado durante hidratação de um CPI, medido por calorimétrica isotérmica.



Fases: (1) Reações precoces (ou período inicial); (2): Período de indução ou dormência; (3) Período de aceleração; (4) Período de desaceleração e (5) Hidratação lenta.

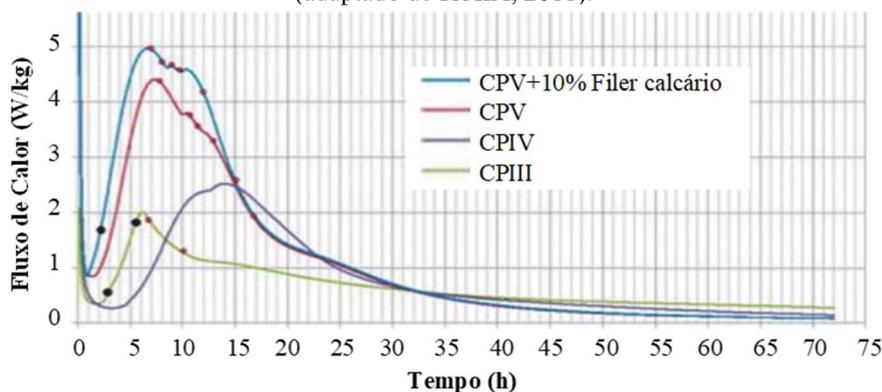
Picos: (A) reação em estágio inicial, dissolução inicial, predominantemente de C_3A ; (B) reação em estágio médio, hidratação predominantemente de C_3S , formação de CSH e CH; (C) hidratação predominantemente de C_3A , formação de Etringita; (D) conversão Etringita em Monosulfato.

(Adaptado pela autora de: Bensted, 1987; Beaudoin & Odler, 2019; Scrivener et al. 2015)

O calor é, basicamente, oriundo das reações primárias na hidratação do cimento e os componentes químicos contribuem de forma diferenciada. Normalmente, o C_3A reage emitindo muito calor, principalmente no início do processo. Em seguida vem o C_3S , também emitindo considerável calor. O C_2S e o C_4AF contribuem bem menos.

Dado que os componentes químicos contribuem de forma diferenciada, a característica química do tipo de cimento irá influenciar na curva calorimétrica. Dentre os cimentos normatizados, o CP III apresenta o mais baixo fluxo de calor envolvido durante o processo de hidratação, o que pode ser percebido no gráfico de potência térmica versus tempo, na Figura 13 (ISAIA, 2011). Isso porque no CP III (cimento Portland de alto-forno) parte do clínquer é substituído pela escória de alto-forno, que consome hidróxido de cálcio durante a sua reação de hidratação, podendo reduzir o potencial de formação de carbonato de cálcio (LITINA; AL-TABBAA, 2020; ŞAHMARAN et al., 2008; TITTELBOOM et al., 2012).

Figura 13. Curvas de Fluxo de calor para diferentes tipos de cimento (adaptado de ISAIA, 2011).



Por reagirem mais lentamente, só é possível a adição das escórias ao cimento devido a presença de agentes ativadores. O principal agente químico ativador das escórias é o hidróxido de cálcio, produzido na hidratação do clínquer. É por isso que o CP III, e outros cimentos com adição de escórias de alto-forno, costumam apresentar 2 picos de aceleração, as vezes quase superpostos. O primeiro é consequência da hidratação do C_3S do clínquer e formação de CH e CSH, ao passo que o segundo é devido à hidratação da escória, mais lenta e ativada pelo CH resultante do primeiro pico (DAL MOLIN, 2011).

O calor de hidratação é a energia liberada em decorrência da reação exotérmica de endurecimento do cimento e, quanto maior o volume, maior o calor liberado. Comparando o processo de hidratação do cimento Portland comum e o cimento Portland de alto-forno, a liberação de calor deste último é consideravelmente menor.

O cimento Portland de alto-forno (CP III) é um cimento produzido com menos clínquer em sua composição, substituindo-o pela escória de alto-forno. A escória de alto-forno (EAF) é um material cimentício suplementar utilizado para melhorar a qualidade do cimento. As EAF consomem hidróxido de cálcio durante a reação de hidratação, possibilitando menos formação de carbonato de cálcio e hidratação retardada contínua, potencializando, assim, uma matriz autocicatrizante (LITINA; AL-TABBAA, 2020; ŞAHMARAN et al., 2008; TITTELBOOM et al., 2012). Por já possuírem EAF inseridos desde a fabricação do cimento, a cicatrização de matrizes produzidas com CP III sem aditivo incorporado à mistura será classificada por esta autora como autogênica.

Já foram estudados os efeitos de adições suplementares, como cinzas volante e escórias de alto-forno, em pastas e argamassas de cimento e os relatos têm atestado a

melhora no processo de autocicatrização quando a EAF substitui parcialmente o cimento. Outros experimentos desenvolvidos por Chrysoula Litina e colaboradores (2020) confirmaram isso. Dentre as argamassas testadas por eles, as que apresentaram melhores resultados continham EAF.

Para ser enquadrado como CP III, o cimento deve ter a composição dentro dos limites expressos na Tabela 2 e a composição química da escória granulada de alto-forno deve estar de acordo com a relação dada na Equação 8, em porcentagem de massa (NBR-16697 (ABNT, (2018))).

$$\frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} > 1 \quad \left[\text{Equação 8} \right]$$

Tabela 2: Limites de composição do CP I-S e CP III, % de massa (NBR-16697 (ABNT, 2018)).

| Designação Normalizada | Sigla | Classe de resistência | Sufixo | Clínquer + sulfatos de cálcio | Escória granulada de alto-forno | Material Pozolânico | Material Carbonático |
|-----------------------------------|--------|-----------------------|----------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------|----------------------|
| Cimento Portland comum com adição | CP I-S | 25, 32 ou 40 | RS ou BC | 90 – 94 | 0 | 0 | 6-10 |
| Cimento Portland de alto-forno | CP III | 25, 32 ou 40 | * | 25 – 65 | 35 – 75 | 0 | 0 – 10 |

* RS=Resistente a Sulfato; BC= Baixo calor de Hidratação.

O cimento pode ou não ser fabricado com estas qualidades (RS ou BC) cujos requisitos constam na norma.

Dentre os tipos de cimento, o CP III é conhecido como o cimento ecologicamente correto pois, ao substituir parte do clínquer pela escória de alto-forno, há menos emissão de CO₂ durante seu processo de fabricação. Além disso, as escórias de alto-forno são resíduos da indústria metalúrgica que, quando estocada, gera um passivo ambiental preocupante para a indústria do aço, enquanto o Clínquer vem da mistura de calcário e argila, extraídos da natureza.

A Escória de Alto-Forno (EAF) é resíduo gerado na fabricação do ferro gusa, quando os óxidos contidos nos minérios de ferro são reduzidos e as impurezas são separadas. As impurezas, mais fundentes e cinzas do coque, formam a EAF. Quando o ferro gusa é produzido, é gerado em torno de 20% a 30% (massa/massa) em resíduo EAF (ARCELORMITTAL BRASIL, 2019). As impurezas são elementos que tornariam o aço quebradiço (silício, por exemplo) e facilitariam sua oxidação (fósforo e enxofre, por exemplo), sendo suas quantidades variáveis e dependentes de cada jazida de minério. A Tabela 3 apresenta os valores de referência de uma das indústrias do grupo ArcelorMittal.

Tabela 3: Composição química da EAF – Valores de Referência da ArcelorMittal Tubarão (ARCELORMITTAL BRASIL, 2019).

| Composição Química | Nome do composto | Parte na EAF |
|--------------------------------|-------------------------|---------------------|
| FeO | Monóxido Ferroso | 0,45% |
| SiO ₂ | Sílica | 33,65% |
| Al ₂ O ₃ | Alumina | 12,42% |
| CaO | Óxido de Cálcio | 41,60% |
| MgO | Óxido de Magnésio | 7,95% |
| TiO ₂ | Dióxido de Titânio | 0,73% |
| - | Outros | 3,20% |

A Escória de alto-forno possui uma composição química semelhante ao clínquer do cimento Portland (PORTELLA; ROSSA JR., 2012). Ela sai inicialmente na forma líquida do alto-forno, mas quando é resfriada ganha a forma “granulada” e adquire capacidade hidráulica, tornando viável a substituição do clínquer do cimento por ela. Porém, enquanto a fabricação do clínquer gera mais emissão de gases de efeito estufa, a substituição pelas escórias de alto-forno dá fim a um resíduo ambiental e potencializa a autocicatrização autônoma do material.

2.3.2. Cicatrização Autógena De Materiais Cimentícios

A cicatrização autógena (ou autogênica) é uma capacidade inerente da matriz cimentícia. Sem a necessidade de introdução de outros elementos em sua mistura ou de intervenção externa para que a cicatrização se inicie, esta é uma característica intrínseca do material e isto é ocorre em virtude do fornecimento constante de elementos que geram novas ligações durante a vida útil do cimento. Em materiais cimentícios, fissuras de largura micrométrica (até 0,2 mm) são, em geral, seladas de forma autógena devido a diversos processos químicos, físicos e mecânicos que colaboram para que essa auto cicatrização ocorra (GIANNAROS; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016).

Nataliya Hearn e colaboradores fizeram um resumo dos tipos de mecanismos de auto selagem no concreto. O mecanismo que envolve dissolução, deposição e cristalização possui elevada influência no processo de autocicatrização e ocorre em qualquer amostra que tenha soluto (CH por exemplo), a ser hidratado, re-depositado e cristalizado. Segundo Hearn & Morley, este é o principal mecanismo de auto selagem em concretos de idade madura. A hidratação contínua possui grau médio de influência e

ocorre em espécimes de idade inicial e nas mal curadas. Há casos em que detritos soltos podem obstruir fisicamente e selar as fissuras, também apresentando média influência na auto selagem. A carbonatação também foi descrita como um dos mecanismos de auto selagem, com baixa influência, mas que ocorre nos casos em que há exposição da face do elemento à atmosfera ou meios com grande concentração de CO_2 dissolvido (HEARN; MORLEY, 1997). A fissuração devido a contração torna a auto selagem mais evidente por expor os solutos antes resguardados. Então, quando a água penetra nas fissuras, partículas de cimento não hidratadas, disponíveis nas faces das rachaduras, podem hidratar levando ao fechamento da fissura (TITTELBOOM et al., 2012).

Diversas razões levam a dispersão de núcleos não hidratados dentro da matriz cimentícia. No cimento Portland comum, ao serem hidratados posteriormente, estes núcleos dispersos se transformam em um gel cujo volume é 2,3 vezes o volume original. Este acréscimo é responsável pelo preenchimento de algumas fissuras (GIANNAROS; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016).

Nos concretos de idade avançada, a auto selagem recebe contribuição do fenômeno da carbonatação, que é a precipitação do carbonato de cálcio após reação de CO_2 , presente na atmosfera, com o hidróxido de Cálcio (CH), presente na matriz cimentícia (GIANNAROS; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016). Quando a água e o dióxido de carbono se tornam disponíveis dentro da fissura, a cicatrização ocorre devido à carbonatação do hidróxido de cálcio lixiviado (TITTELBOOM et al., 2012). Elevado teor de calcário adicionado na mistura aumenta a disponibilidade de cálcio e favorece ocorrência da carbonatação e preenchimento das fissuras com calcita (CaCO_3) (LITINA; AL-TABBAA, 2020).

A capacidade autógena de auto cicatrização pode ser melhorada através de agentes reparadores incorporados. Elementos especificados como Materiais Cimentícios Suplementares (MCS) podem sobrelevar a cicatrização autógena. Alguns cimentos já podem ser adquiridos com MCS inseridos, dessa forma a autocicatrização ainda é classificada como autógena. Escórias de alto-forno (EAF) e cinzas volantes (CV) são exemplos de MCS utilizados para melhorar a qualidade do cimento (ŞAHMARAN et al., 2008). Quando MCS adequados são utilizados, trincas superficiais com espessura até cerca de 400 μm podem ser seladas num período de 28 a 56 dias (SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2012), mas nas fissuras internas é mais improvável que

isso aconteça, já que envolve um mecanismo mais complexo baseado em hidratação e expansão de partículas dispersas na matriz que ainda não reagiram.

As escórias e as cinzas volantes consomem hidróxido de cálcio durante a sua reação, assim o potencial de formação de carbonato de cálcio pode ser reduzido (TITTELBOOM et al., 2012). Ainda assim, os MCS na mistura final do cimento contribuem para a autocicatrização pois possibilitam a hidratação retardada contínua (LITINA; AL-TABBAA, 2020). Eles realçam a cicatrização autógena por tornar o processo de hidratação mais lento, o que permite que mais materiais ligantes permaneçam na matriz sem reagir e hidratem apenas mais tarde, quando as fissuras os colocarem em contato com o ambiente e o elemento permeado. Ou seja, quando há penetração de água nas fissuras, partículas de cimento não hidratadas, disponíveis em suas faces, podem hidratar causando seu preenchimento (TITTELBOOM et al., 2012). A hidratação contínua do cimento favorece não só o fechamento de fissuras, mas também a formação de fases CSH do cimento, que contribuem para o aumento da resistência mecânica da argamassa ou do concreto.

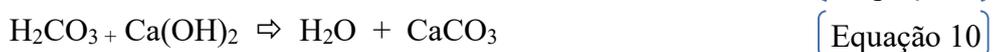
Testes de calorimetria isotérmica e medições de permeabilidade à água mostraram que a substituição do cimento Portland por MCS resultou em maiores graus de hidratação contínua ao contato da pasta de cimento endurecida com a água. O efeito da adição de escória de alto-forno ou cinzas volantes sobre a precipitação de carbonato de cálcio foi avaliado por meio da análise microscópica da mudança na largura da rachadura superficial de amostras submetidas a ciclos úmidos/secos (TITTELBOOM et al., 2012). Segundo Kim Van Tittelboom e colaboradores (2012), a substituição do cimento por escória de alto-forno ou cinzas aparentemente não melhorou a precipitação dos cristais, mas as rachaduras menores se fecharam completamente e mais rápido em comparação com rachaduras maiores. Em amostras cujo cimento fora substituído em parte por EAF ou CV, não se observou diferença na recuperação da resistência entre as séries de testes das amostras submetidas a ciclos úmido/seco, mas observou-se que as escórias de alto-forno produzem efeito vantajoso mais pronunciado em relação as cinzas volantes. Por já ser convencional a adição de MCS no processo de produtivo, ainda na fábrica, esta também é considerada uma cicatrização autogênica (GIANNAROS; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016) quando utilizados cimentos CP III (Cimento Portland de alto-forno) ou CP IV (Cimento Portland Pozolânico), por exemplo.

Normalmente, os mecanismos autógenos de cicatrização no cimento agem com êxito apenas em casos de fissuras cuja espessura esteja abaixo de 200 μm (LITINA; AL-TABBAA, 2020) e a eficiência dos processos é prejudicada se houver baixa umidade no ambiente (REINHARDT; JOOSS, 2003). Carolyn M. Dry (1994) propôs pela primeira vez a introdução intencional de propriedades de autocicatrização no concreto e vários pesquisadores a seguiram investigando esse tema. Desde então, materiais fortalecedores do comportamento autocicatrizante do material cimentício vêm ganhando atenção dos estudiosos e, nas duas últimas décadas, surgiram diversos produtos nesta linha de ação. Além da inclusão de fibras na matriz, surgiram: a mistura de polímeros superabsorventes na matriz, adição de minerais expansivos, capsulas ou microcapsulas e mecanismo de precipitação do carbonato bacteriano (LITINA; AL-TABBAA, 2020), que, dentre outros sistemas, serão apresentados a seguir, na seção (seção 2.3.3).

2.3.2.1. Carbonatação

Alguns autores consideram o processo de carbonatação como uma Cicatrização autógena, mas é prematuro concordar com este pensamento. O nome “Carbonatação” é dado ao processo em consequência da reação de um hidróxido alcalino mais umidade, presentes na matriz cimentícia, com o gás carbônico, presente na atmosfera, que gera um sal (um carbonato) com solubilidade baixa. Os principais compostos alcalinos que podem desencadear a carbonatação são os hidróxidos de sódio (NaOH), de potássio (KOH) e de cálcio (Ca(OH)_2), transformando-se, respectivamente, em carbonatos de sódio (Na_2CO_3), de potássio (K_2CO_3) e de cálcio (CaCO_3). É um processo físico-químico enquadrado como uma patologia e acontece lentamente.

O preenchimento das fissuras pelo carbonato de cálcio é o processo de carbonatação mais comum. Conforme a Equação 9, o dióxido de carbono (CO_2) penetrado na matriz cimentícia (geralmente cobrimentos de estruturas de concreto armado) dilui-se na umidade presente na fissura e forma o composto chamado ácido carbônico (H_2CO_3). Conforme a Equação 10, este ácido reage com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), um dos componentes da pasta de cimento hidratada, e resulta em água e carbonato de cálcio (CaCO_3).



O concreto não é prejudicado pela formação do carbonato de cálcio, podendo até mesmo ter a sua resistência mecânica aumentada. Mas somente à compressão e somente se não houver eflorescência. Apesar do carbonato de cálcio ter pouca solubilidade em água, em contato com ácido carbônico é desencadeada uma outra reação (Equação 12), convertendo-o em bicarbonato de cálcio, ou carbonato ácido de cálcio ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$). Esse último é bastante solúvel em água e, quando lixiviado, temos uma manifestação patológica denominada eflorescência (Figura 14).

Figura 14. Eflorescência devido bicarbonatação no revestimento *fireproofing*, ocorrida em pernas e bases de esferas contendo GLP (Acervo da autora).



(a) Fotografia de uma perna de aço de 8 m de altura, revestida com 5 cm de argamassa cimentícia acometida por eflorescência; (b) aproximação de área de revestimento da perna e (c) aproximação da base de concreto armado, com eflorescência aparente.

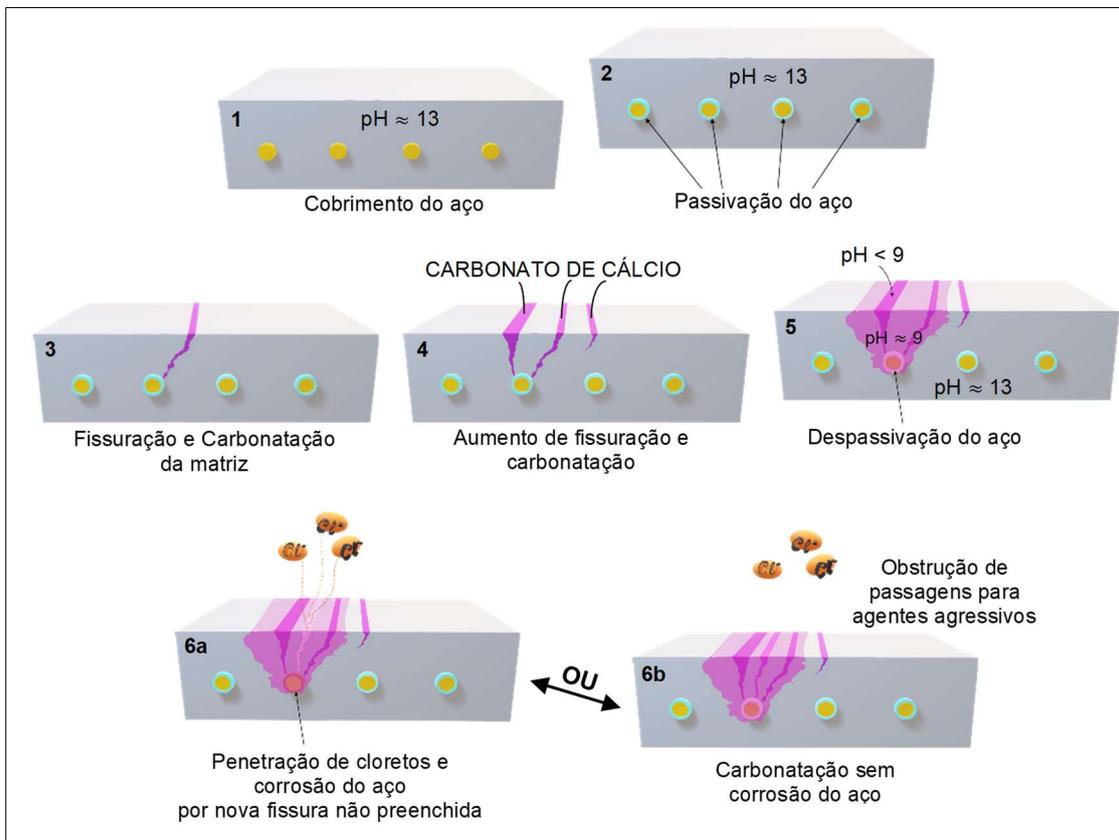


O $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Equação 10) possui volume maior do que o CaCO_3 produzido na reação, levando o material cimentício a retrair ou a não ter a fissura completamente preenchida. Isto permite nova penetração de água + CO_2 e a sequência de reações (Equação 11 e Equação 12). O silicato de cálcio hidratado também pode participar do processo de carbonatação, mas o hidróxido de cálcio é o mais solúvel dentre os compostos da pasta hidratada e por isso o mais favorável a sofrer a reação com o ácido carbônico (BOLINA; TUTIKIAN; HELENE, 2019).

Embora na matriz cimentícia a carbonatação possa ser encarada por alguns autores como um processo de cicatrização autógena (Tittelboom et al. (2013)), numa estrutura de

concreto armado esse processo tende a prejudicar o aço. A dissolução dos hidróxidos durante a hidratação do cimento confere ao meio um pH alcalino entre 12,5 e 14, e forma uma camada de óxidos sobre a superfície da barra. Esta camada de óxidos aderida ao aço o protege (passivação do aço). Quando a frente de carbonatação avança em profundidade através do cobrimento do aço, vai reduzindo o pH da matriz, devido ao consumo dos álcalis presentes. Caso ela alcance o aço, a passivação deste é prejudicada, tornando-o suscetível a corrosão (Figura 15).

Figura 15. Ilustração esquemática do processo de carbonatação do cobrimento no concreto armado e a despassivação do aço.



(1) O aço tem cobrimento pela matriz cimentícia; (2) Reação química associada ao pH da matriz promove a passivação do aço; (3) e (4) Abertura de fissuras permitem ocorrência do fenômeno de carbonatação; (5) Diminuição do pH na região carbonatada da matriz e despassivação do aço envolto; (6a) Novas fissuras permitem penetração de agentes agressivos que provocam a corrosão do aço ou (6b) Obstrução completa das fissuras pela carbonatação impede passagem de agentes agressivos.

É certo dizer, também, que o avanço da frente de carbonatação desacelera à medida que vai aprofundando, pois ela vai obstruindo as passagens do CO_2 e/ou de água, componentes necessários para a ocorrência da primeira equação que inicia o processo. Se fosse garantido o preenchimento de todas as fissuras pelo carbonato de cálcio, não

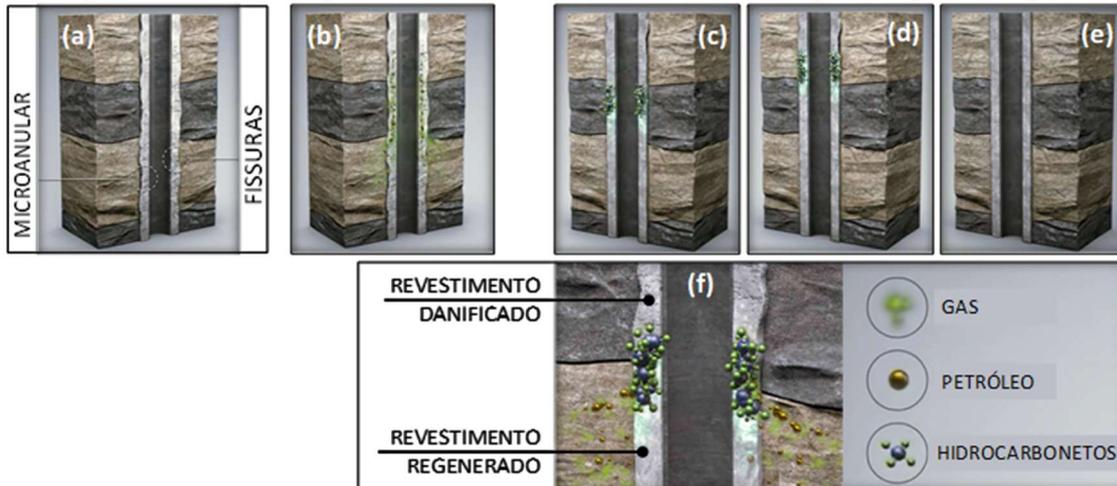
haveria chance de novas reações propiciarem a eflorescência, nem haveria passagens para cloretos e outros agressores do aço. Assim, não haveria dúvidas quanto a carbonatação ser bem-vinda em estruturas de concreto armado também. Sem tal garantia, a carbonatação deve sempre ser avaliada, caso a caso.

2.3.3. Cicatrização Autônoma de Materiais Cimentícios

Na cicatrização autônoma da matriz hidratada de cimento existe a colaboração de outras substâncias ou elementos que são adicionadas à matriz com função específica de desencadear o processo de cicatrização. Isto é, novos elementos ou dispositivos são introduzidos ao sistema para aprimorar o processo de autocicatrização inerente. Componentes, que não seriam encontrados na matriz, são acrescentados diretamente durante a mistura cimentícia ou posteriormente, através de um transportador (GIANNAROS; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016). Para a fissura ser cicatrizada autonomicamente, é necessário um mecanismo que desencadeie a ação de cicatrização, seja uma penetração de líquidos ou gases, um esforço de calor ou a própria formação de fissuras (VAN TITTELBOOM; DE BELIE, 2013).

Um sistema flexível de cimento autorregenerativo criado pela Schlumberger ajuda a garantir a integridade de poços de petróleo e gás contra vazamentos, desde a perfuração até o abandono. Em bainhas de cimento convencional, fissuras e microanulares levam a vazamento de hidrocarbonetos e Pressão de Revestimento Sustentada-PRS (*Sustained Casing Pressure-SCP*). Neste sistema, o cimento autorregenerativo é ativado pelo contato com o hidrocarboneto presente em óleo e gás, não importando o teor de metano. Então promove selagem de fissuras e microanéis além de melhorar a adesão do cimento (Figura 16), protegendo o poço contra vazamentos de hidrocarbonetos e PRS (SCHLUMBERGER, 2021).

Figura 16. Ilustração do processo de regeneração do revestimento em poços de petróleo e gás.



(a) aparecimento de danos no revestimento; (b) permeação de petróleo ou gás através de fissuras e de microanulares; (c) e (d) ativação do sistema inteligente de cicatrização ao contato com hidrocarbonetos; (e) revestimento regenerado após algumas horas; (f) Aproximação da região antes da regeneração (acima), ativação do sistema de cicatrização (meio) e após regeneração (abaixo).

Alguns autores consideram sistemas que estimulam a cicatrização autógena como cicatrização autogênica, outros como cicatrização autonômica, já que a estimulação não existiria sem a introdução deste elemento ou substância. Materiais Cimentícios Suplementares, como Escória de alto-forno e Pozolana, quando já ordinariamente inseridos na fabricação dos cimentos, serão considerados por esta autora como sistema de cicatrização autogênica (GIANNAROS; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016). Já as fibras, que precisam ser introduzidas posteriormente na mistura da massa, serão enquadradas em sistema de cicatrização autonômica.

A seguir serão apresentados os principais sistemas de cicatrização autônoma em materiais cimentícios encontrados atualmente no mercado ou em pesquisa.

2.3.3.1. Introdução de Fibras

Uma forma de colaborar para a auto cicatrização do concreto é, por exemplo, reforçando a matriz cimentícia com fibras, produzindo *Fiber Reinforced Concrete* (FRC), traduzindo do inglês para Concreto Reforçado por Fibras (NAVILESH et al., 2017). Tais fibras introduzidas na matriz cimentícia, apesar de não causar diretamente o processo de autocicatrização, favorece a colmatação, agindo como andaime para os produtos de cura formados nas reações de hidratação (LITINA; AL-TABBAA, 2020).

Quando o elemento rígido é carregado, ao invés de serem produzidas trincas largas e localizadas em poucos lugares, como acontece no concreto convencional, as fibras distribuem a carga aumentando a quantidade e diminuindo as espessuras das fissuras, que podem ser preenchidas de forma autógena pela própria matriz (Figura 17).

Figura 17. Fibras sintéticas inseridas na matriz cimentícia. Mistura na massa, a esquerda, e corpo endurecido pós ruptura, a direita. (Foto: DiprotecGeo, n.d.)

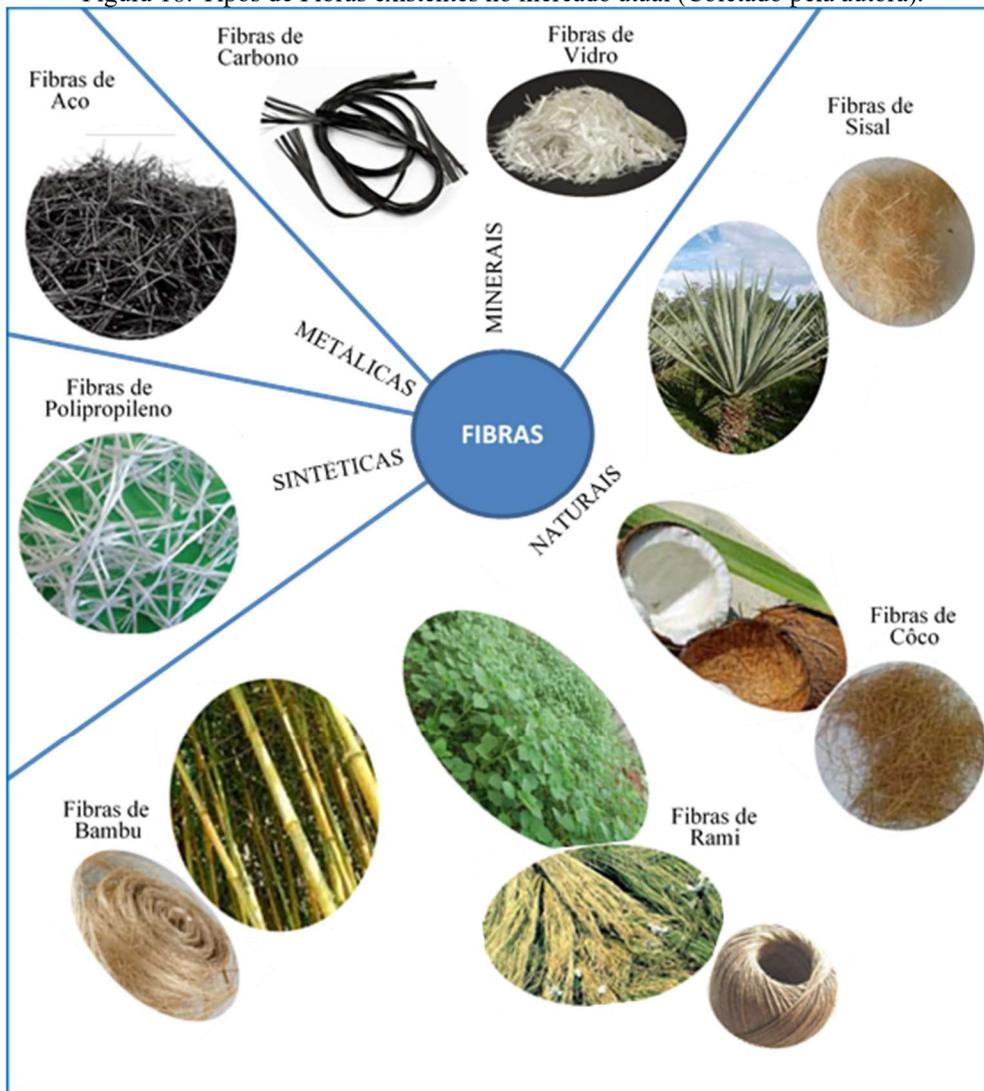


No caso das fibras incorporadas na matriz, a principal contribuição é o aumento de sua tenacidade. À medida que as adicionamos e misturamos na massa, modificamos a propriedade da massa endurecida e sua resistência à tração na fase pós fissuração. Assim, um concreto reforçado resiste a tensões de tração elevadas antes de romper e adquire grande capacidade de deformação na pós-fissuração, o que chamamos de *STRAIN SOFTENING* (traduzindo, “suavização da tensão”).

As fibras podem ser de origem sintética, a base de polímeros, ou também metálicas, minerais e até naturais (Figura 18). Além de existirem diversos tipos, as fibras podem possuir comprimento característico macro ou micrométrico e é possível misturar, tanto os tipos, quanto tamanhos diferentes na mesma matriz. A um concreto com esta composição damos o nome de *Hybrid Fiber Reinforced Concrete* (HFRC), traduzindo do inglês para Concreto com Reforço Híbrido de Fibras (NAVILESH et al., 2017).

Também influenciam na resistência a tração: a geometria da fibra, a forma de conexão entre fibras e matriz cimentícia, e a maneira como matriz cimentícia é misturada (ANDREOLLI DIAS et al., 2019; TECNOMOR, 2023).

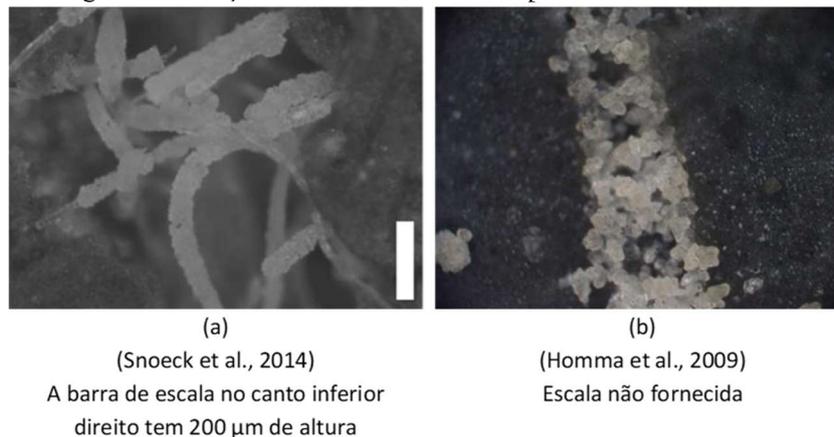
Figura 18: Tipos de Fibras existentes no mercado atual (Coletado pela autora).



As fibras apresentadas na figura são exemplificativas e não exaustivas. Também já estão em estudo e/ou em uso outras diversas fibras naturais, como Piaçava e Jutá. A depender da região geográfica e da facilidade produtiva, outras ainda podem surgir.

As microfibras facilitam a precipitação do carbonato de cálcio, atuando como lugar de nucleação para os cristais do CaCO_3 se ligarem (HOMMA; MIHASHI; NISHIWAKI, 2009; SNOECK et al., 2014). Isto pode ser visto na Figura 19.

Figura 19: Fixação de cristais CaCO_3 na superfície das microfibras.



2.3.3.2. Polímeros Superabsorventes

Os polímeros superabsorventes, também conhecidos como SAP (Superabsorbent Polymers), são adicionados diretamente na mistura da pasta de cimento e fornecem água livre para uma contínua hidratação da matriz. As partículas superabsorventes misturadas na matriz permanecem protegidas em pequenos orifícios. Quando as fissuras acontecem, a água penetra e entra em contato com as partículas absorventes, que se expandem, preenchendo os espaços vazios. A absorção é por osmose e as partículas se expandem sem se dissolver. A principal utilização é no combate à retração autógena da argamassa ou concreto, mas são grandes aliadas na selagem de fissuras também. A Figura 20 apresenta seis passos, com intervalos de 10 segundos, da absorção de uma partícula superabsorvente desde antes da hidratação até sua saturação. O estudo de Didier Snoeck e colaboradores (2020) demonstrou que as propriedades mecânicas foram recuperadas internamente e as SAPs influenciaram positivamente para que isso acontecesse ao fornecerem a água para a precipitação de CaCO_3 e formação de cristais de CSH. Na Figura 21 é possível perceber a matriz cimentícia mais densificada em torno de uma partícula SAP devido a estimulação da hidratação do cimento (SNOECK et al., 2014).

Figura 20: Visualização da absorção de uma Partícula Superabsorvente no intervalo de 10s. As barras de escala nos cantos inferiores direitos medem 500 μm (SNOECK et al., 2014).

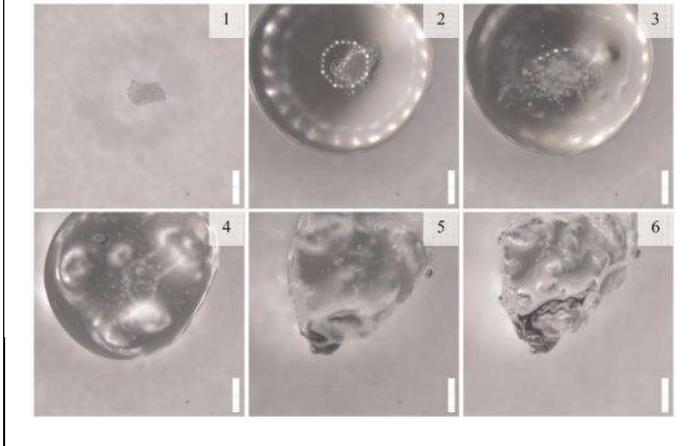
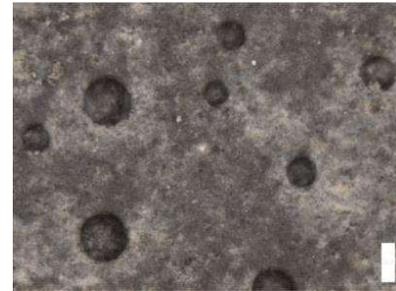


Figura 21: Densificação da matriz cimentícia em torno de SAPs. A barra de escala no canto inferior direito mede 500 μm (SNOECK et al., 2014).



2.3.3.3. Aditivos Cristalizantes e Agentes Expansivos

O uso de Aditivos Cristalizantes (AC) e agentes expansivos, pode viabilizar a cicatrização de fissuras cuja espessura vá até 0,40 mm (GIANNAROS; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016). ACs são de natureza hidrofílica (elevada propensão a reagirem no meio aquoso), promovem a cristalização do carbonato de cálcio e o preenchimento de fissuras. Como consequência, somada a insolubilidade (em água) dos cristais precipitados da reação, ocorre o aumento da densidade do material e a diminuição de sua permeabilidade (ROIG-FLORES et al., 2015; VILELA; TEIXEIRA FILHO; CAMPOS NETO, 2021). Outra qualidade positiva deste aditivo é favorecer crescimento da resistência à compressão do material cimentício, devido ao aumento do CSH na matriz (ROIG-FLORES et al., 2015) e ganho de resistência à tração na flexão devido ao aumento da capacidade portante, já que mais seções transversais passam a apresentar áreas maciças (VILELA; TEIXEIRA FILHO; CAMPOS NETO, 2021). Alguns fabricantes chegam a prometer selagem de fissuras com até 500 μm de espessura.

Por possuírem pH de valor mais alto (10 a 13), os aditivos cristalizantes favorecem a precipitação de carbonato de cálcio economizando o consumo dos álcalis da pasta, e proporcionam maior proteção ao aço contra a corrosão (GIANNAROS; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016). Em outras palavras, o CaCO_3 preenche as

fissuras, dificultando a passagem de agentes agressivos ao aço, sem diminuição do pH da matriz e consequente despassivação do aço.

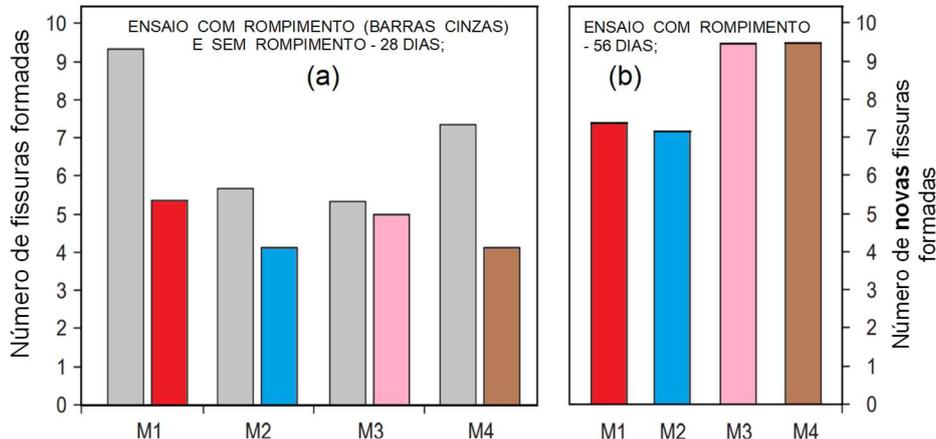
Segundo Hygor Thairony Parreira Vilela (2021), em teores de 1% a 2% (massa/massa), o AC por ele testado levou a aumentos na resistência à tração na flexão e à compressão, além de redução na absorção por porosidade, no índice de vazios e na absorção por capilaridade. Devido ao alto potencial para selagem de fissuras, os aditivos cristalizantes são bastante aplicados em sistemas de esgoto, estações de tratamento de água, reservatórios e outros casos de estruturas cujo contato com água seja constante.

Agentes expansivos possuem elevado potencial para selar trincas em materiais cimentícios. O sulfoaluminato de cálcio (SAC), quando hidratado, apresenta comportamento expansivo (Mehta, 1967). Segundo Kritsada Sisomphon (2011), a etringita formada ocupa importante papel no período de cura precoce e a presença de CaO livre em excesso reagiria selando a trinca em período tardio (SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2011).

Em experimento específico para verificação de propriedades de autocicatrização, Kritsada Sisomphon e colaboradores (2013) misturaram três produtos promotores de cicatrização autógena a pastas de cimento e as testou. Amostras de SHCC (Compósitos Cimentícios Projetados) reforçadas com fibra de acetato de polivinila (PVA) cujos diâmetro e comprimento eram 40 μm e 8 mm respectivamente, na concentração de 2% em volume total, foram projetadas com cimento Portland comum, relação água/cimento de 0,25 e acréscimo de superplastificante na razão 0,3% em peso de cimento. Além da mistura M1 (de referência) foram produzidas: a M2, que teve acréscimo de 10% de agente expansivos à base de SAC; a M3, com adição de 1,5% de AC; e a M4, com 10% de SAC + 1,5% de AC. Primeiro os corpos de prova permaneceram 3 dias em cura úmida mais 25 dias expostos a atmosfera. Então foram feitos dois ensaios de tensão de flexão. No primeiro ensaio, os corpos de prova foram flexionados até a ruptura. No segundo, eles foram flexionados aos poucos até a deflexão chegar a 1,2 mm e em seguida foram descarregados. Ao fim de cada ensaio foi contabilizada a quantidade de fissuras formadas e comparados os resultados dentre os tipos de amostras. A Figura 22a apresenta o resultado destes dois ensaios, onde a primeira barra refere-se ao de rompimento e a segunda ao de deflexão. Quando o ensaio continuou até a ruptura, M1 apresentou maior quantidade de fissuras seguida por M4 e, aparentemente, quanto maior a capacidade de

deflexão, mais fissuras se formaram. No ensaio de flexão sem ruptura não foi observada variação significativa entre as amostras na quantidade de trincas formadas.

Figura 22: Quantidade de fissuras formadas por tipo de amostras no ensaio de flexão. (Adaptado de Sisomphon et al., 2013).



(a) Barras cinza, a esquerda, referem-se às amostras rompidas no 28º dia. Barras coloridas, a direita, referem-se às amostras não rompidas, descarregadas após deflexão de 1,2 mm;

(b) Amostras flexionadas até deflexão de 1,2 mm, curadas por mais 28 dias em água, rompidas apenas no 56º dia.

Posteriormente, para investigar o potencial de autocicatrização, as amostras pré-fissuradas (do grupo do segundo ensaio) foram submetidas a diferentes condições ambientais para cura por mais 28 dias. Na condição de ensaio até o rompimento, por exemplo, os espécimes foram submersos em água da torneira, sem troca ou adição de água, durante todo o período de cura. A Figura 22b exibe tais resultados. A espécie M4, que acumulou SAC e AC ao SHCC, expos maiores quantidade de novas fissuras, seguida por M3, M1 e, por último, M2 (SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2013).

Outros testes tornaram possível correlacionar a melhoria na capacidade de deflexão às amostras com maior número de fissuras contabilizadas. Quanto mais trincas foram expostas, mais estreita ficou a largura delas. A presença de trincas mais estreitas nas misturas com SAC, sugere aumento do potencial de auto cicatrização autógena.

Análises químicas apontaram que carbonato de cálcio, CSH e etringita são os produtos curativos formados quando o cimento é aditivado com SAC e AC, sendo suas proporções dependentes do tipo de materiais cimentícios e condições ambientais. As amostras pré-fissuradas de M2 e M4 apresentaram recuperação de propriedades mecânicas notáveis, devido à concentração de íons carbonatados na água

desempenharem importante papel no fenômeno de autocicatrização, segundo Kritsada Sisomphon (SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2013).

Ainda que notáveis as vantagens auto selantes ou cicatrizantes trazidas pela incorporação destes produtos na pasta, cimentos com base em cálcio-sulfoaluminato apresentam rápida hidratação e rápido endurecimento, não sendo favorável à cicatrização autógena (LITINA; AL-TABBAA, 2020). Como hidratam rapidamente, este tipo de cimento não disponibiliza partículas não hidratadas para futuras reações tardias, e, sem estas partículas para reagirem, a precipitação e preenchimento das fissuras fica prejudicada a longo prazo (SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2013).

2.3.3.4. Biocimento e Macro encapsulamento em Argila Expandida (AE) e Perlita (PE)

O Biocimento é outro sistema autônomo de autocicatrização do cimento bastante interessante. Neste, há uma precipitação de Carbonato de Cálcio induzida. Os microrganismos são capazes de secretar um ou mais produtos metabólicos de íons Carbonato, que reagem com íons Cálcio presente na matriz, resultando na precipitação de minerais (calcita). As bactérias são ativadas quando a água permeia pelas fissuras, então elas se alimentam de elementos já presentes no concreto e desenvolvem reações químicas que formam a calcita (CaCO_3), e esta preenche as fissuras. Normalmente são utilizadas partículas de argila expandida ou tubos de vidro como transportadores da mistura, para que seja potencializado o uso do biocimento, pois as bactérias só permanecem ativas em torno de 4 meses após início de seu metabolismo. Podem ser utilizadas culturas puras ou mistas, com Bactérias Ureolíticas, Bactérias Desnitrificantes ou Bactérias Heterotróficas Aeróbias. As bactérias formam esporos e podem sobreviver por mais de 200 anos nas edificações, se em condições secas, até serem ativadas (SUMATHI et al., 2020). Pesquisas já demonstraram que a capacidade de auto cicatrização de matrizes com Biocimento foi de, aproximadamente, 4 vezes superior à argamassa de referência (WANG et al., 2014). A Figura 23 apresenta um esquema de como este sistema de autocicatrização funciona na matriz cimentícia e a Figura 24 ilustra, simplificada, os eventos que ocorrem durante a precipitação de carbonato por indução ureolítica.

Figura 23: Esquema de autocicatrização da matriz de Biocimento (da autora).

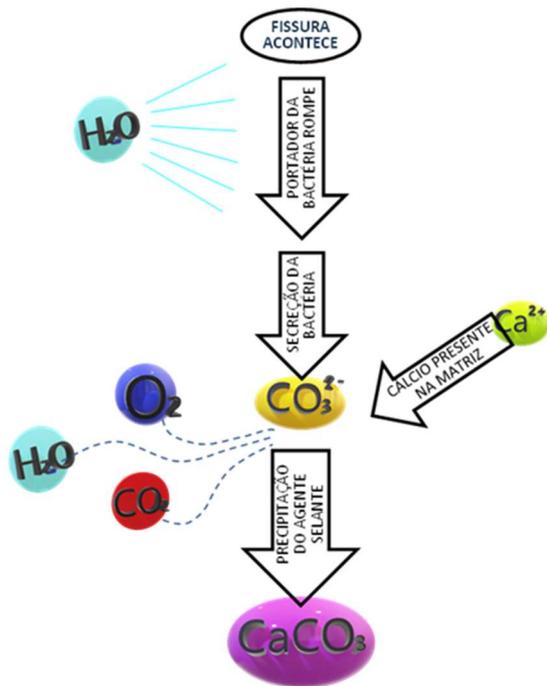
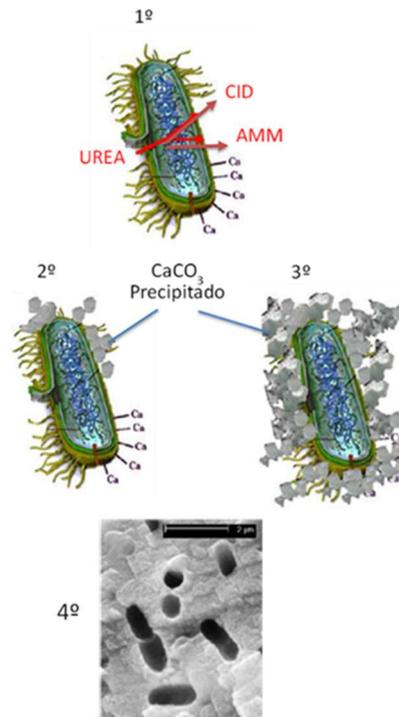


Figura 24: Representação dos eventos de precipitação carbonática induzida por ureólise (DE MUYNCK; DE BELIE; VERSTRAETE, 2010).

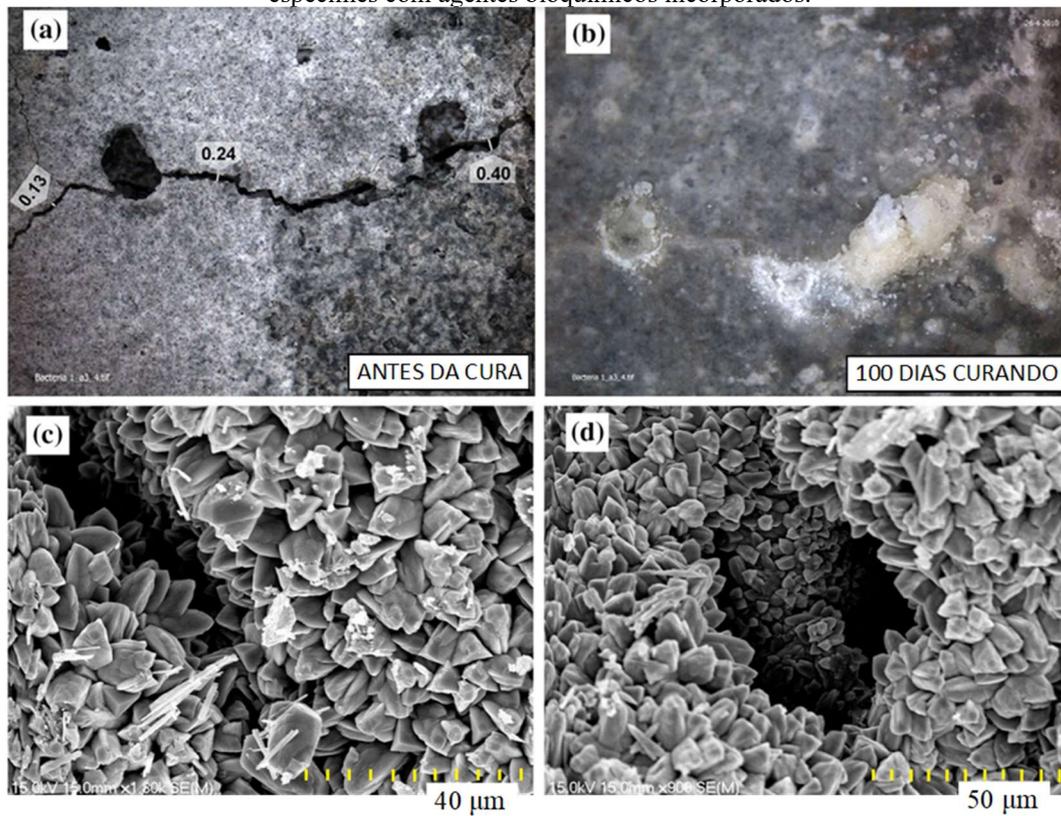


(1º) A carga negativa da parede celular bacteriana atrai os íons de cálcio presentes na pasta de cimento. A adição de ureia às bactérias promove liberação de Carbono Inorgânico Dissolvido (CID) e Amônio (AMM) no ambiente próximo às bactérias; (2º) CID e AMM, na presença dos íons Ca^{2+} , gradativamente vão levando a uma supersaturação local, seguida por precipitação heterogênea de carbonato de cálcio nas paredes celulares bacterianas; (3º) Com o passar do tempo, as reações contornam toda a célula, que é encapsulada pelo $CaCO_3$, cingindo a passagem de nutrientes e (4º) levando à morte da célula.

Virginie Wiktor e Henk M. Jonkers, em 2011, estudaram um bio-concreto que, quando imersos em água, pode ter suas fissuras cicatrizadas (WIKTOR; JONKERS, 2011). A Figura 25 mostra imagens de estereomicroscopia do processo de cicatrização de fissuras, antes e após 100 dias de cicatrização, indicando a deposição de carbonato de cálcio induzido pelas bactérias em micro trincas e poros (SEIFAN; BERENJIAN, 2018).

A imobilização de bactérias, relatada como uma abordagem eficiente para um concreto autocicatrizantes, apresenta impedimentos práticos como: custo relativamente alto, indisponibilidade local e baixa capacidade de adsorção dos atuais portadores. Mas Jianguang Zhang e colaboradores demonstraram a viabilidade da utilização da perlita expandida (PE), também conhecida como vermiculita, como imobilizador de *Bacillus cohnii* para cicatrização de fissuras em concreto. Eles compararam os efeitos com a introdução direta de bactérias e imobilização dentro de argila expandida (AE), então concluíram que as amostras incorporadas com bactérias imobilizadas em PE exibiram cicatrização mais eficiente após cada tempo de cicatrização.

Figura 25: Imagens tridimensionais por estereomicroscopia do processo de cicatrização de trincas em espécimes com agentes bioquímicos incorporados.



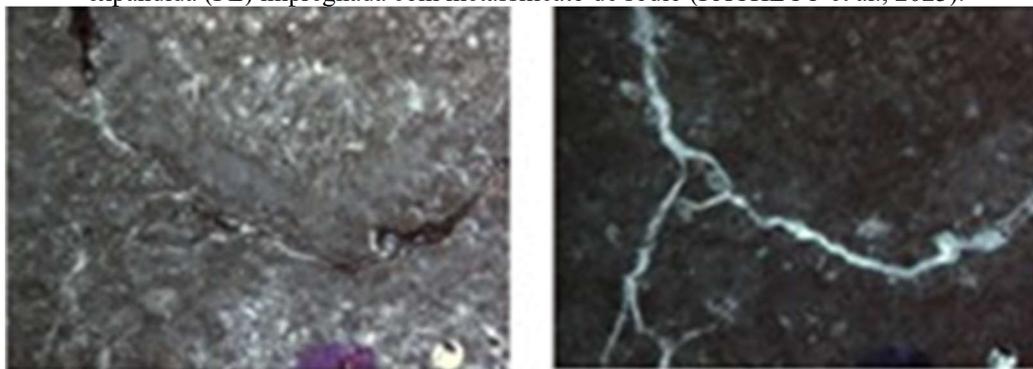
Imagens antes (a) e após (b) 100 dias de cicatrização; MEV indicando a deposição de carbonato de cálcio induzido por bactérias em micro trincas (c) e poros (d) (SEIFAN; BERENJIAN, 2018; WIKTOR; JONKERS, 2011).

Outros pesquisadores também testaram argila expandida ou perlita expandida, como meio de transporte de agente de cicatrização de matrizes cimentícias. Os resultados foram variados quanto a eficiência em cicatrização quando relacionada ao volume do agregado inserido (AE ou PE). De forma geral, o sistema foi considerado satisfatório, mas pôde-se inferir que a partir de certo volume inserido, o aumento de agregado leva à diminuição da resistência à compressão do corpo testado (ALGHAMRI et al, 2016; RASHAD, 2018; SENGUL et al., 2011; SISOMPHON et al, 2011; ZHANG, J. et al., 2017).

Fernanda Pacheco e colaboradores (2023) estudaram argila expandida e vermiculita encapsulando metassilicato de sódio, para substituição de 15% e 30% da areia na fabricação do concreto. A substituição de 15% em peso da areia por vermiculita impregnada com metassilicato de sódio, gerou amostras mais resistentes do que as de referência, para períodos iguais ou superiores a 28 dias. Ao comparar a substituição da

areia por PE e AE impregnadas pelo agente de cicatrização, as primeiras apresentaram resistências superiores nas duas proporções de mistura. Em ambas, a absorção capilar das amostras contendo o cicatrizante indicaram que havia atividade de cicatrização na matriz. Comparando os dois tipos de agregado substituto, determinou-se que perlita expandida impregnada com o agente de cicatrização foi mais eficiente na absorção de metassilicato de sódio, de modo que mais material esteve disponível para reagir com o hidróxido de cálcio e produzir CSH, vital para melhores propriedades do concreto. A Figura 26 apresenta uma comparação do progresso da cicatrização de uma amostra após 28 dias e 56 dias. A cicatrização vista nas fissuras é, possivelmente, devida à formação de gel de silicato de cálcio hidratado (CSH) (PACHECO et al., 2023).

Figura 26: Comparação do progresso de cicatrização em 28 dias e 56 dias, em amostra contendo perlita expandida (PE) impregnada com metassilicato de sódio (PACHECO et al., 2023).

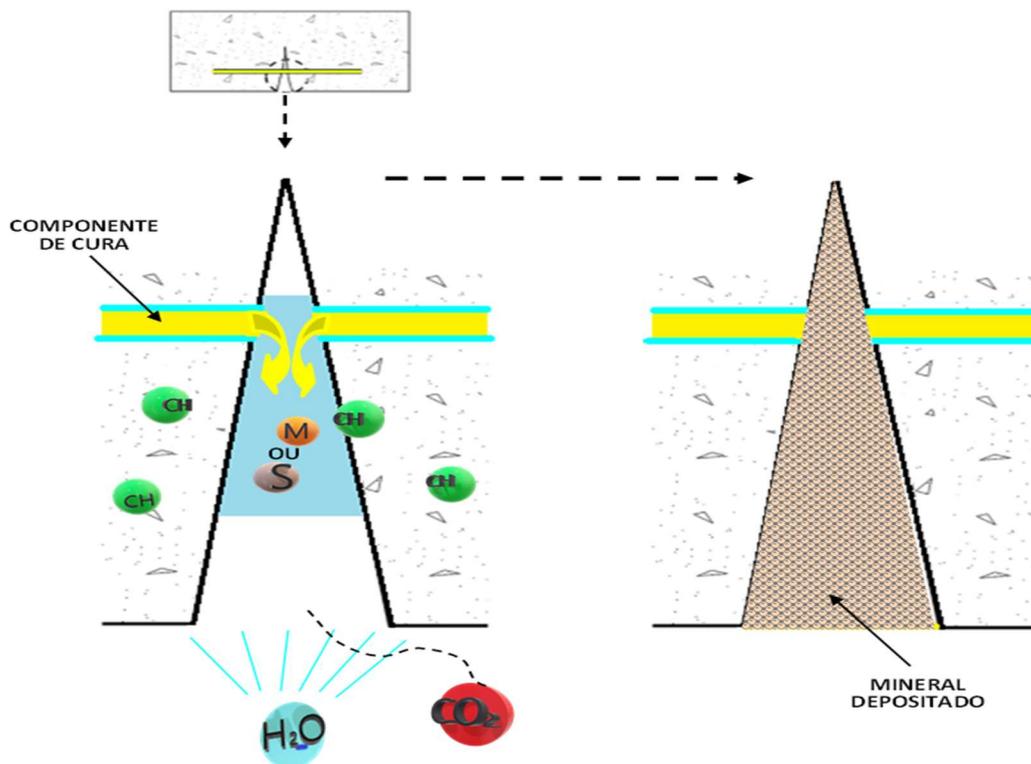


Imagens no mesmo ângulo da amostra fissurada. À esquerda, após cura úmida por 28 dias e à direita após cura úmida por 56 dias (PACHECO et al., 2023).

2.3.3.5. Macrocápsulas tubulares ocas

Este é um sistema auto cicatrizante baseado na imersão de estruturas tubulares ocas de fibra de vidro na matriz cimentícia, que funcionam como reservatórios para agentes ativos. Dispostos em camadas horizontais ou inclinadas, elas se rompem quando uma fissura acontece, liberando o agente que dá início ao processo químico de cicatrização. Este é um mecanismo de autocicatrização com grande potencial de eficiência. Em um experimento, Carolyn Dry (2000), encapsulou selantes, adesivos e compostos químicos à prova d'água em tubos de vidro e os inseriu estrategicamente na forma do concreto em posições de tensão de tração. Estes tubos, quando tracionados, quebram e liberam seu conteúdo preenchendo as fissuras, como esquematizado na Figura 27 (KANELLOPOULOS; QURESHI; AL-TABBAA, 2015).

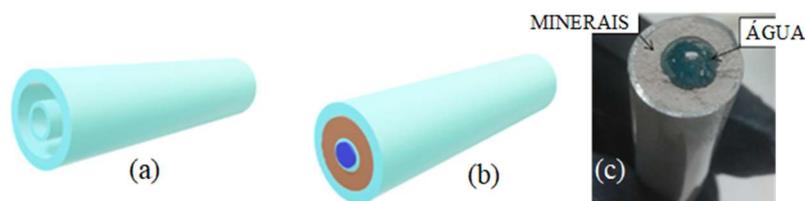
Figura 27: Ilustração conceitual do Sistema de cápsulas de vidro



(Adaptado pela autora de QURESHI; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016).

É possível, também, utilizar tubos de vidro concêntricos, nos quais a cápsula interna contém água e a externa minerais em pó. Este último sistema garante o fornecimento de água para que a reação com os minerais ocorra (Figura 28).

Figura 28: Esquema de tubos concêntricos de vidro



(a) Simulação do tubo concêntrico vazio; (b) Simulação do tubo preenchido com água no centro e agente de cicatrização no anelar (da autora); (c) Fotografia de uma capsula tubular preenchida com água e minerais em pó (QURESHI; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016).

2.3.3.6. Sistema Vascular

Este sistema é semelhante ao de macrocápsulas tubulares ocas, mas neste um arranjo em uma, duas ou três direções é deixado dentro da matriz já curada e os canais permanecem abertos para, no futuro, servirem de transportador do agente de cicatrização para alguma região afetada. É um sistema mais complexo de executar e precisa deixar uma abertura acessível e protegida para a futura injeção do agente cicatrizante. A Figura 29 apresenta um diagrama esquemático de estrutura autocicatrizante composta por um sistema microvascular em 3 direções, em uma configuração de flexão de quatro pontos monitorada com um sensor de emissão acústica.

Figura 29: Diagrama esquemático de estrutura autocicatrizante composta por um sistema microvascular em 3D (WILEY-VCH, 2009)

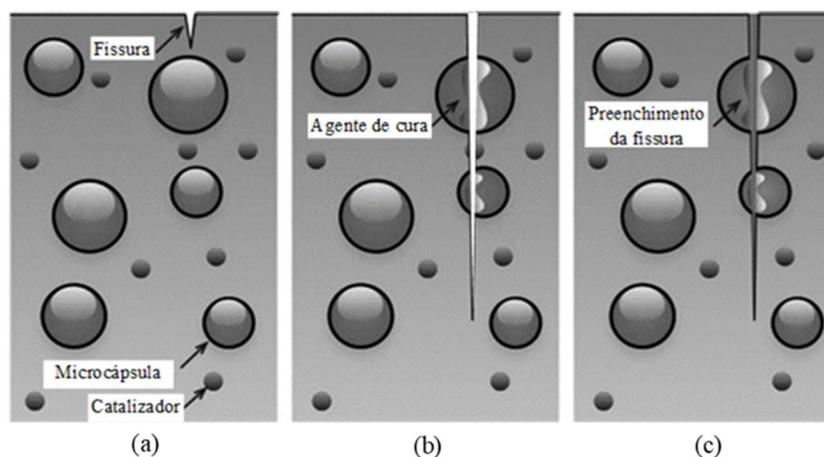


As redes são montadas em áreas propícias à fissuração (DAVIES et al., 2016), no caso de materiais cimentícios, nas áreas flexionadas e cobrimento de aço.

2.3.3.7. Microencapsulação

A encapsulação de substâncias em micropartículas não é novidade nas áreas cosméticas, alimentícias e farmacêuticas, porém é um conceito relativamente recente na construção civil (RIBEIRO DE SOUZA, 2017). O processo de microencapsulação compreende o confinamento de agentes de cicatrização (em um núcleo) em partículas micrométricas inertes (casca). O preceito da autocicatrização pela adição de microcápsulas é que as mesmas devam ser misturadas à matriz na moldagem, mas o seu composto de cura só seja liberado posteriormente, com a ruptura da sua casca. A cicatrização da fissura acontece devido às interações químicas entre a matriz cimentícia e o material liberado do núcleo da microcápsula (Figura 30), restaurando parcialmente ou totalmente as propriedades do material (LITINA; AL-TABBAA, 2020). O agente de cicatrização encapsulado é liberado no lugar danificado (LUCAS et al., 2016).

Figura 30. Autocicatrização pela adição de microcápsulas (LUCAS et al., 2016).



(a) Cobrimento de matriz contendo microcápsulas; (b) Propagação da fissura no cobrimento e rompimento das microcápsulas; (c) Liberação do agente de cicatrização e preenchimento das fissuras.

Os materiais mais utilizados como encapsulante, ou seja, como elemento estrutural das microcápsulas, são os biopolímeros, nome dado aos polímeros naturais, que são extraídos de fontes animais ou vegetais. Proteínas e polissacarídeos são exemplos de biopolímeros de cargas opostas excelentes para formação de casca complexa no encapsulamento. Na seção 2.4.1 serão trazidos alguns exemplos de biopolímeros como opção de pares poliméricos para a encapsulação por coacervação complexa.

O campo de aplicação de materiais encapsulados está em expansão e novos métodos e tecnologia estão sempre em estudo. Livia Ribeiro de Souza, por exemplo,

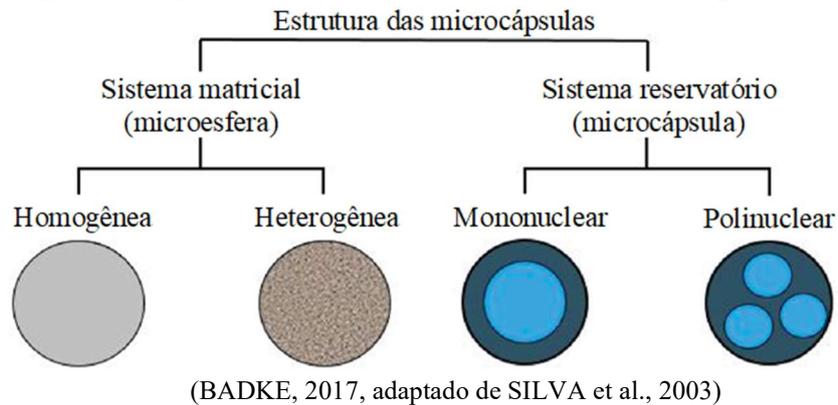
utilizou um dispositivo com foco no fluxo micro fluido para produzir microcápsulas para aplicação em autocicatrização de material cimentício. O experimento foi baseado em emulsão dupla e na polimerização da casca por irradiação de luz ultravioleta (UV). A eficiência do encapsulamento foi demonstrada em 66% (RIBEIRO DE SOUZA, 2017).

Independentemente da tecnologia de encapsulamento escolhida, os pontos importantes são os mesmos: as propriedades mecânicas finais das microcápsulas, a eficiência relacionada ao objetivo de uso, custos, pegada de carbono e possibilidade de se atender as demandas com boa produtividade sem perda da qualidade (ou seja, garantia do valor agregado). Segundo Kim Van Tittelboom e colaboradores (2011), as cápsulas esféricas apresentaram mais resistência e influenciaram menos na trabalhabilidade da massa do concreto (VAN TITTELBOOM et al., 2011).

A maneira que o material encapsulante envolve o material ativo, aprisionando-o no núcleo, é o que basicamente difere as técnicas de encapsulamento. A natureza da combinação entre material ativo e material encapsulante pode ser físico-química, física ou química. Coacervação ou separação de fases, emulsificação seguida de evaporação do solvente, pulverização em agente formador de reticulação e envolvimento lipossômico são técnicas de natureza físico-química. *Spray drying*, *spray cooling*, pulverização em banho térmico, leito fluidizado, extrusão centrífuga com múltiplos orifícios, cocristalização e liofilização são técnicas de natureza física. Inclusão molecular e polimerização interfacial são de natureza química. E dentro delas ainda temos subtipos: sistema duplo de cápsulas, água-em-óleo-em-água ou óleo-em-água-em-óleo, coacervação simples ou coacervação complexa.

A metodologia de microencapsulação é fundamentada no recobrimento de gotículas de líquido ou gases ou partículas sólidas por uma camada fina e contínua de outro material. Este material de revestimento isola e protege o material interno (núcleo ativo da microcápsula). Essa técnica permite formar sistemas esféricos e poliméricos, cujos tamanhos vão de 1 a 5.000 μm , com diferentes estruturas e morfologias representadas na Figura 31.

Figura 31. Esquema ilustrativo das diferentes estruturas de micropartículas.



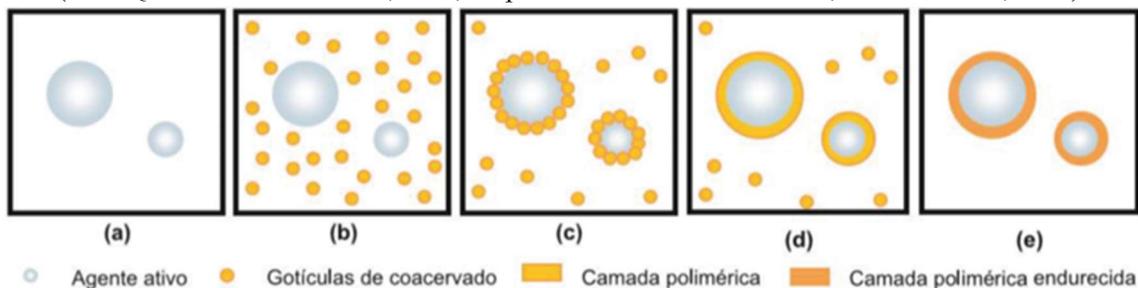
Como já foi dito, o fechamento das fissuras se dá pela deposição de substâncias dentro delas e aderência entre substância e matriz. A depender do ambiente agressivo, tais substâncias podem se dissolver novamente e até aumentar a permeabilidade em relação ao momento antes da selagem. Também é importante relacionar a resistência do sistema escolhido à da matriz cimentícia. Por exemplo, tubos de condução do agente de cicatrização precisam ser mais fracos que o elemento sobrecarregado para que quebre no momento necessário, mas precisam resistir ao processo de introdução e mistura na pasta da matriz. Além disso, seja qual for o sistema escolhido, se ele depender da interação do meio para que haja a reação, a cicatrização pode ou não acontecer no momento necessário. Se o preenchimento da fissura for em função da umidade ou da penetração de algum gás, ou depender do aquecimento da peça, é importante que a composição seja muito bem-feita ou a cicatrização não acontecerá. Kim Van Tittelboom e Nele De Belie consideram os sistemas envolvendo dois componentes mais interessantes, por depender menos ou nada de interferência externa à peça endurecida para que a cicatrização se inicie. (Van Tittelboom & De Belie, 2013).

Dentre tantas alternativas de cicatrização autônoma, a microencapsulação surge como a que protege e libera lentamente ou controladamente as substâncias ativas que promovem a cicatrização das fissuras (MARQUES DA SILVA et al., 2015). Esta técnica é atrativa para a construção civil, pois permite combinar o uso de biopolímeros a processos de produção simples, reprodutível e passível de ampliação de escala.

2.4. Microencapsulação por coacervação complexa

A expressão “coacervação”, usada inicialmente em 1623, teve sua primeira boa descrição em 1911 por Tiebackx e, entre 1920 e 1940, o mecanismo foi mais estudado por Bungenberg de Jong e Kruyt. A coacervação é o processo de separação coloidal de um sistema em duas fases líquidas e é chamada de complexa quando impulsionada por forças atrativas de dois tipos de biopolímeros com cargas opostas. Uma fase coloidal diluída interage com uma fase coloidal mais concentrada, denominada fase de coacervado (LV et al., 2013; SOUZA et al., 2013). A Figura 32 traz um esquema básico desse processo. Nesta técnica, ocorre o assentamento do elemento coacervado ao redor do ingrediente ativo, formando núcleos encapsulados (TIMILSENA et al., 2019).

Figura 32. Representação esquemática das etapas do processo de microencapsulação por coacervação (MARQUES DA SILVA et al., 2015, adaptado de REMUÑÁN LÓPEZ; FERNÁNDEZ, 2001).



- (a) Dispersão do agente ativo a ser encapsulado em uma solução do polímero;
- (b) Indução da coacervação, formando gotículas de coacervado;
- (c) Deposição das gotículas de coacervado em torno dos núcleos contendo o princípio ativo;
- (d) Coalescência das gotículas de coacervado para formar uma camada polimérica;
- (e) Endurecimento da camada polimérica por meio da difusão do solvente.

Na microencapsulação através de coacervação complexa, polieletrólitos de carga oposta, na forma aquosa, interagem entre si (TIMILSENA et al., 2019). Nesta técnica de encapsulamento, duas soluções hidrocoloides de cargas opostas se juntam, então os polímeros complexos precipitam. Por consequência, as interações eletrostáticas somadas à variação do pH da fase aquosa levam a formação das microcápsulas (SHOJI et al., 2013; SILVA et al., 2012). A força intermolecular de van der Waals, a interação hidrofóbica e a ligação intermolecular de hidrogênio influenciam bastante no processo de coacervação complexa, mas o fator mais importante é a interação eletrostática entre as macromoléculas carregadas que se encontram no meio reativo. Ao modificar de forma controlada o meio ambiente, alterando o pH ou a temperatura, provocando interação de

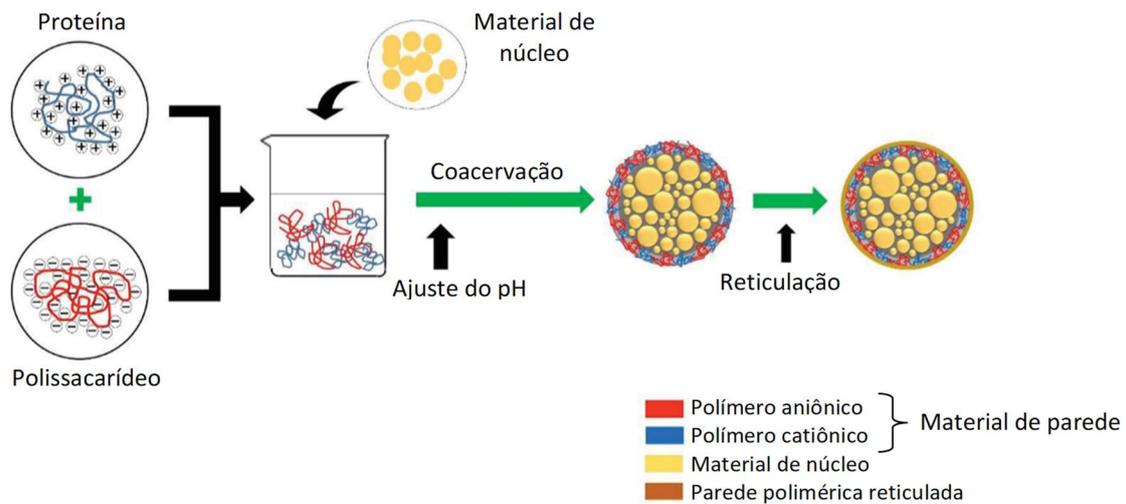
forças iônicas ou solubilidade, acontece a indução do processo de separação de fase associativa. (TIMILSENA et al., 2019).

A coacervação pode ser Simples ou Complexa. No primeiro tipo há envolvimento de apenas um polímero e o agente de indução provoca uma desidratação que leva a formação dos coacervados. A adição de sulfato de sódio (Na_2SO_4) ou etanol à solução de gelatina provocando a separação de fase é um exemplo de coacervação simples. É diferente da coacervação complexa, cujos coacervados são formados e a separação de fases acontece devido a interação iônica de dois ou mais polímeros.

A coacervação complexa apresenta algumas vantagens frente a outras técnicas como a possibilidade de se trabalhar com biopolímeros, a ausência de solvente orgânico e condições brandas de temperatura no processamento (MARQUES DA SILVA et al., 2015). A estrutura das microcápsulas é tipo núcleo-casca, na qual um elemento constitui o núcleo, que é totalmente envolto por uma membrana uniforme de matriz polimérica. (TIMILSENA et al., 2019). A técnica para encapsulamento deve ser escolhida de acordo com cada necessidade e compatível com o composto a ser encapsulado, os elementos para concepção da membrana e o meio da solução, e a coacervação complexa é aceita como mais acertada em diversos casos de micro e nano encapsulação por algumas vantagens (TIMILSENA et al., 2019): seus núcleos são completamente envolvidos pela membrana, que os protege contra agressões externas, luz, oxidação e umidade; podem possuir elevada eficiência de carga; o processo é desenvolvido em temperatura ambiente. Além disso, esta técnica gera microcápsulas de fácil liberação controlada do conteúdo por esforço mecânico ou mudanças no pH (GOUIN, 2004).

Três fases participam da microencapsulação no método de coacervação complexa: o solvente, o material ativo (que se tornará o núcleo) e o material do revestimento (que formará a membrana). Geralmente o processo compreende quatro etapas, que podem ser visualizadas na representação esquemática da Figura 33 (BADKE, 2017; TIMILSENA et al., 2019).

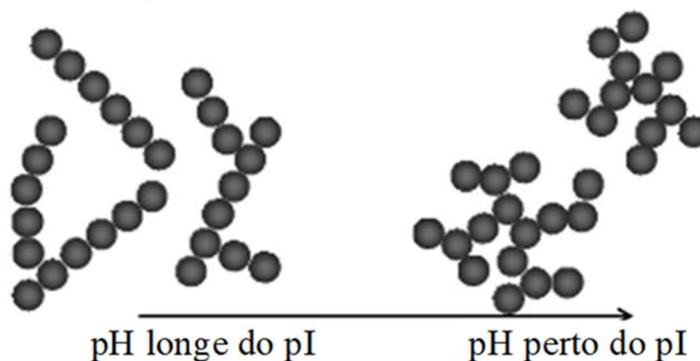
Figura 33. Representação esquemática da formação de microcápsulas por método coacervação complexa (BADKE, 2017)



- (Etapa 1) Uma solução com dois ou mais polímeros é preparada;
 (Etapa 2) Produção de uma emulsão estável através da mistura e homogeneização da fase hidrofóbica com a solução polimérica;
 (Etapa 3) Indução da coacervação por meio de alteração do pH e da temperatura;
 (Etapa 4) Endurecimento da matriz polimérica.

A primeira etapa é normalmente em temperatura superior à de gelificação e pH acima do pI (ponto isoelétrico) da proteína, enquanto na terceira fase, o pH é normalmente abaixo do pI da proteína. Existe uma faixa muito estreita de pH na qual é possível ocorrer o fenômeno de coacervação complexa, normalmente abaixo do valor de ponto Isoelétrico (pI) da proteína que compõe a composição (Figura 34). Porém, há casos em que, a depender do polissacarídeo que fará par com a proteína, a coacervação pode ocorrer num pH acima do pI da proteína ou abaixo dele. Não é fácil preservar o material na etapa que ocorre o encapsulamento quando este é sensível ao pH. Mesmo após já formados, os coacervados complexos podem ser dissociados na presença de sal, ainda que em pouca quantidade. A água deionizada é um meio livre de sal, portanto é um material propício para concepção de soluções poliméricas (TIMILSENA et al., 2019).

Figura 34. Representação esquemática de agregados filamentosos ou particulados de proteínas em condições de pH diferentes (AUGUSTIN; HEMAR, 2009).



pH = potencial hidrogeniônico da proteína;
 pI = ponto Isoelétrico da proteína.

As vantagens do método são atraentes, mas, por outro lado, existem restrições que podem fazer a coacervação complexa ser descartada comercialmente. O sucesso desta tecnologia depende bastante do controle das características do meio: Temperatura; sensibilidade ao pH; resistência iônica dos elementos envolvidos e reatividade dos coacervados ao sal.

Alguns dos fatores citados, além de interferirem diretamente no processo, interferem-se uns nos outros. Por exemplo, a depender do pH do meio, o grau de ionização dos grupos funcionais amina e carboxila (proteínas e polissacarídeos, respectivamente) são alterados. Sendo assim, para a maioria dos pares proteína-polissacarídeo, é primordial que seja feito o ajuste do pH para que se formem os coacervados complexos. Existem algumas exceções de pares, cuja coacervação inicia-se imediatamente ao serem misturados, como o par lactoferrina-goma de semente de chia. Isso acontece em virtude de, à temperatura ambiente e pH normais, a proteína ser positivamente carregada e o polissacarídeo ser negativamente carregado. Na maioria das vezes o par se apresenta com as proteínas carregadas negativamente e com pH acima de seus pI, mas assim que o pH da solução é reduzido para baixo do pI da proteína, sua carga torna-se positiva devido à protonação dos grupos amino (TIMILSENA et al., 2019). Ao misturar a solução de polissacarídeo aniônico em uma solução de proteína e depois reduzir o pH da proteína para abaixo do pI, o grau de atração eletrostática entre moléculas de proteína e de polissacarídeos intensifica por conta do crescimento da diferença de carga entre eles. Para todo sistema de polímeros, a estabilização da coacervação ocorre numa faixa bastante estreita de variação de pH, além disso a faixa ideal para o grau de coacervação máximo difere para cada sistema biopolimérico. A Tabela 4 apresenta

alguns pares de proteína/polissacarídeo estudados (origem vegetal ou animal) e a faixa ideal para o grau de coacervação máximo.

Tabela 4: pH e razão entre biopolímeros na coacervação complexa (Adaptada de Timilsena et al., 2019).

| Biopolímeros | | Faixa de pH | pH Ótimo | Razão Biopolímeros Ótima |
|------------------------------|----------------------|-------------|----------|--------------------------|
| Gelatina | Goma arábica | - | 4.0 | 1:1 |
| Whey Protein | Goma arábica | 3.0-4.5 | 4.0 | 2:1 |
| Proteína da Soja isolada | Goma arábica | 2.5-4.5 | 4.0 | 1:1 |
| Quitosana | Goma arábica | 2.0-4.0 | 3.6 | 4:1 |
| Gelatina | Carboximetilcelulose | 9.0-11.0 | 9.0 | 1:1 |
| Gelatina | Quitosana | 4.5-6.5 | 5.25-5.5 | 10:1-20:1 |
| Quitosana | Carboximetilcelulose | 3.0-5.0 | 4.0 | - |
| Proteína da Soja isolada | Pectina | - | 4.4 | 1:1 |
| Proteína da Lentilha isolada | Goma arábica | 1.5-8.0 | 3.5 | 1:1 |
| Proteína da Ervilha isolada | Goma arábica | 2.4-4.3 | 3.6 | 2:1 |
| Proteína da Ervilha isolada | Quitosana | - | 6.2 | 7.5:1 |
| Proteína da Ervilha isolada | Alginato | 1.55-2.98 | 2.1 | 4:1 |
| Gliadina alfa | Goma arábica | 2.0-4.0 | 2.75 | 3:7 |
| Globulinas da ervilha | Goma arábica | 2.0-4.0 | 3.0 | 1:1 |
| Albumina do soro bovino | Pectina | 1.6-4.7 | 4.7 | 5:1 |
| Gelatina | Alginato | 2.0-5.0 | 3.5-3.8 | 3.5:1 |
| Betalactoglobulina | Goma arábica | 3.5-4.4 | 3.76 | 2:1 |
| Gelatina | Pectina | - | 3.8 | 1:1 |
| Goma arábica | Quitosana | 4.0-5.5 | - | 5.5:1 |

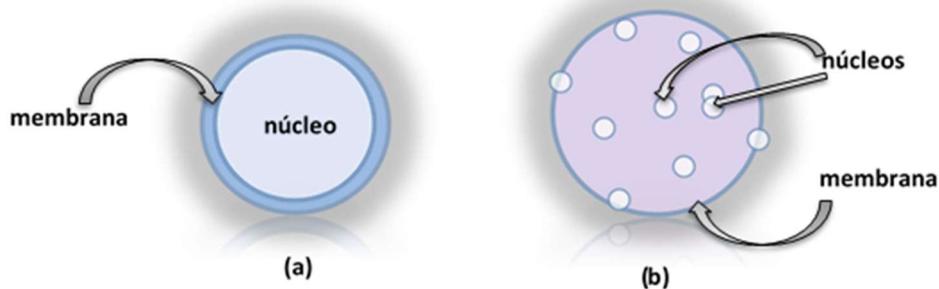
Nos últimos 20 anos, diversos pares de materiais têm sido utilizados na encapsulação de núcleos ativos pelo processo de coacervação complexa. Proteínas e polissacarídeos são biopolímeros de carga oposta, muito utilizado para formar uma casca complexa no encapsulamento de ingredientes alimentares (TIMILSENA et al., 2019). Alguns polissacarídeos utilizados são: goma arábica, ágar, alginato, carragenina, carboximetilcelulose (CMC), pectina e quitosana. Já as proteínas utilizadas podem ser animais ou vegetais. Exemplos de proteínas animais são: albumina do ovo, soro do leite,

gelatina, fibroína da seda (como de bicho-da-seda e de aranhas). Exemplos de proteínas vegetais são: as retiradas de ervilha, trigo, lentilha, chia, canola, gira sol ou soja (Timilsena *et al.* 2019).

As propriedades estruturais e funcionais da gelatina em combinação com polissacarídeos fez dela a proteína mais aplicada do método de coacervação complexa. Tem uma solubilidade elevada formando uma solução clara em água quente ($\approx 40^{\circ}\text{C}$) e estrutura gelatinosa em temperatura mais baixa que a ambiente. Comercialmente, sua produção vem da hidrólise parcial de colágeno derivado de animal (pele, ossos), encontrados, principalmente, em resíduos industriais do processamento de carne de boi ou de porco. Isso leva a um custo produtivo mais baixo em relação a outras proteínas (TIMILSENA *et al.*, 2019). O conjunto de goma arábica com a gelatina é conhecido como o primeiro par de biopolímeros a ser utilizado com sucesso nesta técnica. Em processos de encapsulação por coacervação complexa, a gelatina funciona como fonte de proteína em conjunto com goma arábica, alginato de sódio ou outros polímeros de hidratos de carbono. (TIMILSENA *et al.*, 2019).

É importante saber que as condições do processamento influenciam nas características das cápsulas (morfologia, tamanho, espessura da membrana), e elas podem ser mononucleadas ou multinucleadas (Figura 35), as vezes denominada polinucleadas (TIMILSENA *et al.*, 2019).

Figura 35. Estruturas de microcápsulas.



(a) Microcápsula mononucleada e (b) Microcápsula polinucleadas (da autora).

Voorn-Overbeek desenvolveu em 1957 a mais antiga teoria para a coacervação. Ele afirmou que o fenômeno é espontâneo e estimulado quando os polieletrólitos envolvidos na reação interagem eletrostaticamente. Acrescentou a interferência de vários elementos sobre o fenômeno: temperatura ambiente, densidade de carga dos polímeros e

seus pesos moleculares, parâmetros de interação de Huggins e constante dielétrica do solvente (BURGESS, 1994; DUMITRIU, 2004).

Posteriormente, Veis e Aranyi afirmaram que, para sistemas poliméricos de baixa densidade de carga, a redução da temperatura aumenta consideravelmente a coacervação (BURGESS, 1990). Em 1972, Nakajima e Sato acrescentaram que as cargas são uniformemente distribuídas em ambas as fases durante a separação delas no fenômeno da coacervação (BURGESS, 1994; DUMITRIU, 2004). Em 1980, surgiu a teoria de Tainaka, que supôs que as forças de atração entre granulados promovem a separação de fases. Acrescentou que não há pareamento de íons específicos na formação dos coacervados e que não há restrição à sistemas cuja densidade é baixa. Ainda assim, os valores do peso molecular e da densidade de carga precisam estar inseridos numa faixa específica (BURGESS, 1994). Esta é a teoria mais prática a ser aplicada em situações cujo sistema possui tanto alta, quanto baixa densidade. Porém não é suficiente, pois, em caso de sistema polimérico múltiplo, não ilustra o processo de coacervação complexa. Ademais, não justifica a coacervação não ocorrer em casos de baixa resistência iônica (TIMILSENA et al., 2019).

No ano 1990, foi publicado um trabalho de Burgess, no qual foram apresentados diversos sistemas complexos estudados no intuito de solucionar e esclarecer certos pontos contraditórios entre as teorias anteriores. Tipos de interação de carga dos modelos e teorias de Voorn-Overbeek, de Veis-Aranyi e de Nakajima-Sato, a importância dos parâmetros de interação de Huggins e o papel das forças eletrostáticas e de entropia, foram alguns dos pontos pesquisados por ele. Burgess se utilizou de dois pares de poliméricos (gelatina com goma arábica e gelatina com albumina) para verificar como o processo de coacervação complexa é influenciado pelo pH, pela força iônica e pela concentração de políons. Ainda percebeu que quando a concentração de políons alterou, a força iônica produziu efeito diferenciado no processo de coacervação complexa. Em resumo, a coacervação complexa no sistema gelatina-albumina foi coerentemente explicada pela teoria Veis-Aranyi, e a de Voorn-Overbeek falhou para explicar o processo com gelatina-goma arábica (TIMILSENA et al., 2019).

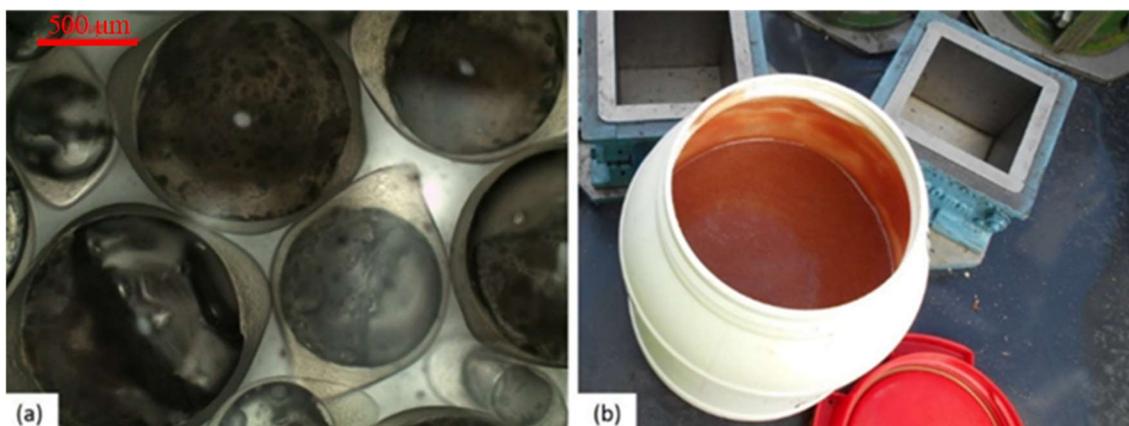
Durante o procedimento, a pressão também deve receber atenção, principalmente se houver um fluido supercrítico envolvido no sistema. Da mesma forma as cargas, que não podem ser grandes ao ponto de provocar uma precipitação, nem abaixo da necessária para impulsionar a interação. Segundo relatos de pesquisadores já citados, quando

altamente carregadas, as moléculas possuem conformação alongada, sendo desfavorável para a coacervação.

As condições de coacervação, a reologia, o rendimento dos coacervados e o encapsulamento de certos compostos são impactados pelos parâmetros de processamento, sendo eles o cisalhamento, o tempo de permanência em agitação e a temperatura (LEMETTER; MEEUSE; ZUIDAM, 2009) além de particularidades técnicas-funcionais. Butstraen & Salaün (2014) já afirmaram que o processo é afetado por tensão interfacial, viscosidade e densidade da mistura de reação. A seleção dos materiais para cada experimento e suas concentrações são, portanto, muito importante. Além de todos os fatores supramencionados, é importante lembrar que o tamanho das microcápsulas é afetado pela velocidade de agitação (TIMILSENA et al., 2019; WEINBRECK et al., 2003), podendo provocar uma variação no diâmetro de 50 a 450 μm (CHO et al., 2006). Para o bom resultado da coacervação complexa, recomenda-se que não haja aglomeração de microcápsulas. Para garantir isso é necessário que o pH, a temperatura e a taxa de agitação sejam meticulosamente controladas (GHOSH, 2006).

No experimento de Litina com argamassas, o tamanho médio das microcápsulas utilizadas (desenvolvidas pela Lambson em colaboração com a Universidade de Cambridge) foi 290 μm , com desvio padrão de 120 μm e aproximadamente 1,0 g/cm^3 (Figura 36) (LITINA; AL-TABBAA, 2020).

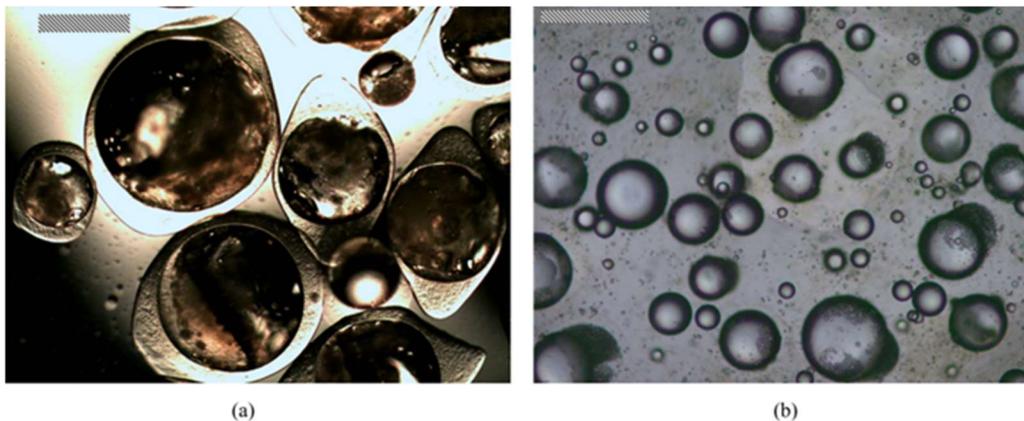
Figura 36. Microcápsulas da Lambson utilizadas na investigação de argamassas aditivadas.



(a) Microcápsulas sob microscopia óptica e (b) Pasta contendo microcápsulas (LITINA; AL-TABBAA, 2020).

Antonios Kanellopoulos obteve produção de microcápsulas maiores que 500 μm e outra com tamanhos em torno de 300 μm . Quando o tamanho médio foi 300 μm , as microcápsulas apresentaram melhores ligação e coesão com a matriz em volta delas. A espessura da membrana variou de 5 a 20 μm (Figura 37) (KANELLOPOULOS et al., 2017).

Figura 37. Imagem de microscopia óptica de microcápsulas com forma de “bola de Rugby” e forma aproximadamente esféricas



(a) Microcápsulas maiores, com a forma característica de “bola de Rugby” e (b) microcápsulas aproximadamente esféricas (barras de escala mede 500 μm) (KANELLOPOULOS et al., 2017).

2.4.1. Membrana de hidrogel de microcápsulas (casca)

A interação de íons opostamente carregados leva a redução da energia eletrostática livre do sistema, o que impulsiona a coacervação. Em 2003, Weinbreck já havia notado que não só a velocidade de mistura e a proporção de biopolímeros no sistema eram parâmetros de significativa interferência no processo de coacervação, mas também que a resistência iônica e o valor de pH tinham maior relevância. Ele ainda demonstrou que a proporção dos biopolímeros misturados, o material do núcleo e as diversas situações experimentais interferiam nos valores de pH e na resistência iônica (WEINBRECK et al., 2003). A concentração elevada de biopolímeros é outro fator importante, podendo limitar a movimentação das moléculas causando diminuição do ganho energético durante o processo. O movimento restringido e a proximidade entre as moléculas estinguem a interação intermolecular (BURGESS, 1994).

É certo que a razão entre os polímeros catiônicos e os aniônicos afeta a eficiência do processo, dado que, se um ou ambos se afastam da proporção ótima da mistura, uma

parte fica excedente, não reagindo completamente. Quando os coacervados são recolhidos, essas moléculas que não reagiram sobram na fase de equilíbrio, significando perda do ponto de vista econômico.

Outra consideração importante se refere ao peso molecular dos biopolímeros envolvidos no processo de coacervação complexa. Segundo Burgess (1994), quando os elementos possuem baixo peso molecular, ocorre uma inibição do processo de coacervação devido a interação pelo emparelhamento iônico entre eles. Já os de peso molecular elevado auto precipitam ou gelificam.

Bertrand Muhoza e colaboradores obtiveram resultados indicando que coacervados de gelatina e de goma arábica podem alcançar eficiência de encapsulação dos óleos essenciais acima de 70%, com os diâmetros médios da partícula que variando de escala nano à escala micro (MUHOZA et al., 2022).

Para Gilford (2014), o valor alvo para a espessura da parede da casca está entre 140 e 200 nm e o tamanho ótimo das microcápsulas depende do tamanho de trinca que se espera ocorrer durante o mecanismo de cicatrização. Entretanto, pode-se concluir, com base nos resultados anteriores juntamente com os encontrados aqui, nesta pesquisa, que a espessura ótima da casca depende da técnica de encapsulação, do material envolvido e da relação espessura da casca:tamanho da microcápsula. Independentemente do caso estudado, percebe-se sucesso no processo de autocicatrização da matriz quando a casca sobrevive ao processo de mistura e tem boa aderência à matriz. A casca não pode descolar quando atingida pela fissura, mas deve romper, deixando fluir o material de carga.

2.4.1.1. Gelatina

A gelatina é um polímero natural, uma proteína derivada da hidrólise parcial do colágeno. Possui caráter anfótero, ou seja, em meio fortemente ácido se comporta como cátion e em meio fortemente alcalino se comporta como ânion. A temperatura de fusão da gelatina normalmente vai de 30 a 35°C e está relacionada com o Bloom. A temperatura de gelificação se encontra cerca de 5°C abaixo do ponto de fusão e elas são insolúveis na maioria dos solventes orgânicos. A finura dos grãos, relacionada com a concentração desejada, interfere na solubilidade. O Bloom expressa a firmeza da gelatina e os mais altos levam a soluções mais estáveis. A temperatura e a presença de eletrólitos também afetam a rigidez da gelatina e sais de metais e aldeídos permitem modificar a solubilidade

dela. A temperatura, a propósito, tem relação com praticamente todo comportamento das gelatinas. A viscosidade, por exemplo, diminui com o aumento da temperatura.

2.4.1.2. Goma Arábica

Também conhecida como Goma Acácia, a Goma Arábica é um polímero natural, um polissacarídeo. Ela é extraída dos troncos e ramos da Acácia Senegal, ou da Acácia Seyal, ou de outras espécies africanas, então passa por processo de exsudação seguida de dessecação. Ambas as gomas são polissacarídeos complexos, que dissolvem facilmente em água, formando soluções claras (amarelo pálido até laranja dourado) com um pH cerca de 4,5. Em condições ácidas se mostra estável. Forma soluções de baixa viscosidade, apresenta forte adsorção na interface óleo/água e se comporta como ânion em meios ácidos. Quando a Solução de Goma Arábica (SGA) é aquecida por tempo prolongado, acontece precipitação dos componentes proteínicos, interferindo nas propriedades da emulsificação. Quando em concentrações baixas, apresenta baixa viscosidade. A goma arábica geralmente forma soluções pouco viscosas devido a seu baixo peso molecular e estrutura ramificada (DEOSEN BIOCHEMICAL LTDA, 2015).

2.4.2. Agente de cicatrização carregado na microcápsula (núcleo)

O material do núcleo também interfere no processo. A condição ótima de coacervação, utilizando diferentes tipos de materiais de núcleos para a mesma relação de biopolímeros, é alcançada com uma ligeira diferença no pH e na taxa de velocidade de mistura (TIMILSENA et al., 2019). Petros Giannaros (2016) quantificou o desempenho da autocicatrização por uma medida em recuperação mecânica ou um indicador de durabilidade e os minerais encapsulados foram selecionados pelo custo inferior e pela compatibilidade com a matriz cimentícia endurecida. Minerais à base de sílica são excelentes candidatos a agentes de cicatrização para materiais cimentícios, pois reagem com o hidróxido de cálcio (CH) presente no cimento. Em contato com água, eles formam o gel silicato de cálcio hidratado (CSH) que é o principal responsável pelo endurecimento da massa de cimento e por sua resistência a esforços mecânicos. A Equação 13 e a Equação 14 explicam a reação do silicato de sódio (Na_2SiO_3) no cimento (GIANNAROS; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016; PELLETIER; BOSE, 2017).



Na reação que ocorre na Equação 13, o CH, que é prejudicial à durabilidade química e mecânica da matriz cimentícia, é convertido em CSH. Além de ser suscetível ao ataque por ácidos, o CH é solúvel em água, elevando a taxa de porosidade do concreto ou argamassa (GIANNAROS et al., 2016).

Nas misturas de silicato de sódio com CH, foi observado “gel de soda-cal-silicato” e CH como únicos sólidos presentes. Se a solução tem elevada concentração de SiO_2 , um gel altamente solvatado é formado, mas, quando a concentração de SiO_2 é baixa e a de Na_2O é alta, grãos de gel são formados (JOHN, 1995; KALOUSEK, 1944).

O uso de silicato de sódio (SS) é uma opção para agir como ativador de Materiais Alcali-Ativados (MAA) (PROVIS, 2018) e amostras de escória ativadas com SS mostraram boa resistência ao sulfato (BAŠČAREVIĆ, 2015). Apesar de não se tratar especificamente de um mecanismo de cicatrização, inserir ou melhorar a resistência ao ataque de sulfatos colabora para uma autocicatrização mais eficiente em certos ambientes agressivos. Quando o concreto é atacado quimicamente por sulfatos, são gerados produtos expansivos, desencadeando dilatações que fissuram e desagregam o concreto.

Petros Giannaros (2016) testou o efeito de microcápsulas com silicato de sódio adicionadas ao cimento e relatou que, numa matriz testada por ele, houve prejuízo quanto ao crescimento da resistência a compressão. Em compensação houve uma diminuição em até 45% da permeabilidade da amostra com uma adição de 4% de microcápsulas sobre o volume final do cimento ($V_{f,\text{cimento}}$) em comparação com as amostras sem elas, após sete dias de cura. Quanto à resistência à compressão, a depender da composição da matriz cimentícia e do volume de microcápsulas adicionado, pode haver perda considerável nesta propriedade mecânica.

Diferentes argamassas de cimento foram testadas com adição das microcápsulas contendo silicato de sódio. A maior parte delas, quando endurecidas, apresentaram perdas no crescimento da resistência à compressão com a idade quando comparadas ao material sem as microcápsulas. A perda chegou a 67% aos 28 dias de cura (LITINA; AL-TABBAA, 2020). Em outro ensaio onde foram testados outros tipos de argamassas de cimento comum, inserindo as mesmas microcápsulas, a perda foi verificada a partir de

12% do $V_{f,cimento}$ em adição de microcápsula, dando 17% de redução na resistência a compressão, e 27% com volume maior de microcápsulas adicionadas (KANELLOPOULOS; GIANNAROS; AL-TABBAA, 2016). As perdas em resistência mecânica dependem das propriedades da microcápsula (BELIE et al., 2018), mas as características da matriz também têm grande influência nisto (LITINA; AL-TABBAA, 2020).

Nos testes de Chrysoula Litina e Abir Al-Tabbaa (2020) percebe-se dois fatos importantes: a presença de escórias de alto-forno nas argamassas que melhor se sobressaíram; a pequena recuperação de resistência mecânica após fissuração nas amostras sem microcápsulas. Como não foram feitos testes com as amostras cicatrizadas em condições normais do ambiente, a recuperação real seria ainda menor em condições de menos umidade relativa do ar, já que a reação de auto cicatrização depende da presença de água.

Quanto à concentração de silicato de sódio incorporada nas microcápsulas e a concentração de microcápsulas incorporada na matriz de cimento, foram várias as tentativas e erros. Em 2016, Antonios Kanellopoulos testou o efeito de várias concentrações entre 4% e 32% sobre o volume final de cimento nas propriedades frescas, mecânicas e de autocicatrização de argamassas. A análise sobre os resultados o levou a um volume ótimo de 16% sobre V_f de cimento, equivalendo a 3,09% do peso de cimento e 1,81% do peso total da mistura. Ele usou a razões areia/cimento de 1,5 e água/cimento de 0,4 para todas as misturas. Os coeficientes de absorção foram levemente maiores e com grandes desvios para as frações de volumes maiores de microcápsulas (24% e 32%), além de algumas descolarem durante a fissuração (KANELLOPOULOS; GIANNAROS; AL-TABBAA, 2016). Isso pode ser explicado por terem sido usadas as mesmas microcápsulas para todas as amostras (fabricadas em colaboração com a indústria Lambson Ltd), já que volumes maiores podem exigir diâmetros menores de microcápsulas para que haja eficácia. Gilford et al. (2014) estudou microcápsulas de silicato de sódio (SS) inserida na matriz cimentícia nas proporções de 0,5%, 1,0%, 2,5%, e 5,0% do peso do cimento. Houve pequeno, mas não insignificante, aumento no módulo de elasticidade a mistura com 5% de SS.

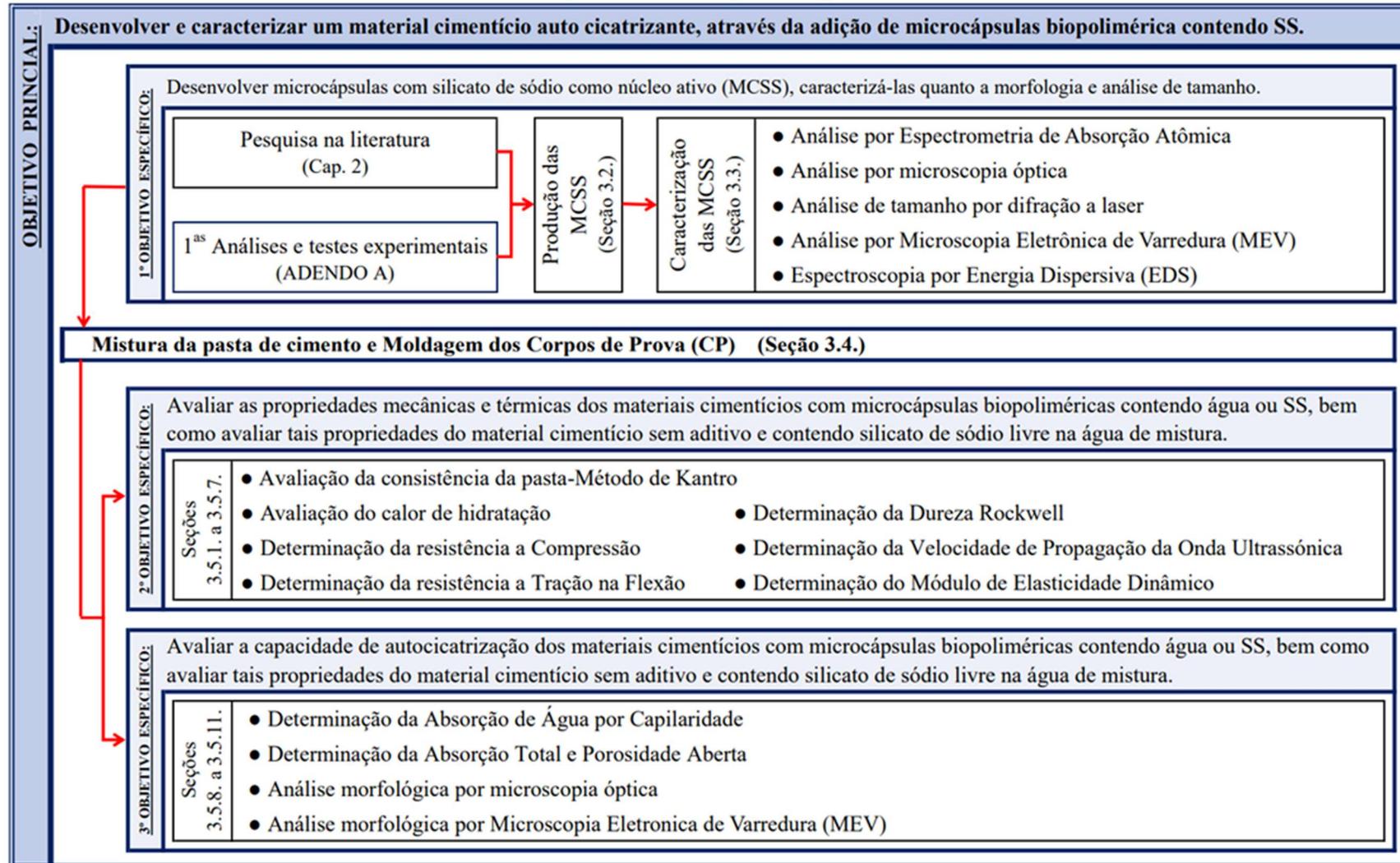
No tocante à concentração de Silicato de Sódio (SS) na solução da Fase Interna (FI) para preparação das microcápsulas, Giannaros e colaboradores (2016) compartilharam apenas o nome da indústria fabricante, a Lambson Ltda. Entretanto,

Chysoula Litina (2020) mencionou a indústria Lambson, citou os trabalhos dos colegas de 2016 e acrescentou que o material de carga consistia numa solução de óleo mineral e Silicato de Sódio líquido em uma solução de 40% de SS do peso em H₂O (LITINA; AL-TABBAA, 2020). Abir Al-Tabbaa esteve envolvida nos três trabalhos mencionados acima e no de Rami Alghamri, quando foi utilizada a Solução de Silicato de Sódio obtida da Sigma-Aldrich, UK (ALGHAMRI; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016), que contém 37.1% de silicato de sódio, sendo cerca de 10,6% de Na₂O e 26,5% de SiO₂ (SIGMAALDRICH.COM, 2021). Nesta última pesquisa, a solução de SS foi impregnada em agregados leves que foram então encapsulados por uma camada polimérica. Bem antes, em 2011, Haoliang Huang e Guang Ye haviam estudado uma matriz cimentícia contendo 5% de microcápsulas em relação ao volume da matriz, variando o conteúdo nas microcápsulas: vazias; contendo solução a 10 % de SS; contendo solução a 20% de SS; e simplesmente com água. Foi demonstrado que o fator de influência determinante para a eficiência de autocicatrização era a concentração de solução de silicato de sódio (HUANG; YE, 2011). Sendo assim, o aumento da eficiência de recuperação estaria ligado ao aumento da concentração de SS na solução da fase interna.

3. METODOLOGIA DA PESQUISA

A metodologia da pesquisa se relaciona com os objetivos da pesquisa conforme esquematizado na Figura 38.

Figura 38. Metodologia de Pesquisa.



A pesquisa é composta por duas etapas principais. A primeira etapa (seção 3.2) trata da metodologia aplicada a produção e caracterização das microcápsulas com silicato de sódio (MCSS) ou com água (MCA), enquanto a e a segunda etapa (seção 3.5) trata da matriz cimentícia com adição das MCSS, MCA ou silicato de sódio (SS) livre na água de mistura, descrevendo os experimentos envolvendo o material cimentício aditivado.

Foram produzidas microcápsulas pelo método de Emulsão Múltipla (EM), água-em-óleo-em-água (a/o/a), seguida da técnica de coacervação complexa para ser incorporada ao cimento visando avaliar o processo de auto cicatrização do material. Trata-se de um sistema duplo de camadas a/o/a, onde a substância ativa (o silicato de sódio) será envolvida por uma membrana biopolimérica (gelatina:goma arábica). Tensoativos serão utilizados para estabilização de fases e o glutaraldeído será o agente reticulante dos biopolímeros, além de também desempenhar a função de conservante.

3.1. Materiais

Para a produção das microcápsulas biopoliméricas, o Silicato de Sódio (SS) e a goma arábica (GA), ambos em pó, foram adquiridos da empresa Êxodo Científica. Como reticulante foi utilizado o glutaraldeído solução 50% em água ($C_5H_8O_2$), peso molecular 100,12 g/mol e densidade 0,72, também da Êxodo Científica. O surfactante lipofílico (SPAN 80) e o hidrofílico (SPAN 20) foram ambos fornecidos (em cortesia) pela CRODA do Brasil. O primeiro é o oleato de sorbitano, especificado como SP SPAN 80 MBAL-LQ-(BR), SD61999, lote 1819393. O segundo é o monolaurato de sorbitano, especificado como SP SPAN 20 MBAL-LQ-(SG), SD80181, lote 50157. Óleo mineral USP com 100% de pureza e densidade 0,85 foi usado na composição da emulsão primária a/o. As soluções de gelatina (SG), de goma arábica (SGA) e de silicato de sódio (SSS) foram preparadas com água deionizada.

O silicato de sódio foi escolhido como agente de cicatrização por minerais a base de sílica serem excelentes candidatos a esta função em materiais cimentícios. Além disso, o SS já foi testado com relativo sucesso por outros pesquisadores (GIANNAROS; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016; PELLETIER; BOSE, 2017).

O glutaraldeído líquido na concentração de 50% foi escolhido com base da metodologia descrita por Kanellopoulos et al. (2017), a qual serviu como ponto de partida para os experimentos desta pesquisa (Adendo A). Ele foi adicionado para reagir com os grupamentos amino da lisina na proteína, resultando em reticulação intramolecular e intermolecular, tornando as microcápsulas mais resistentes (FUGUET; VAN PLATERINK; JANSSEN, 2007; LIU; JIANG, 2023).

Foi escolhido o par biopolimérico gelatina e goma arábica devido a fácil aquisição e já comprovada eficiência nesta técnica de encapsulação. Além das propriedades estruturais e funcionais da gelatina em combinação com polissacarídeos ter feito dela a proteína mais aplicada do método de coacervação complexa, o conjunto goma arábica e gelatina é conhecido como o primeiro par de biopolímeros a ser utilizado com sucesso nesta técnica (TIMILSENA et al., 2019). Possivelmente as altas propriedades emulsificantes da goma arábica, a sua baixa viscosidade em alta concentração ao comparar com outros polissacarídeos, aliadas a fração proteica e a alta solubilidade em água contribuem para isso (MUHOZA et al., 2022). Foram utilizadas duas gelatinas no desenvolvimento das microcápsulas. Na preparação da emulsão primária foi empregada a gelatina da marca Gelvitta, Bloom 160 ([ANEXO A](#)). Na estruturação das microcápsulas, a gelatina da marca Gelco, envasada por LBN Indústria e Comércio de Alimentos, Bloom 250 ([ANEXO B](#)). As duas gelatinas são puras, de origem bovina e procedente de tratamento alcalino (tipo B).

Os corpos de prova foram moldados com pasta de cimento preparadas com água deionizada e cimento CP III-40 RS, da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN). Ele contém alto teor de escória de alto-forno (68%), é resistente a sulfato e se enquadra na classe de resistência 40, ou seja, possui tensão de ruptura da argamassa padrão maior ou igual a 40 Mpa. Suas características químicas e físicas estão descritas no Quadro 3 e sua composição o enquadra dentro dos limites impostos pela ABNT, NBR-16697, para a classificá-lo como cimento CP III (ver Tabela 2: Limites de composição do CP I-S e CP III).

Quadro 3: Caracterização química e física do cimento utilizado no preparo das amostras (Fornecido pela Companhia Siderúrgica nacional).

|  | | CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DE CIMENTO-CP III-40 RS ENSACADO EXPEDIDO | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|------|---|-------|--------------|------------------|---------------|------|------------------------------|--------|--------|--------|-----------------|-------|------------------|-------|------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|
| | | Ensaio Físicos | | | | | | | | | | Ensaio Químicos | | | | | | | |
| | | Blaine | # 325 | # 200 | H ₂ O | Tempo de pega | | Resistência Compressão (Mpa) | | | | % EAF | Gesso | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | SO ₃ |
| cm ² /g | % | % | % | Início (min) | Fim (min) | R1 | R3 | R7 | R28 | % | % | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | | |
| NBR 16697 | | | | ≤ 8,0 | | ≥ 1 | ≤ 12 | | ≥ 12,0 | ≥ 23,0 | ≥ 40,0 | | | | | | | ≤ 4,5 | |
| 11/07/2021 | E 89 | 3866 | 1,52 | 0,66 | 32 | 325 | 390 | 3,4 | 12,5 | 23,3 | 40,5 | 68 | 2 | 29,66 | 47,66 | 5,88 | 6,88 | 1,75 | 1,68 |

O cimento CP III foi escolhido para comprovar a potencialização da propriedade de autocicatrização, devido a presença de escórias de alto forno, e incentivar o uso deste produto, que é, dentre os cimentos, menos emissor de GEE em seu processo produtivo.

O Quadro 4 traz um resumo das características e função dos materiais utilizados na pesquisa.

Quadro 4: Características dos materiais utilizados.

| Material | Características | Função |
|-------------------------------------|--|---|
| Silicato de Sódio | <ul style="list-style-type: none"> • pH (10%, 20°C) 12.5; • Densidade relativa (20°C) 2.61 g/cm³; • Hidrossolubilidade (20°C) 350 g/l | Agente ativo do Núcleo das microcápsulas. |
| Goma Arábica | <ul style="list-style-type: none"> • Pura; • Viscosidade 35-200 cps; • pH (6,67%, 55°C) 6.07 | Estruturação das microcápsulas; Polissacarídeo no processo de coacervação complexa. |
| Gelatina Bloom 160 | <ul style="list-style-type: none"> • Origem bovina; • Tipo B (tratamento alcalino); • Viscosidade (6,67%, 60°C) 34,4 cps; • pH (6,67%, 55°C) 6.07 | Emulsificante; Preparação da emulsão primária. |
| Gelatina Bloom 250 | <ul style="list-style-type: none"> • Origem bovina; • Tipo B (tratamento alcalino); • Viscosidade (6,67%, 60°C) 39,1 mPa; • pH (6,67%, 55°C) 6.06 | Estruturação das microcápsulas; Proteína no processo de coacervação complexa. |
| Glutaraldeído | <ul style="list-style-type: none"> • Solução 50% em água; • Peso molecular 100,12 g/mol; • Densidade 0,72. | Reticulante (endurecer as cascas das microcápsulas) e conservante da emulsão com microcápsulas. |
| SPAN 80 oleato de sorbitano | <ul style="list-style-type: none"> • HLB: 4,3 • Surfactante não iônico. | Surfactante lipofílico; Emulsificante; Preparação da emulsão primária. |
| SPAN 20 monolaurato de sorbitano | <ul style="list-style-type: none"> • HLB: 8,6 • Surfactante não iônico. | Surfactante hirofílico; Co-emulsificante; Preparação da emulsão primária. |
| Óleo mineral | <ul style="list-style-type: none"> • 100% de pureza; • Densidade 0,85. | Preparação da emulsão primária. |
| Cimento CP III-40 RS | <ul style="list-style-type: none"> • 68% de Escória de Alto Forno; • 2% de gesso • Resistente a sulfato; • Resistência da argamassa padrão ao 28 dias igual a 40,5 Mpa | Preparação dos corpos de prova. |

3.2. Produção das microcápsulas biopoliméricas

Esta seção detalha os procedimentos usados na preparação de microcápsulas à base de gelatina:goma arábica. Alguns testes preliminares foram realizados para melhor definir a metodologia de preparação das microcápsulas biopoliméricas contendo silicato de sódio. Tais experimentos preliminares estão descritos no material complementar ADENDO A: Observações e evolução experimentais.

A concentração de silicato de sódio (SS) na solução de preparação da Emulsão Primária (EP) foi testada com 5%, 10%, 20% e 40%. A solução a 20% apresentou melhor estabilidade e, portanto, foi escolhida para a incorporação nos núcleos ativos das microcápsulas. As condições e critérios para esta escolha estão mais bem detalhados no [Adendo A](#).

As concentrações das soluções de gelatina e de goma arábica foram determinadas após testes experimentais prévios, que levaram a adoção de 2,5% como concentração suficiente para ocorrência da coacervação, mantendo a viscosidade da fase contínua favorável ao processo.

A técnica de encapsulação por coacervação complexa se divide em etapas que ocorrem paralelamente e/ou sucessivamente, como descritas em seguida aos fluxogramas apresentados na Figura 39 e na Figura 40. Tais fluxogramas resumem as etapas de preparação das microcápsulas com silicato de sódio como material de carga e casca de gelatina e goma arábica.

Figura 39. Fluxograma de preparo das emulsões para produção das microcápsulas.

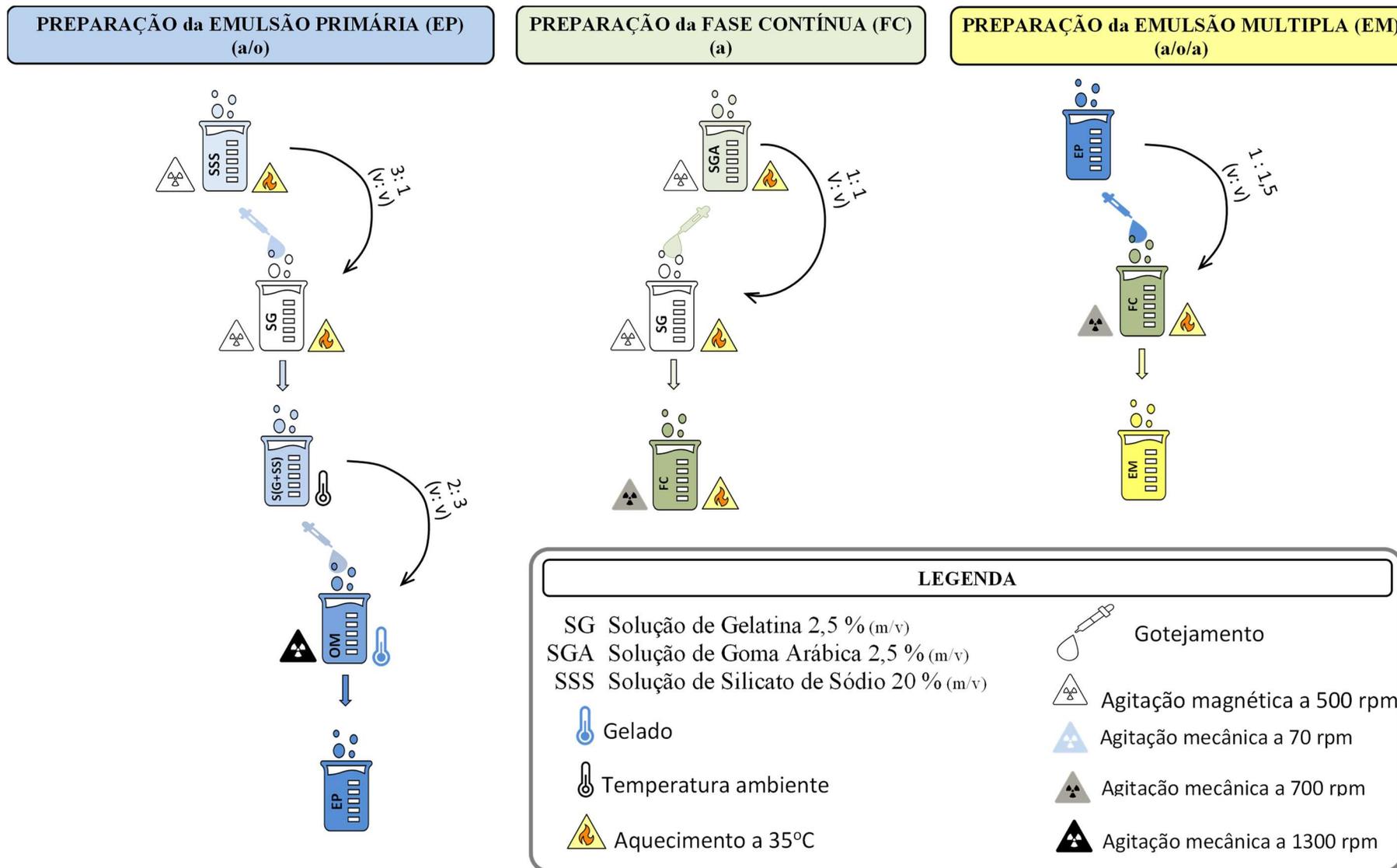
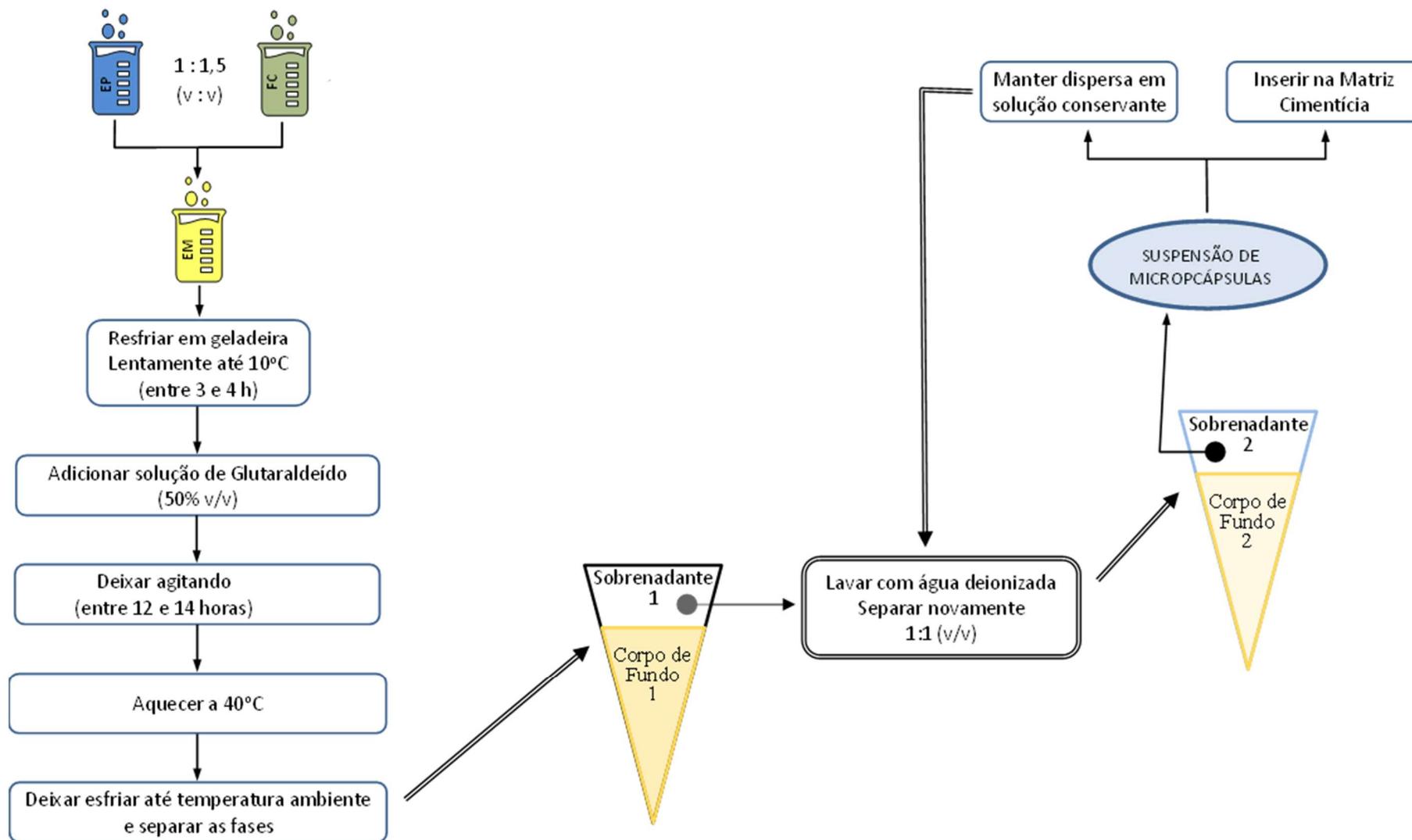


Figura 40. Fluxograma do processo de Coacervação Complexa para produção das microcápsulas.



3.2.1. Preparação da emulsão primária a/o (EP):

As etapas da preparação da emulsão primária estão descritas a seguir:

- a. A solução de silicato de sódio (SSS), 20% em água deionizada, é pesada e misturada a 1,5% de SPAN 20 (massa/massa), em agitação magnética na velocidade 2 (500 rpm), em banho maria, temperatura de 35°C, por 15 min;
- b. Em paralelo ao passo 3.2.1a, a solução de gelatina Bloom 160 (SG-160), 2,5% em água deionizada, também fica em agitação magnética na velocidade 2 (500 rpm) e em banho maria a 35°C;
- c. A seguir, a mistura SSS com SPAN 20 é lentamente gotejada dentro da SG-160, ainda em banho maria a 35°C de temperatura e agitação magnética na velocidade 2 (500 rpm). É mantida em agitação e banho-maria até o momento de iniciar o próximo passo. A relação entre SSS e SG-160 é 3:1, volume/volume;
- d. Dez minutos após iniciado o passo anterior, o óleo mineral (OM), previamente pesado e refrigerado a 10°C, é misturado com 3% de SPAN 80 (m/m), em agitação mecânica 1300 rpm (por cerca de 5 minutos) na temperatura ambiente;
- e. Logo que finalizado o passo 3.2.1d, inicia-se o gotejamento da mistura 3.2.1c dentro da 3.2.1d sob agitação mecânica a 1300 rpm, fora do banho maria e inclinando a haste em 15°. A relação entre “SSS+SG-160” e OM é 2:3 (v/v). Ao fim deste passo está formada a emulsão primária.

3.2.2. Preparação da fase contínua (FC), aquosa:

As etapas da preparação da fase contínua estão descritas a seguir:

- a. Quando iniciado o passo 3.2.1d, e durante o mínimo de 15 min, a solução de gelatina Bloom 250 (SG-250), 2,5% em água deionizada, é posta em agitação magnética na velocidade 2 (500 rpm) e banho maria a 35°C;
- b. Quando iniciado o passo 3.2.1e, a solução de goma arábica (SGA) 2,5% em água deionizada é posta em agitação magnética na velocidade 2 e banho maria na temperatura de 35°C. A SGA não deve ter temperatura elevada a mais de 35°C nem deve ultrapassar 10 min de aquecimento;

- c. A SGA é ligeiramente gotejada dentro da SG-250, mantendo o banho maria na temperatura de 35°C e agitação magnética na velocidade 2 (500 rpm). A relação entre SGA e SG-250 é 1:1 (v/v). Ao fim deste passo está pronta a fase contínua aquosa.

3.2.3. Preparação da emulsão múltipla a/o/a (EM):

As etapas da preparação da emulsão múltipla a/o/a estão descritas a seguir:

- a. Assim que finalizados os passos 3.2.1 e 3.2.2, a EP é gotejada lentamente dentro da FC sob agitação mecânica a 700 rpm, com a haste inclinada em 15°, em banho maria a 35°C. A relação entre EP e FC é 1:1,5 (v/v), considerando o volume da EP como sendo a soma dos volumes de SSS e SG-160 (antes da emulsificação). Ao fim deste passo está pronta a emulsão múltipla, água-em-óleo-em-água.

3.2.4. Coacervação complexa e produção das microcápsulas:

As etapas do processo de coacervação complexa estão descritas a seguir:

- a. A emulsão múltipla (EM) é levada ao refrigerador para alcançar 10°C, dentro do intervalo de tempo entre 3 e 4 horas, sob mistura branda na velocidade de 55 rpm (Figura 41);
- b. A EM é retirada da refrigeração e aguarda chegar à temperatura ambiente para mistura da solução de glutaraldeído 50% em água (C₅H₈O₂). Após inserido reticulante, a emulsão fica em agitação mecânica branda de 70 rpm, por 12 a 14 horas. Deve-se trocar a espátula para homogeneização e não turbulência, nem cisalhamento (Figura 42);
- c. A EM é aquecida até chegar a 40°C e depois é posta em funil de separação para esfriar até temperatura ambiente e separar e duas fases. A fase sobrenadante é cremosa e contém as microcápsulas formadas. O corpo de fundo é aquoso e praticamente não contém microcápsulas (Figura 43);

Figura 41. Emulsão Múltipla refrigerando em mistura branda



Figura 42. Emulsão Múltipla com reticulante em mistura branda



Figura 43. Emulsão Múltipla após coacervação e separação



- d. O sobrenadante é lavado com o mesmo volume de água sob lenta agitação com bastão ou por gravidade invertida, lentamente;
- e. A mistura é posta novamente em funil de separação (Figura 44 e Figura 45) e o novo sobrenadante é recolhido para uso na matriz cimentícia;
- f. Para armazenamento, deve-se manter as microcápsulas em solução conservante de glutaraldeído.

Figura 44. Sobrenadante lavado em nova separação



Figura 45. Emulsão Final com microcápsulas de silicato de sódio



A emulsão final, tanto antes como após lavagem, apresentou consistência cremosa e homogênea. Sem a lavagem a coloração é de tom levemente amarelada (Figura 42), por causa do glutaraldeído livre, ao passo que após a lavagem se torna branca (Figura 45).

3.3. Caracterização das microcápsulas biopoliméricas

3.3.1. Análise por Espectrometria de Absorção Atômica

Durante os primeiros ajustes do processo, para verificar se o silicato de sódio havia sido incorporado ao núcleo das microcápsulas (ver [Adendo A](#)), duas amostras do corpo de fundo foram submetidas a análise por Espectrometria de Absorção Atômica. A primeira amostra fora preparada com solução de silicato de sódio na concentração de 2,5% em água (m/m) e a segunda com SSS a 40%.

Para as análises foi utilizado o Espectrômetro Agilent modelo FS 240, empregando a chama óxido nítrico-acetileno para determinação de Silício por litro.

3.3.2. Análise por microscopia óptica

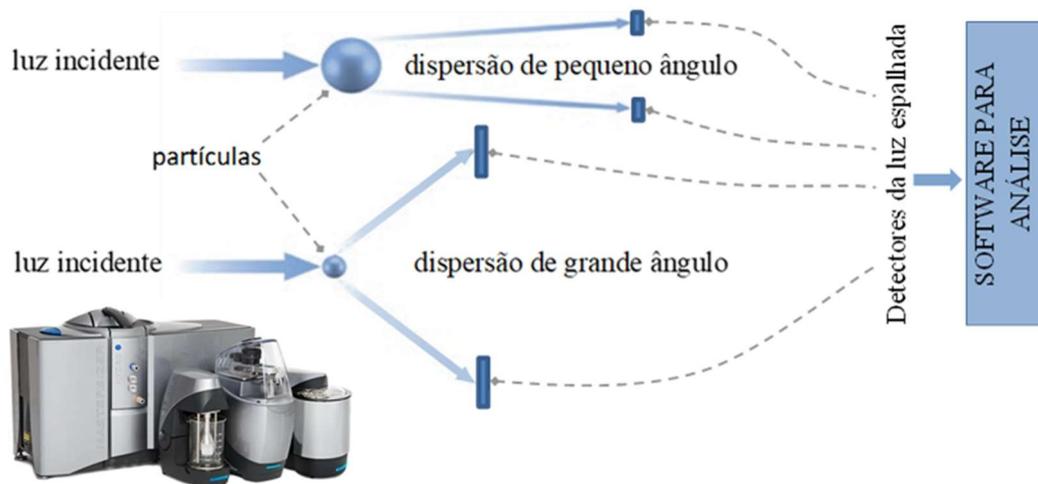
A análise das microcápsulas quanto a morfologia por Microscopia Óptica foi realizada no Microscópio óptico modelo Leica DM 4000, com lentes internas de amplificação em 10x e lentes acopladas com ampliação em 5x, 10x, 20x e 50x. Foram geradas, portanto, imagens com zoom de 50x, 100x, 200x e 500x, respectivamente.

A espessura da casca foi observada em amostras produzidas em quatro dias diferentes. As microcápsulas foram fotografadas por micrografia óptica e, com auxílio do software processador de imagens ImageJ. As cascas foram evidenciadas na imagem e suas espessuras foram analisadas. Ehsan Mostavi (2015) e colaboradores também utilizaram este software para processar imagem de MEV e determinar o diâmetro médio das partículas e suas espessuras de casca.

3.3.3. Análise de tamanho por difração a laser

Existem diversas técnicas para a determinação de tamanho de partículas, como peneiramento, por sedimentação gravitacional das partículas e por difração a laser. Neste trabalho foi utilizado o instrumento Mastersizer 3000, da Malvern Panalytical, na análise por difração a laser. O Malvern Mastersizer 3000 se baseia na técnica de espalhamento de luz (Figura 46) e fornece faixa de diâmetro de partícula de 0,10 a 3500 μm .

Figura 46. Representação da difração a laser ocorrida durante a análise do tamanho de partículas.



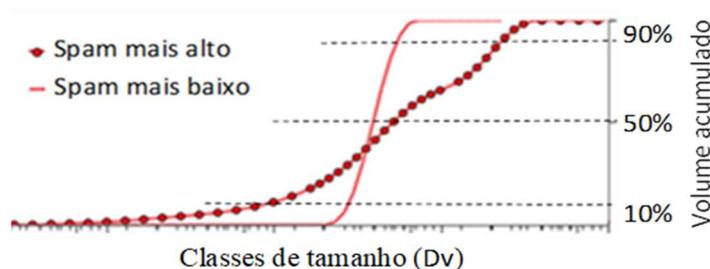
(Adaptada pela autora, de FRANÇA; COUTO, 2007; MALVERN PANALYTICAL, 2023).

A amostra foi dispersa em água, de forma a promover a separação dos aglomerados de partículas. A unidade de dispersão do equipamento tem 120 ml e a diluição da amostra em água foi feita aos poucos dentro dela, buscando enquadrar o índice de obscuração entre 10% e 30%, que equivale a concentração de partículas ideal para a análise (FRANÇA; COUTO, 2007). O equipamento foi programado para fazer seis leituras (medidas) consecutivas de análise granulométrica e foram configurados os índices de refração da partícula, o índice de absorção da partícula e o índice de refração do dispersante com, respectivamente 1,451, 1,0 e 1,33 (água).

O software de análise gera alguns valores característicos da curva de distribuição granulométrica, dentre eles diâmetro médio (D [4;3]) e polidispersão (Span). O D [4;3] representa a média ponderada dos diâmetros de esferas calculado em função de partículas de mesmo volume. O Span é uma grandeza matemática que representa a dispersão granulométrica das microcápsulas na curva acumulada (Figura 47) e é calculada pela

Equação 15. Os valores $D_v(10)$, $D_v(50)$ e $D_v(90)$ representam os diâmetros máximo correspondentes a, respectivamente, 10%, 50% e 90% do volume acumulado.

Figura 47. Representação da curva volumétrica acumulada numa análise de difração a laser.



Equação 15:

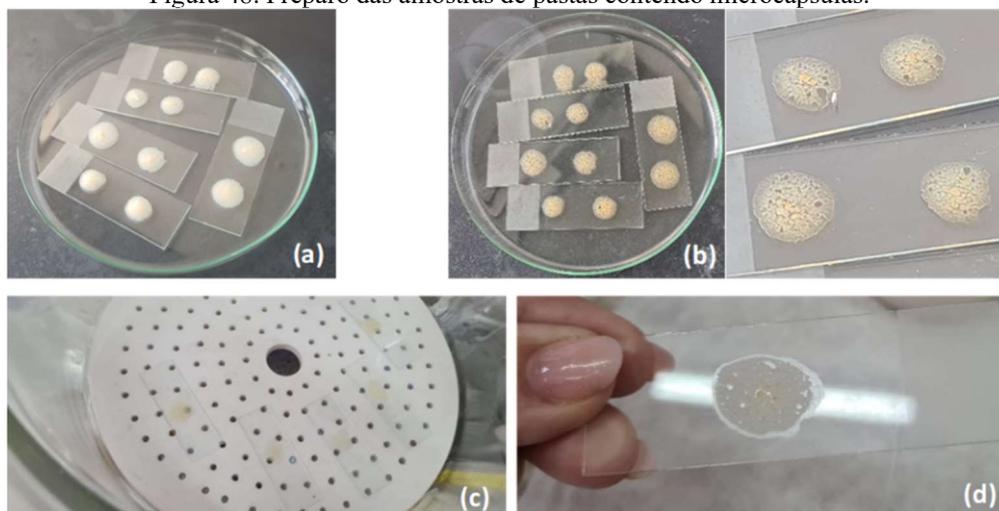
$$\text{Span} = \frac{D_v(90) - D_v(10)}{D_v(50)}$$

3.3.4. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

Para análise por MEV, foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura, série JSM-6610, da Jeol. Este instrumento possui resolução de 3 nm (para 30 kV), 8 nm (para 3 kV) e 15 nm (para 1 kV), modo de alto e de baixo vácuo. É equipado com *Backscattered electron detector* (Detector de elétrons retroespalhados), que permite formação de imagem característica de variação de composição química, além de *secondary electrons detector* (Detector de elétrons secundários), que fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução.

Amostras foram retiradas do sobrenadante produzido após os últimos ajustes, seguindo os fluxogramas apresentados na Figura 39 e na Figura 40. Algumas gotas da emulsão foram postas sobre lâminas de vidro, aquecidas em estufa a 85°C por um dia e posteriormente deixadas em um dessecador, hermeticamente fechado, até serem cobertas com camada de ouro (metalização) para a análise (Figura 48).

Figura 48. Preparo das amostras de pastas contendo microcápsulas.



(a) Amostras frescas sobre lâminas de vidro; (b) amostras após 24h em estufa a 85°C; (c) amostras no dessecador e (d) amostra coberta com camada de ouro.

A metalização possui entre 1 e 20 nm de espessura e comumente é utilizado carbono, podendo ser feita de outros condutores como ouro, platina ou paládio (HINRICHS; VASCONCELLOS, 2014). Devido à presença de carbono na amostra, o material de revestimento utilizado aqui neste trabalho foi o ouro.

Após metalização da amostra com ouro, a lâmina foi colocada no porta-amostra, aterrada nele e em seguida foi inserida na câmara de vácuo.

Os elétrons retroespalhados levam dados sobre o número atômico médio da área amostrada e são empregados na formação de imagens BEI (do inglês *Backscattered Electron Image*). Em contrapartida, elétrons secundários possibilitam a formação de imagens topográficas, imagens SEI (do inglês *Secondary Electron Image*), (HINRICHS; VASCONCELLOS, 2014).

3.4. Preparação dos Corpos de Prova (CP) de Matriz Cimentícia

Com um dia de antecedência, os materiais utilizados na mistura ficaram em ambientação no laboratório, onde a temperatura se manteve próxima a 23°C até o fim do preparo dos CPs. O amassamento das pastas para moldagem foi executado por mistura mecânica, utilizando uma argamassadeira com pá metálica em uma cuba inox, cuja capacidade aproximada é 5 L. A mistura se deu por dois movimentos da pá em sentidos contrários: o giro dela em torno de seu eixo, mais o movimento planetário dela em torno do eixo da cuba. A mistura se deu em duas velocidades: velocidade baixa (aproximadamente 140 rpm em torno de seu eixo e 62 rpm em movimento planetário) e velocidade alta (aproximadamente 285 rpm em torno de seu eixo e 125 rpm em movimento planetário). O amassamento obedeceu ao seguinte procedimento:

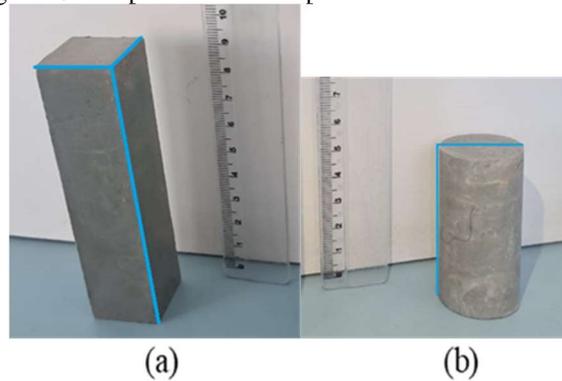
- 1º Colocar a água na bacia da argamassadeira;
- 2º Acrescentar as microcápsulas e misturar por 30 s na velocidade baixa; (Não existiu este passo quando a massa não foi aditivada com microcápsulas)
- 3º Acrescentar o cimento e misturar por 30 s na velocidade baixa;
- 4º Interromper a mistura e remover pasta das paredes da cuba, até completar o tempo de 30 s;
- 5º Misturar por mais 60 s na velocidade alta.

A moldagem iniciou imediatamente após o preparo da pasta. Os corpos de prova foram moldados miniaturizando os formatos recomendados em normas, mas mantendo a relação entre medidas. O CP prismático, cuja medida normatizada é 40x40x160 mm, foi moldada em formas de acrílico (material cedido e cortado pela Acriplanos) com medida interna 25x25x100 mm (Figura 49a). O CP cilíndrico, cuja medida normatizada é Ø50x100 mm, foi moldado em forma de acrílico com medida interna aproximadamente

Ø30x60 mm (Figura 49b). As formas de acrílico foram untadas com óleo para facilitar a desmoldagem.

Os corpos de prova prismáticos receberam um fio de arame galvanizado com diâmetro igual a 0,89 mm, posicionado no meio de uma das três faces retangulares voltadas para a forma e com cobrimento de 5 mm. Ele serviu como uma armação para esforços de tração no ensaio de flexão e evitou que a peça fosse partida bruscamente em duas partes. Era interesse da pesquisa avaliar o fechamento macro e microscópico da boca da fissura forçada, após o período de 28 dias em cura úmida.

Figura 49. Corpos de Prova de Pasta de cimento endurecida



Apesar de Antonios Kanellopoulos (2016) ter testado argamassas, enquanto aqui foram testadas pastas, sua análise que o levou a um volume ótimo de 16% sobre V_f de cimento serviu como ponto de partida, acrescentando outra das frações testada por ele. Ou seja, foram escolhidos os valores de 4% e 16% (v/v_{cimento}), como frações de microcápsulas, para uma futura comparação dos resultados com alguns trabalhos já publicados.

Seis grupos diferentes de amostras foram moldados, como disposto no Quadro 5, e essa razão de mistura se aplicou tanto na preparação de corpos de prova rígidos como na de pastas frescas. A quantidade de amostras avaliadas está descrita na seção de cada ensaio executado na caracterização.

Quadro 5: Matéria prima para preparação das amostras.

| Amostra | Cimento | Água | Microcápsulas de Na ₂ SiO ₃ (MCSS) | Microcápsulas de Água (MCA) | Silicato de Sódio em pó (SS) |
|--------------|---------|--------------|--|-----------------------------|------------------------------|
| | | (m/mcimento) | (v/vcimento) | (v/vcimento) | (p./vol. água) |
| G-R | 1 | 48% | | | |
| G-RSS | 1 | 48% | | | 1% |
| G-MCSS-4 | 1 | 48% | 4% * | | |
| G-MCSS-16-SL | 1 | 48% | 16% * | | |
| G-MCSS-16-CL | 1 | 48% | 16% ** | | |
| G-MCA-16 | 1 | 48% | | 16% * | |

* Emulsão de Microcápsulas Sem Lavagem;
 ** Emulsão de Microcápsulas Com Lavagem.

Foi avaliada a opção de 16% de MCSS Lavada devido a cor amarelada (típica do glutaraldeído) que a água da cura úmida apresentou após algumas horas de imersão das amostras.
 Com 4% de MCSS isto não havia ocorrido.

Todo o material foi pesado em balança com precisão de 0,01 g. A água foi calculada na razão a/c de 0,48 para todas os grupos de amostras, mas foi abatida a quantidade igual a 70% do volume calculado para emulsão de microcápsulas com silicato de sódio (MCSS) e igual a 80% do volume calculado para emulsão de microcápsulas com água (MCA). Esse abatimento e a variação foram aplicados para equilibrar a quantidade de água trazida pela fase aquosa das microcápsulas. Foram preparados grupos de amostras contendo 4% de emulsão MCSS sem lavagem (G-MCSS-4), 16% de emulsão MCSS sem lavagem (G-MCSS-16-SL), 16% de emulsão MCSS com lavagem (G-MCSS-CL) e 16% de emulsão MCA sem lavagem (G-MCA-16). Também foi feito um grupo com amostras de referência contendo apenas cimento e água (G-R), e outro que recebeu silicato de sódio (Na₂SiO₃) em pó, adicionado a água de mistura na concentração de 1% (G-RSS).

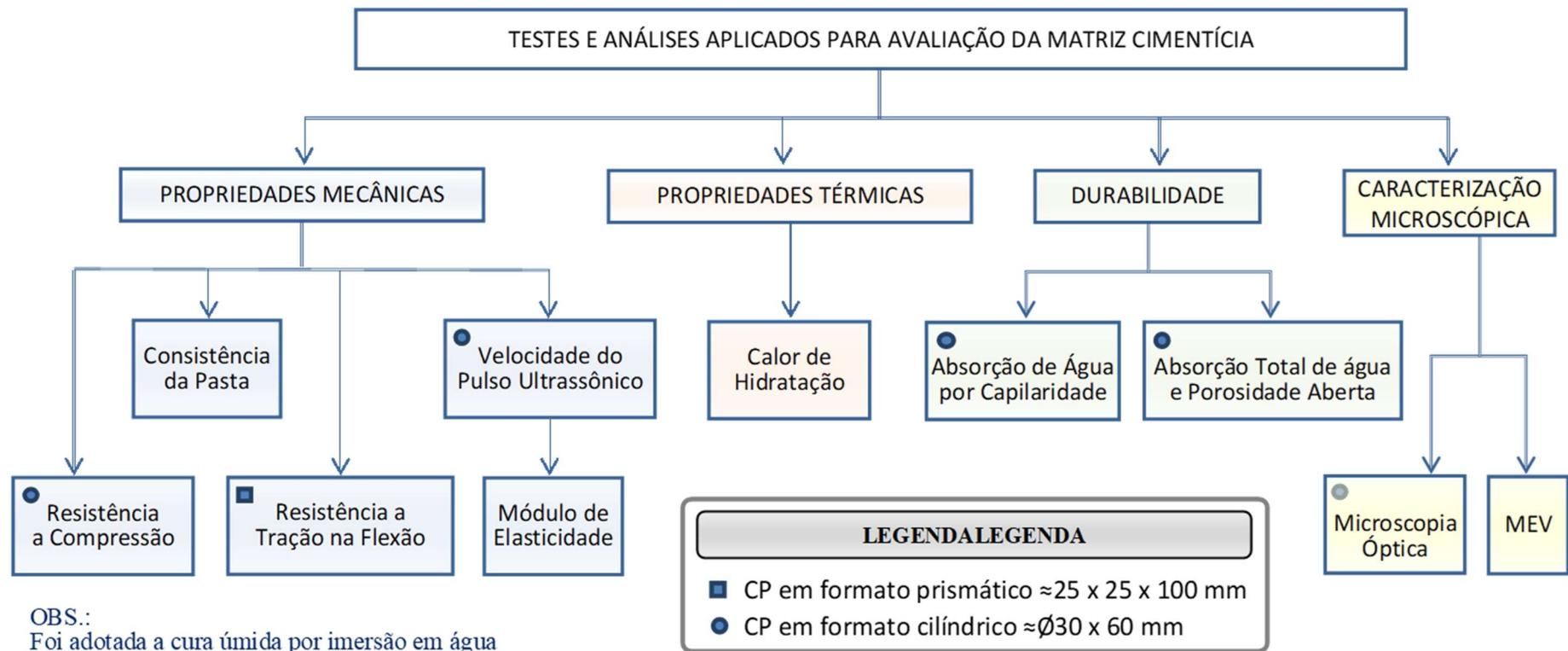
As formas preenchidas foram levadas a uma mesa vibratória para adensamento, com cuidados para não causar separação dos materiais. Foi adotada a cura úmida por imersão em água após 24h. O molde for retirado apenas um dia antes de cada ensaio.

Após desenformados, cada CP teve suas medidas devidamente aferidas com paquímetro, com precisão de 0,05 mm, e o peso exato de cada pasta avaliados em balança, com precisão de 0,01 g. Em cada ensaio foram calculados resultados individuais, considerando as medidas de cada amostra, e a mediana destes para os resultados finais em cada grupo de amostras. Os desvios foram anotados em intervalos de valores máximos e mínimos.

3.5. Caracterização Matriz Cimentícia

Após concluída a etapa de produção das microcápsulas de silicato de sódio (MCSS), foi dada início a de avaliação da matriz cimentícia com a presença delas na massa. A avaliação se dividiu em quatro áreas de especificidade: Propriedades mecânicas, Propriedades térmicas, Durabilidade e Caracterização. Os testes e análises estão organizados na Figura 50. Cada um deles terá sua metodologia descrita nesta seção.

Figura 50. Testes e análises aplicados na avaliação da matriz cimentícia.



O Quadro 6 traz um resumo com o método e/ou norma aplicada em cada ensaio aplicado na caracterização da matriz cimentícia e número de replicatas avaliadas para cada amostra.

Quadro 6: Caracterização da Matriz Cimentícia: Métodos e amostras

| Seção | Ensaio | Método/Norma | CP | Número de replicatas |
|--------|---|---------------------------------------|-------------|--|
| 3.5.1 | Avaliação da consistência da pasta | Kantro ou Mini-slump | Pasta | 1 massa de ≈ 70 g. |
| 3.5.2 | Avaliação do calor de hidratação por Calorimetria Isotérmica | ASTM C1679 (2017) e ASTM C1702 (2023) | Pasta | 1 massa de ≈ 5 g (tirados de 300 ml de pasta). |
| 3.5.3 | Determinação da resistência à Compressão | Adaptação de NBR-7215 (2019) | Cilíndrico | <u>20 corpos de prova:</u> 5 rompidos no 3º dia; 5 rompidos no 7º dia; 10 rompidos no 35º dia (5 pré-fissurados + 5 íntegros). |
| 3.5.4 | Determinação da resistência à Tração na Flexão | Adaptação de NBR-13279 (2005) | Prismático | <u>15 corpos de prova:</u> 5 rompidos no 7º dia; 10 rompidos no 35º dia (5 pré-fissurados + 5 íntegros). |
| 3.5.5 | Determinação da Velocidade de Propagação da Onda Ultrassônica | NBR-8802 (2019) | Cilíndrico | <u>10 corpos de prova aferidos no 35º dia:</u> 5 pré-fissurados; 5 íntegros. |
| 3.5.6 | Determinação do Módulo de Elasticidade Dinâmico | NBR-15630 (2008) | Cilíndrico | 5 corpos de prova íntegros aferidas no 35º dia. |
| 3.5.7 | Determinação da Absorção de Água por Capilaridade | Adaptação de NBR-9779 (2012) | Cilíndrico | <u>15 corpos de prova:</u> 5 íntegros, no 7º dia; 5 íntegros, no 35º dia 5 pré-fissurados, no 35º dia. |
| 3.5.8 | Determinação da Absorção Total e Porosidade Aberta | Adaptado de NBR-9778 (2009) | Cilíndrico | <u>10 corpos de prova:</u> 5 íntegros, no 7º dia; 5 íntegros, no 60º dia |
| 3.5.9 | Análise morfológica por microscopia óptica | | Cilíndricos | 5 corpos de prova |
| 3.5.10 | Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura | | Fragmentos | 1 fragmento retirado da pasta endurecida rompida. |

3.5.1. Avaliação da consistência da pasta-Método de Kantro

O método do mini slump, ou método de Kantro, foi utilizado nesta pesquisa para avaliar a influência da adição das microcápsulas na trabalhabilidade das pastas de cimento frescas. O termo “trabalhabilidade” é aplicado na avaliação de misturas frescas e não tem definição precisa, mas reúne componentes de caracterização reológica de alguma complexidade (KANTRO; WEDDING, 1980).

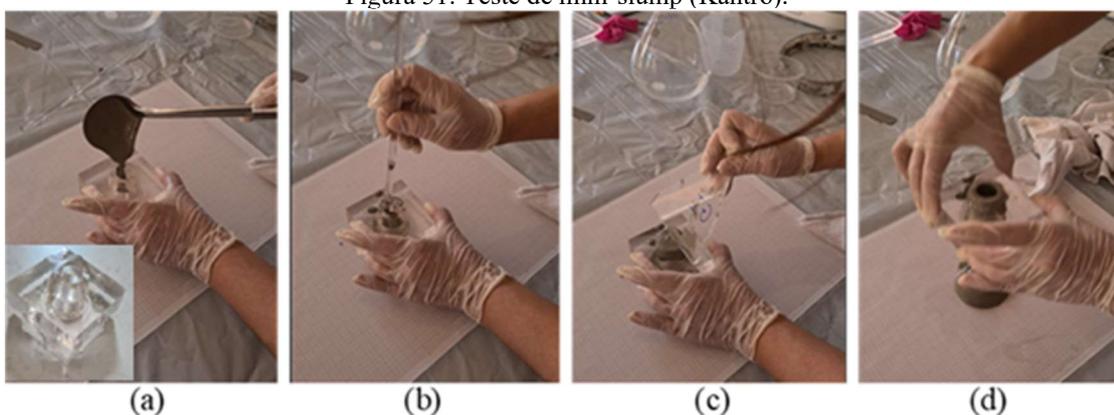
O método do mini-slump mede a área da pasta espalhada sobre a placa, diferente do método slump tradicional, que mede a altura de abatimento da pasta. Enquanto o tradicional se utiliza de um volume cerca de 5,5 litros de massa (sendo apropriado para massas com agregados graúdos), o mini slump necessita de menos de 40 ml, ou seja, aproximadamente 70 g de pasta (sendo apropriado para pastas de cimento sem agregados). O mini-slump mantém as proporções entre medidas do cone de slump tradicional: 3/2/1 para altura/diâmetro de base/diâmetro de topo.

O mini-slump utilizado nesta pesquisa teve o material cedido pela Acriplanos e a usinagem executada pela ETEP, que o fabricou seguindo as medidas internas indicadas por Daniel L. Kantro: 38 mm de diâmetro de base; 19 mm de diâmetro de topo; 57 mm de altura. Para medição do espalhamento da pasta, o cone foi repousado sobre uma placa de acrílico cobrindo um papel milimetrado (Figura 51a). A execução do teste seguiu o seguinte procedimento para cada tipo de amostra:

1. Foram preparadas 500 ml de pastas para cada um dos seis grupos de amostras descritos na seção 3.4, como disposto no Quadro 5. Isso porque o preparo de apenas 70 g (aproximadamente 38 ml) é muito pouco para uma mistura padrão bem-feita. Os insumos de cada tipo de pasta foram medidos com precisão de 0,01g;
2. A amostra foi vertida dentro do cone repousado sobre a placa de acrílico milimetrada, até alcançar um terço da altura (Figura 51a);
3. Com a ajuda de um bastão cilíndrico de aproximadamente 6 mm de diâmetro, a pasta foi socada 30 vezes para adensamento (Figura 51b);
4. Mais amostra foi vertida dentro do cone até atingir $\frac{2}{3}$ da altura do cone;
5. O passo 3 foi repetido;
6. Foi vertida amostra até completar a altura do cone;

7. O passo 3 foi repetido, novamente;
8. Quando necessário, mais um pouco de pasta foi acrescentado e, com ajuda de uma espátula, foi retirado o excesso, mantendo a amostra no volume exato do cone (Figura 51c);
9. Após limpar qualquer respingo de pasta sobre a placa, o cone foi levantado, deixando a pasta esparramar em uma área circular (Figura 51d);
10. Com ajuda do papel milimetrado e uma régua, o diâmetro alcançado pela pasta espalhada foi medido em duas direções perpendiculares.

Figura 51. Teste de mini-slump (Kantro).

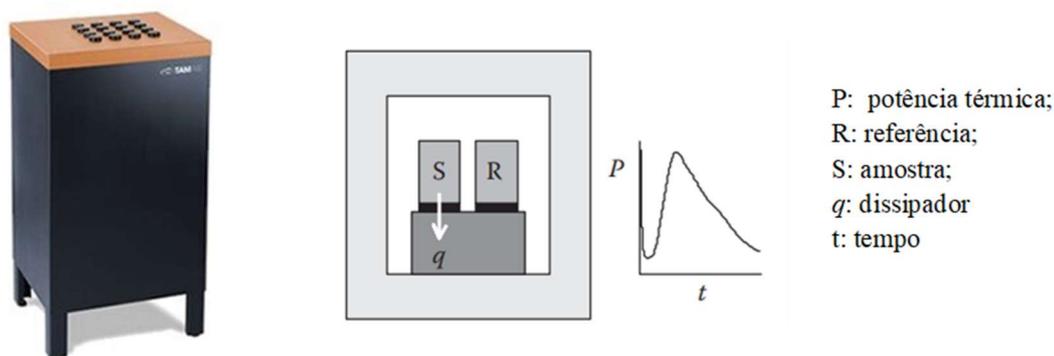


- (a) Introdução da pasta fresca no molde; (b) adensamento socando; (c) retirada do excesso; (d) levantamento do molde para posterior medição da pasta esparramada.

3.5.2. Avaliação do calor de hidratação

A calorimetria isotérmica foi a técnica escolhida por ser a mais indicada para avaliar a influência de aditivos e misturas na taxa de hidratação de materiais cimentícios. O equipamento usado foi o calorímetro TAM Air Termostato com 8 canais, de origem norte americana (Figura 52).

Figura 52. TAM Air, Termostato com Calorímetro de 8 canais e esquema do fluxo de calor obtido durante a análise de calorimetria isotérmica (WADSÖ et al., 2016).



Para eliminar fontes de erro durante a medição, o ambiente do laboratório se manteve constante e foi preparado com antecedência de uma semana a uma temperatura constante de 21°C, atendendo a norma ASTM C1679 (2017), que exige requisitos de ASTM C511 (2021), e minimizando a influência da temperatura ambiental nas medições de calor dentro dos canais. Além disso, os efeitos da temperatura externa foram, de fato, minimizados pelo próprio equipamento que possui um termostato à base de ar circulante e um sistema de regulação avançado para manter a temperatura estável. O TAM Air mantém a precisão da temperatura em $\pm 0,15^\circ\text{C}$, a estabilidade do termostato em $\pm 0,001^\circ\text{C}$ e possui detecção de até 2 μW (TA INSTRUMENTS/WATERS CORPORATION, 2020). O equipamento utilizado é calibrado periodicamente, a cada 3 meses, pela validação de resultados, executando o procedimento com cimento de referência cujo resultado é conhecido.

O calorímetro possui 8 canais de teste de câmara dupla (A e B), sendo a câmara “A” destinada a uma amostra teste e a câmara “B” à amostra de referência. A amostra de referência utilizada foi um pó de quartzo inerte, de mesmas propriedades e capacidade térmica que a pasta, porém sem produção de calor. A massa de quartzo foi ajustada de modo que capacidade do calor da amostra e da referência combinassem. As ampolas, para até 20 ml de volume, são de vidro e possuem espessura, concavidade, convexidade e tipo de vidro específicos para utilização nas câmaras.

O tempo entre o primeiro contato do cimento com a água e a colocação da ampola no calorímetro foi minimizado para em torno de 6 min. Foi testada uma amostra de cada mistura e, para encontrar o calor acumulado e diferencial produzido (potência térmica) pelas pastas de cimento, o procedimento seguiu as normas ASTM C1679 (2017) e ASTM C1702 (2023). Não será utilizada a equação de Tian, pois as reações precoces não são foco deste estudo.

Para não haver alteração por influência da energia de mistura, todas as amostras foram preparadas sob mesmo tempo de mistura e mesma velocidade, conforme o seguinte procedimento:

- 1º Colocar a água no copo do misturador (Hamilton Beach HMD200);
- 2º Acrescenta as microcápsulas e misturar por 30 s na velocidade baixa; (As misturas sem MCs, pularam este passo do procedimento)
- 3º Acrescentar o cimento e misturar por 60 s na velocidade baixa;
- 4º Interromper a mistura e remover pasta das paredes do copo do misturador, até completar o tempo de 30 s;
- 5º Misturar por mais 60 s na velocidade média.

Foram preparadas 300 ml de pasta para cada um dos seis grupos de amostras como disposto no Quadro 5. Os insumos de cada tipo de pasta foram medidos com precisão de 0,01g.

Logo após a mistura de cada pasta, uma amostra de ≈ 5 g foi inserida numa ampola, que foi vedada e posteriormente inseridas na câmara “A” de um dos 8 canais do calorímetro. As amostras ficaram sob medição por aproximadamente 85h dentro do calorímetro, gerando uma saída de resultados contendo o fluxo de calor, o calor acumulado produzido e as temperaturas. A medição do TAM Air foi registrada automaticamente pelo software *cement Analysis* e o tratamento dos dados foi feito pelo programa EXCEL.

Como a mistura aconteceu externamente, as curvas de fluxo de calor foram integradas para obter o calor cumulativo da hidratação com atraso de 30 minutos após mistura da pasta. Isso foi feito para permitir que as amostras atingissem a temperatura alvo antes de iniciar a coleta de dados e não haver influência do calor introduzido pela mistura externa da amostra nos valores de hidratação. Baseados nas curvas de fluxo de calor, os tempos de ajustes foram determinados. O ajuste do tempo na curva de fluxo de calor (potência térmica) está relacionado, no caso de pastas de cimento, ao comportamento da derivada (dq/dt) da curva de evolução do calor durante a hidratação da pasta (HU; GE; WANG, 2014). Quando a potência chegar a zero ($dq/dt=zero$) teremos o fim da curva de evolução do calor e o fim da hidratação (COSTA et al., 2021).

A duração do período de indução foi determinada pela intersecção da linha de base horizontal com as extrapolações das linhas de regressão dos períodos de pré-indução e aceleração (COSTA et al., 2021).

A pega, que se refere a alteração do estado fluido da massa para o rígido, tem como causadora principal a hidratação do C_3A e C_3S . Estas reações de hidratação elevam a temperatura na pasta e a curva de potência térmica traçada possibilita a caracterização do tempo de pega além dos outros parâmetros importantes (COSTA et al., 2021; NEVILLE, 2011), que serão discutidos na seção 4.2.2.

3.5.3. Determinação da resistência à Compressão

Foram moldados vinte corpos de prova cilíndricos, como descrito na seção 3.4, para cada grupo de amostras. No 3º dia pós moldagem cinco CPs foram submetidos à esforço de compressão até a ruptura. No 7º dia pós moldagem mais cinco foram rompidos e outros cinco foram carregados até carga em torno de 60% da carga de ruptura. Após período de 28 dias sob cura úmida por imersão em água, ou seja, no 35º dia pós moldagem, todos foram rompidos para avaliação da resistência a compressão.

O ensaio de resistência à compressão seguiu procedimento em norma NBR-7215 (ABNT, 2019a), utilizando a Prensa Universal Hidráulica Servo Controlada, para compressão e tração, 20 T, da PAVITEST, fabricada pela CONTENCO Figura 53. A máquina estava devidamente calibrada e o ensaio foi controlado pelo software Pavitest Argamassa, versã 2.D7-0, configurado para finalizar automaticamente quando a carga caísse 15% da carga máxima e após atingir a carga mínima de 2000 N. O carregamento foi aplicado de maneira contínua, sem choques e incrementando 500 N/s.

Figura 53. Ensaio de compressão axial em corpo de prova cilíndrico.



3.5.4. Determinação da resistência à Tração na Flexão

Foram moldados quinze corpos de prova prismáticos, como descrito na seção 3.4, para cada grupo de amostras. No 7º dia pós moldagem cinco CPs foram submetidos à esforço de flexão, com carregamento em três pontos, até a ruptura e outros cinco foram carregados até carga em torno de 60% da carga de ruptura. Depois de mais 28 dias mantidos em cura úmida por imersão em água, ou seja, no 35º dia pós moldagem, todos foram rompidos para avaliação da resistência à Tração na Flexão. Os prismas foram posicionados de forma que a face reforçada com arame ficasse para cima, próxima ao ponto de tensão central.

O ensaio de resistência à tração na flexão seguiu o procedimento da norma NBR-13279 (ABNT, 2005) , utilizando a mesma prensa hidráulica do ensaio de resistência à compressão, adicionando peças adaptadoras para carregamento em três pontos (Figura 54). Também estava devidamente calibrada e controlada pelo software Pavitest Argamassa, versão 2.D7-0, configurado para finalizar automaticamente quando a carga caísse 15% da carga máxima e após atingir a carga mínima de 2000 N. O carregamento foi aplicado de maneira contínua, sem choques e, neste ensaio, incrementando 50 N/s.

Figura 54. Ensaio de tração na flexão, com carregamento em 3 pontos, de CPs prismáticos.



3.5.5. Determinação da Velocidade de Propagação da Onda Ultrassônica

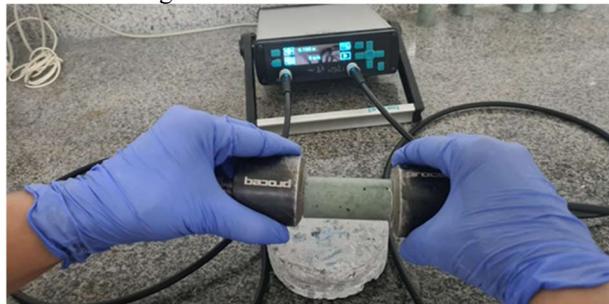
Este ensaio é um método não destrutivo que possibilita avaliar qualitativamente a matriz cimentícia sem danificar o elemento. A propagação de ondas longitudinais, fazendo uso de pulsos ultrassônicos, permite: examinar a homogeneidade do corpo de prova, detectar falhas e profundidade de fissuras (NBR-8802 (ABNT, 2019b); SOEIRO et al., 2018). Este método consiste em auferir o tempo que as ondas de pulso ultrassônico levam para atravessar o corpo analisado do transdutor-transmissor para o transdutor-receptor e é possível acomodá-los para transmissão direta (posicionados em faces opostas do corpo), indireta (posicionados na mesma face do corpo) ou semidireta (posicionados em faces diferentes não opostas). Neste trabalho foi utilizada a transmissão direta, por ser o mais indicado, pois as ondas são recebidas com mais intensidade.

O instrumento utilizado no ensaio foi o PUNDIT, da PROCEQ, com par de transdutores de 50 mm de diâmetro e frequência 54 kHz. Devidamente calibrado, ele foi configurado para o comprimento de onda ser a medida da altura do corpo de prova avaliado. As leituras de resultados foram feitas no visor do instrumento sendo o tempo

de propagação em μs , com precisão de $0,1 \mu\text{s}$, e a velocidade de propagação em m/s , com precisão de 1 m/s .

O ensaio de propagação de onda ultrassônica se baseou no procedimento da norma NBR-8802 (ABNT, 2019b). Foram moldados dez corpos de prova cilíndricos, como descrito na seção 3.4, para cada grupo de amostras. No 7º dia pós-moldagem, cinco CPs íntegros foram retirados da cura úmida e carregados até carga em torno de 60% da carga de ruptura (adquirida no ensaio de resistência à compressão feito no mesmo dia, seção 3.5.3) e depois retornaram para cura úmida por imersão em água, por mais 28 dias. Após este período (no 35º dia) os dez foram retirados da cura úmida e enxutos com pano úmido, deixando as superfícies circulares limpas para receberem o gel acoplante. Quando o CP apresentou alguma irregularidade na superfície, esta foi lixada e limpa novamente. As superfícies dos transdutores também receberam fina camada de gel acoplante. Foram então feitas leituras ultrassônicas posicionando os transdutores em arranjo de transmissão direta, no centro das superfícies circulares opostas do CP (Figura 55).

Figura 55. Ensaio de Ultrassom.



Para cada grupo de amostras foram analisados 10 corpos de prova com 35 dias de idade: 5 que foram carregados no 7º dia e 05 que estavam íntegros. As medianas dentro cada grupo foi calculada para determinação de velocidade de propagação do pulso ultrassônico.

3.5.6. Determinação do Módulo de Elasticidade Dinâmico

O Módulo de Elasticidade (E), ou Módulo de Young, está relacionado à deformabilidade versus rigidez do material. Ela exprime a capacidade de um corpo se deformar sem romper e de retornar ao formato original após suspensão do esforço aplicado sobre ele (sua elasticidade). Apesar do nome se referir à elasticidade, quanto

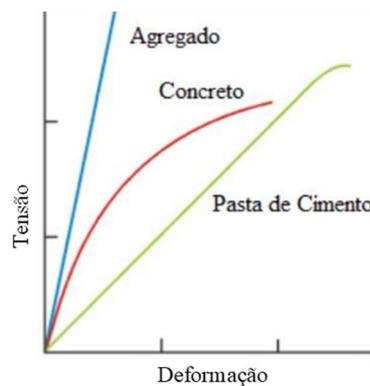
maior o E, menos elástico, ou seja, mais rígido é o material. A fissuração de uma matriz cimentícia terá sua magnitude relacionada diretamente com esta propriedade. As fissuras em uma matriz cimentícia provem da extrapolação de sua capacidade de dissipar tensões ou absorver esforços aplicados sobre o corpo.

Até um certo limite, a tensão aplicada (σ) será diretamente proporcional às deformações (ϵ) causadas por ela e o módulo de elasticidade (E) é o coeficiente angular dessa equação linear conhecida como Lei de Hooke.

$$\sigma = E \times \epsilon \quad \left[\text{Equação 16} \right]$$

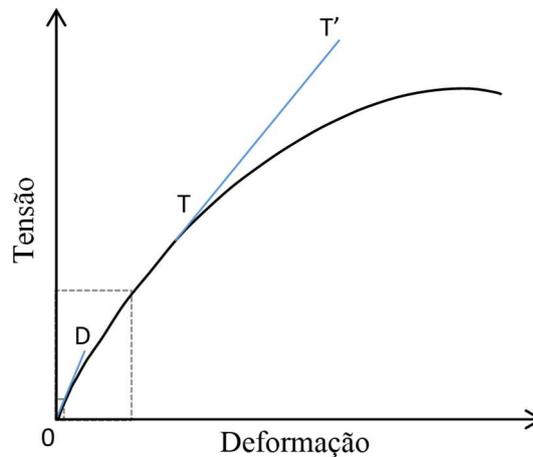
A lei de Hooke atua em trechos retos do diagrama tensão-deformação e, no caso de materiais cimentícios, seus comportamentos variam de acordo com o traço e agregados envolvidos na composição da matriz (Figura 56). No caso de uma pasta de cimento, seu módulo de elasticidade é definido basicamente por sua porosidade, consequentemente pela relação água/cimento, pelo teor de ar, tipo de cimento com suas adições minerais e o grau de hidratação do cimento (DOS SANTOS et al., 2013).

Figura 56. Esquema do Diagrama Tensão-Deformação sobre concreto e seus principais componentes (DE ARAÚJO JÚNIOR et al., 2018; MEHTA; MONTEIRO, 1994).



Em virtude da não linearidade do diagrama tensão-deformação, um corpo de concreto, por exemplo, possui mais de um tipo de módulo de elasticidade: Módulo de Elasticidade Estático e Módulo de Elasticidade Dinâmico. Segundo Povindar Kumar Mehta, o “E” dinâmico (E_d) é o módulo tangencial para uma linha traçada a partir da origem do diagrama (Figura 57, tangente OD) e equivale a uma instantânea e muito pequena deformação. Ou seja, o Módulo de Elasticidade Dinâmico é o módulo tangencial inicial, cuja tensão aplicada num ensaio para determinação da deformação variaria de 0,5 MPa a 30% da carga última (DOS SANTOS et al., 2013).

Figura 57. Diferentes Módulos de Elasticidade do concreto (Adaptado de DOS SANTOS et al., 2013).



A Equação 17 permite obter o módulo de elasticidade dinâmico a partir da velocidade de propagação de ondas longitudinais, com aplicação de pulsos ultrassônicos em um corpo de-prova (NBR-15630 (ABNT, 2008)).

$$E_d = \frac{\rho \cdot V_{(p)}^2 \cdot (1 + \nu) \cdot (1 - 2\nu)}{(1 - \nu)} \quad \text{[Equação 17]}$$

Onde:

E_d é o Módulo de Elasticidade, expressa em MPa;

ρ é a Densidade do corpo de prova, em Kg/m³;

$V_{(p)}$ é a Velocidade de pulso ultrassônico, em Km/s;

ν é o Coeficiente de Poisson, adotado 0,20 (DOS SANTOS et al., 2013).

A densidade de cada CP foi calculada dividindo sua massa, pesada em balança com precisão de 0,001 g, pelo volume calculado do corpo, cujas medidas foram aferidas por paquímetro com precisão de 0,05 mm.

A velocidade $V_{(p)}$ em cada CP foi visualizada diretamente no visor do instrumento PUNDIT, no momento do ensaio com ultrassom.

O coeficiente de Poisson é a razão entre a deformação transversal relativa (Δt) e a deformação longitudinal relativa (Δl), quando um determinado corpo é submetido a uma carga no sentido axial. Varia no intervalo de 0,10 a 0,20 em argamassas (DOS SANTOS et al., 2013) e quanto maior for a capacidade de deformação da matriz, maior é seu valor. Como agora estão sendo testadas pastas, foi adotado o valor de 0,20.

Para comparar o efeito dos aditivos na pasta endurecida, foram calculados os módulos de elasticidade dinâmicos apenas para os CPs íntegros com 35 dias de idade.

Para relacionar E_d com a resistência característica e a deformação da amostra, foram aplicadas a Equação 18 e a Equação 19 trazidas da norma NBR-6118 (ABNT, 2023). A primeira relaciona E_d com a resistência característica à compressão do concreto (f_{ck}), por meio da Equação 18, e com a deformação do concreto por meio da Equação 19.

$$E_d = \alpha_E \cdot 5600 \cdot \sqrt{f_{ck}} \quad \text{(a) se } f_{ck} \text{ entre 20 e 50 MPa;}$$

$$E_d = 21,5 \cdot 10^3 \cdot \alpha_E \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{f_{ck}}{10} + 1,25\right)} \quad \text{(b) se } f_{ck} \text{ entre 55 e 90 MPa;}$$

[Equação 18]

Sendo E_d e f_{ck} dados em mega pascal (MPa) e α_E um parâmetro em função da natureza do agregado na mistura do concreto, variando entre 0,7 e 1,2.

$$\varepsilon_{C(t)} = \frac{\sigma_{C(t_0)}}{E_d(t_0)} + \frac{\sigma_{C(t_0)}}{E_d(28)} \cdot \varphi_{(t,t_0)} + \varepsilon_{CS} \quad \text{[Equação 19]}$$

Sendo:

- $\varepsilon_{C(t)}$ a deformação específica do concreto no tempo t , quando não há impedimento à livre deformação do concreto, e a ele é aplicada, no tempo t_0 , uma tensão constante no intervalo $t - t_0$;
- $\sigma_{C(t_0)}$ a tensão no concreto devida ao carregamento aplicado em t_0 ;
- $\varphi_{(t,t_0)}$ o coeficiente de fluência do concreto;
- ε_{CS} a deformação por retração, no intervalo de tempo (t, t_0) .

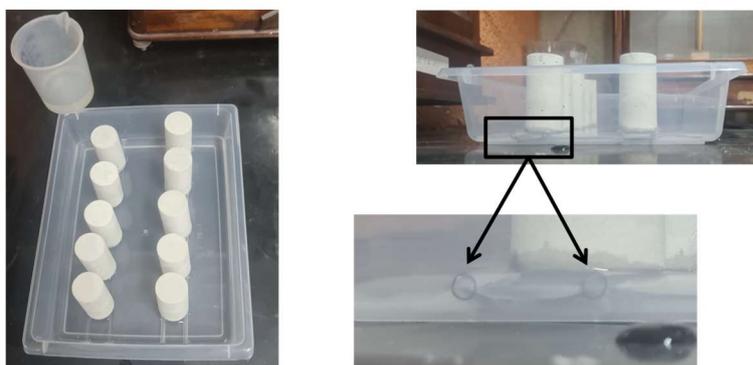
3.5.7. Determinação da Absorção de Água por Capilaridade

Para esta análise, 15 corpos de prova cilíndricos foram utilizados, representando grupos de amostras. No 7º dia pós moldagem, cinco CPs íntegros foram retirados da cura úmida por imersão em água e carregados até $\approx 60\%$ da carga de ruptura (adquirida no ensaio de resistência a compressão feito no mesmo dia). Após carregamento, os CPs retornaram para cura úmida por mais 28 dias. Enquanto isso, outros cinco foram colocados para secar em estufa a 45°C por cinco dias (tempo necessário para constância de massa).

Foi utilizada estufa da Nova Ética, 1500W de potência, com pressão a vácuo cerca de 500 mmHg. Após este período, os CPs foram deixados em dessecador hermeticamente fechado até chegarem à temperatura ambiente para serem pesados em balança com precisão de 0,01 g. A massa inicial de cada CPs foi registrada como massa seca ($m_{(s)}$).

Os CPs foram colocados em um recipiente com lâmina d'água. Eles foram dispostos na vertical sobre suportes cilíndricos, para que o máximo da área superficial ficasse em contato com a água e não com o fundo do recipiente ou o próprio suporte. A lâmina d'água foi mantida a 3 mm de altura, contada da base do CP (Figura 58).

Figura 58. Corpos de prova em ensaio de absorção de água por capilaridade, apoiados sobre canudos de acrílico submersos em lâmina d'água.



Após 6 h de contato com a água, as massas foram determinadas e registradas como massa saturada ($m_{(sat)}$). Em seguida, os CPs foram rompidos por compressão diametral para visualização e análise da distribuição da água no seu interior.

Após período de 28 dias sob cura úmida, ou seja, no 35º dia pós moldagem, os 5 CPs carregados e os 5 ainda íntegros foram ensaiados para análise da capilaridade.

O ensaio de absorção de água por capilaridade seguiu o procedimento da norma NBR-9779 (ABNT, 2012), porém com adaptações. A norma orienta secagem em estufa à $105 \pm 5^\circ\text{C}$ e duração de 72 h para ensaio de absorção, com determinação de massa às 3 h, 6 h, 24 h, 48 h e 72 h. Entretanto, como os corpos de prova foram miniaturizados, 6 h bastaram para a análise em questão. A temperatura em estufa foi reduzida porque os componentes da matriz cimentícia sofrem alterações significantes a partir da temperatura de 50°C .

Secagem a 105°C remove a água do CSH, da etringita e do Afm. A partir de 50°C ocorre perda de água presente na camada intermediária e de massa (desidroxilação) nas fases CSH (até cerca de 600°C), nas fases Afm e Aft (até cerca de 200°C), diminuição da quantidade de CH e aumento de carbonatação (até cerca de 200°C). As fases Afm e Aft se decompõem em temperatura relativamente baixa (cerca de 50°C) quando aquecidos por mais de alguns minutos.

Na prática, a secagem a 105°C leva à desidratação da etringita somente se for por período prolongado. Durante poucos minutos (até 30 minutos) esta temperatura não desestabilizaria necessariamente a etringita (WADSÖ et al., 2016), contudo, este tempo não seria suficiente para alcançar a constância de massa e ainda prejudicaria as outras fases mencionadas.

Foi utilizada a mesma prensa hidráulica do ensaio de resistência à compressão, porém com o corpo de prova cilíndrico deitado. O equipamento, controlado pelo software Pavitest Argamassa, versão 2.D7-0, foi configurado para finalizar automaticamente quando a carga caísse 15% da carga máxima e após atingir a carga mínima de 2000 N. O carregamento foi aplicado de maneira contínua, sem choques e, neste ensaio, incrementando 500 N/s até o rompimento diametral para análise visual da altura d'água alcançada pelo efeito da capilaridade. A absorção de água por capilaridade foi calculada de acordo com a Equação 20.

$$C = \frac{m_{(\text{sat})} - m_{(\text{s})}}{S} \quad \left[\text{Equação 20} \right]$$

Onde:

- C é a Absorção de água por capilaridade, expressa em g/cm^2 ;
- $m_{(\text{s})}$ é a massa do corpo de prova seco, assim que este atingiu a temperatura ambiente, expressa em g;
- $m_{(\text{sat})}$ é a massa saturada do corpo de prova que permaneceu com uma das faces em contato com a água durante as 6 h, expressa em g;
- S é a área da seção transversal, expressa em cm^2 .

3.5.8. Determinação da Absorção Total e Porosidade Aberta

Para determinação da Absorção Total de água e avaliação da porosidade Aberta, foram moldados dez corpos de prova cilíndricos para cada grupo de amostras. No 7º dia pós moldagem, cinco CPs íntegros foram colocados em uma panela cheia de água, que foi progressivamente levada à ebulição. A ebulição começou entre 15 e 30 minutos após início do aquecimento da água e foi mantida por mais 5 horas. O nível d'água foi mantido aproximadamente estável. Em seguida, a água com os CPs imersos nela foi deixada esfriando até temperatura ambiente para depois eles serem pesados em balança hidrostática com precisão de 0,01 g. Esta medida foi anotada como massa saturada imersa em água após fervura ($m_{(i)}$). O CP foi, então, retirado da imersão, enxugado com pano úmido e pesado novamente para medir sua massa saturada ($m_{(sat)}$). Completada a etapa, os corpos de prova foram postos para secar em estufa a 105°C (+5°C) por três dias e depois pesados para determinar suas massas secas ($m_{(s)}$). Foi utilizada estufa da Nova Ética, 1500 W de potência, com pressão a vácuo cerca de 500 mmHg. O ensaio foi repetido no 60º dia com mais cinco amostras integras.

O ensaio de absorção total e porosidade aberta seguiu o procedimento da norma NBR-9778 (ABNT, 2009). Apesar da norma trazer as orientações para secagem antes das de imersão em água, aqui a imersão já estava transcorrendo (devido a cura úmida). À vista disso o ensaio iniciou por esta etapa. A temperatura, diferentemente do ensaio de absorção por capilaridade (seção 3.5.7), seguiu a orientação da norma, visto que a própria fervura da água já atinge 100°C. Com as medidas determinadas, cada CP teve seus valores característicos calculados conforme Equação 21 a Equação 25.

$$A = \frac{m_{(sat)} - m_{(s)}}{m_{(s)}} \times 100 \quad \text{[Equação 21]}$$

$$I_{(v)} = \frac{m_{(sat)} - m_{(s)}}{m_{(sat)} - m_{(i)}} \times 100 \quad \text{[Equação 22]}$$

$$\rho_{(s)} = \frac{m_{(s)}}{m_{(sat)} - m_{(s)}} \quad \text{[Equação 23]}$$

$$\rho_{(sat)} = \frac{m_{(sat)}}{m_{(sat)} - m_{(i)}} \quad \text{[Equação 24]}$$

$$\rho_{(r)} = \frac{m_{(s)}}{m_{(s)} - m_{(i)}} \quad \text{[Equação 25]}$$

Onde:

- A é a Absorção, expressa em porcentagem;
I(v) é o Índice de vazios;
 $\rho_{(s)}$ é a Massa específica da amostra seca;
 $\rho_{(sat)}$ é a Massa específica da amostra saturada;
 $\rho_{(r)}$ é a Massa específica da amostra real;
 $m_{(sat)}$ é a Massa da amostra saturada em água pós imersão;
 $m_{(s)}$ é a Massa da amostra seca em estufa.
 $m_{(i)}$ é a Massa da amostra saturada imersa em água pós fervura.

3.5.9. Análise morfológica por microscopia óptica

Nesta seção, a análise por microscopia óptica foi realizada utilizando um microscópio ótico binocular, com lentes internas de amplificação em 10x e ampliação em 4x (Figura 59), gerando imagens com aumento em 40x.

Figura 59. Microscópio ótico binocular utilizado na avaliação superficial das fraturas dos CPs.



3.5.10. Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para análise por MEV, foi utilizado o mesmo Microscópio Eletrônico de Varredura descrito na seção 3.3.4, o da série JSM-6610, da Jeol, com resolução de 3 nm (para 30 kV), 8 nm (para 3 kV) e 15 nm (para 1 kV), modo de alto e de baixo vácuo e equipado com *Backscattered electron detector* (Detector de elétrons retroespalhados).

Do preparo da massa para moldagem dos corpos de prova (analisados em outros ensaios) foram separadas aproximadamente 150 g de pasta de cada um dos seis grupos descritos na seção 3.4. As pastas foram depositadas em pequenos sacos com fechamento a vácuo e, após 24 h, foram imersos em água. Quando endurecidas, as pastas ficaram em forma de placas retangulares medindo aproximadamente 70 x 100 x 10 mm (largura x comprimento x espessura).

As pastas endurecidas foram rompidas e fragmentos com cerca de 10 mm (um de cada amostra) foram selecionados. Os lados das superfícies fraturadas dos fragmentos receberam cobertura com camada de ouro (metalização) para a análise. A metalização possui entre 1 e 20 nm. Após metalização dos fragmentos com ouro, eles foram colocados no porta-amostra e em seguida foram inseridos na câmara de vácuo. As fitas dupla-face-colante também serviram como aterramento.

Os rompimentos das pastas dos seis grupos de amostras ocorreram no mesmo dia, equivalendo as idades de 259, 256, 239, 238, 235 e 231 dias para, respectivamente, G-R, G-RSS, G-MCSS-4, G-MCSS-16-SL, G-MCSS-16-CL e G-MCA-16. Foram deixadas em um desumidificador por 8 dias, em seguida foram metalizadas e analisadas por MEV.

4. RESULTADOS

Somente após resultados satisfatórios, na produção e caracterização das microcápsulas, a etapa de moldagem e dos corpos de prova com pastas cimentícias foi iniciada. Este capítulo apresenta os resultados obtidos no desenvolvimento das microcápsulas (seções 3.2 e 3.3) e os obtidos na avaliação da matriz cimentícia com e sem o aditivo contendo microcápsulas (seção 3.5).

4.1. Microcápsulas Biopoliméricas com Silicato de Sódio

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos na caracterização das microcápsulas obtidas no processo de produção traçado na seção 3.2, Figura 39 e Figura 40, mas antes seguem algumas observações quanto aos ajustes dentro dos experimentos preliminares que levaram a tomada de algumas decisões, dentre elas: a definição da matéria prima para formação do material de carga e da membrana da microcápsula; definição das concentrações de soluções envolvidas; escolha e quantidade de tensoativos. Sugiro um desvio na leitura para o [Adendo A](#), à fim do leitor se inteirar deste processo de ajustes, e posterior retorno para este ponto.

Como já mencionado na seção 3.2, a solução de SS a 20% levou a uma emulsão primária mais estável nas condições e critérios adotados nos experimentos preliminares após testadas as concentrações de 5%, 10%, 20% e 40%. Chrysoula Litina e Abir Al-Tabbaa (2020) publicaram que as microcápsulas ali utilizadas continham o material de carga contendo Silicato de Sódio líquido em uma solução de 40% de SS do peso em H₂O, mas não detalharam sua produção, visto que elas haviam sido desenvolvidas pela Lambson em colaboração com a Universidade de Cambridge. Rami Alghamri e colaboradores (2016) utilizou uma solução pronta, vendida pela Sigma-Aldrich, UK, cuja concentração é descrita como 37,1% de SS, impregnando-a em agregados leves que depois foram encapsulados por uma camada polimérica. Em 2011, apesar de Haoliang Huang e Guang Ye concluírem que o aumento da eficiência de recuperação da matriz cimentícia estivesse ligado ao aumento da concentração de SS na solução da fase interna, eles utilizaram microcápsulas cujo material de carga continha solução de SS até 20%. As publicações citadas não forneceram todos os dados necessários que tornassem possível

comparar e identificar a causa de sucesso na incorporação, mas pode-se presumir que, para encapsular SSS a 40%, a indústria Lambson utilizou reagentes tensoativos e/ou outros reagentes que aqui (ainda) não foram considerados. E que o sucesso em encapsular SSS a 37,1%, obtido por Alghamri (2016) se deve à solução da Sigma-Aldrich, industrializada, ser mais pura que a concebida aqui, com silicato de sódio em pó. Haoliang Huang e Guang Ye (2011) também prepararam a solução com SS em pó e encapsularam SSS até 20%, como na pesquisa apresentada neste trabalho. Outros autores, como Ribeiro de Souza (2017), se utilizaram de técnicas diferentes. De qualquer forma, nenhuma das publicações que utilizou a coacervação complexa descreveu execução de alguma análise de quantificação de SS nos núcleos das microcápsulas ou na fase desprezada após separação.

Quanto ao par biopolimérico, a maior parte das publicações localizadas não detalhou qual tipo, Bloom ou concentração da gelatina utilizada, assim como também não trouxeram a concentração da solução de goma arábica. Após testes iniciais, foi verificado que as concentrações de 2,5%, tanto para gelatina, quanto para goma arábica, foram suficientes para ativação da coacervação complexa, sem que a viscosidade da fase contínua prejudicasse o processo. Os testes preliminares (descritos no [Adendo A](#)) levaram a escolha de uma gelatina de Bloom 250 para a formação de membranas mais firmes e suficientemente resistentes. A de Bloom 160 foi utilizada como um emulsificante na preparação da emulsão primária. A gelatina chegou a ser aquecida até 50°C e não apresentou problemas, mas dentro do processo de produção das microcápsulas não ultrapassou os 35°C, tendo em vista a manutenção da temperatura limite para a dissolução de goma arábica.

A Solução de Goma Arábica (SGA), se mostrou estável, com baixa viscosidade e de coloração clara enquanto aquecida em temperatura máxima de 35°C e por tempo não superior a 15 min. Entretanto, quando foi aquecida por tempo prolongado, aconteceu formação de um resíduo precipitado. Como componentes proteínicos precipitados interfeririam nas propriedades da emulsificação, estas soluções não foram utilizadas.

As quantidades de materiais envolvidos nos experimentos de bancada principais geraram em torno de 287,5 ml (desconsiderando aumento de volume devido emulsificação). Entretanto, alguns testes com volumes maiores foram efetuados e constatou-se que à medida que o volume total aumenta, ou seja, diâmetro e altura do volume agitado aumentam, o processo pode precisar de adequação. Os experimentos de

bancada que foram preparados com base em 100 ml de EP mais 150 ml de FC tiveram a EM bem formada por agitação mecânica de 700 rpm. Mas quando foi testada a produção de 1 litro de EP mais 1,5 litro de FC, a EM obtida apresentou menos homogeneidade, com partes mais viscosas e outras menos. Isso aconteceu porque as lâminas do agitador não possuíam comprimento suficiente para provocar cisalhamento e turbulência nas regiões mais próximas à parede do container, nem em toda a altura dele. Para que todo o volume fosse agitado, foi necessário o auxílio manual para que o container se movimentasse em relação a haste e isso dificultou um registro exato do procedimento (momentos retratados no [Adendo A](#)).

O volume de EM preparada, além de sua forma (medidas internas do container utilizado), também interferiu no sucesso da etapa de resfriamento. As amostras tendem a não resfriar uniformemente, formando géis levemente firmes próximo às paredes do container e, em algumas preparações, deixando a emulsão final com consistência granular. O resfriamento sob agitação branda, com utilização do misturador portátil permitiu que tal problema fosse contornado. O misturador, projetado e construído especialmente para esta pesquisa, pode ser mais bem observado no [Adendo B](#).

Seguindo procedimentos verificados na história da arte, no início da pesquisa foi aplicada a utilização de reagentes para manipular o pH durante preparação da FC: O hidróxido de sódio (NaOH), solução 30% m/m em água, e o ácido etanoico (ácido acético-CH₃COOH), solução 20% m/m em água. A função do hidróxido é elevar o pH acima do pI da gelatina e promover a melhor dissolução dos polímeros, enquanto a introdução do ácido é reduzir novamente o pH para abaixo do pI da gelatina, fazendo com que os polímeros se mantenham em cargas opostas e interajam progredindo para a coacervação complexa. O grau de atração eletrostática entre moléculas de proteína e de polissacarídeos intensifica por conta do crescimento da diferença de carga entre eles. Para a maioria dos pares proteína-polissacarídeo, esse ajuste de pH é essencial para a formação dos coacervados complexos (TIMILSENA et al., 2019), contudo existem pares que, em certa temperatura e seus pH normais, a proteína já é positivamente carregada, enquanto o polissacarídeo é negativamente carregado. Como já foi observado por outros pesquisadores que o pH ótimo para a realização da coacervação complexa com o par gelatina-goma arábica é em torno de 4.0 (TIMILSENA et al., 2019), e como a nossa solução SG+SGA já se encontrava dissolvida e com pH próximo deste (entre 4,0 e 5,0 - Figura A 25), foi experimentado seguir para as etapas seguintes sem a introdução de tais

reagentes. O resultado foi favorável e as microcápsulas foram formadas. É claro que uma futura alteração de fornecedor ou de par biopolimérico levará a novos testes e possível retorno de reagentes, para manipulação de pH, ao processo.

4.1.1. Análise por Espectrometria de Absorção atômica

A análise da primeira amostra, preparada com SSS na concentração de 2,5% em água, resultou em menos de 2.500 mg/l de silício presente no corpo de fundo, representando a metade do silício envolvido na produção. Ou seja, metade do material ativo que deveria ter sido carregado para o núcleo de microcápsulas, estava sendo descartado.

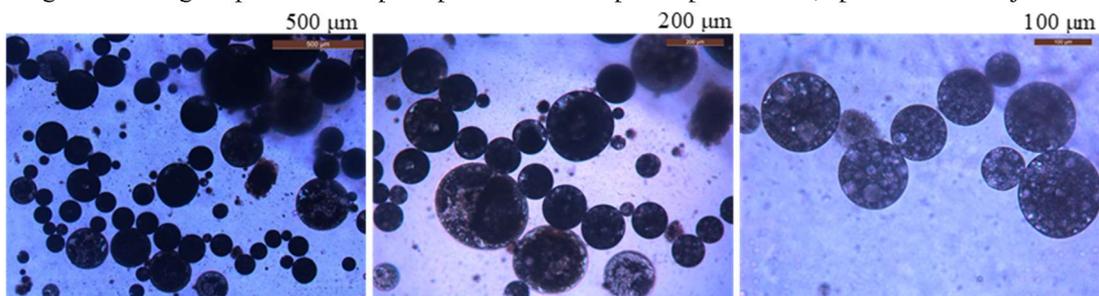
A análise da segunda amostra, preparada com SSS na concentração de 40%, resultou em 100.000 mg/l de silício presente no corpo de fundo. Representando todo o silício envolvido. Ou seja, as microcápsulas estavam sendo formadas com núcleo carregado apenas com água.

O resultado da análise permitiu inferir que, quanto maior a concentração da SSS, menor é a incorporação do silicato de sódio. Isto pode ser explicado pela elevada força iônica do sal Silicato de Sódio (Na_2SiO_3) que provoca instabilidade na emulsão por, possivelmente, interferir na interação de cargas entre goma arábica e gelatina.

4.1.2. Morfologia por Microscopia Ótica

Após os últimos ajustes, a imagem microscópica do corpo de fundo (utilizando o Microscópio ótico modelo Leica DM 4000) não exibiu microcápsulas, ao passo que a do sobrenadante retratou microcápsulas poliméricas polinucleadas de morfologia aproximadamente esférica, com diâmetro aparente em torno de 100 μm (Figura 60).

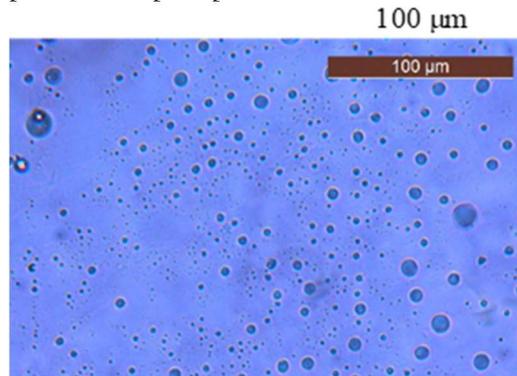
Figura 60. Imagens por Microscopia Ótica de microcápsulas poliméricas, após os últimos ajustes.



Encontradas no sobrenadante da emulsão após separação em repouso.

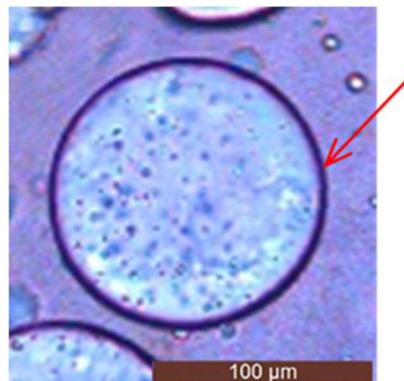
Após lavagem do sobrenadante, o repouso levou a nova separação e outro corpo de fundo aquoso. A fotomicroscopia óptica desta “água de lavagem”, diferentemente do corpo de fundo anterior, exibiu microcápsulas, porém menores que as encontradas no sobrenadante e tendendo para escala nano (Figura 61).

Figura 61. Imagem por Microscopia Óptica de MCs encontradas na “água de lavagem”.



A ampliação da imagem de uma microcápsula permite visualizar a existência de material denso formando a casca da microcápsula, indicando a estruturação e integridade da membrana polimérica. A Figura 62 traz a aproximação de uma delas.

Figura 62. Imagem por Microscopia Óptica de uma MC, com membrana estruturada e densa.



Espessuras de casca muito pequenas ou muito grandes são prejudiciais ao desempenho do material cimentício endurecido antes de fissurar e depois da cicatrização. Este fenômeno pode ser explicado notando que, para espessuras de casca muito pequenas, as microcápsulas colapsaram durante a mistura do concreto, enquanto para espessuras de casca muito grandes, a microcápsula não foi partida pelas microfissuras de concreto e, assim, o agente de cicatrização não foi ativado (GILFORD et al., 2014).

Segundo James Gifford III, o valor alvo para a espessura da parede da casca está entre 0,14 e 0,2 μm , mas em sua pesquisa as espessuras variaram de $\approx 0,450$ a $\approx 0,70$ μm . Kanellopoulos et al. (2017) produziu microcápsulas com espessuras de casca variando de 5 a 20 μm . É fato que Gilford tratava de MCSS produzidas por polimerização in situ em uma emulsão óleo-em-água, e copolímeros etileno-acrilato de metila (EMA) para formação da casca, enquanto Kanellopoulos aplicou a técnica de coacervação complexa nos biopolímeros gelatina:goma arábica, tal como aqui. Desta forma, a princípio, não é possível uma correlação entre os resultados deles, mas sim entre os de Kanellopoulos e os daqui, já que foram utilizados mesma técnica de encapsulamento e materiais. Apesar de concentrações e relações entre soluções serem diferentes, percebe-se que o nível de grandeza ficou próximo. As MCSS de Kanellopoulos, Giannaros, Al Tabbaa e outros colaboradores obtiveram espessura da casca biopolimérica variando de 5 e 20 μm em diversas publicações.

Ehsan Mostavi e colaboradores (2015) desenvolveram microcápsulas de parede dupla contendo silicato de sódio como agente cicatrizante, encapsulado em cascas de poliuretano/ureia-formaldeído (PU/UF), utilizando o método de polimerização in situ. Eles observaram que a parede dupla proporcionou maior durabilidade em altas temperaturas em comparação com microcápsulas de parede única, preservando a ligação interfacial adequada das microcápsulas. Mas já é possível afirmar que a casca de biopolímeros sobrevivem às temperaturas envolvidas na hidratação do cimento, que podem variar de 40°C a 80°C, dependendo da aplicação e do traço da matriz cimentícia. Quando utilizada gelatina de origem suína, a temperatura crítica de $\approx 26^\circ\text{C}$ marca a formação da parede das microcápsulas, que apresentaram muita estabilidade, com alterações quase insignificantes no seu peso, até temperatura de 100°C. O início da degradação térmica rápida das microcápsulas foi observado a partir da temperatura $\approx 190^\circ\text{C}$ (KANELLOPOULOS et al., 2017).

Pesquisas anteriores observaram influência significativa da variação do pH na formação da casca, em sua espessura e qualidade (GIANNAROS et al., 2016; GILFORD et al., 2014; MOSTAVI et al., 2015). Na técnica de polimerização in situ, utilizando copolímeros etileno-acrilato de metila (EMA), James Gilford e colaboradores (2014) observaram que, a um valor de pH de 3,0, a parede da casca das microcápsulas de silicato de sódio tornou-se extremamente fina e, durante as medições de sua espessura, as microcápsulas tenderam a colapsar, mas à medida que o pH foi aumentado, a espessura

da casca aumentou para $\approx 0,44 \mu\text{m}$, com $\text{pH} = 3.1$ e $\approx 0,7 \mu\text{m}$, no $\text{pH} = 3.2$. Naquele experimento também foi testado agente de cicatrização DCPD e foi observado que, mantendo todos os parâmetros e alterando apenas o pH (entre 3.0 e 3.7), a espessura máxima da casca das microcápsulas de SS formou-se com quase o dobro da espessura máxima da casca das microcápsulas de DCPD (GILFORD et al., 2014). Segundo James Gilford (2014), este fenômeno se deve ao SS se transformar em uma solução gelatinosa (ou semelhante a gel), tornando a encapsulação mais fácil e gerando uma parede mais firme. Apesar da técnica de encapsulação e material da casca serem diferentes, vale notar que à medida que o pH foi aumentado de 3,0 para 3,7, a espessura da casca aumentou, na pesquisa de Gilford, enquanto na apresentada neste trabalho o afastamento pH para longe de 4.0 (pH ótimo para interação gelatina/goma arábica, (TIMILSENA et al., 2019) impediria a interação iônica entre os polímeros e, conseqüentemente, a formação da casca.

Ehsan Mostavi, que também utilizou a polimerização *in situ* para encapsular SS em cascas de PU/UF, percebeu que em pH mais baixos, as MC apresentaram menos fissuras nas cascas e, em pH mais altos, várias microcápsulas não tiveram a formação de suas cascas concluída. No entanto, comentou a incompatibilidade de seus resultados com os de pesquisas anteriores, com relatos de diminuição de espessura da casca quando aumentado o pH , na preparação de microcápsulas de UF (BOH PODGORNIK; ŠUMIGA, 2008; MOSTAVI et al., 2015).

Portanto é fato que, durante a preparação das microcápsulas, a variação dos valores de pH tem relevante efeito na efetiva formação e na qualidade de sua casca. Por outro lado, sua influência na espessura delas é relativa. Na técnica da coacervação complexa, por exemplo, a interação de forças iônicas só ocorre numa faixa específica de pH ótimo que depende do par biopolimérico envolvido (no caso de gelatina:goma arábica, $\text{pH} \approx 4.0$), mas não foram localizadas evidências que, ocorrendo a coacervação complexa, esta gere cascas mais finas ou mais grossas a depender do pH . Outro exemplo é a formação de cascas de UF, que não ocorre em ambiente alcalino (ureia e formaldeído não reagem em tal ambiente), tornando o pH o principal fator deste caso, mas não necessariamente influenciando na espessura delas (MOSTAVI et al., 2015).

4.1.3. Análise de tamanho por difração a laser

A análise de tamanho realizada na emulsão sobrenadante contendo as microcápsulas mostrou perfil populacional monomodal com D [4;3] igual a 74,9 μm , Span de 0,96 e área superficial específica das partículas 99,41 m^2/kg . A realizada na “água de lavagem” mostrou perfil populacional multimodal com D [4;3] igual a 25 μm , Span de 2,203 e área superficial específica das partículas 1506 m^2/kg . Para melhor comparação e análise, o Quadro 7 resume os dados principais e, em seguida, são exibidas as curvas de distribuição granulométrica das microcápsulas no sobrenadante (Figura 63) e na “água de lavagem” (Figura 64).

Quadro 7: Resumo dos valores característicos principais obtidos por difração a laser.

| Amostra | D [4;3] (μm) | Span |
|-------------------|------------------------------|-------|
| Sobrenadante | 74,9 | 0,96 |
| “Água de Lavagem” | 25,0 | 2,203 |

Quanto mais verticalizada a curva volumétrica acumulada, mais próximo de zero é o Span e mais homogênea é a distribuição granulométrica das microcápsulas. Comparando as curvas de volume acumulado e os valores característicos calculados pelo software, verifica-se que a emulsão sobrenadante possui uma população de microcápsulas com distribuição granulométrica mais homogênea e estreita.

Vale ressaltar que D [4;3] das microcápsulas da “água de lavagem” (que relaciona volume de esfera equivalente) é menor por conta da ampla faixa de distribuição de tamanhos (nanômetros a micrometros). Pode-se observar a heterogeneidade das partículas presentes na “água de lavagem” através do valor de Span calculado, 2,203, podendo conter de partículas arrastadas até agregados presentes na amostra. Presume-se que ao lavar a emulsão para a remoção do glutaraldeído livre, houve lixiviação de parte das microcápsulas, levando todas as de escala nano e parte das micro também.

Figura 63. Curva de distribuição granulométrica das microcápsulas na emulsão sobrenadante.

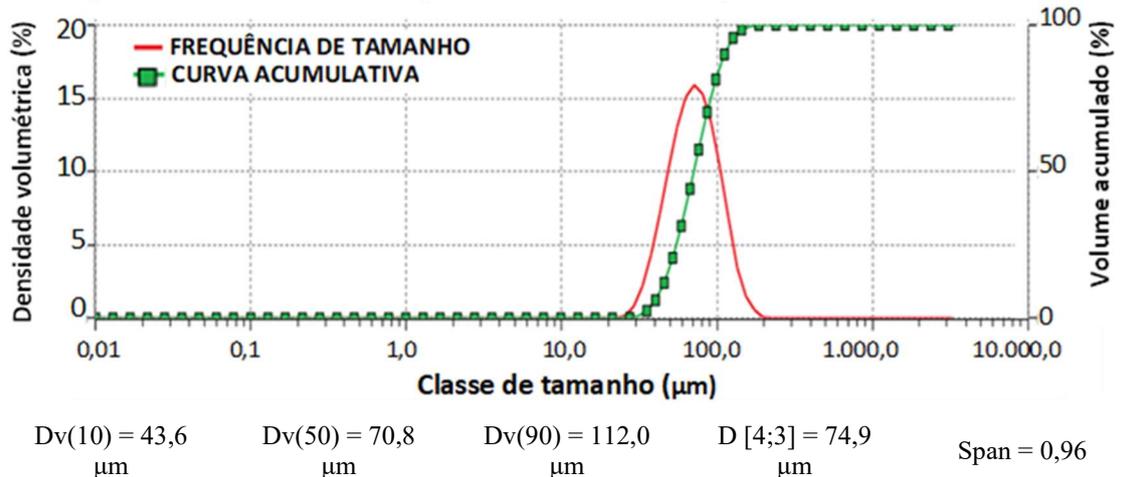
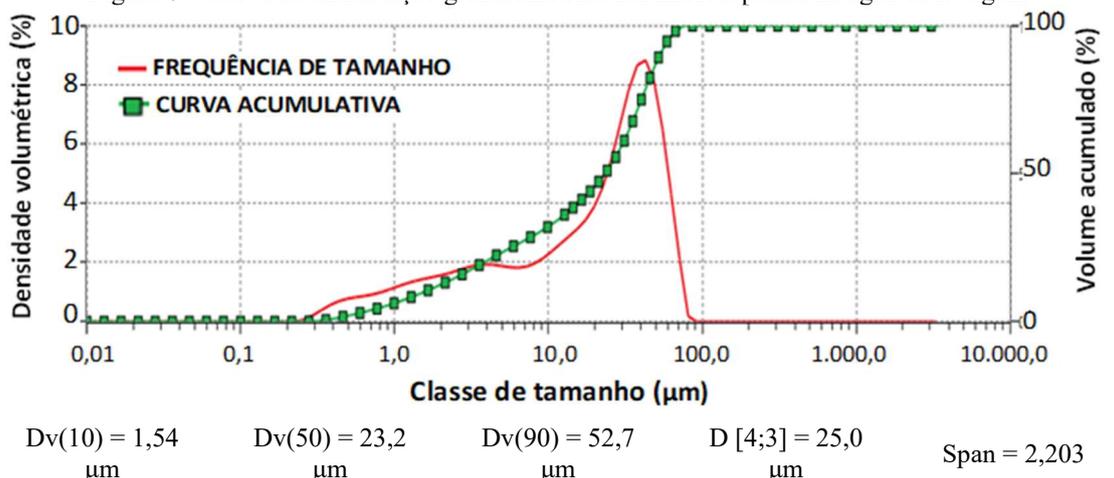


Figura 64. Curva de distribuição granulométrica das microcápsulas na água de lavagem



Kanellopoulos et al. (2017) também produziu microcápsulas por coacervação complexa em um sistema de emulsão a/o/a, encapsulando solução de silicato de sódio em um coacervado reticulado de gelatina e goma arábica. Enquanto ele utilizou gelatina 280 Bloom, aqui foi utilizada 250 Bloom. Apesar de não ter sido percebida influência significativa na resistência da casca, lá foram formadas MC aproximadamente esféricas com diâmetros entre 300 e 700 µm, enquanto aqui foram obtidas microcápsulas também esféricas, porém com tamanho médio de 74,9 µm. A diferença de tamanho possivelmente se deve por diferentes velocidades de agitação no momento da emulsificação, associada à viscosidade dos materiais utilizados.

A gelatina 280 Bloom promove uma solução mais viscosa que a 250 Bloom. No experimento de Kanellopoulos em 2017 também se utilizou SS em pó, mas não foi mencionada a concentração das soluções nem informações físico/químicas da matéria prima em geral. Outra observação interessante é que ele utilizou a gelatina como único emulsificante na produção da fase interna (emulsão primária), sob a hipótese de que a utilização de outros emulsificantes químicos (p. ex., Spans/Tweens) afetariam a deposição adequada dos coacervados. Entretanto, aqui a utilização do Span associado à gelatina colaborou para uma incorporação mais eficiente do SS no material de carga.

Em outras publicações do mesmo grupo de pesquisadores, Kanellopoulos et al. (2016) publicou uma relação de 54:42:4, para OM:SSS:SG e Chrysoula Litina e Abir Al-Tabbaa (2020) a concentração da solução de silicato de sódio como 40%, mas as concentrações das soluções e classificação da gelatina não foram informadas, já que naquele experimento as microcápsulas haviam sido preparadas em parceria com a indústria Lambson Ltd. Estas últimas formaram microcápsulas de $\approx 290 \mu\text{m}$ (AL-TABBAA et al., 2019).

Giannaros e colaboradores (2016) também utilizaram microcápsulas produzidas pela Lambson Ltd com SSS ($\approx 42\%$ do total de material encapsulado) dispersa em óleo mineral e emulsificante, porém com tamanho médio $\approx 500 \mu\text{m}$. Nestas publicações também não foram passadas informações quanto a velocidade de agitação na preparação das emulsões, nem a relação gelatina:goma arábica, nem a relação Fase Interna:Fase Externa. A temperatura de 45°C utilizada por eles foi verificada prejudicial para a goma arábica utilizada nesta pesquisa, por isso aqui foi aplicada temperatura de 35°C na preparação das soluções.

As microcápsulas com encapsulante de gelatina:goma arábica mantém propriedades mecânicas mutáveis (AL-TABBAA et al., 2019; KANELLOPOULOS et al., 2017). Melhor dizendo, se comportam como uma “borracha” dúctil no início, garantindo a sobrevivência durante a mistura na massa, depois tornam-se frágeis e suscetíveis a fratura, conforme a concha perde água para a massa ou por aquecimento no processo de hidratação do material cimentício.

Gilford et al. (2014) produziu MCSS em procedimento de polimerização *in situ* em uma emulsão óleo-em-água, utilizando copolímeros etileno-acrilato de metila (EMA) de peso molecular ≈ 60.000 e ≈ 400.000 , a 2,5% em peso, e solução de SS a 10% em peso (60ml de SSS a 37%, dissolvida em 170 ml de água deionizada). O objetivo foi avaliar o

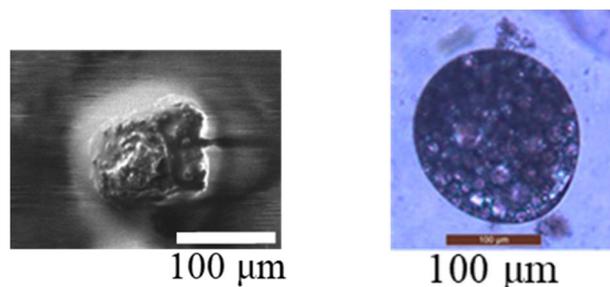
diâmetro e espessura da casca das microcápsulas formadas alterando pH, temperatura e taxa de agitação. Gilford também observou que à medida que a taxa de agitação aumentou de 250 para 550 rpm, o diâmetro da MC permaneceu constante. Ele considerou a possibilidade de o diâmetro não ter variado por causa da utilização da uréia-formaldeído na tentativa de estabilizar a alcalinidade da SSS para o procedimento de microencapsulação ter sucesso. É uma consideração válida tendo em vista que normalmente o aumento da velocidade de agitação leva a menores diâmetros de MC, exatamente como ocorreu durante esta pesquisa. Antes do procedimento final ser traçado (seção 3.2) foi observado que, mantido os outros parâmetros, o aumento da taxa de agitação na etapa de preparação da emulsão múltipla, provocou redução do diâmetro das microcápsulas.

Por falta de mais elementos comparativos, não foi possível detectar uma correlação direta entre o tamanho das microcápsulas formadas na presente pesquisa e nas anteriores.

4.1.4. Morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

A análise estrutural por MEV mostrou microcápsulas de morfologia irregular com superfície granulada, aparentando microesferas unidas dentro de uma esfera maior. A passagem pela estufa e dessecador possivelmente desidratou a microcápsula revelando, nas imagens em MEV, os polinúcleos (Figura 65).

Figura 65. Microcápsula polinucleada de silicato de sódio em imagem de MEV (a esquerda) e de Microscopia Óptica (a direita).

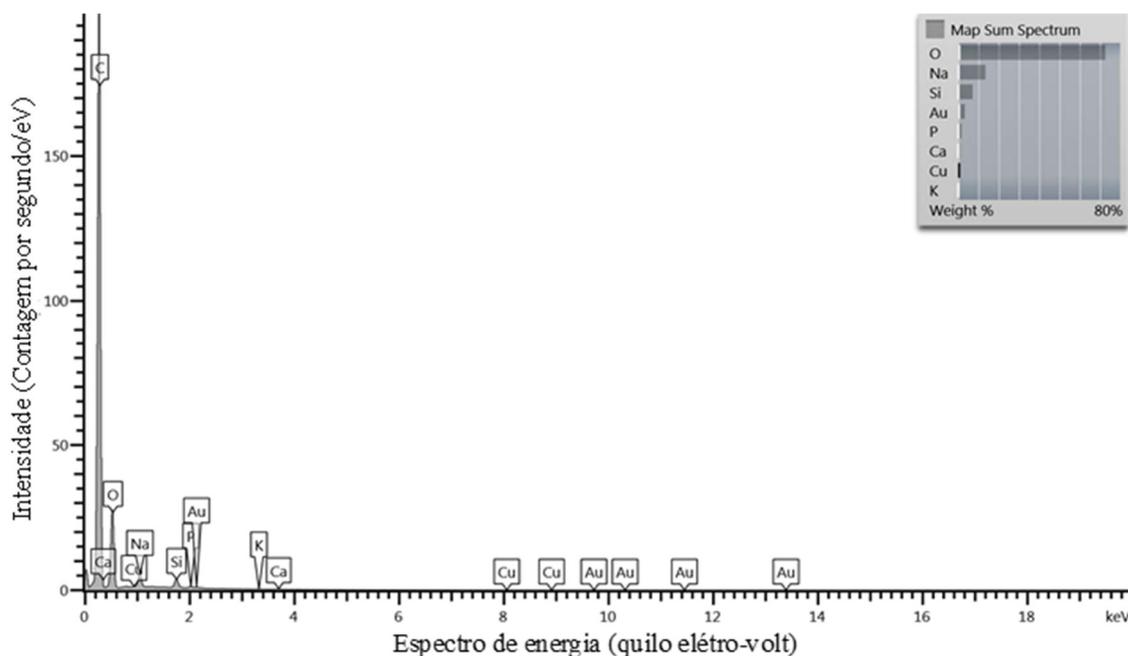


A análise por EDS de uma amostra desidratada da emulsão com microcápsulas detectou silício, sódio e oxigênio como elementos em maior quantidade e gerou resultados que estão apresentados no Quadro 8 e em forma de um espectro de energia em relação a intensidade relativa dos picos, na Figura 66.

Quadro 8: Resultados gerados por EDS sobre amostra sobrenadante dessecada.

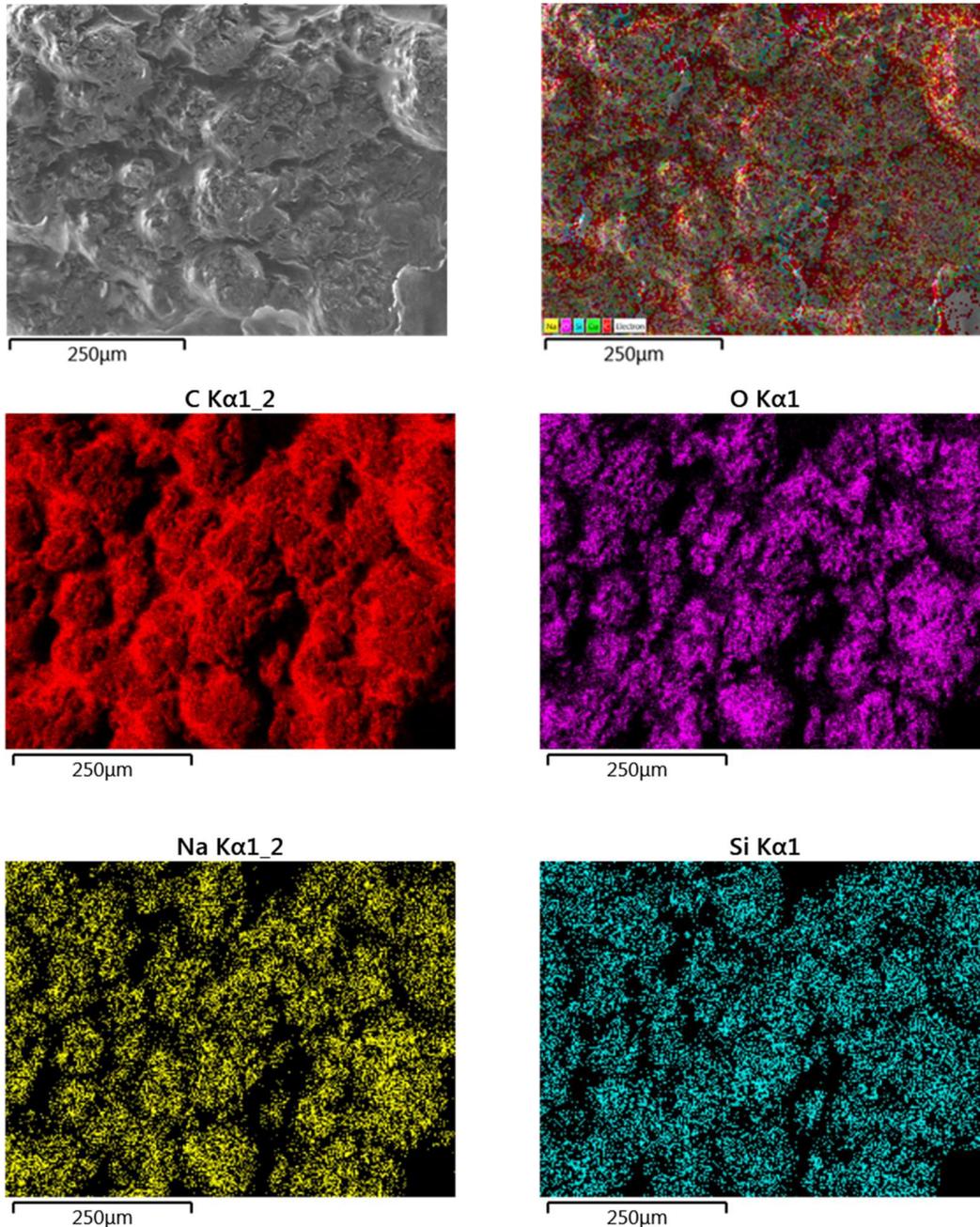
| Elemento | Etiqueta Padrão | Concentração Aparente | Peso (%) |
|----------|--|-----------------------|--------------|
| O | SiO ₂ | 3.35 | 72.73 ± 0.59 |
| Na | Albita (NaAlSi ₃ O ₈) | 0.34 | 13.52 ± 0.23 |
| Si | SiO ₂ | 0.16 | 7.14 ± 0.14 |
| P | GaP | 0.05 | 1.67 ± 0.14 |
| K | KBr | 0.01 | 0.32 ± 0.10 |
| Ca | Wollastonita (CaSiO ₃) | 0.02 | 0.90 ± 0.11 |
| Cu | Cu | 0.00 | 0.45 ± 0.48 |
| Au | Au | 0.05 | 3.27 ± 0.52 |
| Total: | | | 100.00 |

Figura 66. Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) para identificação de elementos presentes na amostra sobrenadante dessecada.



Associando a análise por EDS às imagens composicionais obtidas por MEV (Figura 67), há indicação de incorporação do silicato de sódio (Na_2SiO_3) nas microcápsulas.

Figura 67. Imagens por MEV de microcápsulas contendo silicato de sódio, após emulsão ser dessecada (contraste topográfico e quanto a composição química).



As imagens refletem apenas microcápsulas e, o silício e o sódio (elementos do agente de autocicatrização) distribuído por toda a membrana da MC, permite inferir que o silicato de sódio está impregnado em toda a cápsula biopolimérica.

4.2. Matriz Cimentícia com adição de Microcápsulas de Silicato de Sódio

Aqui serão apresentados os resultados obtidos na avaliação do comportamento da matriz cimentícia com e sem o aditivo contendo microcápsulas.

Trabalhos anteriores verificaram que o efeito da adição de microcápsulas na argamassa e no concreto é menos prejudicial do que o medido na pasta de cimento (GIANNAROS; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016). A variação de método de fabricação das microcápsulas, gerando produtos em pó ou emulsão, assim como variação de diâmetros obtidos para as MC, também influenciaram nos resultados alcançados. Outro ponto importante a ser observado nas comparações é o tipo de cimento, geralmente CP I nos trabalhos anteriores, e CP III neste. Ainda assim, oportunamente serão comparados os resultados auferidos aqui com os anteriores localizados na história da arte.

4.2.1. Avaliação da consistência da pasta-Método de Kantro

O teste de Mini-Slump, utilizando o cone de Kantro, demonstrou que a viscosidade da pasta aumentou com a inserção de silicato de sódio livre na água de mistura e, mais ainda, com a adição de 16% de MCSS. A diminuição da área espalhada destes quando comparadas com a da pasta de referência comprova isso (Figura 68).

Figura 68. Fotografias das áreas de espalhamento da pasta após suspensão do cone de Kantro.



A Tabela 5 traz as medidas dos diâmetros tiradas em direções perpendiculares em cada teste efetuado, após mistura da pasta para moldagem dos corpos de prova.

Tabela 5: Diâmetros medidos em direções perpendiculares da área de pasta espalhada no teste de Mini-Slump (Kantro), executado no dia da moldagem dos corpos de prova.

| Amostra | Diâmetro 1 | Diâmetro 2 |
|----------------|-------------------|-------------------|
| G-R | 7,0 cm | 7,0 cm |
| G-RSS | 5,0 cm | 5,0 cm |
| G-MCSS-16-SL | 4,0 cm | 4,0 cm |
| G-MCSS-16-CL | 4,5 cm | 4,5 cm |
| G-MCA-16 | 4,0 cm | 4,0 cm |

A pasta de referência espalhou mais que as outras, gerando uma área aproximadamente circular com 7,0 cm de diâmetro. O SS livre na água de mistura levou a uma pasta mais viscosa e menor espalhamento, em uma área com 5,0 cm de diâmetro. A adição de 16% de emulsão de microcápsulas, seja contendo água, seja contendo silicato de sódio, deixou a pasta mais viscosa ainda, e espalhou numa área com 4,0 ou 4,5 cm de diâmetro. Quando lavada, o mesmo volume de 16 % de emulsão calculado levou, em sua composição, microcápsulas maiores e com menor variação de tamanho de partículas do que na emulsão não lavada. Isso provocou uma redução da viscosidade fazendo G-MCSS-CL espalhar mais (4,5 cm de diâmetro) do que G-MCSS-SL e G-MCA (4,0 cm de diâmetro).

Os resultados são coerentes tendo em vista que a solução de silicato de sódio tem maior viscosidade quando mais concentrada (JOHN, 1995) e, quando substituiu a água de mistura, aumentou a viscosidade da pasta G-RSS. As cápsulas esféricas influenciaram menos na trabalhabilidade da massa do concreto (VAN TITTELBOOM et al., 2011) não só pela forma esférica, mas, possivelmente, por não ter o silicato de sódio diretamente dissolvido na água de mistura. Além disso, quando partículas de tamanhos diferentes estão em envolvidas, como neste caso, o efeito sobre a viscosidade é mais pronunciado (KANELLOPOULOS; GIANNAROS; AL-TABBAA, 2016), justificando a maior viscosidade da amostra com MCSS não lavada em comparação com a lavada.

Em concentrações de microcápsulas de até 12%, Kanellopoulos (2016) observou correlação linear muito forte entre o volume de microcápsulas e a viscosidade da massa, enquanto além de 12%, a viscosidade aumentou exponencialmente à medida que a fração de volume das partículas aumentava, criando o chamado fenômeno de aglomeração. Isso

porque o aumento de partículas obstrui o movimento do fluido em torno delas, resultando em diminuição da fluidez e, conseqüentemente aumento da viscosidade (KANELLOPOULOS; GIANNAROS; AL-TABBAA, 2016).

As três argamassas de reparo selecionadas no experimento de Chrysoula Litina e Abir Al-Tabbaa apresentaram trabalhabilidade em torno dos valores de referência, independentemente da dosagem da microcápsula. O efeito sobre a trabalhabilidade foi considerado insignificante, possivelmente devido a presença de misturas poliméricas, que contrabalancearam os efeitos do fenômeno de aglomeração esperado com o aumento da concentração de partículas (LITINA; AL-TABBAA, 2020).

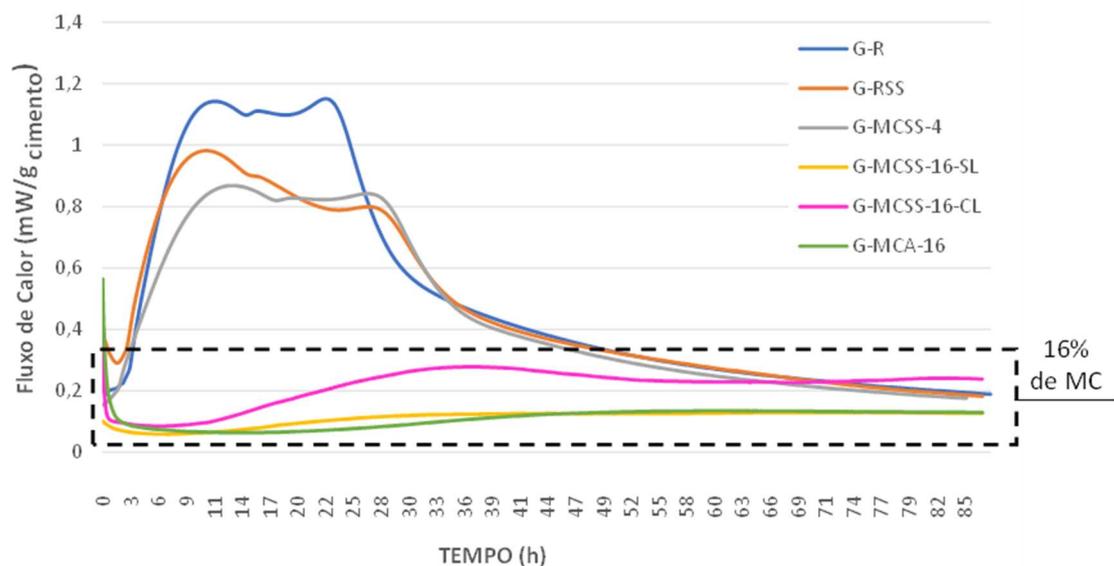
Em outro experimento, foi investigada a influência da variação do tamanho: MC contendo $\approx 42\%$ de SS do material encapsulado, tamanho $\approx 500 \mu\text{m}$, versus MC fabricadas por polimerização *in situ* usando poliuréia como material de casca, tamanho $\approx 130 \mu\text{m}$. Foi fixada a fração volumétrica de 4% para pasta de cimento de relação a/c igual a 0,4. Em ambos os casos se verificou aumento da viscosidade em relação à amostra de referência (GIANNAROS; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016).

Em síntese, os trabalhos anteriores supracitados revelaram efeito considerável na viscosidade da mistura de cimento (LITINA; AL-TABBAA, 2020). Esse parâmetro necessita de avaliação cuidadosa, pois a natureza viscosa das misturas potencializa uma má compactação da matriz de cimento e, como resultado, pode prejudicar a adesão entre microcápsulas e pasta de cimento.

4.2.2. Avaliação do calor de hidratação

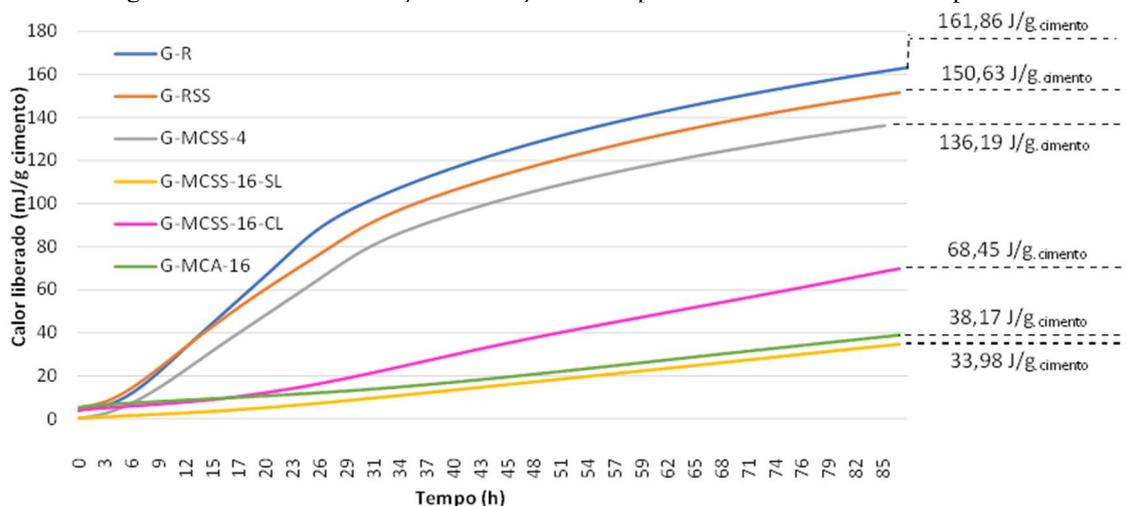
Os comportamentos das amostras e hidratação analisadas por calorimetria isotérmica (por $\approx 85\text{h}$) podem ser vistos na Figura 69 e na Figura 70. A sobreposição das curvas de fluxo de calor (Figura 69) mostra a variação significativa da potência térmica dependendo da composição da amostra. Percebe-se que o aumento na concentração de microcápsulas provoca um achatamento do pico nas primeiras 35h. A amostra de referência apresentou maior taxa máxima em relação a todas as amostras testadas. A incorporação de 16% (v/v) de microcápsulas causou uma diminuição expressiva na taxa de fluxo de calor de hidratação no primeiro dia em comparação a amostra de referência, mesmo quando seu núcleo ativo continha apenas água.

Figura 69. Potência térmica em função do tempo. Curvas de amostras sobrepostas.



Na Figura 70 percebe-se que, enquanto as amostras G-R, G-RSS e G-MCSS-4 apresentaram um aumento inicial do calor produzido mais rápido (até 2 horas), as amostras G-MCSS-16-SL, G-MCSS-16-CL e G-MCA-16 demoraram mais para começar a elevar a temperatura (entre 16 e 18 horas). Durante as horas analisadas, estas últimas amostras não atingem o ponto de calor liberado acumulado alcançado pelas três primeiras. Após 85 horas de testes, o calor acumulado por peso de cimento era 161,86 J/g.cimento na amostra G-R, 150,53 J/g.cimento em G-RSS, 136,19 J/g.cimento em G-MCSS-4, 33,98 J/g.cimento em G-MCS-16-SL, 68,45 J/g.cimento em G-MCS-16-CL, e 38,17 J/g.cimento em G-MCA-16.

Figura 70. Calor de Hidratação em função do tempo. Curvas de amostras sobrepostas.

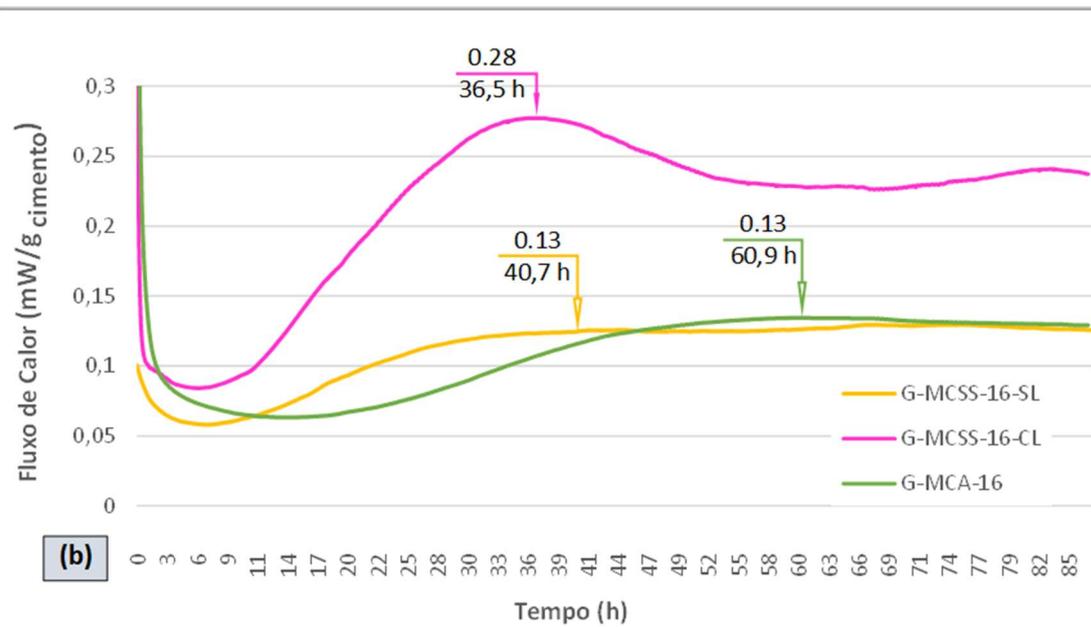
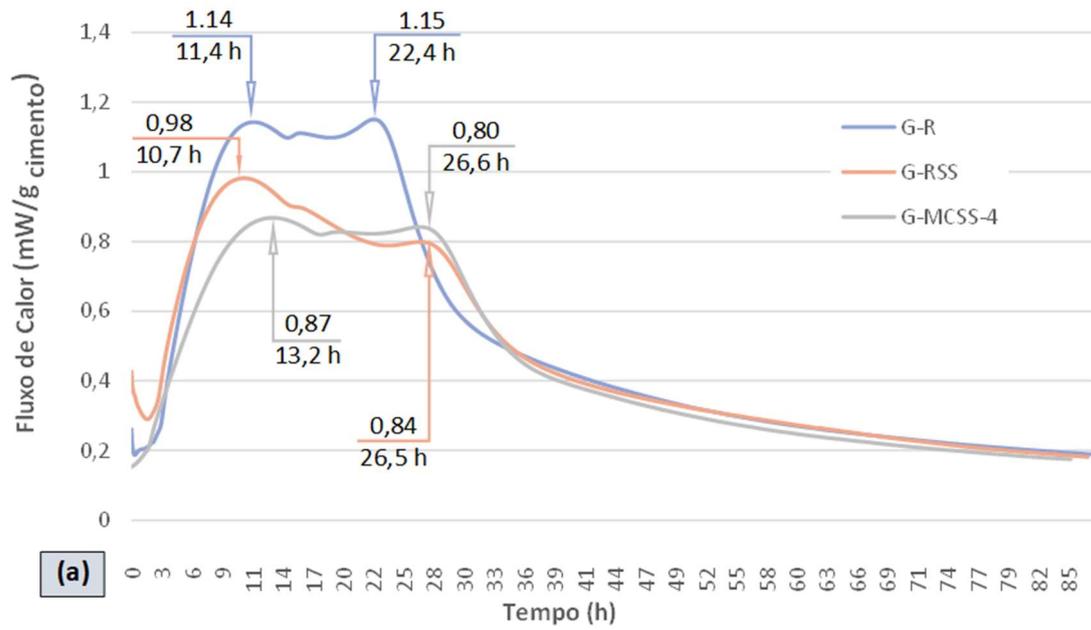


Analisando individualmente as curvas de potência térmica obtidas a partir deste experimento, percebe-se um abatimento em todas elas em comparação a um cimento Portland comum e a ocorrência de, pelo menos, dois picos de potência térmica. O primeiro pico, que aponta para a formação de CHS (Silicato de Cálcio Hidratado) e CH (portlandita), atinge menor fluxo de calor em todas as pastas estudadas quando comparadas a um CPC, mas isso já era esperado vir de um CP III, uma vez que a inserção de escória de alto-forno na composição do cimento leva a um menor fluxo de calor inicial.

A EAF necessita de agentes físico e químico para reagir. O principal ativador (o agente químico) das escórias no CP III é o CH produzido na hidratação do C_3S , responsável pelo primeiro pico de potência térmica (DAL MOLIN, 2011). À medida que os componentes são hidratados, o fluxo de calor decai, até que, possivelmente pelo aumento de CH, a EAF é ativada, levando ao segundo pico ascendente de potência térmica. O segundo declive de potência térmica possivelmente se deve a depleção de Sulfatos, viabilizando a hidratação dos aluminatos C_3A e C_4AF , e levando ao terceiro pico ascendente de potência térmica. Devido ao retardamento dos tempos de reações e consequente abatimento das curvas de calorimetria, 85 h de análise não foram suficientes para registro do segundo pico de potência térmica, na amostra G-MCA-16, nem do terceiro pico para as três amostras contendo 16% de MC.

Além da notável diminuição do fluxo de calor nas curvas dos grupos de amostras com 16% de aditivo, MCSS ou MCA, percebe-se também que os picos de potência térmica quase não são detectados nestes casos, tendo sido "movidos" por muitas horas após o habitual. Na Figura 71b, a escala da ordenada (fluxo de calor) foi quadruplicada em relação a Figura 71a para melhorar a percepção do primeiro pico das amostras com 16% de MC em relação à Figura 69. Durante as 85 horas do experimento, a curva da amostra G-MCSS-16-CL apresenta um segundo pico e o início do declínio, mas nas curvas das amostras com 16% de MC sem lavagem, apenas um pico foi evidenciado. Possivelmente a lavagem eliminou grande quantidade de microcápsulas com tamanho nanométrico, interferindo nas reações quando comparada às amostras sem lavagem (G-MCSS-16-SL e G-MCA-16). Os principais parâmetros obtidos com a calorimetria isotérmica estão organizados na Tabela 6.

Figura 71. Potência térmica em função do tempo.



(a) Fluxo de calor nas amostras G-R, G-RSS e G-MCSS-4;

(b) Fluxo de calor nas amostras G-MCSS-16-SL, G-MCSS-16-CL e G-MCA-16.

Escala de medida do fluxo de calor em "a" 4 vezes a em "b", para melhor visualização dos picos em "b".

Tabela 6: Parâmetros obtidos das amostras durante 85h em teste de calorimetria isotérmica.

| Parâmetros | Unidade | Amostra | | | | | |
|--|--------------------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | G-R | G-RSS | G-MCSS-4 | G-MCSS-16-SL | G-MCSS-16-CL | G-MCA-16 |
| Início do período de Indução | h | 0,67 | 0,72 | 0,50* | 2,33 | 0,72 | 1,03 |
| Fim do período de Indução | h | 2,27 | 1,90 | 1,14 | 10,01 | 8,92 | 20,32 |
| Duração do período de Dormência | h | 1,60 | 1,19 | 0,64* | 7,67 | 8,19 | 19,29 |
| Início da pega | h | 2,27 | 1,90 | 1,14 | 10,01 | 8,92 | 20,32 |
| Fim da pega | h | 11,44 | 10,66 | 13,18 | 40,70 | 36,51 | 60,93 |
| Duração do tempo de Pega | h | 9,17 | 8,76 | 12,04 | 30,70 | 27,60 | 40,61 |
| 1º Pico de potência térmica: Possivelmente hidratação predominante de C ₃ S, com formação inicial de CSH e CH | h | 11,4 | 10,7 | 13,2 | 40,7 | 36,5 | 60,9 |
| | mW/ g.cimento | 1,14 | 0,98 | 0,87 | 0,13 | 0,28 | 0,13 |
| 1º Declive de potência térmica: Possivelmente início da ativação das EAF, pelo CH produzido, causou aumento do fluxo de calor | h | 14,6 | 15,8 | 17,6 | 47,7 | 67,2 | ** |
| | mW/ g.cimento | 1,10 | 0,90 | 0,82 | 0,125 | 0,226 | ** |
| 2º Pico de potência térmica: Possivelmente hidratação da EAF ativada pelo CH, com mais formação de CSH | h | 15,7 | 15,8 | 19,3 | 75,1 | 83,2 | ** |
| | mW/ g.cimento | 1,11 | 0,90 | 0,83 | 0,13 | 0,24 | ** |
| 2º Declive de potência térmica: Possivelmente um ponto de depleção de Sulfatos | h | 18,4 | 22,4 | 22,1 | ** | ** | ** |
| | mW/ g.cimento | 1,10 | 0,79 | 0,82 | ** | ** | ** |
| 3º Pico de potência térmica: Hidratação de aluminatos C ₃ A e C ₄ AF | h | 22,4 | 26,6 | 26,5 | ** | ** | ** |
| | mW/ g.cimento | 1,15 | 0,80 | 0,84 | ** | ** | ** |
| Potência Térmica Máxima atingida durante o teste | mW/ g.cimento | 1,15 | 0,98 | 0,87 | 0,13 | 0,28 | 0,13 |
| Calor de hidratação acumulado em 30 min | J/g cimento | 3,90 | 4,53 | 0,21 | 0,15 | 3,89 | 5,03 |
| Calor de hidratação acumulado em 1 h | J/g cimento | 4,26 | 5,19 | 0,50 | 0,32 | 4,24 | 5,61 |
| Calor de hidratação acumulado em 3 h | J/g cimento | 5,83 | 7,42 | 2,10 | 0,85 | 4,94 | 6,47 |
| Calor de hidratação acumulado em 6 h | J/g cimento | 11,52 | 13,89 | 7,00 | 1,51 | 5,88 | 7,32 |
| Calor de hidratação acumulado em 12 h | J/g cimento | 33,89 | 34,04 | 23,42 | 2,82 | 7,85 | 8,78 |
| Calor de hidratação acumulado em 24 h | J/g cimento | 82,07 | 71,25 | 59,56 | 6,58 | 14,89 | 11,64 |
| Calor de hidratação acumulado em 48 h | J/g cimento | 127,77 | 117,05 | 105,35 | 17,04 | 37,42 | 20,59 |
| Calor de hidratação acumulado em 72 h | J/g cimento | 151,71 | 141,02 | 127,30 | 27,98 | 57,41 | 32,06 |
| Calor de hidratação acumulado em 85 h | J/g cimento | 161,51 | 150,53 | 136,19 | 33,98 | 68,45 | 38,17 |

* A curva registrada pelo calorímetro já inicia no período de indução, portanto este intervalo de tempo calculado pode não expressar o real.

** Nas 85 h de análise não foi observado este pico.

O composto que reage primeiro é o C_3A , mas a mistura do gesso na produção do cimento inibe as reações, causando a queda no fluxo de calor no período inicial, ou período de pré-indução. A curva calorimétrica registrada para a amostra G-MCSS-4 inicia já no período de indução, ou dormência, não sendo possível verificar o início do tempo de pré-indução. A amostra com 16% de MCSS-SL iniciou o período de dormência mais tarde, com 2,33 h, e a amostra de referência mais cedo, com 0,67 h. Após iniciado, este período foi mais curto na amostra G-RSS, durando 1,19 h, e mais longo na amostra G-MCA-16, durando 19,29 h. As amostras com MC obtiveram registro dos maiores períodos de dormência, mas a contendo 16% de MCA passou o dobro do tempo das contendo 16% de MCSS.

O início do tempo de pega é notado pela brusca elevação da taxa de fluxo de calor versus tempo, logo após o período de dormência, e o fim pelo pico de fluxo de calor seguinte. O tempo de pega de cada amostra foi calculado observando seu início, quando a taxa do fluxo de calor cresce rapidamente (fim do período de dormência), e seu final, no momento da taxa mais elevada (no primeiro pico de potência): A amostra G-R iniciou a pega às 2,27 h, durando 9,17 h; G-MCSS-16-SL iniciou às 10,01 h, durando 30,70 h; G-MCSS-16-CL iniciou às 8,92 h, durando 27,60 h e G-MCA-16 iniciou às 20,32 h, durando 40,61 h. Os cálculos levaram a um início e fim de pega num tempo bem mais tardio para as três amostras com 16% de MC, quando comparadas à G-R, indicando que o uso prático deste aditivo necessitará de maior atenção às fases construtivas de desforma.

O primeiro pico ascendente de fluxo de calor registrado na curva calorimétrica é fornecido basicamente pela reação do C_3S . Os outros compostos colaboram, mas são menos responsáveis. Por ter o clínquer reduzido em substituição pela EAF, o CP III tem menos C_3S e todos os outros componentes, portanto aquece menos. A presença de SS na água de mistura e do aditivo contendo microcápsulas diminuíram ainda mais o aquecimento da pasta durante a hidratação, funcionando como retardantes. Entretanto, isso foi muito mais notável nas amostras contendo 16% de MC. A amostra de referência teve seu primeiro pico de potência térmica às 11,4 h, gerando 1,14 mW/g.cimento, G-RSS às 10,7 h, gerando 0,98 mW/g.cimento e G-MCSS-4 às 13,2 h, gerando 0,87 mW/g.cimento. Já as amostras G-MCSS-16-SL, G-MCSS-16-CL e G-MCA-16 geraram entre 11% e 25% do fluxo de calor gerado por G-R, num pico ocorrido respectivamente às 40,7 h, 36,5 h e 60,9 h.

A potência térmica máxima dentro das 85 h de análise foi maior para G-R, com 1,15 mW/g.cimento, e menor para G-MCSS-16-SL e G-MCA-16, com 0,13 mW/g.cimento. O calor de hidratação acumulado às 85 h foi maior para G-R, com 161,51 J/g.cimento, e menor para G-MCSS-16-SL e G-MCA-16, com respectivamente 33,98 J/g.cimento e 38,17 J/g.cimento.

Realmente, a amostra de referência já produz uma taxa de calor mais baixa do que outras pastas de cimento Portland, uma vez que a escória do alto-forno leva a uma reação mais lenta e prolongada (BEAUDOIN; ODLER, 2019). Mas a adição de microcápsulas diminuiu ainda mais esse fator, provocando um retardamento das reações dos componentes do cimento. Apesar deste experimento em especial não ter sido levado por mais dias, é possível ter a certeza de que as reações ocorreram e, conseqüentemente, os ganhos de resistência do material. Os gráficos de Resistência a compressão por si só já comprovam isso (seção 4.2.3) e os outros testes aplicados também corroboraram os bons resultados. Com as microcápsulas causando esta diminuição significativa no fluxo de calor durante o processo de hidratação, o prognóstico é o material se tornar uma excelente opção na aplicação em estruturas de grande massa, como barragens e grandes fundações. Em geral, uma atenção especial deve ser dada à escolha da data de desescoramento e desforma das estruturas.

Numa investigação de Kanellopoulos e colaboradores (2016) sobre o efeito da variação da fração de volume de MC na argamassa (água/cimento/areia fina), os resultados mostram que a inclusão de microcápsulas de $\approx 290 \mu\text{m}$, mesmo com 32% de MC por volume de cimento, não afetou o processo de hidratação. O tempo de pega foi de aproximadamente 4 h, tanto para as misturas de referência quanto para as contendo 32% de MC, com uma diferença insignificante na potência máxima atingida. Os valores de liberação de calor acumulado também foram próximos após 48 h de experimento.

No outro experimento do mesmo grupo de pesquisadores, mencionado na seção anterior, onde foi investigada a influência da variação do tamanho das microcápsulas em argamassas (emulsão com MC de $\approx 500 \mu\text{m}$ de tamanho versus MC em pó com tamanho $\approx 130 \mu\text{m}$), as amostras com 4% de Mc de $\approx 500 \mu\text{m}$ apresentaram potência máxima levemente menor que as amostras sem MC e aproximadamente a mesma duração de tempo de pega. Já as amostras contendo MC de $\approx 130 \mu\text{m}$ gerou potência máxima 28% menor, iniciou a pega antes das outras e durou aproximadamente o mesmo tempo de pega ($\approx 4 \text{ h}$) (GIANNAROS; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016).

Em resumo, trabalhos anteriores sobre microcápsulas em misturas cimentícias revelaram um efeito insignificante no tempo de pega e na hidratação (LITINA; AL-TABBAA, 2020), mas a comparação não pode ser conclusiva, visto que estamos comparando investigações em pasta de cimento, com argamassas de variadas composições além de diferentes tipos de cimento. Além disso, no experimento de Kanellopoulos (2016), além das microcápsulas possuírem tamanho cerca de 4 vezes o tamanho produzido aqui, foram analisadas argamassas com areia fina e foi notado o descolamento de microcápsulas quando em frações de volumes maiores. O descolamento significa que as MC não foram rompidas e não reagiram durante a hidratação. Já Giannaros (2016), que testou a fração de 4%, semelhante à amostra G-MCSS-4, percebeu diminuição da potência térmica com uso de microcápsulas com diâmetros menores. Esta observação está coerente com os resultados obtidos aqui, com o diâmetro de microcápsulas cerca de 43% menores que as dele.

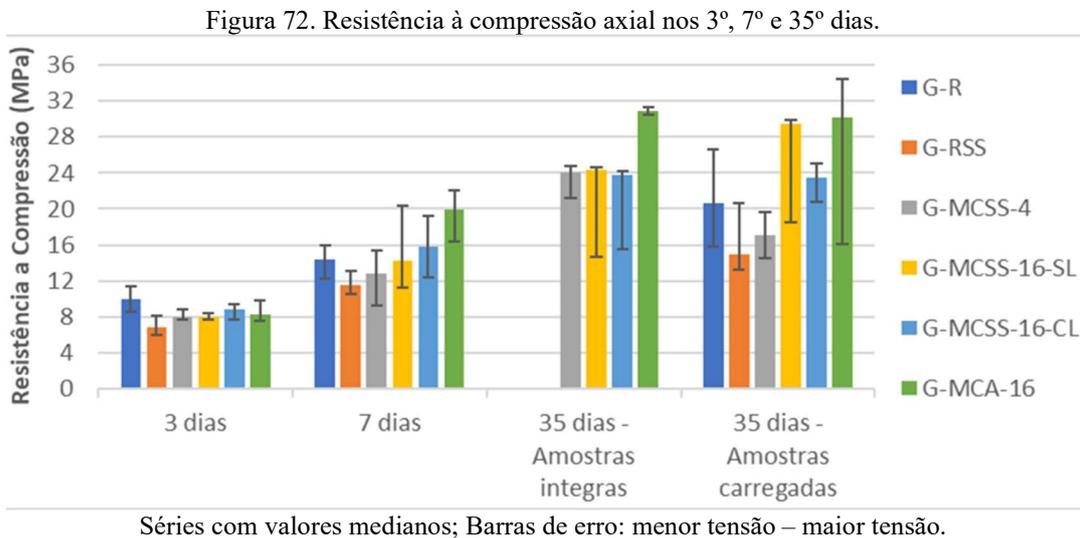
4.2.3. Determinação da resistência à Compressão

Quando rompidas no 3º dia pós-moldagem, o grupo de amostras de referência apresentou resistência à compressão maior em relação ao grupo contendo aditivo de microcápsulas ou com SS livre. Os grupos G-RSS, G-MCSS-4, G-MCSS-16-SL, G-MCSS-16-CL e G-MCA-16 apresentaram perda de resistência em relação a G-R num percentual de, respectivamente, 32%, 20%, 20%, 11% e 18% (Figura 72, 3 dias).

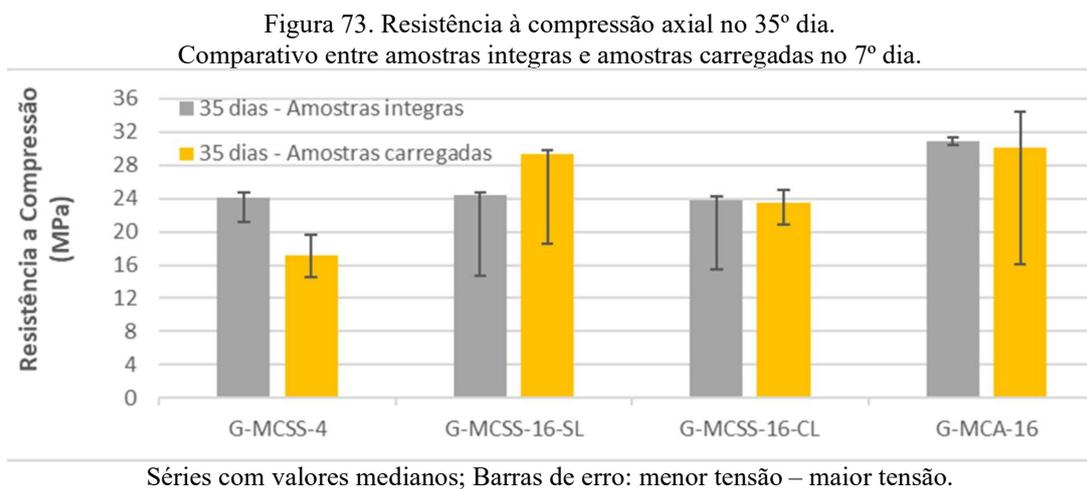
No sétimo dia pós-moldagem, a resistência das amostras com SS livre e com 4% de emulsão MCSS se mantiveram inferiores ao das amostras de referência (19% e 10% menores, respectivamente). As amostras com 16% de emulsão MCSS sem lavagem se aproximaram das de referência, com perda de apenas 1% da resistência, enquanto as com 16% de emulsão MCSS com lavagem superaram G-R em 10%. As amostras com 16% de emulsão MCA apresentaram os melhores resultados no sétimo dia pós-moldagem, superando a resistência das amostras G-R em 39% (Figura 72, 7 dias).

No 35º dia pós-moldagem, 28 dias após serem carregadas, a resistência das amostras com SS livre e com 4% de emulsão MCSS continuaram inferiores às de referência (respectivamente 27% e 17% menores). As contendo 16% de emulsão MCSS sem lavagem superaram em 43% a resistência das amostras de referência, as contendo 16% de MCSS com lavagem superaram em 14% e as contendo 16% de MCA superaram

em 47% (Figura 72, 35 dias - Amostras carregadas). As amostras contendo 16% de emulsão com microcápsulas apresentaram melhor resultado, mesmo quando contendo apenas água em seus núcleos.



As amostras íntegras (não carregadas no 7º dia), contendo 4% ou 16% de MCSS na mistura, não apresentaram significativa diferença entre suas resistências no 35º dia, enquanto as contendo 16% de MCA apresentaram resistência a compressão 27% a 30% superior do que as contendo MCSS (Figura 73, barra cinza a esquerda).



Por outro lado, comparando, dentro de cada grupo de amostras, as carregadas no sétimo dia com as íntegras, quando rompidas no 35º dias as amostras contendo 4% de MCSS previamente carregadas apresentaram resistência a compressão 29% inferior que

das amostras não carregadas; as contendo 16% de MCSS-SL previamente carregadas superou em 21% a resistência das amostras integras; as amostras com 16% de MCSS-CL e com 16% de MCA praticamente recuperaram suas capacidades de resistência com uma diferença matemática inferior a 1% e 2% respectivamente, em relação as amostras íntegras (Figura 73).

Os resultados indicam que a presença das microcápsulas na concentração de 16% propiciou, não só a recuperação, como também o aumento da resistência à compressão após fissuração dos corpos de prova. Mesmo contendo apenas água, a autocicatrização foi proporcionada devido ao fornecimento de água com o rompimento das microcápsulas, favorecendo reações de hidratação contínuas, preenchimento e cicatrização das fissuras.

Esse favorecimento, entretanto, não foi percebido no ensaio feito no 3º dia. Com as amostras ainda intactas, as de referência exibiram melhores resultados, demonstrando que, tanto o silicato de sódio livre, quanto as emulsões de microcápsulas funcionam como retardante das reações de hidratação. Somente a partir do 7º dia, os resultados dos ensaios sobre as amostras contendo microcápsulas foram superiores a amostra de referência.

As amostras contendo silicato de sódio livre apresentaram resistência à compressão inferior em todos os dias de ensaios.

A perda observada nos resultados das amostras com MCSS lavada em relação às com MCSS sem lavagem pode ser explicada pela lixiviação de parte das microcápsulas durante o processo de lavagem. A análise de tamanho por difração a laser feita na água de lavagem demonstrou presença de microcápsulas com mesma variação de diâmetro presentes na emulsão sobrenadante (Figura 64).

Chrysoula Litina e colaboradores (2020) analisaram cinco tipos de argamassas, cada um com 0%, 8%, 16% e 32% de microcápsulas de silicato de sódio, e verificaram que as microcápsulas de SS podem levar a perda na resistência a compressão, podendo chegar a 67% aos 28 dias de cura. Naquele experimento, apenas as três das cinco argamassas, com adição de 8% de MC, alcançaram boas resistências quando comparadas com as amostras sem MC aos 28 dias. Dentre elas, a argamassa de reparação por pulverização a seco (ARPS), composta por uma mistura modificada por polímeros, calcário, sílica ativa, EAF, CPC e cimento sulfoaluminato de cálcio (relação água/pó de 0,115). ARPS exibiu resistência a compressão comparável ao espécime de referência aos 28 dias, quando aditivadas com 8%, 16% e 32% de MC, compensando a menor

resistência aos 7 dias. (LITINA; AL-TABBAA, 2020). Antonios Kanellopoulos e colaboradores já haviam percebido que o efeito da adição de microcápsulas se tornava visivelmente prejudicial, dando 17% de redução na resistência a compressão com 12%(V_f) de microcápsulas, e 27% de redução com aumento do volume de MC, em argamassa preparada com CP I e areia fina na razão 1:1,5, relação a/c de 0,4 (KANELLOPOULOS; GIANNAROS; AL-TABBAA, 2016). Tais experimentos utilizaram a emulsão de microcápsulas lavada. Petros Giannaros (2016) também relatou que, numa matriz testada por ele, o cimento ficou prejudicado quanto ao crescimento da resistência a compressão.

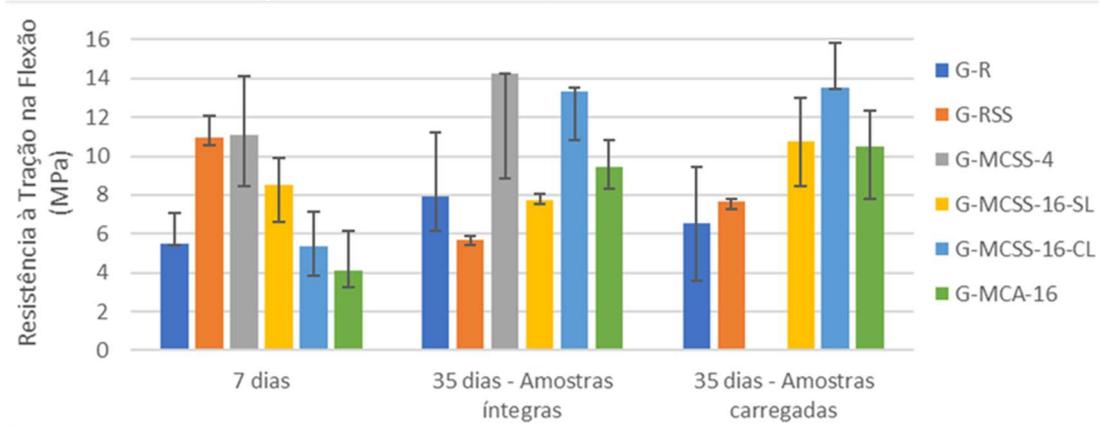
Apesar destes pesquisadores atestarem perda de resistência à compressão, também concluíram que o prejuízo a esta propriedade depende da composição da matriz cimentícia, além das propriedades e volume das microcápsulas adicionada. Chrysoula Litina e colaboradores (2020) perceberam a presença de escórias de alto-forno nas argamassas que melhor se sobressaíram, sendo esta observação coerente com os resultados aqui alcançados aos 28 dias de cura pós fissuração da matriz preparada com cimento de alto forno.

4.2.4. Determinação da resistência à Tração na Flexão

As amostras com SS livre e as contendo 4% de MCSS apresentaram aproximadamente o dobro da resistência à tração na flexão em relação às amostras de referência, no 7º dia pós moldagem. As amostras contendo 16% de MCSS-SL apresentaram resistência 54% maior, enquanto as com 16% de MCSS-CL praticamente se igualaram. As amostras com 16% de MCA obtiveram resultados 26% inferiores (Figura 74, 7 dias).

No 35º dia pós moldagem, quando amostras íntegras foram submetidas ao esforço de tração, as contendo SS livre se mostraram 28% menos resistente que as amostras de referência. Os corpos de prova contendo 16% de MCSS-SL se aproximaram das amostras de referência. Os outros grupos de amostras superaram o grupo de referência: amostras G-MCSS-4 resistiram 80% mais que G-R, amostras G-MCSS-16-CL resistiram 69% mais e as G-MCA-16, resistiram 19% mais (Figura 74, 35 dias – Amostras íntegras).

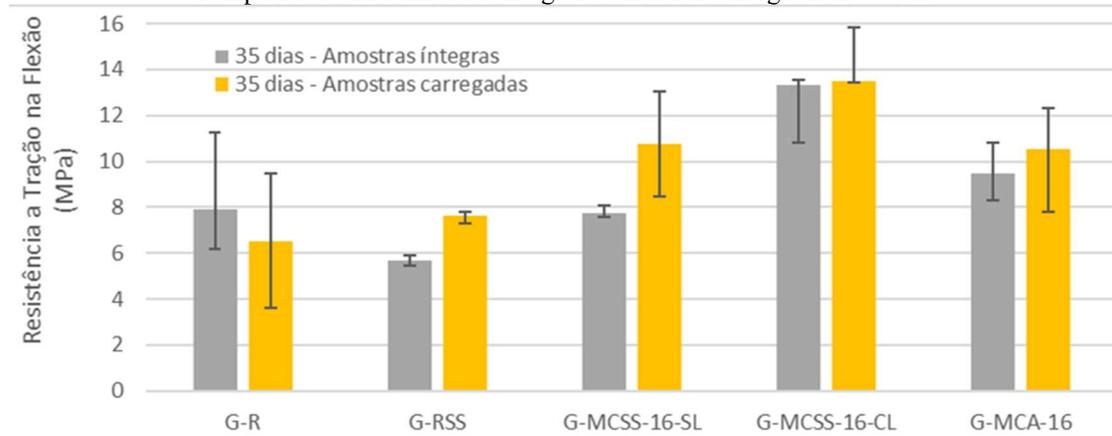
Figura 74. Resistência à Tração na flexão nos 7° e 35° dias



Séries com valores medianos; Barras de erro: menor tensão – maior tensão.

Dentre as amostras carregadas no sétimo dia, quando rompidas no 35º, as amostras com SS livre, com 16% de MCSS-SL, com 16% de MCSS-CL e com 16% de MCA apresentaram, respectivamente, aumento de resistência a tração na flexão de 17%, 65%, 107% e 61% em relação às amostras G-R (Figura 75, barra amarela a direita). As amostras com 4% MCSS não obtiveram resultado porque seus corpos de prova romperam no posicionamento do cutelo.

Figura 75. Resistência à tração na flexão no 35º dia. Comparativo entre amostras íntegras e amostras carregadas no 7º dia.



Séries com valores medianos; Barras de erro: menor tensão – maior tensão.

Comparando, dentro de cada grupo de amostras, as carregadas no sétimo dia e as íntegras, quando rompidas no 35º dia: amostras G-R previamente carregadas se mostraram 17% menos resistentes que as amostras G-R íntegras; amostras com SS livre previamente carregadas resistiram 35% mais que as amostras íntegras; as contendo 16% de MCSS-SL, previamente carregadas superaram em 38% a resistência das amostras

íntegras; as com 16% de MCSS-CL não apresentou diferença significativa entre amostras íntegras e carregadas e as com 16% de MCA carregadas resistiram 11% mais que as íntegras (Figura 75).

A presença das microcápsulas favoreceu não só a recuperação como o aumento das resistências à tração na flexão em corpos de prova pós-fissuração e cura úmida. No 7º e 35º dias, os resultados dos ensaios sobre as amostras íntegras contendo 4% de microcápsulas foram superiores, e no 35º dia se observou uma proximidade entre resultados das amostras com 16% MCSS-CL e 4% de MCSS. Isto pode ser justificada pela lixiviação de parte das microcápsulas durante o processo de lavagem para produção do grupo G-MCSS-16-CL. Entretanto, após carregamento prévio, os corpos de prova com 4% exibiram menor resistência no 35º dia pós moldagem e romperam apenas com o posicionamento dos três pontos de tenção, antes mesmo da prensa atuar.

Nos ensaios de tração na flexão, as amostras contendo MCA também se mostraram mais eficientes que as de referência. Novamente se percebeu que o fornecimento de água com o rompimento das microcápsulas, favoreceu reações de hidratação contínua, preenchimento e cicatrização das fissuras.

Litina e Al-Tabbaa (2020) verificaram uma melhoria significativa na resistência à flexão em duas das cinco argamassas investigadas: argamassa de reparação por pulverização a seco (ARPS), já mencionada na seção anterior, e argamassa de reparação autonivelante (ARAN), esta última composta por mais de 70% de EAF e agente fluidificante, sendo também uma mistura modificada por polímeros (relação água/pó de 0,8). Mesmo com apenas 8% V_f de MC, esta melhoria compensou a perda inicial no desempenho a tração na flexão. Entretanto, nos exames gerais com as 5 argamassas testadas, a incorporação das microcápsulas não melhorou a resistência à flexão nem a tenacidade. Essa redução da tenacidade pode ser atribuída à incompatibilidade química entre o material da casca da microcápsula e os aditivos utilizados na mistura das argamassas de reparo, que podem ter levado à uma má adesão (LITINA; AL-TABBAA, 2020).

Relatos semelhantes foram feitos anteriormente por Takafumi Kawaguchi e Raymond A. Person, que observaram diminuição na resistência a flexão do material testado causada pelo descolamento entre partícula-matriz (KAWAGUCHI; PEARSON,

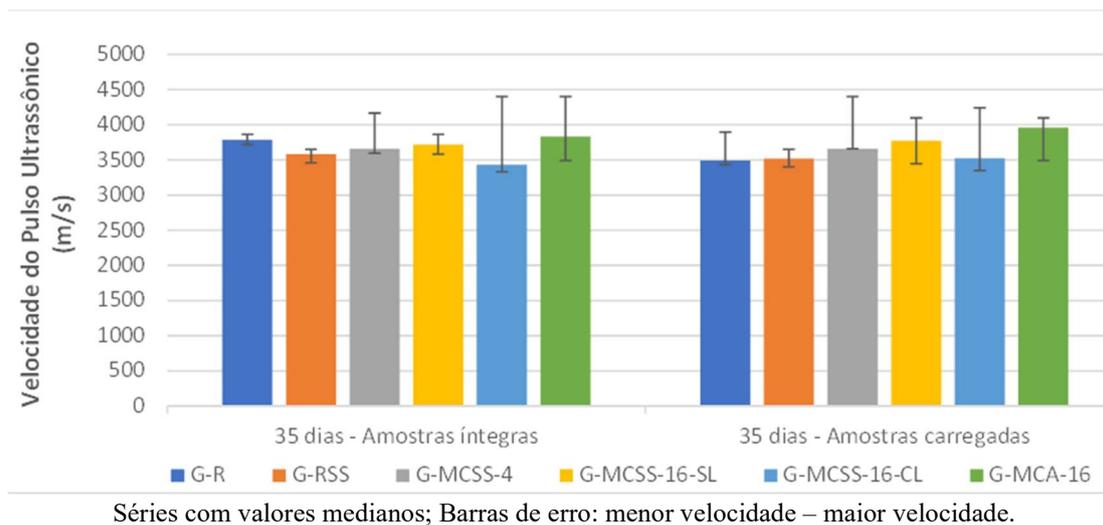
2003). Já Kanellopoulos, em 2016, que pesquisou argamassa simples com cimento e areia, verificou aumento na resistência na flexão e na tenacidade à fratura das amostras com 8% e 12% de MC, mas redução destas propriedades quando a concentração de MC aumentou. Esta anomalia já havia sido relatado anteriormente sobre microcápsulas de tamanhos semelhantes ($\approx 290 \mu\text{m}$), quando incorporadas frações de grande volume de MC em matriz epóxi (KANELLOPOULOS; GIANNAROS; AL-TABBAA, 2016).

Entretanto, as microcápsulas do atual experimento atingiram tamanho médio de $\approx 74,9 \mu\text{m}$, o que justificaria um resultado melhor com 16% de Vf ou mais, ainda que fosse testado em argamassa. O tamanho ótimo das microcápsulas depende do tamanho de trinca que se espera ocorrer durante o mecanismo de cicatrização (GILFORD et al., 2014).

4.2.5. Determinação da Velocidade de propagação da Onda Ultrassônica

As velocidades medidas nos seis grupos de amostras conforme detalhado na seção 3.5.5 estão apresentadas na Figura 76.

Figura 76. Velocidade do pulso ultrassônico através das amostras cilíndrica no 35º dia.



A densidade, tem relação direta com a velocidade de propagação da onda: quanto mais denso o material, mais veloz é a propagação; quanto mais poroso o material, mais lenta ela fica. Comparando as amostras íntegras com as carregadas e posteriormente cicatrizadas, não houve variação significativa entre os resultados. Ou seja, com este

ensaio é possível presumir a ocorrência da selagem das fissuras provocadas no carregamento.

Diversos trabalhos anteriores fizeram uma correlação entre a velocidade da onda ultrassônica e a qualidade do concreto, girando em torno dos valores da Tabela 7. Entretanto diversos fatores influenciam estes resultados, dentre eles: densidade do corpo (que depende do traço) características do agregado, tipo do cimento.

Tabela 7: Correlação entre velocidade do pulso ultrassônico e qualidade do concreto (AGUNWAMBA; ADAGBA, 2012).

| Velocidade da Onda Ultrassônica (m/s) | Qualidade do concreto |
|--|------------------------------|
| $V > 4570$ | Excelente |
| $3660 < v \leq 4570$ | Bom |
| $3050 < v \leq 3660$ | Questionável |
| $2130 \leq v \leq 3050$ | Pobre |
| $v < 2130$ | Muito Pobre |

A pesquisa aqui dissertada utilizou o CP III com introdução de microcápsulas de SS e não utilizou agregados nas misturas. O módulo de elasticidade do agregado é maior que o da pasta de cimento e, por consequência, a onda ultrassônica se propaga com mais velocidade quando há agregados na mistura. Partindo desse pressuposto, e tendo em vista que os resultados obtidos nesta pesquisa já enquadrariam os corpos de prova como de boa qualidade ou próximo a isso, pode-se inferir que um concreto preparado com estas pastas superaria as expectativas na classificação da Tabela 7.

Yue Li e colaboradores (2012) estudaram o processo de fissuração de materiais à base de cimento pelo método ultrassônico (frequência de 50 Hz), comparando misturas de pastas cimentícias na relação a/c 0,30 e 0,35, com cinzas volantes, sílica ativa e escória de alto forno. A dosagem de EAF foi 25% do total de materiais cimentícios em massa. Naquele experimento foi verificado que o tempo de propagação do pulso ultrassônico foi maior (ou seja, a velocidade foi menor) nas amostras com maior relação a/c. Maiores relações a/c proporcionam mais porosidade e defeitos, atenuando mais a onda ultrassônica. Sob a mesma condição de a/c nas amostras de referência, o tempo de

propagação foi maior (a velocidade foi menor) do que nas contendo EAF (LI; SUI; DING, 2012).

Yue Li preparou amostras prismáticas de 40x40x160 mm e posicionou os transdutores nas faces opostas distantes em 160 mm. Do gráfico publicado com os tempos de propagação, calcula-se velocidades em torno de 3404 m/s para amostras de referência e 3555 m/s para amostras contendo EAF, quando relação a/c igual a 0,30 , e 3168 m/s para amostras de referência e 3404 m/s para amostras com EAF, quando a relação a/c igual a 0,35. Naquele experimento, a tendencia seria que, com relação a/c igual a 0,48 (utilizada nesta pesquisa) a velocidade de propagação fosse menor que 3404 m/s, entretanto, os resultados médios encontrados aqui variaram de 3491 m/s a 3960 m/s. Os melhores foram nas amostras G-MCA-16 (3491 m/s) e G-MCSS-16-SL (3774 m/s).

O aumento da fração de EAF de 25% para 68% (fração do CP III utilizado nesta pesquisa) pode ter colaborado para esse resultado, pois percebe-se que no experimento de Yue Li, considerando a mesma relação a/c, a velocidade do pulso ultrassônico aumentou em amostras com EAF. Considerando os valores máximos nos intervalos de medidas registrados, é possível inferir que a utilização de microcápsulas contribui para melhor classificação da qualidade da pasta de cimento ou concreto produzido com ela.

4.2.6. Determinação do Módulo de Elasticidade Dinâmico

A partir das velocidades dos pulsos ultrassônicos resultantes e das densidades calculadas, foram determinados os módulos de elasticidade dinâmicos (E_d) das amostras com 35 dias de idade. Os dados foram substituídos na Equação 17 (metodologia descrita na seção 3.5.6) e os resultados foram organizados na Tabela 8.

Tabela 8: VPU e Módulo de Elasticidade Dinâmico das amostras no 35º dia.

| Amostra | Velocidade do pulso ultrassônico (VPU) (Km/s) | | Módulo de Elasticidade (E_d) (GPa) | |
|--------------|---|---------------------|--|---------------------|
| | Amostras íntegras | Amostras carregadas | Amostras íntegras | Amostras carregadas |
| G-R | 3788 (3717-3861) | 3491 (3432-3893) | 22,1 (21,3-22,9) | 18,9 (18,3-23,5) |
| G-RSS | 3584 (3460-3650) | 3521 (3401-3650) | 19,5 (18,2-20,2) | 23,6 (17,2-27,0) |
| G-MCSS-4 | 3659 (3598-4167) | 3659 (3659-4403) | 20,5 (19,8-26,6) | 20,5 (20,5-29,7) |
| G-MCSS-16-SL | 3717 (3584-3861) | 3774 (3448-4097) | 22,1 (20,5-23,8) | 21,7 (18,1-25,5) |
| G-MCSS-16-CL | 3392 (3333-4403) | 3525 (3352-4245) | 17,3 (16,3-28,5) | 18,3 (16,5-26,5) |
| G-MCA-16 | 3831 (3491-4403) | 3960 (3550-4097) | 22,0 (18,3-29,1) | 25,1 (19,5-25,9) |

[Valor da mediana (menor valor – maior valor)]

Foi verificado que o aumento do volume de microcápsulas levou ao aumento do módulo de elasticidade. O menor E_d calculado para as amostras contendo 16% MCSS lavadas pode ser explicado pela lixiviação sofrida pela emulsão, que eliminou parte das microcápsulas. O módulo de elasticidade está relacionado a deformação que o elemento endurecido sofre perante carregamento. E a deformação, por sua vez, tem relação com as fissuras e patologias associadas. Os resultados permitem inferir que as amostras contendo 16% de MCSS (não lavadas) têm comportamento menos deformável, o que o leva a produzir menos fissuras, quando em mesma solicitação que as outras amostras.

O módulo de elasticidade é uma das propriedades mecânicas do material cimentício que influenciam no projeto estrutural. No cálculo das flechas em lajes e vigas, por exemplo, ele é parte essencial da equação. Em elementos de concreto, quanto maior E_d , maior o f_{ck} e menor a deformação. Tendo isto em vista, os resultados sugerem que as amostras G-MCSS-16-SL, G-MCA-16 e G-MCSS-4, tendem a formar matrizes menos deformáveis, logo, menos fissuráveis e, conseqüentemente, menos permeáveis. Esta análise se mostra coerente com os resultados no ensaio de absorção por capilaridade (seção 4.2.7). Aos 35 dias de idade, dentre as amostras previamente fissuradas e curadas por 28 dias (cura úmida), as menores absorções se deram em G-MCSS-16-SL, G-MCA-16 e G-MCSS-4.

Trabalhos anteriores não reportaram um padrão claro com relação ao efeito das microcápsulas no módulo de elasticidade, mas observaram que, independentemente do tamanho das microcápsulas utilizadas, houvera aumento de rigidez. Exceto quando o aumento da fração de MC afetou a qualidade da compactação, e conseqüentemente a performance do material endurecido, verificando-se redução do módulo de elasticidade (GILFORD et al., 2014; KANELLOPOULOS; GIANNAROS; AL-TABBAA, 2016; MOSTAVI et al., 2015).

No trabalho de Kanellopoulos e colaboradores (2016), argamassas contendo 4% e 16% de MCSS ($V_{f.cimento}$), com tamanho $\approx 290 \mu m$, levou a módulos de elasticidade de, respectivamente, $\approx 23 \text{ GPa}$ e $\approx 18,7 \text{ GPa}$, contra $\approx 19,5 \text{ GPa}$ da amostra sem MC. No de Gilford et al. (2014), foram realizados ensaios em amostras cilíndricas de concreto, $\approx \varnothing 10 \times 20 \text{ cm}$, contendo agentes cicatrizantes, dentre eles microcápsulas de silicato de sódio, tamanho $\approx 500 \mu m$. A matriz de concreto foi preparada a uma relação a/c 0,5, e f_{ck}

de 28 MPa, e foram testados com base em uma versão modificada da norma ASTM C469. Foram realizados ensaios com e sem MCSS, antes e após um período de cicatrização de uma semana. Neste, foi observado que em concreto com MCSS preparadas sob pH=3,1, e fração de 5% do peso de cimento ($\approx 26\%$ do volume de cimento), o módulo de elasticidade foi maior após a cicatrização ($\approx 34,5$ GPa) do que antes da cicatrização (≈ 33 GPa), e esta majoração foi de 11% em relação às amostras de referência. Em outros valores de pH, o efeito das MCSS sobre o desempenho do concreto foi insignificante. Antes da cicatrização a presença de 5% de MCSS não alterou o módulo de elasticidade em relação à amostra de referência, mas nas concentrações de 0,5%, 1% e 2,5% do peso do cimento ($\approx 3\%$, $\approx 5\%$ e $\approx 13\%$ do volume do cimento) levaram à diminuição dele.

Apesar dos módulos de elasticidade flutuarem em torno da mesma ordem de grandeza nos estudos mencionados, a diferença entre os dados fornecidos em cada publicação e no contexto de cada experimento (cimento utilizado, diâmetro das MC, agregados finos e grãos envolvidos, etc.) torna a comparação inconclusiva. A eventual diferença de espessura das cascas das microcápsulas, com SS como agente de cicatrização, produzidas nos diferentes experimentos, também afeta significativamente o módulo de elasticidade, antes e após a cicatrização da matriz cimentícia, (GILFORD et al., 2014). Não obstante, uma observação pôde ser notada: Geralmente, em amostras contendo microcápsulas, o módulo de elasticidade aumentou após a cicatrização, tanto em relação à própria amostra não fissurada, quanto em relação à amostra de referência (sem MC).

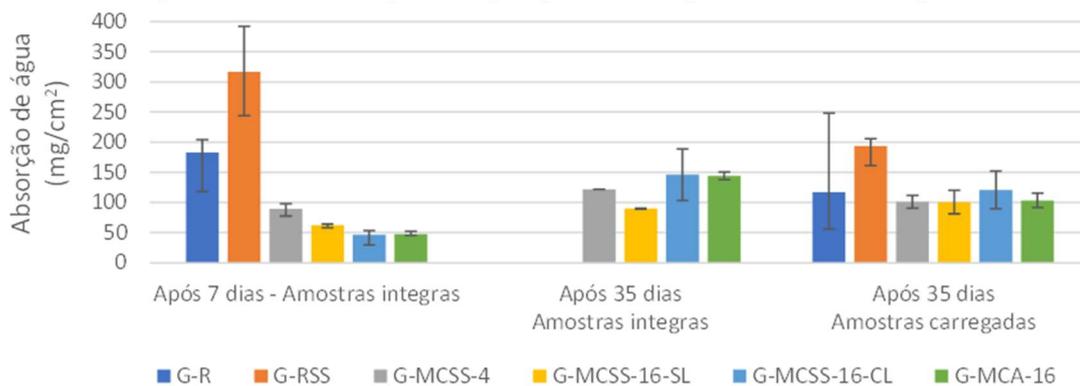
4.2.7. Determinação da Absorção de Água por Capilaridade

Os resultados da absorção de água por capilaridade podem ser consultados na Figura 77 e na Figura 78. As maiores absorções capilares aconteceram nas amostras produzidas com silicato de sódio livre na água de mistura, enquanto as menores aconteceram nas contendo microcápsulas, nos dois dias testados. No 7º dia pós moldagem, antes de serem carregadas, as amostras G-MCSS-16-CL e G-MCA-16 absorveram apenas 25% do que foi absorvido por G-R, enquanto os corpos de prova com 4% de emulsão de MCSS absorveram aproximadamente 50% e os com 16% de MCSS-SL cerca de 35% (Figura 77).

No 35º dia, tendo sido carregadas no 7º, os corpos de prova contendo SS livre absorveram cerca de 65% a mais em comparação com G-R. Amostras G-MCSS-16-CL apresentaram valor mediano de absorção aproximadamente 3,5% maior que em G-R, mas sua faixa de resultados ($C_{\text{mínimo}} = 92$ e $C_{\text{máximo}} = 152$) se encontra dentro da faixa de resultados das amostras G-R ($C_{\text{mínimo}} = 56$ e $C_{\text{máximo}} = 248$). Os outros grupos apresentaram absorções semelhantes entre si e medianas menores que a de G-R, com redução em torno de 14% em G-MCSS-4 e G-MCSS-16-SL, e redução próxima a 11% em G-MCA-16. Todos com faixa de resultados inserida dentro da faixa de G-R.

O grupo de amostras contendo emulsão lavada absorveu em torno de 20% a mais quando comparado com o grupo contendo mesmo volume de emulsão, porém não lavada, ficando mais próxima à absorção da amostra de referência. O corpo de prova contendo SS livre se manteve em pior colocação no quesito de absorção capilar em ambas as datas analisadas, com cerca de 73% a mais, no 7º dia, e 66% no 35º dia pós carregamento, quando comparadas a G-R.

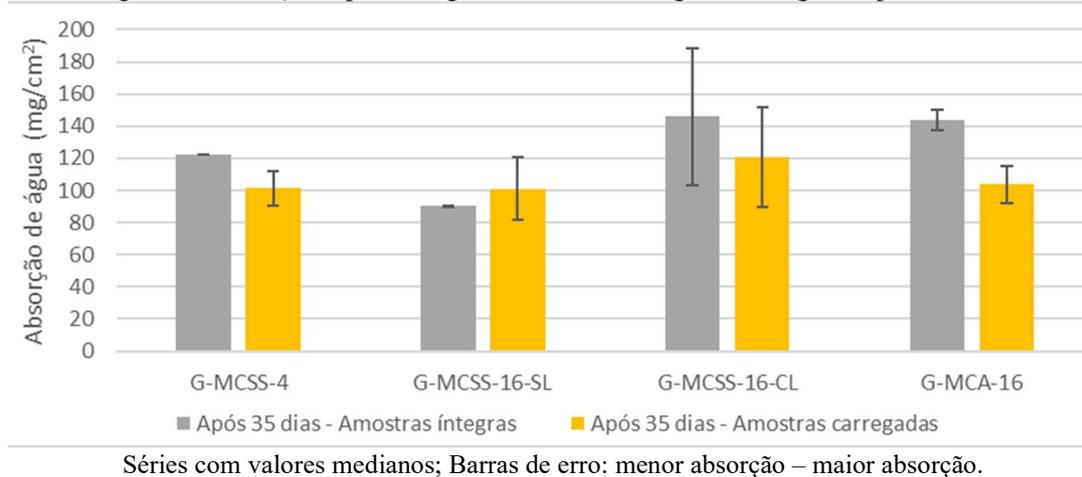
Figura 77. Absorção capilar de água após 7 dias e após 35 dias da moldagem.



Séries com valores medianos; Barras de erro: menor absorção – maior absorção.

No ensaio executado após 35 dias, os corpos de prova contendo MC não carregados foram comparados com os carregados. Depois de 28 dias em cura úmida por imersão em água, os corpos previamente carregados tiveram a absorção C diminuída em relação aos corpos íntegros, demonstrando que houve não só a selagem das fissuras provocadas pelo carregamento, como melhoria no desempenho. Somente os CPs carregados contendo 16% de emulsão sem lavagem absorveram 12% mais do que CPs do mesmo grupo, porém intactos, mas considerando o intervalo dos valores encontrados, infere-se que também neste grupo houve a recuperação do desempenho (Figura 78).

Figura 78. Absorção capilar de água em amostras íntegras e carregadas após 35 dias.



A maior absorção verificada nos CPs com emulsão lavada pode ser justificada pela água em excesso na mistura, ou seja, água que não foi utilizada no processo de hidratação do cimento. Lembrando que na água de lavagem foram encontradas microcápsulas lixiviadas (análise da seção 4.1.3), o volume de 16% calculado levou para G-MCSS-16-CL mais água do que os mesmos 16% levou para G-MCSS-16-SL. Esta água excedente possivelmente gerou vazios na estrutura da pasta endurecida, na forma de poros capilares interconectados, formando um sistema facilitador de absorção capilar, e deixou o corpo de prova mais permeável.

Assim como neste experimento desenvolvido com CP III, as argamassas testadas por Chrysoula Litina (2020) que continham escória granular de alto forno contribuíram para a produção de produtos de cicatrização. A baixa relação a/c e o alto teor de EAF, demonstrou compatibilidade com os processos de cicatrização autógeno. Por disponibilizar materiais não reagidos e de reação latente, possibilitaram a hidratação contínua retardada, melhorando a selagem das fissuras. Foi observado que a fissuração aos 7 dias levou a aumento dos coeficientes de absorção capilar em todas as amostras logo após o carregamento, mas passado o período de cicatrização as amostras pré-fissuradas obtiveram menores coeficientes que a não carregadas. A argamassa de reparação por pulverização a seco (ARPS) apresentou até 86,5% de redução no coeficiente de absorção quando incorporada a fração volumétrica de 16% de MC (LITINA; AL-TABBAA, 2020).

Em outro experimento com argamassa simples (água/cimento/areia fina), as amostras contendo fração volumétrica de 16% de MC obtiveram o melhor resultado, com

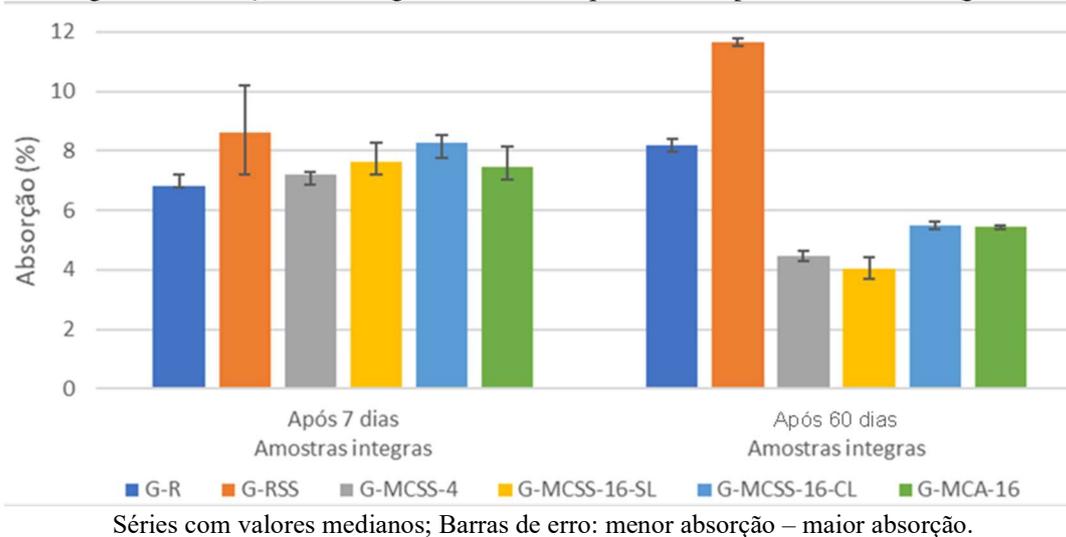
redução de 54% do coeficiente de absorção em relação às amostras de referência. Entretanto, para as amostras com maiores frações volumétricas, esta tendência não foi mantida, provavelmente devido a aglomeração e descolamento entre MC e matriz observados (KANELLOPOULOS; GIANNAROS; AL-TABBAA, 2016). Outra provável justificativa é a capacidade do material de casca de absorver água e inchar: maior volume de MC implica em maior quantidade de cascas inchadas (KANELLOPOULOS; GIANNAROS; AL-TABBAA, 2016; LITINA; AL-TABBAA, 2020). Petros Giannaros (2016) observou uma diminuição de até 45% da permeabilidade da amostra com uma adição de 4% de microcápsulas (% sobre $V_{f.cimento}$) quando comparada com as amostras de referência, após sete dias de cura.

Ou seja, tanto nos experimentos citados, quanto neste, a adição de microcápsulas reduziu significativamente os coeficientes de absorção medidos

4.2.8. Determinação da Absorção Total e Porosidade Aberta

Os resultados da absorção total e porosidade aberta podem ser consultados na Figura 79 e na Figura 80. Assim como no teste anterior, as amostras produzidas com silicato de sódio livre na água de mistura apresentaram a maior taxa de absorção de água. Sete dias após a moldagem, a menor taxa ocorreu na amostra de referência, mas com 60 dias de idade seu desempenho foi superado pelos quatro grupos que continham microcápsulas. As taxas de absorções foram cerca de 5%, 12%, 21% e 10% maiores em, respectivamente, G-MCSS-4, G-MCSS-16-SL, G-MCSS-16-CL e G-MCA-16, em comparação com G-R, nos ensaios iniciados com 7 dias (Figura 79, 7 dias). Em contrapartida, após o 60º dia, as amostras contendo MC se mostraram consideravelmente menos absorventes do que G-R, com taxas em torno de 46%, 50%, 33% e 34% menores do que G-R em, respectivamente, G-MCSS-4, G-MCSS-16-SL, G-MCSS-16-CL e G-MCA-16 (Figura 79, 60 dias). Os corpos contendo SS livre se mantiveram em pior colocação, absorvendo aproximadamente 26% mais que G-R no primeiro dia de ensaio e 42% mais no segundo.

Figura 79. Absorção total de água em amostras após 7 dias e após 60 dias da moldagem.



Os outros valores característicos indicados para análise pela norma NBR-9778 (ABNT, 2009) podem ser vistos na Figura 80, na Figura 81 e na Tabela 9. O cálculo dos índices de vazios (I_v) gerou resultados que acompanharam a tendência dos coeficientes de absorção (Figura 81 e Figura 80, respectivamente). As amostras com SS livre apresentaram o maior I_v dentro os grupos de amostras, tanto no ensaio iniciado no 7º dia quanto no iniciado no 60º dia. As taxas de absorção total e índice de vazios aumentaram com a idade (de 7 para 60 dias) cerca de 20% nas amostras de referência e 35% nas contendo SS livre. Nos outros grupos, as taxas diminuíram: $\approx 38\%$ em G-MCSS-4; $\approx 47\%$ em G-MCSS-16-SL; $\approx 34\%$ em G-MCSS-16-CL e $\approx 28\%$ em G-MCA-16.

As massas específicas se mantiveram aproximadamente constantes entre 7 e 60 dias, o que pode ser verificado na Tabela 9.

Figura 80. Absorção Total das amostras, com 7 e 60 dias.

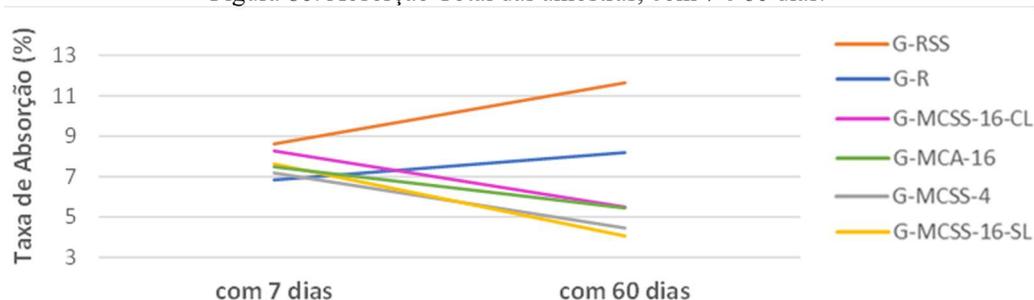


Figura 81. Índice de vazios das amostras, com 7 e 60 dias.

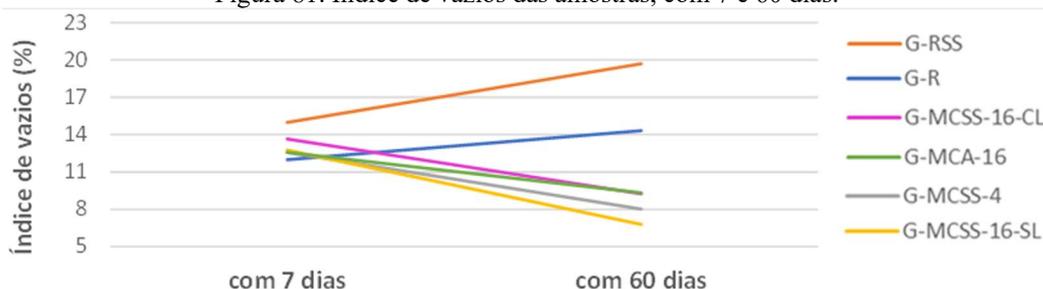


Tabela 9: Valores característicos obtidos das amostras íntegras em teste de absorção total e porosidade aberta, iniciados no 7º e no 60º dia pós moldagem.

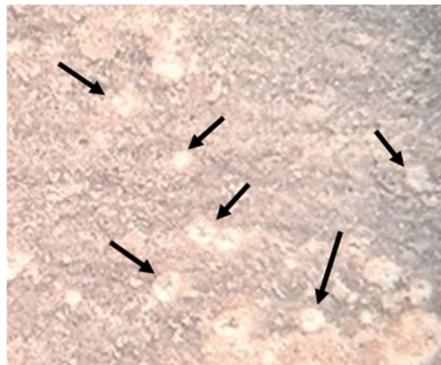
| Valores Característicos | | G-R | G-RSS | G-MCSS-4 | G-MCSS-16-SL | G-MCSS-16-CL | G-MCA-16 |
|---|---------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Absorção-A (%) | 7 dias | 6,83 (6,79-7,21) | 8,62 (7,19-10,19) | 7,19 (6,84-7,28) | 7,62 (7,21-8,28) | 8,28 (7,76-8,54) | 7,48 (7,03-8,13) |
| | 60 dias | 8,19 (7,97-8,42) | 11,65 (11,54-11,8) | 4,46 (4,28-4,63) | 4,06 (3,7-4,41) | 5,5 (5,37-5,63) | 5,44 (5,37-5,51) |
| Índice de vazios-I _v (%) | 7 dias | 11,99 (11,93-12,54) | 14,99 (12,71-17,38) | 12,58 (11,93-18,99) | 12,77 (12,12-13,64) | 13,65 (12,93-14,02) | 12,57 (11,94-13,58) |
| | 60 dias | 14,32 (13,97-14,67) | 19,69 (19,54-19,75) | 8,00 (7,72-8,29) | 6,78 (6,43-7,12) | 9,25 (9,07-9,43) | 9,33 (9,23-9,43) |
| Massa específica da amostra seca-ρ _(s) (m/m) | 7 dias | 1,75 (1,74-1,77) | 1,73 (1,71-1,77) | 1,73 (1,67-1,74) | 1,68 (1,65-1,68) | 1,65 (1,64-1,67) | 1,68 (1,67-1,7) |
| | 60 dias | 1,75 (1,74-1,75) | 1,69 (1,67-1,69) | 1,80 (1,79-1,8) | 1,68 (1,62-1,74) | 1,68 (1,68-1,69) | 1,71 (1,71-1,72) |
| Massa específica da amostra saturada-ρ _(sat) (m/m) | 7 dias | 1,87 (1,86-1,89) | 1,89 (1,88-1,9) | 1,86 (1,85-1,86) | 1,80 (1,78-1,81) | 1,79 (1,78-1,8) | 1,81 (1,8-1,82) |
| | 60 dias | 1,89 (1,89-1,89) | 1,89 (1,87-1,89) | 1,88 (1,87-1,88) | 1,74 (1,69-1,8) | 1,77 (1,77-1,78) | 1,81 (1,81-1,81) |
| Massa específica da amostra real-ρ _(t) (m/m) | 7 dias | 1,99 (1,98-2,01) | 2,05 (2,03-2,06) | 1,98 (1,98-2,06) | 1,91 (1,91-1,94) | 1,91 (1,91-1,91) | 1,93 (1,92-1,93) |
| | 60 dias | 2,04 (2,04-2,04) | 2,11 (2,09-2,11) | 1,95 (1,95-1,95) | 1,80 (1,74-1,86) | 1,85 (1,85-1,86) | 1,89 (1,89-1,89) |

[Valor característico mediano (menor valor – maior valor)]

4.2.9. Análise morfológica por microscopia óptica

Após o rompimento diametral dos CPs (seção 3.5.7), com exceção do grupo de referência, as superfícies fraturadas apresentaram pontos esbranquiçados que não eram visíveis nas superfícies externas. Foi possível visualizar, através de microscopia óptica, as superfícies fraturadas das amostras aditivadas e pontos esbranquiçados com diâmetros entre 0,2 e 0,5 mm (Figura 82). A presença destes pontos apenas nas amostras que continham MC permite inferir que são resultados de reações ocorridas entre matriz cimentícia e microcápsulas.

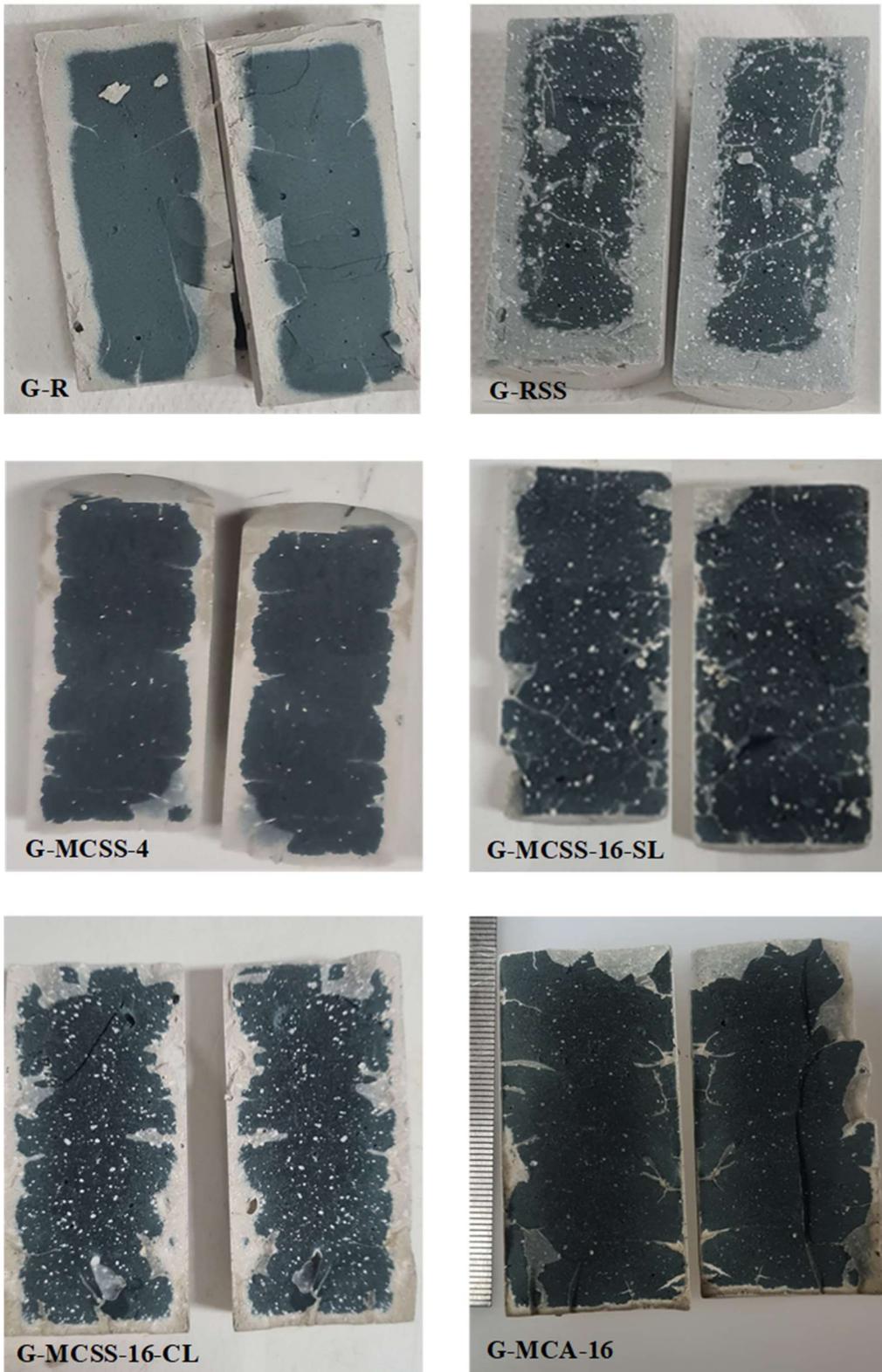
Figura 82. Imagem de microscopia óptica da superfície fraturada de um corpo de prova do grupo G-MCSS-16-CL



As setas apontam alguns dos pontos esbranquiçados medindo diâmetro entre 0,2 e 0,5 mm (Aproximação com aumento de 40X).

Os pontos espalhados pelas superfícies fraturadas, com diâmetros aparentemente semelhantes, apresentaram distribuições por área diferentes a depender da composição da pasta. Nas amostras de referência G-R, os CPs partiram formando superfícies fraturadas de aparência lisa, coloração única e uniforme (Figura 83, G-R). As amostras preparadas com SS livre na água de mistura apresentaram pontos esbranquiçados com maior variação de seus diâmetros e em maior quantidade, o que deixou suas superfícies fraturadas com coloração mais “enevada” por trás dos pontos, devido grande quantidade de pontos muito menores (Figura 83, G-RSS). As amostras contendo 4% de MCSS trouxe bem menos pontos visíveis que a anterior (Figura 83, G-MCSS-4). As amostras contendo 16% de MCSS sem lavagem (Figura 83, G-MCSS-16-SL) e com lavagem (Figura 83, G-MCSS-16-CL), se mostraram semelhantes e trouxeram mais destes pontos em comparação com as outras contendo MC. As com MCA apresentaram pontos espalhados com coloração levemente transparente, quase não sendo visíveis em fotografia comum (Figura 83, G-MCA-16).

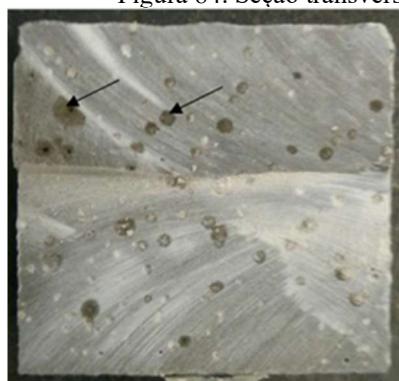
Figura 83. Superfícies fraturadas após rompimento diametral.



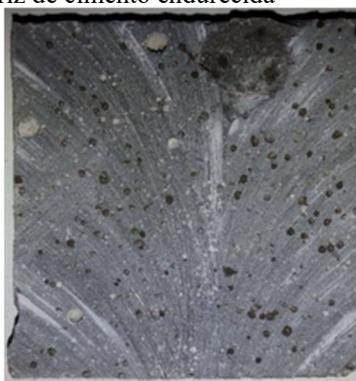
Estas amostras foram retiradas ao fim do ensaio de absorção capilar iniciado no 7º dia. Tamanho aproximadamente real se impresso em papel padrão A4.

No trabalho de Petros Giannaros e colaboradores (2016), no qual fora investigada a influência da variação do tamanho da MC na pasta de cimento, foram feitos cortes transversais de amostras da pasta endurecida produzida com 4% de MC contendo $\approx 42\%$ de SS do material encapsulado, tamanho $\approx 500 \mu\text{m}$, e relação a/c igual a 0,4 (GIANNAROS; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016). Percebe-se na imagem registrada por Giannaros e Kanellopoulos (Figura 84), assim como nas registrada neste trabalho (Figura 83), a liberação do material de carga líquido, a sobrevivência das MC e a excelente distribuição das mesmas pela pasta endurecida. Nenhuma publicação localizada apresentou análise quantitativa destes pontos esbranquiçados.

Figura 84. Seção transversal cortada da matriz de cimento endurecida



(a) contendo MCSS tamanho $\approx 500 \mu\text{m}$
(GIANNAROS et al., 2016)

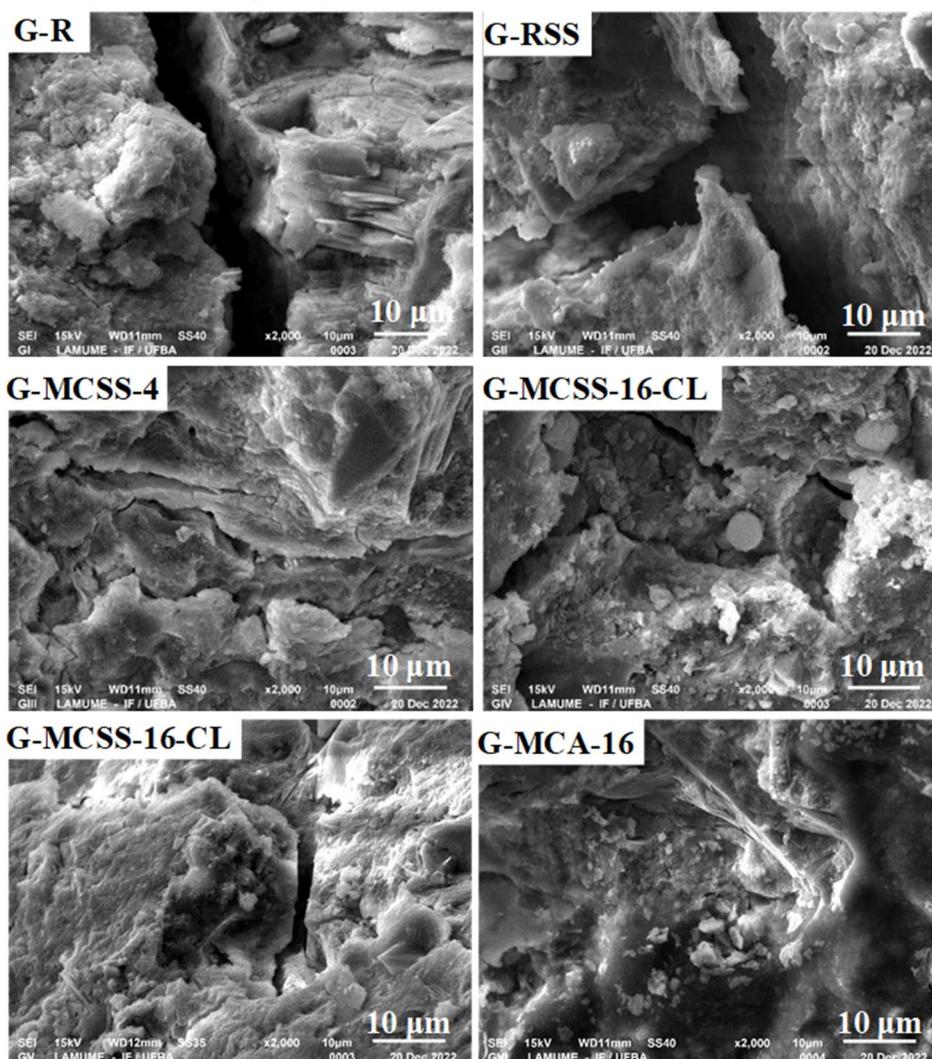


(b) contendo MCSS tamanho 300 a 700 μm
(KANELLOPOULOS et al., 2017)

4.2.10. Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura.

As imagens em MEV visualizadas das superfícies do lado rompido de amostras endurecidas G-R, G-RSS, G-MCSS-4, G-MCSS-16-SL, G-MCSS-16-CL e G-MCA-16 com respectivamente 259, 256, 239, 238, 235 e 231 dias, após 8 dias em um desumidificador, não apresentou notáveis diferenças entre as espécies (Figura 85). Porém houve maior facilidade em encontrar microfissuras nas imagens de G-R e G-RSS do que nas contendo microcápsulas, seja tipo MCSS, seja tipo MCA. Entretanto, tendo em vista os pequenos fragmentos selecionados para análise (cerca de 10 mm de superfície analisada), neste momento não é seguro afirmar qualquer relação neste sentido.

Figura 85. Fractografia por MEV dos fragmentos de amostras endurecidas.



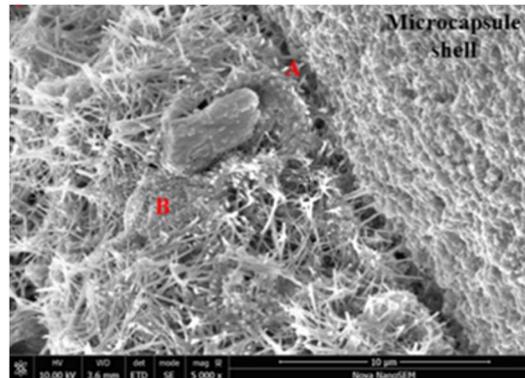
Fractografia de G-R, G-RSS, G-MCSS-4, G-MCSS-16-SL, G-MCSS-16-CL e G-MCA-16, rompidas com respectivamente 259, 256, 239, 238, 235 e 231 dias. Visualização das superfícies do lado rompido, após 8 dias em um desumidificador e subsequente metalização.

Durante o procedimento de MEV, não foi possível localizar a interface entre matriz cimentícia e casca das microcápsulas, como no experimento de Litina e colaboradores (2020). Mas, tanto lá quanto neste experimento, não houve aglomeração evidenciada de microcápsulas. As microcápsulas de Litina possuíam 290 μm de diâmetro, quase quatro vezes o tamanho das produzidas nesta pesquisa, tornando-a mais notável na microscopia. Por outro lado, microcápsulas menores se dispersam mais na massa de cimento, aumentando a chance de serem interseccionadas pelas fissuras. O que é desejável, já que a eficiência da cicatrização está diretamente relacionada à probabilidade de a fissura propagada entrecortar as microcápsulas (VAN TITTELBOOM; DE BELIE, 2013). Na matriz estudada por Antonios Kanellopoulos e colaboradores (2016), os produtos de hidratação criaram espécies de bielas que deixam as microcápsulas mecanicamente travadas (Figura 86a). Não foi possível focalizar o limite exato entre casca da microcápsula e matriz cimentícia, durante o procedimento de MEV na presente pesquisa, então não é possível afirmar a existência de tais bielas, ou a falta delas.

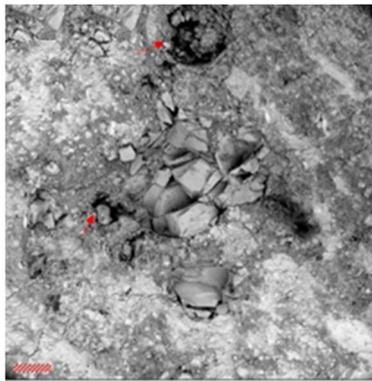
Wenting Mao e colaboradores (2020) estudaram um cimento para revestimento de poços de petróleo com introdução de até 7,5% (m/m_{cimento}) de MCSS de aproximadamente 110 μm de tamanho. Foi observado, ao redor dos resíduos das cascas das microcápsulas e nas superfícies das fissuras, produtos fibrosos como CSH (Figura 86d). Ele também confirmou a liberação bem-sucedida de SS na superfície de fissuração, que levou a reação de cicatrização com hidróxidos de cálcio. Além disso, traços de carbono também indicaram a formação de calcita como produtos cicatrizantes.

Com as imagens de MEV da matriz cimentícia produzidas nesta pesquisa (Figura 85), assim como nos três experimentos citados (Figura 86), sugere-se a existência de compostos ligantes nas superfícies analisadas. O que já era esperado. Possivelmente ocorreu formação de produtos de hidratação do cimento, como cristais de portlandita, CSH e etringita.

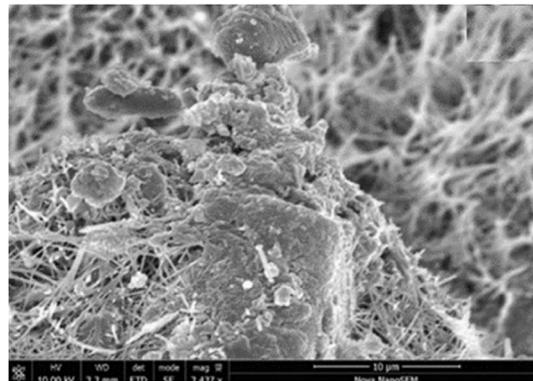
Figura 86. Imagens de MEV das superfícies fraturadas de amostras cimentícias com microcápsulas de silicato de sódio na mistura.



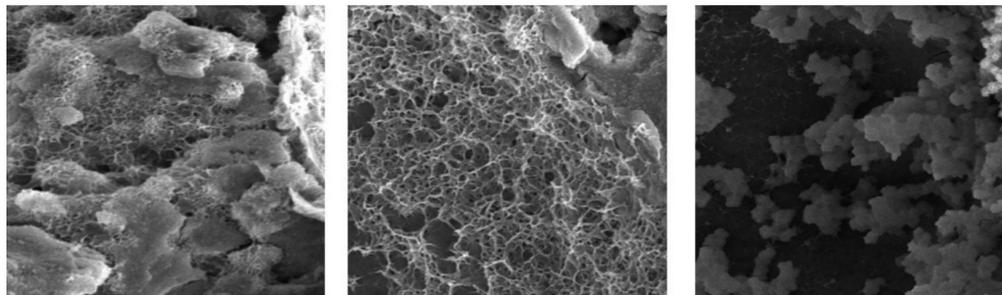
(a) Matriz de argamassa simples de cimento e areia contendo MCSS. Interface entre a microcápsula embutida e a matriz cimentícia circundante. (Escala de referência 10 µm)
(KANELLOPOULOS et al., 2016)



(b) Matriz de argamassa de cimento, fillers leves e aditivos químicos contendo MCSS. Visível formação de produtos de hidratação (Escala de referência 100 µm)
(LITINA; AL-TABBAA, 2020)



(c) Matriz de argamassa simples de cimento e areia contendo MCSS. Produtos de cicatrização formados nas proximidades de uma microcápsula fraturada. (Escala de referência: 10 µm)
(KANELLOPOULOS et al., 2016)



(d) Pastas de cimento de poços de petróleo cicatrizadas contendo MCSS. Imagens das superfícies fraturadas. (Sem escala de referência)
(MAO; LITINA; AL-TABBAA, 2020)

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1. Conclusão

O cerne desta pesquisa foi obter e caracterizar um compósito cimentício autocicatrizante, pela adição de microcápsulas contendo silicato de sódio como núcleo. Dividida em duas fases principais, produção e caracterização das microcápsulas e caracterização das pastas aditivadas, a segunda fase dependia do sucesso da primeira para ser iniciada.

Este trabalho contribuiu significativamente com metodologia de produção das microcápsulas poliméricas de goma arábica/gelatina. Baseada em algumas publicações da literatura, esta metodologia trazia uma carência de detalhamento que foi aqui suprida. A metodologia foi ajustada, tornando possível incorporar o silicato de sódio como material de carga em microcápsulas estruturadas com o par biopolimérico gelatina:goma arábica.

É possível afirmar que a presença das microcápsulas com silicato de sódio na pasta de cimento, trouxe característica autocicatrizante ao material. O conjunto dos resultados permite concluir que a durabilidade da pasta endurecida foi melhorada. E estes benefícios promovem este material para aplicação em obras situadas em ambientes agressivos. Além disso, foi verificada uma notável diminuição do calor de hidratação, tornando-o excelente para construção de elementos de grande massa, como barragens e fundações de pontes e torres eólicas.

O prognóstico é positivo para este sistema de material cimentício, que está alinhado com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) das Nações Unidas números 12 (Consumo e produção responsável) e 13 (Ação climática).

5.1.1. Conclusão sobre as Microcápsulas Biopoliméricas com SS

Após baterias de testes experimentais ([Adendo A](#)), foi adotada a solução de silicato de sódio a 20% (m/m) utilizando SPAN 80 e SPAN 20, como surfactantes, para produção da emulsão primária e gelatina:goma arábica, como par biopolimérico cuja técnica de coacervação complexa estruturou a membrana da microcápsula.

O cuidado na escolha e manipulação da gelatina e da goma arábica também foram importantes para o processo. O par biopolimérico utilizado no processo pôde alcançar a faixa de pH propícia para a coacervação. A gelatina de Bloom mais elevado (250 Bloom) foi aplicada na formação dos coacervados para promover membranas mais firmes, enquanto a de 160 Bloom bastou para agir como emulsificante na emulsão primária.

A emulsão final apresentou microcápsulas poliméricas polinucleadas de morfologia aproximadamente esférica, perfil populacional monomodal com $D [4;3]$ igual a 74,9 μm e Span de 0,96 e área superficial específica das partículas 99,41 m^2/kg . A lavagem da emulsão para remoção do glutaraldeído lixiviou parte das microcápsulas de escala nano. Resultados gerados por EDS e Imagens por MEV possibilitaram atestar a incorporação de silicato de sódio incorporado nas microcápsulas.

5.1.2. Conclusão sobre as Pastas Cimentícias

Tanto a presença de SS livre quanto a de MC proporcionou mais viscosidade à pasta cimentícia e retardo no processo de hidratação. As amostras contendo 16% de MC destacaram-se por produzirem um fluxo de calor $\approx 11\%$ a $\approx 24\%$ do produzido pela amostra de referência. Não obstante tal variação, essa diminuição significativa no fluxo de calor leva a presumir que este venha a ser um excelente material para aplicações em estruturas de grande massa.

Os comportamentos mecânicos das amostras cimentícias variaram a depender da idade dos corpos de prova, do tipo e da fração de aditivo em relação ao volume de cimento. A ação retardante observada com introdução dos aditivos, levaram a resultados inferiores nos ensaios de resistência a compressão no 3º dia. Entretanto, a presença das MC na concentração de 16% propiciou equiparação ou maior resistência à compressão nos ensaios aos 7 e 35 dias, tanto na comparação com a amostra de referência cicatrizada quanto em relação às amostras semelhantes, porém íntegras. A adição de 16% de MCA,

devido ao fornecimento de água contida nas microcápsulas rompidas, favoreceu reações de hidratação contínuas e a amostra com 16% de MCA apresentou resistência, ao 35º dia, próxima ao grupo contendo 16% de MCSS-SL.

Ao serem tracionadas na flexão, as amostras G-RSS e G-MCSS-4 foram mais resistentes que G-R no 7º dia pós moldagem. G-MCA-16 apresentou menor resistência que G-R nesta data, enquanto as amostras contendo 16% de MCSS apresentaram perfil semelhantes as amostras de referência. No 35º dia, a amostra de referência, como nos ensaios de compressão, foi equiparada ou superada pelas amostras contendo microcápsulas.

Os testes de absorção também puderam demonstrar a eficiência na selagem das fissuras provocadas no carregamento. Nas duas idades de testes de absorção por capilaridade, as amostras com microcápsulas absorveram menos água que as amostras de referência ou se equipararam a elas. Mesmo sofrendo carregamento e formando fissuras, após período de cura úmida as amostras contendo microcápsulas absorveram aproximadamente o mesmo volume de água que as amostras de referência. O grupo de amostras contendo silicato de sódio livre na água de mistura se manteve com o pior resultado em ambas as datas em que foi analisado. A análise de absorção por porosidade aberta confirmou o pior desempenho para amostras contendo silicato de sódio livre na água e de melhor para as contendo microcápsulas. No sétimo dia, a amostra de referência apresentou menor valor de absorção total, mas no teste iniciado no 60º dia seu desempenho caiu na comparação, perdendo apenas para o grupo G-RSS.

Ao fim da avaliação das propriedades térmicas e mecânicas da pasta aditivada, foi observado alteração dos parâmetros de hidratação, mais notável em frações mais altas de aditivo, porém sem corromper a melhoria na resistência mecânica da pasta fissurada após período em cicatrização. Considerando 16% $V_{f.cimento}$, a pasta aditivada com MCSS-SL, após cicatrizada, resistiu $\approx 43\%$ mais a compressão e $\approx 65\%$ mais à flexão que a pasta de referência.

Quanto a avaliação de capacidade de autocicatrização, a pasta aditivada com 16% de MCSS-SL, após cicatrizada, absorveu $\approx 14\%$ menos água sob capilaridade que a pasta de referência.

5.2. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados alcançados até aqui se mostraram bastante promissores, mas ainda há bastante caminho a percorrer.

5.2.1. Sugestão para pesquisas sobre Microcápsulas

Com novas combinações de surfactantes, mudando fabricantes e/ou proporções, pode ser viável a incorporação de uma solução de silicato de sódio mais concentrada. De qualquer forma, a influência na autocicatrização (custo/benefício) em função da alteração dessa concentração precisa ser avaliada.

Relacionar valor de mercado e facilidade de aquisição, com este e outros pares de proteína/polissacarídeo, pode trazer benefícios econômicos sociais futuros. Além disso, é necessário estudar a validade da emulsão preparada, pois o par polimérico gelatina/goma arábica é natural e passível de contaminação por bactérias. Não é à toa a necessidade de introduzir conservantes ao fim do processo. No mesmo caminho, o carregamento do núcleo com outros tipos de silicatos ou apenas água deve ser avaliado em relação ao custo/benefício.

Vale a pena, também, avaliar outras técnicas de encapsulamento quanto a eficiência de carga, sem perder as vantagens da coacervação complexa: núcleos completamente envolvidos pela membrana protetora contra agressões externas, luz, oxidação e umidade. Principalmente visto que o sucesso desta tecnologia depende bastante do controle das características do meio e tais restrições podem levar a coacervação complexa ser descartada comercialmente na etapa de *Start Up*. Além disso, buscar uma produção de microcápsulas com diâmetros mais homogêneos e avaliar melhor a influência deste tamanho na autocicatrização da matriz é importante. Microcápsulas versus nanocápsulas: Quem é mais eficiente neste processo? Como sugestão, o método de esferonização por extrusão (*extrusion-spherization method*) e fluxo microfluído para sintetização das microcápsulas são técnicas exploradas com sucesso por outros pesquisadores.

Pensando no *Start Up* do processo, outras formas de reticulação podem ser mais eficientes e/ou seguras. O glutaraldeído (reticulante utilizado nesta pesquisa) é eficiente na estabilização e endurecimento das cascas das microcápsulas, além de já fazer o papel

de conservante, mas sua toxicidade é uma desvantagem. Pesquisar outras formas de reticulação, seja química ou física, será valioso. A Irradiação Ultravioleta (UV) já se mostrou eficiente em outras pesquisas (GU et al., 2021). Também deve-se estudar uma forma de evitar a notável perda de microcápsulas pela lixiviação durante a lavagem da emulsão múltipla.

Quanto a caracterização das cápsulas (micro ou nano), além dos ensaios executados nesta pesquisa, outros são importantes. A morfologia e a estrutura do núcleo/concha das microcápsulas precisam ser mais bem caracterizadas com a utilização de um microscópio eletrônico de varredura ambiental, mais indicado para materiais úmidos que o MEV convencional. Ele produz imagem em micrografia ESEM (do inglês, *Environmental Scanning Electron Microscope*) da seção transversal das microcápsulas, a partir da qual a espessura e o diâmetro da casca das microcápsulas podem ser determinados usando um software de medição comercial (LV et al., 2016).

Propriedades micromecânicas das microcápsulas precisam ser estudadas. Através de técnicas de Nanoindentação, ou microdureza, é possível obter o módulo de elasticidade de microcápsulas e material de casca além de medir sua resistência a ruptura quando atingida por uma fissura (LV et al., 2016).

As propriedades térmicas das microcápsulas podem ser analisadas por DSC (*Differential Scanning Calorimetry*). A condutividade térmica delas pode ser medida com um analisador de condutividade térmica e uma Câmera de infravermelho pode detectar o desempenho foto térmico de cada amostra (GU et al., 2021).

A análise do grupo químico das microcápsulas pode ser feita pela espectroscopia FTIR (*Fourier-transform infrared spectroscopy*).

5.2.2. Sugestão para pesquisas sobre matriz cimentícia autocicatrizante

Esta pesquisa utilizou cimento tipo CP III, no intuito de incentivar aumento na demanda do “cimento ecológico” (como é conhecido) no lugar do cimento Portland comum (CP I). Todavia, por depender da logística de entrega de escórias de alto-forno para sua fabricação, o CP III é comumente encontrado nos mercados próximos à siderúrgicas, mas ainda não é habitual sua presença em qualquer região. Sendo assim, para comprovar a potencialização da autocicatrização, e incentivar mais a sua

comercialização em todas as regiões, é conveniente fixar a proporção de microcápsulas e os outros parâmetros variando o tipo de cimento para comparar os resultados.

É importante avaliar o processo de mistura e a influência dos agregados (miúdos e graúdos) na eficiência da autocicatrização da matriz cimentícia com incorporação deste aditivo. No processo de mistura da massa, os agregados rompem parte das cápsulas? Se sim, o quanto isto pode influenciar nos resultados dos ensaios mecânicos, de durabilidade e de caracterização?

Nesta pesquisa, as pastas foram comparadas quanto a trabalhabilidade pelo método de Kantro. É indicado um estudo reológico que possa fornecer medições mais precisas. Principalmente se forem inseridos agregados na massa, quando o método de Kantro não será aplicável. Estudar a reologia para aplicação da matriz cimentícia em grandes alturas ou a grandes distâncias de lançamento tem grande utilidade prática também. E, para contrabalancear o efeito do fenômeno de aglomeração devido aumento da concentração volumétrica de microcápsulas, é sugerida uma análise do efeito de adições poliméricas na dispersão dos agentes de cicatrização para otimização do traço do material.

O módulo de elasticidade, que tem papel importante no cálculo estrutural de elementos em concreto, precisa ser mais explorado. É importante avaliar a amostras em situações e tempos diferentes, e comparar seus módulos de elasticidade antes e depois de cicatrizar, relacionando com o volume de microcápsulas inseridas.

Quanto a caracterização das matriz cimentícia, outras análises fornecem dados importantes para proporcionar mais segurança na utilização do aditivo. A análise por XCT (*X-ray Computed Tomography*) pode ser aplicada para investigar o status das microcápsulas dentro de pasta cimentícia endurecida. A tecnologia de varredura por tomografia computadorizada de raios X (XCT) é uma técnica não destrutiva para visualizar características interiores dentro de objetos sólidos e para obter informações digitais sobre suas geometrias e propriedades em três dimensões. Nela, uma imagem radiográfica é emitida com base nas diferenças de propriedades químicas e propriedades físicas, como densidade e espessura. É possível avaliar e monitorar o desempenho em cicatrização de fissuras analisando espécimes integras (pré-carregadas) e fissuradas (pós-carregadas) (FANG et al., 2018; LV et al., 2016).

Uma forma simples de avaliar e acompanhar a evolução do fechamento das fissuras, em várias idades após a fissuração, envolve a utilização microscópio

estereoscópico digital com câmera, para fotografar a boca das fissuras, e tecnologia de propagação de ondas ultrassônicas, para calcular suas profundidades (LITINA; AL-TABBAA, 2020). Nesta pesquisa o ultrassom foi aplicado apenas no intuito de avaliar a homogeneidade e falhas internas no corpo de prova.

Seria interessante analisar quantitativamente os pontos esbranquiçados aparentes nas superfícies fraturadas das amostras contendo microcápsulas. A utilização de softwares específicos para identificação e quantificação destes pontos seria útil.

Análises da microestrutura também devem ser aplicadas na matriz cimentícia, a fim de avaliar o mecanismo de cicatrização das fissuras. As imagens de elétrons secundários (imagens SEI) na área de cicatrização das trincas observadas por MEV, em idades de 3, 7, 28 e outras, podem colaborar no estudo. Também vale como sugestão manter amostras fissuradas (não fraturadas) para cada espécie e analisá-las por MEV na mesma posição em diversas idades, acompanhando o preenchimento das fissuras. Acoplado ao MEV, o EDS deve ser aplicado para identificar a composição química dos produtos de cicatrização em cada idade estudada.

A Difração de raios X (DRX) pode ser aplicada para identificar as fases cristalinas em matérias-primas e obter a composição mineral em misturas de pastas cimentícias. Os padrões de pós de DRX podem ter as várias fases presentes nas amostras quantificadas através da Análise Quantitativa de Fase de Rietveld (RQPA, do inglês *Rietveld Quantitative Phase Analysis*)

A análise termogravimétrica (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) podem ser realizadas em matérias-primas e pastas cimentícias para determinar as perdas de massa associadas à desidratação, descarbonatação ou decomposição de hidratos durante reações térmicas.

A análise por calorimetria isotérmica, realizada nesta pesquisa com duração de 85 h, deve ser repetida com maior duração. Por conta do deslocamento dos picos da curva calorimétrica das amostras contendo 16% de MC, não foi possível identificar os momentos de ocorrência de todas as reações característica da hidratação do cimento. É aconselhável programar um mínimo de 28 dias para um estudo mais aprofundado, tempo que se espera alcançar perto de 99% da resistência máxima à compressão da matriz. Também é indicada executar a análise de DRX *in situ*, para concluir o significado real de cada pico ou declive nas curvas de potência térmica geradas.

Outros ensaios quanto à durabilidade podem ser incluídos nos estudos da matriz, como permeabilidade ao ar, penetração de cloretos, penetração de sulfatos e porosimetria.

Após mais análises, com o conhecimento mais consolidado, é aconselhável avaliar o custo produtivo e a sustentabilidade das substâncias envolvidas neste sistema de cicatrização. E então, trabalhar no objetivo da pesquisa se tornar uma *Start up* em processo de produção do aditivo de silicato de sódio (ou outro agente de cicatrização) incorporado em microcápsulas biopoliméricas.

6. PRODUÇÃO CIENTÍFICA DECORRENTE DESTA PESQUISA

6.1. Produção Científica Própria-Publicada e Apresentada

- **Analysis of Hydration Heat in Cement Pastes with Addition of Sodium Silicate Microcapsules by Isothermal Calorimetry.** 3rd International Conference on Civil Engineering Fundamentals and Applications (ICCEFA'22). Anais...out. 2022. Disponível em: <https://avestia.com/ICCEFA2022_Proceedings/files/paper/ICCEFA_139.pdf> (MAGNAGO et al., 2022a)
- **Avaliação da autocicatrização de materiais cimentícios contendo silicato de sódio incorporado em micropartículas poliméricas.** 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (24o CBECiMat). Anais...nov. 2022. Disponível em: <<https://www.cbecimat.com.br/anais/PDF/IVn13-001.pdf>> (MAGNAGO et al., 2022b)
- **Structural Covering with Self-healing Cement.** 21st International Corrosion Congress & 8th International Corrosion Meeting (ICC INTERCORR WCO-2021). Anais...jul. 2021. Disponível em: <https://intercorr.com.br/anais/2021/ICC_INTERCORR_WCO_2021_220.pdf> (MAGNAGO, 2021)

6.2. Produção de Iniciação Científica por estudantes de graduação vinculados à esta pesquisa

- **Produção de microcápsulas contendo silicato de sódio visando autocicatrização de materiais cimentícios.** XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Anais...nov. 2022. Disponível em: <<https://even3.blob.core.windows.net/anais/547979.pdf>> (PRATES et al., 2022)
- **Influência do teor de silicato de sódio na produção de microcápsulas poliméricas para aplicação em materiais cimentícios.** Congresso da Universidade Federal da Bahia (Congresso UFBA 2023). Anais...2023. Disponível em: <https://proext.ufba.br/sites/proext.ufba.br/files/congresso-ufba-2023.1_caderno-resumos_miolo.pdf>, pag. 327. (BISPO SANTOS et al., 2023)

- **Produção de microcápsulas contendo silicato de sódio visando autocicatrização de materiais cimentícios.** Congresso da Universidade Federal da Bahia (Congresso UFBA 2023). Anais...2023. Disponível em: <https://proext.ufba.br/sites/proext.ufba.br/files/congresso-ufba-2023.1_caderno-resumos_miolo.pdf>, pag. 329. (PRATES et al., 2023)

- **Desenvolvimento de microcápsulas poliméricas contendo silicato de sódio para aplicação em materiais cimentícios.** Congresso da Universidade Federal da Bahia (Congresso UFBA 75 anos). Anais...dez. 2021. Disponível em: <https://congresso75anos.ufba.br/wp-content/uploads/2021/11/congresso-ufba-75anos_caderno-resumos.pdf>, pág. 325. (PAIXÃO et al., 2021)

- **Autocicatrização de fissuras em produtos cimentícios com o uso de microcápsulas de silicato de sódio.** Congresso da Universidade Federal da Bahia (Congresso UFBA 75 anos). Anais...dez. 2021. Disponível em: <https://congresso75anos.ufba.br/wp-content/uploads/2021/11/congresso-ufba-75anos_caderno-resumos.pdf>, pag. 336. (PRATES et al., 2021)

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS:

NBR-6118: Projeto de estruturas de concreto - Procedimento. Rio de Janeiro, 2023.

NBR-7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2019a.

NBR-8802: Concreto endurecido - Determinação da velocidade de propagação de onda ultrassônica. Rio de Janeiro, 2019b.

NBR-9778: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2009.

NBR-9779: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água por capilaridade. Rio de Janeiro, 2012.

NBR-13279: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005;

NBR-15575-1: Edificações habitacionais - Desempenho, Parte 1: Requisitos gerais. Rio de Janeiro, 2021.

NBR-15630: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação de onda ultrassônica. Rio de Janeiro, 2008.

NBR-16697: Cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

AGUNWAMBA, J. C.; ADAGBA, T. A Comparative Analysis of the Rebound Hammer and Ultrasonic Pulse Velocity in Testing Concrete. **Nigerian Journal of Technology**, v. 31, p. 31–39, 2012.

ALGHAMRI, RAMI.; KANELLOPOULOS, ANTONIOS.; AL-TABBAA, ABIR. Impregnation and encapsulation of lightweight aggregates for self-healing concrete. **Construction and Building Materials**, n. 124, p. 910–921, ago. 2016.

AL-TABBAA, A. et al. First UK field application and performance of microcapsule-based self-healing concrete. **Construction and Building Materials**, v. 208, n. 2019, p. 669–685, 2019.

ANDREOLLI DIAS, L. et al. CONCRETO REFORÇADO COM FIBRA DE RESÍDUO TÊXTIL ORIUNDO DA PRODUÇÃO DE PNEU. **Revista Tecnologia e Tendências, Universidade FEEVALE**, v. 10, n. 1, p. 107–131, jan. 2019.

ARCELORMITTAL BRASIL. **Escória de Alto-Forno**. Disponível em: <<https://brasil.arcelormittal.com/produtos-solucoes/coprodutos/coprodutos/escoria-alto-forno>>. Acesso em: 16 maio. 2023.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS:

C511-21 Standard Specification for Mixing Rooms, Moist Cabinets, Moist Rooms, and Water Storage Tanks Used in the Testing of Hydraulic Cements and Concretes. EUA, 2021.

C1679-17 Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry. EUA, 2017.

C1702-23 Standard Test Method for Measurement of Heat of Hydration of Hydraulic Cementitious Materials Using Isothermal Conduction Calorimetry. EUA, 2023.

AUGUSTIN, M. A.; HEMAR, Y. Nano- and micro-structured assemblies for encapsulation of food ingredients. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 4, p. 902–912, 24 mar. 2009.

BADKE, L. B. **Síntese e Caracterização de Microcápsulas de Gelatina/Goma Arábica Contendo Óleos Essenciais ou Ácidos Graxos de Microalgas Empregados na Cosmetologia pelo Método de Coacervação Complexa**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2017.

BAŠČAREVIĆ, Z. D. The resistance of alkali-activated cement-based binders to chemical attack. Em: PACHECO-TORGAL, F. et al. (Eds.). **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**. Sawston, Reino Unido: Woodhead Publishing, 2015. p. 373–396.

BEAUDOIN, J.; ODLER, I. Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. Em: HEWLETT, P. C.; LISKA, M. (Eds.). **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 5^a ed. Amsterdã: Elsevier, 2019. p. 157–250.

BELIE, N. DE et al. A Review of Self-healing Concrete for Damage Management of Structures. **Advanced Materials Interfaces**, v. 5, n. 17, maio 2018.

BENSTED, J. Some applications of conduction calorimetry to cement hydration. **Advances in Cement Research**, v. 1, n. 1, p. 35–44, out. 1987.

BISPO SANTOS, T. et al. **Influência do teor de silicato de sódio na produção de microcápsulas poliméricas para aplicação em materiais cimentícios**. Congresso da Universidade Federal da Bahia (Congresso UFBA 2023). **Anais...2023**. Disponível em: <https://proext.ufba.br/sites/proext.ufba.br/files/congresso-ufba-2023.1_caderno-resumos_miolo.pdf>. Acesso em: 30 maio. 2023

- BOH PODGORNIK, B.; ŠUMIGA, B. **Microencapsulation technology and its applications in building construction materials**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/285028155>>.
- BOLINA, F. L.; TUTIKIAN, B. F.; HELENE, P. R. DO L. PATOLOGIA DAS ESTRUTURAS DE CONCRETO. Em: **Patologia de estruturas**. São Paulo: Oficina de Textos, 2019. p. 63–167.
- BONNARD, N. et al. **Métasilicate de disodium: Fiche toxicologique n°259**. France, 2006. Disponível em: <www.inrs.fr/fichetox>
- BUILDING RESEARCH ESTABLISHMENT LTD. **Residual Life Models for Concrete Repair - Assessment of the Concrete Repair Process**. UK, 2003. Disponível em: <<http://projects.bre.co.uk/rebarcorrosioncost/PseudoCodes/Draft 1 Residual life Concrete Repair Report Oct 02.pdf>>
- BURGESS, D. J. Practical analysis of complex coacervate systems. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 140, n. 1, p. 227–238, 18 abr. 1990.
- BURGESS, D. J. Complex Coacervation: Microcapsule Formation. Em: DUBM et al. (Eds.). **Macromolecular Complexes in Chemistry and Biology**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1994. p. 285–300.
- BUTSTRAEN, C.; SALAÜN, F. Preparation of microcapsules by complex coacervation of gum Arabic and chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 608–616, jan. 2014.
- CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. Aplicação e Processamento das Cerâmicas. Em: BILL STENQUIST (Ed.). **Ciência e Engenharia de Materiais. Uma Introdução**. 9ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. p. 473.
- CHO, S. H. et al. Polydimethylsiloxane-based self-healing materials. **Advanced Materials**, v. 18, n. 8, p. 997–1000, 7 abr. 2006.
- COSTA, A. R. D. et al. Hydration of sustainable ternary cements containing phosphogypsum. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 28, 1 jul. 2021.
- DAL MOLIN, D. C. C. Adições minerais. Em: **Concreto: Ciência e Tecnologia. Ibracon**. São Paulo: IBRACON, 2011. v. 1p. 261–309.
- DAVIES, R. E. et al. **Multi-scale cementitious self-healing systems and their application in concrete structures**. (M. R. Jones et al., Eds.)The 9th International Concrete Conference: Environment, Efficiency and Economic Challenges for Concrete. **Anais...**Dundee, Scotland, UK: University of Dundee, 5 jul. 2016. Disponível em: <<https://discovery.dundee.ac.uk/ws/portalfiles/portal/18078009/Proceedings.pdf>>. Acesso em: 17 maio. 2023

DE ARAÚJO JÚNIOR, N. T. et al. **Análise do módulo de elasticidade estático e dinâmico do concreto através dos ensaios de resistência à compressão e velocidade de propagação de onda ultrassônica.** (G. Carvalho, L. Nunes, K. M. de V. Moreira, Eds.)60º Congresso Brasileiro do Concreto. **Anais...**Foz do Iguaçu: set. 2018.

DE MELO, S. K. **ESTUDO DA FORMAÇÃO DA ETRINGITA TARDIA EM CONCRETO POR CALOR DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO.** Dissertação (Mestrado em Geotecnia, Estrutura e Construção Civil)—Goiânia: Universidade Federal de Goiás, 5 jul. 2010.

DE MUYNCK, W.; DE BELIE, N.; VERSTRAETE, W. Microbial carbonate precipitation in construction materials: A review. **Ecological Engineering**, v. 36, n. 2, p. 118–136, 2010.

DE SOUZA, D. J.; SANCHEZ, L. F. M. Understanding the efficiency of autogenous and autonomous self-healing of conventional concrete mixtures through mechanical and microscopical analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 172, 1 out. 2023.

DEOSEN BIOCHEMICAL LTDA. Os Tipos De Gomas E Suas Aplicações Na Indústria. **Aditivos & ingredientes**, p. 30–40, 2015.

DER-PARANÁ. **Reformas de duas pontes vão alterar tráfego de veículos em União da Vitória.** Disponível em: <<https://www.aen.pr.gov.br/Noticia/Reformas-de-duas-pontes-vao-alterar-trafego-de-veiculos-em-Uniao-da-Vitoria>>. Acesso em: 12 dez. 2023.

DIPROTECGEO GEOSSINTÉTICOS. **Fibras para Concreto.** Disponível em: <<https://www.diprotecgeo.com.br/produtos/fibras-para-concreto/>>. Acesso em: 17 maio. 2023.

DOS SANTOS, A. M. et al. **Análise do módulo de elasticidade estático e dinâmico para diferentes dosagens de concreto.** 55º Congresso Brasileiro do Concreto. **Anais...**Gramado, RGS: IBRACON, out. 2013.

DRY, C. M. Matrix cracking repair and filling using active and passive modes for smart timed release of chemicals from fibers into cement matrices. **Smart Materials and Structures**, v. 3, n. 2, p. 118–123, 1994.

DRY, C. M. Three designs for the internal release of sealants, adhesives, and waterproofing chemicals into concrete to reduce permeability. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 1969–1977, 2000.

DUMITRIU, S. **Polysaccharides Structural Diversity and Functional Versatility, Second Edition.** 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2004.

EUROCODE 2: EUROPEAN UNION PER REGULATION. **EN 1992-1-1: Design of concrete structures - Part 1-1: General rules and rules for buildings.** England, 2004.

EUROCODE 2: EUROPEAN UNION PER REGULATION. **EN 1992-3: Design of concrete structures - Part 3: Liquid retaining and containment structures**. England, 2006.

FANG, G. et al. Visualized tracing of crack self-healing features in cement/microcapsule system with X-ray microcomputed tomography. **Construction and Building Materials**, v. 179, p. 336–347, 10 ago. 2018.

FRANÇA, S. C. A.; COUTO, H. J. B. Análise microgranulométrica - Malvern e Sedigraph. Em: SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. (Eds.). **Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais**. Rio de Janeiro: CETEM-MCT, 2007. p. 101–124.

FUGUET, E.; VAN PLATERINK, C.; JANSSEN, H. G. Analytical characterisation of glutardialdehyde cross-linking products in gelatine-gum arabic complex coacervates. **Analytica Chimica Acta**, v. 604, n. 1, p. 45–53, 26 nov. 2007.

GHOSH, S. K. **Functional Coatings by Polymer Microencapsulation**. Zelzate, Belgien: Wiley-VCH, 2006.

GIANNAROS, P.; KANELLOPOULOS, A.; AL-TABBAA, A. Sealing of cracks in cement using microencapsulated sodium silicate. **Smart Materials and Structures**, v. 25, 2016.

GILFORD, J. et al. Dicyclopentadiene and Sodium Silicate Microencapsulation for Self-Healing of Concrete. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 26, p. 886–896, maio 2014.

GOUIN, S. Microencapsulation: Industrial appraisal of existing technologies and trends. **Trends in Food Science and Technology**, v. 15, p. 330–347, 2004.

GU, M. et al. Ultraviolet light-initiated preparation of phase change material microcapsules and its infrared imaging effect on fabric. **Pigment and Resin Technology**, v. 50, n. 2, p. 129–135, 11 mar. 2021.

HARRISSON, A. M. Constitution and Specification of Portland Cement. Em: HEWLETT, P. C.; LISKA, M. (Eds.). **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 5. ed. Amsterdã: Elsevier, 2019. p. 87–155.

HEARN, N.; MORLEY, C. T. Self-sealing property of concrete - Experimental evidence. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 30, n. 7, p. 404–411, 1997.

HINRICHS, R.; VASCONCELLOS, M. A. Z. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) em baixo vácuo. Em: HINRICHS, R. (Ed.). **Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do RS**. Hinrichs, Ruth ed. Porto Alegre-RS: IGeo/UFRGS, 2014. p. 93–106.

HOMMA, D.; MIHASHI, H.; NISHIWAKI, T. Self-Healing Capability of Fibre Reinforced Cementitious Composites. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 7, n. 2, p. 217–228, jun. 2009.

HU, J.; GE, Z.; WANG, K. Influence of cement fineness and water-to-cement ratio on mortar early-age heat of hydration and set times. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 657–663, 2014.

HUANG, H.; YE, G. **Application of sodium silicate solution as self-healing agent in cementitious materials**. (C. Leung, K. T. WAN, Eds.) International RILEM Conference on Advances in Construction Materials Through Science and Engineering. **Anais...RILEM Publications SARL**, jan. 2011. Disponível em: <https://www.rilem.net/publication/publication/407?id_papier=7583>

IKA. **C-MAG HS 7 Control**. Staufen, Germany, 2023a. Disponível em: <https://www.ika.com/owa/ika/catalog.get_file?iProduct=&iDoc=000000000000002000031429&iType=ma&iLang=PT>

IKA. **Geometry of stirring tools**. Staufen, Germany, 2023b. Disponível em: <https://www.ika.com/ika/pdf/flyer-catalog/20210324_Flyer_Stirrers_Technical%20Overview_6%20pages_IWS_EN_web.pdf>. Acesso em: 22 maio. 2023

IL FARAONE TOURS. **Rekhmire Tomb: TT100 | Valley of the Nobles - Tombe dei Nobili**. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=-i0GGDEaRJE>>. Acesso em: 30 abr. 2023.

IPCC - UNITED NATIONS BODY. **Synthesis Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change - Sixth Assessment Report (IPCC AR6 SYR)**. Six regions of the World, 2023.

ISAIA, G. C. **Concreto ciência e tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011.

JOHN, V. M. **Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio**. Tese de Doutorado—São Paulo: Universidade de São Paulo, 1995.

KALOUSEK, G. L. STUDIES OF PORTIONS OF THE QUATERNARY SYSTEM SODA.LIME.SILICA.WATER AT 25° C. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 32, p. 285–302, jun. 1944.

KANELLOPOULOS, A. et al. Polymeric microcapsules with switchable mechanical properties for self-healing concrete: Synthesis, characterisation and proof of concept. **Smart Materials and Structures**, v. 26, n. 4, mar. 2017.

KANELLOPOULOS, A.; GIANNAROS, P.; AL-TABBAA, A. The effect of varying volume fraction of microcapsules on fresh, mechanical and self-healing properties of mortars. **Construction and Building Materials**, v. 122, p. 577–593, 2016.

- KANELLOPOULOS, A.; QURESHI, T. S.; AL-TABBAA, A. Glass encapsulated minerals for self-healing in cement based composites. **Construction and Building Materials**, v. 98, p. 780–791, 15 nov. 2015.
- KANTRO, D. L.; WEDDING, P. Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste - A Miniature Slump Test. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 2, n. 2, p. 95–102, 1980.
- KAWAGUCHI, T.; PEARSON, R. A. The effect of particle-matrix adhesion on the mechanical behavior of glass filled epoxies: Part 1. A study on yield behavior and cohesive strength. **Polymer**, v. 44, n. 15, p. 4229–4238, 27 jun. 2003.
- KELLER, M. W.; WHITE, S. R.; SOTTOS, N. R. A self-healing poly(dimethyl siloxane) elastomer. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 14, p. 2399–2404, ago. 2007.
- KESSLER, M. R.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R. Self-healing structural composite materials. **Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 34, n. 8, p. 743–753, ago. 2003.
- LEMAY, M. D. Vision 2020 Update. **Concrete Repair Bulletin**, v. 33, n. 1, fev. 2020.
- LEMETTER, C. Y. G.; MEEUSE, F. M.; ZUIDAM, N. J. Control of the Morphology and the Size of Complex Coacervate Microcapsules During Scale-up. **American Institute of Chemical Engineers**, v. 55, n. 6, p. 1487–1496, jun. 2009.
- LI, Y.; SUI, C. E.; DING, Q. J. Study on the cracking process of cement-based materials by AC impedance method and ultrasonic method. **Journal of Nondestructive Evaluation**, v. 31, n. 3, p. 284–291, set. 2012.
- LITINA, C.; AL-TABBAA, A. First generation microcapsule-based self-healing cementitious construction repair materials. **Construction and Building Materials**, v. 255, n. 119389, 20 set. 2020.
- LITTMAN, R. J.; LORENZON, M.; SILVERSTEIN, J. With & without straw: How Israelite slaves made bricks. **Biblical Archaeology Review**, p. 60–71, mar. 2014.
- LIU, Y.; JIANG, J. Preparation of β -ionone microcapsules by gelatin/pectin complex coacervation. **Carbohydrate Polymers**, v. 312, 15 jul. 2023.
- LUCAS, S. S. et al. Study of quantification methods in self-healing ceramics, polymers and concrete: A route towards standardization. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v. 27, n. 19, p. 2577–2598, 1 nov. 2016.
- LV, L. et al. Micromechanical properties of a new polymeric microcapsule for self-healing cementitious materials. **Materials**, v. 9, n. 1225, 2016.

LV, Y. et al. The study of pH-dependent complexation between gelatin and gum arabic by morphology evolution and conformational transition. **Food Hydrocolloids**, v. 30, n. 1, p. 323–332, 2013.

MAGNAGO, E. M. **Structural Covering with Self-healing Cement**. (ICC & ABRACO, Ed.) 21st INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS & 8th INTERNATIONAL CORROSION MEETING. **Anais...** jul. 2021. Disponível em: <https://intercorr.com.br/anais/2021/ICC_INTERCORR_WCO_2021_220.pdf>. Acesso em: 30 maio. 2023

MAGNAGO, E. M. et al. **Analysis of Hydration Heat in Cement Pastes with Addition of Sodium Silicate Microcapsules by Isothermal Calorimetry**. 3rd International Conference on Civil Engineering Fundamentals and Applications (ICCEFA'22). **Anais...** Avestia Publishing, out. 2022a. Disponível em: <https://avestia.com/ICCEFA2022_Proceedings/files/paper/ICCEFA_139.pdf>. Acesso em: 30 maio. 2023

MAGNAGO, E. M. et al. **Avaliação da autocicatrização de materiais cimentícios contendo silicato de sódio incorporado em micropartículas poliméricas**. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (24º CBECiMat). **Anais...** nov. 2022b. Disponível em: <<https://www.cbecimat.com.br/anais/PDF/IVn13-001.pdf>>. Acesso em: 30 maio. 2023

MALVERN PANALYTICAL. **Mastersizer 3000: Smarter particle sizing**. Worcestershire-UK, 2 jan. 2023.

MAO, W.; LITINA, C.; AL-TABBAA, A. Development and Application of Novel Sodium Silicate Microcapsule-Based Self-Healing Oil Well Cement. **Materials**, 2020.

MARQUES DA SILVA, T. et al. Coacervação complexa: Uma técnica para a encapsulação de probióticos. **Ciência e Natura - 35 anos (Ed. Especial - Nano e Microencapsulação de compostos bioativos)**, v. 37, p. 49–55, dez. 2015.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais**. São Paulo: PINI, 1994.

MITUTOYO. **Durômetros Rockwell e Brinell - HR-100/200/300/400**. Buenos Aires, Argentina, 2023.

MOSTAVI, E. et al. Evaluation of Self-Healing Mechanisms in Concrete with Double-Walled Sodium Silicate Microcapsules. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, n. 12, dez. 2015.

MUHOZA, B. et al. **Microencapsulation of essential oils by complex coacervation method: preparation, thermal stability, release properties and applications**. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition** Taylor and Francis Ltd., , 2022.

NAVILESH, J. et al. A Study on Hybrid Fiber Reinforced Concrete. **International Research Journal of Engineering and Technology**, v. 4, n. 6, p. 1647–1656, jun. 2017.

NEVILLE, A. M. **Properties of concrete**. 5^a ed. Malaysia: Pearson, 2011.

PACHECO, F. et al. Evaluation of concrete self-healing by encapsulated sodium metasilicate in perlite and expanded clay. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 16, n. 2, 2023.

PAIXÃO, T.; GONALVES, J. P.; CABRAL ALBUQUERQUE, E. C. DE M. **Desenvolvimento de microcápsulas poliméricas contendo silicato de sódio para aplicação em materiais cimentícios**. Congresso da Universidade Federal da Bahia (Congresso UFBA 75 anos). **Anais...dez. 2021**. Disponível em: <https://congresso75anos.ufba.br/wp-content/uploads/2021/11/congresso-ufba-75anos_caderno-resumos.pdf>. Acesso em: 31 maio. 2023

PANG, J. W. C.; BOND, I. P. “Bleeding composites” - Damage detection and self-repair using a biomimetic approach. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, n. 2, p. 183–188, fev. 2005a.

PANG, J. W. C.; BOND, I. P. A hollow fibre reinforced polymer composite encompassing self-healing and enhanced damage visibility. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 11–12, p. 1791–1799, set. 2005b.

PELLETIER, M.; BOSE, A. **Self-mending composites incorporating encapsulated mending agents**. Applicant: Government of the United States of America. Assignee: Secretary of Homeland Security. US 20170283323A1. Application: 20 jun. 2017. Publication:, , 5 out. 2017.

PORTELLA, K. F.; ROSSA JR., J. Adição de escória de alto forno em argamassas colantes tipo AC-I. **Cerâmica**, v. 58, p. 542–548, 2012.

PRATES, T. G. M. et al. **Autocicatrização de fissuras em produtos cimentícios com o uso de microcápsulas de silicato de sódio**. Congresso da Universidade Federal da Bahia (Congresso UFBA 75 anos). **Anais...dez. 2021**. Disponível em: <https://congresso75anos.ufba.br/wp-content/uploads/2021/11/congresso-ufba-75anos_caderno-resumos.pdf>. Acesso em: 31 maio. 2023

PRATES, T. G. M. et al. **Produção de microcápsulas contendo silicato de sódio visando autocicatrização de materiais cimentícios**. XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. **Anais...nov. 2022**. Disponível em: <<https://even3.blob.core.windows.net/anais/547979.pdf>>. Acesso em: 30 maio. 2023

PRATES, T. G. M. et al. **Produção de microcápsulas contendo silicato de sódio visando autocicatrização de materiais cimentícios**. Congresso da Universidade

- Federal da Bahia (Congresso UFBA 2023). **Anais...2023**. Disponível em: <https://proext.ufba.br/sites/proext.ufba.br/files/congresso-ufba-2023.1_cadernos-resumos_miolo.pdf>. Acesso em: 30 maio. 2023
- PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 40–48, dez. 2018.
- QURESHI, T. S.; KANELLOPOULOS, A.; AL-TABBAA, A. Encapsulation of expansive powder minerals within a concentric glass capsule system for self-healing concrete. **Construction and Building Materials**, v. 121, p. 629–643, 15 set. 2016.
- RASBAND, W.; DESENVOLVIMENTO COMPARTILHADO POR PESSOAS DE TODO O MUNDO. **Image J**. National Institutes of Health, [s.d.]. Disponível em: <<https://imagej.nih.gov/ij/>>. Acesso em: 3 set. 2023
- RASHAD, A. M. Lightweight expanded clay aggregate as a building material – An overview. **Construction and Building Materials**, v. 170, p. 757–775, 10 maio 2018.
- REINHARDT, H. W.; JOOSS, M. Permeability and self-healing of cracked concrete as a function of temperature and crack width. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 7, p. 981–985, 2003.
- REMUÑÁN LÓPEZ, C.; FERNÁNDEZ, M. J. A. **Tecnología Farmaceutica. Volumen I: Aspectos fundamentales de los sistemas farmacéuticos y operaciones básicas. Cap 10: Microencapsulación de Medicamentos**. 1ª Reimpressão ed. Madrid, España: Síntesis, 2001. v. I
- REZENDE, M. F. **Uso de cinza de bagaço de cana-de-açúcar em cimento Portland como mecanismo de desenvolvimento limpo**. Doutorado em Engenharia de Materiais—Ouro Preto: UFOP-CETEC-UEMG, abr. 2016.
- RIBEIRO DE SOUZA, L. **Design and synthesis of microcapsules using microfluidics for autonomic self-healing in cementitious materials**. Thesis for the degree of Doctor—Cambridge: University of Cambridge, jul. 2017.
- ROGELJ, J. et al. Mitigation Pathways Compatible with 1.5°C in the Context of Sustainable Development. Em: IPCC (Ed.). **Global Warming of 1.5 °C**. Cambridge: Cambridge University Press, 2022. p. 93–174.
- ROIG-FLORES, M. et al. Self-healing capability of concrete with crystalline admixtures in different environments. **Construction and Building Materials**, v. 86, p. 1–11, 1 jul. 2015.
- ŞAHMARAN, M. et al. Self-healing of mechanically-loaded self consolidating concretes with high volumes of fly ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, n. 10, p. 872–879, 2008.

SCHLUMBERGER. **CemFIT Heal flexible self-healing cement system.** , 2021.

SEDAGHAT, A.; ZAYED, A.; SANDBERG, P. Measurement and prediction of heat of hydration of portland cement using isothermal conduction calorimetry. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 41, n. 6, nov. 2013.

SEIFAN, M.; BERENJIAN, A. Application of microbially induced calcium carbonate precipitation in designing bio self-healing concrete. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 34, n. 168, 1 nov. 2018.

SENGUL, O. et al. Effect of expanded perlite on the mechanical properties and thermal conductivity of lightweight concrete. **Energy and Buildings**, v. 43, n. 2–3, p. 671–676, fev. 2011.

SHOJI, A. S. et al. Viability of *L. acidophilus* microcapsules and their application to buffalo milk yoghurt. **Food and Bioproducts Processing**, v. 91, n. 2, p. 83–88, 2013.

SIGMAALDRICH.COM. **Solução de Silicato de Sódio da Sigma-Aldrich.** Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sigald/338443?context=product>>. Acesso em: 17 maio. 2023.

SILVA, C. et al. Administração oral de peptídeos e proteínas: II. Aplicação de métodos de microencapsulação. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 39, n. 1, jan. 2003.

SILVA, D. F. et al. Microencapsulation of lycopene by gelatin-pectin complex coacervation. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 36, n. 2, abr. 2012.

SISOMPHON, K.; COPUROGLU, O.; FRAAIJ, A. Application of encapsulated lightweight aggregate impregnated with sodium monofluorophosphate as a self-healing agent in blast furnace slag mortar. **Heron**, v. 56, n. 1/2, p. 17–36, 2011.

SISOMPHON, K.; COPUROGLU, O.; KOENDERS, E. A. B. **Surface crack self healing behaviour of mortars with expansive additives.** 3rd International Conference on Self-Healing Materials . **Anais...**Bath, UK: jun. 2011.

SISOMPHON, K.; COPUROGLU, O.; KOENDERS, E. A. B. Self-healing of surface cracks in mortars with expansive additive and crystalline additive. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 4, p. 566–574, abr. 2012.

SISOMPHON, K.; COPUROGLU, O.; KOENDERS, E. A. B. Effect of exposure conditions on self healing behavior of strain hardening cementitious composites incorporating various cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 42, p. 217–224, mar. 2013.

SISTEMA DE ESTIMATIVAS DE EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA (SEEG). **EMISSÕES TOTAIS**. Disponível em: <https://plataforma.seeg.eco.br/total_emission>.

SNOECK, D. et al. Self-healing cementitious materials by the combination of microfibrils and superabsorbent polymers. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v. 25, n. 1, p. 13–24, 2014.

SNOECK, DIDIER.; PEL, L.; DE BELIE, N. Autogenous Healing in Cementitious Materials with Superabsorbent Polymers Quantified by Means of NMR. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 642, 20 jan. 2020.

SOEIRO, J. M. et al. **Ensaio não destrutivo-ensaio de ultrassom e pacômetro na avaliação da qualidade do concreto armado**. Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia - CONTECC'2018. **Anais...**Maceió-Al: 2018.

SOUZA, C. J. F. et al. Complex coacervates obtained from interaction egg yolk lipoprotein and polysaccharides. **Food Hydrocolloids**, v. 30, n. 1, p. 375–381, 2013.

STROTHER, P. DEL. Manufacture of Portland Cements. Em: HEWLETT, P. C.; LISKA, M. (Eds.). **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 5. ed. Amsterdã: Elsevier, 2019. p. 31–56.

SUMATHI, A. et al. Development of bacterium for crack healing and improving properties of concrete under wet–dry and full-wet curing. **Sustainability**, v. 12, n. 10346, p. 1–20, dez. 2020.

TA INSTRUMENTS/WATERS CORPORATION. **TAM AIR: ISOTHERMAL CALORIMETRY**. USA, ago. 2020.

TECNOMOR. **Concreto Reforçado com Fibras (CRF)**. Disponível em: <[TIMILSENA, Y. P. et al. Complex coacervation: Principles, mechanisms and applications in microencapsulation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, p. 1276–1286, jan. 2019.](https://tecnomor.com.br/blog/concreto-reforcado-com-fibras-crf/#:~:text=Outros%20par%C3%A2metros%20influenciam%20na%20resist%C3%Aancia,de%20resist%C3%Aancia%20de%20at%C3%A9%20130%25.>>. Acesso em: 13 dez. 2023.</p></div><div data-bbox=)

TITTELBOOM, K. VAN et al. Influence of mix composition on the extent of autogenous crack healing by continued hydration or calcium carbonate formation. **Construction and Building Materials**, v. 37, p. 349–359, dez. 2012.

TRASK, R. S.; BOND, I. P. Biomimetic self-healing of advanced composite structures using hollow glass fibres. **Smart Materials and Structures**, v. 15, n. 3, p. 704–710, jun. 2006.

TROUT, E. A. R. The History of Calcareous Cements. Em: HEWLETT, P. C.; LISKA, M. (Eds.). **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 5. ed. Amsterdã: Elsevier, 2019. p. 1–29.

VAN TITTELBOOM, K. et al. Self-healing efficiency of cementitious materials containing tubular capsules filled with healing agent. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 4, p. 497–505, abr. 2011.

VAN TITTELBOOM, K.; DE BELIE, N. Self-healing in cementitious materials-a review. **Materials**, v. 6, n. 6, p. 2182–2217, 27 maio 2013.

VILELA, H. T. P.; TEIXEIRA FILHO, M. G.; CAMPOS NETO, T. F. Efeitos do uso de aditivos cristalizantes na reação álcali-agregado e absorção das argamassas. **Revista ALCONPAT**, v. 11, n. 1, p. 1–17, 1 jan. 2021.

WADSÖ, L. et al. Calorimetry. Em: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. (Eds.). **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016. p. 37–74.

WANG, J. Y. et al. Self-healing concrete by use of microencapsulated bacterial spores. **Cement and Concrete Research**, v. 56, p. 139–152, 2014.

WEINBRECK, F. et al. Complex coacervation of whey proteins and gum arabic. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 2, p. 293–303, 1 mar. 2003.

WHITE, S. R. et al. Autonomic healing of polymer composites. **Nature**, v. 409, p. 794–797, 2001.

WIKTOR, V.; JONKERS, H. M. Quantification of crack-healing in novel bacteria-based self-healing concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 7, p. 763–770, ago. 2011.

WILEY-VCH, W. **Self-healing materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications**. Pune, India: Wiley-VCH, 2009.

ZHANG, C. Y. et al. Accounting process-related CO₂ emissions from global cement production under Shared Socioeconomic Pathways. **Journal of Cleaner Production**, v. 184, p. 451–465, 20 maio 2018.

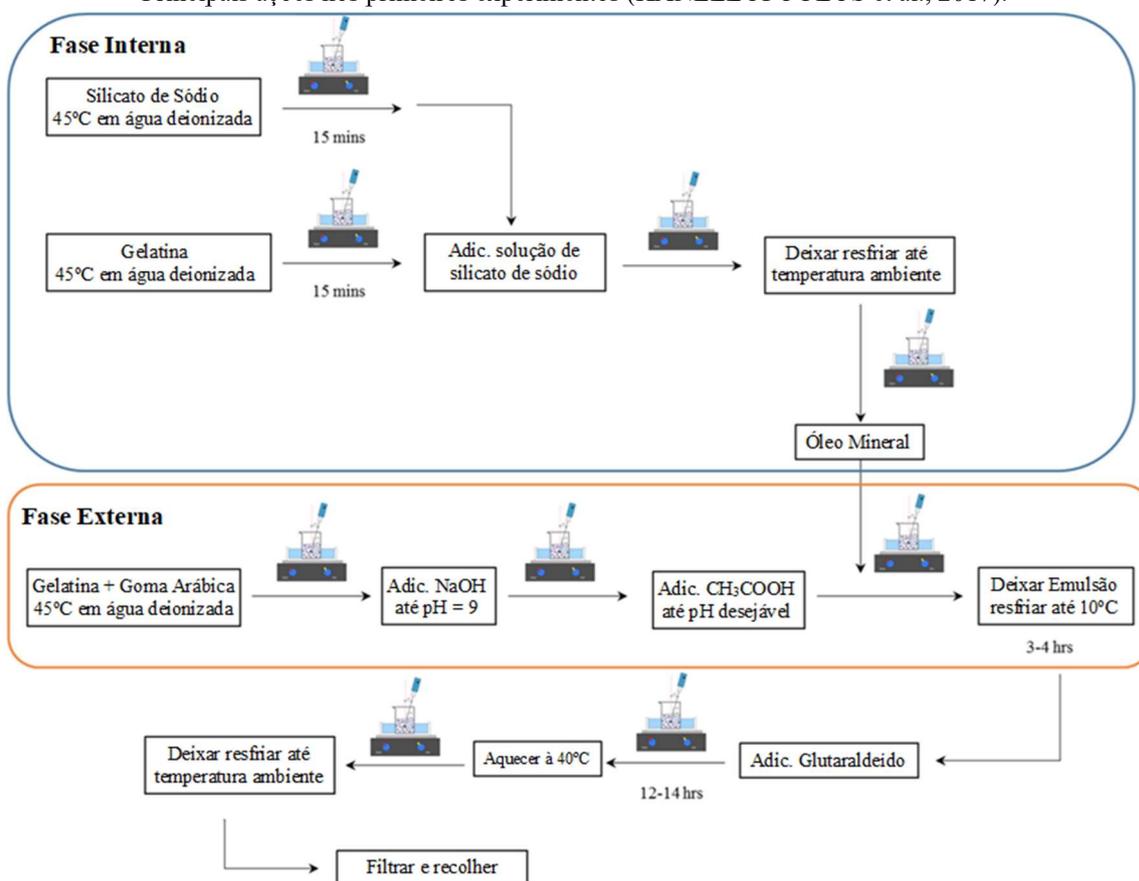
ZHANG, J. et al. Immobilizing bacteria in expanded perlite for the crack self-healing in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 148, p. 610–617, 1 set. 2017.

ADENDO A: Observações e evolução experimentais

Para iniciar a pesquisa, foram tomadas como base as experiências relatadas pelo grupo de pesquisa do Departamento de Engenharia da Universidade de Cambridge, composto por diversos pesquisadores que estão citados no corpo deste trabalho. Para produção das microcápsulas, eles contaram com a cooperação da Lambson Ltd, West Yorkshire, UK.

Nos primeiros experimentos foi utilizada a gelatina Dr. Oetcker e o procedimento foi baseado nas principais ações do desenvolvimento da pesquisa de Antônio Kanellopoulos e colaboradores Figura A 1, descritas em 2017.

Figura A 1. Fluxograma prévio dos processos envolvidos na produção das microcápsulas. Principais ações nos primeiros experimentos (KANELLOPOULOS et al., 2017).



Inicialmente foram preparadas soluções e emulsões como dado no Quadro A 1 e os volumes testados mantiveram relação de 1:1 entre Fase Interna (FI) e Fase Externa (FE).

Quadro A 1: Composição das emulsões para produção das microcápsulas antes dos ajustes.

| Emulsão Primária (Fase Interna) | Quantidade em volume | Fase Contínua (Fase Externa) | Quantidade em volume |
|--|----------------------|--|----------------------|
| Solução de Silicato de Sódio 2,5% em água deionizada | 42% | Solução de Gelatina 2,5% mais Goma Arábica 2,5% em água deionizada | 100% |
| Solução de Gelatina 2,5% em água deionizada | 4% | | |
| Óleo Mineral | 54% | | |
| Total | 100% | Total | 100% |
| Emulsão Múltipla | | 1:1 (EP:FC) | |

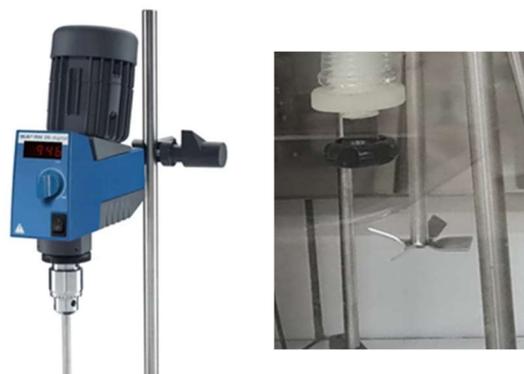
As soluções de silicato de sódio (SSS), de gelatina (SG) e de gelatina com goma arábica (SG+GA) foram preparadas em água deionizada num agitador magnético com placa de aquecimento IKA-C-MAG HS 7 (Figura A 2), sempre mantendo a temperatura de 45°C e velocidade 2 (500 rpm, (IKA, 2023)).

Na preparação da Fase Interna (Emulsão Primária), o gotejamento da SSS dentro da SG foi em banho-maria e sob agitação magnética na velocidade 2. A SSS+SG foi resfriada a temperatura ambiente e posteriormente gotejada dentro do óleo mineral sob agitação mecânica, na velocidade 1300 rpm, utilizando o agitador mecânico digital IKA-RW 20 (Figura A 3). A haste foi inclinada a 15° para que criar maior área de corte possível entre a haste do agitador e as paredes do recipiente. A relação entre volume de soluções é dada no Quadro A 1.

Figura A 2. Agitador magnético de placa de aquecimento IKA-C-MAG HS 7 utilizado para aquecimento e agitação magnética das soluções.



Figura A 3. Agitador mecânico IKA-RW 20, digital, utilizado para agitação na preparação das emulsões e aproximação da haste selecionada para a mistura.



No início dos experimentos, foi utilizado o óleo mineral da União Química Farmacêutica Nacional S/A, posteriormente, devido ao custo mais elevado deste, passou

a ser utilizado o óleo mineral USP do Palácio das Essências. Ambos se declaram como 100% puros, mas possuem densidades diferentes e apresentaram diferença física entre as emulsões primárias produzidas. O óleo da União Química, com densidade 0,89, apresentou uma emulsão primária sensivelmente mais viscosa do que a do Palácio das essências, cuja densidade é 0,85.

Na preparação da Fase Externa (Fase Contínua), a goma arábica e a gelatina foram dissolvidas juntas na água deionizada sob agitação magnética, na temperatura de 45°C e velocidade 2 (500 rpm). Ainda sob agitação magnética, foi adicionado, aos poucos, o Hidróxido de Sódio (NaOH), solução 30% m/m em água, até a mistura atingir pH=9 e, mantendo a agitação e temperatura, até a dissolução total. Em seguida, foi adicionado, aos poucos, o ácido etanoico (ácido acético-CH₃COOH), solução 20% m/m em água, até atingir pH entre 4 e 5. Percebeu-se uma aparência nublada na solução final da FC.

A EP foi gotejada dentro da FC sobre a placa de aquecimento a 45°C e sob agitação mecânica a 1300 rpm, com haste inclinada a 15°, produzindo a emulsão múltipla. O volume da FC foi o mesmo da soma das soluções que formaram a EP. A EM foi, então, levada à geladeira para resfriar lentamente (entre 3 e 4h) até atingir 10°C.

Após resfriada, a EM recebeu, solução de glutaraldeído 50% m/m em água e permaneceu em agitação mecânica com velocidade de 350 rpm, por 12 a 14h (uma noite). No dia seguinte, a mistura foi aquecida até 40°C, vertida num funil de separação (Figura A 4) e separada em fases de fundo e sobrenadante.

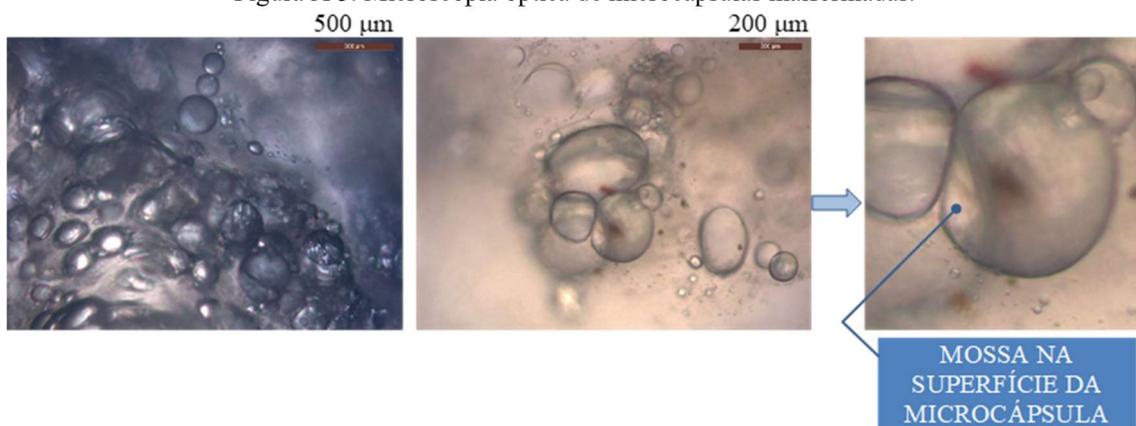
Figura A 4. Funil de separação com a emulsão contendo coacervados.



Inicialmente houve dúvida quanto à necessidade de banho maria, nos aquecimentos, e inclinação da haste, na agitação mecânica, quando preparados pequenos

volumes de emulsões. Antes dos ajustes mencionados, algumas amostras com 50 ml de fase interna e 50 ml de fase externa foram preparadas sem estes cuidados. As microcápsulas foram encontradas tanto no corpo de fundo quanto no sobrenadante e apresentaram formas irregulares ovaladas. Algumas microcápsulas formaram mossas, demonstrando provável vazamento do núcleo para a fase contínua (Figura A 5).

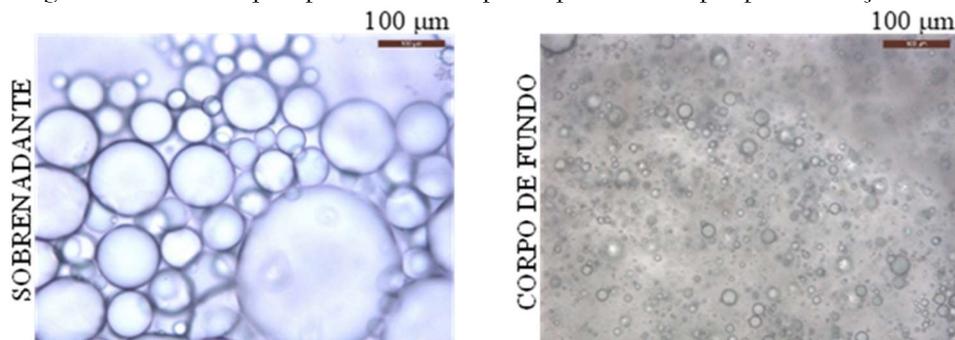
Figura A 5. Microscopia óptica de microcápsulas malformadas.



As análises de Microscopia Óptica foram realizadas utilizando o Microscópio ótico modelo Leica DM 4000.

Após adoção de banho maria e inclinação da haste na agitação mecânica, ainda foram formadas duas fases quando a emulsão múltipla foi posta em repouso. No corpo de fundo a microscopia óptica exibiu cápsulas de escala aproximando-se da nanométrica, enquanto no sobrenadante apresentou microcápsulas de morfologia esférica com diâmetro heterogêneo. A fotomicrografia apresentou núcleos lípidos em microcápsulas mononucleadas (Figura A 6).

Figura A 6. Microscopia óptica de microcápsulas poliméricas após primeiros ajustes.



As seguintes observações foram feitas:

1. A EP estava desestabilizando e separando em duas fases desde o princípio do gotejamento dela dentro da FC (Figura A 7);
2. A coloração da solução de gelatina com goma arábica escureceu muito na preparação da solução da FC (Figura A 8);
3. As amostras não resfriaram uniformemente, formando géis levemente firmes próximo às paredes do vaso e, em algumas preparações, deixando a emulsão final com consistência um pouco granular (Figura A 9).

Figura A 7. Emulsão primária desestabilizando.

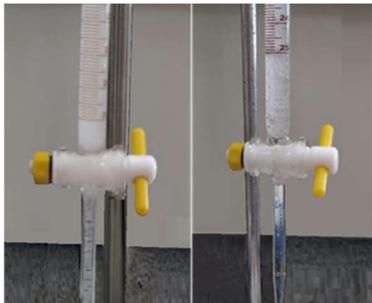


Figura A 8. Fase contínua com coloração escura.



Figura A 9. Consistência granular na emulsão múltipla.



Para contornar o problema de desestabilização na EP durante o gotejamento, o óleo mineral foi mantido em refrigerador (10°C) antes de sua utilização. Ilusoriamente parecia ter resolvido, mas a explicação estava na energia cinética das partículas ficar mais lenta com a diminuição da temperatura. A desestabilização que antes acontecia na bureta passou a acontecer na mistura. Dado isso, foram feitos os seguintes ajustes:

1. A EP foi deixada em repouso por 24h, a fase de fundo foi descartada e a parte sobrenadante foi utilizada como emulsão primária (Figura A 10);
2. A gelatina foi trocada por outras cujo de controle de qualidade e características químicas foram apresentadas em laudos (anexos [A](#) e [B](#)). Além disso, as soluções de gelatina e de goma arábica passaram a ser preparadas separadamente, como subsequente gotejamento da SGA na SG;
3. O resfriamento passou a ser feito sob agitação branda, com utilização de um misturador portátil projetado e construído especialmente para esta pesquisa (Figura A 11). O misturador pode ser mais bem observado no [Adendo B](#).

Figura A 10. Emulsão primária após 24h em repouso.

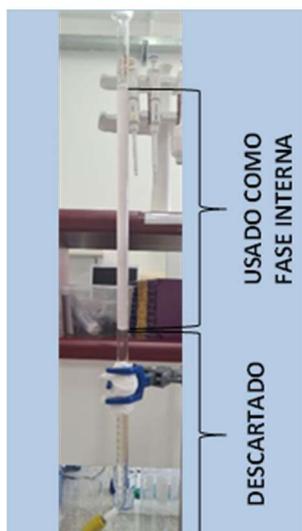
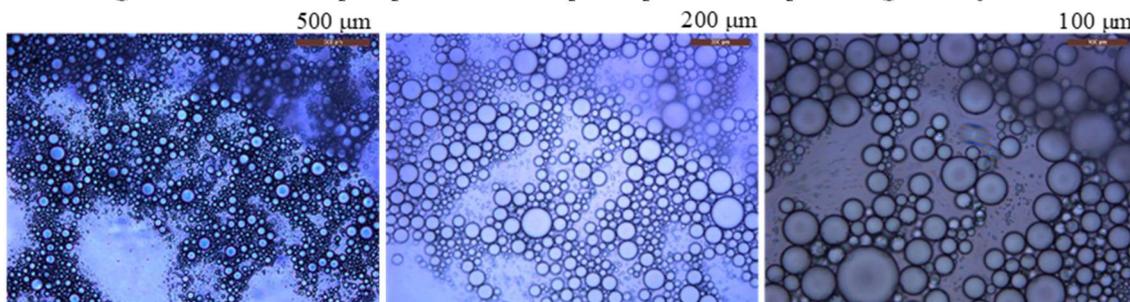


Figura A 11. Misturador portátil para uso dentro do refrigerador.



Estes ajustes levaram a uma fase interna aparentemente estável durante todo o gotejamento dentro da fase contínua (não houve nova separação de fases até o fim do gotejamento). A emulsão múltipla se apresentou numa consistência mais fina e uniforme e o líquido de corpo de fundo se retratou mais límpido a olho nu (Figura A 13b e Figura A 13c). Ainda foram formadas duas fases ao fim do processo, mas desta vez o corpo de fundo não apresentou microcápsulas visíveis na fotomicroscopia óptica. O sobrenadante trouxe microcápsulas mononucleadas de núcleos lípidos e morfologia esférica com diâmetro heterogêneo (Figura A 12).

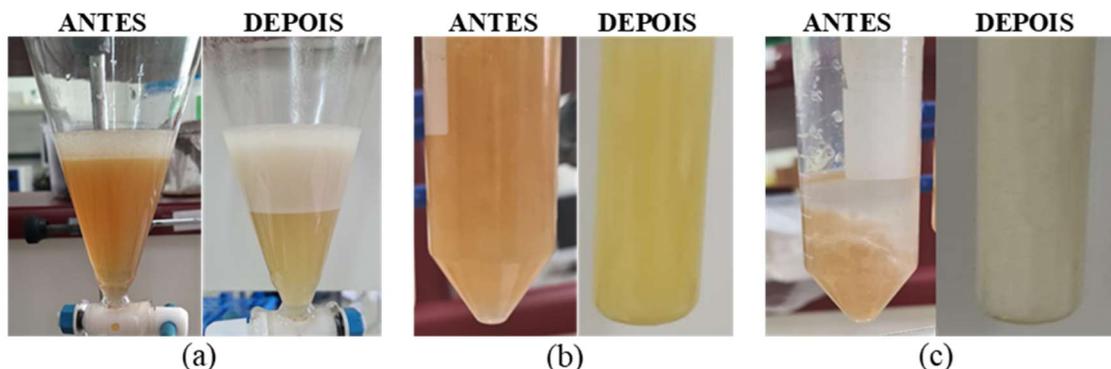
Figura A 12. Microscopia óptica de microcápsulas poliméricas após os segundos ajustes.



Com base na Figura A 13a, pode ser calculado um volume de sobrenadante cerca de 40% do volume total antes destes ajustes, e de 85% após. Se considerar o descarte de parte da fase interna, que foi de aproximadamente 40% dela, o volume efetivo de emulsão sobrenadante após os ajustes ficou cerca de 70% do volume total de soluções

empregadas, sendo descartado os 30% restantes. Seguindo este novo procedimento, foi testada, também, uma quantidade maior de silicato de sódio na produção da FI. Com uma solução a 40% de silicato de sódio, o descarte de 30% após repouso da EM no funil se manteve.

Figura A 13. Comparação entre as emulsões e fases, antes e após os ajustes:



(a) Emulsão Múltipla em repouso no funil; (b) Corpo de fundo extraído e (c) Sobrenadante extraído.

Entretanto, ainda restava dúvida sobre o silicato de sódio ter sido, ou não, incorporado ao núcleo das microcápsulas. Duas amostras do corpo de fundo foram analisadas por Espectrometria de Absorção atômica, usando a chama oxido nitroso acetileno, para determinação de Silício por litro. Na primeira fora usada SSS a 2,5% e na outra SSS a 40%. As análises, feitas no Espectrômetros Agilent modelo FS 240, resultaram em menos de 2.500 mg/l na primeira (representando a metade do silício envolvido) e 100.000 mg/l na última (representando todo o silício envolvido). Isto significa que quanto maior a concentração da SSS, a incorporação do silicato de sódio é mais prejudicada. Isto pode ser explicado pela elevada força iônica do sal SS, que provoca instabilidade na emulsão.

Independentemente do volume de corpo de fundo descartado, é importante manter o silicato de sódio na FI para, além de evitar desperdício econômico, permitir carregar os núcleos formados nas microcápsulas com o princípio ativo. Em vista disso, foram realizados novos experimentos focando apenas na produção de uma emulsão primária mais estável, testando a introdução de tensoativos.

A maior parte do tempo gasto na busca de uma EP ótima foi nos testes envolvendo as gelatinas (como emulsificante) e os surfactantes. Para conceber cascas resistentes e microcápsulas estáveis foram testadas três tipos de gelatinas: Primeiro uma comercial, adquirida em supermercado, marca Dr. Oetker, posteriormente a Gelatina em pó pura, da marca Gelvitta ([Anexo A](#)) e, por último, a da marca Gelco, envasada por LBN

Indústria e Comércio de Alimentos ([Anexo B](#)). Todas são gelatinas incolores e foram testadas nas duas etapas envolvendo gelatina: como emulsificante na emulsão primária e como proteína do biopolímero na fase contínua. A gelatina Dr. Oetcker é vendida em pacotinhos de apenas 24 g e não traz (até esta data) especificações sobre composição, percentual de proteínas ou qualquer controle de qualidade e homogeneidade entre os lotes. Diante disso, foi sem demora substituída pela Gelvitta e Gelco, que apresentaram a documentação quando solicitada ([Anexo A](#) e [Anexo B](#) respectivamente). A Gelvitta possui bloom 160 e a Gelco bloom 250, ambas de origem bovina e tratamento alcalino (tipo B). Ambas são solúveis por volta de 35°C e incham devido hidratação em água fria.

O Quadro A 2 traz o resumo com quatro das baterias de experimentos comparativos que guiaram a quantificação da matéria prima e o processo produtivo da emulsão primária. Foram executadas diversas baterias de experimentos preparando emulsões para a FI, dentre as quais, quatro foram mais significativas para resoluções seguintes. Nestas, foi fixada as quantidades de 60 ml de óleo mineral e 40 ml de fase aquosa. A estabilidade após 24h de repouso foi comparada variando: concentração da SSS, relação SSS/SG, Bloom da SG, quantidade de tensoativos e método de preparo. A concentração da SG foi mantida 2,5% em todos os experimentos. O tensoativo SPAN 80 foi quantificado em percentual sobre a massa do OM e o SPAN 20, quando utilizado, em percentual sobre massa da fase aquosa ou somente massa da SSS.

Na primeira bateria de experimentos selecionada, seis emulsões foram comparadas, todas com SSS 40%, relação SSS:SG igual a 3:1, SG Bloom 160 e 4% de SPAN 80. A amostra “A” foi preparada gotejando a fase aquosa sobre o óleo mineral (Figura A 14), a amostra “B”, vertendo em fluxo laminar e a amostra “C” pulverizando como spray (Figura A 15). O preparo das amostras “D”, “E” e “F” repetiram, respectivamente, o método de preparo de “A”, “B” e “C”, porém com acréscimo de 2% de SPAN 20 em relação à fase aquosa (m/m).

Figura A 14. Gotejamento da fase aquosa dentro da oleosa sob agitação



Figura A 15. Pulverização da fase aquosa dentro da oleosa sob agitação

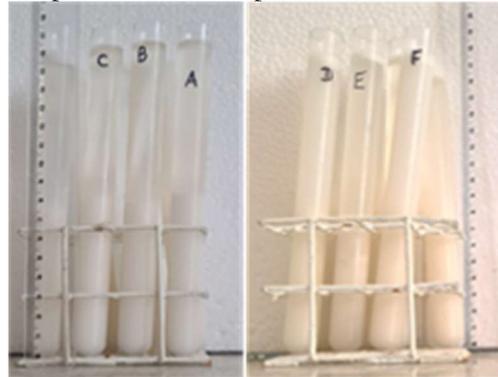


Quadro A 2: Baterias de experimentos realizados para otimização da Emulsão Primária.

| Bateria de Experimento | Amostra | Óleo Mineral (OM) (ml) | SPAN 80 | SSS | | SG | | | SPAN 20 | Método de Preparo da Emulsão Primária |
|------------------------|---------|------------------------|---------|-------|-----------|-------|-------|-----------|-----------|---------------------------------------|
| | | | | Conc. | Vol. (ml) | Conc. | Bloom | Vol. (ml) | | |
| 1 ^a | A | 60 | 4% OM | 40% | 30 | 2,50% | 160 | 10 | | Gotejando |
| | B | 60 | 4% OM | 40% | 30 | 2,50% | 160 | 10 | | Flux. Lamin. |
| | C | 60 | 4% OM | 40% | 30 | 2,50% | 160 | 10 | | Spray |
| | D | 60 | 4% OM | 40% | 30 | 2,50% | 160 | 10 | 2% SSS+SG | Gotejando |
| | E | 60 | 4% OM | 40% | 30 | 2,50% | 160 | 10 | 2% SSS+SG | Flux. Lamin. |
| | F | 60 | 4% OM | 40% | 30 | 2,50% | 160 | 10 | 2% SSS+SG | Spray |
| 2 ^a | a | 60 | 4% OM | 20% | 20 | 2,50% | 250 | 20 | 2% SSS+SG | Gotejando |
| | b | 60 | 4% OM | 20% | 30 | 2,50% | 250 | 10 | 2% SSS+SG | Gotejando |
| | c | 60 | 4% OM | 20% | 20 | 2,50% | 160 | 20 | 2% SSS+SG | Gotejando |
| | d | 60 | 4% OM | 20% | 30 | 2,50% | 160 | 10 | 2% SSS+SG | Gotejando |
| 3 ^a | 1 | 60 | 4% OM | 10% | 30 | 2,50% | 160 | 10 | 2% SSS+SG | Gotejando |
| | 2 | 60 | 4% OM | 10% | 30 | 2,50% | 160 | 10 | 1% SSS+SG | Gotejando |
| | 3 | 60 | 4% OM | 10% | 30 | 2,50% | 160 | 10 | | Gotejando |
| | 4 | 60 | 4% OM | 5% | 30 | 2,50% | 160 | 10 | 2% SSS+SG | Gotejando |
| | 5 | 60 | 4% OM | 5% | 30 | 2,50% | 160 | 10 | 1% SSS+SG | Gotejando |
| | 6 | 60 | 4% OM | 5% | 30 | 2,50% | 160 | 10 | | Gotejando |
| 4 ^a | 1 | 60 | 3% OM | 20% | 30 | 2,50% | 160 | 10 | 2,5% SSS | Gotejando |
| | 2 | 60 | 3% OM | 20% | 30 | 2,50% | 160 | 10 | 2% SSS | Gotejando |
| | 3 | 60 | 3% OM | 20% | 30 | 2,50% | 160 | 10 | 1,5% SSS | Gotejando |
| | 4 | 60 | 4% OM | 20% | 30 | 2,50% | 160 | 10 | 2,5% SSS | Gotejando |
| | 5 | 60 | 4% OM | 20% | 30 | 2,50% | 160 | 10 | 2% SSS | Gotejando |
| | 6 | 60 | 4% OM | 20% | 30 | 2,50% | 160 | 10 | 1,5% SSS | Gotejando |

Após 24h em repouso, as três primeiras não apresentaram diferença visual entre elas, assim como as três últimas entre si, indicando que, no período observado, dentre os três métodos testados, a forma de misturar a fase aquosa na fase oleosa não interferiu na estabilidade da EP. Por outro lado, a introdução do SPAN 20 provocou uma separação de fases mais lenta, quando comparadas as amostras “A” com “D”, “B” com “E” e “C” com “F” (Figura A 16).

Figura A 16. Amostras da primeira bateria experimental selecionada, após 24h em repouso.



Uma vez que os métodos de mistura testados não resultaram em diferença notável nas emulsões preparadas, nos experimentos seguintes foi adotado o gotejamento como método de mistura.

Na segunda bateria de experimentos selecionada, quatro emulsões foram comparadas, todas com SSS 20%, 4% de SPAN 80 e 2% de SPAN 20. As amostras “a” e “b” levaram SG Bloom 250, enquanto “c” e “d” Bloom 160. A relação SSS:SG em “a” e “c” foi 1:1 e, em “b” e “d”, 3:1. Após 24h em repouso, a amostra “d” apresentou separação de fases mais lenta dentre as quatro desta bateria. As outras três se mostraram visualmente semelhantes (Figura A 17.). Aparentemente, a gelatina de Bloom 160 e a relação SSS:SG igual a 3:1 contribuem para uma EP mais estável.

Figura A 17. Amostras da segunda bateria experimental selecionada, após 24h em repouso.



Na terceira bateria de experimentos selecionada, seis emulsões foram comparadas, todas com relação SSS:SG igual a 3:1, SG Bloom 160 e 4% de SPAN 80. Nesta bateria de experimentos, a concentração de silicato de sódio foi diminuída para verificar se, com os tensoativos e menos sal, a EP se manteria estável pelas 24h. Nas três primeiras amostras, foram usadas SSS 10% e nas três últimas SSS 5%. Em “1” e “4” foi acrescentado 2% de SPAN 20 em relação à fase aquosa, em “2” e “5” foi acrescentado 1% e, em “3” e “6”, não foi utilizado o SPAN 20. Após 24h em repouso, as amostras “4” e “5” ainda estavam estáveis. Comparando as três primeiras com as três últimas, percebeu-se (confirmou-se) que quanto menos SS foi utilizado, mais estável ficou a emulsão. A amostra “1” se revelou mais estável que a “2” que, por sua vez, se apresentou mais estável que a “3”. Esta ordem também foi percebida nas amostras “4”, “5” e “6”, respectivamente. Ou seja, 2% de SPAN 20 levou a mais estabilidade que 1%, que foi melhor do que não utilizar (Figura A 18).

Figura A 18. Amostras da terceira bateria experimental selecionada, após 24h em repouso.



Nos experimentos seguintes foram fixadas a relação SSS:SG igual a 3:1 e SG Bloom 160, por terem se mostrado mais eficientes dentre as opções testadas até aqui. Além disso, dado que a solubilidade do SS em pó em água é superior a 200 g/L a 20 °C (BONNARD et al., 2006), e confirmado na terceira bateria de experimentos que quanto menos SS mais estável fica a emulsão, os experimentos seguintes adotaram 20% como máximo de concentração a fim de prescrever melhor os outros materiais envolvidos na produção da EP. Ademais, como a SG na FI age como emulsificante, o volume de SPAN 20 passou a ser calculado em função da SSS e não da fase aquosa inteira.

Na quarta bateria de experimentos selecionada para ser aqui apresentada, mais seis emulsões foram comparadas, variando novamente a quantidade dos tensoativos SPAN 80 e SPAN 20. Nas amostras “1”, “2” e “3” foi inserido, respectivamente, 2,5%,

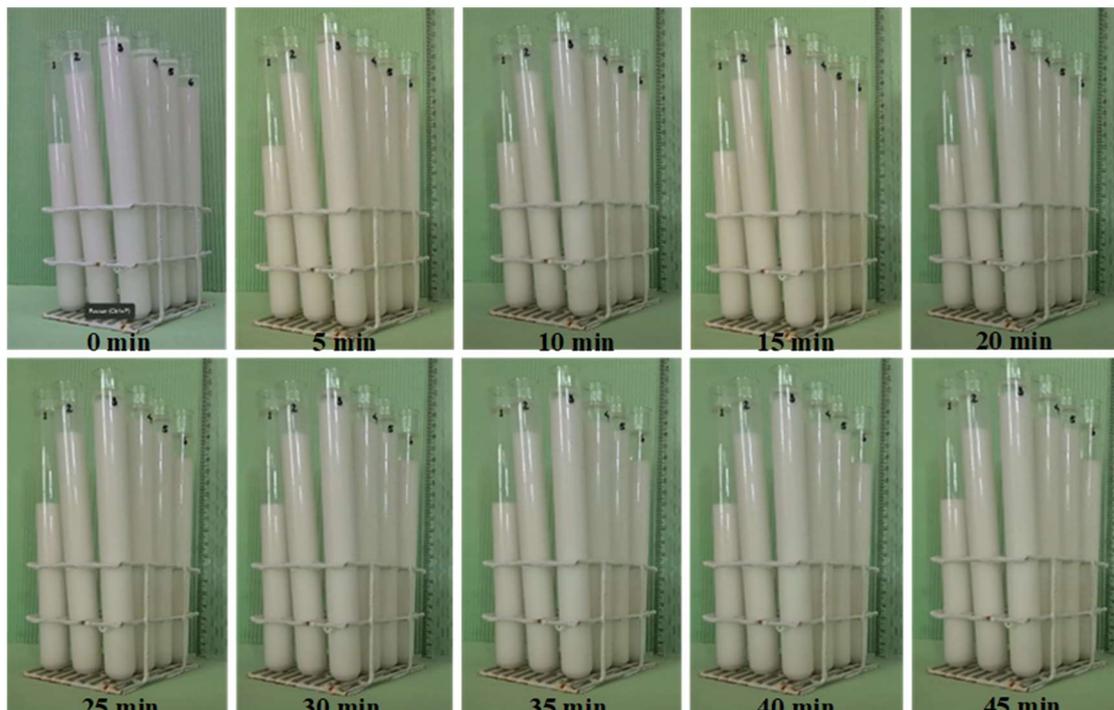
2% e 1,5% de SPAN 20 em relação à SSS. A mesma variação foi seguida para as amostras “4”, “5” e “6”. A três primeiras receberam 3% de SPAN 80 e as três últimas receberam 4%. Após 24h em repouso, a amostra “3” exibiu melhor comportamento (Figura A 19.), concluindo-se que, fixados os outros parâmetros, nesta bateria de experimentos, a melhor combinação de tensoativo foi 3% de SPAN 80, em relação ao OM e 1,5% de SPAN 20 em relação à SSS.

Figura A 19. Amostras da quarta bateria experimental selecionada, após 24h em repouso.



Esta última bateria foi filmada por 45 minutos contados após preparação da última amostra e a “3” havia separado muito pouco ao fim da filmagem (Figura A 20). A amostra “1” separou em duas fases rapidamente (antes mesmo da preparação da última amostra da bateria), manteve a situação por no mínimo 45 min e progrediu para a formação de três fases após 24h. As amostras “2”, “4” e “5” separaram em duas fases mais lentamente do que a “1”, mas também progrediram para formação de três fases após as 24h. A “6” também separou mais lentamente que a “1” nos primeiros 45 minutos e manteve 2 fases visíveis após 24h. A amostra “3” exibiu maior lentidão durante as 24h em repouso e, nos primeiros 45 min, não foi percebida a instabilidade.

Figura A 20. Acompanhamento das amostras da 4ª bateria de experimentos, em repouso, por 45 minutos.



Amostras da 4ª bateria de experimentos, em repouso, observadas por 45 minutos, fotografadas a cada 5 minutos contados a partir do preparo da última amostra da bateria.

A emulsão primária é parte do processo de produção da emulsão múltipla, que precisa recebê-la em gotejamento durante agitação para posterior resfriamento. Esta etapa dura menos de 45 minutos, sendo assim, a amostra “3” da última bateria de experimentos se mostrou a melhor escolha, pois manteria a estabilidade por tempo suficiente.

Isto posto, a partir deste ponto foi mantida a seguinte relação de matéria prima, como organizada no Quadro A 3, para preparação da EP.

Quadro A 3: Relação de matéria prima definida para produção da Emulsão Primária.

| Matéria Prima | Quantidade |
|--|---------------------------|
| Óleo Mineral | 60% |
| Solução de Silicato de Sódio 20% em água deionizada | 30% |
| Solução de Gelatina 2,5% em água deionizada, Bloom 160 | 10% |
| SPAN 80 | 3% m/m _(OM) |
| SPAN 20 | 1,5% m/m _(SSS) |

Com esta nova relação, a EP não desestabilizou durante o preparo da emulsão múltipla e não foi necessário fazer nenhum descarte. Com 100% de aproveitamento, ela apresentou consistência mais viscosa. Conseqüentemente a relação 1:1 entre fase interna e fase externa gerou a uma emulsão múltipla muito densa, prejudicando o processo de coacervação. Por este motivo um novo ajuste foi necessário: a relação FE:FI passou a ser 1,5:1, desconsiderando-se os volumes dos tensoativos (Quadro A 4).

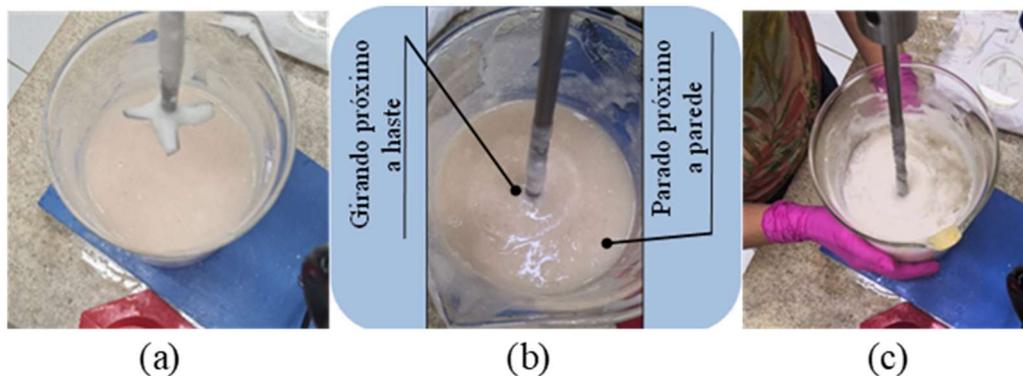
Quadro A 4: Relação de matéria prima definida para produção da Fase Contínua.

| Matéria Prima | Quantidade |
|--|-------------------|
| Solução de Goma Arábica 2,5% em água deionizada | 75% |
| Solução de Gelatina 2,5% em água deionizada, Bloom 250 | 75% |

Para a preparação de coacervados mais estáveis, formação de membranas mais firmes e suficientemente resistentes, a gelatina mais forte é o ideal. Por este motivo, para a preparação da fase contínua foi selecionada a gelatina Bloom 250.

As quantidades de materiais especificadas no Quadro A 3 e no Quadro A 4 foram dadas em função de uma unidade de medida. Ou seja, o volume total de FI+FE (EP+FC), desconsiderando o volume dos tensoativos e o aumento devido emulsificação, equivale a 250%. Por exemplo: 100 ml de FI necessita de 150 ml de FE (75 ml de SGA e 75 ml de SG-250); 200 ml de FI necessita de 300 ml de FE (150 ml de SGA e 150 ml de SG-250). Entretanto é importante dizer que à medida que o volume total aumenta, ou seja, diâmetro e altura do volume agitado aumentam, o processo pode precisar de adequação. Os experimentos de bancada que foram preparados com base em 100 ml de EP e 150 de FC tiveram a EM formada por agitação mecânica de 700 rpm. Quando foi testada a produção de 1 litro de EP, o resultado foi uma emulsão múltipla menos homogênea, com partes mais viscosas e outras menos (Figura A 21).

Figura A 21. Agitação prejudicada pelo aumento do volume de EM preparada:



(a) visão das lâminas em relação à área de mistura; (b) percepção de mistura desigual; (c) procedimento com auxílio manual durante a agitação.

Outro ajuste relacionado ao preparo da fase contínua envolveu temperatura e tempo de aquecimento dos materiais, juntamente com a utilização de reagentes para variação do pH.

Quando a SGA é aquecida por tempo prolongado, acontece precipitação dos componentes proteínicos, interferindo nas propriedades da emulsificação (DEOSEN BIOCHEMICAL LTDA, 2015). As gelatinas e a goma arábica utilizadas são solúveis por volta de 35°C, mas precisam de tempos diferentes, para não provocar a degradação e perdas das características da goma arábica por aquecimento elevado e prolongado. Visto isso, as soluções foram preparadas individualmente a 2,5% m/m em água, com ajuda do Vortex Mixer da Labnet International (Figura A 22) na temperatura ambiente. Em seguida elas foram aquecidas, também individualmente, sob agitação magnética na velocidade 1,5 (375 rpm). A SG iniciou aquecimento com antecedência de 15 min, procurando manter a SGA sob aquecimento o mínimo de tempo possível, que variou com o volume de soluções preparado. A SGA foi inserida na SG sob gotejamento rápido enquanto a EP finalizava a agitação mecânica. Esta forma de preparação levou a uma solução SGA+SG-250 mais clara e rosada, contrastando com a cor escura e marrom anterior (Figura A 23). Também foi percebida uma precipitação de pó escuro em alguns experimentos antes destes ajustes (Figura A 24), que não se repetiu após os ajustes.

Figura A 22. Mistura de soluções com Vortex Mixer da Labnet Int.

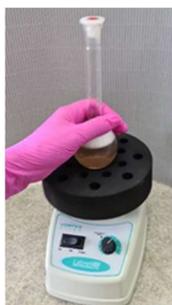


Figura A 23. Fase Externa antes e após ajustes de temperatura e tempo de aquecimento.

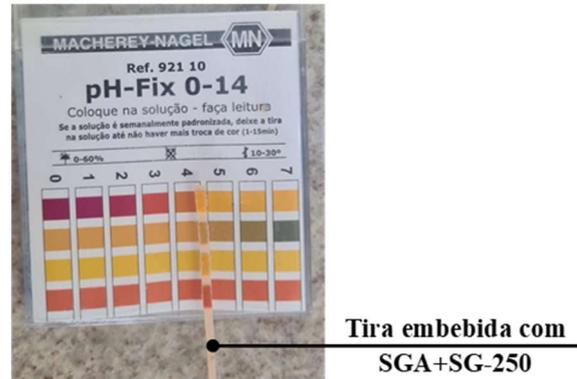


Figura A 24. Fundo do Becker com SGA antes dos ajustes de temperatura



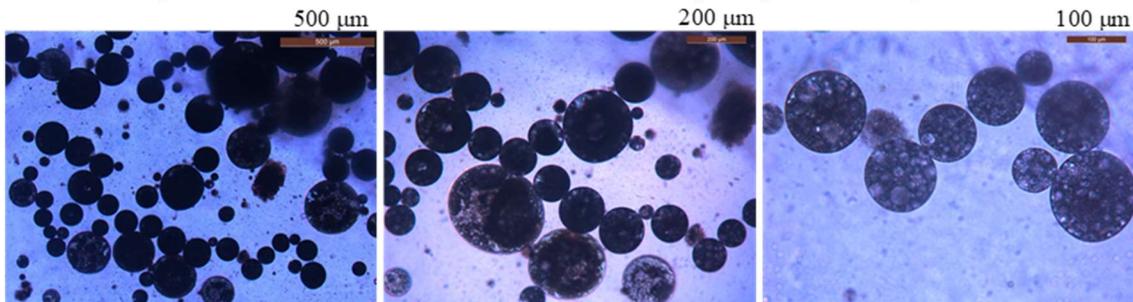
No início da pesquisa, foram utilizados reagentes para manipular o pH durante preparação da FC: O hidróxido de sódio (NaOH), solução 30% m/m em água, e o ácido etanoico (ácido acético-CH₃COOH), solução 20% m/m em água. A função do hidróxido de sódio é elevar o pH acima do pI da gelatina e promover a melhor dissolução dos polímeros, enquanto a introdução do ácido acético é reduzir novamente o pH para abaixo do pI da gelatina, fazendo com que os polímeros se mantenham em cargas opostas e interajam progredindo para a coacervação complexa. O grau de atração eletrostática entre moléculas de proteína e de polissacarídeos intensifica por conta do crescimento da diferença de carga entre eles. Para a maioria dos pares proteína-polissacarídeo, esse ajuste de pH é essencial para a formação dos coacervados complexos. Contudo, existem pares que, em certa temperatura e seus pH normais, a proteína já é positivamente carregada, enquanto o polissacarídeo é negativamente carregado. Como já foi observado por outros pesquisadores que o pH ótimo para a realização da coacervação complexa com o par gelatina-goma arábica é 4.0 (TIMILSENA et al., 2019), e como a nossa solução SG+SGA-250 já se encontrava dissolvida e com pH próximo deste (entre 4,0 e 5,0 , Figura A 25), foi experimentado seguir para as etapas seguintes sem a inserção dos reagentes NaOH e CH₃COOH. O resultado foi favorável e as microcápsulas foram formadas.

Figura A 25. Leitura de pH da solução SGA+SG-250 sem adição de reagentes.



Após os últimos ajustes manteve-se a formação de duas fases no repouso da emulsão múltipla. Desta vez a imagem de microscopia óptica do sobrenadante trouxe microcápsulas poliméricas polinucleadas, de morfologia aproximadamente esférica, com diâmetro aparente em torno de 100 μm (Figura A 26). Imagens microscópicas do corpo de fundo não retratou microcápsulas visíveis.

Figura A 26. Imagens por Microscopia Óptica de microcápsulas poliméricas produzidas após os últimos ajustes, encontradas no sobrenadante da emulsão após separação em repouso.



A partir daí os fluxogramas do processo de produção de microcápsulas foram traçado e eles estão mais bem detalhado na seção 0 do trabalho cujo este adendo está inserido (Figura 39 e Figura 40).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO ADENDO A

BONNARD, N. *et al.* **Métasilicate de disodium: Fiche toxicologique n°259**. France, 2006. Disponível em: <www.inrs.fr/fichetox>

DEOSEN BIOCHEMICAL LTDA. Os Tipos De Gomas E Suas Aplicações Na Indústria. **Aditivos & ingredientes**, p. 30–40, 2015.

IKA. **C-MAG HS 7 Control**. Staufen, Germany, 2023. Disponível em: <https://www.ika.com/owa/ika/catalog.get_file?iProduct=&iDoc=000000000000002000031429&iType=ma&iLang=PT>

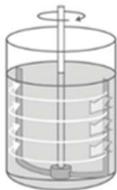
KANELLOPOULOS, A. *et al.* Polymeric microcapsules with switchable mechanical properties for self-healing concrete: Synthesis, characterisation and proof of concept. **Smart Materials and Structures**, v. 26, n. 4, mar. 2017.

TIMILSENA, Y. P. *et al.* Complex coacervation: Principles, mechanisms, and applications in microencapsulation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, p. 1276–1286, jan. 2019.

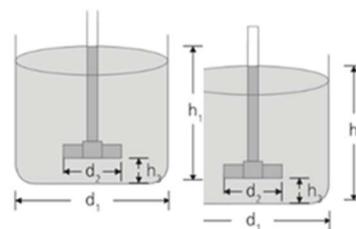
ADENDO B: Misturador portátil e Agitador para homogeneização.

Foi projetado um agitador para homogeneizar a emulsão sem provocar turbulência nem cisalhamento, e pudesse ser acoplado tanto do no misturador portátil projetado, quanto no agitador mecânico da IKA-RW 20. Seu desenho foi baseado nas geometrias de duas ferramentas de agitação indicadas pelo fabricante do misturador IKA, exibidas na Figura B 1. A primeira promove a homogeneização de baixo para cima e se aplica para homogeneização e troca de calor no meio. A segunda cria fluxo tangencial minimizando depósitos na parede do vaso (IKA, 2023b).

Figura B 1. Agitadores indicados pelo fabricante IKA para obtenção dos movimentos desejados.

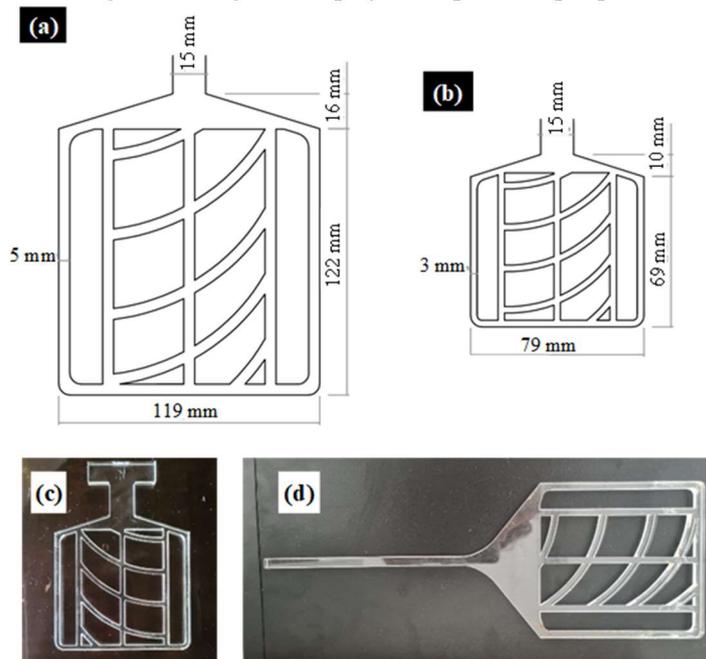
| AGITADOR | ESPIRAL | ÂNCORA |
|--|--|---|
| Imagem |  |  |
| Direção do fluxo (Diagrama) |  |  |
| Velocidade de ponta/ Velocidade circunferencial (m/s) | 2 | 1 - 5 |
| Direção | Axial | Tangencial |
| Velocidade de mistura | Baixa - Média | Baixa |
| Forças de cisalhamento | Baixa | Baixa |
| Viscosidade | Média - Alta | Alta |
| Aplicações | O meio é transportado de baixo para cima. Para mistura homogênea e troca de calor do meio. | Este agitador cria fluxo tangencial, alta taxa de cisalhamento nas bordas, depósitos mínimos na parede do vaso, tornando-os ótimos para reações de polímeros e até distribuição de altos teores minerais em líquidos. |
| Relação d_2/d_1 preferencial | 0,9 - 0,98 | 0,9 - 0,98 |
| Relação h_3/d_1 preferencial | - | - |
| Relação h_1/d_1 preferencial | 1,0 | 1,0 |

d_1 : diâmetro do container
 d_2 : diâmetro do agitador
 h_1 : altura do enchimento
 h_3 : distância inferior



O desenho deste agitador buscou reunir as funções das duas ferramentas selecionadas, a fim de se aproximar ao máximo da geometria e relação entre medidas preferencial (Figura B 1). Foi construída em acrílico e em dois tamanhos: para utilização em Becker de 2000 ml (Figura B 2a) e 600 ml (Figura B 2b), mas pode ser ampliada ou reduzida mantendo a proporção geométrica. Para esta pesquisa, foram fabricadas pás agitadoras para uso no misturador portátil (Figura B 2c), e para uso no misturador mecânico (Figura B 2d).

Figura B 2. Agitadores projetados para esta pesquisa.



(a) Desenho da pá agitadora para uso em Becker 2000 ml; (b) Desenho da pá agitadora para uso em Becker 600 ml; (c) Agitador em acrílico para uso no misturador portátil e (d) para uso no misturador mecânico.

O misturador portátil, foi fabricado com motor de 12V, capacidade de 15000 rpm, conectado à um Dimmer rotativo para controlar a intensidade de corrente e consequentemente sua velocidade de giro. Foram projetadas peças para fixação dos agitadores no misturador portátil e para apoio deste sobre o Becker (Figura B 3).

Figura B 3. Misturador portátil completo sobre Becker de 600 ml.



ANEXO A: Certificado de Análise da Gelatina Gelvitta



Certificado de Análise

Pág 1/1

| | | | |
|-----------------------------|-----------------------------------|-------------------------|-------------------|
| Certificado N°: | 2021001027 | Data de emissão | 11/05/2021 |
| Descrição do produto | Gelatina Comestível G180 | | |
| Código do produto | G175 | Lote do produto: | 04PT2100015 |
| Data de fabricação | 08-02-2021 | Data de validade | 08-02-2026 |
| Cliente: | F A VIUDES COM E REPRESENTACAO ME | | |
| Ordem de compra n° | - | Quantidade | 1 X 25 KG = 25 KG |

| Características organolépticas | Especificação | Resultado | Método |
|--------------------------------|---------------|---------------|-------------|
| Cor | Amarelo claro | Amarelo Claro | ASTM-E 1871 |

| Características físico-químicas | Especificação | Resultado | Método |
|-----------------------------------|---------------|-----------|---------------------------|
| Bloom (6,67%) | 165-190 | 190 g | AOAC |
| Viscosidade (6,67%, 60°C) | ≥26 | 34.4 mP | GMIA |
| pH (6,67%, 55°C) | 5.0-6.5 | 6.07 | GME |
| Umidade | 8-12 | 8.09 % | GMIA |
| Redutores (como SO ₂) | ≤10 | 3.97 ppm | USP |
| Cinzas | ≤2 | 1.67 % | GMIA |
| Cromo* | <10 | 0.283 ppm | Lab Externo-AOAC (ICP-MS) |

*Análises monitoradas em laboratório externo credenciado

| Análise Granulométrica (US MESH) | Especificação | Resultado | Método |
|----------------------------------|---------------|-----------|--------|
| Granulometria | 30 | 30 Mesh | GMIA |

| Características microbiológicas | Especificação | Resultado | Método |
|---------------------------------|---------------|--------------|----------------------------|
| Contagem total de bactérias | ≤1000 | <10 UFC/g | AOAC |
| Coliformes fecais (44,5°C) | Ausente | Ausente /g | APHA |
| Coliformes totais (35°C) | Ausente | Ausente /g | APHA |
| Escherichia coli | Ausente | Ausente /g | USP |
| Bolor | <10 | <10 UFC/g | ISO 21527-2 |
| Leveduras | <10 | <10 UFC/g | ISO 21527-2 |
| Salmonella sp | Ausente | Ausente /25g | Lab. Ext -AOAC (BAX);APHA. |

Proibida sua reprodução parcial sem previa autorização do Laboratorio.

ANEXO B: Certificado de Análise da Gelatina Gelco

Gelco Gelatinas do Brasil Ltda.
 Telefone: +55 19 3852-8100 - Fax: +55 19 3852-8117
 Av. Papa João XXIII, 300 - Vila Santo Antônio
 Pedreira/SP - Brasil - CEP 13920-000
 www.gelcopep.com - www.gelcointernational.com



Certificado de Análise

Pág 1/1

| | | | |
|-----------------------------|---|-------------------------|------------------------|
| Certificado N°: | 2021000456 | Data de emissão | 19/02/2021 |
| Descrição do produto | Gelatina Comestível G250 | | |
| Código do produto | G250 | Lote do produto: | 04PT2000224 |
| Dados do fabricante | Gelco Gelatinas do Brasil Ltda - - | | |
| Data de fabricação | 23-12-2020 | Data de validade | 23-12-2025 |
| Cliente: | BRASSUCO IND DE PROD ALIMENTICIOS LTDA | | |
| Endereço | AVENIDA DR ERMELINDO MAFFEI - 814 - SAO LUIZ - ITU - SP - SÃO PAULO | | |
| Ordem de compra n° | 64896 | Quantidade | 207 X 25 KG = 5.175 KG |

| Características organolépticas | Especificação | Resultado | Método |
|--------------------------------|---------------|---------------|-------------|
| Cor | Amarelo claro | Amarelo Claro | ASTM-E 1871 |

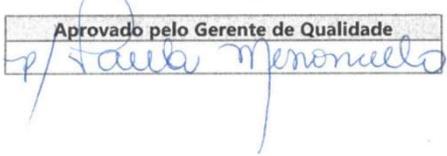
| Características físico-químicas | Especificação | Resultado | Método |
|-----------------------------------|---------------|-----------|---------------------------|
| Bloom (6,67%) | 240-260 | 250 g | AOAC |
| Viscosidade (6,67%, 60°C) | 34-43 | 39.1 mP | GMIA |
| pH (6,67%, 55°C) | 5.0-6.5 | 6.06 | GME |
| Umidade | 8-12 | 10.01 % | GMIA |
| Redutores (como SO ₂) | ≤10 | 3.84 ppm | USP |
| Cinzas | ≤2 | 1.23 % | GMIA |
| Cromo* | ≤2 | 0.283 ppm | Lab Externo-AOAC (ICP-MS) |

*Análises monitoradas em laboratório externo credenciado

| Análise Granulométrica (US MESH) | Especificação | Resultado | Método |
|----------------------------------|---------------|-----------|--------|
| Granulometria | 30 | 30 Mesh | GMIA |

| Características microbiológicas | Especificação | Resultado | Método |
|---------------------------------|---------------|--------------|----------------------------|
| Contagem total de bactérias | ≤1000 | <10 UFC/g | AOAC |
| Coliformes fecais (44,5°C) | Ausente | Ausente /g | APHA |
| Coliformes totais (35°C) | Ausente | Ausente /g | APHA |
| Escherichia coli | Ausente | Ausente /g | USP |
| Bolor | <10 | <10 UFC/g | ISO 21527-2 |
| Leveduras | <10 | <10 UFC/g | ISO 21527-2 |
| Salmonella sp | Ausente | Ausente /25g | Lab. Ext.-AOAC (BAX);APHA. |

Proibida sua reprodução parcial sem previa autorização do Laboratório.

Aprovado pelo Gerente de Qualidade


Grazieli Maciel
 Gestão da Qualidade
 19/02/21