



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS E MATERIAIS SUSTENTÁVEIS

Geannina Terezinha dos Santos Lima

**AUTOCICATRIZAÇÃO DE FISSURAS EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS
MEDIANTE AO ENCAPSULAMENTO DE MINERAIS EXPANSIVOS**

FLORIANÓPOLIS

2024

GEANNINA TEREZINHA DOS SANTOS LIMA

**AUTOCICATRIZAÇÃO DE FISSURAS EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS
MEDIANTE AO ENCAPSULAMENTO DE MINERAIS EXPANSIVOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil.

Orientadora: Prof^a Dr^a. Janaíde Cavalcante Rocha

FLORIANÓPOLIS

2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Lima, Geannina Terezinha dos Santos

Autocicatrização de fissuras em materiais cimentícios
mediante ao encapsulamento de minerais expansivos /
Geannina Terezinha dos Santos Lima ; orientadora, Janaíde
Cavalcante Rocha, 2024.

188 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. Compósito cimentício
autocicatrizante. 3. agentes de cura encapsulados. 4.
pellets. 5. propriedades mecânicas. I. Rocha, Janaíde
Cavalcante . II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

Geannina Terezinha dos Santos Lima

**AUTOCICATRIZAÇÃO DE FISSURAS EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS
MEDIANTE AO ENCAPSULAMENTO DE MINERAIS EXPANSIVOS**

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 20 de dezembro de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. António Carlos Bettencourt Simões Ribeiro, Dr.

Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNCE), IST, Lisboa - Portugal

Prof^a. Maryangela Geimba de Lima, Dra.

Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)

Prof. Roberto Caldas de Andrade Pinto, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof^a. Janaíde Cavalcante Rocha, Dra.

Orientadora

Florianópolis, 2024

Dedico esse trabalho aos meus pais e minha vó Olinda!

“Tomorrow comes and goes before you know ... ♪”

“So let the light guide your way... ♪”

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais e à minha avó Olinda, pelo apoio constante e incentivo ao longo da minha jornada acadêmica. Especialmente ao meu pai e à minha avó, que, mesmo não estando mais entre nós, continuam a ser fonte de inspiração, guiando-me e dando-me força para nunca desistir. Vocês permanecerão para sempre em meu coração. À minha mãe, a mulher mais forte que já conheci, obrigada por nunca me abandonar e por ser meu maior exemplo de coragem e determinação. Amo muito vocês!

À Laura Silvestro, por compartilhar comigo a vida, por sempre estender a mão, pelas palavras de conforto nos momentos difíceis e pelo carinho ao longo deste processo. Você foi fundamental e meu combustível em muitos dias exaustivos. Te amo!

À minha orientadora, Professora Janaíde Cavalcante Rocha, pela oportunidade e confiança depositada ao longo do doutorado. Agradeço pelos conselhos e conversas que possibilitaram a condução deste trabalho.

Aos meus amigos Artur Spat Ruviano e Alamanda Araújo, pela parceria, amizade e companheirismo, seja nos dias chuvosos e ensolarados que compartilhamos no laboratório. Com certeza, vocês tornaram o ambiente de trabalho muito mais agradável. Levarei vocês para toda a vida.

Ao meu irmão, que me ajudou na preparação das placas metálicas. Aos meus sobrinhos, agradeço pelos momentos compartilhados que aqueceram meu coração. Apesar das nossas diferenças, amo vocês!

Aos colegas e amigos dos laboratórios ValoRes e Nanotec, Fernanda De Marco, Thaís Marques, Bruna Frasson, Madeleing Barraza, Danilo Freitas, Patrick Albert, Maira Kran, Edna Moser, Ana Ferrari e Lucas Onghero pelas conversas descontraídas e pelo apoio ao longo desta pesquisa. Aos antigos integrantes e amigos Lidiane Jochem, Luís Tambará, Diego Custodio, Camila Isaton, Leiliane Santana, Regís Pamponet e Mariana Bamberg, pelo compartilhamento do conhecimento.

Aos meus amigos de longa data, Marília Martins, Cândida Bernardi, Tamile Kelm e Wyliam Vassoler, que sempre me motivaram a concluir o doutorado.

Ao Professor Malik Cheriaf, expresso minha gratidão por abrir os horizontes da pesquisa científica.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFSC pela infraestrutura oferecida para a realização deste estudo. Aos laboratórios ValoRes e LMCC do Departamento de Engenharia Civil da UFSC, que permitiram o desenvolvimento da pesquisa.

Agradeço ao Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC) e ao Professor Philippe Jean Paul Gleize. Ao Laboratório de Ensaios Não Destrutivos (GPEND) e ao Professor Roberto Caldas De Andrade Pinto pelo auxílio no desenvolvimento da análise dos parâmetros de difusividade. À equipe do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. Ao Laboratório de Difração de Raio X (LDRX) do Departamento de Física da UFSC e ao Professor Carlos Campos. Ao Laboratório Interdisciplinar do Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) e à Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC

Ao Técnico Renato Santana da Lapa, por toda a ajuda no trabalho experimental. Muito obrigado!

Agradeço o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)! Vocês fazem a diferença em um país que por vezes subestima a ciência, a pesquisa e a educação!

Por fim, expresso minha gratidão à Universidade Federal de Santa Catarina por proporcionar momentos inesquecíveis e por contribuir significativamente para o meu crescimento pessoal e cidadão.

RESUMO

Materiais autocicatrizantes e o desenvolvimento de agentes de cura encapsulados são considerados atualmente como uma das abordagens mais promissoras para aumentar a vida útil e reduzir o custo de manutenção das edificações à base de materiais cimentícios. Neste contexto, esta pesquisa investigou a aplicação de novos materiais usados como agentes expansivos para promover o selamento de fissuras em materiais à base de cimento. Isto posto, foi utilizado como agente autocicatrizante o cimento de aluminato de cálcio (CAC) em conjunto com o gesso FGD, um subproduto da dessulfurização do gás SO₂, lama vermelha (LV) e cinza pesada (CZP) com o intuito de desenvolver o encapsulamento através de pellets, com e sem revestimento de cimento Portland (PC) e silicato de sódio (SS). Na primeira etapa, foram produzidos pellets com os materiais de agentes de cura em diferentes tamanhos (0,6-1,18 mm, 1,18-2,34 mm e 2,34-4,75 mm). Os pellets foram avaliados quanto às suas propriedades físicas e morfológicas, bem como o potencial de reatividade do agente de cura para promover a autocicatrização dos materiais cimentícios. Isso foi feito por meio dos ensaios de adsorção e dessorção de nitrogênio (porosidade e área superficial), distribuição do tamanho das partículas e o fator de forma (Software Image-J - MEV), e DRX/TGA, respectivamente. Além disso, foi observada a formação do invólucro nos pellets por meio da análise microestrutural do revestimento, utilizando ensaios de FTIR e imagens de MEV. Na segunda etapa, os pellets foram incorporados em argamassas, substituindo a areia nos teores de 10% e 20%, com o intuito de avaliar as propriedades em estado fresco (índice de consistência, massa específica), propriedades mecânicas (módulo de elasticidade, resistência à flexão e resistência à compressão), bem como a distribuição dos pellets na matriz cimentícia. Foi avaliado o selamento das fissuras superficiais e internas (microscópio óptico e técnicas de ultrassom), recuperação das propriedades de durabilidade (absorção de água por capilaridade, sorptividade e permeabilidade de água). Os produtos de autocura formados entre as fissuras foram identificados por FTIR e TGA. Os resultados evidenciam que a inclusão de pellets teve um impacto limitado na trabalhabilidade das argamassas, especialmente nas amostras que empregaram pellets revestidos com PC e SS. Adicionalmente, as propriedades mecânicas da argamassa com pellets de agente expansivo, desprovidos de revestimento, manifestaram melhorias notáveis, com acréscimos de até 17% e 19% na resistência à flexão e compressão, respectivamente. Na análise estatística, não foram identificadas diferenças significativas entre as argamassas com pellets revestidos para a resistência à compressão e flexão. Quanto à autocicatrização, as amostras com pellets compostas por agente expansivo sem revestimento alcançaram um selamento de até 60% das fissuras superficiais, com reduções de 45% na absorção de água e 47% no coeficiente de sorptividade. O revestimento dos pellets com PC e SS, independente do agente de cura, proporcionou uma camada de proteção mais eficaz, resultando em um selamento de até 92% e 72% das fissuras superficiais e internas, respectivamente. Além disso, a incorporação de pellets revestidos contribuiu para uma redução de 52% na absorção de água e 67% na sorptividade. Por fim, a composição com agente expansivo (CAC-FGD) demonstrou maior eficácia na promoção da autocicatrização das fissuras em comparação com a incorporação de LV e CZP no sistema.

Palavras-chave: Compósito cimentício autocicatrizante, agentes de cura encapsulados, pellets, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Self-healing materials and developing encapsulated curing agents are currently considered one of the most promising approaches to increase the lifespan and reduce maintenance costs of cement-based structures. In this context, this research investigated the application of new materials used as expansive agents to promote crack sealing in cement-based materials. Consequently, calcium aluminate cement (CAC) was utilized as a self-healing agent in conjunction with FGD gypsum, a byproduct of SO₂ gas desulfurization, red mud (LV), and heavy ash (CZP) to develop encapsulation through pellets, with and without coatings of Portland cement (PC) and sodium silicate (SS). In the initial phase, pellets were produced using curing agent materials in different sizes (0.6-1.18mm, 1.18-2.34 mm, and 2.34-4.75mm). The pellets were evaluated for their physical and morphological properties and the reactivity potential of the curing agent to promote self-healing of cementitious materials through nitrogen adsorption and desorption tests (porosity and surface area), particle size distribution, and shape factor (Image-J Software - SEM), and XRD/TGA, respectively. Additionally, the envelope formation on the pellets was observed through microstructural analysis of the coating using FTIR and SEM images. In the second phase, the pellets were incorporated into mortars by replacing sand at 10% and 20% levels to evaluate fresh state properties (consistency index, density), mechanical properties (modulus of elasticity, flexural strength, and compressive strength), as well as the distribution of pellets in the cementitious matrix. The sealing of surface and internal cracks was evaluated using optical microscopy and ultrasound techniques, and the recovery of durability properties (capillary water absorption, sorptivity, and water permeability) was assessed. FTIR and TGA identified self-healing products formed between the cracks. The results demonstrate that the inclusion of pellets had a limited impact on the workability of mortars, especially in samples using pellets coated with PC and SS. Furthermore, the mechanical properties of the mortar with expansive agent pellets, without coating, showed notable improvements, with increases of up to 17% and 19% in flexural and compressive strength, respectively. In statistical analysis, no significant differences were identified between mortars with coated pellets for compressive and flexural strength. Regarding self-healing, samples with pellets composed of uncoated expansive agents achieved sealing up to 60% of surface cracks, with reductions of 45% in water absorption and 47% in the sorptivity coefficient. Coating the pellets with PC and SS, regardless of the curing agent, provided a more effective protective layer, sealing up to 92% and 72% of surface and internal cracks, respectively. Additionally, incorporating coated pellets contributed to a 52% reduction in water absorption and a 67% reduction in sorptivity. Finally, the composition with the expansive agent (CAC-FGD) demonstrated greater effectiveness in promoting crack self-healing compared to the incorporation of LV and CZP in the system.

Keywords: Self-healing cementitious composite, encapsulated curing agents, pellets, mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama geral da estrutura da tese	25
Figura 2 - Formulações do sistema ternário (CAC-CV-C\$).....	31
Figura 3 - Diferentes causas que promovem a autocicatrização autógena	33
Figura 4 - Ilustração esquemática da precipitação do carbonato de cálcio	34
Figura 5 - Precipitação do carbonato de cálcio em diversas regiões da fissura	35
Figura 6- Proporção de autocura das argamassas fissuradas aos 28 dias, a) tamanho fissura 0,1-0,2 mm, b) tamanho da fissura 0,2-0,3mm.....	37
Figura 7 - Micrografias e EDS da amostra M4	40
Figura 8 - Conceito da tecnologia de encapsulamento: a) fissuração da matriz, b) ruptura das microcápsulas; c) reação do agente de cura, d) micrografia da ruptura de uma microcápsula	43
Figura 9 - Etapas dos procedimentos realizados para o desenvolvimento da revisão sistemática da literatura	48
Figura 10- Mapa de densidade com a identificação dos autores, abrangendo a análise da interligação de coautoria, citação e a quantidade de artigos, através do software VOSviewer	49
Figura 11 – Palavras-chave de relevância identificadas nos artigos por meio da aplicação do software VOSviewer.....	50
Figura 12- Análise bibliométrica dos estudos sobre autocicatrização.....	51
Figura 13 – Levantamento de parâmetros padrões utilizados no desenvolvimento da composição de misturas de materiais cicatrizantes	52
Figura 14 – Levantamento dos parâmetros adotados para encapsulamento dos agentes de cura	53
Figura 15 - Índices dos parâmetros adotados para controle da fissura e ambiente de cura.....	55
Figura 16- Tipos de substituição e conteúdo de incorporação de cápsulas, grânulos e pellets na matriz cimentícia	57
Figura 17- Influência dos pellets de diferentes tamanhos no espalhamento da argamassa (a) pellets revestidos com PVA (b) pellets revestidos com PC e SS	57
Figura 18 - Influência dos pellets de diferentes tamanhos na resistência à compressão da argamassa (a) pellets revestidos com PVA (b) pellets revestidos com PC e SS	58
Figura 19- Influência dos agentes de cura no mecanismo de autocicatrização, (a) selamento superficial das fissuras, (b) selamento interno das fissuras	59
Figura 20- Etapas dos procedimentos experimentais da tese	62
Figura 21 - Fluxograma dos procedimentos experimentais da Etapa 1 da pesquisa	63
Figura 22 - Fluxograma dos procedimentos experimentais da Etapa 2 da pesquisa	64
Figura 23- Detalhamento do processo de tratamento para gesso FGD	65
Figura 24- Composição granulométrica da areia utilizada para síntese dos pellets	67
Figura 25 – Processo de síntese dos pellets	69
Figura 26- Caracterização do cimento Portland (a) Padrões de DRX, (b) Espectro de FTIR..	70
Figura 27- Distribuição granulométrica de PC.....	71
Figura 28 – Detalhamento do processo de revestimento dos pellets	72
Figura 29- Pellets com tamanho L (2,35 a 4,75 mm) revestidos com PC e SS.....	73
Figura 30- Ilustração dos equipamentos para análise das propriedades mecânicas da argamassa	78
Figura 31- Métodos aplicados para controle de fissuras	80
Figura 32- Layout dos procedimentos utilizados para realizar análise de imagens no software Image-J	81

Figura 33 - Procedimento experimental realizado em ambos os métodos: (a) fração de pellets incorporados, (b) configuração do ensaio de ultrassom, (c) detalhe do cone de aço empregado	82
Figura 34 - Fluxograma de processamento de sinal usando análise tempo-frequência em rotinas no Matlab.....	84
Figura 35- (a) Sinal ultrassônico difuso típico com o envelope de densidade espectral de energia (curvas normalizadas) e (b) aproximação da densidade espectral de energia experimental com a solução 3D infinita.....	85
Figura 36- Esquematisação da preparação da amostra para realizar o ensaio de absorção de água por capilaridade	86
Figura 37- Esquematisação do aparato para o ensaio de permeabilidade de água.....	87
Figura 38- Difratoograma de a) cimento de aluminato de cálcio (CAC) e b) FGD in natura e FGD 650°C/4h	92
Figura 39 - Distribuição granulométrica dos materiais (CAC e FGD)	93
Figura 40 - Espectro FTIR do CAC.....	94
Figura 41 - Espectro FTIR do gesso FGD (in-natura e calcinado 650°C/4h).....	95
Figura 42 - Comparação das propriedades físicas dos pellets de diferentes tamanhos em relação à areia.....	96
Figura 43- Aparência dos pellets (S, M e L) constituídos de CAC-FGD (60% - 35%) após a sua síntese	96
Figura 44- Representação dos pellets e distribuição de partículas (circunferência), a) 0,6 - 1,18 mm (S); b) 1,18 - 2,34 mm (M); c) 2,34 - 4,75 mm (L)	97
Figura 45 - Difratoograma para analisar o processo de síntese e reatividade dos pellets CAC-FGD	99
Figura 46- TGA para avaliar o processo de síntese e reatividade dos pellets CAC-FGD.....	100
Figura 47- Massa específica em estado fresco e espalhamento das amostras de argamassa com pellets CAC-FGD	101
Figura 48 - Propriedades mecânicas das argamassas aos 7 e 28 dias.....	104
Figura 49 - Comparação de médias pelo teste de Tukey	105
Figura 50- Coeficiente de distribuição (α) de pellets CAC-FGD na matriz de argamassa ...	107
Figura 51 - Distribuição dos pellets na matriz cimentícia nas seções transversais da argamassa, imagem microscópica (magnificação de 1600x)	108
Figura 52 - Imagens do microscópio óptico do selamento da fissura da argamassa contendo os diferentes tamanhos de pellets CAC-FGD	109
Figura 53- Cicatrização de fissuras superficiais (CMH%) de argamassa aos 28 dias.....	109
Figura 54 - Forma de onda adquirida para amostras REF, REF-SF e M-10	110
Figura 55 - Parâmetros de ultrassom: (a) difusividade, (b) ATME e (c) taxa de dissipação.	111
Figura 56- Correlação linear entre recuperação de resistência e (a) difusividade, (b) ATME e (c) taxa de dissipação de argamassas autocicatrizantes.....	112
Figura 57 - Correlação linear entre CMH e (a) difusividade, (b) ATME e (c) taxa de dissipação de argamassas autocicatrizantes	113
Figura 58- Absorção de água por capilaridade para as argamassas após o período de autocicatrização	114
Figura 59 - Coeficiente de soprtividade para as argamassas após o período de autocicatrização	115
Figura 60- Espectros de FTIR dos produtos autocicatrizantes desenvolvidos nas amostras .	116
Figura 61- Bandas de FTIR deconvoluídas (2000 cm^{-1} a 850 cm^{-1}) para as amostras REF e M-10	117

Figura 62- Ilustração conceitual do processo de autocura da argamassa com pellets: (a) início da fissura, (b) agente cicatrizante liberado e disperso ao longo da fissura, (c) fissura selada após a formação dos produtos cicatrizantes.....	120
Figura 63- Composição granulométrica da CZP e LV	125
Figura 64 - Difratoograma da lama vermelha (a) e cinza pesada (b)	127
Figura 65- Espectro FTIR para lama vermelha (a) e cinza pesada (b)	128
Figura 66 - Resultados do teste de reatividade do R ³ para LV e CZP antes e após o tratamento por 144 h.....	129
Figura 67 – Valores de massa específica e área superficial dos pellets com diferentes tamanhos e agentes de cura.....	130
Figura 68 - Distribuição do tamanho dos poros (a) e volume cumulativo de poros (b) dos pellets com tamanho de 2,34-4,75mm (L)	131
Figura 69- Fator de circunferência dos pellets (Ø) para os diferentes tamanhos de pellets com agente de cura (M1- CAC-FGD), (a) S1 (0,6-1,18 mm), (b) M1 (1,18-2,34mm), e (c) L1 (2,34-4,75mm).....	133
Figura 70- Fator de circunferência dos pellets (Ø) para os diferentes tamanhos de pellets com agente de cura (M2- CAC-FGD-LV), (a) S2 (0,6-1,18 mm), (b) M2 (1,18-2,34mm), e (c) L2 (2,34-4,75mm).....	133
Figura 71- Fator de circunferência dos pellets (Ø) para os diferentes tamanhos de pellets com agente de cura (M3- CAC-FGD-CZP), (a) S3 (0,6-1,18 mm), (b) M3 (1,18-2,34mm), e (c) L3 (2,34-4,75mm).....	134
Figura 72- Fator de circunferência dos pellets (Ø) para os diferentes tamanhos de pellets com agente de cura (M4- CAC-FGD-CZP), (a) S4 (0,6-1,18 mm), (b) M4 (1,18-2,34mm), e (c) L4 (2,34-4,75mm).....	134
Figura 73- Imagens obtidos através de um microscópio (1600x) para todas as composições de pellets M1 (CAC-FGD), M2 (CAC-FGD-LV), M3 (CAC-FGD-CZP) e M4 (CAC-FGD-LV-CZP)	135
Figura 74- Reatividade dos pellets com diferentes agentes de cura	136
Figura 75- Imagens de MEV demonstram o processo de desenvolvimento do revestimento nos pellets, (a) morfologia dos pellets revestidos; (b) microestrutura do invólucro na superfície do núcleo; (c) espessura do revestimento (invólucro); (d) produto formado no revestimento....	138
Figura 76- Análise do monitoramento de hidratação do invólucro dos pellets (camada de revestimento).....	139
Figura 77- Imagem das argamassas no estado fresco.....	140
Figura 78 – Efeito da incorporação dos diferentes tamanhos de pellets e agentes de cura nas propriedades físicas e de espalhamento das argamassas	141
Figura 79- Diagrama de caixa para os resultados de espalhamento das argamassas com os diferentes tamanhos de pellets, agentes de cura e teor incorporado	142
Figura 80 – Resistência à flexão para as argamassas aos 7 e 28 dias.....	143
Figura 81- Teste Tukey, comparação de média para os valores de resistência à flexão aos 28 dias.....	144
Figura 82- Resistência à compressão para as argamassas aos 7 e 28 dias.....	145
Figura 83 - Teste Tukey, comparação de média para os valores de resistência à compressão aos 28 dias.....	145
Figura 84 – Módulo de elasticidade dinâmico para as argamassas aos 7 e 28 dias.....	147
Figura 85- Teste Tukey, comparação de média para os valores de módulo de elasticidade dinâmico aos 28 dias	147
Figura 86- Coeficiente de dispersão dos diferentes tamanhos, composições e concentração de pellets.....	149

Figura 87- Seções transversais mostrando a dispersão dos pellets M1 (CAC-FGD), M2 (CAC-FGD-LV), M3 (CAC-FGD-CZP) e M4 (CAC-FGD-LV-CZP) com revestimento PC e SS na matriz cimentícia da argamassa.....	150
Figura 88 - Imagens obtidas pelo microscópio óptico da análise de selamento superficial das fissuras das argamassas contendo teor de 10% de incorporação dos diferentes tipos de pellets com agente de cura M1 (CAC-FGD)	151
Figura 89- Imagens obtidas pelo microscópio óptico da análise de selamento superficial das fissuras das argamassas contendo teor de 20% de incorporação dos diferentes tipos de pellets com agente de cura M1 (CAC-FGD)	152
Figura 90- Imagens obtidas pelo microscópio óptico da análise de selamento superficial das fissuras das argamassas contendo teor de 10% de incorporação dos diferentes tipos de pellets com agente de cura M2 (CAC-FGD-LV).....	152
Figura 91- Imagens obtidas pelo microscópio óptico da análise de selamento superficial das fissuras das argamassas contendo teor de 20% de incorporação dos diferentes tipos de pellets com agente de cura M2 (CAC-FGD-LV).....	153
Figura 92- Imagens obtidas pelo microscópio óptico da análise de selamento superficial das fissuras das argamassas contendo teor de 10% de incorporação dos diferentes tipos de pellets com agente de cura M3 (CAC-FGD-CZP).....	153
Figura 93- Imagens obtidas pelo microscópio óptico da análise de selamento superficial das fissuras das argamassas contendo teor de 20% de incorporação dos diferentes tipos de pellets com agente de cura M3 (CAC-FGD-CZP).....	154
Figura 94 - Imagens obtidas pelo microscópio óptico da análise de selamento superficial das fissuras das argamassas contendo teor de 10% de incorporação dos diferentes tipos de pellets com agente de cura M4 (CAC-FGD-LV-CZP)	154
Figura 95- Imagens obtidas pelo microscópio óptico da análise de selamento superficial das fissuras das argamassas contendo teor de 10% de incorporação dos diferentes tipos de pellets com agente de cura M4 (CAC-FGD-LV-CZP).....	155
Figura 96 – Selamento das fissuras superficiais para as argamassas com pellets de diferentes tamanhos e teor de incorporação, (a) agente de cura M1; (b) agente de cura M2, (c) agente de cura M3, e (d) agente de cura M4.....	156
Figura 97- Comparação de médias pelo Teste Tukey para os resultados de CMH das argamassas contendo pellets	157
Figura 98 – Representação gráfica da correlação entre todos os resultados de CMH das argamassas com pellets.....	158
Figura 99- Taxa de fechamento da fissura interna das argamassas avaliada por meio do teste de velocidade de pulso ultrassônico.	159
Figura 100- Representação gráfica da correlação entre todos os resultados de β das argamassas com pellets.....	160
Figura 101- Absorção de água das argamassas contendo pellets após 28 dias de cura.....	161
Figura 102 – Coeficiente de sorptividade das argamassas contendo pellets	162
Figura 103 - Coeficiente de permeabilidade de água para as argamassas com pellets	163
Figura 104- Espectros de FTIR para os produtos de cura formado entre as fissuras para as amostras com pellets, (a) M1: CAC-FGD; (b) M2: CAC-FGD-LV; (c) M3: CAC-FGD-CZP; (d) M4: CAC-FGD-LV-CZP	164
Figura 105- Curvas TGA e DTG dos produtos cicatrizantes em misturas contendo pellets com diferentes composições de agentes de cura	165
Figura 106- Conteúdo dos produtos de cura obtidos pela análise da TGA	166

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composições de misturas CAC-OPC-C\$ e CAC-C\$, principais propriedades e produtos formados	29
Tabela 2- Composição da mistura para o ensaio de reatividade pozolânica (R ³).....	67
Tabela 3 – Composições e proporções dos agentes de cura para síntese dos pellets	69
Tabela 4- Composição química e propriedades físicas do cimento Portland	71
Tabela 5 – Materiais utilizados e suas relações para o revestimento dos pellets	72
Tabela 6 - Consumo de materiais por m ³ de argamassa para Etapa 1 da pesquisa.....	74
Tabela 7 - Consumo de materiais por m ³ de argamassa para Etapa 2 da pesquisa.....	74
Tabela 8- Composição química e propriedades físicas de CAC e FGD calcinados a 650°C/4 h.	93
Tabela 9- Resultados de ANOVA Two-Way-Factor das propriedades mecânicas das argamassas.....	106
Tabela 10 - Posições e áreas nas bandas do espectro deconvoluído de FTIR para as amostras REF e M-10	118
Tabela 11 – Composição química da lama vermelha e cinza pesada	126
Tabela 12 – Identificação das bandas de FTIR para lama vermelha e cinza pesada.....	128
Tabela 13 - Parâmetros de poros obtidos por adsorção de nitrogênio medidos nos pellets com tamanho de 2,34-4,75mm (L).....	132
Tabela 14- Conteúdo das fases relacionados a Etringita/C-S-H, Portlandita e Calcita.....	137

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a/c – Relação água-cimento;
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFm – Monossulfato de cálcio;
AFt – Etringita;
a/agl – relação água-aglomerante;
ASTM – American Society for Testing and Materials;
C – CaO;
C₂S – Silicato dicálcico;
C₃A – Aluminato tricálcico;
C₃S – Silicato tricálcico;
C₄AH_x (x= 13 a 16) - Aluminato Tetracálcico Hidratado
CAC – Cimento de Aluminato de Cálcio;
CO₂ – Dióxido de Carbono;
CSA – Cimento de Sulfoaluminato de Cálcio;
C-S-H – Silicato de cálcio hidratado;
CZP - Cinza Pesada;
DRX – Difração de raios-X;
EDX – Espectroscopia de raio-X;
EPA - Environmental Protection Agency;
CV- Cinza Volante;
FG – Fosfógeno;
FGD – Gesso de Dessulfuração de Gás;
FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier;
H₂O - água;
LV – Lama Vermelha;
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;
MPa – Mega pascal (10⁶ Pascal);
NBR – Norma Brasileira de Referência;
OPC – Cimento Portland ordinário;
PC – Cimento Portland
Rpm – Rotações por minuto;
S – SiO₂;
D - Difusividade ultrassônica (D);
σ - Dissipação (σ);
ATME - Tempo de chegada da energia máxima;
TGA/TG – Análise Térmico Diferencial e termogravimétrico;
ValoRes – Valorização de Resíduos e Materiais Sustentáveis;
GPEND -Laboratório de Ensaios não destrutivos;
LDRX - Laboratório de Difração de Raio X (LDRX);
NanoTec – Laboratório de Nanotecnologia da Construção Civil.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	20
1.1	RELEVÂNCIA E ORIGINALIDADE	22
1.2	OBJETIVOS.....	24
1.2.1	Objetivo geral	24
1.2.1	Objetivo específico.....	24
1.3	ESTRUTURA DA TESE	25
2.	REFERENCIAL TEÓRICO.....	27
2.1	SISTEMAS EXPANSIVOS.....	27
2.1.1	Adições minerais em sistemas CAC-C\$.....	30
2.2	AUTOCICATRIZAÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS	32
2.3	AUTOCICATRIZAÇÃO AUTÓGENA.....	33
2.3.1	Adições Minerais Pozolânicas	35
2.3.2	Agentes expansivos	38
2.4	AUTOCICATRIZAÇÃO AUTÔNOMA.....	41
2.4.1	Microcápsulas	42
2.4.2	Grânulos e Pelletes	44
2.5	REVISÃO SISTEMÁTICA	47
2.5.1	Análise bibliométrica	48
2.5.2	Parâmetros da preparação e composição das misturas de materiais autocicatrizante.....	51
2.5.3	Parâmetros adotados no encapsulamento dos agentes cicatrizantes.....	52
2.5.4	Parâmetros adotados para o controle da fissura e ambiente de cura.....	54
2.5.5	Influência dos pellets/grânulos/capsulas nas propriedades das argamassas	56
2.5.6	Influência dos agentes cicatrizantes nas propriedades autocicatrizantes das argamassas	58
2.6	SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	60
3.	EXPERIMENTAL.....	62
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS COMO AGENTES AUTOCICATRIZANTES E SEUS TRATAMENTOS	64
3.1.1	Gesso FGD, lama vermelha e cinza pesada.....	64
3.1.2	Técnicas instrumentais utilizados para caracterizar os materiais.....	66
3.2	PROCESSO DE SÍNTESE DE PELLETS	67
3.2.1	Materiais empregados na síntese dos pellets.....	67
3.2.2	Síntese de pellets e suas composições.....	68
3.3	PELLETS COM REVESTIMENTO.....	70
3.3.1	Materiais utilizados no revestimento e suas propriedades	70

3.3.2	Técnicas adotadas para a aplicação do revestimento.....	71
3.4	ELABORAÇÃO DAS ARGAMASSAS	73
3.5	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS PELLETS	75
3.5.1	Caracterização física	75
3.5.2	Características morfológicas dos pellets.....	76
3.5.3	Reatividade do agente de cura	76
3.6	COMPATIBILIDADE E INFLUÊNCIA DOS PELLETS NA ARGAMASSA	77
3.6.1	Consistência, trabalhabilidade da argamassa.....	77
3.6.2	Propriedades mecânicas.....	77
3.6.3	Distribuição dos pellets na matriz cimentícia	78
3.7	AVALIAÇÃO DA AUTOCURA DA ARGAMASSA	79
3.7.1	Controle da fissura	79
3.7.2	Análise do selamento da superfície da fissura	80
3.7.2	Utilização de métodos ultrassônicos para o monitoramento da autocicatrização..	81
3.7.2.1	Método de velocidade de pulso ultrassônico (UPV)	82
3.7.2.2	Técnica de difusividade.....	83
3.7.3	Eficiência de cura pela absorção de água por capilaridade	85
3.7.4	Permeabilidade de água.....	86
3.7.5	Recuperação de resistência através da resistência à flexão de três pontos	87
3.7.6	Caracterização dos produtos cicatrizantes desenvolvidos.....	87
4.	PELLETS DE AGENTES EXPANSIVOS: UM ESTUDO ABRANGENTE SOBRE SEU EFEITO NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS-MECÂNICAS E NA AUTOCICATRIZAÇÃO DE ARGAMASSAS.....	92
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO ALUMINATO DE CÁLCIO E GESSO FGD	92
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PELLETS CAC-FGD	95
4.2.1	Análise física e morfológica dos pellets.....	95
4.2.2	Comportamento da reatividade dos pellets constituídos de CAC-FGD.....	98
4.3	INFLUÊNCIA DOS PELLETS CAC-FGD NAS PROPRIEDADES DAS ARAMASSAS.....	100
4.3.1	Propriedades em estado fresco	100
4.3.2	Propriedades mecânicas.....	101
4.3.3	Distribuição dos pellets CAC-FGD na matriz cimentícia da argamassa	106
4.4	AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE AUTOCICATRIZAÇÃO DE FISSURAS EM ARGAMASSA UTILIZANDO PELLETS CAC-FGD	108
4.4.1	Selamento da fissura superficial	108
4.4.2	Avaliação do método de ultrassom difuso na autocicatrização das fissuras.....	110

4.4.3	Investigação da autocicatrização das argamassas pela absorção de água por capilaridade.....	113
4.4.4	Caracterização dos produtos formados e o mecanismo de autocicatrização através da análise de FTIR	115
4.5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	120
5.	AVALIAÇÃO DA AUTOCICATRIZAÇÃO DE ARGAMASSAS COM PELLETS DE MINERAIS EXPANSIVOS REVESTIDOS DE PC E SS.....	125
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA E CINZA PESADA.....	125
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PELLETS REVESTIDOS COM PC E SS	129
5.2.1	Propriedades físicas e morfológicas dos pellets	129
5.2.2	Comportamento da reatividade dos pellets.....	136
5.3	CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO DOS PELLETS	137
5.4	INFLUÊNCIA DOS PELLETS COM REVESTIMENTO NAS PROPRIEDADES DA ARGAMASSA	140
5.4.1	Propriedades física-mecânicas	140
5.4.2	Distribuição dos pellets com revestimento na matriz cimentícia	148
5.5	AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE AUTOCICATRIZAÇÃO DE FISSURAS EM ARGAMASSA UTILIZANDO PELLETS COM REVESTIMENTO	151
5.5.1	Selamento da fissura superficial e interno	151
5.5.2	Análise da autocicatrização das argamassas com pellets revestidos através da absorção de água por capilaridade, sorptividade e permeabilidade de água	160
5.5.3	Caracterização dos produtos formados entre as fissuras	163
5.6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	166
6.	CONCLUSÕES GERAIS.....	170
6.1	FUTURAS INVESTIGAÇÕES.....	171
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	172
	ANEXO.....	187

1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A fissuração é um fenômeno inevitável que ocorre em todos os materiais cimentícios devido a diversas ações ambientais e mecânicas. É crucial salientar que fissuras em concreto e argamassa podem comprometer o desempenho em termos de durabilidade dos materiais, representando uma manifestação patológica que pode criar um caminho preferencial para a entrada de agentes agressivos, como cloretos. As microfissuras também podem impactar a permeabilidade à água e a estética de edifícios.

Além disso, fissuras podem levar à deterioração do concreto devido à corrosão das armaduras, podendo resultar no colapso da estrutura de edifícios, dependendo da severidade e do tamanho das fissuras [1]. Isso ocasiona manutenção contínua de construções, gerando despesas significativas para reparos e instalações. Índices demonstram custos significativos associados à melhoria ou manutenção de infraestruturas de edifícios e pontes em escala global.

Em 2006, os Estados Unidos apresentaram despesas com reparos, proteção e reforço em estruturas que variaram de 8 a 23 bilhões de dólares, enquanto os custos relacionados à manutenção devido à corrosão do aço alcançaram 125 bilhões de dólares[2]. Atualmente, 46.154 ou, aproximadamente, 7,5% das pontes do país não possuem condições estruturais adequadas. De acordo com a Sociedade Americana de Engenheiros Civis - ASCE (2021) [3], em breve será necessário gastar cerca de 125 bilhões de dólares em reparos de pontes no país. Em países europeus como França, Itália e Alemanha, os custos de manutenção e reparo variam entre 76,6 e 99,9 bilhões de euros, conforme Medeiros et al. [4]. De acordo com a Comissão Europeia (2021) [5], a União Europeia e o Reino Unido gastaram aproximadamente 4-6 bilhões de euros por ano e 2,5 milhões de euros por ano, respectivamente, em reparos de pontes e edifícios.

Para lidar com esses problemas e reduzir esses custos de manutenção das infraestruturas das edificações, pesquisadores estão explorando materiais cimentícios com capacidade de autocicatrização, ou seja, materiais que, quando fissurados, possam se reparar em condições específicas sem intervenção externa [6–13].

Nesse contexto, materiais cimentícios com autocicatrização e o desenvolvimento de agentes de cura encapsulados representam abordagens científicas promissoras para solucionar problemas comuns na indústria da construção em todo o mundo.

Dessa forma, existem dois mecanismos de autocicatrização: autógeno e autônomo. O sistema autógeno surge naturalmente dos próprios materiais constituintes. No entanto, seu efeito pode ser aprimorado pela incorporação de adições minerais, aditivos cristalizantes,

agentes expansivos à base de cimento de sulfato de cálcio aluminoso (CSA) e polímeros absorventes [8,14–19]. No entanto, a capacidade de autocicatrização autógena é limitada ao preenchimento de fissuras com até 0,1 mm [20,21]. Em contraste, a autocicatrização autônoma pode preencher fissuras com até 0,3 mm e, às vezes, selar fissuras com até 1 mm [22]. Nesse sistema, a autocicatrização ocorre pelo encapsulamento dos agentes de cura em microcápsulas, grânulos, pellets e cápsulas a serem incorporados na matriz cimentícia.

Os agentes de cura frequentemente utilizados incluem sílica ativa (SF), óxido de magnésio (MgO), carbonato de sódio (Na_2CO_3), nitrato de sódio, bentonita, cimento Portland, poliuretano, monofluorofosfato de sódio e cimento de sulfato de cálcio aluminoso (CSA) [23,24]. Lee e Ryou [9,10] utilizaram um agente expansivo composto por CSA e Na_2CO_3 para promover a autocicatrização de argamassas. Assim, o método de revestimento em panela produziu grânulos com um diâmetro de 0,5 mm, em seguida foi aplicado o revestimento dos grânulos com filme de poliálcool vinílico (PVA). Os grânulos substituíram até 10% em massa, do cimento e resultaram no completo selamento de fissuras com larguras menores que 0,1 mm, 0,1–0,2 mm e maiores que 0,2 mm em 21 dias. MgO, SF e bentonita foram utilizados como agentes de cura por Alghamri et al. [6,20]. Uma máquina (pelitizadora) foi empregada para o desenvolvimento dos pellets, e um revestimento à base de PVA foi aplicado. Os resultados indicaram que a fluidez e a cinética de hidratação não foram afetadas com a incorporação de até 10% de pellets em relação à areia. Entretanto, a resistência à compressão diminuiu em cerca de 15% em comparação com a argamassa de referência (0% de pellets). De acordo com os autores, fissuras com abertura de 0,12-0,17 mm foram seladas durante 28 dias de cura em água. Wang et al. [25] produziram pellets à base de cimento Portland, introduzindo diferentes teores (0%-15%) de Na_2CO_3 para aprimorar a autocicatrização de materiais cimentícios. A influência de diferentes tamanhos de pellets (0,63-2,5 mm e 2,5-5 mm) e taxas de substituição (0%-20%) de pellets por areia foram analisados. Os autores concluíram que o aumento no teor de substituição e o uso de pellets de dimensões menores afetaram negativamente a fluidez da argamassa. Pellets com dimensões maiores conferiram melhor desempenho mecânico à argamassa após 28 dias e uma recuperação superior da resistência à flexão em comparação com pellets de tamanho menor. Cápsulas de cimento Portland modificadas com silicato de sódio para o desenvolvimento de materiais autocicatrizantes foram produzidas, conforme Papaioannou et al. [26]. As cápsulas com um tamanho de 2,5-5 mm foram parcialmente substituídas em diferentes teores (5%-20%) por areia. Os resultados demonstraram que o coeficiente de sorptividade das argamassas com incorporação das cápsulas reduziu em até 80%

após 28 dias de cura em água. Os autores relataram que a fluidez e as propriedades mecânicas das argamassas com cápsulas não foram afetadas.

Neste contexto, esta pesquisa apresenta como proposta utilizar novos agentes expansivo como o cimento aluminoso (CAC) e gesso FGD (resíduo industrial gerado no processo de dessulfuração de gases de dióxido de enxofre - SO_2). Já é conhecido que o cimento CAC não desenvolve etringita durante seu processo de hidratação. Portanto, ele tem sido utilizado em sistemas binários e ternários que consistem em cimento CAC, cimento Portland (OPC) e sulfato de cálcio ($\text{C}\bar{\text{S}}$) [27–29]. Por outro lado, o gesso FGD possui uma composição química semelhante ao gesso natural e pode ser usado como fonte de sulfato de cálcio no projeto binário de CAC- $\text{C}\bar{\text{S}}$ [30].

Adicionalmente, foi observado na revisão bibliográfica que pellets formados com adições pozolânicas (sílica ativa e cinza volante) pode reagir com hidróxido de cálcio livre na matriz de cimentícia e com a água para formar silicato hidratado de cálcio densificado (C-S-H), e promover o selamento da fissura [20].

Isso posto, o reaproveitamento de resíduos como lama vermelha (LV) e cinza pesada (CZP) que apresentam em sua composição química sílica e alumina, lhe conferindo propriedades pozolânicas, surgem como uma possibilidade de serem estudadas em conjunto com o sistema expansivo (CAC-C $\bar{\text{S}}$) para promover a autocicatrização do material.

1.1 RELEVÂNCIA E ORIGINALIDADE

Conforme mencionado anteriormente, esta pesquisa tem como objetivo abordar uma questão de grande relevância no âmbito da engenharia civil, relacionada à fissuração em materiais cimentícios, que afeta diretamente a durabilidade e a segurança de estruturas. A fissuração é um desafio significativo devido à exposição desses materiais a uma variedade de condições ambientais e carregamentos mecânicos. A necessidade de manutenção e reparos em infraestruturas de edificações gera custos substanciais em todo o mundo. Portanto, pesquisas nesse campo visam encontrar soluções inovadoras para reduzir esses custos e aprimorar a longevidade das estruturas.

A abordagem inovadora deste estudo consiste na investigação de materiais cimentícios com capacidade de autocicatrização, ou seja, materiais que têm a capacidade de se autorreparar automaticamente quando fissurados, sem a necessidade de intervenção externa. Além disso, a pesquisa explora o uso de novos agentes autocicatrizantes, como o cimento aluminoso (CAC)

em conjunto com gesso FGD (agente expansivo), LV e CZP (adições minerais), para promover a autorreparação desses materiais.

Nesse contexto, os agentes de cura foram encapsulados por meio de um processo de pelletização, em contraposição ao método tradicionalmente empregado, que envolve equipamentos como a pelletizadora e o granulador. A pesquisa se divide em duas frentes: a autocicatrização de materiais cimentícios com a incorporação de pellets (i) não revestidos e (ii) revestidos com cimento Portland (PC) e silicato de sódio (SS).

Adicionalmente, o estudo avaliou o impacto de diferentes tamanhos de pellets e concentrações de incorporação nas propriedades físico-mecânicas e na capacidade de autorreparação da argamassa.

Esta pesquisa tem o potencial de contribuir para a durabilidade e segurança de estruturas à base de cimento Portland, oferecendo oportunidades para redução de custos na manutenção. O tema é relevante, e a abordagem inovadora proposta representa uma contribuição valiosa para a pesquisa nacional e internacional, assim como para a indústria da construção civil sustentável.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste estudo é avaliar a eficácia da autocicatrização de fissuras em argamassas, empregando um processo de autocura autônoma. Isso envolve a fabricação de pellets de diversos tamanhos, cada um contendo agentes de cura encapsulados, incluindo CAC, FGD, LV e CZP.

1.2.1 Objetivo específico

- Avaliar o encapsulamento de diferentes agentes de cura por meio da técnica de pelletização convencional;
- Investigar a interface entre o núcleo reativo (agente de cura) e o invólucro produzido pela reação do PC com SS;
- Analisar a influência do efeito dos diferentes tamanhos de pellets (0,6-1,18, 1,18-2,34mm e 2,34-4,75mm), bem como das diferentes concentrações de incorporação (10% e 20%) dos pellets, sobre as propriedades físico-mecânicas e autocicatrizantes das argamassas;
- Avaliar o desempenho dos pellets no selamento das fissuras, recuperação das propriedades mecânicas e de durabilidade do material cimentício;
- Investigar o mecanismo subjacente de autocicatrização.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

Este trabalho é estruturado em seis capítulos conforme descrito a seguir:

As principais etapas da tese são apresentadas na Figura 1. O primeiro capítulo aborda a introdução à pesquisa, fornecendo justificativas e destacando a originalidade do estudo. O capítulo apresenta os objetivos que orientam a pesquisa, incluindo um objetivo geral e objetivos específicos. Adicionalmente fornece uma visão completa da estrutura geral da tese.

O referencial teórico é apresentado nos capítulos 2. Nesse capítulo são apresentados sistemas expansivos e uma revisão de literatura sistemática do conceito de autocicatrização autônoma.

O terceiro capítulo detalha a metodologia utilizada para conduzir os estudos abordados na tese.

O capítulo 4 concentra-se na análise do impacto dos pellets de agentes expansivos nas características físicas-mecânicas e no processo de autocicatrização das argamassas. O capítulo 5 apresenta os resultados obtidos e as discussões relacionadas ao desenvolvimento de argamassas autocicatrizantes, através da utilização de pellets de minerais expansivos revestidos de cimento Portland (PC) e silicato de cálcio (SS). O sexto capítulo oferece as conclusões gerais, sintetizando as descobertas obtidas ao longo de toda a tese. Além disso, neste capítulo apresenta sugestões e orientações para investigações futuras na área de estudo. Por fim, o capítulo inclui as referências bibliográficas utilizadas como base para a pesquisa.

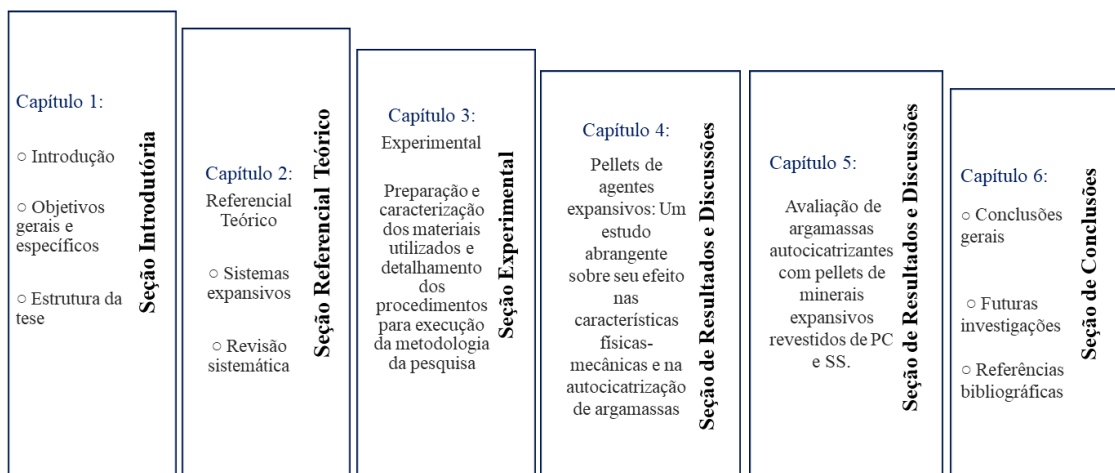


Figura 1 – Diagrama geral da estrutura da tese

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 SISTEMAS EXPANSIVOS

Os cimentos expansivos constituem uma variedade de cimento que, ao serem misturados com água, geram uma pasta cujo volume aumenta após a pega, atingindo um grau superior ao alcançado pelo cimento Portland. As tensões resultantes desse aumento volumétrico estão condicionadas a restrições internas ou externas e podem manifestar-se tanto em regime de compressão quanto em tração [31,32].

No entanto, esses cimentos expansivos, principalmente o cimento sulfoaluminato de cálcio (CSA), estão sendo utilizados em conjunto com materiais cimentícios suplementares (SCMs) e aditivos cristalizantes (CAs), para promover a autocicatrização de fissuras intrinsecamente de concretos e argamassas através da cura autógena [7,11,33,34]. Além disso, pesquisas recentes estão empregando esses agentes expansivos em forma grânulos/pellets envolvidos por um filme de álcool polivinílico (PVA), e como agente cicatrizante inserido no interior de microcápsulas, com o intuito de realizar através da cura autônoma o fechamento de fissuras do material a base de cimento Portland [35–38]

Diante disso, a ACI 223 [31], classifica as misturas expansivas através das seguintes denominações:

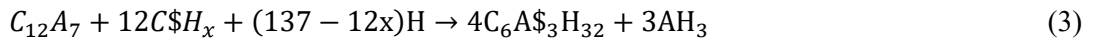
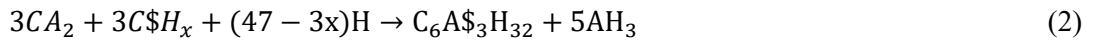
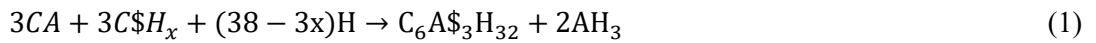
- *Componente expansivo Tipo K*: uma mistura de cimento Portland (OPC), cimento sulfoaluminato de cálcio (CSA) e sulfato de cálcio (C\$);
- *Componente expansivo Tipo M*: uma mistura de cimento Portland (OPC), cimento aluminato de cálcio (CAC) e sulfato de cálcio (C\$);
- *Componente expansivo Tipo S*: uma mistura de cimento Portland (OPC), cimento de aluminato tricálcio (C_3A) e sulfato de cálcio (C\$);
- *Componente expansivo Tipo G*: uma mistura de cimento Portland (OPC), óxidos de cálcio (CaO) e alumínio (Al_2O_3).

Ressalta-se que os componentes expansivos Tipo K, M, S são baseados na formação de etringita. Já o componente expansivo Tipo G, baseia-se na formação de cristais de hidróxido de cálcio.

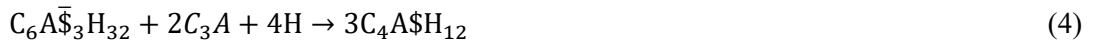
O mecanismo expansivo associado à formação de etringita em sistemas de cimento CSA e CAC foram amplamente estudados [29,39,40]. Os autores apontam que existem duas teorias para explicar a expansão da etringita: a teoria do crescimento do cristal e a teoria do inchamento, descritas por Cohen [41]. De acordo com a teoria do crescimento dos cristais, a expansão é causada pelo crescimento de cristais de etringita que se formam nas superfícies das partículas

expansivas ou na solução supersaturada. O crescimento desses cristais é responsável pela pressão de cristalização e, portanto, a força expansiva. Na teoria do inchamento, a expansão é causada devido à adsorção de água pela grande superfície de gel de etringita, que acarretaria fortes pressões de inchamento, levando a uma expansão geral do sistema.

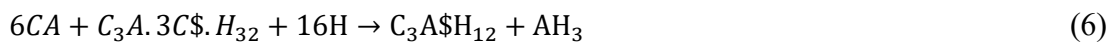
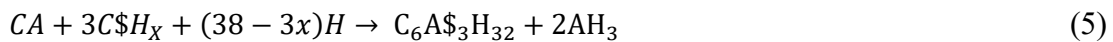
Conforme Georgin e Prud [28], Bizzozero et al. [29], em sistema binário (CAC-C\$), o CAC reage com o sulfato de cálcio através dos componentes de aluminato monocálcico (CA), di aluminato de cálcio (CA₂) e mayenita (C₁₂A₇), levando formação de etringita e gibbsita / hidróxido de alumínio amorfo, conforme as Eq. (1), (2) e (3), em que x=0 representa anidrita, x=0,5 hemidrato e x=2 gesso.



Quando o sulfato de cálcio se torna insuficiente para reagir com CA, forma-se monossulfato de cálcio (Eq. (11)).



No sistema ternário (CAC-OPC-C\$), diferentes mecanismos de hidratação podem acontecer, ou seja, quando o cimento Portland é o principal componente, com CAC e C\$ em menores quantidades, ocorre formação de etringita, hidratação dos silicatos e formação de monossulfato (similar a hidratação do cimento Portland puro). Quando a quantidade de CAC é alta e de C\$ é baixa, ocorre primeiramente a formação de etringita (Eq. (5)), em seguida a formação de monossulfato (Eq. (6)), desbloqueando a hidratação do silicato (Eq. (7)). Para um sistema binário com altas quantidades de CAC e C\$, a formação de etringita ocorre primeiramente (Eq. (5)), seguida da hidratação dos silicatos (Eq. (7)) e dos aluminatos não reagidos (Eq. (8))[29,42].



A Tabela 1 apresenta as composições estudadas, bem como os resultados de resistência à compressão e expansão expostas na literatura referente aos sistemas binários CAC-C\$ e ternários CAC-OPC-C\$. Nota-se que cimentos com maior presença de produtos contendo alumina possibilitam o uso de maiores teores de C\$ [43]. No entanto, para misturas com CAC-C\$, o teor de incorporação do sulfato de cálcio deve ser de 30-45%, uma vez que devido ao excesso de C\$, as amostras podem apresentar grande expansão pela formação de etringita tardia [44]. Está informação encontra-se em concordância com os estudos realizados por Bizozzero et al. [29], no qual afirmam que a expansão aumenta lentamente e linearmente para um sistema com 38% de C\$ e 62% de CAC. Acima deste limite, as amostras tendem a se expandir gradualmente e, eventualmente falham, como ocorreu para a mistura com 43,0% de C\$ em conjunto com 57% de CAC, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Composições de misturas CAC-OPC-C\$ e CAC-C\$, principais propriedades e produtos formados

Estudos	Composição (% em massa)			Rc (MPa)		Expansão/ Retração	Produtos hidratados
	CAC	OPC	C\$	1d	28d		
Onishi e Bier [43]	64	13	23,0 (α H)	20,0	-	1700 μ m/mm	
	32,0	50	18,0 (α H)	4,0	-	<8000 μ m/mm*	
	64,0	13,0	23,0 (β H)	18,0	-	700 μ m/mm	Etringita
	32,0	50,0	18,0 (β H)	4,5	-	<8000 μ m/mm*	Etringita
	64,0	13	23,0 (A)	14,9	-	- 300 μ m/mm	Etringita, AFm
	32,0	50	18,0 (A)	16,5	-	-50 μ m/mm	Etringita, AFm
	64,0	13	23,0 (DH)	16,0	-	250 μ m/mm	
	32,0	50	18,0 (DH)	15,2	-	5500 μ m/mm	
Schaefer et al. [45]	25,0	15,0	60,0 (FG)	14,9	18,0	-	Etringita, gesso
	25,0	15,0	60,0 (FA)	15,1	25,0	-	Etringita, gesso, anidrita
	25,0	15,0	60,0 (β H)	3,5	9,9	-	Etringita, gesso
Georgin e Prud [28]	75,0		25,0 (α G)	-	-	-	Etringita, AH, Monossulfoaluminato
Xu et al. [46]	51,7	22,5	25,8 (A ^{T0})	8,0	42,0	-	Etringita, CA, CA ₂
	51,7	22,5	25,8 (A ^{T10})	19,0	40,0	-	Etringita, CA, CA ₂
	51,7	22,5	25,8 (A ^{T20})	19,2	44,0	-	Etringita, CA, Afm, CA ₂
	51,7	22,5	25,8 (A ^{T40})	27,0	39,0	-	CA ₂ , AFm, stratlingita (devido reação C-S-H-AH3)

Estudos	Composição (% em massa)			Rc (MPa)		Expansão/ Retração	Produtos hidratados
	CAC	OPC	C\$	1d	28d		
	51,7	22,5	25,8 (H ^{T0})	4,0	44,0	-	Etringita, AFm, CA
	51,7	22,5	25,8 (H ^{T10})	12,0	32,0	-	Etringita, AFm, CA
	51,7	22,5	25,8 (H ^{T20})	18,0	34,0	-	Etringita, AFm, CA
	51,7	22,5	25,8 (H ^{T40})	52,0	48,0	-	Etringita, AFm, CA, CA ₂
Bizzozero et al. [29]	57,0	-	43,0 (G)	-	-	0,7-2,5%*	-
	58,7	-	41,3 (G)	-	-	0,4-1,8%	Etringita, AH ₃
	66,0		34,0 (G)			0,2-0,22%	Etringita, AH ₃
	71,0	-	30,0 (G)	-	-	0,2-0,22%	-
	84,0	-	16,0 (G)	-	-	0,2-0,2%	-
Zhang et al. [47]	10,0	90,0	-	4,0	39,0	0,0 – 0,11%	-
	10,0	85,0	5,0 (A)	12,0	50,0	0,0- 0,075%	-
	10,0	80,0	10,0 (A)	10,0	48,0	-0,015- 0,048%	-
	10,0	75,0	15,0 (A)	8,0	44,0	-0,03 – - 0,01%	Etringita, CH, C ₃ S – C ₂ S
	10,0	85,0	5,0 (DH)	7,0	45,0	0,0- 0,081%	-
	10,0	80,0	10,0 (DH)	17,0	52,0	-0,01 – 0,07%	-
	10,0	75,0	15,0 (DH)	16,0	45,0	-0,03 – 0,03%	Etringita, CH, C ₃ S – C ₂ S
	10,0	85,0	5,0 (H)	3,9	54,0	-0,015 – 0,04%	-
	10,0	80,0	10,0 (H)	2,5	36,0	-0,015 – 0,028%	-
	10,0	75,0	15,0 (H)	3,0	37,0	-0,035 – - 0,05%	Etringita, CH, C ₃ S – C ₂ S

Legenda: Rc – Resistência à compressão, A- Anidrita, H – Hemidrato, DH – Dihidrato, G – Gesso, FA – Fosfoanidrita, FG – Fosfogesso, C₃S - alita, C₂S - belita, CH - portlandita,

* Expansão destrutiva

(A, H)^{T10, T20, T40} – Temperatura de cura

2.1.1 Adições minerais em sistemas CAC-C\$

A utilização do cimento aluminato de cálcio geralmente é em conjunto com cimento Portland e sulfato de cálcio. Por isso, a incorporações de adições minerais como a cinza volante, sílica ativa e escória de alto forno em sistemas CAC-C\$ ainda é pouco relatada na literatura.

Neste contexto, Fernández-Carrasco e Vázquez [48], desenvolveram materiais ricos em etringita pela incorporação de cinzas volantes, em composições ternárias de CAC-C\$-CV. Pastas foram produzidas com uma relação a/agl de 0,6 e teores de 5-70% de cinza volante fora adicionados no sistema. Em resumo, os autores produziram seis matrizes cimentícias

apresentadas na Figura 2. As características mineralógicas e microestruturais dessas matrizes foram estudadas por DRX e FTIR aos 4 dias de hidratação.

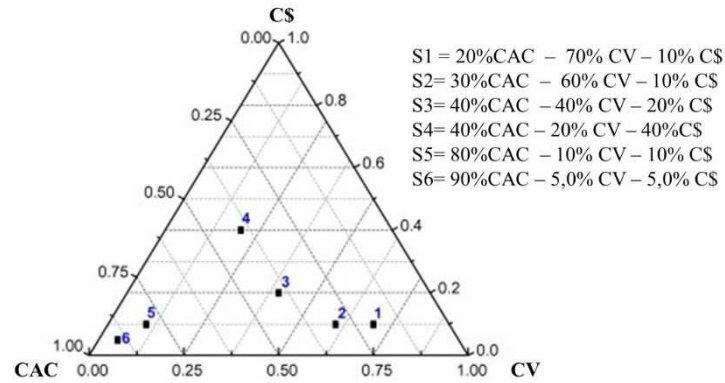


Figura 2 - Formulações do sistema ternário (CAC-CV-C\$)

Fonte: Adaptado de Fernández-Carrasco e Vázquez [48]

Através dos resultados de DRX e FTIR foi verificado que as amostras S1-S4 apresentaram maior conteúdo de etringita formado. Para as amostras com alto teor de CAC maior quantidade de gibsita foi formada, além de apresentar fases comuns da hidratação do cimento aluminoso como C_2ASH_8 e C_4AH_x . Para Fernández-Carrasco e Vázquez [48], os mecanismos de hidratação não dependem da relação CV/CAC, mas há uma tendência de aumento do conteúdo de etringita com o aumento da incorporação da CV. Além disso, à medida que aumenta a relação CAC/C\$, a quantidade de etringita detectada diminui. Segundo os autores isso ocorre devido à presença rica de fases de aluminato na mistura, mas pouca quantidade em sulfato. Por fim, os autores concluíram que a maior quantidade de etringita dependendo exclusivamente do aumento da relação SO_3/Al_2O_3 . Desta forma, a mistura com S4 = 40CAC-40CV-20C\$ apresentou maior relação SO_3/Al_2O_3 (1,10), logo maior conteúdo de etringita.

Em cenário mundial, a substituição de cinza volante pelo cimento Portland já vem sendo empregada na indústria da construção civil. Porém, a cinza pesada (CZP) gerada também no processo de combustão de carvão geralmente é descartada como resíduos em aterros sanitários, originando uma preocupação ambiental. Isso ocorre, pois este material possui características que limitam a sua utilização em grande escala.

Outro resíduo que causa preocupação ambiental é a lama vermelha. Esse resíduo é gerado no processo de refino da bauxita para produção de alumina (Al_2O_3), através do processo químico de Bayer, que é baseado na reação com hidróxido de sódio sobre calor e alta pressão.

A lama vermelha contém sílica, alumina e hematita em sua composição química, isso lhe confere propriedades pozolânicas.

Diante disso, a influência da incorporação da cinza pesada e lama vermelha foram avaliadas em sistemas CAC-C\$ por Manfroi [49]. Argamassas foram produzidas com traço (cimento:areia) de 1:3 e relação a/aglo de 0,4. O gesso FGD foi calcinado a 150 °C para obter a forma de hemihidrato. Já a substituição de CAC+FGD por lama vermelha e da cinza pesada variou entre 5% e 15%. Através dos resultados foi possível concluir que as argamassas produzidas com lama vermelha e/ou cinza pesada em substituição parcial ao cimento aluminoso e gesso FGD, apresentaram os maiores valores de resistência à compressão, tração na flexão e as menores sorptividades, para amostras com uma relação CAC/FGD igual a 4,0 e 5,7, ou seja, um sistema com 12 a 20% de FGD. A maior resistência e a menor sorptividade destas argamassas está relacionada a maior quantidade de etringita formada. Os resultados da liberação de metais pesados das argamassas produzidas com lama vermelha mostraram que o teor de substituição de cimento aluminoso e gesso FGD por LV mais indicado é de 5%. Além disso, o teor de 5% de cinza pesada em substituição ao cimento aluminoso e gesso FGD não alterou a estrutura mineralógica das argamassas e contribuiu no encapsulamento dos metais pesados.

Até o presente momento, verifica-se a insuficiência de pesquisas relacionadas a combinações binárias constituídas por CAC-C\$ e à inserção de resíduos sólidos industriais, tais como gesso FGD, lama vermelha e cinza pesada. Contudo, há um indicativo na literatura sobre o benefício decorrente da utilização desses materiais no sistema expansivo (CAC-C\$). Nesse cenário, a presente pesquisa contribui para a investigação desses materiais como agentes cicatrizantes, visando a viabilidade da autocicatrização de composições à base de cimento.

2.2 AUTOCICATRIZAÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS

O concreto ou argamassa autocicatrizante refere-se ao material que possui a capacidade de reparar pequenas fissuras, sem qualquer diagnóstico ou intervenção externa. A abordagem de autocicatrização em matrizes cimentícias pode ser dividida em autocicatrização autógena e autônoma. Desta forma, a autocicatrização autógena é originada naturalmente dos materiais cimentícios. Usualmente sua eficiência pode ser melhorada através da incorporação de adições minerais, fibras, nanomateriais e agentes expansivos. Já a autocicatrização autônoma é decorrente da adições não convencionais diferentes de partículas de cimento não hidratadas, que possuem o potencial de reparar fissuras maiores [50]. Nos subtópicos a seguir, os dois tipos de autocicatrização anteriormente citados serão abordados com maiores detalhes.

2.3 AUTOCICATRIZAÇÃO AUTÓGENA

O processo de recuperação que utiliza como base os materiais componentes da mistura é denominado de autocicatrização autógena. Nessa conjuntura, estes materiais podem estar presentes mesmo quando não projetados especificamente para a autocicatrização. Como pode ser observado na Figura 3 o processo de autocicatrização autógena pode ser decorrente de causas físicas, químicas ou mecânicas [51].

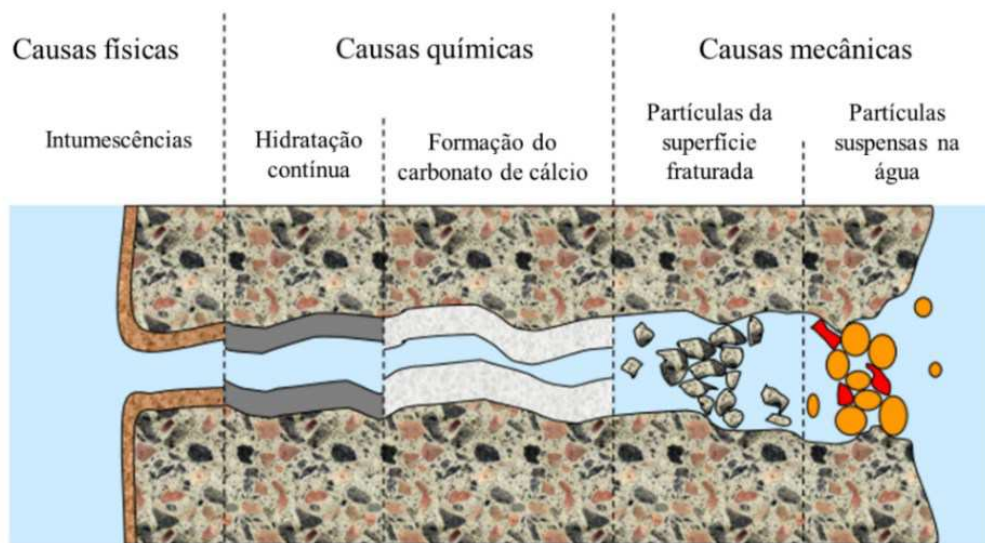


Figura 3 - Diferentes causas que promovem a autocicatrização autógena

Fonte: Adaptado de Reinhardt et al. [51]

As causas físicas ocorrem devido ao inchamento da pasta de cimento hidratada devido à absorção de água do sistema. Estima-se que este efeito de inchamento pode reduzir o fluxo de fluídos nas fissuras em até 10% [51]. Já as causas químicas são decorrentes de dois mecanismos, sendo estes: i) hidratação das partículas de cimento não hidratadas e ii) precipitação do carbonato de cálcio nas fissuras, decorrente da reação entre os íons cálcio (Ca^{2+}) e os íons carbonato provenientes da água disponível ou do dióxido de carbono (CO_2) presente na entrada da fissura [52]. Além disso, a presença de partículas finas na água que percorre as fissuras e os pequenos fragmentos da matriz cimentícia fraturada são as duas causas mecânicas associadas à autocicatrização autógena.

Neste âmbito, a capacidade de autocicatrização é relacionada com o tempo de hidratação da matriz cimentícia no momento da fissuração. Em idades iniciais, devido ao elevado teor de partículas de cimento anidras, a hidratação contínua é o principal mecanismo de cicatrização da

matriz. Em idades posteriores, a precipitação do carbonato de cálcio se torna o mecanismo principal. Contudo, destaca-se que a presença de água é essencial para a ocorrência dos dois mecanismos de autocicatrização [53].

A formação de carbonato de cálcio em fissuras foi amplamente reportada em estudos prévios relacionados à autocicatrização de materiais cimentícios [34,54–56]. A Figura 4 ilustra o mecanismo de precipitação do carbonato de cálcio. Como pode ser observado, quando a matriz cimentícia é exposta a água, gradualmente libera íons Ca^{2+} . Desta forma, a água presente na fissura é caracterizada por elevada concentração de íons Ca^{2+} , diferentemente da água externa à fissura, caracterizada por uma concentração inferior devido à diluição dos íons. De maneira contrária, a concentração de íons carbonato (CO_3^{2-}) é elevada no ambiente exterior e baixa no interior da fissura. Em função disso, é na região próxima à abertura da fissura que ocorre a precipitação do carbonato de cálcio em função das elevadas concentrações de íons cálcio e carbonato, conforme evidenciado no gráfico apresentado na Figura 4.

A Figura 5 também mostra que a precipitação de carbonato de cálcio, indicada pelas setas, é elevada na abertura da fissura e é menor nos demais regiões da fissura.

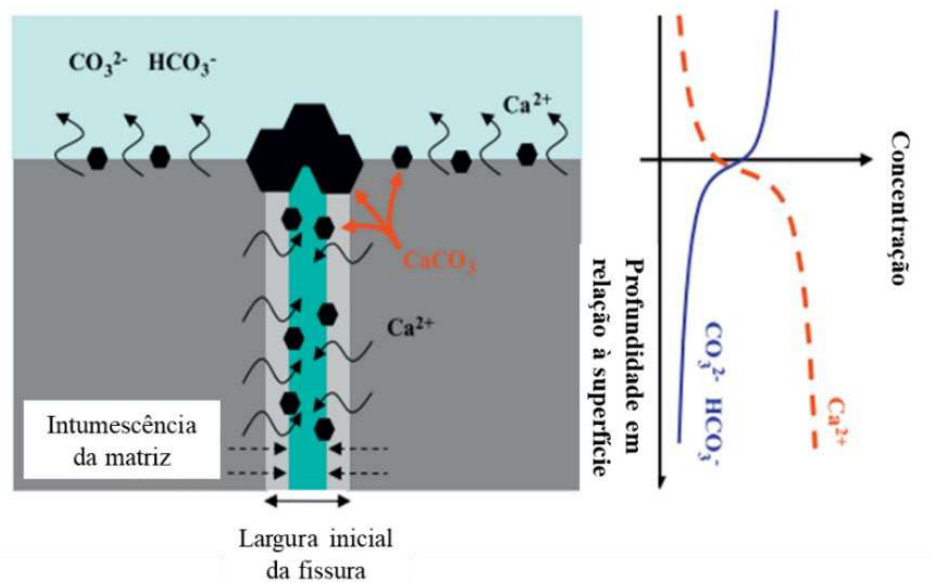


Figura 4 - Ilustração esquemática da precipitação do carbonato de cálcio

Fonte: Adaptado de Sisomphon et al. [34]

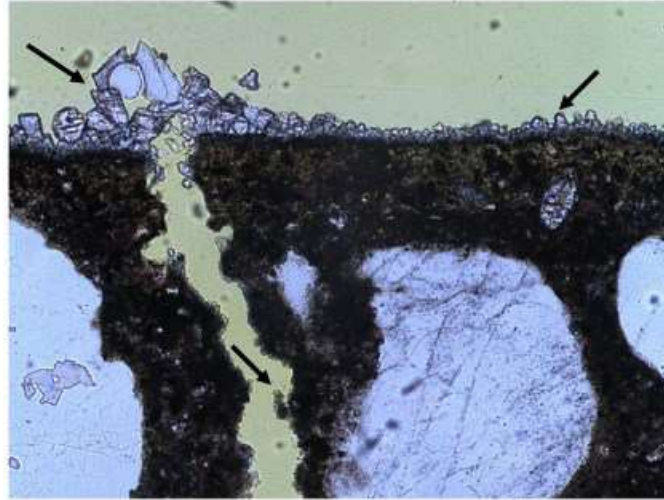


Figura 5 - Precipitação do carbonato de cálcio em diversas regiões da fissura

Fonte: Adaptado de Sisomphon e Copuroglu [57]

Em relação à largura máxima das fissuras que podem ser seladas através da autocicatrização autógena, os valores reportados são divergentes. Esses valores variam entre 5 e 300 μm . Entretanto, verifica-se uma maior probabilidade da autocicatrização autógena selar fissuras de menores dimensões [52,53].

Isto posto, nos subtópicos a seguir serão abordadas as alternativas usualmente empregadas para melhorar a hidratação ou cristalização de matrizes cimentícias e, conseqüentemente, estimular ou promover a autocicatrização autógena, sendo estas: incorporação de adições minerais e minerais expansivos, de aditivos cristalizantes, de polímeros superabsorventes e, por fim, a utilização de agentes expansivos

2.3.1 Adições Minerais Pozolânicas

É evidente a tendência de aumento da incorporação de adições minerais em materiais cimentícios a nível mundial e nacional. Estima-se que entre 1990 e 2016, a incorporação de materiais pozolânicos para a produção de clínquer no Brasil aumentou de 93,2 para 715 mil toneladas (WBCSD, 2016). A utilização de adições minerais afeta a cinética de hidratação, as propriedades no estado fresco e endurecido das matrizes cimentícias, bem como o potencial de autocicatrização autógena. Nesse sentido, além de auxiliar o processo de colmatação de fissuras, as adições minerais também reduzem a quantidade de cimento empregada e, conseqüentemente, o impacto ambiental causado pela indústria de cimento através da redução do consumo de energia e da emissão de dióxido de carbono.

A maioria dos estudos que avaliaram o efeito de adições minerais na capacidade de autocicatrização de matrizes cimentícias utilizaram a escória de alto-forno [14,59] [14,59,60], cinza volante [1,61,62], ou sílica ativa [63]. As escórias, reconhecidas como adições cimentantes, têm sido identificadas na revisão, apresentando, por natureza, uma composição que inclui óxido de cálcio, dióxido de silício, óxido de alumínio e óxido férrico. Ressalta-se que a escória pode ser empregada como material suplementar na produção de cimentos hidráulicos mistos, classificados como tipos IS e S de acordo com a ASTM C595 [64].

Van Tittelboom et al. [65] observaram que a escória de alto forno e a cinza volante reagem mais lentamente em comparação ao cimento Portland, resultando em uma quantidade superior de material anidro disponível na matriz para a autocicatrização das fissuras em decorrência da hidratação contínua. Entretanto, como tais adições minerais consomem o hidróxido de cálcio em função da atividade pozolânica, ocasionam uma redução no potencial de formação do carbonato de cálcio. Pode-se inferir que a substituição do cimento por escória de alto forno ou cinza volante melhora a eficiência da cicatrização de fissuras autógenas, sendo a escória de alto forno o material ligante alternativo que resulta em maior aprimoramento, especialmente quando a hidratação contínua é o principal mecanismo.

Em estudos realizados por Jaroenratanapirom e Sahamitmongkol [63], os autores avaliaram a autocicatrização autógena em argamassas com três diferentes adições minerais: 10% de sílica ativa (SA), 30% de cinza volante (CV) e 1% de aditivo cristalizante (AC). As misturas foram preparadas com uma relação a/c de 0,45 e, fissuras aos 3 e 28 dias foram realizadas através do ensaio de tração por compressão diametral. Posteriormente as amostras foram armazenadas em água.

Os resultados mostraram que as argamassas fissuradas aos 3 dias com abertura $\leq 0,05$ mm, apresentaram um selamento completo dentro de 7 dias para mistura AC, enquanto as demais obtiveram o selamento total das fissuras aos 12 dias de cura. Para fissuras com maiores aberturas (0,2-0,3 mm) realizadas aos 3 dias, o comportamento das argamassas com adições minerais foi oposto, uma vez que a mistura SA apresentou um desempenho mais eficiente de autocicatrização do material, alcançando em 19 dias o selamento completo da fissura [63].

A Figura 6, apresenta os resultados das fissuras com aberturas (0,1-0,2mm e 0,2 – 0,3 mm) aos 28 dias, observa-se que a argamassa que apresentou melhor comportamento e potencial na autocicatrização de fissuras foi a mistura com sílica ativa. Diante disso, os autores concluíram que mistura cristalina (1% AC) foi a mais eficaz para melhorar o desempenho de autocura de uma argamassa com pequenas fissuras (0 - 0,05 mm) em ambas as fissuras induzidas aos 3 e 28 dias. No entanto, para uma fenda com maiores aberturas (0,1-0,2mm e 0,2-

0,3mm), a mistura com sílica ativa alcançou o melhor comportamento na autocura autógena, principalmente quando a fissura foi gerada aos 28 dias. Além disso, Jaroenratanapirom e Sahamitmongkol [63] ressaltam que os produtos de cura formados em todas as argamassas são compostos principalmente de carbonato de cálcio (CaCO_3).

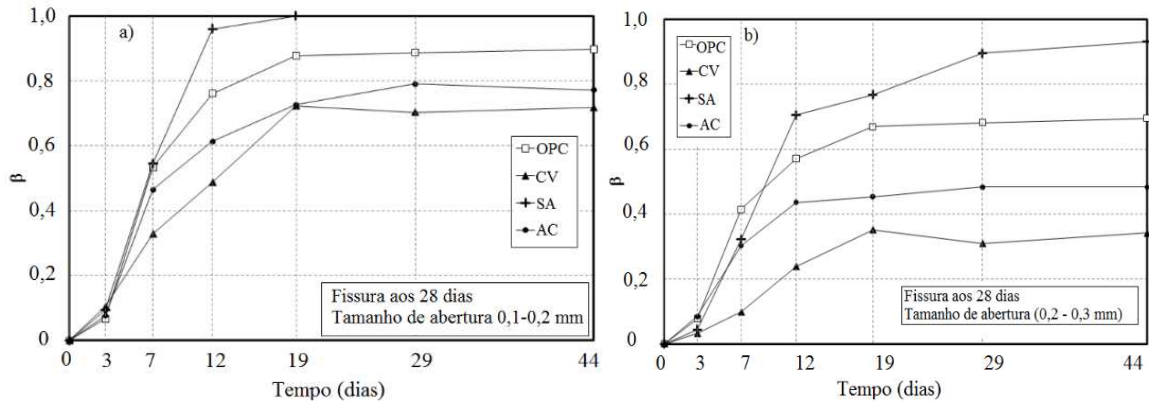


Figura 6- Proporção de autocura das argamassas fissuradas aos 28 dias, a) tamanho fissura 0,1-0,2 mm, b) tamanho da fissura 0,2-0,3mm

Fonte: Adaptado de Jaroenratanapirom e Sahamitmongkol [63]

A adição de escória de alto forno apresenta um melhor desempenho de autocura do concreto quando comparado a cinza volante, o que provavelmente se deve ao maior valor de pH da solução de poros e maior teor de CaO da escória que favorecerá a precipitação da calcita (CaCO_3) [50]. Por outro lado, estudos indicam que a escória pode auxiliar na autocicatrização devido a sua alta área superficial que oferece mais locais de nucleação e íons OH, bem como álcalis, no fluido dos poros [66].

Estes resultados corroboram com o estudo de Van Tittelboom et al. [65], no qual analisaram as propriedades de cura autógena de argamassas com cinza volante e escória de alto forno. As misturas foram produzidas através da substituição do cimento Portland por 30% e 50% de CV, e 50% e 70% de GGBFS. Além disso, duas relações de a/c 0,4 e 0,5 foram empregadas com o intuito de avaliar a influência na autocicatrização autógena através dos ensaios de calorimetria isotérmica, selamento da fissura e permeabilidade à água. De acordo com os resultados de calorimetria, foi observado nas pastas de cimento Portland que um aumento da relação a/c de 0,4 para 0,5 tende a diminuir a eficiência de cicatrização de fissuras autógenas. Segundo os autores, uma razão a/c mais baixa resulta em uma produção de calor cumulativa mais alta (~ 45 J/g), e, portanto, uma maior capacidade para o selamento das fissuras. Isto ocorre, pois, pastas com uma baixa relação a/c (0,4) contêm mais partículas não hidratadas

e, portanto, ao serem re-umedecidas, mais cimento tende a reagir, conseqüentemente produzirá maior quantidade de calor.

Nesta conjuntura, Darquennes et al. [59], avaliaram a capacidade de um material autorrecuperável com escória de alto-forno para melhorar sua resistência aos cloretos. Diante disso, foram produzidas três misturas de argamassas, a primeira com cimento Portland (OPC), a segunda cimento de escória de alto forno (OPC+GGBFS) e, por fim, uma mistura com 50% de GGBFS. As fissuras foram realizadas aos 7 dias em corpos de prova cilíndricos ($\text{Ø}50 \times 100 \text{mm}$), em seguida as amostras foram curadas em água até a idade de 21 e 28 dias. Os resultados de migração de cloreto no estado estacionário (D_{ssm}) após 14 e 21 dias de cura em água, 50%GGBFS apresenta o menor valor de D_{ssm} . Apesar de uma fissura inicial mais ampla ($152 \mu\text{m}$), o coeficiente de migração de cloretos da mistura OPC+GGBFS é equivalente à amostra referência (OPC) após a cura. Através destes resultados os autores confirmam que os materiais cimentícios contendo escória de alto forno apresentaram maior capacidade de autocura.

Neste contexto, são escassas as pesquisas que investigaram outros tipos de adições minerais em matrizes de cimento Portland frente à capacidade de autocicatrização, tais como o metacaulim [67,68], sílica ativa [69], argila calcinada [70], cinza da casca de arroz [71] dentre outros.

De acordo com Belie et al. [52], como a cinética de hidratação de materiais cimentícios com a incorporação de adições minerais usualmente é lenta nas primeiras semanas, alguns métodos vem sendo aplicados para acelerar o processo de autocicatrização, tais como: aplicação de soluções alcalinas, temperaturas de cura mais elevadas e a utilização de adições minerais de forma combinada.

2.3.2 Agentes expansivos

O uso de adições minerais pozolânicas é conhecido por contribuir para o desenvolvimento da autocura em concretos e argamassas. Da mesma forma, minerais expansivos têm demonstrado a capacidade de aprimorar a cura autógena do material, promovendo não apenas o selamento automático de fissuras, mas também a recuperação de propriedades mecânicas [16,18,72,73].

A literatura aponta que óxido de magnésio (MgO), cal virgem (CaO), cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e argila bentonita são os principais minerais expansivos utilizados para autocicatrização autógena [74,75], podendo ser combinados entre si [16,18,76]. Estudos

indicam que a mistura desses minerais, após a hidratação inicial, forma brucita $[Mg(OH)_2]$ e portlandita $[Ca(OH)_2]$, acelerando o mecanismo de autocura devido às propriedades de cimentação e formação de cristais [16,76]. A bentonita, em particular, é empregada devido às suas propriedades de inchamento e expansão em contato com a água.

Pesquisas conduzidas por Qureshi et al. [16], analisaram o desempenho da cura autógena com três minerais expansivos (MgO, CaO e bentonita) sob imersão contínua em água a 20 ± 1 °C. A proporção água-cimento foi determinada pelo limite de consistência padrão conforme ASTM C 187 (2016), possibilitando a comparação do desempenho da autocicatrização entre diferentes composições cimento-mineral sob condições de trabalhabilidade equivalentes.

Assim, as pastas foram formadas pela substituição do cimento Portland por cada mineral expansivo em 2,5%, 5,0% e 10,0%. Qureshi et al. [16] observaram um selamento eficaz das fissuras nas primeiras duas semanas, alcançando eficiências superiores a 95% após 28 dias para várias composições de pastas cimentícias, em comparação com a amostra de referência (100% OPC), que apresentou apenas 56% de eficiência. Notavelmente, bentonita e cal virgem demonstraram propriedades de vedação ligeiramente superiores ao óxido de magnésio. Contudo, a combinação de minerais resultou em eficiência de vedação aprimorada para a maioria das pastas analisadas. Quanto à recuperação de propriedades mecânicas, a amostra OPC90-M5-B5 mostrou uma recuperação de 60% na resistência à flexão aos 28 dias, enquanto OPC85-M5-B5-C5 apresentou 40%, em comparação com a pasta referência, que obteve apenas 6% de recuperação na propriedade mecânica.

Quanto aos produtos formados de cura os principais foram a calcita, portlandita, etringita e C-S-H. O MgO estimula a formação de brucita e outros produtos de hidrocarbonato de magnésio. A bentonita influenciou na formação de etringita e microestruturas estratificadas. Por fim, a cal virgem deu origem a produtos de hidratação à base de portlandita, calcita e cálcio [16]. Desta forma, observou-se que um teor limite de incorporação de 15% de minerais expansivos auxilia significativamente na autocicatrização das fissuras no material cimentício.

Uma alternativa adotada por alguns pesquisadores para melhorar o processo de autocicatrização de matrizes cimentícias é a utilização do CSA como agente expansivo. Nessa conjuntura, Sisomphon, et al. [34] avaliaram a autocicatrização de argamassas compostas por cimento Portland, cimento sulfoaluminato de cálcio (CSA) e aditivos cristalizantes, com relação a/c de 0,25. Aos 28 dias, as amostras foram pré-fissuradas visando introduzir aberturas de espessura entre 100 e 400 μm . Posteriormente, as amostras permaneceram imersas em água para que o processo de autocicatrização ocorresse. Os autores verificaram que o traço que gerou

os melhores resultados frente à capacidade de autocicatrização foi a mistura ternária composta por cimento Portland, 10% de CSA e 1,5% de aditivo cristalizante, ambos em substituição à massa de cimento. Essa mistura foi capaz de fechar completamente fissuras superficiais de espessura de 400 μm . A hipótese sugerida pelos autores para justificar o melhor desempenho das misturas com OPC/CSA e aditivo cristalizante no processo de autocicatrização está atrelada à maior quantidade de íons Ca^{2+} ocasionada pela incorporação de CSA e aditivo cristalizante, favorecendo a precipitação do carbonato de cálcio, principal produto responsável pela autocicatrização.

Em um estudo posterior de Sisomphon et al. [77], os autores avaliaram a autocicatrização e a capacidade de recuperação das propriedades mecânicas de uma mistura cimentícia de controle (M1) e misturas com 10% de CSA (M2), 1,5% de aditivo cristalizante (M3) e com 10% CSA + 1,5% aditivo cristalizante (M4). Os resultados indicaram que as misturas M2 e M4 apresentaram as melhores capacidades de recuperação das propriedades mecânicas, enquanto a M3 não teve incrementos significativos em tais propriedades. Os autores também constataram através do ensaio de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) que o carbonato de cálcio, C-S-H e etringita foram os principais produtos de autocicatrização formados no interior das fissuras. Desta forma, a formação de etringita no interior das fissuras foi observada nas amostras com CSA. Além disso, salientaram que o material que sela a abertura da fissura é composto apenas de carbonato de cálcio e que os demais produtos anteriormente citados foram identificados no interior das fissuras, como pode ser observado na Figura 7.

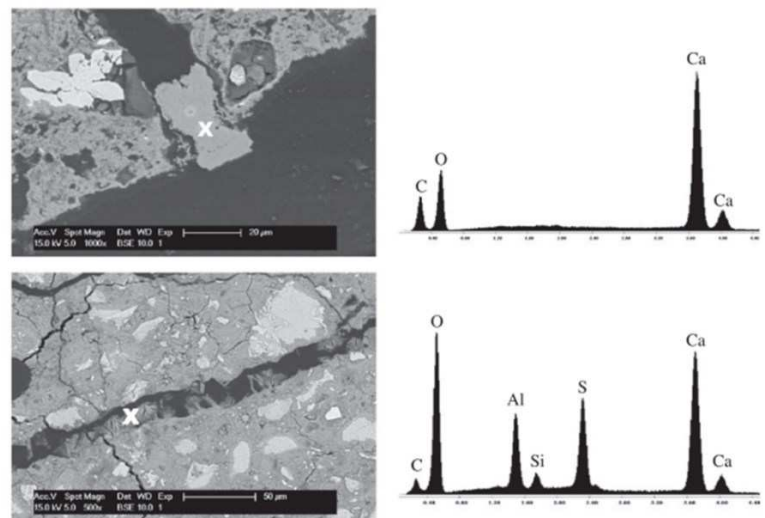


Figura 7 - Micrografias e EDS da amostra M4

Fonte: Adaptado de Sisomphon et al. [77]

Os resultados encontrados por Parck e Choi [11] também evidenciaram o potencial do CSA no que tange à autocicatrização autógena de matrizes cimentícias. Os autores avaliaram os produtos de autocicatrização de pastas de cimento Portland com percentuais de substituição de OPC por CSA de 5, 7 e 10% em relação à massa de cimento através dos ensaios de termogravimetria. A utilização de CSA aumentou em até 1,8 a quantidade de produtos de autocicatrização, em comparação com a mistura composta apenas por OPC. Além disso, em comparação à referência, a composição de OPC + 10% CSA apresentou teores de carbonato de cálcio e portlandita expressivamente superiores.

Neste contexto, é importante destacar o trabalho publicado por Sisomphon e Copuroglu [78] que avaliou misturas com cimento sulfoaluminato de cálcio e aditivos cristalizantes no que diz respeito ao processo de autocicatrização. Após o ingresso de água nas fissuras dos materiais ocorreu a formação de cristais de etringita, que ocasionaram um efeito de preenchimento das aberturas. Contudo, foram observadas microfissuras na zona de transição entre a matriz e os agregados, devido as reações expansivas da etringita. Isto posto, com o intuito de contornar o problema previamente relatado, os autores propuseram o encapsulamento do agente expansivo CSA para reduzir o risco de expansão descontrolado decorrente da formação de etringita e, conseqüentemente, o desenvolvimento de fissuras adicionais [21].

2.4 AUTOCICATRIZAÇÃO AUTÔNOMA

A autocicatrização autônoma é decorrente da incorporação de adições de engenharia não convencionais na matriz cimentícias com o intuito de promover o preenchimento de fissuras [52]. Destaca-se que este tipo de autocicatrização tem sido mais explorada em função do seu elevado potencial de aprimoramento quanto à criação de uma matriz cimentícia com capacidade de se autorreparar. Isto porque, enquanto os mecanismos de autocicatrização autógena são geralmente limitados a preencher fissuras com espessura entre 100 e 150 μm , os mecanismos da autocicatrização autônoma podem colmatar fissuras maiores que 300 μm e, em alguns casos, maiores que 1 mm. Além disso, usualmente são caracterizados por uma ação mais rápida e eficiente em comparação à autocicatrização autógena [52].

As pesquisas nesta área dão ênfase à utilização de microcápsulas, grânulos ou *pellets*, sistemas vasculares e bactérias com a capacidade de precipitar o carbonato de cálcio nas fissuras. Nos subtemas subsequentes, será discutida a concepção dos sistemas que empregaram

microcápsulas, grânulos e pellets em materiais cimentícios para promover a autocicatrização das fissuras. Essa temática representa o foco central desta pesquisa.

2.4.1 Microcápsulas

O processo de autocicatrização de matrizes cimentícias também pode ser realizado a partir de microcápsulas compostas por agentes de cura. Quando ocorre o rompimento destas cápsulas em decorrência de algum tipo de dano, o mecanismo de autocicatrização é desencadeado pela liberação do agente de cura na matriz. Isso porque, quando os agentes de cura como adições minerais ou aditivo cristalizantes são adicionados diretamente à matriz cimentícia sem qualquer tipo de proteção, podem reagir imediatamente, ocasionando um comprometimento da eficiência da autocicatrização, assim como efeitos secundários nas propriedades mecânicas da matriz [79]. Portanto, técnicas de encapsulamento são exploradas para contornar o problema previamente mencionado.

O conceito de autocicatrização por meio da tecnologia de encapsulamento é representado na Figura 8. A Figura 8a indica a ocorrência da fissuração da matriz cimentícia, que desencadeia a ruptura das microcápsulas e a liberação do agente de cura (Figura 8b). Posteriormente, ocorre a reação do agente de cura e o preenchimento das fissuras com os produtos da reação, conforme apresentado na Figura 8c [50].

Nesse contexto, alguns agentes de cura reagem em contato com a umidade do ar, devido ao aquecimento, com o contato com a própria matriz cimentícia ou com outros agentes presentes na matriz ou fornecidos por cápsulas adicionais [53].

Contudo, é importante considerar que apenas as cápsulas que entrarão em contato direto com a fissura irão liberar o agente de cura, e as demais cápsulas que não são afetadas pela fissuração, permanecerão intactas. Por isso, também podem ser adicionados catalisadores a fim de acelerar o processo de reação do agente de cura [80].

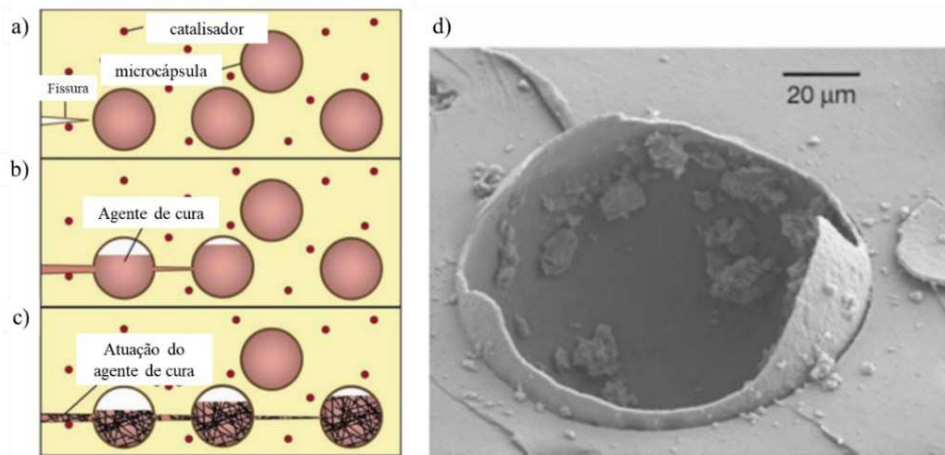


Figura 8 - Conceito da tecnologia de encapsulamento: a) fissuração da matriz, b) ruptura das microcápsulas; c) reação do agente de cura, d) micrografia da ruptura de uma microcápsula

Fonte: Adaptado de WHITE et al. [81]

Belie et al. [52] classificam as cápsulas em função do diâmetro que possuem. Aquelas caracterizadas por diâmetros inferiores a 1 mm são denominadas de microcápsulas. Já aquelas com diâmetro superior a 1 mm são designadas de macrocápsulas. Tittelboom e Belie [21] também citam que as cápsulas podem ter um formato esférico ou cilíndrico.

Em relação aos materiais utilizados para o encapsulamento de agentes de cura visando a autocicatrização de materiais cimentícios, alguns estudos utilizaram cápsulas de vidro [2,82,83] e de cerâmica [84]. Entretanto, Feng et al. [85] citam que cápsulas de vidro podem ser utilizados para proteger os agentes de cura, contudo salientam que são materiais de difícil dispersão na matriz e que podem levar a ocorrência de reações álcali-sílica. Os autores mencionam ainda que a granulação seguida pelo método de revestimento com filme surge como uma solução promissora para este fim, uma vez que não envolve processos de síntese de alta complexidade e possibilitam o encapsulamento de grandes quantidades de agentes de cura em pequenas cápsulas.

Zhu et al. [86] descrevem algumas técnicas de encapsulação que podem ser empregadas, incluindo polimerização *in situ*, polimerização interfacial, emulsões de Pickering, polimerização em miniemulsão, evaporação do solvente/extração do solvente, reação sol-gel, dentre outros. Zhang et al. [74] ainda citam os processos de automontagem interfacial, extrusão-esferonização, extrusão de tubos e coacervação complexa.

Perez et al. [87] sintetizaram microcápsulas de sílica constituídas por um composto à base de epóxi e partículas de nano sílica funcionalizadas com o grupo amina através do método sol-gel para aplicação em pastas de cimento Portland. Os resultados da pesquisa indicaram uma

dispersão adequada das adições na matriz, a ocorrência de reação pozolânica induzida pela nano sílica e a estabilidade das microcápsulas para isolar o composto epóxi. A eficiência da autocicatrização de fissuras com abertura de 150 μm também foi confirmada. Beglarigale et al. [88] empregaram um método de polimerização interfacial *in situ* para a fabricação das microcápsulas compostas por agente de cura a base de silicato de sódio. Os autores realizaram uma extensiva caracterização das microcápsulas produzidas e verificaram que a ligação existente entre as microcápsulas e a matriz é suficiente para promover a liberação do agente de cura nas fissuras. Milla et al. [89] sintetizaram microcápsulas de nitrato de cálcio através da técnica de polimerização em suspensão água-em-óleo e avaliaram a eficiência do material na autocicatrização de concretos. As microcápsulas avaliadas foram capazes de selar fissuras de 290 μm .

Belie et al. [52] mencionam que a tendência geral dos estudos indica que a adição de microcápsulas reduz as propriedades mecânicas de pastas de cimento e argamassas. Além disso, a quantidade e o tamanho das microcápsulas exercem um efeito pronunciado tanto nas propriedades mecânicas como na estrutura porosa e na permeabilidade das matrizes cimentícias. Entretanto, os autores salientam que usualmente é identificado um teor ótimo de adição de cápsulas, abaixo do qual a redução das propriedades mecânicas é aceitável. Nessa conjuntura, Oh, Choi e Kim (2019) investigaram a influência de microcápsulas de cimento Portland produzidas através do processo de granulação e revestimento com borracha líquida e materiais à base de poli(metacrilato de metila) e silicatos nas propriedades no estado fresco e endurecido de argamassas. Os autores observaram que o aumento do teor de microcápsulas ocasiona reduções na trabalhabilidade, resistências à compressão e à tração e no módulo de elasticidade das argamassas.

2.4.2 Grânulos e Pelletes

O mecanismo de funcionamento da autocicatrização a partir da utilização de grânulos e pellets é semelhante ao das microcápsulas. A fissuração da matriz cimentícia endurecida leva ao rompimento dos grânulos e a liberação dos agentes de cura que, em contato com a água, formam precipitados que iniciam o processo de preenchimento das fissuras. Nesse contexto, a utilização de grânulos apresenta algumas vantagens em comparação à utilização de agentes de cura aplicados diretamente em matrizes cimentícias, as quais estão relacionadas à compensação da perda de trabalhabilidade e à preservação da capacidade de autocicatrização a longo prazo. Além disso, é importante considerar que os agentes de cura usualmente são adicionados em

substituição à massa de cimento, de forma que elevados percentuais de adição podem acarretar a redução do desempenho mecânico e a perda de abatimento. Em contrapartida, no caso dos grânulos, o agente de cura geralmente é incorporado como substituição em relação ao agregado miúdo, o que também contribui para um desempenho mecânico superior [91].

Nesse contexto, Alghamri e Al-Tabbaa [35] ressaltam que são escassas as pesquisas que realizaram a granulação de agentes de cura em pó e o subsequente revestimento a fim de permitir a ativação apenas no momento e no local da fissuração. Além disso, mencionam que embora o agregado miúdo seja um constituinte básico de argamassas e concretos, do ponto de vista da autocicatrização seria vantajoso efetuar a substituição parcial deste tipo de agregado por agentes de cura.

Dentre os diversos métodos existentes para a fabricação de grânulos, destaca-se a existência de equipamentos destinados exclusivamente para este fim, denominados de granuladores [91]. Os autores adicionaram o material agente de cura e um ligante a base de água e etanol para a produção dos grânulos.

Lee e Ryou [38] avaliaram a capacidade de autocicatrização de grânulos com agente expansivo à base de CSA, revestidos com filme de PVA com o intuito de controlar o tempo da autocicatrização autônoma. Nesse âmbito, os autores mencionam que a liberação do agente de cura é controlada por dois fatores principais, sendo estes: i) dureza do grânulo, e ii) espessura do revestimento do filme solúvel em água. No estudo em questão, foi adotado o processo de granulação em leito fluidizado, onde o pó é pré-umedecido. Os grânulos fabricados apresentaram forma cilíndrica, com diâmetro e espessura de 0,5 mm. Posteriormente, os grânulos foram revestidos com substância polimérica solúvel em água, que utilizou álcool polivinílico (PVA). A solução de PVA e água foi pulverizada na superfície dos grânulos e foi seca em ar quente, resultando em uma camada com espessura entre 0,012 e 0,073 mm.

Argamassas para avaliar a eficiência de autocicatrização foram projetadas com uma relação a/c de 0,5 e um traço de 1:3 (cimento-areia). Além disso, foi adotado um percentual de 10% de substituição dos grânulos em relação à massa de cimento. Os autores constataram a eficiência dos grânulos de CSA revestido de PVA frente a autocicatrização, observando o preenchimento completo de fissuras com abertura superior a 0,2 mm em 16 dias. Através dos ensaios de permeabilidade à água também foi observado que as amostras com incorporação dos grânulos apresentaram uma redução de coeficiente de permeabilidade de 80–90%, confirmando a eficiência do selamento da fissura e a recuperação de estanqueidade do material [38].

Alghamri et al. [79] produziram *pellets* com três tipos de agentes de cura, sendo estes: óxido de magnésio (MgO), sílica ativa (SA) e bentonita (B) visando a aplicação para a

autocicatrização de materiais a base de cimento. Com base nas investigações preliminares, duas formulações foram selecionadas para este trabalho: (1) MgO: B (1: 1) com 30% de água destilada e (2) SA: MgO (1: 1) com 10% de água destilada, em massa. O processo de peletização foi conduzido em um peletizadora de disco. Inicialmente os agentes de cura foram adicionados à peletizadora e, posteriormente, uma quantidade adequada de água foi adicionada por pulverização. Por fim, os *pellets* foram submetidos à secagem por 24 horas a uma temperatura de 60 °C. Na etapa seguinte, o revestimento a base de álcool polivinílico (PVA) foi aplicado em três camadas utilizando uma técnica de pulverização combinada com secagem através de uma corrente de ar quente a uma temperatura de 60 °C. Em seguida, os *pellets* foram adicionados às argamassas em substituição à massa do agregado miúdo.

Para a produção das argamassas foram selecionados diferentes tamanhos de pellets (1-2 mm e 2-4 mm). A substituição dos pellets foi realizada por 5%, 10% e 20% do agregado miúdo, a relação a/c empregada para a mistura de argamassa foi de 0,5 e o traço utilizado foi 1:3 (cimento-areia). Nas argamassas os *pellets* apresentaram excelente compatibilidade com pequena influência nas propriedades no estado fresco e ótima distribuição na matriz cimentícia. A incorporação de pellets reduziu os valores de resistência à compressão, porém essa redução não ultrapassou 15%, exceto para a mistura (MgO:B) com substituição de 20% de pellets por agregado miúdo em que os valores de resistência apresentaram uma redução de 30%. Quanto ao tamanho das partículas, o aumento da fração dos pellets resultou em uma redução de aproximadamente 8% de resistência à compressão para as idades de 1, 28 e 90 dias [79].

Em estudos realizados por Alghamri e Al-Tabbaa [35] os autores avaliaram a capacidade de autocicatrização dos *pellets* produzidos no estudo de Alghamri et al. [79]. Os pellets foram adicionados às argamassas em percentuais de 10% de substituição em relação à massa do agregado miúdos. Os resultados indicaram que os *pellets* melhoraram a capacidade de autocicatrização entre 20% e 60% em comparação à autocicatrização autógena. O índice da taxa de cicatrização das fissuras para misturas MgO:B e MgO:SA foi de 100% e 94% aos 28 dias. Já para a mistura referência (sem adição de pellets) esse resultado foi de apenas 40%. Quanto aos resultados de absorção de água, todas as misturas contendo pellets mostram um melhor desempenho em comparação com a mistura referência, reduzindo a absorção de água em 30-65%. Além disso, as amostras com a incorporação dos pellets apresentaram uma recuperação significativa da resistência à flexão entre 9% e 23%.

Para Lee e Ryou [38], o pó constituído com agentes expansivos e/ou adições minerais pode ser facilmente transformado em uma preparação sólida por meio de métodos usados na área farmacêutica, como granuladores e extrusora-esforinizante. Esses equipamentos

apresentam custos inferiores, quando comparado aos procedimentos adotados para produzir microcápsulas.

Entretanto, uma nova metodologia para obtenção do *revestimento dos pellets à base de cimento Portland* foi proposto por Wang et al. [25]. Desta forma, carbonato de sódio (Na_2CO_3) foi introduzido na argamassa de cimento através dos pellets para realizar a carbonatação e aprimorar a eficiência da autocicatrização dos materiais cimentícios. O revestimento à base de cimento evitou uma casca orgânica ao redor dos pellets, apresentando uma estrutura forte o suficiente para proteger os agentes de cura no momento da mistura da argamassa. Neste contexto, Papaioannou et al. [26] promoveram o revestimento de cápsulas por meio do cimento Portland e uma solução de sílica de sódio com água para promover um invólucro com maior resistência.

Isto posto, considerando os estudos conduzidos por Wang, a adição de pellets resultou em uma notável diminuição da fluidez conforme a proporção de substituição de pellets por areia aumentou de 10% a 40%. Adicionalmente, a redução das dimensões dos pellets também influenciou negativamente as propriedades, onde pellets de maior tamanho (2,5-5mm) alcançaram valores próximos e/ou superiores à amostra sem pellets (~ 236 mm), enquanto pellets menores (1,25-2,5mm) acarretaram uma redução de até 37% na trabalhabilidade. Os autores destacaram que a inclusão dos pellets resultou em diminuição resistência de 7 e 28 dias das argamassas. No entanto, ao atingir o período de 56 dias, amostras com um teor de incorporação de 10% e dimensões maiores (1,25-2,5mm e 2,5-5mm) demonstraram um aumento de resistência superior de 7%, em relação a mistura de referência (sem pellets).

Contudo, Papaioannou et al. [26] observaram que a utilização de cápsulas de cimento Portland (2-4mm), revestidas com cimento Portland e silicato de sódio em concentrações de até 20% em volume, como substituto da areia, não exerceu efeitos adversos nas propriedades das argamassas. Desta forma houve um aumento da fluidez e da resistência à compressão em 6% e 17%, respectivamente, para amostras com 20% de incorporação de cápsulas. Por conseguinte, notou-se uma redução do coeficiente de sorptividade em até 80% com o uso de 20% de cápsulas, indicando um aprimoramento significativo das cápsulas para o fechamento de fissuras.

2.5 REVISÃO SISTEMÁTICA

Neste estudo, empregou-se o método da revisão sistemática para conduzir a busca de informações. Optou-se por adotar o procedimento conhecido como Fluxo Sistemático de Busca

(FSB), o qual se desdobra em quatro fases cruciais: a definição do protocolo de busca (englobando a especificação dos parâmetros de busca, a pesquisa em bases de dados e a gestão dos documentos identificados), a análise, a síntese e a fase de redação [93].

As plataformas *Scopus* e *ScienceDirect* foram empregadas como fontes de busca primárias para a realização da pesquisa durante o período de 2014 a 2023. A pesquisa foi conduzida utilizando os seguintes termos de busca: ("Autocicatrização" OU "Cicatrização de fissuras") E ("Encapsulação" OU "microcápsulas" OU "cápsulas" OU "pellets" OU "grânulos") E ("concreto" OU "argamassa" OU "material cimentício").

A Figura 9 apresenta o detalhamento da implementação das quatro etapas do método para a pesquisa em questão, que está relacionada à identificação de parâmetros importantes para autocicatrização de materiais cimentícios. Assim, foram coletadas dos artigos as seguintes informações: autores, ano de publicação, país, tipo de encapsulamento, tipo de agente de cura, método/produção de encapsulamento, teor de incorporação das cápsulas/pellets/grânulos na matriz cimentícia, método de indução de fissura, idade pré-fissura, tamanho da fissura, condições de cura, tempo de cura para autocicatrização, propriedades em estado fresco, propriedades mecânicas, autocicatrização do material.

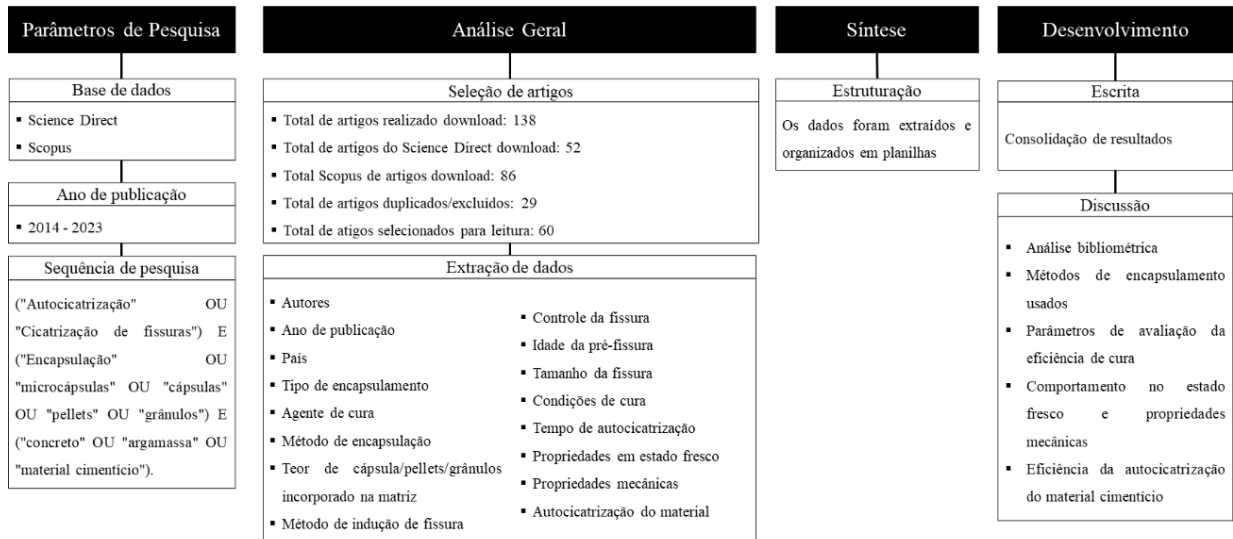


Figura 9 - Etapas dos procedimentos realizados para o desenvolvimento da revisão sistemática da literatura

2.5.1 Análise bibliométrica

A Figura 10 exibe um mapa de densidade que ilustra a proeminência de 16 autores dentro do contexto do acoplamento de citação, coautoria e quantidade de artigos, em um

conjunto total de 77 autores submetidos à análise pelo *software VOSviewer*, no âmbito do tópico de autocicatrização de materiais cimentícios, abordando procedimentos relevantes de encapsulamento de agentes de cura por meio de cápsulas, microcápsulas, pellets e/ou grânulos. Destacam-se os pesquisadores Van Tittelboom, K. e De Belie, N., com relevantes ligações bibliométricas, com índices totais de ligação de 26 e 24, respectivamente, indicando suas contribuições de destaque nesta linha de pesquisa. Adicionalmente, é importante destacar a autora Al-Tabbaa, A, cujas contribuições significativas se concentram no avanço da pesquisa relacionada ao uso de minerais expansivos por meio do encapsulamento de pellets, com um índice de 12.

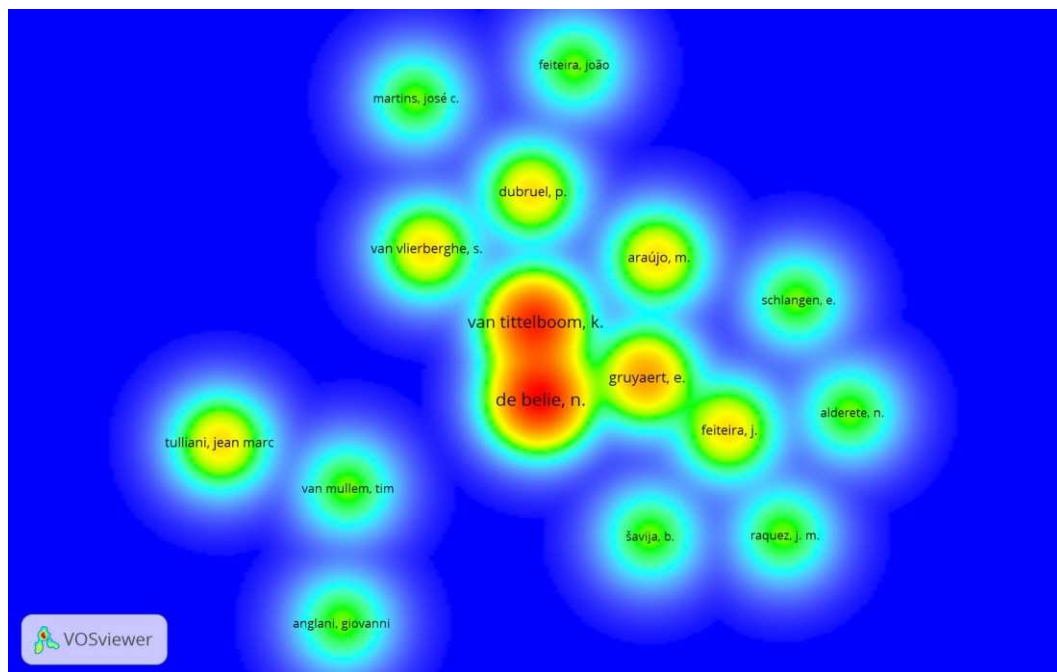


Figura 10- Mapa de densidade com a identificação dos autores, abrangendo a análise da interligação de coautoria, citação e a quantidade de artigos, através do software VOSviewer

As palavras-chave de maior relevância identificadas nos títulos e resumos dos artigos incluíram: "Cápsula", "Microcápsula", "Eficiência da autocicatrização", bem como "Propriedades mecânicas", como a resistência à compressão e à flexão dos materiais cimentícios em estudo, além do "Agente expansivo" e seu respectivo "Revestimento", conforme ilustrado na Figura 11.

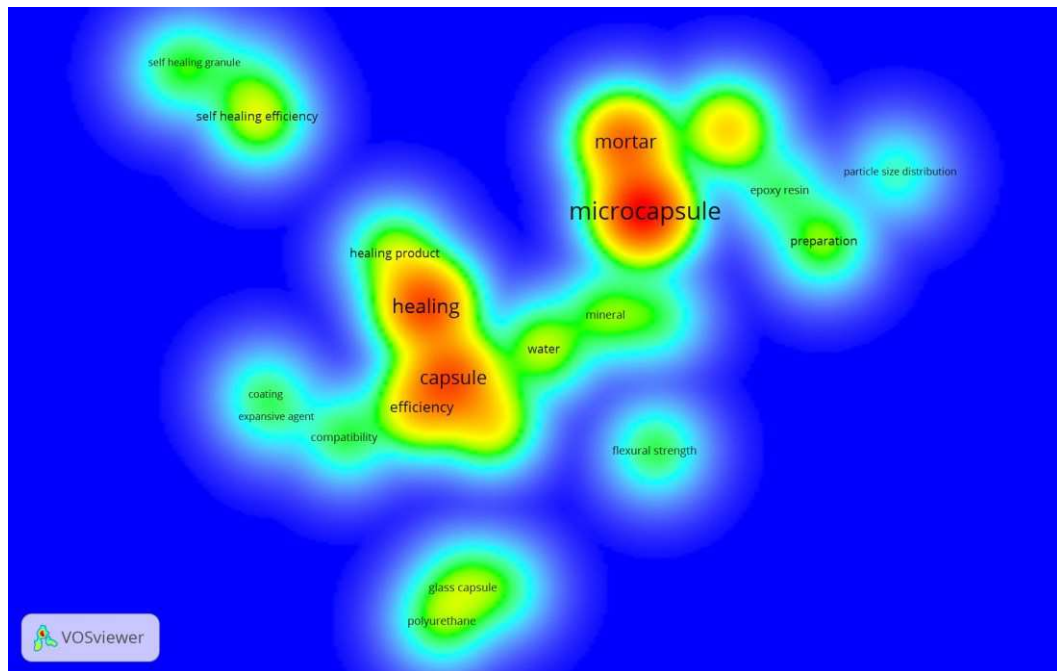


Figura 11 – Palavras-chave de relevância identificadas nos artigos por meio da aplicação do software VOSviewer

A Figura 12, apresentada abaixo, oferece uma visão panorâmica dos dados bibliométricos associados aos 60 artigos selecionados na análise de revisão sistemática, organizados por ano de publicação, título de periódico e distribuição geográfica por continente. Evidencia-se uma concentração significativa de artigos nos anos compreendidos entre 2015 e 2017, culminando em um pico de publicações em 2022. Esse fenômeno ressalta tanto a relevância do tópico em questão quanto a necessidade premente de aprimoramento e investigações contínuas no campo dos materiais cimentícios autocicatrizantes. Os dados coletados vieram de um total de 18 periódicos, com destaque para: *Construction and Building Materials* (23), *Materials* (11), *Cement and Concrete Composites* (5), *Journal of Materials in Civil Engineering* (4), *Journal of Building Engineering* (2), *Polymers* (2), *Materials and Structures* (2).

A análise revelou que a maioria dos 60 artigos selecionados é proveniente de instituições de pesquisa situadas na Europa (33,33%), seguida pela América do Norte (15%) e Ásia Oriental (46,7%). Essa concentração geográfica provavelmente reflete o interesse dessas regiões em buscar soluções que reduzam os custos relacionados à manutenção e reparação de estruturas civis. Ademais, observa-se que na América do Sul, ainda subsiste uma notável lacuna de pesquisa, sobretudo no que diz respeito ao desenvolvimento de estudos referentes à autocicatrização autônoma em materiais cimentícios.

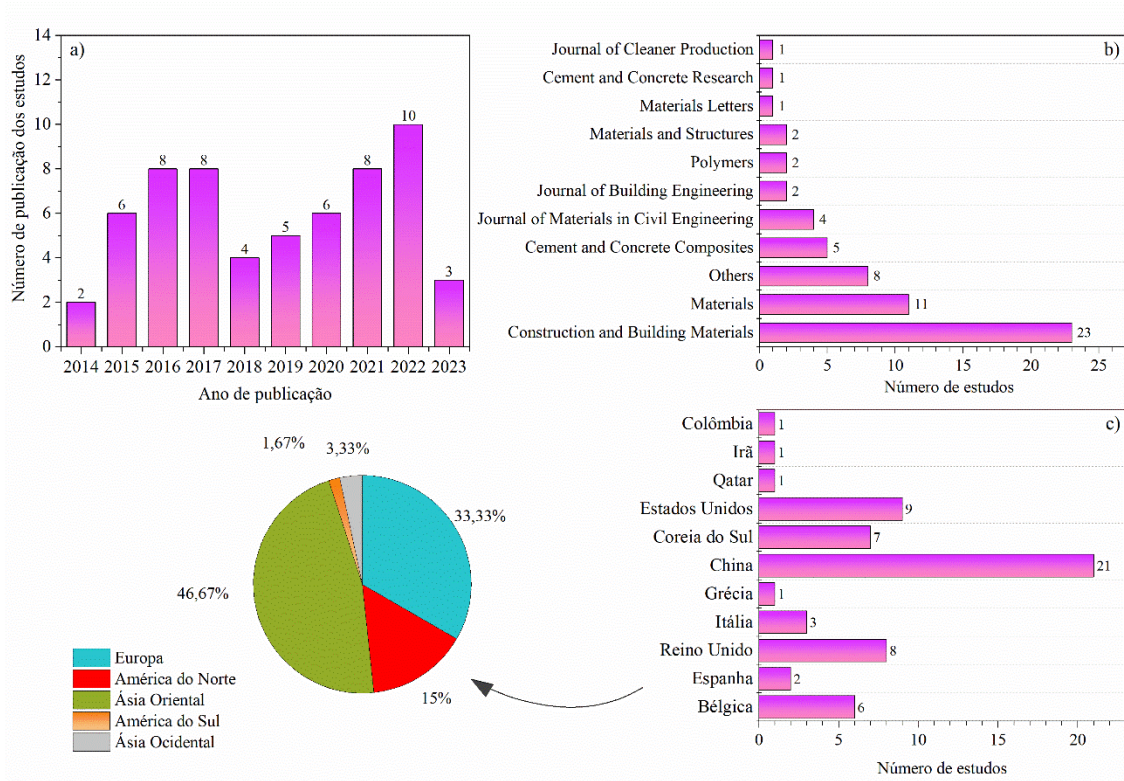


Figura 12- Análise bibliométrica dos estudos sobre autocicatrização

Para avaliar a eficácia do processo de autocicatrização em materiais cimentícios e entender o impacto dos pellets, grânulos e/ou microcápsulas nas propriedades física-mecânicas das argamassas, foram identificados e selecionados 11 estudos que forneciam resultados complementares sobre ambas as questões (conforme detalhado em Anexo deste documento). Isso permitiu a obtenção de uma visão abrangente e aprofundada das relações entre a autocicatrização e as propriedades física-mecânicas das argamassas com pellets, grânulos e/ou microcápsulas.

2.5.2 Parâmetros da preparação e composição das misturas de materiais autocicatrizante

Através da análise realizada, foi identificada uma série de parâmetros padrões que são comumente adotados na produção e preparação de materiais cimentícios autocicatrizantes (Figura 13). Observou-se que, em grande parte dos estudos examinados, a composição básica da argamassa utilizada foi a argamassa convencional (~77%), com uma relação de cimento:areia de 1:3 (~56%), e pela manutenção de uma relação água/cimento (a/c) variando entre 0,4 e 0,5. Adicionalmente, um aspecto relevante observado foi a preferência por agregados miúdos de pequenas dimensões, sendo comum a utilização de areias finas, cujos grãos

geralmente possuem tamanho inferior a 2 mm. Isso porque, materiais com essas características podem auxiliar no controle da fissura, alcançando fissuras altamente uniforme, além de desenvolver um comportamento mais estável no momento da fissuração [94,95].

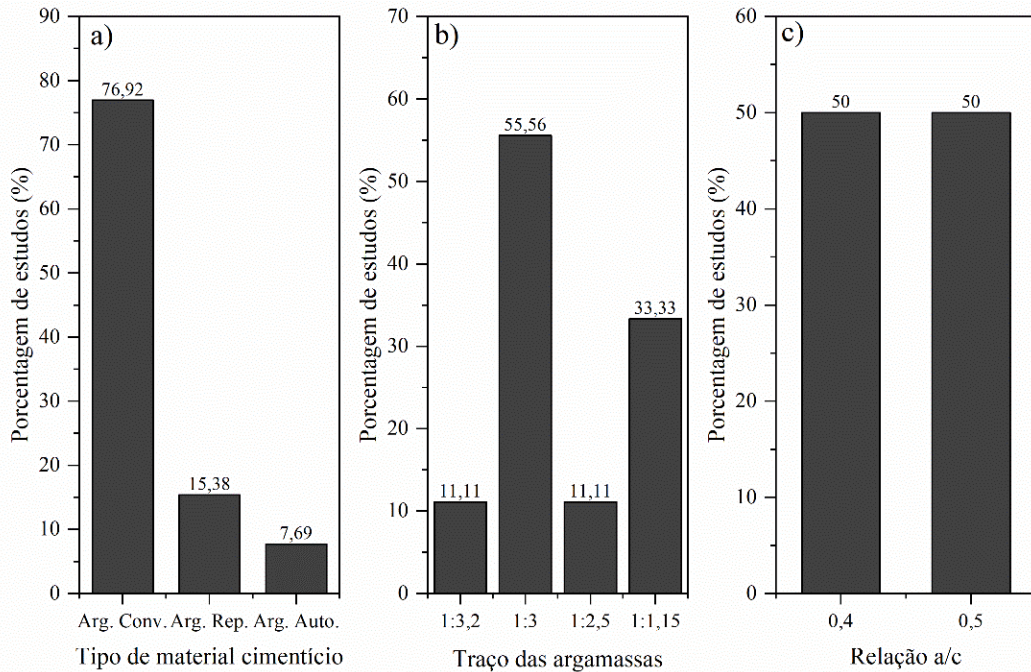


Figura 13 – Levantamento de parâmetros padrões utilizados no desenvolvimento da composição de misturas de materiais cicatrizantes

2.5.3 Parâmetros adotados no encapsulamento dos agentes cicatrizantes

Nos estudos analisados, constatou-se que o método de encapsulamento predominante para os agentes cicatrizantes foi a utilização de grânulos, representando aproximadamente 38% das abordagens adotadas. Em seguida, observou-se uma frequência de 25% de uso de pellets, assim como a mesma porcentagem de utilização de microcápsulas/cápsulas. Por último, a técnica de cápsulas concêntricas foi empregada em cerca de 13% das investigações (Figura 14a).

Neste contexto, foram identificados os principais agentes cicatrizantes frequentemente empregados nas pesquisas da seguinte maneira: a combinação de óxido de magnésio reativo (MgO) com bentonita estava presente em cerca de 15,4% das formulações; a utilização conjunta de cimento sulfoaluminato de cálcio (CSA), cimento Portland comum (OPC) e carbonato de sódio (Na_2CO_3) representou aproximadamente 12,82% das composições adotadas nos estudos como agentes de cura; por fim, o uso de silicato de sódio (Na_2SiO_3) também foi objeto de

diversas investigações (Figura 14b). Vale destacar que os agentes cicatrizantes empregados são predominantemente constituídos por materiais na forma de pó, com aproximadamente 73%, em contraposição a 27% na forma líquida, conforme evidenciado na Figura 14c. Essa predominância se justifica em virtude do fato de que, como observado, o processo de encapsulamento é largamente realizado por meio de grânulos e pellets, os quais representam cerca de 60% da técnica adotada nos estudos analisados.

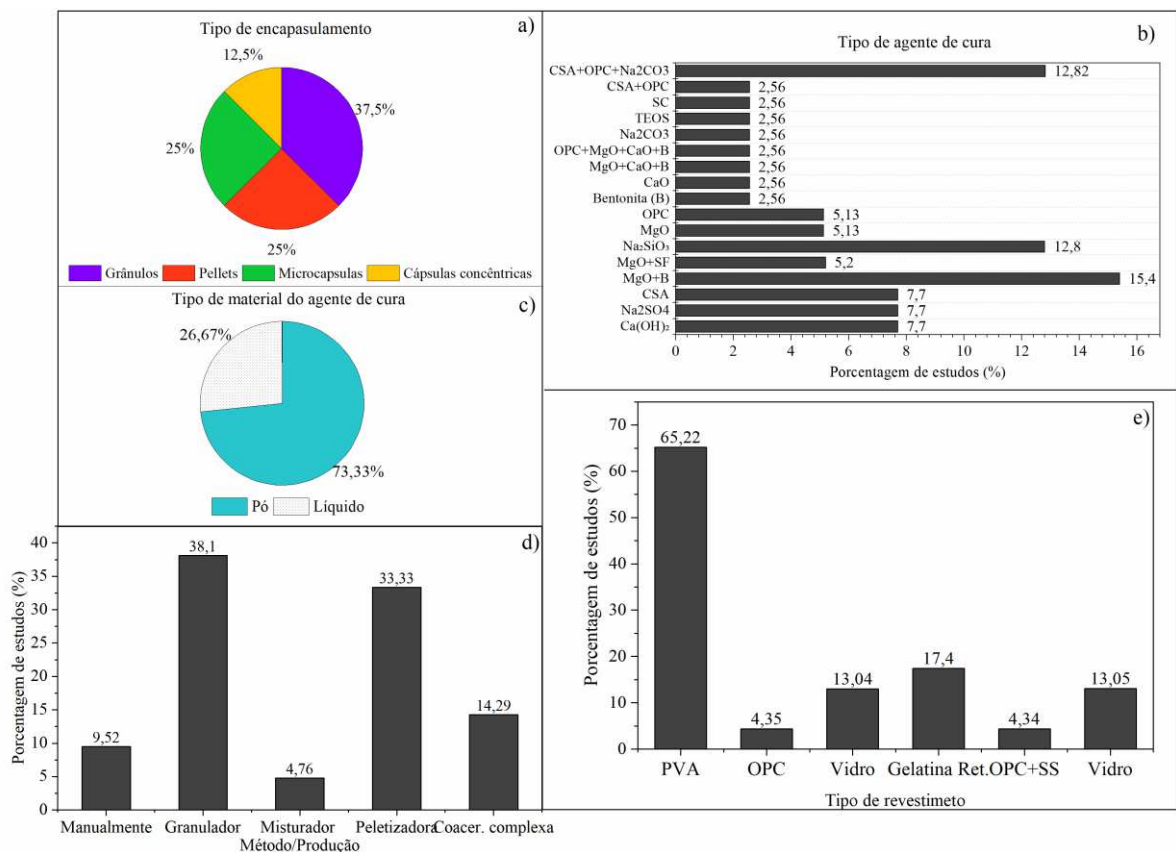


Figura 14 – Levantamento dos parâmetros adotados para encapsulamento dos agentes de cura

A estratégia de combinar óxido de magnésio reativo (MgO) com bentonita foi adotada com o propósito de efetuar o selamento de fissuras, fazendo uso de minerais altamente reativos, conforme mencionado por R. Alghamri [35,79]. Os autores elegeram o MgO reativo como agente central no processo de autocura devido às suas propriedades expansivas e à capacidade de gerar produtos de hidratação irreversíveis, que são estáveis e compatíveis com a matriz cimentícia. Por sua vez, a bentonita foi selecionada devido às suas propriedades de ligação, que se mantêm eficazes em uma ampla faixa de temperaturas, e pelo seu papel significativo na mitigação das fissuras. Esta contribuição se deve à notável capacidade de expansão da bentonita, que a faz aumentar seu volume em até 15 a 18 vezes quando em contato com a água.

Conforme indicado por Lee e Ryou [10], a utilização uso do agente expansivo a base de CSA em materiais autocicatrizantes está associada às suas características que possibilitam o selamento por meio da expansão induzida pela formação da etringita. Por outro lado, o carbonato de sódio tem a capacidade de reagir com a portlandita e produzir carbonato de cálcio. Quanto ao uso do silicato de sódio, este foi empregado devido à sua capacidade de reagir com a portlandita e formar quantidades significativas de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) [96,97].

Para a produção do encapsulamento, as técnicas principais adotadas nos estudos foram a granulação, representando 38%, e a pelotização, com 33% (Figura 14d). No processo de pelotização, os agentes cicatrizantes são inseridos no tambor do equipamento, e a pulverização de água sobre as partículas ocorre simultaneamente [79,98]. Em relação à granulação, esta pode ser realizada através de métodos tradicionais, como a formação de grânulos a partir de pó umedecido, ou por meio da granulação em leito fluidizado, onde as partículas são suspensas em uma corrente de ar e um líquido é pulverizado para baixo, desenvolvendo partículas mais coesas ou aglomeradas [38,99]. Na maioria dos casos, após a produção do encapsulamento de agentes de cura em cápsulas, grânulos e/ou pellets, segue-se o processo de revestimento da superfície desses materiais. Para grânulos e pellets, o revestimento primário consiste principalmente em um filme de PVA, com uma espessura de revestimento variando entre 100-600 μm (~65%). No caso de microcápsulas, o revestimento é composto por uma combinação de gelatina reticulada e goma arábica, com uma espessura de revestimento de 50-200 μm (~17%). É importante destacar que uma técnica de revestimento desenvolvida nos últimos anos tem se mostrado promissora devido ao aumento da resistência que proporciona à superfície dos pellets. Essa técnica envolve o uso de cimento Portland para criar uma camada externa sob o núcleo do agente de cura, e essa camada externa é posteriormente pulverizada com uma solução de água de silicato de sódio (Figura 14e).

2.5.4 Parâmetros adotados para o controle da fissura e ambiente de cura

Aproximadamente, 90% dos estudos analisados empregam o ensaio de pré-fissura por meio do teste de carregamento de flexão de 3 pontos (Figura 15a). Para controlar a formação da fissura, são incorporados fios de aço, com um diâmetro aproximado de 2 mm, na superfície de corpos de prova prismáticos, evitando a ruptura completa do material. Adicionalmente, um entalhe com cerca de 1,5 mm de profundidade é criado no centro da parte inferior da argamassa, induzindo a formação da fissura nesse ponto específico. O método de controle mais eficaz utilizado pelos autores foi o uso do dispositivo CMOD, (~63%), que representa "Crack Mouth

Opening Displacement" (Deslocamento da Abertura da Boca da Fissura) (Figura 15b). Este dispositivo é empregado para medir e quantificar o deslocamento da abertura da fissura. O CMOD é fixado na face inferior das amostras, permitindo à medição e o registro da variação da largura da fissura à medida que a carga é aplicada durante os ensaios que induzem a formação da fissura.

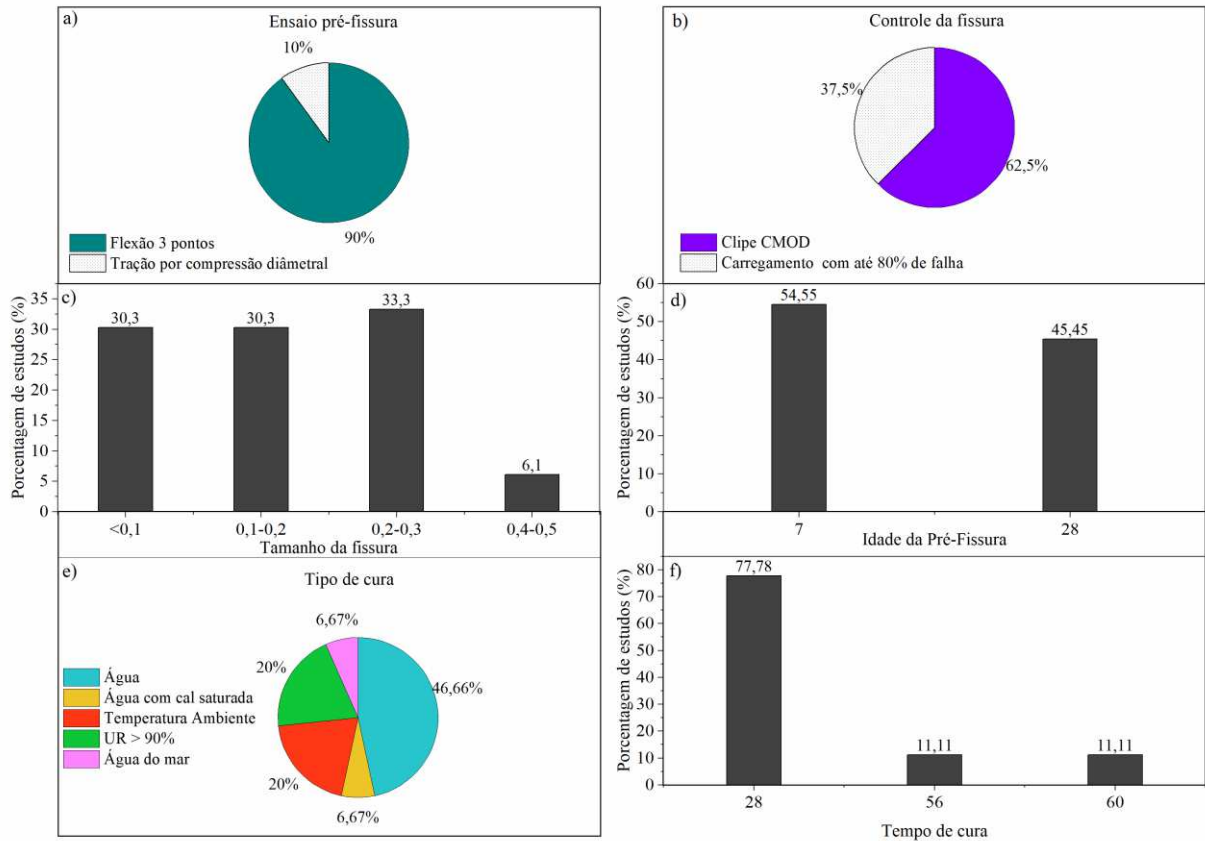


Figura 15 - Índices dos parâmetros adotados para controle da fissura e ambiente de cura

No que diz respeito ao tamanho da fissura residual formada em materiais autocicatrizantes por meio de um mecanismo autônomo, os estudos revelaram diferentes faixas de dimensões. Aproximadamente 33% das fissuras apresentaram dimensões entre 200-300 μm , seguidas por cerca de 30% na faixa de 100-200 μm , e aproximadamente 30% com tamanho inferior a 100 μm . A idade em que a fissura pré-existente se forma está relacionada ao tipo de agente de cura selecionado. Em geral, quando um agente expansivo é utilizado, a fissura pré-existente ocorre aproximadamente 7 dias após a moldagem (Figura 15d). No entanto, ao empregar materiais pozolânicos, como a escória de alto forno, que reagem de maneira mais lenta no processo de autocicatrização, a fissura pré-existente se forma aos 28 dias (Figura 15d).

Estudos realizados apontam que a presença de água desempenha um papel crucial na evolução do fenômeno de autocura. No entanto, a mera presença de alta umidade não é suficiente para efetuar o selamento das fissuras. Segundo Kanellopoulos et al. [96] a água desempenha um papel fundamental ao penetrar nas fissuras e acelerar o desenvolvimento dos produtos de cicatrização. Portanto, aproximadamente 50% dos estudos adotam um ambiente controlado a uma temperatura de 21-23°C, com a presença de água, para promover a autocura dos compósitos à base de cimento Portland (Figura 15e).

Similarmente à fase de pré-fissura, o tempo necessário para a autocura está relacionado ao tipo de material autocicatrizante. Normalmente, em relação a pellets e/ou grânulos contendo agentes expansivos, a avaliação da autocura é conduzida ao longo de 28 dias. Por outro lado, quando se trata de materiais pozolânicos, o processo de autocura pode se estender por até 60 dias, dependendo da reatividade do material (Figura 15f).

2.5.5 Influência dos pellets/grânulos/capsulas nas propriedades das argamassas

Os pellets, grânulos e/ou cápsulas são introduzidos de maneira preferencial na matriz cimentícia por meio de substituição em massa da areia (30%) e do cimento (20%), assim como por adição em relação ao cimento (20%), conforme ilustrado na Figura 16a. Adicionalmente, nos casos de amostras contendo cápsulas concêntricas em vidro, estas são inseridas manualmente na região central da amostra (20%).

Cerca de 73% dos estudos empregaram uma taxa de substituição situada na faixa de 5-10%, conforme evidenciado na Figura 16b, Essa preferência está primariamente associada à constatação de que a incorporação de pellets, grânulos e cápsulas acima de um teor de 10% acarreta impactos adversos nas propriedades física-mecânicas da argamassa [100,101]. Nos estudos analisados, foi observado o efeito das cápsulas, pellets e grânulos no espalhamento e na resistência à compressão. Os resultados apontaram uma influência negativa das cápsulas, pellets e grânulos de aproximadamente 80% para ambas as propriedades avaliadas.

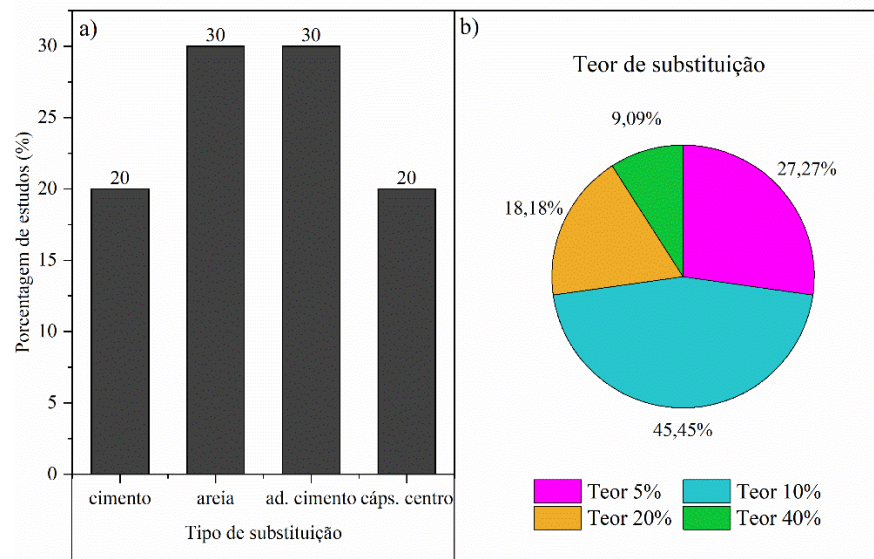


Figura 16- Tipos de substituição e conteúdo de incorporação de cápsulas, grânulos e pellets na matriz cimentícia

Neste contexto, a Figura 17 apresenta a influência dos pellets nos resultados de espalhamento das argamassas para os estudos de Alghamri et al. [101] e Papaioannou et al.[26]. Observou-se que, nos estudos com pellets revestidos de PVA, houve uma redução de aproximadamente 20% no espalhamento. Além disso, à medida que o teor de incorporação e o tamanho dos pellets aumentam, a trabalhabilidade diminui significativamente [101].

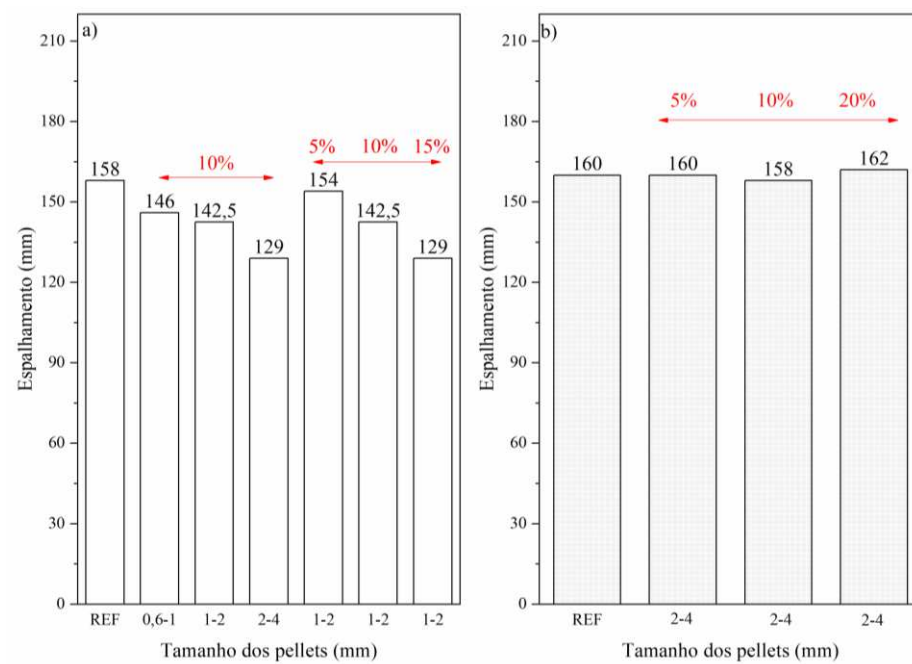


Figura 17- Influência dos pellets de diferentes tamanhos no espalhamento da argamassa (a) pellets revestidos com PVA (b) pellets revestidos com PC e SS

Em relação aos estudos que envolvem cápsulas (2,5-4mm) revestidas com cimento Portland (PC) e silicato de sódio (SS), nota-se que o espalhamento, independentemente do teor de cápsulas incorporado na argamassa, é semelhante ao da referência (sem cápsulas) [26]. Essa tendência também se manifesta na resistência à compressão aos 28 dias, conforme ilustrado na Figura 18. É possível observar uma redução na resistência de até 39% em amostras com pellets de maiores dimensões e um teor de incorporação de 20% revestidos com PVA (Figura 18 a). Por outro lado, nas cápsulas revestidas com PC e SS, a resistência à compressão alcançou valores próximos a 70 MPa, representando um aumento de até 19% em comparação com a referência (Figura 18b).

Conforme indicado por Papaioannou et al. [26], esses resultados positivos estão relacionados tanto à substituição do volume de areia por cápsula quanto ao aumento da resistência proporcionado pelo revestimento do silicato de sódio. Além disso, destaca-se a excelente aderência entre as cápsulas e a matriz cimentícia.

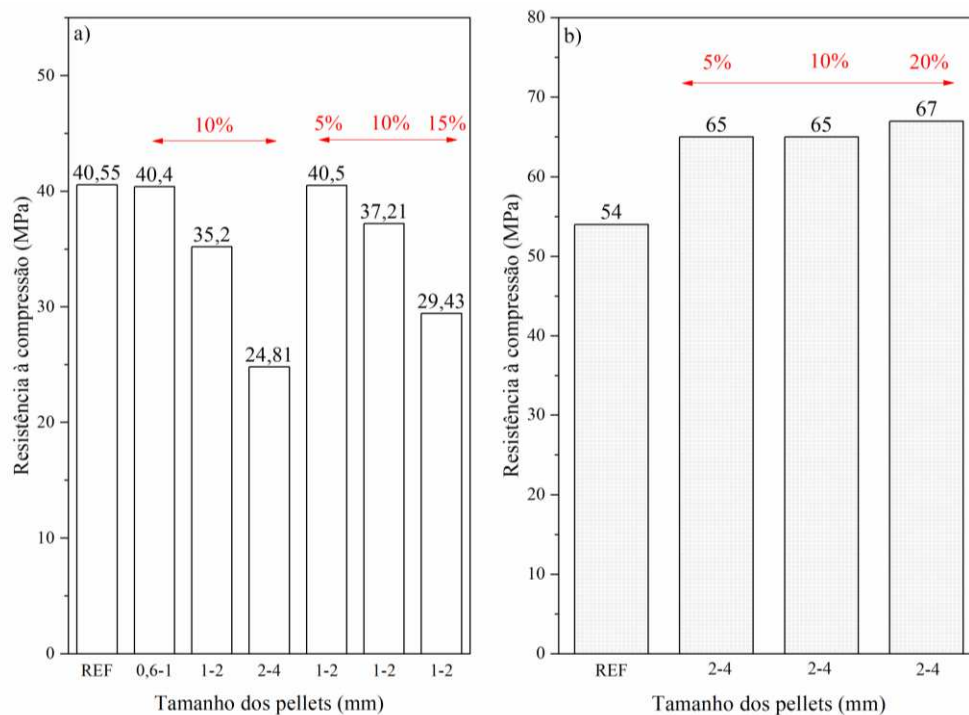


Figura 18 - Influência dos pellets de diferentes tamanhos na resistência à compressão da argamassa (a) pellets revestidos com PVA (b) pellets revestidos com PC e SS

2.5.6 Influência dos agentes cicatrizantes nas propriedades autocicatrizantes das argamassas

A Figura 19 ilustra o impacto dos diversos agentes de cura encapsulados em pellets e grânulos nas propriedades de autocura, abordando tanto o selamento superficial quanto o interno das fissuras. Observou-se que as composições contendo agentes expansivos (CSA) demonstraram uma eficácia superior na autocura, especialmente no que diz respeito ao selamento superficial das fissuras (Figura 19a).

No que se refere ao selamento interno das fissuras, as misturas que substituíram o cimento por até 50% de escória de alto forno (GBBFS) e incorporaram grânulos contendo hidróxido de cálcio $[Ca(OH)_2]$ obtiveram os melhores resultados Figura 19b.

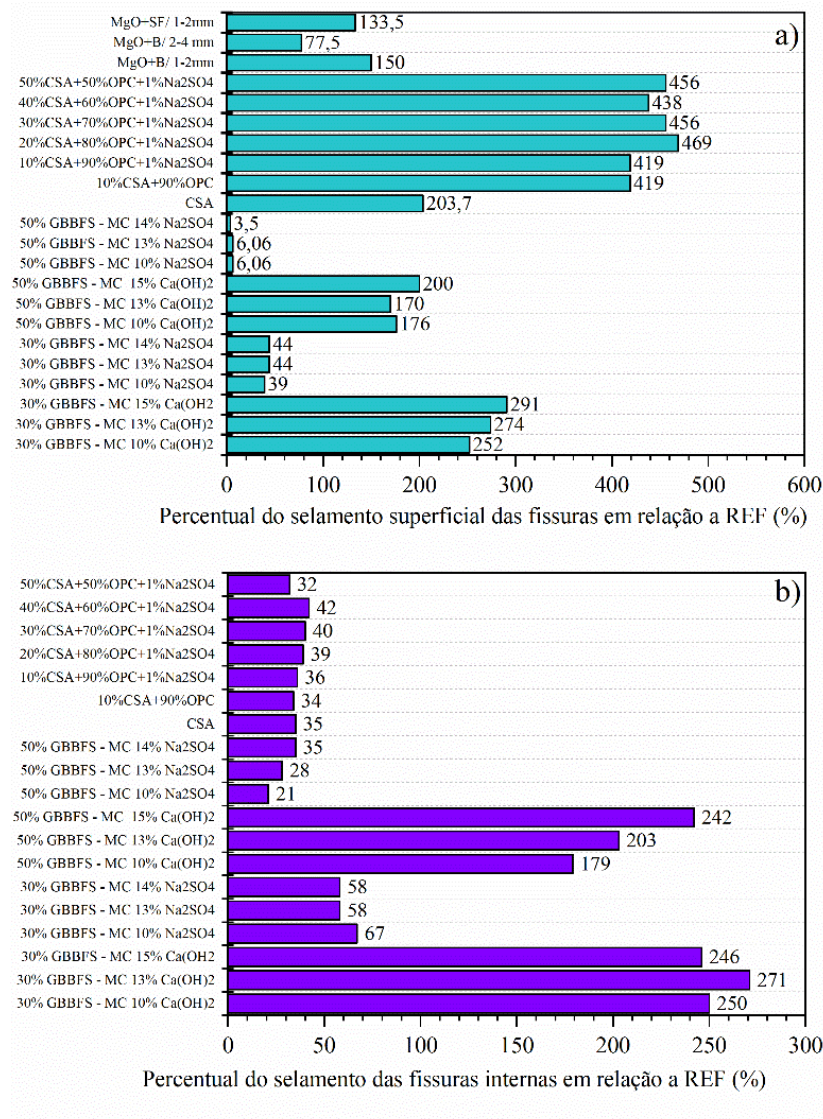


Figura 19- Influência dos agentes de cura no mecanismo de autocicatrização, (a) selamento superficial das fissuras, (b) selamento interno das fissuras

2.6 SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Conforme evidenciado na revisão sistemática de literatura apresentada no capítulo 2.5 deste trabalho, a composição de traço (cimento:areia) da argamassa autocicatrizante varia de 1:3,12 a 1:1,15, com uma relação a/c entre 0,4 e 0,5. Observou-se também que os estudos abrangidos na revisão sistemática empregaram agregado miúdo com tamanho inferior a 2 mm, uma característica que pode favorecer um controle estável e uniforme de fissuras.

Nos estudos analisados, identificou-se que o método de encapsulamento predominante para os agentes cicatrizantes foi a utilização simultânea de grânulos e pellets em equipamentos designados como granuladores e peletizadores, respectivamente. Além disso, o revestimento predominante da superfície consiste principalmente em um filme de PVA. Contudo, materiais cimentícios que incorporaram pellets com invólucro de filme de PVA apresentaram reduções significativas nas propriedades de espalhamento e resistência à compressão.

Diante disso, observou-se comportamento adverso nessas propriedades para cápsulas revestidas com cimento Portland e pulverizadas com uma solução de água e silicato de sódio, indicando uma tendência para o seu uso, uma vez que reduz o efeito negativo da incorporação dos pellets/cápsulas nas propriedades das argamassas. Adicionalmente, esse tipo de revestimento, no que tange ao uso de agentes expansivos por meio de pellets/cápsulas como núcleo, pode proporcionar benefícios no selamento de fissuras, bem como pode resultar em um aumento do teor de incorporação em materiais cimentícios para promover autocicatrização.

O método de ensaio preferencial de pré-fissura observado na revisão sistemática é o ensaio de flexão de 3 pontos. Fios de aço são empregados para evitar a ruptura completa da amostra prismática, e um pequeno entalhe (1,5 mm) no centro inferior da amostra é realizado para induzir a fissura em um ponto específico. Para o controle da fissura, o dispositivo CMOD é o principal aparato utilizado para observar a abertura da fissura.

No que diz respeito aos parâmetros para avaliar a autocicatrização, a revisão sistemática observou que, para pellets, grânulos ou cápsulas constituídas com agente expansivo, o ensaio de pré-fissura é geralmente realizado aos 7 dias, e o tempo de cura e acompanhamento do selamento da fissura é de aproximadamente 28 dias. Adicionalmente, o ambiente para realizar a autocura autônoma de materiais à base de cimento foi a água.

Por fim, o levantamento de dados obtidos através da revisão sistemática contribuiu para a elaboração do programa experimental desta pesquisa.

3. EXPERIMENTAL

3. EXPERIMENTAL

Neste capítulo, a metodologia empregada para conduzir as investigações sobre o efeito dos pellets constituídos de minerais expansivos, tanto com quanto sem revestimento, na promoção da autocicatrização de materiais cimentícios é descrita. Além disso, são apresentados os procedimentos para a preparação dos materiais utilizados, as técnicas e ensaios aplicados para a caracterização dos materiais, incluindo avaliações físicas, químicas, mecânicas e relacionadas à autocicatrização. Este estudo, em conformidade com os objetivos estabelecidos, envolveu duas etapas distintas, conforme delineado no organograma apresentado na Figura 20.

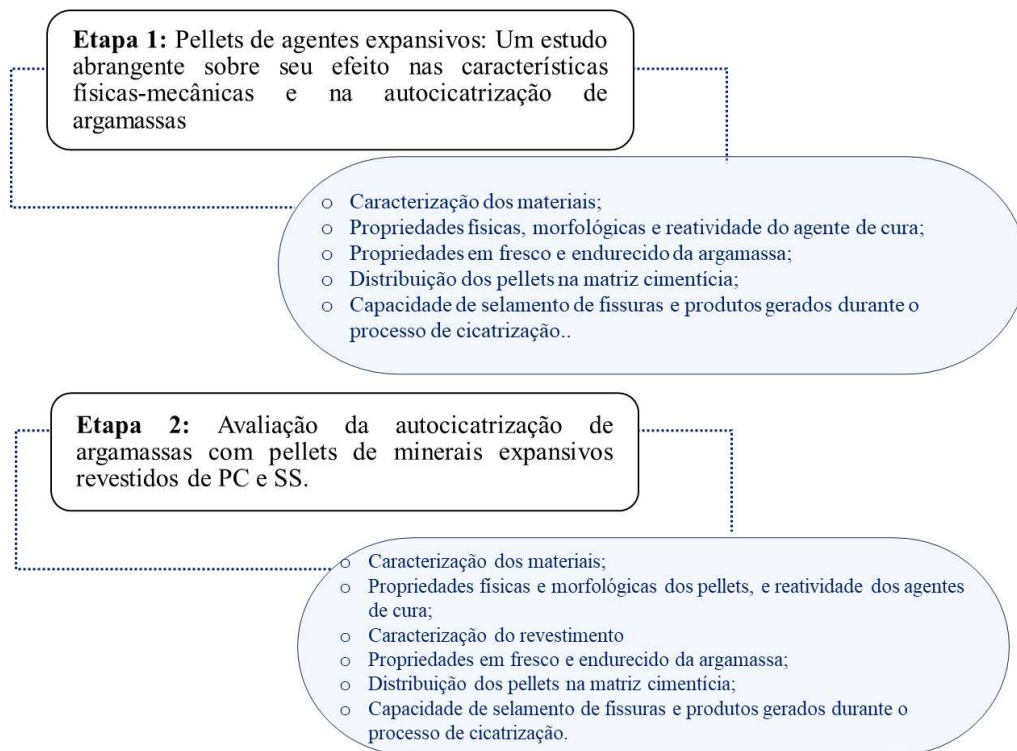


Figura 20- Etapas dos procedimentos experimentais da tese

As Figura 21 e Figura 22, apresentadas sob a forma de fluxogramas, esquematizam minuciosamente os procedimentos específicos relativos às duas fases do estudo. A primeira fase foi dedicada à investigação dos pellets, que foram produzidos com a utilização de um agente expansivo, nomeadamente o cimento aluminato de cálcio (CAC) e o gesso FGD (FGD). O principal objetivo desta fase foi analisar o impacto desses pellets nas propriedades físicas-mecânicas e no processo de autocicatrização das argamassas. Paralelamente, esta fase inclui uma análise detalhada da caracterização dos pellets, abrangendo aspectos físicos, morfológicos

e reativos. Foram empregados três diferentes tamanhos de pellets, nomeadamente como pequeno - S (0,6 a 1,18 mm), médio - M (1,18 a 2,34 mm) e grande - L (2,34 a 4,75 mm), que substituíram a areia em uma proporção de 10% em massa na composição das argamassas.

A segunda fase da pesquisa iniciou-se com a investigação do encapsulamento de vários minerais expansivos e pozolânicos, incluindo o cimento aluminato de cálcio, o gesso FGD, a cinza pesada (CZP) e a lama vermelha (LV), em pellets revestidos com cimento Portland (PC) e silicato de sódio (SS). Nesta etapa, três diferentes tamanhos de pellets com revestimento (S, M, L) são incorporados na composição das argamassas em substituição à areia, em proporções de 10% e 20% em massa. Assim, uma análise detalhada da caracterização dos pellets e de seus revestimentos foi conduzida, juntamente com a avaliação das propriedades da argamassa, propriedades autocicatrizantes e do potencial selamento das fissuras. Pontualmente foram identificados os produtos responsáveis pelo selamento.

É relevante enfatizar que em ambas as fases, as argamassas foram confeccionadas com a proporção de 1:2 (em massa) e uma relação água-cimento (a/c) de 0,45. Todas as amostras foram submetidas à cura por imersão em água, sendo mantidas nessa condição até as idades dos ensaios. Ademais, no procedimento de autocicatrização, foi aplicado o método de pré-fissuração, permitindo aberturas de fissuras com dimensões de 200-300 μm e 100-150 μm para a primeira e segunda etapa, respectivamente, tanto nas argamassas contendo pellets quanto naquelas sem pellets.

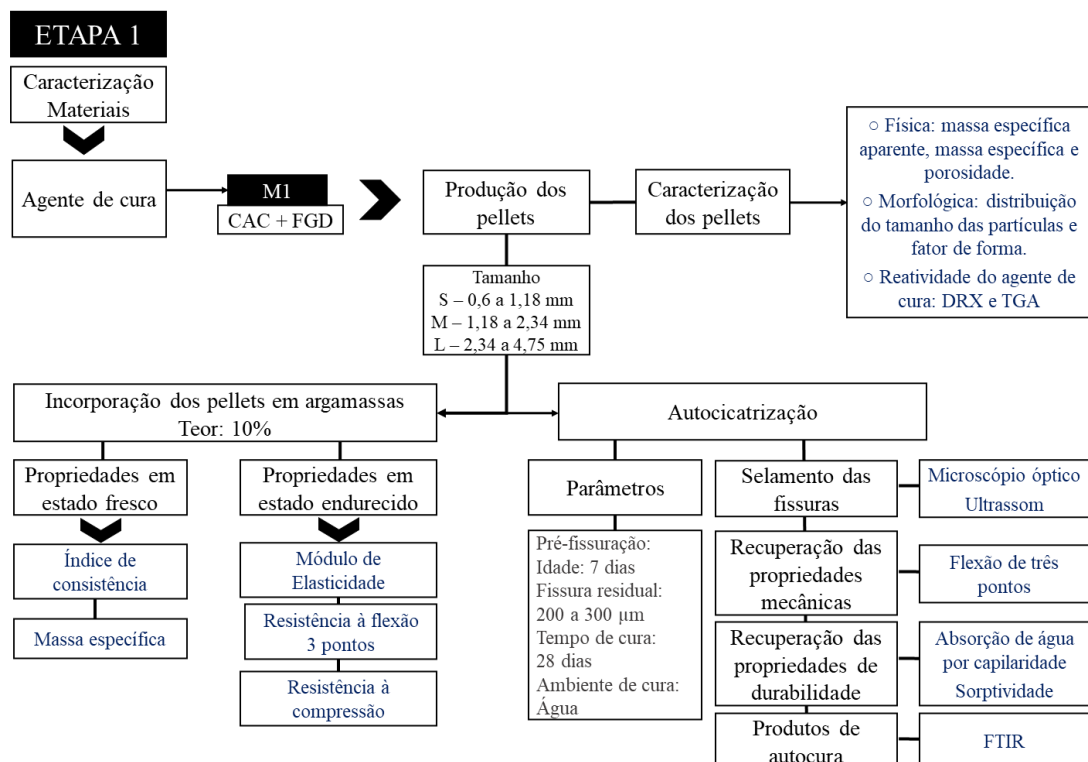


Figura 21 - Fluxograma dos procedimentos experimentais da Etapa 1 da pesquisa

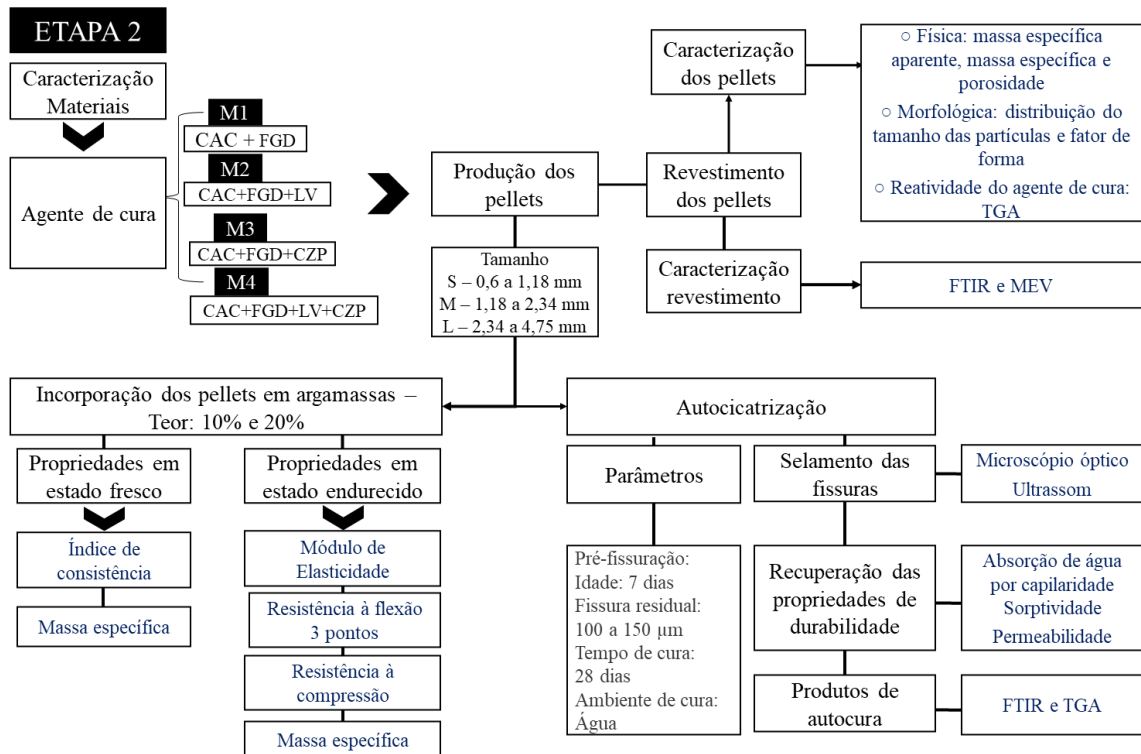


Figura 22 - Fluxograma dos procedimentos experimentais da Etapa 2 da pesquisa

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS COMO AGENTES AUTOCICATRIZANTES E SEUS TRATAMENTOS

Os materiais utilizados como agentes autocicatrizantes para realização desta pesquisa foram o cimento aluminato de cálcio do tipo FONDU® de LAFARGE, gesso FGD, lama vermelha e cinza pesada.

3.1.1 Gesso FGD, lama vermelha e cinza pesada

O gesso FGD foi empregado como fonte de sulfato de cálcio no sistema expansivo (CAC-C\$). Este resíduo, conhecido como gesso de dessulfurização, é gerado durante o processo de remoção de óxido de enxofre.

Para a sua utilização o gesso passou por um tratamento inicial, conforme representado na Figura 23. Isso posto, inicialmente o gesso FGD in natura ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), foi seco em estufa a 50°C por 48h. Em seguida moído em moinho de bolas durante 1 hora com 80 rotações por minuto. Por fim, calcinado a 650°C , em mufla com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Esses procedimentos empregados têm como objetivo principal obter uma fonte de sulfato de cálcio

do tipo anidrita II [45] . Isso porque, possibilita um maior controle na expansão do sistema CAC-CS, uma vez, que apresenta menor solubilidade que o hemidrato.

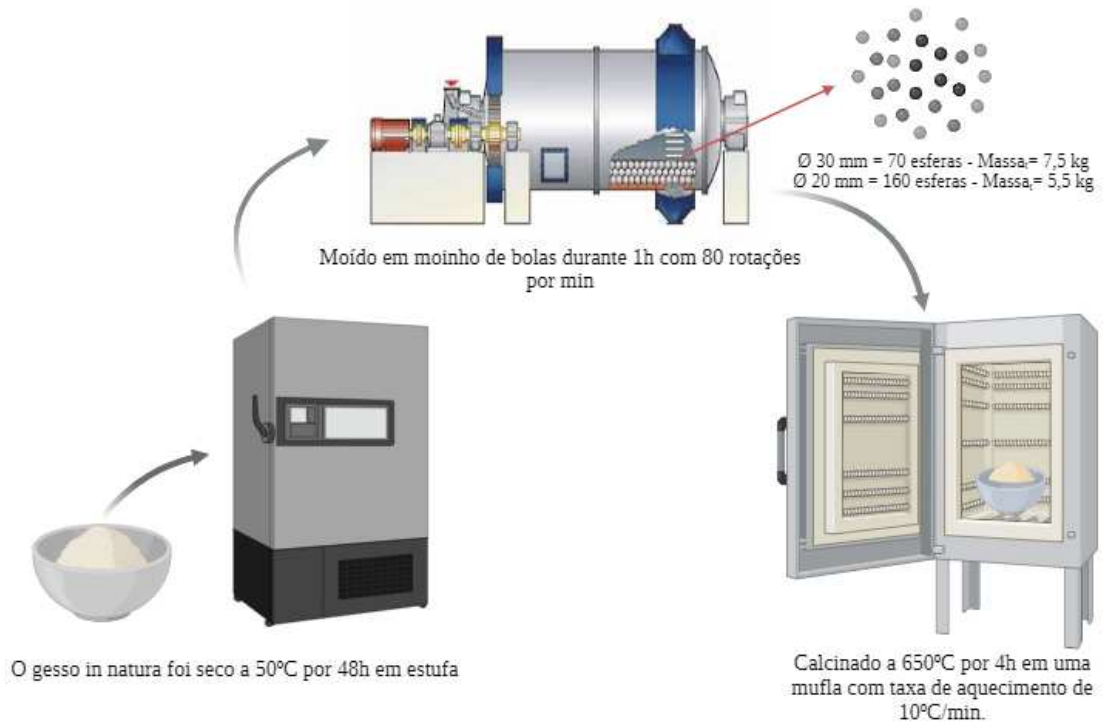


Figura 23- Detalhamento do processo de tratamento para gesso FGD

O procedimento de preparação da lama vermelha empregado neste estudo obedeceu às seguintes etapas sequenciais: i) Secagem em uma estufa a 50°C por um período de 48 horas; ii) O material foi submetido a um processo de moagem em um moinho de bolas durante 5 horas, com uma rotação de 80 rotações por minuto; iii) Calcinação com uma taxa de aquecimento de 10°C/min até atingir a temperatura de 600°C, sendo mantida nessa temperatura por 1 hora. Conforme descrito por Manfroi et al. [102] a lama vermelha quando calcinada a essa temperatura demonstra um maior potencial pozolânico.

O tratamento da cinza pesada consistiu em duas fases distintas: primeiramente, o resíduo foi submetido a um processo de secagem em estufa a uma temperatura de $105\pm 5^{\circ}\text{C}$, mantida por um período de 48 horas. Em seguida, a cinza pesada foi submetida a um processo de moagem em um moinho de bolas, com uma rotação de 80 rotações por minuto, pelo período de 6 horas. De acordo com os resultados mencionados na Cheriaf et al. [103], esse procedimento confere ao material características pozolânicas.

Realizou-se a caracterização dos materiais empregados como agentes autocicatrizantes neste estudo, utilizando técnicas instrumentais detalhadas no item 3.1.2. Os resultados dessa

caracterização foram apresentados nos Capítulos 4 e 5, de acordo com as investigações correspondentes para cada estudo

3.1.2 Técnicas instrumentais utilizadas para caracterizar os materiais

Para realizar a caracterização química, física, mineralógica dos agentes de cura foram utilizadas as técnicas instrumentais a seguir:

- **Fluorescência de raios-X (FRX):** Utilizou-se essa técnica para identificar a composição química dos agentes de cura. Para essa finalidade, utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios-X (XRF) do modelo EDX-7000-Shimadzu. A composição dos materiais é expressa em termos de óxidos dos elementos predominantes e foi avaliada em amostras na forma de pó.

- **Difração de raios-X (DRX):** Este método foi empregado com a finalidade de determinar os compostos cristalinos e semicristalinos presentes em uma amostra por meio da análise qualitativa de sua composição mineralógica. O ensaio foi conduzido utilizando um difratômetro de raios X de bancada Miniflex II (Rigaku), operando a uma tensão de 30 kV e corrente de 15 mA, com radiação de Cu (comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), em um intervalo de ângulo 2θ de 5° a 70° e um passo de varredura de $0,02^\circ$.

- **Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier (FTIR):** Essa técnica foi empregada para a identificação das vibrações das ligações químicas nos materiais. A espectroscopia FTIR foi realizada com pastilhas de KBr contendo 1 mg da amostra e 150 mg de KBr, utilizando um espectrômetro Fourier Jasco modelo 4200 FT-IR nas frequências de 400 a 4000 cm^{-1} , resolução de 8 cm^{-1} , com 32 acumulações.

- **Propriedades físicas:** A distribuição de tamanho de partícula foi medida utilizando um analisador de tamanho de partícula S3500 (Microtrac). A área superficial foi determinada pelo método de adsorção de nitrogênio Brunauer-Emmett-Teller (BET) em Quantachrome Autosorb e também pelo Método Blaine seguindo a norma brasileira NBR 16372 [104], equivalente a ASTM C204-07 [105].

- **Reatividade pozolânica:** A avaliação da reatividade pozolânica (R^3) seguiu os procedimentos definidos pela ASTM C1897-20 [106] e por Avet et al. [107]. Essencialmente, a metodologia envolveu a adição de materiais com potencial pozolânico (LV e CZP) a uma solução que incluía hidróxido de cálcio, sulfato de potássio e hidróxido de potássio. Para conduzir o teste, foram dispostas amostras de cerca de 10 g em recipientes, e ao longo de um período de sete dias, a liberação de calor durante a hidratação das pastas foi monitorada através

de calorimetria isotérmica. Este processo foi realizado utilizando o calorímetro TAM Air da TA Instruments, mantido a uma temperatura constante de 23 °C. A Tabela 2 apresenta a composição das pastas utilizada no ensaio de reatividade pozolânica (R³).

Tabela 2- Composição da mistura para o ensaio de reatividade pozolânica (R³)

Material com potencial pozolânicos (g)	Portlandita (g)	K ₂ SO ₄ (g)	KOH (g)	H ₂ O (g)
12,5	37,50	1,47	0,32	60

3.2 PROCESSO DE SÍNTESE DE PELLETS

3.2.1 Materiais empregados na síntese dos pellets

Durante o processo de síntese dos pellets, optou-se por utilizar areia de quartzo com grãos na dimensão de tamanho entre 0,3 e 0,6 mm. Essa escolha visou possibilitar uma dispersão mais eficiente do agente de cura, potencialmente resultando em pellets de forma mais arredondada, ou seja, com geometria mais próxima da esfericidade. A massa específica da areia empregada foi medida em 2.260 kg/m³, e a absorção de água foi de 0,62%. A curva granulométrica da areia é apresentada na Figura 24. Os ensaios foram realizados em conformidade com a NBR 16916 [108] e NBR 7211 [109].

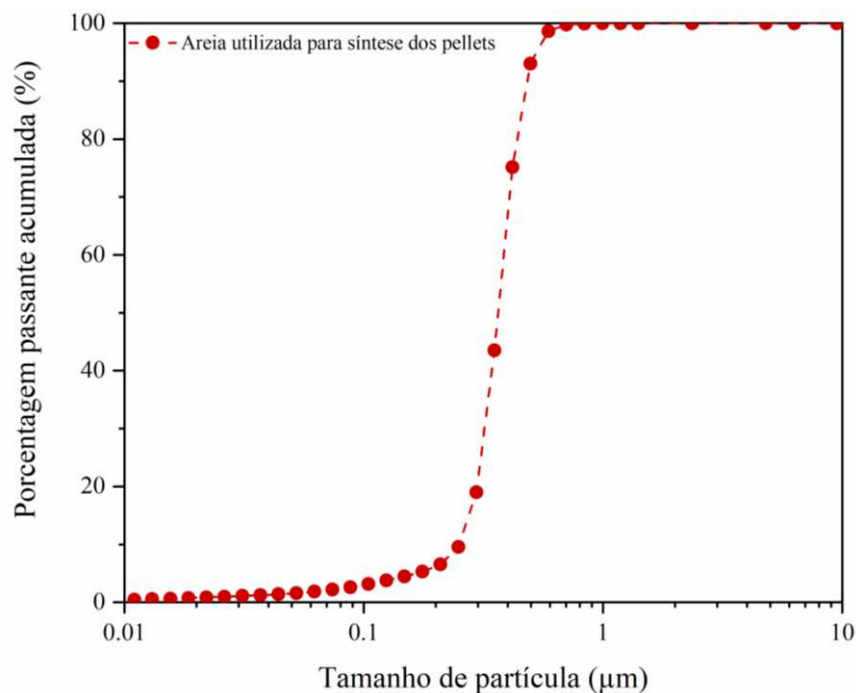


Figura 24- Composição granulométrica da areia utilizada para síntese dos pellets

3.2.2 Síntese de pellets e suas composições

A produção dos pellets foi conduzida por meio de dois sistemas distintos. O primeiro sistema adotou o método de pulverização de álcool sobre as partículas minerais e suas composições de agente expansivo, com o intuito de disponibilizar a quantidade mínima de água ao sistema, evitando a formação precoce de etringita. Este procedimento foi empregado na Etapa 01 da pesquisa. O segundo sistema consistiu no encapsulamento desses pellets, realizado através do revestimento com cimento Portland e uma solução de silicato de sódio e água. Esse método objetivou conferir maior estabilidade e eficiência à produção dos pellets. Dessa forma, foi possível realizar uma avaliação comparativa entre os pellets com e sem encapsulamento.

O processo de síntese dos pellets foi conduzido baseado nos procedimentos descritos na Ref [25], e é ilustrado na Figura 25. Para umedecer as partículas do agente de cura durante o processo de síntese dos pellets, foi utilizado álcool etílico 70° INPM (®ARAUCARIA).

Os métodos adotados consistiram nas seguintes etapas: i) O agente de cura foi introduzido na cuba e misturado por 30 s; ii) Com o misturador em operação, o álcool foi pulverizado sobre a superfície das partículas do agente de cura, promovendo assim um umedecimento gradual. Nesta etapa, a mistura foi temporariamente interrompida para remover qualquer material aderido à parede do recipiente. Em seguida, o álcool foi novamente pulverizado sobre o agente de cura; iii) Posteriormente, a areia (com uma fração granulométrica na faixa de 0,3 a 0,6 mm foi adicionada; iv) O álcool foi continuamente pulverizado até que os pellets fossem formados. A velocidade do misturador foi mantida constante em baixa intensidade (140 rpm) durante todo o processo; v) Os pellets, com diâmetros variando entre 0,6 a 4,75 mm, foram posteriormente secos em uma estufa de laboratório a 40°C por 24 horas, visando à evaporação do excesso de álcool contido em sua composição e deter à hidratação do agente de cura; vi) Por fim, os pellets foram submetidos a um peneiramento para a separação em três faixas granulométricas: 0,6 a 1,18 mm, 1,18 a 2,34 mm e 2,34 a 4,75 mm, correspondendo aos tamanhos pequeno (S), médio (M) e grande (L), respectivamente.

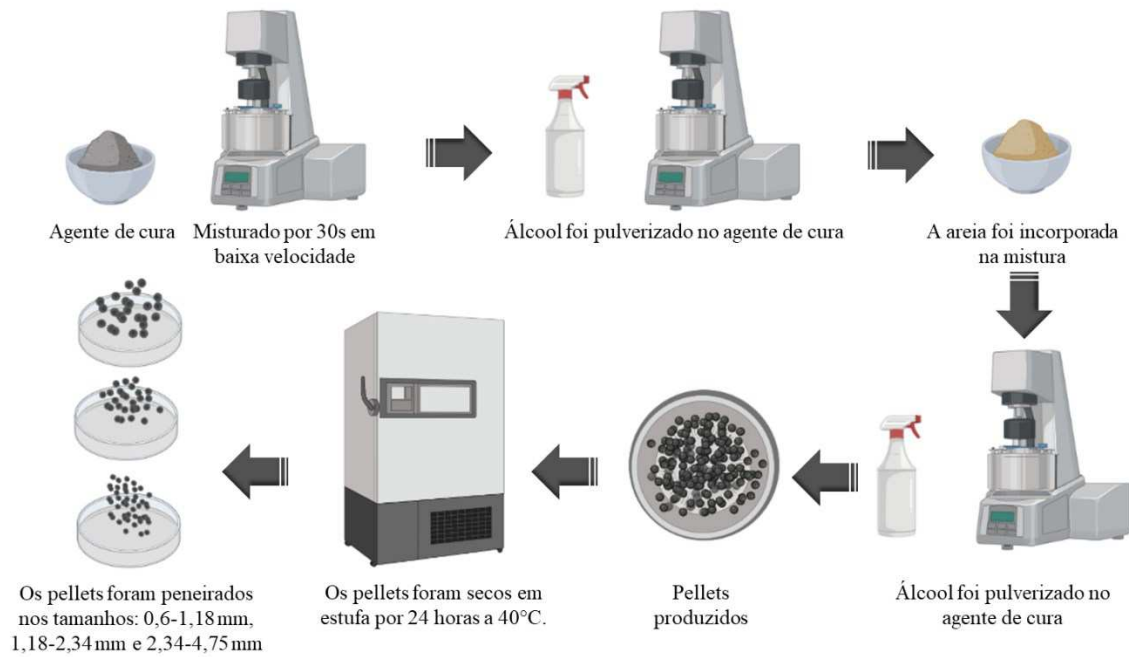


Figura 25 – Processo de síntese dos pellets

Imagem criada pela autora no software BioRender

As composições e proporções examinadas como potencial agentes de cura na síntese dos pellets são apresentados na Tabela 3. Nota-se que o agente expansivo constituído de CAC-FGD, 60% e 35%, respectivamente, é dominante em todas as composições de pellets. Os pellets são denominados como M1, M2, M3 e M4 para as formulações de CAC+FGD, CAC+FGD:LV (1:1), CAC+FGD:CZP (1:1) e CAC+FGD:CZP:LV (1:0,5:0,5), respectivamente.

Tabela 3 – Composições e proporções dos agentes de cura para síntese dos pellets

Id.	Potencial agente de cura	Proporção	Relação			Massa (g)					
			agc:ar	alc/age	a/agc	CAC 65%	FGD 35%	LV	CZP	Álc.	Ar.
M1	CAC+FGD	-	1:0,5	0,3	0,09	390	210	-	-	180,6	290
M2	CAC+FGD:LV	1:1	1:0,5	0,3	0,09	195	105	300		180,6	290
M3	CAC+FGD:CZP	1:1	1:0,5	0,3	0,09	195	105		300	180,6	290
M4	CAC+FGD:LV:CZP	1:0,5:0,5	1:0,5	0,3	0,09	195	105	150	150	180,6	290

Legenda: Proporção: 1:1 (50%CAC+FGD:50%LV); (50%CAC+FGD:50%CZP); (50%CAC+FGD:25%LV+25%CZP); agc- agente de cura; alc- álcool; ar-areia; a- água; CAC- cimento aluminato de cálcio; FGD: gesso FGD; LV- lama vermelha; CZP - cinza pesada.

3.3 PELLETS COM REVESTIMENTO

3.3.1 Materiais utilizados no revestimento e suas propriedades

Os materiais utilizados para realizar o revestimento dos pellets foram o silicato de sódio (SS) e o cimento Portland (PC) de alta resistência inicial, denominado CPV – ARI. Este cimento é equivalente ao tipo III segundo ASTM C150 [110].

O silicato de sódio utilizado apresenta concentrações de aproximadamente 14,72% e 30,36% para Na_2O e SiO_2 , respectivamente. Sua densidade a 25°C é de 1,57 g/ml, com uma relação de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 2,16.

A Figura 26 exhibe a análise por DRX e FTIR para o cimento Portland. Nota-se que as principais fases cristalinas do PC incluem a alita (C_3S), belita (C_2S), ferrita (C_4AF) e celita (C_3A) [111,112] (Figura 26a). Isso corrobora com os resultados do espectro de FTIR, que revelam vibrações associadas a ligações Si-O em ν_3 925 cm^{-1} , 883 cm^{-1} , 520 cm^{-1} e 460 cm^{-1} , as quais estão relacionadas a C_3S e C_2S [113,114](Figura 26b). As intensidades das bandas próximas a 1110 cm^{-1} , 600 cm^{-1} e 413 cm^{-1} correspondem a C_3A e C_4AF .

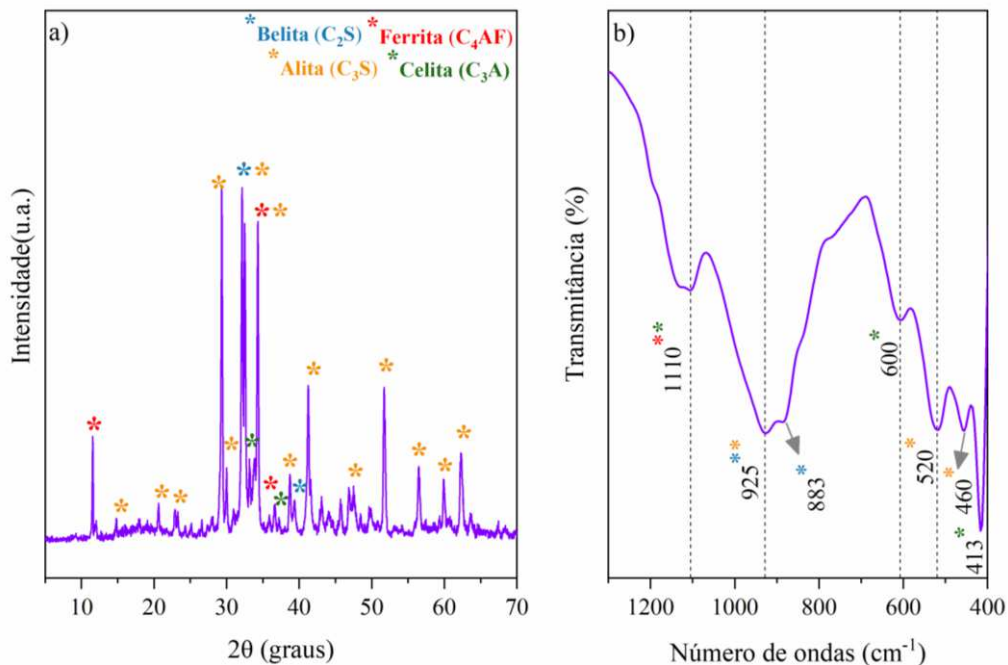


Figura 26- Caracterização do cimento Portland (a) Padrões de DRX, (b) Espectro de FTIR

A distribuição do tamanho das partículas foi avaliada utilizando o Analisador de Tamanho de Partículas 3500 (Microtrac), com uma faixa de detecção de 0,1–3500 μm . A Figura 27 apresenta a curva granulométrica, com um diâmetro médio de distribuição granulométrica

de 12,41 μm . A composição química do cimento foi determinada por XRF (EDX-7000, Shimadzu), e os resultados são apresentados na Tabela 4, juntamente com as propriedades físicas e as normas correspondentes seguidas.

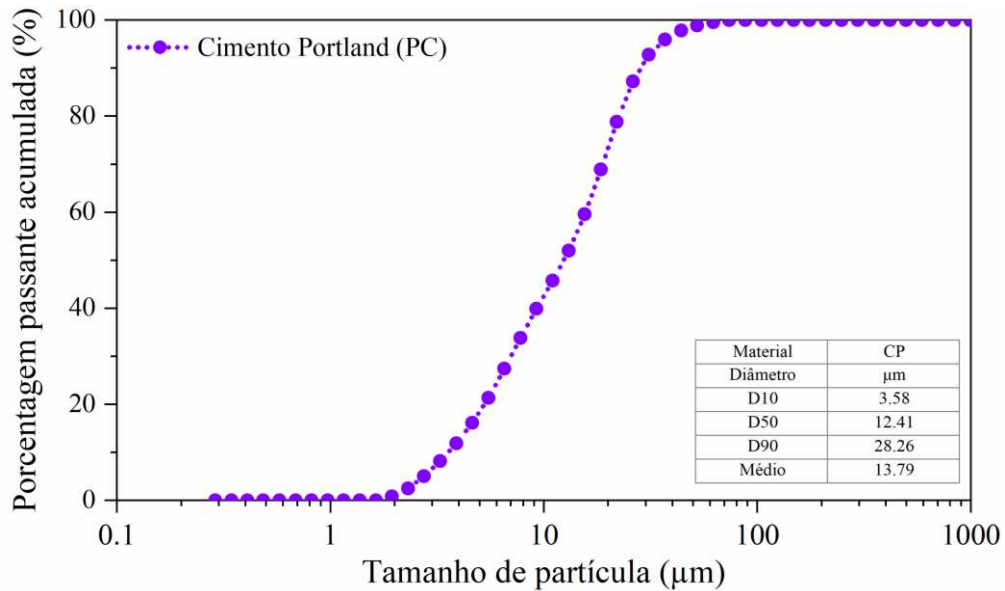


Figura 27- Distribuição granulométrica de PC

Tabela 4- Composição química e propriedades físicas do cimento Portland

Composição química (% em massa)		Propriedades físicas		Ref.
Al ₂ O ₃	4,61	Massa específica (kg/m ³)	3150	[115]
SiO ₂	19,25	Blaine (m ² /kg)	422	[104,105]
Fe ₂ O ₃	2,96	Tempo de pega	3,58	[116]
CaO	62,39	Início (min)	178	
MgO	2,65	Fim (min)	237	
SO ₃	2,64	Resistência à compressão (MPa)	1 dia	23,0 [117]
Free CaO	0,76		3 dias	38,0
Perda ao fogo	3,23		7 dias	44,3
Resíduo insolúvel	0,53		28 dias	51,7

3.3.2 Técnicas adotadas para a aplicação do revestimento

O processo de revestimento dos pellets foi realizado seguindo os procedimentos indicados pela Ref. [26]. As etapas seguiram os seguintes procedimentos: i) os pellets inicialmente foram adicionados em uma cuba; ii) o cimento Portland foi inserido gradualmente enquanto ocorria a pulverizadas com água. os pellets foram agitados manualmente por meio de movimentos circulares, visando a obtenção de um revestimento homogêneo. Desta forma, enquanto o pó PC era espalhado e aderido na superfície das partículas úmidas, criou-se uma

camada externa de cimento. Para formar uma camada externa uniforme e evitar descontinuidades, a espessura da casca foi aumentada repetindo esse processo mais 5 vezes; iii) Posteriormente, a água foi substituída por uma solução aquosa de silicato de sódio (15% em massa). Utilizou-se um agitador magnético para diluir o SS na água em um período de aproximadamente 3 minutos; v) a solução foi pulverizada na superfície dos pellets. Ressalta-se que o silicato de sódio foi utilizado nesta fase para acelerar o endurecimento do revestimento através da reação rápida com os constituintes do PC. Ao utilizar o SS observou-se o desenvolvimento precoce da resistência da camada de revestimento, permitindo a rotação dos pellets dentro da cuba sem perda de material devido às tensões e atritos criados; iv) Por fim, os pellets foram levados até a estufa em uma temperatura de 40°C por 4h. A Figura 28 ilustra as etapas empregadas para desenvolver o revestimento nos pellets. A Tabela 5 apresenta o quantitativo para realização do revestimento.

Tabela 5 – Materiais utilizados e suas relações para o revestimento dos pellets

Material para revestimento	Quantidade (g)	Relação		
		a/c	ss/c	p:c
PC	550			
Água	59	0,107	0,107	0,82
15% SS substituindo água	8,85g SS + 50,15 H ₂ O			

Legenda: a/c – relação água por cimento; ss/c – relação solução de silicato de sódio + água por cimento; p:c - relação pellets para cimento.

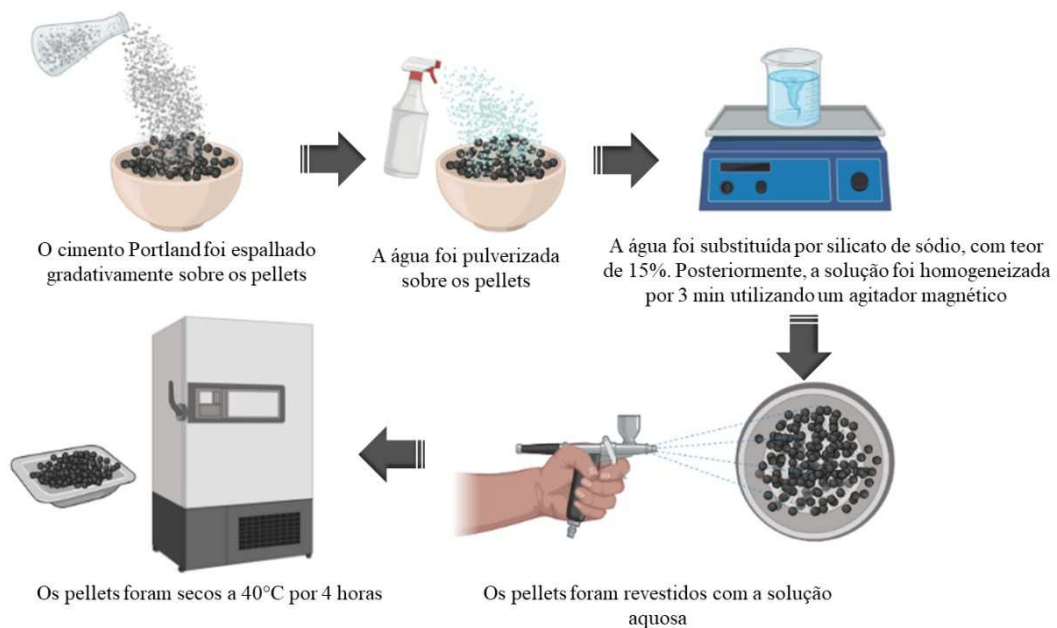


Figura 28 – Detalhamento do processo de revestimento dos pellets

Imagem criada pela autora no software BioRender

Os pellets revestidos correspondentes a cada composição de agente de cura são exibidos na Figura 29. Nesta imagem é claramente identificável o núcleo composto pelo agente de cura, acompanhado da camada de revestimento proporcionada pelo cimento Portland (PC) e pelo silicato de sódio (SS). Como resultado, os pellets exibiram uma morfologia mais arredondada e um notável desenvolvimento na resistência de suas superfícies. A análise detalhada do processo de revestimento será abordada de forma mais abrangente na seção 5.3.

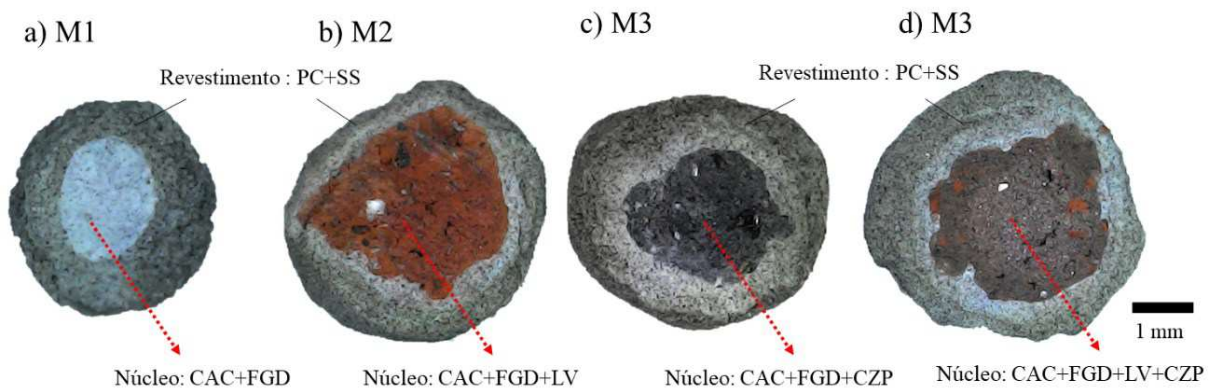


Figura 29- Pellets com tamanho L (2,35 a 4,75 mm) revestidos com PC e SS

Imagem fotografada do microscópio óptico com resolução de 1600x

3.4 ELABORAÇÃO DAS ARGAMASSAS

Os pellets substituíram a areia com teor de 10% e 20%, em massa. Além disso, foi realizada uma argamassa sem introdução de pellets (REF). Todas as misturas foram preparadas com relação água/cimento (a/c) de 0,45 e relação cimento: areia de 1:2 (Tabela 6 e Tabela 7). Tais parâmetros foram definidos com base na revisão sistemática de literatura previamente apresentada.

O cimento empregado em todas as argamassas foi o cimento Portland - CPV, como previamente especificado na seção 3.3.1. Adicionalmente, na composição das argamassas, utilizou-se areia com granulometria $\leq 2,34$ mm, massa específica de 2.223 kg/m^3 e taxa de absorção de água de 1,49%.

Para a produção das argamassas foi utilizado um misturador com capacidade de 5L e velocidade de 140 - 285 rpm. O procedimento de mistura foi realizado com base nas informações apresentadas pela Ref [117]. Assim, as etapas para a produção das argamassas foram as seguintes: i) O cimento foi adicionado gradativamente a toda a água da mistura em baixa velocidade (140 rpm) por 30 s; iii) A areia foi adicionada progressivamente à mistura a

140 rpm durante 30 s. Posteriormente, a taxa foi alterada para 285 rpm e a amostra foi misturada por mais 30 s; iv) A mistura foi parada para retirada do material aderido ao recipiente.; vi) Por fim, foram introduzidos os pellets e misturada a argamassa durante 60 s a 285 rpm.

Na primeira fase da pesquisa (Tabela 6), o processo de moldagem envolveu a formação de duas camadas, com adensamento de 30 golpes por camada, utilizando uma haste metálica. Na segunda fase (Tabela 7), uma mesa vibratória foi utilizada para promover o adensamento da mistura, totalizando 2 camadas, sendo que cada uma delas foi submetida a um tempo de vibração de 2 minutos.

Tabela 6 - Consumo de materiais da argamassa para Etapa 1 da pesquisa

Mix	Incorporação dos pellets (%)	Composição				Tamanho Pellets (mm)
		PC (g)	Areia (g)	Água (g)	Pellets (g)	
REF	-	578,30	1159,68	260,54	-	-
S-10	10	578,30	1043,71	260,54	115,97	0,6 – 1,18
M-10	10	578,30	1043,71	260,54	115,97	1,18 – 2,34
L-10	10	578,30	1043,71	260,54	115,97	2,34 – 4,75

Tabela 7 - Consumo de materiais da argamassa para Etapa 2 da pesquisa

Mix	Incorporação dos pellets (%)	Composição				Tamanho Pellets (mm)
		PC (g)	Areia (g)	Água (g)	Pellets (g)	
REF	-	578,30	1159,68	260,54	-	-
M1- S-10	10	578,30	1043,71	260,54	115,97	0,6 – 1,18
M1- M-10	10	578,30	1043,71	260,54	115,97	1,18 – 2,34
M1- L-10	10	578,30	1043,71	260,54	115,97	2,34 – 4,75
M1- S-20	20	578,30	927,74	260,54	231,94	0,6 – 1,18
M1- M-20	20	578,30	927,74	260,54	231,94	1,18 – 2,34
M1- L-20	20	578,30	927,74	260,54	231,94	2,34 – 4,75
M2- S-10	10	578,30	1043,71	260,54	115,97	0,6 – 1,18
M2- M-10	10	578,30	1043,71	260,54	115,97	1,18 – 2,34
M2- L-10	10	578,30	1043,71	260,54	115,97	2,34 – 4,75
M2- S-20	20	578,30	927,74	260,54	231,94	0,6 – 1,18
M2- M-20	20	578,30	927,74	260,54	231,94	1,18 – 2,34
M2- L-20	20	578,30	927,74	260,54	231,94	2,34 – 4,75
M3- S-10	10	578,30	1043,71	260,54	115,97	0,6 – 1,18
M3- M-10	10	578,30	1043,71	260,54	115,97	1,18 – 2,34
M3- L-10	10	578,30	1043,71	260,54	115,97	2,34 – 4,75
M3- S-20	20	578,30	927,74	260,54	231,94	0,6 – 1,18
M3- M-20	20	578,30	927,74	260,54	231,94	1,18 – 2,34
M3- L-20	20	578,30	927,74	260,54	231,94	2,34 – 4,75
M4- S-10	10	578,30	1043,71	260,54	115,97	0,6 – 1,18
M4- M-10	10	578,30	1043,71	260,54	115,97	1,18 – 2,34
M4- L-10	10	578,30	1043,71	260,54	115,97	2,34 – 4,75
M4- S-20	20	578,30	927,74	260,54	231,94	0,6 – 1,18
M4- M-20	20	578,30	927,74	260,54	231,94	1,18 – 2,34
M4- L-20	20	578,30	927,74	260,54	231,94	2,34 – 4,75

Para avaliar as propriedades físico-mecânicas e a autocicatrização das argamassas foram confeccionados 12 corpos de prova prismáticos (40 mm x 40 mm x 160 mm) para cada composição. Após 24h da produção das misturas, todas as amostras foram desmoldadas e curadas imersas em água a $21^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ até a idade estimada do ensaio.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS PELLETS

3.5.1 Caracterização física

A massa específica aparente (ρ_a) foi determinada usando um picnômetro (100 ml) e etanol (95%) como fluido de imersão [118]. A massa específica absoluta dos pellets foi determinada utilizando um picnômetro a gás, modelo AccuPyc II 1340 (Micrometics). Assim, o cálculo da porosidade (p) foi determinado através da relação entre a densidade específica aparente (ρ_a) e absoluta (ρ_b), conforme Eq. (9):

$$p = \frac{\rho_b - \rho_a}{\rho_b} \times 100 \quad (9)$$

A determinação da área superficial específica foi conduzida por meio do instrumento Autosorb-1 (Quantachrome Instruments), utilizando o método de sorção de nitrogênio e a técnica de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Adicionalmente, a análise da adsorção e dessorção de nitrogênio foi realizada utilizando o equipamento NOVA 2200e (Quantachrome Instruments) para determinar parâmetros como a distribuição do volume de poros, diâmetro médio dos poros e volume total de poros dos pellets com revestimento. A distribuição do tamanho dos poros foi calculada empregando o método da Teoria do Funcional da Densidade Não Local (DFT), e as análises foram conduzidas através do software Quantachrome TouchWin 1.22.

Para o teste de adsorção e dessorção de nitrogênio, uma quantidade de 15 gramas de pellets foi isolada. A desgaseificação da amostra foi realizada durante um período de 1 hora, mantendo uma temperatura de 40°C . As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas variando a pressão relativa de 0,05 a 0,99 e de 0,99 a 0,05, com um total de 5 pontos igualmente espaçados em cada intervalo de pressão [112,119].

3.5.2 Características morfológicas dos pellets

A distribuição do tamanho das partículas e o fator de forma (circularidade (ϕ)) dos pellets foram avaliados por análise de imagem do pellet, através da observação realizada por microscópio óptico (resolução 1600X). Utilizando software de análise de imagem (ImageJ) foi possível adquirir a área e o perímetro da fração do pellet [20,26]. Um total de 50 pellets foram selecionados para o teste. O fator de forma foi calculado a partir da Eq. (10):

$$\phi = \frac{4 \cdot \pi \cdot A}{P^2} \quad (10)$$

Onde: A é a área projetada do pellet e P é o perímetro da projeção.

A morfologia, microestrutura e espessura do revestimento foram examinadas por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em seções transversais dos pellets revestidos com ouro, as quais foram selecionadas de maneira aleatória a partir de cada lote. A análise de MEV foi conduzida utilizando um equipamento JEM-1011 TEM (TEM 100 kV).

Adicionalmente, o revestimento foi submetido à análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utilizando um espectrômetro Jasco (4200 FT-IR). As frequências de varredura compreenderam o intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 16 cm^{-1} e acumulação de 48 medidas. Para essa análise, pastilhas foram preparadas contendo 1 mg da amostra (pó derivado do revestimento dos pellets) e 150 mg de brometo de potássio (KBR).

3.5.3 Reatividade do agente de cura

O efeito do álcool etílico 70° INPM utilizado durante a preparação dos pellets sobre a reatividade das partículas do agente de cura foi investigado através de análise de DRX e TGA. Para mitigar a interferência da areia nos resultados, as amostras foram moídas e peneiradas em malha de 25 μm antes do ensaio. A análise de reatividade dos pellets foi realizada sob três condições: i) antes da síntese dos pellets, ii) após a síntese dos pellets e iii) as amostras foram totalmente hidratadas e imersas em água por 28 dias.

O DRX foi realizado em um difratômetro X'Pert Pro (PANalytical) equipado com um detector X'Celerator, operando a 45 kV e 40 mA com radiação $\text{CuK}\alpha$ e comprimento de onda

de 1,5418 Å. A faixa de varredura, tamanho do passo e tempo de contagem foram respectivamente $5-70^\circ 2\theta$, $0,017^\circ 2\theta$ e 30 seg/passos.

O ensaio termogravimétrico foi realizado utilizando o equipamento TGA50 (Shimadzu). Nesse processo, as amostras foram aquecidas a uma temperatura em torno de 1000°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e fluxo de nitrogênio (N_2) de 50 mL/min.

3.6 COMPATIBILIDADE E INFLUÊNCIA DOS PELLETS NA ARGAMASSA

3.6.1 Consistência, trabalhabilidade da argamassa

O efeito do tamanho dos pellets na trabalhabilidade de misturas de argamassas frescas foi avaliado de acordo com a NBR 13276 [120]. Além disso, a massa específica no estado fresco das argamassas foi determinada através da NBR 13278 [121].

3.6.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram avaliadas por meio de corpos de prova prismáticos com dimensões de $40 \times 40 \times 160$ mm. A resistência à compressão das argamassas foi determinada nas metades dos prismas, após a fratura dos corpos de prova por flexão, aos 7 e 28 dias de cura, seguindo as normas ASTM C349 [122] e ASTM C348 [123] (Figura 30a-b). O ensaio para determinação do módulo de elasticidade dinâmico (E_d) das argamassas, em ambas as idades avaliadas, foi conduzido utilizando o equipamento de impulso Sonelastic (ATCP Engenharia Física) e seguindo as diretrizes da norma ASTM E1876 [124] (Figura 30c).



Figura 30- Ilustração dos equipamentos para análise das propriedades mecânicas da argamassa

3.6.3 Distribuição dos pellets na matriz cimentícia

A distribuição dos pellets na matriz cimentícia foi avaliada através dos corpos prismáticos cortados em fatias de 10 mm de espessura. A análise foi realizada em toda a área cortada, utilizando imagens binárias capturadas em microscópio digital 1600X, conforme [90,98,125]. O coeficiente de dispersão (αf) foi calculado de acordo com a Eq. (11). Para Oh, SR et al. [90], a dispersibilidade dos pellets é considerada satisfatória quando o valor do coeficiente é $\geq 0,5$.

$$\alpha f = \exp \left[- \sqrt{\frac{\sum_1 n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \right]$$

(11)

Onde: αf : coeficiente de dispersão; n : número de regiões; x_i : quantidade de pelotas na região arbitrária; \bar{x} : quantidade média de pellets em cada região.

3.7 AVALIAÇÃO DA AUTOCURA DA ARGAMASSA

3.7.1 Controle da fissura

No experimento para monitorar o processo de indução de fissura dois fios de aço foram inseridos na face superior das amostras prismáticas (40 mm x 40 mm x 160 mm), com cobertura de 10 mm. Esse procedimento visou evitar a ruptura completa do corpo de prova durante a indução da fissura. Os fios de aço utilizados eram do tipo BWG 12 (marca ®GERDAU), com um diâmetro de 2,77 mm e apresentando propriedades físico-mecânicas, como baixo teor de carbono ($\leq 0,30\%$) e uma resistência à tração de 500 MPa.

Para provocar a formação de fissuras na região central da amostra, foi realizado um entalhe com aproximadamente 1,5 mm de profundidade, empregando um dispositivo IsoMet (Buehler). Esse procedimento tinha como intuito induzir a abertura de fissuras na área central da amostra, como ilustrado na Figura 31.

Adicionalmente, um transdutor de deslocamento linear (LVDT) foi estrategicamente posicionado na parte inferior e próximo ao entalhe existente na argamassa. Uma placa de aço de dimensões 20x20 mm foi colocada adjacente ao LVDT. O LVDT foi responsável por registrar a abertura das fissuras, com base na distância entre o LVDT e a placa de aço (Figura 31).

O carregamento mecânico dos prismas foi executado mediante a utilização de uma máquina universal INSTRON com capacidade de 50 kN. Foi conduzido um teste de flexão de três pontos com um deslocamento de velocidade constante de $0,1 \pm 0,025$ mm/min [6]. O carregamento foi interrompido quando a abertura das fissuras atingiu 0,45 mm e 0,6 mm, de acordo com as medições realizadas pelo LVDT. Após a retirada da carga, observou-se a presença de fissuras residuais com dimensões compreendidas entre 100-150 e 200-300 μm , respectivamente.

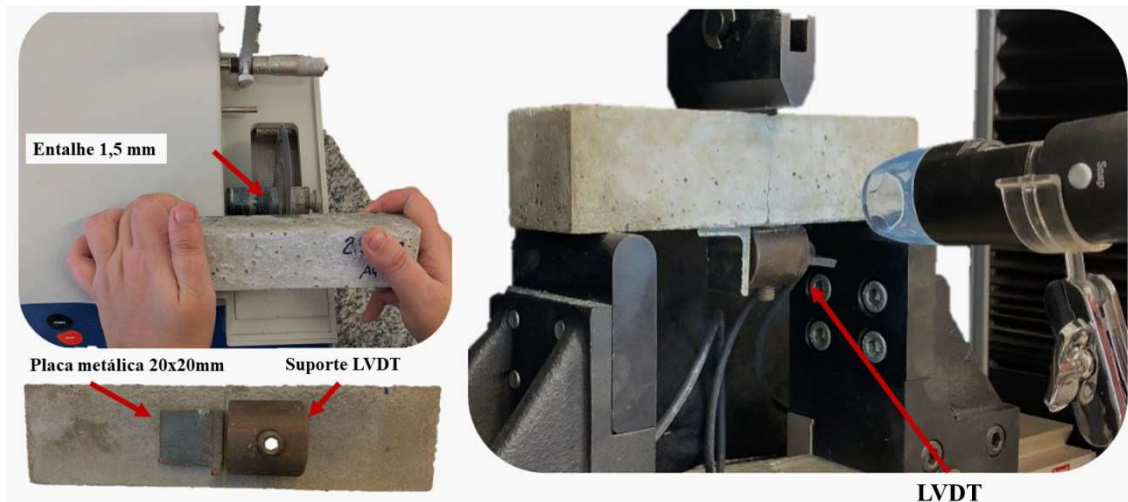


Figura 31- Métodos aplicados para controle de fissuras

A formação de fissuras foi deliberadamente provocada em todas as argamassas após um período de cura de 7 dias, a partir da preparação da mistura. Em seguida, as amostras foram imersas em um recipiente com água e mantidas sob um estrito controle de temperatura a $21^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Nesse estágio, deu-se início à avaliação do impacto da incorporação de pellets de diferentes dimensões no processo de autocicatrização das fissuras na argamassa, durante um período total de 28 dias de cura em água.

3.7.2 Análise do selamento da superfície da fissura

Um microscópio digital com uma ampliação de 1600x foi empregado para a análise da superfície da fissura. Amostras foram retiradas do ambiente aquoso com o propósito de permitir uma inspeção da imagem da área da fissura. A largura das faces da fissura foi meticulosamente medida em três pontos distintamente marcados na parte inferior do corpo de prova prismático em cada uma das amostras. O valor médio derivado dessas três medições foi devidamente registrado, a fim de analisar a evolução do fechamento das superfícies das fissuras ao longo do período de 28 dias.

Uma avaliação quantitativa da área total das fissuras superficiais e do grau de recuperação da área foi conduzida mediante a utilização de software especializado de análise de imagens, denominado Image-J. O procedimento para obter a área das fissuras por meio do software Image-J encontra-se ilustrado na Figura 32. Dessa forma, o índice de selamento da fissura superficial (CMH%) foi calculado de acordo com a Eq. (12):

$$CMH \% = \left(1 - \frac{A_h}{A_i}\right) \times 100$$

(12)

Onde: A_i - é a área da fissura logo após a indução da fissura; A_h - é a área da fissura no tempo de cicatrização determinado.

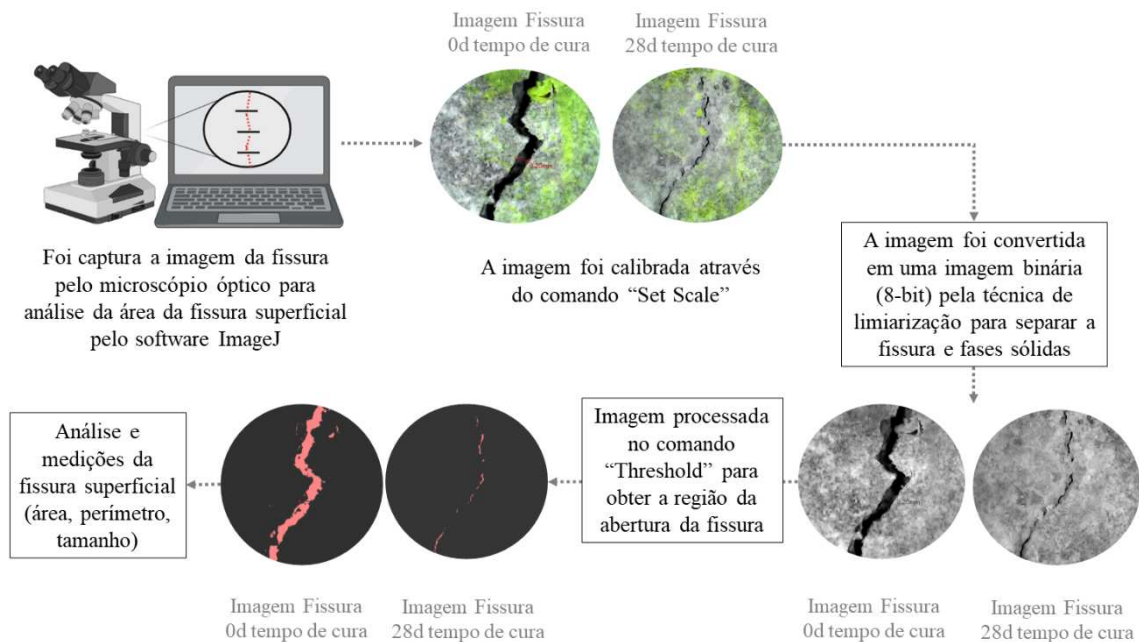


Figura 32- Layout dos procedimentos utilizados para realizar análise de imagens no software Image-J

3.7.2 Utilização de métodos ultrassônicos para o monitoramento da autocicatrização

O ultrassom é uma técnica empregada na avaliação e monitoramento da autocura de fissuras em materiais cimentícios. Neste estudo, foram examinados dois métodos para avaliar a autocicatrização de fissuras em argamassas: o método de velocidade do pulso ultrassônico (UPV) e a técnica de difusão.

O ensaio para ambos as técnicas empregadas foram conduzidas utilizando um equipamento de ultrassom equipado com transdutores de Ø20 mm e frequência de 200 kHz, conforme representado na Figura 33a. A avaliação foi realizada por meio de um método de transmissão indireta, com as seguintes configurações: i) amplitude de excitação de 500 V, ii) taxa de amostragem de 2 MHz, iii) aquisição de 10.000 pontos em intervalos de tempo de 5 ms. Durante as medições, dois pesos de 510 g foram posicionados sobre ambos os transdutores

(transmissor e receptor) a fim de manter a pressão aplicada uniforme, assegurando, dessa forma, a obtenção de um conjunto de dados confiável (Figura 33b). Um cone de aço, com dimensões conforme ilustrado na Figura 33c, foi acoplado ao transdutor receptor para minimizar a área de contato entre o transdutor e a amostra, prevenindo o cancelamento de fase das ondas recebidas. Foram realizadas dez leituras ultrassônicas para cada amostra ao longo dos 28 dias, correspondente à cicatrização das fissuras.

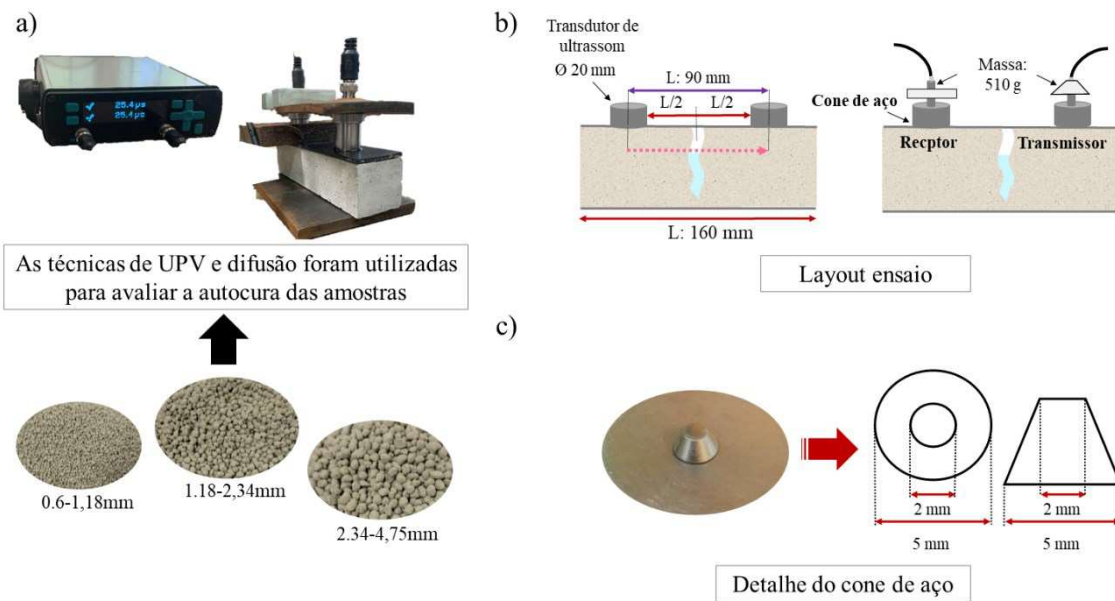


Figura 33 - Procedimento experimental realizado em ambos os métodos: (a) fração de pellets incorporados, (b) configuração do ensaio de ultrassom, (c) detalhe do cone de aço empregado

3.7.2.1 Método de velocidade de pulso ultrassônico (UPV)

O ensaio pelo método UPV seguiu as recomendações da ASTM C597 [126]. O procedimento consistiu em utilizar a técnica de UPV para medir a profundidade da fissura ao longo dos 28 dias de período de autocura da argamassa [127,128]. Neste contexto, as profundidades das fissuras foram calculadas pela Eq. (13):

$$D = \frac{L}{T_0} \sqrt{Tc^2 - T_0^2} \quad (13)$$

Onde: D é a profundidade da trinca (mm); L é a distância dos transdutores da trinca (mm); T_c é o tempo de propagação ao redor da trinca (μs); T_0 é o tempo de propagação ao longo da superfície do mesmo corpo de prova sem quaisquer fissuras (μs).

Além disso, com os valores obtidos no ensaio foi possível obter uma relação do fechamento da fissura interna ($\beta(t)$), através da Eq. (14). Ressaltando que valores de $\beta(t)=1$ significa que não ocorreu nenhum fechamento interno da fissura, enquanto $\beta(t)=0$ significa que o fechamento interno completo foi alcançado.

$$\beta = 1 - \frac{D_i - D(t)}{D_i} \quad (14)$$

Onde: D_i é a profundidade da fissura antes da autocura (mm); $D(t)$ é a profundidade da fissura em um tempo específico (mm).

3.7.2.2 Técnica de difusividade

Embora as medições de UPV possam sinalizar a presença de cicatrização de fissuras, a precisão na avaliação quantitativa do grau de cicatrização ainda é um desafio [129]. Diante dessa problemática, surgiu o método ultrassom difuso, emergindo como uma solução para a monitorização e avaliação da autocura em materiais cimentícios [130].

Essa abordagem não apenas permite a caracterização das microfissuras, mas também a medição da profundidade de fissuras de maior envergadura em materiais à base de cimento. No contexto de materiais cimentícios, as ondas ultrassônicas frequentemente experimentam dispersão substancial, levando à desconexão temporal e espacial entre o campo de deslocamento e a onda incidente. Em cenários como esses, a equação de difusão emerge como uma descrição mais apropriada para esse campo de deslocamento, o que resulta na obtenção de parâmetros ultrassonográficos difusos, como a difusividade, a taxa de dissipação e o tempo de chegada da energia máxima (ATME) [131].

Assim, a teoria da difusão demonstra ser capaz de acomodar a distribuição aleatória de microfissuras e agregados, enriquecendo a análise da autocura em materiais cimentícios. Vale ressaltar que, embora essa técnica já tenha sido aplicada na investigação de autocura autógena, seu uso em sistemas de autocura autônoma, como o abordado nesta pesquisa, permanece relativamente limitado até o momento [132].

○ **PROCESSAMENTO DE SINAL**

Os sinais foram processados utilizando rotinas do software MATLAB. A densidade de energia espectral foi determinada a partir de um sinal de domínio de tempo por meio de análise tempo-frequência e ajuste dos dados experimentais de energia a uma solução analítica. Os parâmetros ultrassonográficos difusos (difusividade, dissipação e ATME) foram derivados da curva de melhor ajuste. O procedimento adotado neste estudo segue as etapas descritas na literatura [131,133–135] e está representado no fluxograma da Figura 34. Adicionalmente, as rotinas empregadas para obter os parâmetros difusos seguiram as orientações de Tinoco e Pinto [133].

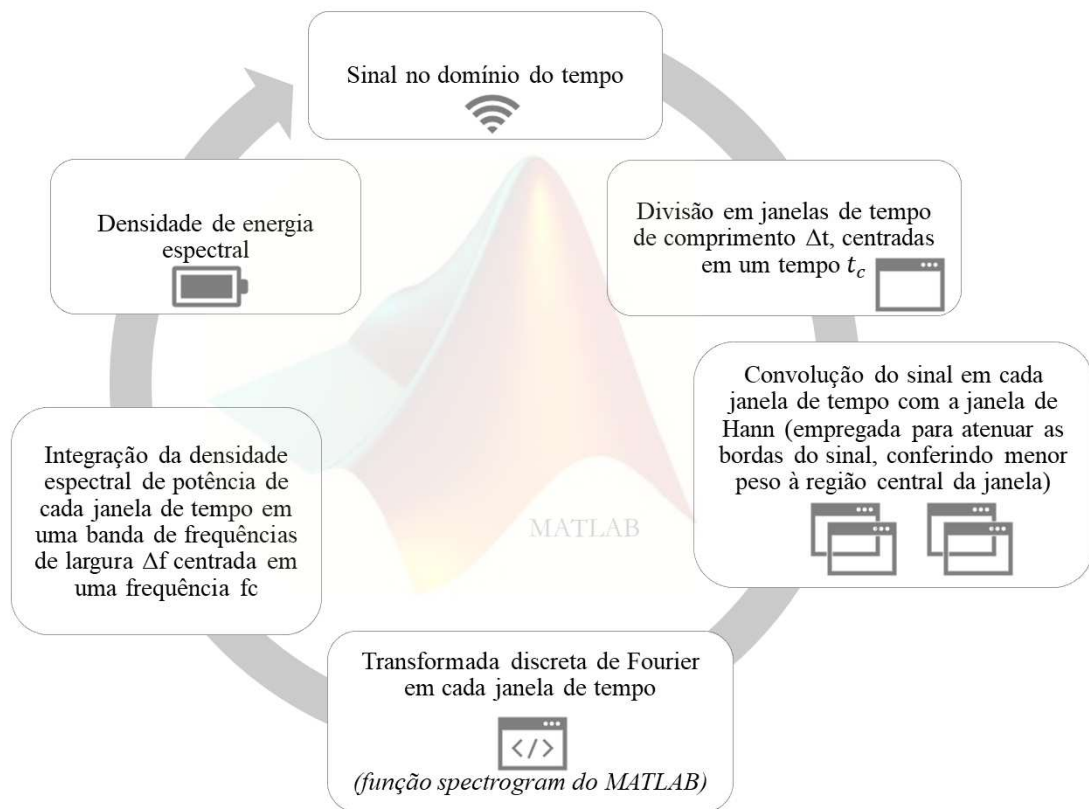


Figura 34 - Fluxograma de processamento de sinal usando análise tempo-frequência em rotinas no Matlab

Para uma compreensão mais detalhada, a Figura 35a exibe um típico sinal ultrassônico, a partir do qual conduzimos uma análise tempo-frequência para extrair a densidade de energia espectral experimental, como ilustrado na Figura 35b. As barras de erro refletem as flutuações previstas, calculadas pela Eq. (15).

$$\langle E(r, t, f) \rangle = \langle \hat{E}(r, t, f) \rangle \pm \frac{1}{\sqrt{\alpha \Delta t \Delta f}} \langle \hat{E}(r, t, f) \rangle \quad (15)$$

Após a modelagem dos dados de energia através do método de ultrassom difuso, utilizando a solução analítica proposta, foi obtido os parâmetros difusos: difusividade ultrassônica (D), dissipação (σ) e o tempo de chegada da energia máxima (ATME). As curvas teóricas de densidade de energia espectral mais adequadas são destacadas em vermelho nas Figura 35a e Figura 35b. É relevante notar que o ajuste entre as curvas foi realizado exclusivamente na faixa de valores de energia acima do limite de ruído, representado pela linha amarela. As flutuações previstas se ajustam aleatoriamente acima e abaixo da curva, sugerindo um ajuste de alta qualidade. O tempo de chegada da energia máxima (ATME) é indicado por um círculo preto na Figura 35.

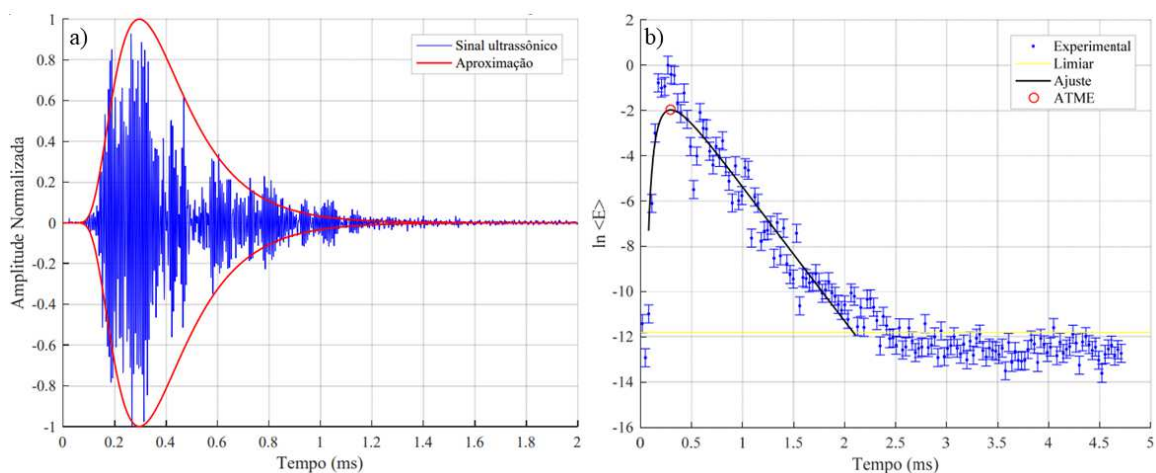


Figura 35- (a) Sinal ultrassônico difuso típico com o envelope de densidade espectral de energia (curvas normalizadas) e (b) aproximação da densidade espectral de energia experimental com a solução 3D infinita

3.7.3 Eficiência de cura pela absorção de água por capilaridade

O ensaio de absorção de água por capilaridade foi realizado após período de autocicatrização da argamassa (28 dias), seguindo a ASTM C1585 [136].

A metodologia de ensaio seguiu as seguintes etapas: i) os corpos de prova foram secos em estufa a 50 ± 5 °C por 3 dias para remover a umidade existente; ii) O fundo e as laterais dos corpos de prova foram devidamente vedados com fita de alumínio impermeável, deixando apenas uma área delimitada, medindo 10 mm x 40 mm, desprotegida. Isso permitiu monitorar

as mudanças na absorção capilar devido à presença da fissura (Figura 36); iii) O ensaio teve a duração de 4 horas, com leituras realizadas em intervalos de 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos, além de 2 horas, 3 horas e 4 horas, com o objetivo de determinar o ganho de massa ao longo do tempo; iv) om base nos dados coletados, calcularam-se os parâmetros de absorção de água por capilaridade, conforme definido na Equação (16), bem como a sorptividade.

É importante ressaltar que a inclinação da linha obtida no gráfico ($I \times$ tempo) define o índice de sorptividade (S). Para todas as amostras, esta inclinação é obtida usando análise de regressão linear de mínimos quadrados do gráfico de i versus \sqrt{t} .

$$I = \frac{m_t}{a \times d} \quad (16)$$

Onde: I : absorção; m_t : mudança na massa da amostra em g, no momento t ; a : área exposta da amostra, em mm^2 ; e d : massa específica da água, em g/mm^3 .

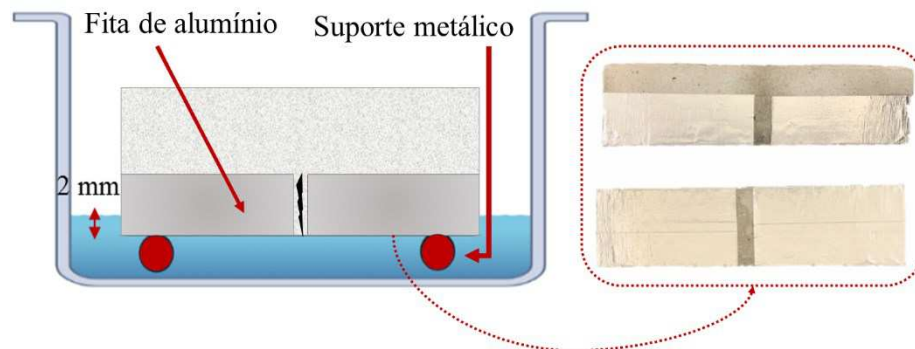


Figura 36- Esquematização da preparação da amostra para realizar o ensaio de absorção de água por capilaridade

3.7.4 Permeabilidade de água

Com o propósito de avaliar a eficácia na prevenção contra agentes agressivos, como a migração de água decorrente da propagação de fissuras, foi realizado um teste de permeabilidade após o período de 28 dias de autocicatrização da argamassa. O sistema de medição adotado foi semelhante ao indicado no Método de Teste RILEM II 2006 e de acordo com a Ref. [10]. A Figura 37 ilustra e apresenta o aparato utilizado para o ensaio. O coeficiente de permeabilidade de água foi calculado através usando a Lei de Darcy, conforme a Eq. (17).

$$K = \frac{aL}{At} \times \ln \left[\frac{h_1}{h_2} \right] \quad (17)$$

Onde: k é o coeficiente de permeabilidade à água (cm/s); a é a área da seção transversal da pipeta (cm²); L é a espessura do corpo de prova (cm); A é a área da seção transversal do corpo de prova (cm²); T é o tempo de deslocamento entre uma altura e outra (s); h_1 é a leitura inicial da queda da água (cm); h_2 é a leitura final da queda da água.

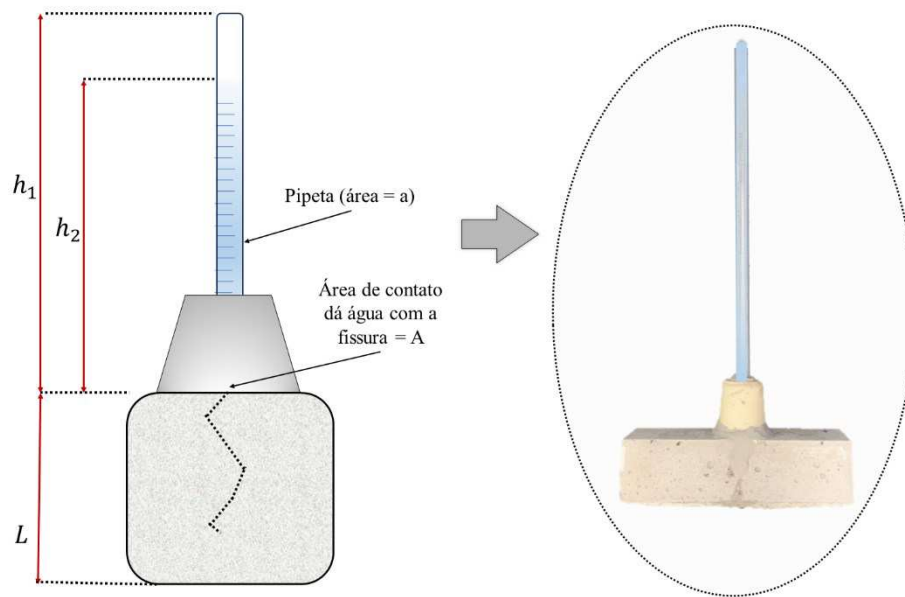


Figura 37- Esquemática do aparato para o ensaio de permeabilidade de água

3.7.5 Recuperação de resistência através da resistência à flexão de três pontos

A resistência recuperada das argamassas (η) após 28 dias de cura foi calculada de acordo com as Refs. [137–139], conforme a Eq. (18), onde, η corresponde à razão entre a tensão na qual ocorreu a fissuração inicial (σ_1) e a tensão máxima obtida na amostra curada durante o recarregamento (σ_2).

$$\eta = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \quad (18)$$

3.7.6 Caracterização dos produtos cicatrizantes desenvolvidos

Os produtos formados entre as fissuras foram analisados através das técnicas de TGA e FTIR. Inicialmente, amostras foram coletadas dos planos das fissuras imediatamente após o

ensaio de recuperação de força à flexão. O pó coletado passou por uma peneira de 25 μm . Em seguida, todas essas amostras foram tratadas com álcool isopropílico durante três dias para eliminar qualquer hidratação adicional. Posteriormente, as amostras foram submetidas à secagem em um dessecador a vácuo e, em seguida, levadas à estufa a 40°C por pelo menos 24 horas.

A análise termogravimétrica (TGA) foi conduzida no equipamento TGA50 (Shimadzu) com uma taxa de aquecimento de 10°C/min até atingir a temperatura máxima de 1000 °C. Isto posto, os teores de água ligada (etringita e C-S-H) e hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ foram calculados usando a Eq. (19) e Eq. (20), respectivamente, considerando que a perda de água ligada ocorre entre 50 °C e 550 °C, e a perda de hidróxido de cálcio ocorre entre 400 °C e 500 °C. As perdas de massa foram normalizadas para a perda de massa a 550 °C [140].

$$\%W = \frac{m_{50^\circ\text{C}} - m_{550^\circ\text{C}}}{m_{550^\circ\text{C}}} \times 100 \quad (19)$$

$$\%CH = \frac{CH_W \times \frac{74}{18}}{m_{550^\circ\text{C}}} \times 100 \quad (20)$$

onde CH_W é a perda de peso da água em hidróxido de cálcio (400–500 °C).

O teor de carbonato de cálcio (CaCO_3) foi calculado usando a Eq. (21), considerando que a decomposição desta fase geralmente ocorre na faixa de temperatura de 600–800 °C [140].

$$\%\text{CaCO}_3 = WL_{\text{CaCO}_3} \times \frac{100}{44} \times 100 \quad (21)$$

No caso da análise de FTIR, foram preparados pellets contendo 1 mg da amostra moída e 150 mg de KBr. Esses pellets foram posteriormente analisados em um espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier Jasco modelo 4200 FTIR, na faixa de frequência de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 16 cm^{-1} e 32 acumulações. Além disso, foi realizada a deconvolução dos espectros FTIR utilizando o software Fityk®. Para essa deconvolução, foram aplicadas funções gaussianas e o algoritmo Levenberg-Marquardt, resultando em um valor de R^2 de 0,999 para a análise.

4. Pellets de agentes expansivos: Um estudo abrangente sobre seu efeito nas características físicas-mecânicas e na autocicatrização de argamassas

Publicado em Materials Letters 351 (2023), 135058.

G. T. S. Lima, M. V. Carneiro, R. C. A. Pinto, J. C. Rocha.

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135058>

Sumário

4. PELLETS DE AGENTES EXPANSIVOS: UM ESTUDO ABRANGENTE SOBRE SEU EFEITO NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS-MECÂNICAS E NA AUTOCICATRIZAÇÃO DE ARGAMASSAS.....	92
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO ALUMINATO DE CÁLCIO E GESSO FGD...	92
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PELLETS CAC-FGD.....	95
4.2.1 Análise Morfológica e Física de Pellets.....	95
4.2.2 Comportamento da reatividade dos pellets constituídos de CAC-FGD.....	98
4.3 INFLUÊNCIA DOS PELLETS CAC-FGD NAS PROPRIEDADES DAS ARGAMASSAS.....	100
4.3.1 Propriedades em estado fresco.....	100
4.3.2 Propriedades mecânicas.....	102
4.3.3 Distribuição dos pellets CAC-FGD na matriz cimentícia da argamassa.....	106
4.4 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE AUTOCICATRIZAÇÃO DE FISSURAS EM ARGAMASSA UTILIZANDO PELLETS CAC-FGD.....	108
4.4.1 Selamento da fissura superficial.....	108
4.4.2 Avaliação do método de ultrassom difuso na autocicatrização das fissuras.....	110
4.4.3 Investigação da autocicatrização das argamassas pela absorção de água por capilaridade	113
4.4.4 Caracterização dos produtos formados e o mecanismo de autocicatrização através da análise de FTIR	115
4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	120

RESUMO

Neste capítulo, foi explorado a aplicação de novos materiais como agentes expansivos em materiais cimentícios autocicatrizantes. O cimento de aluminato de cálcio (CAC) [65%] em conjunto com gesso FGD [35%], um subproduto da dessulfurização do gás SO₂, foi utilizado para produção de pellets. Esses pellets foram incorporados em misturas de argamassa, substituindo 10% da areia em massa. Foi investigado o efeito dos três tamanhos de pellets: pequeno (S-10), médio (M-10) e grande (L-10), com diâmetros de 0,6-1,18 mm, 1,18-2,34 mm e 2,34-4,75 mm, respectivamente, frente a diversas propriedades, incluindo características no estado fresco, propriedades mecânicas e a capacidade de autocicatrização das argamassas. Além desses ensaios, foi realizado uma caracterização abrangente dos pellets e comparado com a areia convencional quanto à massa específica aparente e absoluta, porosidade e formato das partículas. Investigou-se também o potencial de reatividade dos pellets para a autocicatrização de fissuras. Os resultados revelaram que os pellets apresentaram maior porosidade e menor massa específica em comparação com a areia convencional. Análises de TGA e DRX confirmaram sua reatividade como agentes de autocura. Embora as misturas com pellets tenham demonstrado uma redução na fluidez de aproximadamente 14%, foi observado ganhos substanciais de até 20% nas propriedades mecânicas. A argamassa com incorporação de pellets de tamanho médio (M-10) se destacou em relação as demais, pois alcançou um notável selamento de fissuras superficiais de até 60%, para fissuras com tamanho entre 200-300 µm. Além disso, M-10 reduziu a absorção de água por capilaridade em 50% e o coeficiente de sorptividade em 41%. O parâmetro de difusividade demonstrou ser um parâmetro confiável para avaliar o selamento de fissuras, correlacionando-se positivamente com a recuperação de resistência. Por fim, a análise de deconvolução das bandas de FTIR possibilitou identificar os principais produtos autocicatrizantes formados nas argamassas com pellets, incluindo etringita, AH₃ e calcita.

4. PELLETS DE AGENTES EXPANSIVOS: UM ESTUDO ABRANGENTE SOBRE SEU EFEITO NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS-MECÂNICAS E NA AUTOCICATRIZAÇÃO DE ARGAMASSAS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO ALUMINATO DE CÁLCIO E GESSO FGD

Nesta fase do estudo, foram analisados o cimento de aluminato de cálcio (CAC) e o gesso FGD (Flue Gas Desulfurization Gypsum) como agentes expansivos com maior potencial para a autocura de materiais cimentícios. O difratograma do CAC e FGD é apresentado na Figura 38. Nota-se que o CAC exibe as seguintes fases cristalinas: monocálcio aluminato (1), dialuminato de cálcio (2) e gehlenita (3). O FGD, por sua vez, apresenta padrões de difração de raios-X semelhantes aos da anidrita ($\text{C}\bar{\text{S}}$) natural. A composição química, expressa em termos de óxidos totais, foi determinada utilizando a técnica de fluorescência de raios-X e os resultados são apresentados na Tabela 8. As propriedades físicas também foram avaliadas, com o CAC exibindo uma massa específica de $3,01 \text{ g/cm}^3$ e uma finura Blaine de $0,39 \text{ m}^2/\text{g}$. Por outro lado, o FGD possui uma massa específica de $2,71 \text{ g/cm}^3$ e uma área superficial específica BET de $5,00 \text{ m}^2/\text{g}$.

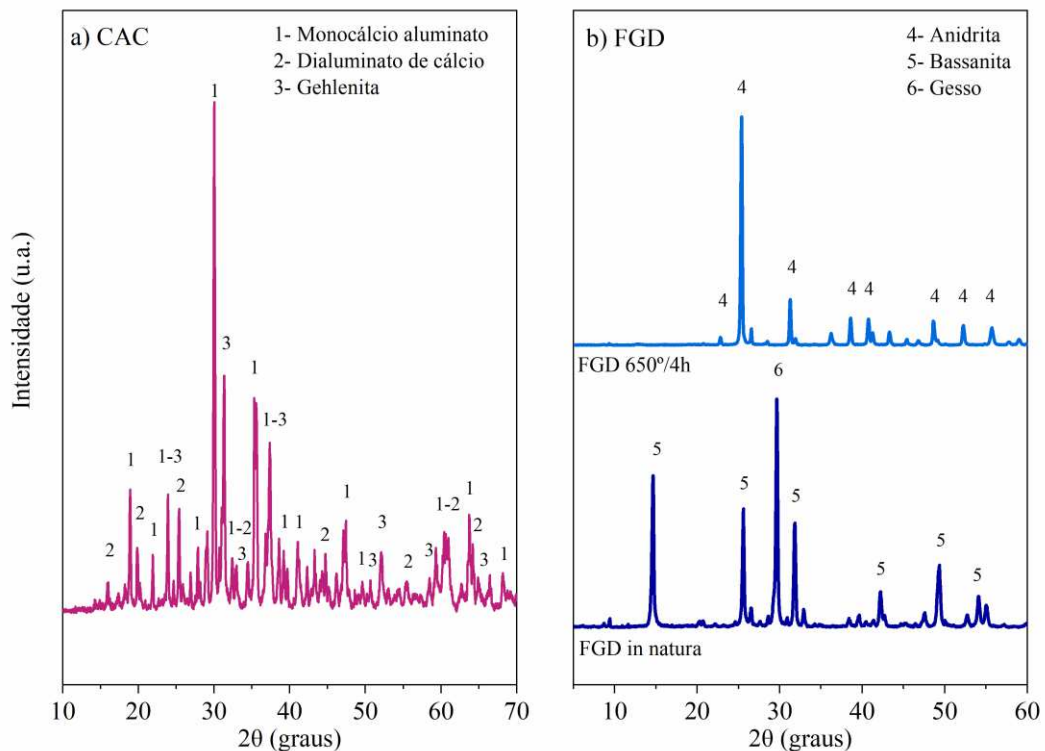


Figura 38- Difratograma de a) cimento de aluminato de cálcio (CAC) e b) FGD in natura e FGD 650°C/4h

Tabela 8- Composição química e propriedades físicas de CAC e FGD calcinados a 650°C/4 h.

Caracterização		CAC	FGD 650°C/4h
Composição química	CaO (%)	33,87	38,37
	SiO ₂ (%)	3,68	6,13
	Al ₂ O ₃ (%)	59,3	-
	SO ₃ (%)	-	51,85
	MgO (%)	0,04	-
	Fe ₂ O ₃ (%)	0,45	0,62
	K ₂ O (%)	0,12	0,35
	SrO (%)	0,08	0,06
	BaO (%)	0,32	-
	ZrO ₂ (%)	0,25	-
	TiO ₂ (%)	0,09	0,08
	Propriedades físicas	Perda ao fogo	1,76
Massa específica (g/m ³)		3,01	2,71
Blaine (m ² /g)		0,39	-
BET (m ² /g)		-	5,00

A Figura 39 apresenta as composições granulométricas do CAC e do FGD, revelando uma média de tamanho de partícula de 13,03 μm e 14,73 μm , respectivamente, para esses materiais.

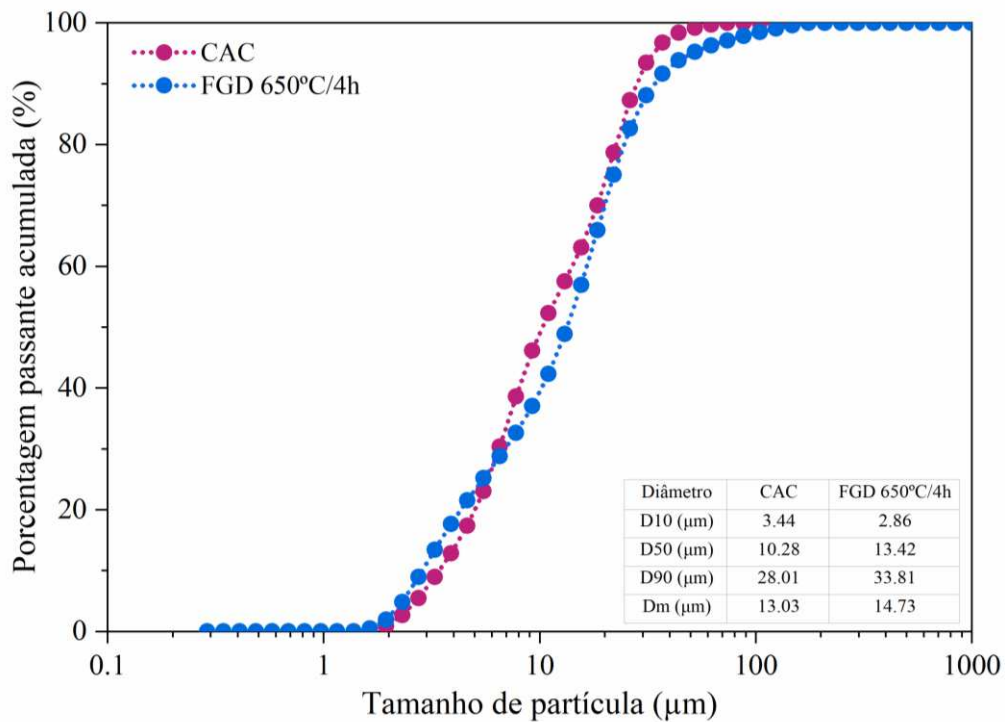


Figura 39 - Distribuição granulométrica dos materiais (CAC e FGD)

A Figura 40 apresenta os espectros de FTIR do cimento aluminato de cálcio (CAC). As bandas situadas dentro do intervalo de onda de 1200 cm^{-1} a 750 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento da rede de tetraedros de AlO_4 interconectados, evidenciando a distinta presença do ombro característico de CA_2 (dialuminato de cálcio) entre as bandas na região de 1100 cm^{-1} e 960 cm^{-1} [42,141]. Uma banda intensa é observada em 804 cm^{-1} , a qual é associada ao CA (monocálcio aluminato) e se sobrepõe às vibrações de ν_2 de CO_3^{2-} [42,142]. As bandas situadas nas proximidades de 540 e 440 cm^{-1} são relacionadas ao modo de flexão da rede de AlO_4 , correspondendo às fases distintas do monocálcio aluminato [42]. É importante notar que a presença da gehlenite é indicada pelas bandas identificadas nas proximidades de 660 cm^{-1} [114].

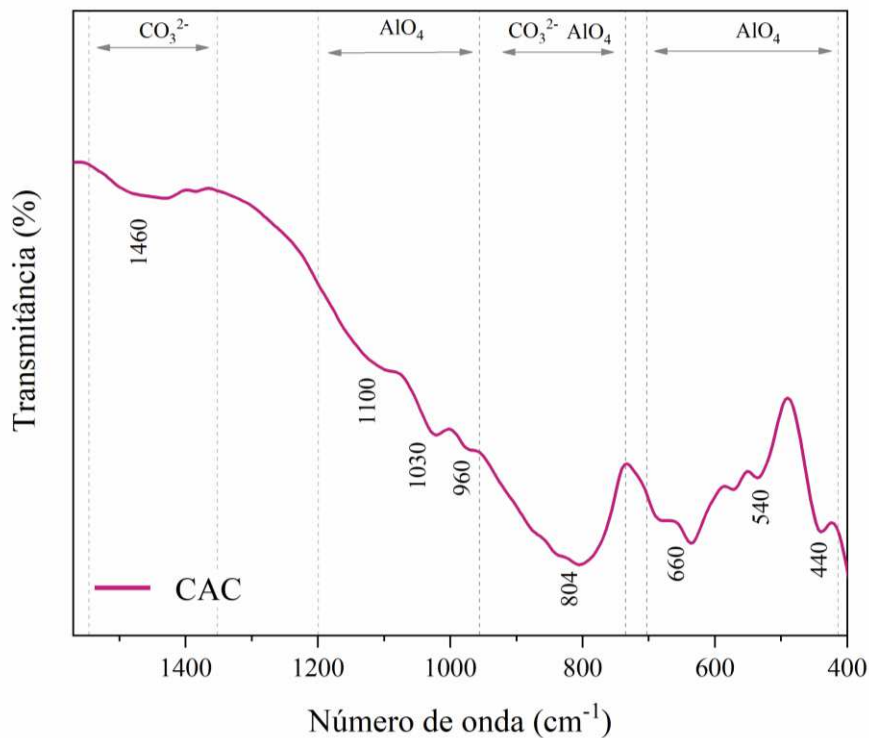


Figura 40 - Espectro FTIR do CAC

Os espectros do gesso FGD são apresentados na Figura 41. A banda observada em 1620 cm^{-1} é atribuída à vibração da ligação OH, resultante da presença da molécula de água no sulfato de cálcio di-hidratado [143]. As bandas características de CO_2 , que se situam entre 2360 e 2115 cm^{-1} , são conhecidas por se sobreporem com as vibrações $2\nu_3$ do íon SO_4^{2-} . Estas vibrações de CO_2 são, de fato, decorrentes das ligações coordenadas $\text{O}=\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{M}$, as quais são frequentemente observadas em outras amostras de gesso [144]. Foi previamente demonstrado que essas vibrações são causadas pela adsorção de CO_2 atmosférico. A banda localizada em

próxima a 3200 cm^{-1} (região sombreada em vermelho) não é resultante de uma vibração de ligação mineral, mas sim atribuída a modos de estiramento vibracional de ligações simples C-H em matéria orgânica, conforme também observado em pesquisas anteriores [144–146]. As vibrações fundamentais do íon sulfato ocorrem devido ao alongamento assimétrico (ν_3 , 1140 cm^{-1}), alongamento simétrico (ν_2 , 450 cm^{-1}) e vibrações de flexão assimétrica (ν_4 , 615 cm^{-1}). A diminuição na intensidade da banda dupla próxima a 615 e 675 cm^{-1} , assim como na banda intensa em 1150 cm^{-1} , é causada pelas vibrações de flexão ν_4 (SO_4^{2-}) [147,148], indicando a transformação da bassanita para anidrita quando o FGD é submetido a uma temperatura de 650°C por 4 horas.

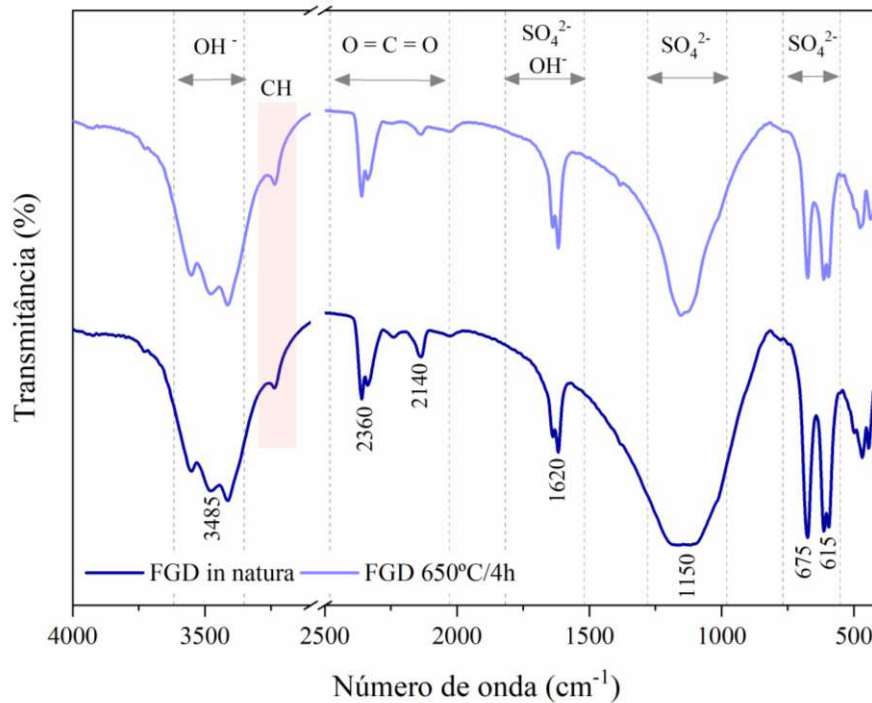


Figura 41 - Espectro FTIR do gesso FGD (in-natura e calcinado $650^\circ\text{C}/4\text{h}$)

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PELLETS CAC-FGD

4.2.1 Análise física e morfológica dos pellets

As propriedades físicas de diferentes tamanhos de pellets e areia estão apresentadas na Figura 42. Os resultados indicam que todos os tamanhos de pellets possuíam uma massa específica aparente menor e uma porosidade maior do que os resultados da areia. No que diz respeito aos valores de massa específica absoluta, os pellets apresentaram um comportamento oposto. Esses resultados sugerem que misturas de argamassa com substituição de areia por

pellets (em massa), resultarão em um material com uma densidade menor do que a amostra de referência (sem pellets). Resultados semelhantes foram encontrados por Alghamri et al. [101] e Wang et al. [149].

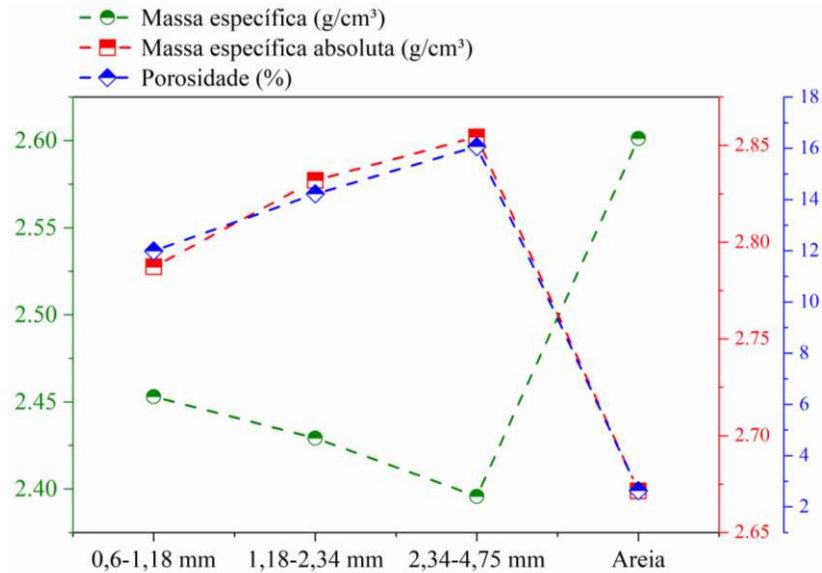


Figura 42 - Comparação das propriedades físicas dos pellets de diferentes tamanhos em relação à areia

A Figura 43 apresenta os pellets de diferentes tamanhos produzidos em laboratório. Através de imagens microscópicas, constatou-se que as partículas dos pellets apresentaram uma aparência parcialmente arredondada, com algumas concavidades em sua superfície.



Figura 43- Aparência dos pellets (S, M e L) constituídos de CAC-FGD (60% - 35%) após a sua síntese

A circularidade dos pellets (ϕ) variou de 0,34 a 0,75 (Figura 44). No caso dos pellets com tamanho de 0,6-1,18 mm, o fator de circunferência situou-se entre 0,48 e 0,74, com 32% e 20% deles obtendo um valor de ϕ entre 0,55-0,61 e 0,67-0,74, respectivamente (Figura 44a).

Aproximadamente 42% dos pellets com tamanho de 1,18-2,34 mm tiveram uma circunferência de 0,5 a 0,6 (Figura 44b). Já para os pellets de tamanho 2,34-4,75 mm, cerca de 34% e 26% alcançaram um ϕ entre 0,5-0,6 e 0,6-0,7, respectivamente (Figura 44c).

Esses resultados indicam que os pellets estabeleceram um padrão parcialmente arredondado. Os pellets de tamanhos pequenos e grandes apresentaram uma geometria mais esférica do que os pellets de tamanho médio. No estudo de Alghamri et al. [19] e Papaioannou et al. [25], os pellets tinham um fator de circunferência mais elevado (~13%), correspondendo a valores entre ϕ 0,81-0,86 em comparação com os valores encontrados neste estudo. Isso se deve ao equipamento (pelletizadora ou granuladora) e à técnica utilizada para sintetizar e produzir pellets e cápsulas [9,19,25]. Além disso, um revestimento com filmes de PVA e cimento Portland (criando uma camada externa ao redor das partículas) pode proporcionar uma maior uniformidade aos pellets.

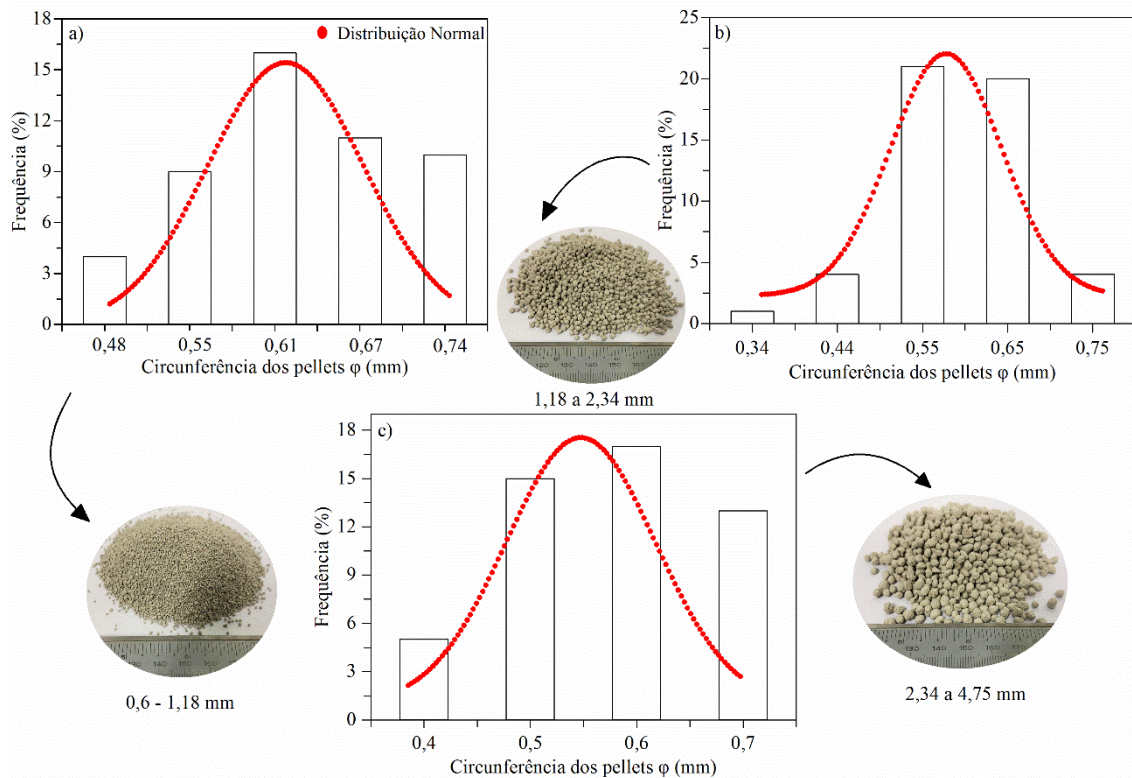


Figura 44- Representação dos pellets e distribuição de partículas (circunferência), a) 0,6 - 1,18 mm (S); b) 1,18 - 2,34 mm (M); c) 2,34 - 4,75 mm (L)

4.2.2 Comportamento da reatividade dos pellets constituídos de CAC-FGD

A Figura 45 apresenta os espectros de difração de raios-X (XRD) dos pellets em diferentes estágios de seu processo de fabricação: antes e após a síntese. Além disso, foi realizada uma análise dos pellets que foram imersos em água por 28 dias (simulando o sistema de autocicatrização). Além disso, foram selecionadas para análise as amostras com dimensão de 2,34-4,75mm (L).

Especificamente, picos correspondentes às seguintes fases cristalinas: anidrita (C₃S), monocálcio aluminato (CA), dialuminato de cálcio (CA₂) e Gehlenite (C₂AS) foram observados durante o processo de síntese dos pellets (antes e depois), conforme ilustrado na Figura 45. Esses resultados indicam as principais fases de ambos os materiais (CAC-FGD) utilizados na produção dos pellets.

Ao comparar os resultados, notou-se que há pouca ou nenhuma mudança nos picos e fases cristalinas entre as análises dos pellets realizadas antes e depois da síntese. Portanto, é possível afirmar que ocorreu uma hidratação inicial limitada com os teores de acl/agc (álcool/agente de cura) utilizados na produção dos pellets.

No caso das amostras de pellets curados em água por 28 dias, observou-se a formação de etringita por meio de picos de alta intensidade, conforme mostrado na Figura 45. Esses resultados corroboram os estudos conduzidos por Bizzozero et al. [29], que indicaram que a etringita é o principal produto de hidratação formado pela interação desses dois componentes (CAC-FGD, 60% e 35%, respectivamente).

Portanto, fica evidente que os pellets produzidos possuem um grande potencial para serem ativados após a indução de fissuras e, conseqüentemente, fornecer a autocicatrização de argamassas.

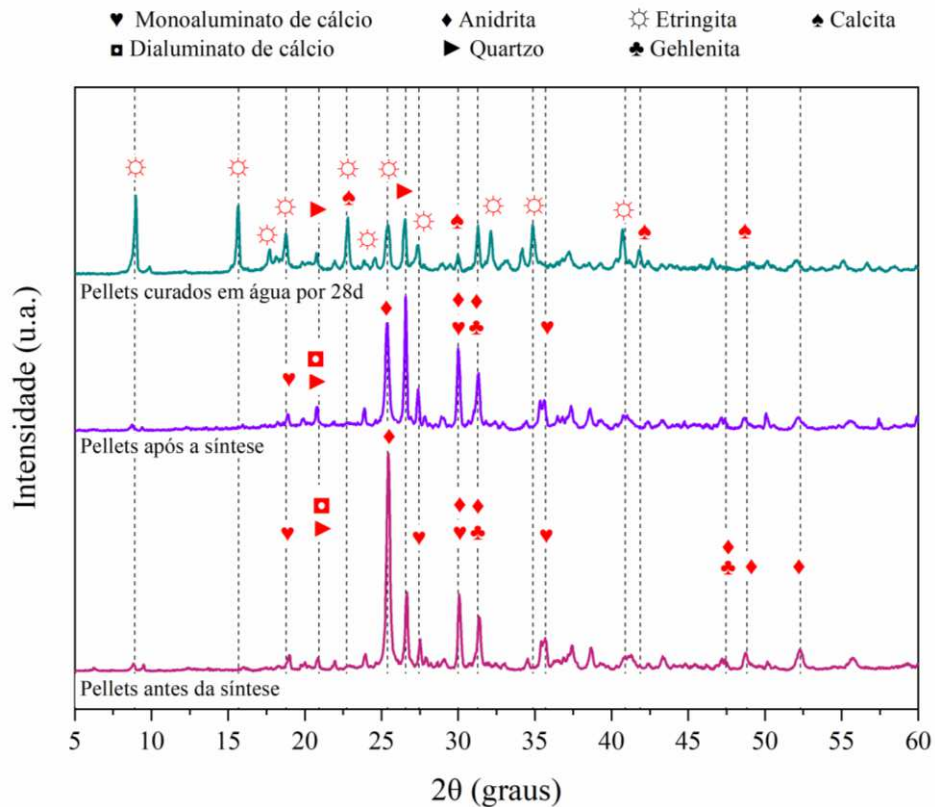


Figura 45 – Difratograma para analisar o processo de síntese e reatividade dos pellets CAC-FGD

Os resultados de TGA, apresentados na Figura 46, complementam as informações adquiridas por meio da análise de DRX. Observou-se que não ocorreu hidratação dos pellets, seja antes ou após a sua síntese, ou seja, durante o processo de fabricação. Quando simulado o processo de cura autônoma, no qual os pellets foram imersos em água por um período de 28 dias, observou-se a formação dos seguintes produtos: etringita, hidróxido de alumínio (AH_3) e calcita.

Durante a hidratação do composto CAC+FGD, a fase primária do cimento CAC - monocalcário aluminato (CA) - ao reagir com o sulfato de cálcio (anidrita), promove a formação de etringita e AH_3 (sendo este último de difícil detecção por DRX devido à sua estrutura amorfa). Além disso, a presença de calcita, identificada tanto nos resultados de DRX quanto de TGA, pode ser atribuída ao processo de carbonatação da etringita, conforme relatado na literatura [150].

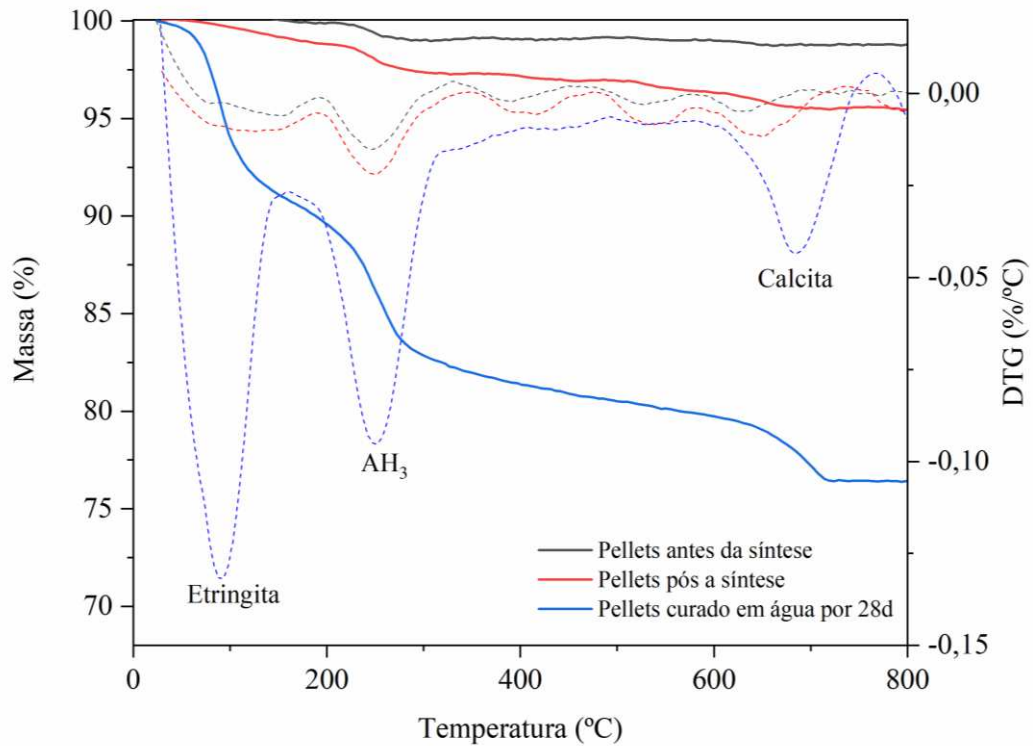


Figura 46- TGA para avaliar o processo de síntese e reatividade dos pellets CAC-FGD

4.3 INFLUÊNCIA DOS PELLETS CAC-FGD NAS PROPRIEDADES DAS ARAMASSAS

4.3.1 Propriedades em estado fresco

O efeito de diferentes tamanhos de pellets na fluidez e na densidade específica das argamassas é apresentado na Figura 47. Nota-se que a mistura de referência apresentou um valor de fluidez de 225 mm, o qual foi reduzido para 200 mm, 196 mm e 194 mm para as composições S-10, M-10 e L-10, respectivamente. Isso indica uma diminuição de aproximadamente 11% a 14% na fluidez das argamassas com a incorporação de 10% de pellets.

Em relação aos diferentes tamanhos de pellets introduzidos na argamassa, observa-se que tiveram uma influência insignificante na trabalhabilidade da mistura. A massa específica no estado fresco seguiu o mesmo padrão de comportamento identificado nos resultados de trabalhabilidade. Comparando com a mistura sem incorporação de pellets, as composições S-10, M-10 e L-10 apresentaram uma redução de 8%, 14% e 10%, respectivamente. Além disso, foi observado que, à medida que o tamanho dos pellets aumenta, ocorre uma redução significativa na massa específica para S-10, M-10 e L-10.

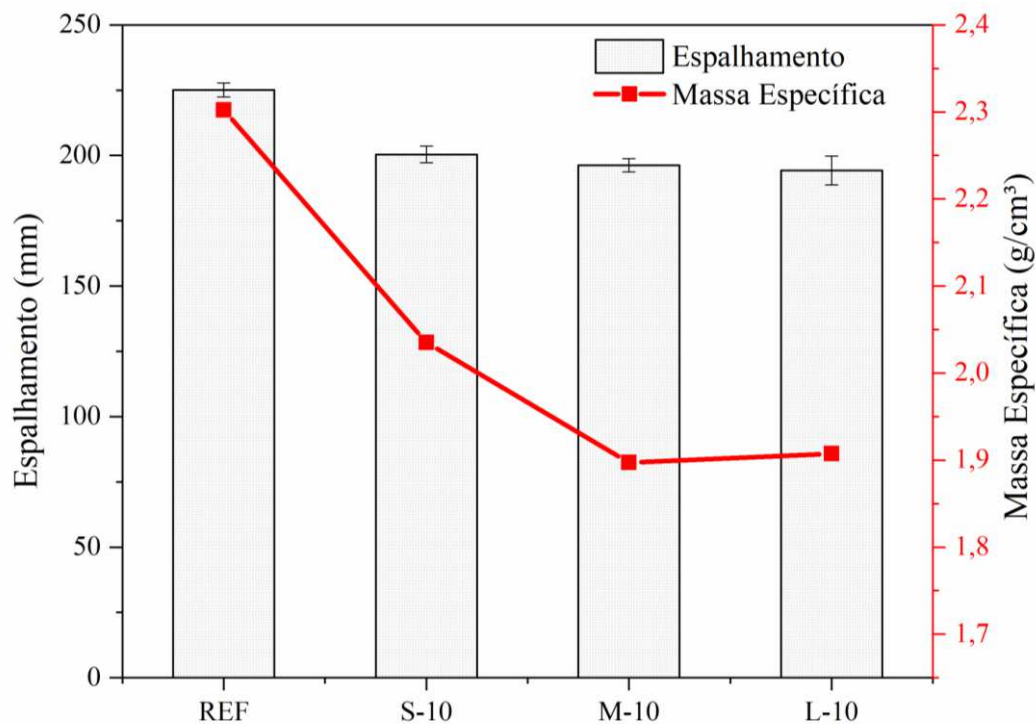


Figura 47- Massa específica em estado fresco e espalhamento das amostras de argamassa com pellets CAC-FGD

É importante destacar que esses resultados reafirmam a influência das propriedades físicas dos pellets e corroboram as discussões já realizadas na seção 4.2.1.

Esse comportamento foi semelhante aos resultados encontrados em Ref. [138]. No entanto, de acordo com os autores, a redução na fluidez ocorre devido às seguintes situações: i) aumento na relação areia-cimento, reduzindo a quantidade de cimento presente na mistura, uma vez que os pellets possuem massa específica mais baixas que a areia, fazendo com que a areia ocupe um volume maior na mistura, afetando diretamente a trabalhabilidade da argamassa; ii) a baixa resistência à abrasão desses pellets contribui para o aumento do consumo de água e inicia o processo de hidratação dos pellets desde o início, o que, por sua vez, reduz a trabalhabilidade da mistura. Por outro lado, em misturas com substituição parcial de areia por cápsulas de cimento, em termos de volume, os valores de fluidez indicaram que a adição de cápsulas à base de cimento até 20% teve um efeito insignificante na trabalhabilidade [98].

4.3.2 Propriedades mecânicas

A influência de diferentes tamanhos de pellets nas propriedades mecânicas das amostras aos 7 e 28 dias é apresentada na Figura 48. A resistência à flexão das amostras aos 7 dias

mostrou um comportamento proporcional ao tamanho dos pellets, ou seja, houve um aumento na resistência com o aumento do pellet pequeno (S-10) para o pellet grande. Aos 28 dias, a resistência à flexão foi de 7,88 MPa, 8,27 MPa, 9,18 MPa e 8,70 MPa para as misturas REF, S-10, M-10 e L-10, respectivamente (Figura 48a). Nesse sentido, houve um aumento na resistência entre 5,0% e 17,0% para as argamassas com a incorporação de pellets em comparação com a REF (0% de pellets). A análise de variância (ANOVA) revelou que a variável independente (B - idades) foi estatisticamente significativa para a resistência à flexão. Além disso, o teste de Tukey demonstrou que os valores obtidos para a resistência à flexão nas composições contendo pellets foram estatisticamente iguais em ambas as idades em comparação com a amostra de referência (Figura 49a e Figura 49b).

Em geral, os resultados encontrados na literatura diferem dos obtidos neste estudo. No estudo realizado por Wang et al. [25], a resistência à flexão foi influenciada pelo tamanho dos pellets introduzidos na argamassa. De acordo com os autores, para pellets feitos de carbonato de sódio e cimento Portland com tamanho de 0,65-2,5 mm e 2,5-5 mm, a resistência diminuiu aproximadamente 7% e 3%, respectivamente, em relação à amostra sem pellets. Para Papaioannou et al. [98], cápsulas de cimento Portland com tamanho de 2,5-5 mm obtiveram uma redução na resistência à flexão de aproximadamente 18% em relação à argamassa de referência. Resultados semelhantes também foram obtidos pela Ref [151]. No entanto, neste estudo, Al-Ansari et al. [151] substituíram microcápsulas de nitrato de cálcio em concentrações de 0,50% a 1,25% em relação ao peso do cimento. Nesse contexto, um dos fatores para a redução da resistência deve-se à menor resistência à flexão dos pellets e/ou cápsulas em comparação com as partículas de areia. Isso resultou na ruptura e propagação de trincas através das cápsulas/pellets incorporados na matriz cimentícia [152]. Além disso, outro fator que contribui para a redução da resistência à flexão foi a aglomeração de cápsulas/pellets, causando o efeito de concentração de tensão e, conseqüentemente, influenciando na diminuição da resistência do material [153,154].

Quanto aos resultados de resistência à compressão aos 7 dias, observou-se que com o aumento do tamanho dos pellets, houve uma pequena redução na resistência de aproximadamente 4%, porém é importante destacar que todas as amostras mantiveram resistência superior à da referência (Figura 48b). Aos 28 dias, a resistência à compressão das misturas com pellets permaneceu acima da referência, alcançando resultados entre 38,15 MPa e 43,74 MPa. Em comparação com a amostra de referência, esse aumento na resistência das argamassas incorporando pellets foi de 4,0%, 19,0% e 15,0% para as misturas S-10, M-10 e L-10, respectivamente. A análise ANOVA indicou que as variáveis independentes foram

estatisticamente significativas para a resistência à compressão (Tabela 9). Quanto aos resultados da comparação média por meio do teste de Tukey, os valores de resistência à compressão aos 7 dias mostraram que a mistura M-10 manteve uma resistência superior em relação às outras composições. Já aos 28 dias, M-10 e L-10 registraram valores mais altos em comparação a S-10 e REF. Ressalta-se ainda, que as composições S-10 e REF mantiveram valores de resistência estatisticamente iguais (Figura 49c e Figura 49b).

De acordo com os estudos alcançados por Alghamri et al. [138], a resistência à compressão é influenciada pelo tamanho dos pellets introduzidos na matriz cimentícia. Os autores afirmam que existe uma tendência para a resistência diminuir em até 15% com o aumento do tamanho dos pellets. Wang et al. [25] obtiveram resultados semelhantes aos da Ref. [18]. No entanto, pellets de tamanho maior (2,5 – 5 mm) mostraram resistência mais elevada (~15%) em comparação com misturas contendo pellets de tamanho menor (0,65 – 2,5 mm).

No entanto, a literatura apresenta evidências de que a incorporação de cápsulas/grânulos em materiais cimentícios não afeta a resistência à compressão. De acordo com Pelletier et al. [155], a adição de 2% de microcápsulas de poliuretano (\varnothing 40-800 μ m) em misturas de concreto aumentou a resistência em aproximadamente 12% em comparação com a amostra de controle. No estudo conduzido por Papaioannou et al. [98], cápsulas de cimento Portland (2,5-5mm) foram introduzidas na argamassa substituindo a areia (teor de 5%-20%). Os resultados indicaram que a resistência à compressão da argamassa foi aprimorada, atingindo cerca de 66,0 MPa, um aumento de 18% em relação à argamassa sem cápsulas (~54,0 MPa). Por causa disso, os autores destacam que, além da produção de cápsulas com um revestimento resistente, dois fatores podem ser apontados para explicar o aumento na resistência à compressão: i) as cápsulas produzidas melhoraram a aderência entre a cápsula e o aglomerante, originando uma zona de transição interfacial (ZTI) aprimorada; e ii) o aumento do tamanho máximo dos agregados pode levar a um aumento na resistência à compressão [156].

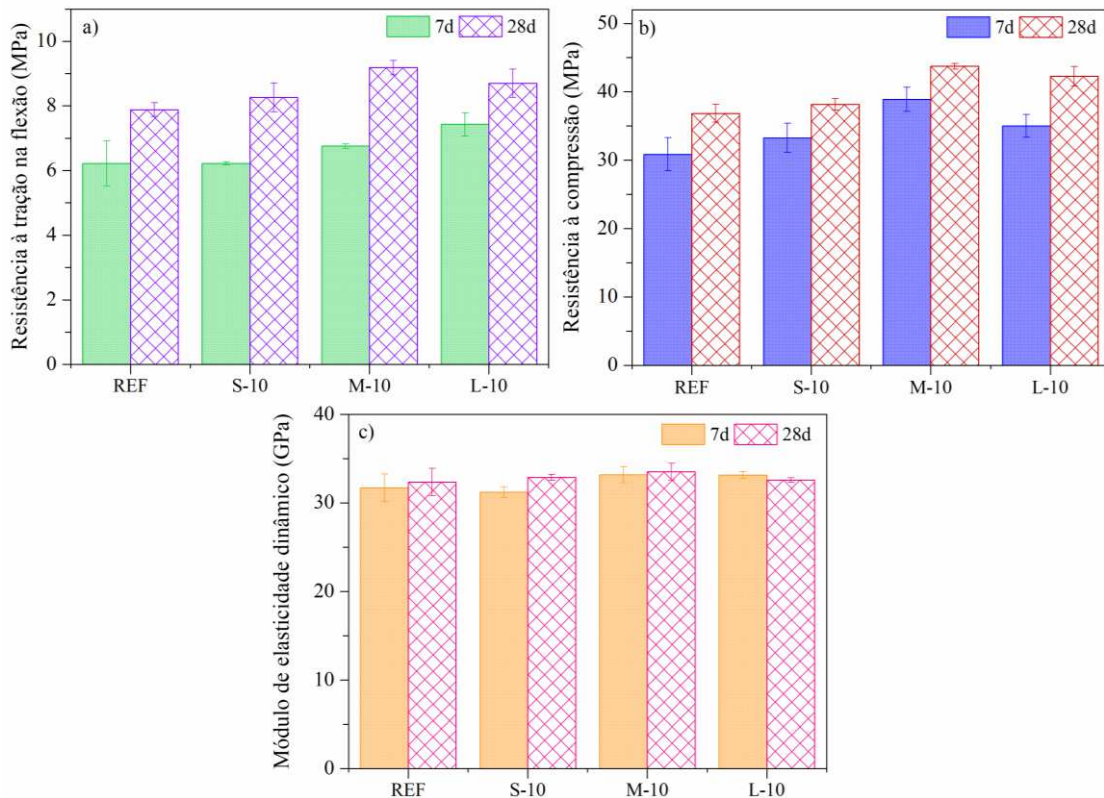


Figura 48 - Propriedades mecânicas das argamassas aos 7 e 28 dias

O efeito da incorporação de pellets no módulo de elasticidade dinâmico da argamassa aos 7 e 28 dias é apresentado na Figura 48c. Os resultados aos 28 dias do módulo de elasticidade dinâmico alcançaram valores entre 31,22 GPa e 33,50 GPa para todas as amostras. Os resultados da comparação média conduzidos pelo teste de Tukey, apresentados na Figura 49f, demonstraram que todas as amostras alcançaram resultados estatisticamente iguais aos 28 dias de idade (Tabela 9).

Até o momento, a influência de pellets/cápsulas/grânulos no módulo de elasticidade em materiais cimentícios é pouco discutida na literatura. No entanto, estudos apontam que a incorporação de 5 a 20% de cápsulas de cimento Portland (tamanho de 2,5-5 mm) resultou em um aumento de até 20% no módulo de elasticidade da mistura sem cápsula [98]. Para Kanellopoulos et al. [100], os resultados obtidos não mostram um padrão claro sobre o efeito das microcápsulas nas propriedades de módulo de elasticidade. Entretanto, observou-se que a incorporação de microcápsulas em teores de até 4% resultou em um aumento no módulo de elasticidade de aproximadamente 17% em comparação com a referência.

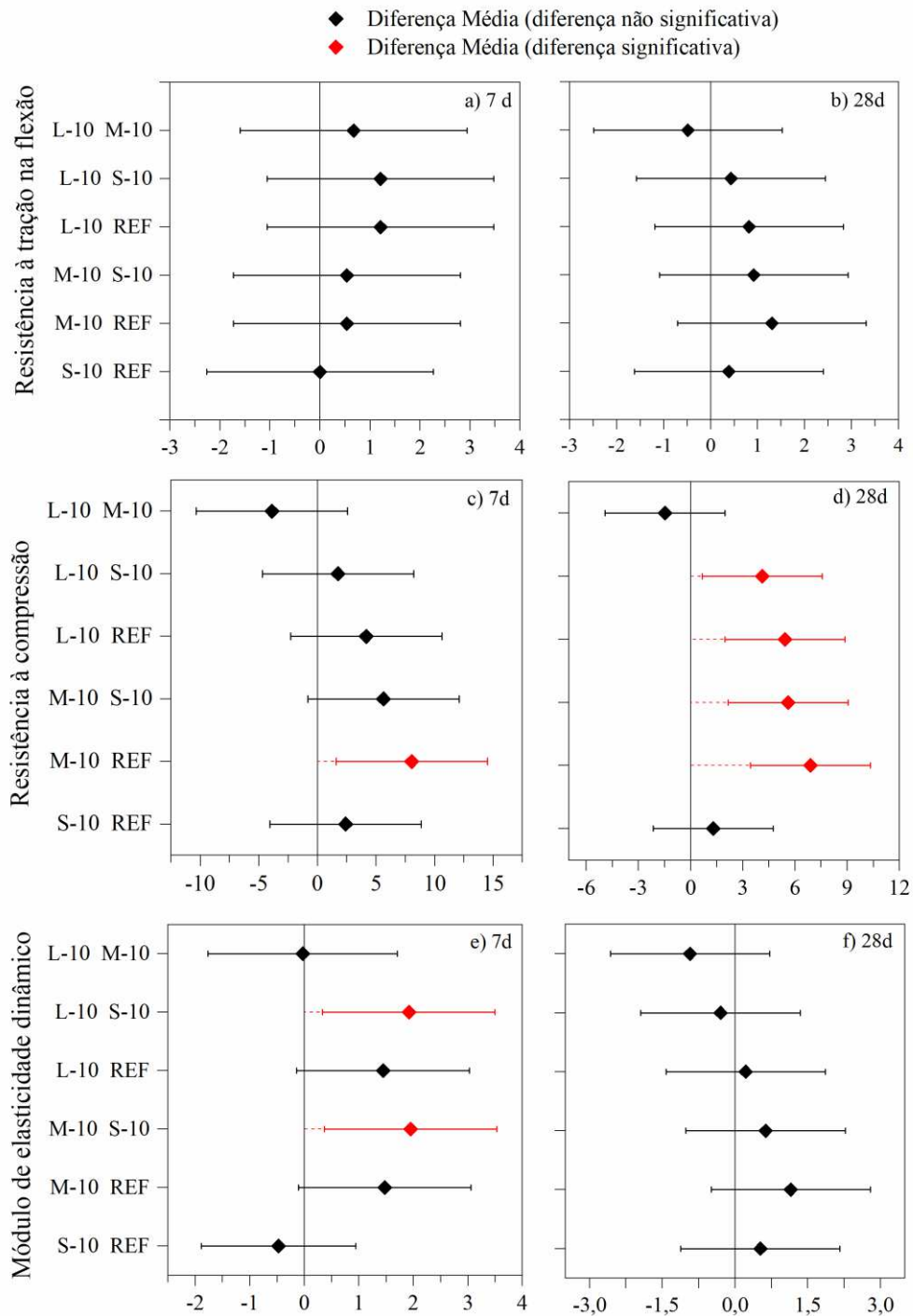


Figura 49 - Comparação de médias pelo teste de Tukey

Com base nas discussões apresentadas anteriormente e nos resultados deste estudo, é evidente que as propriedades mecânicas não foram afetadas pela incorporação de pellets de tamanhos variados compostos por CAC-FGD. Além disso, fica claro que as misturas contendo pellets com tamanhos de 1,18-2,34 mm (M-10) e 2,34-4,75 mm (L-10) proporcionaram os resultados mais favoráveis e contribuíram para um aumento na resistência à compressão em

comparação com a amostra referência. Isso sugere que os pellets produzidos neste estudo apresentaram resistência adequada, aderência eficaz entre os pellets e o aglomerante (melhorando a zona de transição interfacial) e uma distribuição uniforme dentro da matriz cimentícia.

Tabela 9- Resultados de ANOVA Two-Way-Factor das propriedades mecânicas das argamassas

Variável dependente	Variável independente	Soma dos quadrados (SS)	Grau de liberdade (DF)	Quadrado Médio (M.S.)	F Valor	P Valor (%)
Resistência à tração na flexão	A – Tamanho dos pellets	3,113	3	1,038	3,752	0,0598
	B - Idades	13,686	1	13,686	49,492	1,088E-04
	AB	0,745	3	0,248	0,898	0,48343
	Error	2,212	8	0,277	-	-
TOTAL		19,755	15			
Resistência à compressão	A – Tamanho dos pellets	193,973	3	64,658	16,500	3,7448E-05
	B - Idades	197,682	1	197,682	50,445	2,5049E-06
	AB	5,845	3	1,948	0,497	0,689
	Error	62,700	26	3,919	-	-
TOTAL		460,200	23			
Módulo de elasticidade dinâmico	A – Tamanho dos pellets	16,069	3	5,357	4,752	0,0057
	B - Idades	3,551	1	3,551	3,150	0,0826
	AB	8,261	3	2,754	2,442	0,0761
	Error	51,858	46	1,127	-	-
TOTAL		84,358	53			

4.3.3 Distribuição dos pellets CAC-FGD na matriz cimentícia da argamassa

Os corpos de prova prismáticos foram cortados com 10 mm de espessura para realizar a análise de distribuição dos pellets. Posteriormente, fatias da argamassa foram examinadas por imagens em um microscópio (1600x). Os resultados na Figura 50 mostram a distribuição dos pellets S-10, M-10 e L-10 na matriz cimentícia da argamassa. O coeficiente de dispersão (α_f) foi superior a 0,5 para todas as misturas, indicando uma distribuição uniforme ao longo da seção do espécime [157] (Figura 50). Além disso, uma vez que os pellets possuem uma superfície hidrofílica, isso contribuiu para sua dispersão na matriz da argamassa [98,158]. Isso diminui a tendência ao fenômeno de flutuação e evita a aglomeração de pellets/cápsulas no centro e nas extremidades das amostras [158]. Para a mistura L-10 (tamanho dos pellets de 2,34-4,75 mm) e M-10 (tamanho dos pellets de 1,18-2,34 mm), houve um aumento de 19% e 8% no coeficiente de dispersão, respectivamente, em relação ao S-10. Com o aumento do tamanho dos pellets, o coeficiente de dispersão aumenta gradualmente. Na literatura, argamassas que incorporaram

10% de conteúdo de pellets obtiveram valores entre 0,58 e 0,68 de coeficiente de dispersão [98]. Esse resultado é semelhante ao encontrado neste estudo.

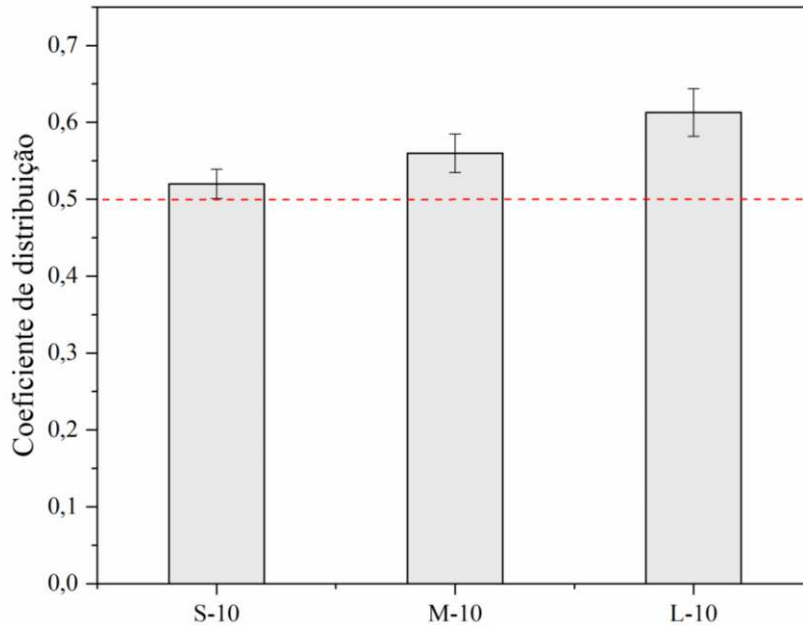


Figura 50- Coeficiente de distribuição (α_f) de pellets CAC-FGD na matriz de argamassa

A Figura 51 apresenta uma imagem em corte da amostra, na qual são visíveis alguns pontos brancos, representando os pellets, com um formato arredondado. Foi observada a presença de alguns poros, o que pode ter ocorrido devido à falta de compactação durante a moldagem das amostras. Além disso, notou-se que os pellets aderiram às partículas de cimento e areia de forma simultânea. Todos os tamanhos de pellets estavam uniformemente distribuídos por toda a matriz de argamassa, sem evidências de aglomeração. Esse resultado também confirma a integridade dos pellets durante o processo de produção da mistura de argamassa.

É importante destacar que durante o processo de mistura, os pellets podem sofrer atrito entre as partículas, o que pode levar à redução do formato circunferencial dos pellets e à diminuição da trabalhabilidade da mistura. Neste estudo, de fato, observou-se uma diminuição na fluidez das argamassas contendo pellets, como evidenciado nos resultados apresentados na seção 4.3.1. No entanto, é importante ressaltar que o processo de moldagem não comprometeu a integridade dos pellets, mas contribuiu para a formação de poros na matriz.

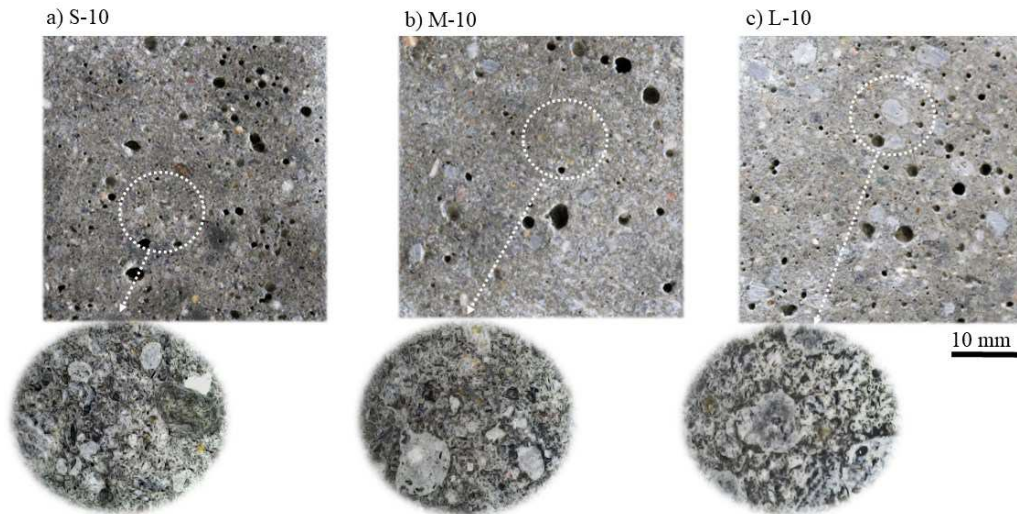


Figura 51 - Distribuição dos pellets na matriz cimentícia nas seções transversais da argamassa, imagem microscópica (magnificação de 1600x)

4.4 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE AUTOCICATRIZAÇÃO DE FISSURAS EM ARGAMASSA UTILIZANDO PELLETS CAC-FGD

4.4.1 Selamento da fissura superficial

As Figura 52 e Figura 53 apresentam o efeito de diferentes tamanhos de pellets produzidos com CAC-FGD na eficiência de aut cicatrização de fissuras (200-300 μ m) de argamassas após 28 dias. As imagens na Figura 52 mostram que as misturas com pellets dos tamanhos S-10 e L-10 apresentam resultados semelhantes no fechamento das fissuras. Quanto à argamassa com pellets de tamanho médio (M-10), ela demonstrou um melhor fechamento das superfícies das fissuras. A análise do CMH% validou as informações obtidas por meio da imagem microscópica (Figura 53). Portanto, para S-10, M-10 e L-10, os valores de CMH% foram de 50,83%, 58,12% e 51,35%, respectivamente. Dessa forma, observou-se nas misturas com pellets um aumento de 50% a 72% no fechamento das fissuras em relação à amostra de referência.

Nesse contexto, duas hipóteses podem justificar o mecanismo de fechamento das fissuras ao incorporar pellets produzidos com CAC-FGD em argamassas:

- Íons de Ca^{2+} são liberados da matriz cimentícia devido à exposição da argamassa à água. Ao incorporar os pellets na matriz cimentícia e comprovada a alta quantidade de CaO na composição química de ambos os materiais (CAC-FGD), mais íons de Ca^{2+} são liberados das argamassas com pellets e promovem uma maior precipitação de carbonato de cálcio ao redor da superfície da fissura [9,34,159].

○ O agente expansivo produzido pelos dois componentes (CAC-FGD) causa a formação de produtos como etringita, hidróxido de alumínio e monossulfato de cálcio formados pela reação de hidratação [10,29,160]. O mecanismo de autocicatrização será discutido com mais detalhes na seção 4.4.4.

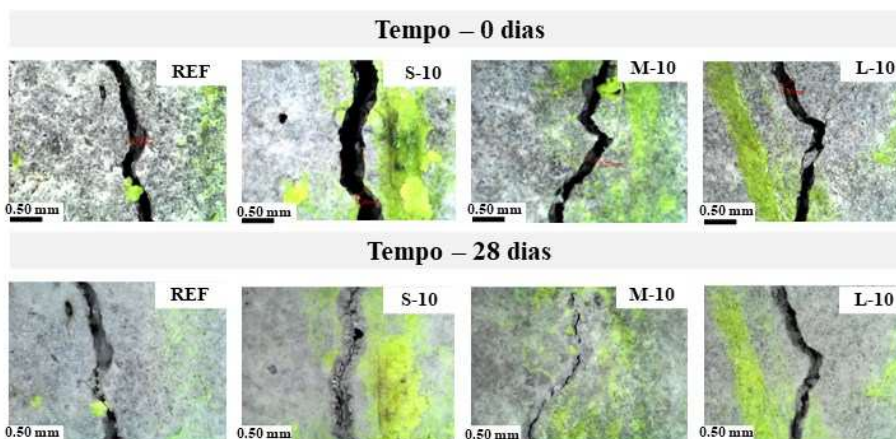


Figura 52 - Imagens do microscópio óptico do selamento da fissura da argamassa contendo os diferentes tamanhos de pellets CAC-FGD

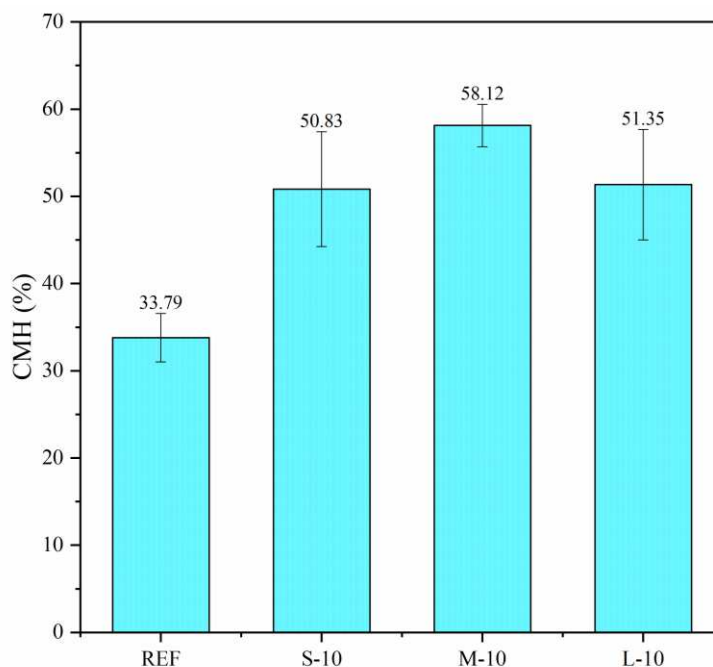


Figura 53- Cicatrização de fissuras superficiais (CMH%) de argamassa aos 28 dias

4.4.2 Avaliação do método de ultrassom difuso na autocicatrização das fissuras

A Figura 54 mostra o sinal ultrassônico adquirido para as amostras REF, M-10 e REF-SF (amostra sem realização de fissura). Esses dados são usados para obter os parâmetros difusos do ultrassom. Além disso, M-10 e REF-SF apresentam um comportamento de onda semelhante, indicando tendências de autocicatrização nas argamassas contendo pellets (Figura 54).

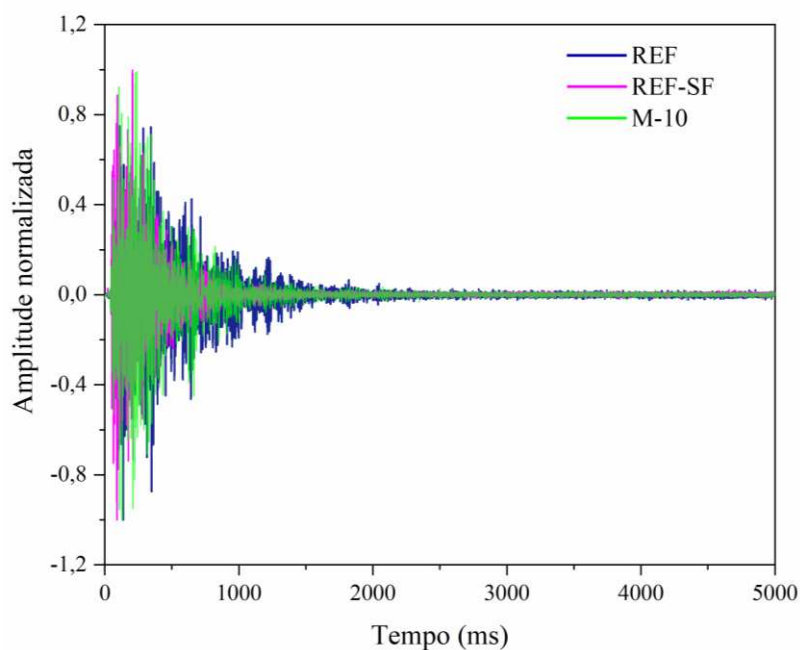


Figura 54 - Forma de onda adquirida para amostras REF, REF-SF e M-10

Os parâmetros difusos do ultrassom de todas as argamassas avaliadas estão apresentados na Figura 55a. A amostra de referência (sem pellets) mostrou o valor mais baixo de difusividade, o que condiz com o alto espalhamento promovido pelos vazios introduzidos pela fissura. A incorporação de pellets exibiu propriedades de autocicatrização, uma vez que houve um aumento na difusividade de 20,0% (S-10), 25,6% (M-10) e 22,1% (L-10) em comparação com a argamassa de referência fissurada (REF). Isso sugere que, após 28 dias, uma certa quantidade de fissuras ($<200\ \mu\text{m}$) foi selada. Além disso, as amostras com pellets quase alcançaram a difusividade das amostras de referência não fissurada (REF-SF), indicando um sistema de autocicatrização eficiente. Os resultados do ATME (Figura 55b) seguiram uma tendência clara em relação à autocicatrização das argamassas avaliadas, corroborando com os valores de difusividade. Por outro lado, a taxa de dissipação não apresentou uma tendência clara (Figura 55c). A taxa de dissipação pode estar relacionada às propriedades viscoelásticas do material [161], que não devem ser afetadas pela incorporação de pellets ou fissuração. A

mistura M-10 apresentou resultados de difusividade e ATME estatisticamente iguais aos da referência não fissurada, indicando que os pellets de tamanho médio (M-10) foram mais eficientes na autocicatrização em relação a S-10 e L-10.

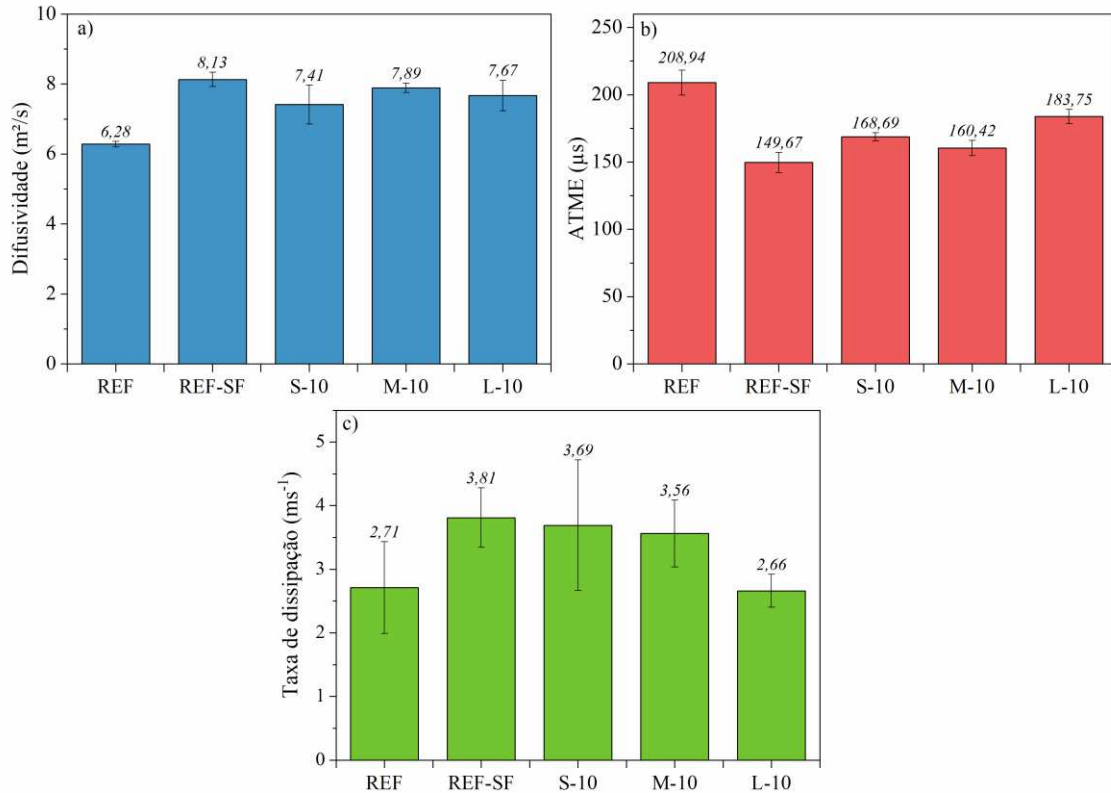


Figura 55 - Parâmetros de ultrassom: (a) difusividade, (b) ATME e (c) taxa de dissipação.

Neste contexto, foi observada uma excelente correlação entre a difusividade das argamassas avaliadas e a recuperação de resistência (Figura 56a). No entanto, para as correlações do ATME (Figura 56b) e da taxa de dissipação (Figura 56c), foi observada uma maior dispersão no resultado, o que também pode ser verificado pelos menores valores de R^2 obtidos. Essa tendência é consistente com os resultados obtidos por In et al. [130]. De forma geral, a medição de ATME está mais relacionada com a face da fissura do que com a profundidade da fissura e é fortemente influenciada pela distância entre os dois transdutores (Figura 33b); portanto, ela pode apresentar uma maior flutuação nos resultados [132]. Por outro lado, a difusividade geralmente está diretamente correlacionada com a mudança na largura da fissura, e a medição não exige uma distância precisa entre os dois transdutores, melhorando sua praticidade e facilidade de implementação. Portanto, a difusividade é um parâmetro mais confiável para avaliar o avanço da autocicatrização de materiais cimentícios.

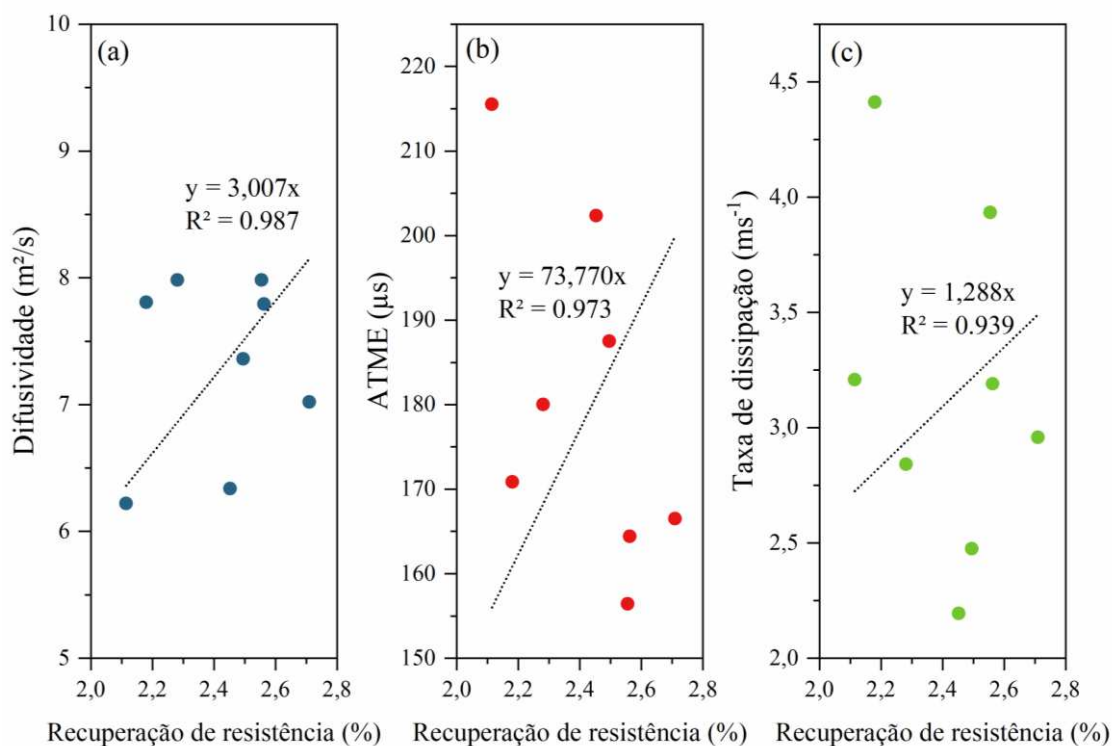


Figura 56- Correlação linear entre recuperação de resistência e (a) difusividade, (b) ATME e (c) taxa de dissipação de argamassas autocicatrizantes

Os resultados acima corroboram com a tendência encontrada para a correlação entre os parâmetros de difusividade e CMH (selamento da fissura superficial), conforme apresentado na Figura 57. Observa-se que a difusividade alcançou uma correlação mais adequada com o CMH, em relação aos demais parâmetros, atingindo um $R^2 = 0,893$.

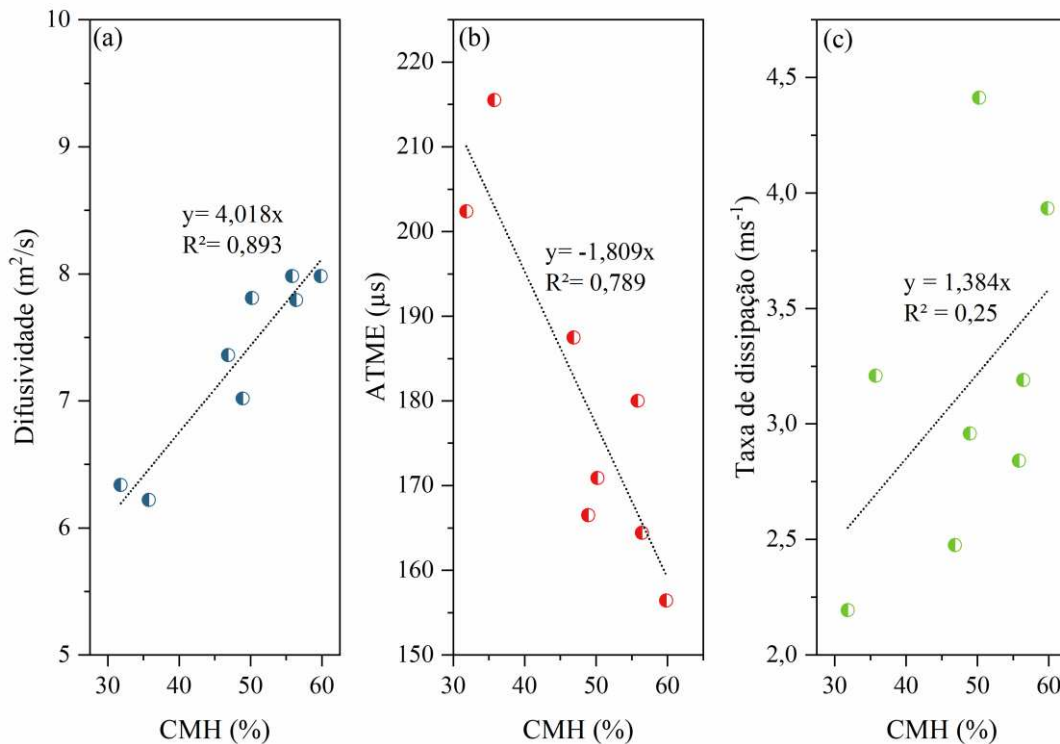


Figura 57 - Correlação linear entre CMH e (a) difusividade, (b) ATME e (c) taxa de dissipação de argamassas autocicatrizantes

4.4.3 Investigação da autocicatrização das argamassas pela absorção de água por capilaridade

A Figura 58 apresenta a absorção cumulativa de água ao longo do tempo de teste para todas as combinações que incorporam pellets e para a mistura de referência (com fissuras e sem fissuras). O ensaio de absorção de água por capilaridade foi conduzido nas amostras após um período de 28 dias de cura em meio aquoso, ou seja, nas amostras submetidas ao processo de autocicatrização.

Os resultados da absorção de água por capilaridade demonstram que todas as misturas contendo pellets apresentam desempenho superior à mistura de referência fissurada, ou seja, houve uma redução na absorção de água de aproximadamente 32% a 45% após 240 minutos de ensaio (Figura 58). Isso significa que a amostra de referência absorve quase o dobro de água em comparação com as amostras contendo pellets. Além disso, é possível observar que as misturas apresentam resultados semelhantes em relação à mistura referência (não fissurada) na seguinte ordem: M-10 > L-10 > S-10. Esse comportamento corrobora a tendência dos resultados de CMH em conjunto com as imagens de microscopia, assim como, os dados de difusividade e

ATME obtidos através do ultrassom, conforme discutido anteriormente (ver seção 4.4.1 e 4.4.2).

Por fim, as amostras não apresentaram uma taxa constante de sorção capilar, como esperado para um material homogêneo. Esse fato também foi destacado por Kanellopoulos [97] e Wilson [162].

Quanto à literatura, as pesquisas mostram resultados semelhantes a este estudo. Para argamassa com grânulos produzidos com MgO, bentonita e sílica ativa (tamanho de 1-2mm e 2-4mm), houve uma diminuição na absorção de 30-65% em comparação com a referência [92]. De acordo com Ref. [97], microcápsulas com silicato de sódio (tamanho de 98-632 μm) adicionadas em até 16% (por volume) na argamassa proporcionam uma redução na absorção de 54% em relação à amostra de controle.

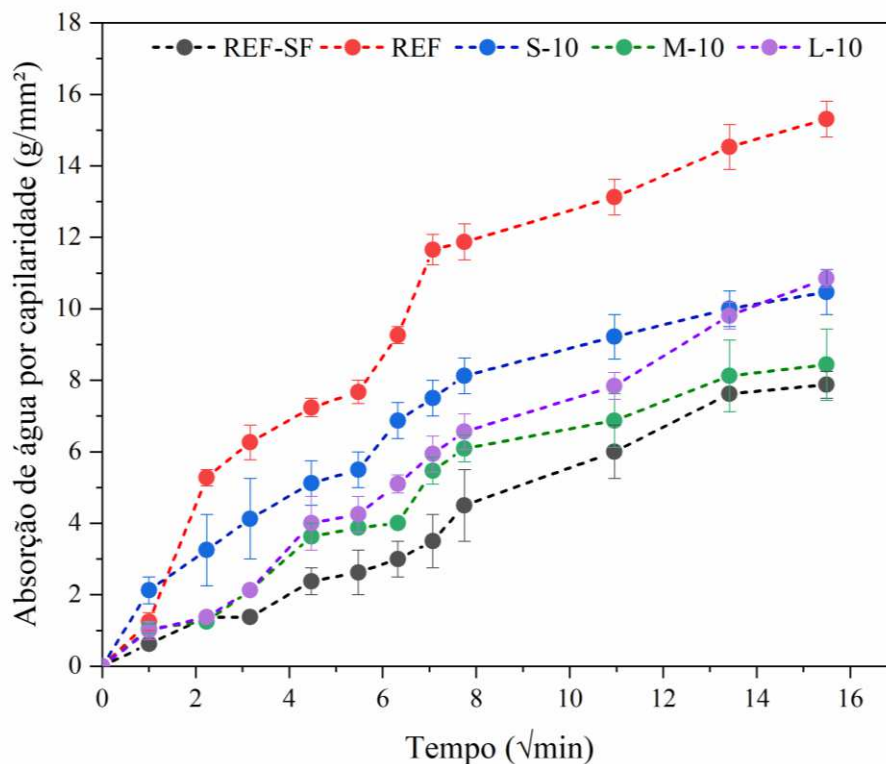


Figura 58- Absorção de água por capilaridade para as argamassas após o período de autocatrização

A Figura 59 apresenta uma análise comparativa dos resultados do coeficiente de sorptividade em amostras contendo diferentes tamanhos de pellets, bem como nas amostras de referência com fissura (REF) e sem fissura (REF-SF). Com base nas observações realizadas, é possível afirmar que, em todas as argamassas com incorporação de pellets, os valores do índice

de sorptividade são inferiores aos obtidos na amostra de referência fissurada (REF). As composições S-10, M-10 e L-10 exibiram reduções de 36%, 47% e 46%, respectivamente, no índice de sorptividade quando comparadas à argamassa REF. É importante notar que as amostras M-10 e L-10 demonstraram resultados estatisticamente equivalentes e estão mais próximas do desempenho da argamassa REF-SF, indicando um grau mais elevado de capacidade de autocicatrização nessas composições em relação às demais.

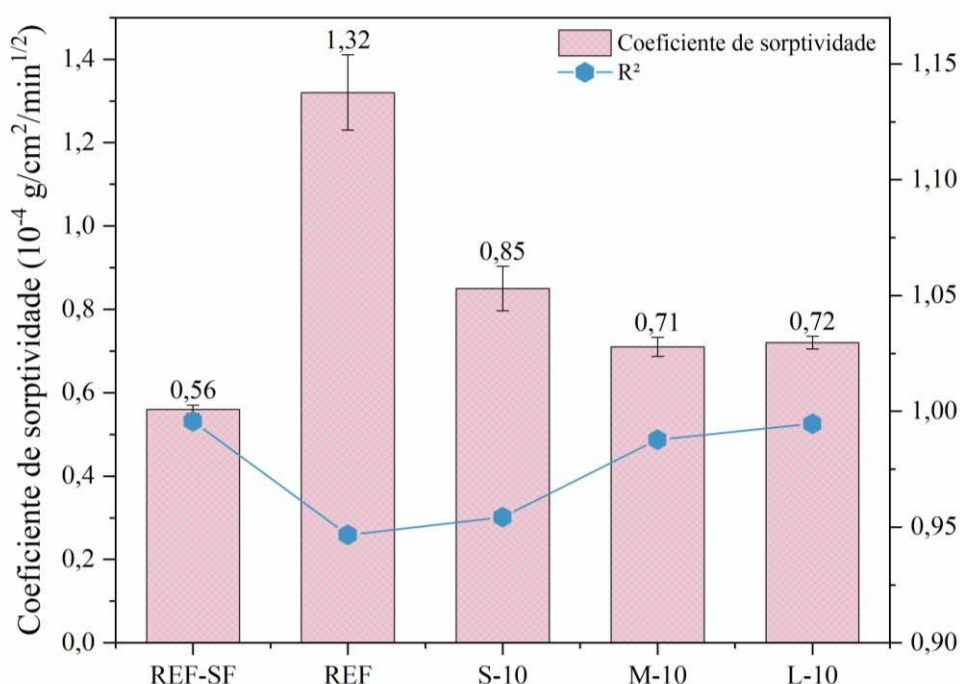


Figura 59 – Coeficiente de sorptividade para as argamassas após o período de autocicatrização

4.4.4 Caracterização dos produtos formados e o mecanismo de autocicatrização através da análise de FTIR

Os resultados da análise por FTIR para caracterização dos produtos de cicatrização em REF e M-10 são exibidos na Figura 60. Destaca-se a presença de bandas em aproximadamente 1460 cm^{-1} e 870 cm^{-1} , que confirmam a presença de fases carbonáticas, especificamente o carbonato de cálcio, conhecido como calcita [2,163,164]. Próximo a $\sim 3415 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$, são observadas bandas que indicam a presença de etringita, sendo mais notáveis na amostra contendo pellets [2,112]. É relevante mencionar a detecção das bandas de hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, identificadas pelas ligações O-H nas intensas bandas em 3460 cm^{-1} e 3640 cm^{-1} . Adicionalmente, o gel C-S-H é identificado dentro dos sinais de O-H da água capilar,

próximo à banda em 3415 cm^{-1} , e se sobrepõe à etringita, conforme mencionado previamente [112,165,166]. As bandas relacionadas às vibrações de ligação Si-O (600 cm^{-1} e 495 cm^{-1}) são atribuídas a C_2S e C_3S [2]. Sinais associados à anidrita nos pellets (devido ao FGD) podem coincidir com as características de C_2S e C_3S em 590 cm^{-1} na banda $\nu_1\text{ SO}_4$ [114]. Finalmente, é observada uma banda proeminente em torno de 794 cm^{-1} , característica do quartzo, sugerindo a presença de areia referente a composição da argamassa [82].

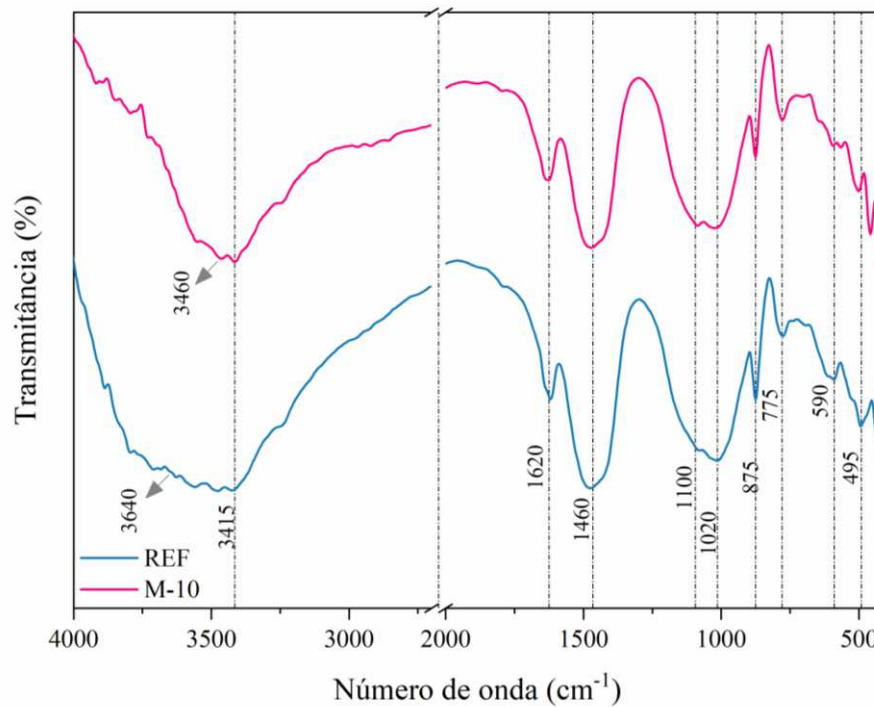


Figura 60- Espectros de FTIR dos produtos autocicatrizantes desenvolvidos nas amostras

Para uma melhor compreensão das bandas no espectro FTIR, foi realizada uma deconvolução na faixa de 2000 cm^{-1} a 850 cm^{-1} , ajustando a curva teórica ao espectro original com um coeficiente de regressão superior a 0,999. Os perfis de deconvolução (áreas coloridas) e o ajuste cumulativo (linha vermelha) são apresentados na Figura 61a e na Figura 61b para as amostras REF (sem pellets) e amostras M-10, respectivamente. As bandas FTIR (em cm^{-1}), o peso (em %), a FWHM (largura a meia altura) e as áreas (em %) são fornecidos na Tabela 10.

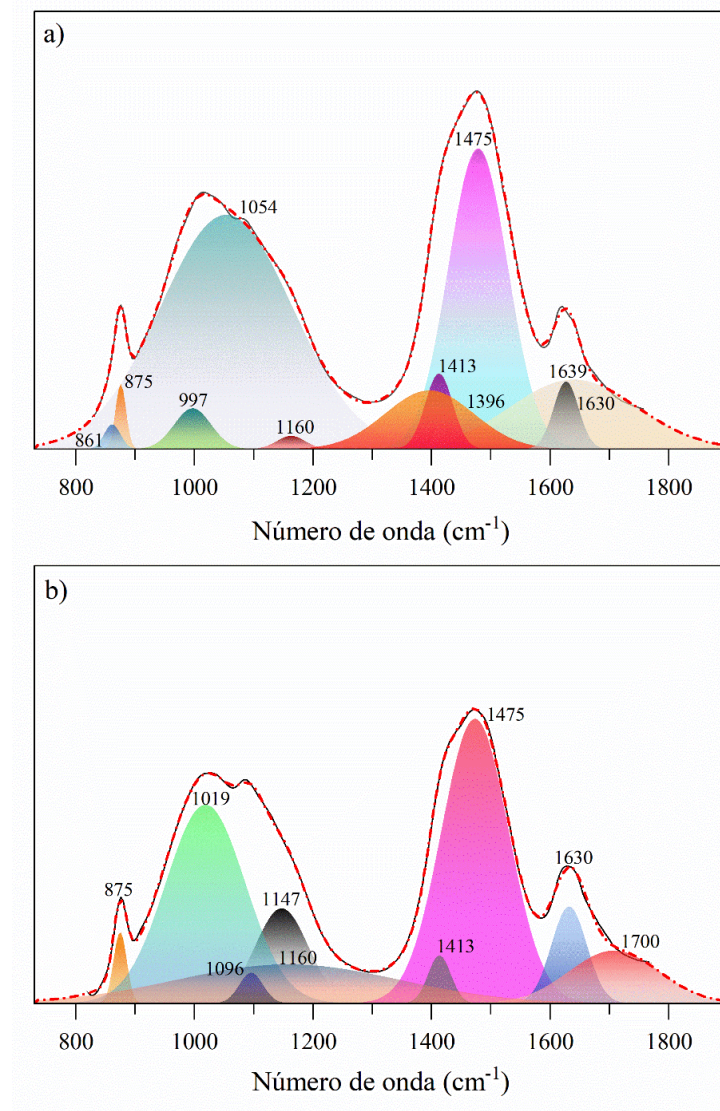


Figura 61- Bandas de FTIR deconvoluídas (2000 cm⁻¹ a 850 cm⁻¹) para as amostras REF e M-

10

A deconvolução revelou 10 bandas para os produtos de cicatrização em REF e 9 bandas para a amostra M-10. A distinção primária entre as amostras está associada à formação de produtos de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) e hidróxido de alumínio (AH₃) em REF e M-10, respectivamente (Tabela 10).

Notavelmente, para a amostra M-10, os produtos de cicatrização incluem etringita (36,7%), AH₃ (26,5%) e calcita (35,6%), com bandas ligeiramente maiores observadas em 875 cm⁻¹ e ~1470 cm⁻¹ para a calcita, 1160 cm⁻¹ e 1630 cm⁻¹ para a etringita, em comparação com REF (Figura 60 e Figura 61). Vale ressaltar que as bandas ν₁ CO₃⁻² aparecem próximas de 1480 cm⁻¹ e 875 cm⁻¹, indicando o desenvolvimento do polimorfo de carbonato de cálcio designado vaterita em ambas as amostras. É essencial enfatizar que os produtos de cicatrização observados

nas aberturas das fissuras para a amostra M-10 estão alinhados com os achados na seção 4.2.2, onde foi observado que pellets hidratados em água por 28 dias facilitarão a formação de etringita, AH_3 e calcita. Enquanto isso, para a amostra REF, os produtos de cicatrização foram C-S-H (46,6%) e calcita (37,1%), conforme apresentado na Tabela 10. De certa forma, esses resultados confirmam indiretamente o papel benéfico dos pellets na formação de compostos de autocicatrização na argamassa.

Tabela 10 - Posições e áreas nas bandas do espectro deconvoluído de FTIR para as amostras REF e M-10

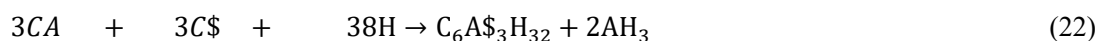
Mistura	Atribuição		Nº de onda (cm^{-1})	FWHM	Peso (%)	Área (%)	Ref
	Vibração	Composto					
REF	AlO_4 alongamento	C_3A	861	32,20	2,3	0,6	[167]
	CO_3^{-2} flexão	Calcita	875	20,87	6,9	1,0	[82,112]
	SiO_4 alongamento assimétrico	Silicato de cálcio hidratado	997 1054	73,15	4,3	2,2	[2,168]
	C-O alongamento assimétrico	Portlandita	1054	262,25	24,7	44,4	[169,170]
	SO_4 alongamento assimétrico	Etringita	1163	59,52	1,4	0,7	[164]
	CO_3^{-2} alongamento assimétrico	Calcita	1396	175,93	6,2	7,5	[171]
		Calcita	1413	54,66	8,0	3,0	[82,137,164]
		Calcita	1475	118,32	31,7	25,7	[2,137]
	O-H alongamento assimétrico	Etringita	1630	49,87	7,1	2,4	[112]
			1639	251,56	7,3	12,6	[172]
M-10	CO_3^{-2} Flexão	Calcita	875	26,331	7,8	1,6	[2,82,112]
	Al-O-H flexão	AH_3	1019	158,06	21,7	26,5	[48,173,174]
	SO_4 alongamento assimétrico	Fontes de sulfato de cálcio	1096	47,03	3,4	1,2	[171]
	SO_4 alongamento assimétrico	Etringita	1147	104,97	10,4	8,4	[2,172,174]
		Etringita	1157	441,54	4,3	14,6	[2,164]
	CO_3^{-2} alongamento assimétrico	Calcita	1413	45,22	5,2	1,8	[82,137,164]
		Calcita	1475	133,87	31,0	32,2	[2,82]
	O-H alongamento assimétrico	Etringita	1630	70,20	10,6	5,7	[112]
	Etringita	1700	178,95	5,8	8,0	[48,150]	

Neste contexto, deve-se observar que o mecanismo de autocicatrização desencadeado na amostra REF (sem pellets) foi o mecanismo autógeno. Isso ocorre porque dois fatores podem acontecer: i) as partículas remanescentes de cimento Portland não hidratado presentes na argamassa, ou seja, a reidratação do silicato tricálcico (C_3S) e alumínio tricálcico (C_3A) podem

contribuir para a formação de portlandita, calcita, C-S-H; ii) dissolução e subsequente carbonatação do hidróxido de cálcio $[Ca(OH)_2]$, quando entra em contato com água e CO_2 (atmosférico ou dissolvido) [165].

No que diz respeito à amostra M-10, o processo autógeno de autocicatrização também pode auxiliar na cura de argamassas contendo pellets expansivos. No entanto, deve-se observar que o mecanismo de cicatrização nas proximidades de uma fissura usando pellets expansivos não é inteiramente evidente. Portanto, a Figura 62 tenta proporcionar uma compreensão mais profunda desse processo.

Uma vez que uma fissura se inicia, os materiais denominados agentes de cura (pellets CAC+FGD) tendem a fragmentar e se dispersar nas proximidades da fissura com a assistência da água. Quando o agente de cicatrização (CAC+FGD) entra em contato com a água, a fase primária do CAC (aluminato monocálcico (CA)) hidrata, juntamente com o sulfato de cálcio, levando à formação de etringita e AH_3 [29], como indicado na Eq. (22). Na presença de CO_2 , esse material pode formar carbonatos de cálcio, gesso e AH_3 . Conforme relatado na bibliografia, a carbonatação da etringita tem sido associada à vaterita [48,150,173].



É importante ressaltar um aspecto adicional que pode ter desempenhado um papel para o selamento da fissura. Neste caso, quando um soluto, como o material contido nos pellets, se dissolve em um solvente, seus componentes iônicos podem interagir com o solvente e, posteriormente, se dispersar uniformemente na solução. Quando a quantidade de íons provenientes da substância dissolvida na água ultrapassa o ponto de saturação iônica, esses íons podem se aglomerar e formar sólidos cristalinos ou precipitados, dependendo da natureza específica desses íons [92,175].

Entretanto, salienta-se que esse processo pode ser reversível, com sólidos cristalinos e precipitados capazes de se dissolverem novamente na solução. A reversibilidade desse fenômeno depende principalmente da estabilidade química dos produtos formados.

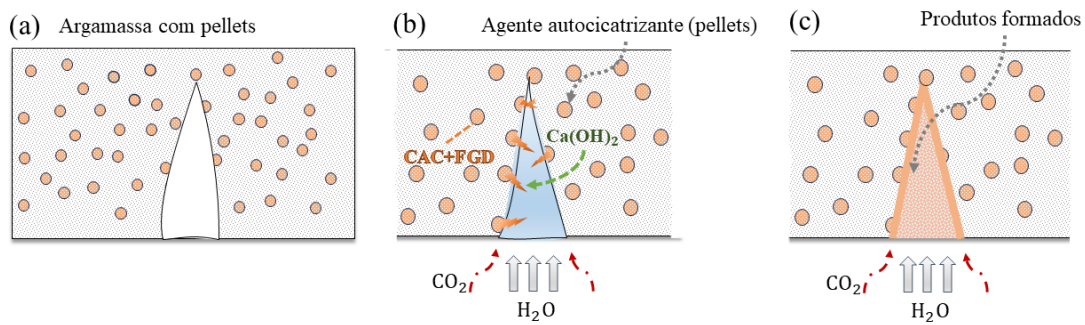


Figura 62- Ilustração conceitual do processo de autocura da argamassa com pellets: (a) início da fissura, (b) agente cicatrizante liberado e disperso ao longo da fissura, (c) fissura selada após a formação dos produtos cicatrizantes.

4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta etapa da pesquisa investigou o desenvolvimento de pellets produzidos com uma nova composição de agente expansivo (CAC-FGD) utilizada para melhorar as propriedades de autocicatrização de materiais cimentícios. Além disso, uma técnica mais simplificada e convencional (misturador - argamassadeira), em comparação com a apresentada na literatura (equipamento de granulação e peletização), foi realizada para fabricar os pellets. Portanto, a influência de diferentes tamanhos de pellets, nomeadamente 0,6-1,18 mm (S-10), 1,18-2,34 mm (M-10) e 2,34-4,75 mm (L-10), foi examinada na trabalhabilidade, propriedades mecânicas e propriedades de autocicatrização da argamassa. As principais conclusões deste estudo podem ser resumidas da seguinte forma:

- A análise de DRX e TGA realizada em várias etapas do processo de fabricação dos pellets indicou uma hidratação limitada nos pellets após a síntese. Isso sugere que os pellets produzidos com CAC-FGD têm um potencial significativo de ativação e capacidades de autocura em materiais à base de cimento.
- Os resultados de fluidez e massa específica indicam uma redução de até 14% nas misturas com a incorporação de pellets, em relação à referência. No entanto, houve uma influência insignificante nos valores das argamassas com pellets.
- Houve um aumento na resistência à flexão e à compressão aos 28 dias, com aumento de até 17,0% e 19% em argamassas contendo pellets em comparação com a amostra de referência (0% de pellets). Quanto ao módulo dinâmico de elasticidade aos 28 dias, todas as composições apresentaram valores variando de 31,2 GPa a 33,50 GPa. Vale ressaltar que, de acordo com o teste de Tukey, as misturas M-10 e L-10 exibiram valores de resistência à

compressão significativamente mais elevados em comparação com as outras composições. No entanto, todas as composições foram estatisticamente equivalentes à amostra referência nas idades de 28 dias para resistência à flexão e módulo de elasticidade.

- Os pellets produzidos melhoraram significativamente o selamento de fissuras na superfície em comparação com a amostra de referência, variando de 50% a 72%. Notavelmente, a amostra M-10, com tamanhos de pellets entre 1,18-2,34 mm, alcançou valores de aproximadamente 60% para fissuras residuais de 200-300 μm . Esse desempenho superou tanto as amostras S-10 quanto as L-10.

- O parâmetro de difusividade mostrou ser mais confiável na avaliação do selamento de fissuras ao longo de sua profundidade, apresentando uma forte correlação com a recuperação de resistência à flexão e os valores de CMH (selamento superficial da fissura) das argamassas. Por outro lado, o ATME e a taxa de dissipação mostraram uma variação mais significativa nos resultados, exibindo correlações mais fracas. Além disso, os pellets de tamanho médio (M-10) foram mais eficazes na vedação das fissuras de 200-300 μm , alcançando valores de difusividade e ATME semelhantes aos da amostra de referência não fissurada (REF-SF).

- A eficiência de autocicatrização da argamassa pelo ensaio de absorção de água por capilaridade indicou uma redução dessa propriedade de aproximadamente 32% a 45% nas argamassas que incorporam pellets. Especificamente, em comparação com a argamassa de referência fissurada, os resultados de sorptividade para S-10, M-10 e L-10 demonstraram reduções de 36%, 47% e 46%.

- Através da análise de deconvolução de bandas FTIR, foi possível identificar que os produtos de autocicatrização formados nas fissuras das misturas que contêm pellets incluem etringita (36,7%), AH_3 (26,5%) e calcita (35,6%).

De forma geral, observou-se que a argamassa que incorporou pellets com tamanho entre 1,18-2,34 mm (M-10) obteve resultados superiores nas propriedades mecânicas e foi mais eficiente na investigação da autocicatrização das argamassas do que as outras misturas.

***5. Avaliação da autocicatrização de argamassas
com pellets de minerais expansivos revestidos de
PC e SS***

Sumário

5. AVALIAÇÃO DA AUTOCICATRIZAÇÃO DE ARGAMASSAS COM PELLETS DE MINERAIS EXPANSIVOS REVESTIDOS DE PC E SS	125
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA E CINZA PESADA.....	125
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PELLETS REVESTIDOS COM PC E SS.....	129
5.2.1 Propriedades físicas e morfológica dos pellets	129
5.2.2 Comportamento da reatividade dos pellets.....	136
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO DOS PELLETS.....	137
5.4 INFLUÊNCIA DOS PELLETS COM REVESTIMENTOS NAS PROPRIEDADES DA ARGAMASSA	140
5.4.1 Propriedades física-mecânicas.....	140
5.4.2 Distribuição dos pellets com revestimento na matriz cimentícia da argamassa.....	148
5.5 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE AUTOCICATRIZAÇÃO DE FISSURAS EM ARGAMASSA UTILIZANDO PELLETS COM REVESTIMENTO	151
5.5.1 Selamento da fissura superficial e interno	151
5.5.2 Análise da autocicatrização das argamassas com pellets revestidos através da absorção de água por capilaridade, sorptividade e permeabilidade de água.....	160
5.5.3 Caracterização dos produtos formados entre as fissuras.....	163
5.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	166

RESUMO

Neste capítulo, a pesquisa explorou o encapsulamento de agentes expansivos e pozolânicos para promover o selamento de fissuras em materiais à base de cimento. Nessa abordagem, o cimento de aluminato de cálcio (CAC), em conjunto com subprodutos como o gesso FGD, lama vermelha (LV) e cinza pesada (CZP), foi utilizado como agente de cura para desenvolver o encapsulamento por meio de pellets revestidos com cimento Portland (PC) e silicato de sódio (SS). Inicialmente foi realizado a síntese dos pellets com os diferentes agentes de cura e dimensões (0,6-1,18mm, 1,18-2,34 mm e 2,34-4,75mm), ao mesmo tempo em que se procedeu ao revestimento desses pellets. Durante essa etapa, foram realizadas avaliações das propriedades físicas e morfológicas dos pellets, bem como a análise do potencial de reatividade dos agentes de cura para promover a autocura dos materiais cimentícios. Também foi realizada a observação da formação do invólucro nos pellets, através de análises microestruturais de revestimento com ensaios de FTIR e imagens de MEV. Neste contexto, os pellets foram incorporados nas argamassas, substituindo a areia em proporções de 10% e 20%, em massa. Isso permitiu a avaliação das propriedades em estado fresco (índice de consistência e massa específica), propriedades mecânicas (módulo de elasticidade, resistência à flexão e resistência à compressão) e a distribuição dos pellets na matriz cimentícia. Por fim, a última etapa concentrou-se na investigação da autocura das argamassas que incorporaram os pellets. Nesse sentido, foram avaliados o selamento das fissuras superficiais e internas (utilizando microscopia óptica e técnicas de ultrassom), a recuperação das propriedades de durabilidade (absorção de água por capilaridade, sorptividade e permeabilidade) e os produtos de autocura formados entre as fissuras (por meio de análises FTIR e TGA).

5. AVALIAÇÃO DA AUTOCICATRIZAÇÃO DE ARGAMASSAS COM PELLETS DE MINERAIS EXPANSIVOS REVESTIDOS DE PC E SS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA E CINZA PESADA

Nesta pesquisa os agentes de cura utilizados foram o cimento aluminato de cálcio (CAC), gesso FGD, lama vermelha (LV) e cinza pesada (CZP). Desta forma, ressalta-se que a caracterização dos materiais CAC e FGD já foram devidamente apresentados na seção 4.1.

A distribuição granulométrica desses materiais é apresentada na Figura 63, os resultados mostraram uma média de tamanho de partícula de 19,31 μm e 12,01 μm para CZP e LV, respectivamente (Figura 63). Com relação as características físicas, a cinza pesada apresentou superfície específica BET de 3,79 m^2/g e massa específica de 2,25 g/cm^3 . Para a lama vermelha os valores foram de 30,22 m^2/g para área superficial e 2,84 g/cm^3 (Tabela 11).

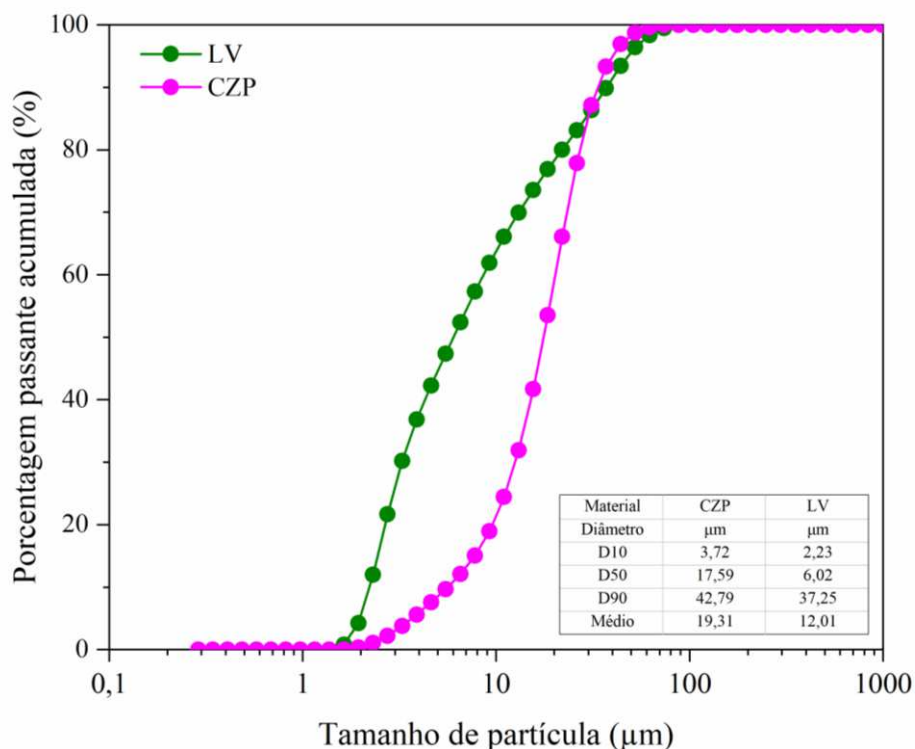


Figura 63- Composição granulométrica da CZP e LV

Os valores da composição química da LV e CZP são apresentados na Tabela 11. Os materiais apresentaram em sua composição principalmente SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , sendo um indicativo inicial de um material pozolânico. A cinza pesada demonstra uma proporção de

56,32% de SiO₂, enquanto na lama vermelha, é evidente que os óxidos de alumínio e ferro compõem aproximadamente 60% de sua estrutura química.

De acordo com ASTM C-618 [176], se o conteúdo de trióxido de enxofre (SO₃) o conteúdo e a perda ao fogo são inferiores a 5% e 6%, respectivamente, enquanto a soma do conteúdo pozolânico (SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃) ultrapassa 70%, as cinzas são classificadas como pozolanas classe “F”. As cinzas são classificadas como pozolanas classe “C” quando o teor pozolânico fica entre 50% e 70%. As cinzas classe “N” possuem no mínimo 70% de conteúdo pozolânico, enquanto o máximo de SO₃ e perda ao fogo for 4%, e 10%, respectivamente. Desta forma, podemos classificar a cinza pesada desta pesquisa como pozolânica de classe F, conforme encontrado também por outras pesquisas que utilizaram este material [177,178].

Neste contexto, as cinzas pesadas atendem aos requisitos estabelecidos pela ASTM C618 [176], indicando ser um material pozolânico de do Tipo F.

Tabela 11 – Composição química da lama vermelha e cinza pesada

Caracterização		LV 600°C/1h	CZP
Composição química	CaO	1,26	1,43
	SiO ₂	23,83	56,32
	Al ₂ O ₃	19,25	24,46
	SO ₃	0,23	0,76
	MgO		
	Fe ₂ O ₃	42,77	6,02
	K ₂ O	0,08	2,91
	SrO	0,02	
	BaO		
	ZrO ₂	1,17	0,08
	TiO ₂	5,64	1,17
	V ₂ O ₅	0,21	0,06
	MnO	0,12	0,05
	Cr ₂ O ₃	0,06	0,02
	ZnO	-	0,02
	CuO	-	-
Propriedades físicas	Perda ao fogo	5,20	6,65
	Massa específica (g/m ³)	2,84	2,25
	BET (m ² /g)	30,22	3,79

Através da caracterização mineralógica e microestrutural foi feita através de análises de DRX e FTIR. A difractometria é apresentada na Figura 64 para ambos os materiais. É observado uma mineralogia predominantemente cristalina composta por hematita, sodalita e anatásio (TiO₂) para lama vermelha (Figura 64a) e para cinza pesada foi identificadas fases cristalinas de quartzo, mulita e hematita (Figura 64b).

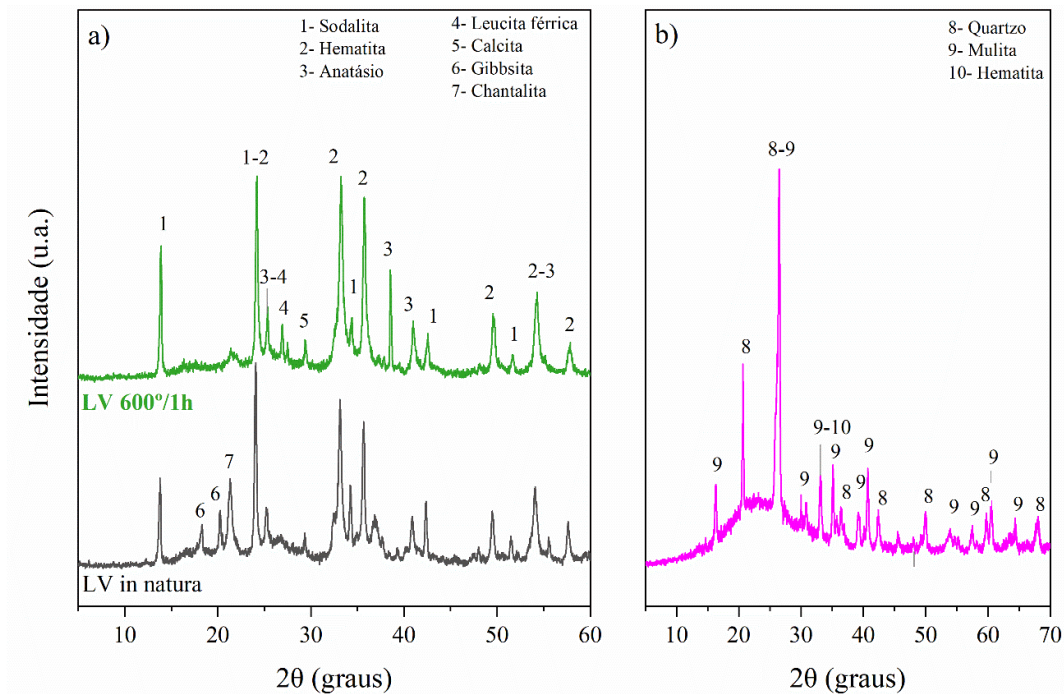


Figura 64 - Difratoograma da lama vermelha (a) e cinza pesada (b)

A Figura 65a apresenta as bandas de FTIR da lama vermelha. Nota-se a presença da banda de vibra o H-O-H da água estrutural no aluminossilicato do material em 1618 cm^{-1} , pequeno ombro da hematita em 1090 cm^{-1} , TiO_2 em 1090 cm^{-1} e 620 cm^{-1} [138]. A banda em 955 cm^{-1} , 685 cm^{-1} e 550 cm^{-1}   atribuída   sodalita, devido   presença de NO_3 , e as bandas próximas em 455 cm^{-1} indicam liga es T-O (onde T = Al, Si), juntamente com as vibra es dos tetraedros de 4 ou 6 membros de SiO_4 ou AlO_4 [179].

Para a da cinza pesada bandas que correspondem ao quartzo são evidenciadas em 1618 cm^{-1} , 795 cm^{-1} , e 615 cm^{-1} (Figura 65b). Por outro lado, a mulita   identificada por meio das bandas que surgem em $1180\text{-}1130\text{ cm}^{-1}$ e em 560 cm^{-1} . A presença da banda localizada em 1092 cm^{-1} está relacionada a vibra es de tensão assimétrica das liga es, fornecendo informa es acerca do grau de cristalinidade do material.

As bandas identificadas e as atribui es identificadas nos espectros de FTIR para LV e CZP são apresentadas na Tabela 12.

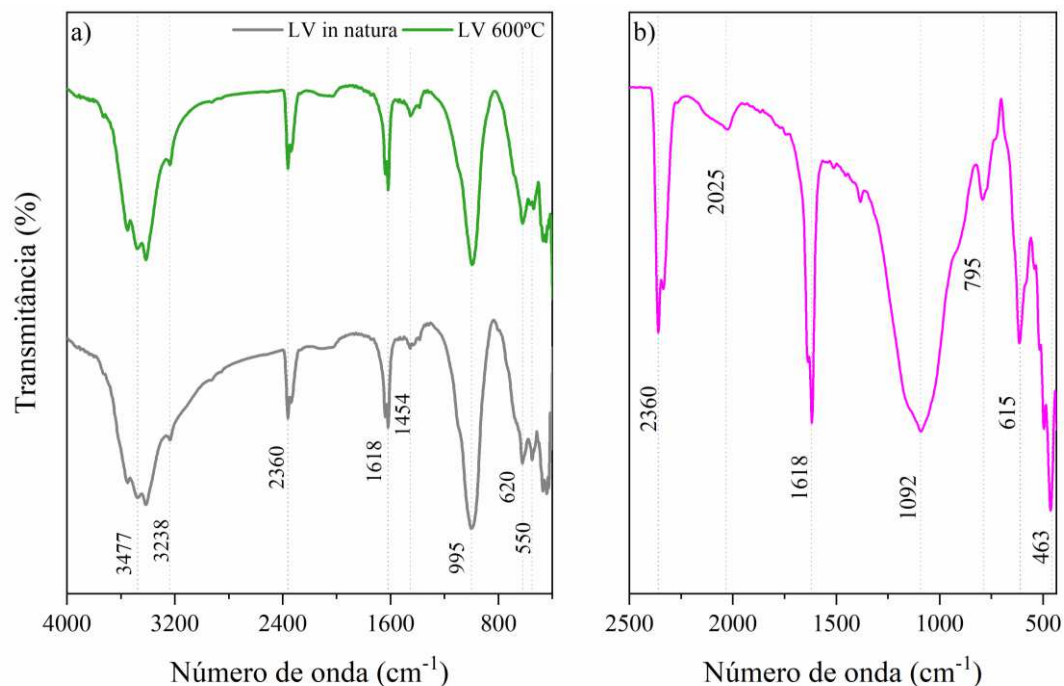


Figura 65- Espectro FTIR para lama vermelha (a) e cinza pesada (b)

Tabela 12 – Identificação das bandas de FTIR para lama vermelha e cinza pesada

Banda (cm ⁻¹)	Atribuição – Lama Vermelha	Ref
2360	Adsorção de CO ₂ atmosférico – ligação O=C=O	[144,180]
1618	H-O-H	[180]
1454	Sodalita	
1099	Hematita e TiO ₂	[181]
955	Ligação T-O Sodalita (T=Si ou Al)	
685	Ligação T-O sodalita	[180]
620	TiO ₂	
550	SiO ₄ ou AlO ₄ O tetraedro devido a sodalita	[114]
465	Ligação T-O sodalita	
Banda (cm ⁻¹)	Atribuição – Cinza Pesada	Ref
2360 - 2145	Adsorção de CO ₂ atmosférico – ligação O=C=O → M	[180]
1618	Quartzo; mulita	[174]
1092	Alongamento assimétrico ligação T-O	[181]
795 - 615	Quartzo	[114,181]
560	Mulita	
465	Bandas de deformação interna T-O; quartzo	[182]

O ensaio de reatividade do R³ foi conduzido para ambos os materiais durante um período de 144 h, e os resultados estão representados na Figura 66. Observa-se que os processos de

calcinação e moagem empregados na lama vermelha e na cinza pesada, respectivamente, resultaram em uma liberação de calor mais significativa, indicando uma maior reatividade e aprimoramento do tratamento aplicado. Entretanto, segundo estudos recentes realizados por Ruben Snellings et al. [183], um limite crítico entre inerte e reativo para materiais pozolânicos sugere que valores ≥ 100 J/g de calor acumulado liberado caracterizam o material como reativo. Neste cenário, nota-se que a LV exibe um elevado nível de reatividade, em relação a CZP. Isso pode ser explicado pela área superficial da lama vermelha que é 8x maior que a da cinza pesada, uma vez que quando maior a área superficial maior a reatividade do material [184].

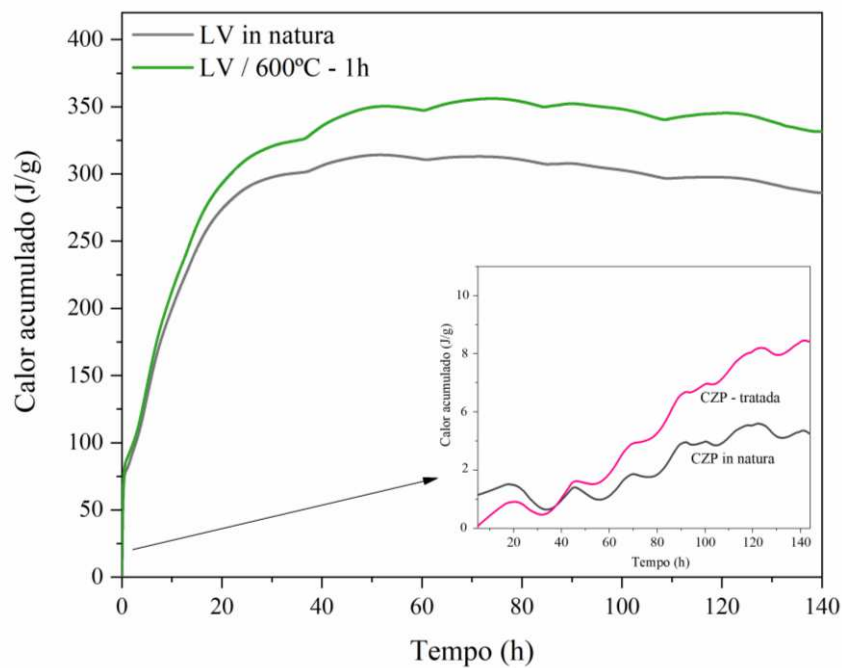


Figura 66 - Resultados do teste de reatividade do R³ para LV e CZP antes e após o tratamento por 144 h

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PELLETS REVESTIDOS COM PC E SS

5.2.1 Propriedades físicas e morfológicas dos pellets

Os pellets compostos com diferentes agentes de cura designados como M1 (CAC-FGD), M2 (CAC-FGD-LV), M3 (CAC-FGD-CZP) e M4 (CAC-FGD-LV-CZP), foram submetidos à análise das propriedades físicas, conforme ilustrado na Figura 67.

Todos os pellets exibiram valores mais altos de massa específica e área superficial em relação a areia (Figura 67). A massa específica dos pellets apresentou valores entre 2,75 e 2,99 g/cm³, enquanto a areia obteve um valor de 2,65 g/cm³. Além disso, foi observado uma

tendência quanto aos resultados da área superficial, ou seja, quanto maior o tamanho dos pellets menor será a área superficial. As amostras com maior área superficial e massa específica foram os pellets constituintes com lama vermelha. Isto posto, é importante destacar que os resultados seguiram as propriedades físicas dos respectivos materiais utilizados como agente de cura neste estudo (conforme seção 4.1 e 5.1).

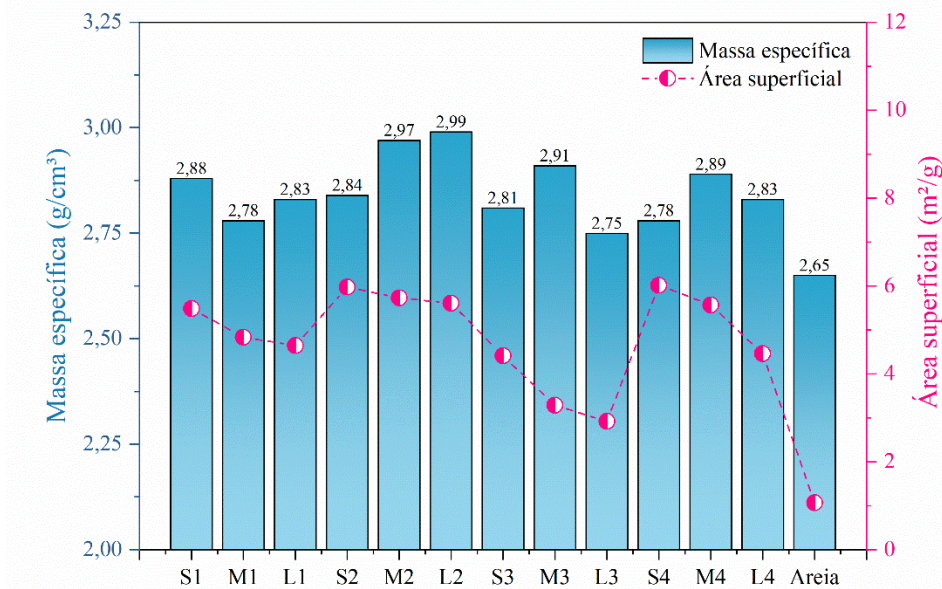


Figura 67 – Valores de massa específica e área superficial dos pellets com diferentes tamanhos e agentes de cura

Os resultados da distribuição do tamanho dos poros e do volume cumulativo dos poros para os pellets com tamanho de 2,34-4,75mm (L1, L2, L3 e L4) e suas respectivas composições de agente de cura M1 (CAC-FGD), M2 (CAC-FGD-LV), M3 (CAC-FGD-CZP) e M4 (CAC-FGD-LV-CZP) são apresentados na Figura 68. Os parâmetros calculados como volume total de poros e raio médio dos poros são mostrados na Tabela 13. Optou-se por realizar somente o ensaio nas pelotas maiores (2,34-4,75mm), uma vez que a composição foi a mesma para todos os tamanhos. Além disso, neste estudo, o método da Teoria do Funcional da Densidade Não Local (DFT) foi empregado, pois fornece uma análise mais precisa do tamanho dos poros em comparação com descrições macroscópicas de preenchimento de poros (por exemplo, BJH) [185].

Foi observado que para todas as composições de pellets, a maior parte dos poros mediu entre 2,32 e 4,20 nm (Figura 68a). Para L2 os poros alcançaram picos em 2,90, 3,32 e 4,15 nm. As demais composições de pellets L1, L3 e L4 apresentaram comportamento semelhantes com

picos próximos a 2,80 e 3,32 nm. A areia apresentou picos de 2,90 e 3,32 nm. Com esses resultados pode-se classificar os pellets como um material mesoporoso [112,186].

Os pellets manifestaram uma tendência de quanto maior a sua área superficial maior o volume total de poros (Figura 68b). Portanto, a hierarquia do volume total dos poros pode ser estabelecida na seguinte ordem: L2 > L1 > L4 > L3 > Areia. O aumento do volume de poros dos pellets em relação a areia foi de 81,0%, 78%, 75% e 66% para L2, L1, L4 e L3 respectivamente (Tabela 13).

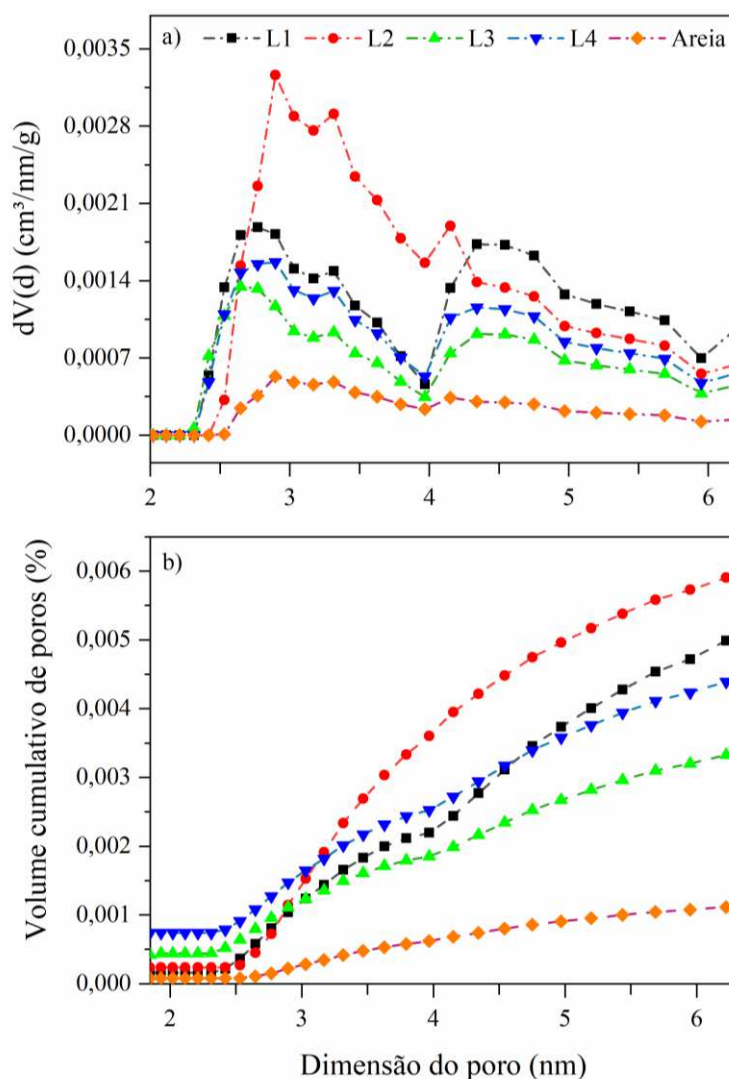


Figura 68 - Distribuição do tamanho dos poros (a) e volume cumulativo de poros (b) dos pellets com tamanho de 2,34-4,75mm (L)

Tabela 13 - Parâmetros de poros obtidos por adsorção de nitrogênio medidos nos pellets com tamanho de 2,34-4,75mm (L)

Amostra	Volume total de poros (cc/g)	Largura média dos poros (nm)
L1	0,0050	2,7691
L2	0,0059	2,8965
L3	0,0033	2,6472
L4	0,0044	2,8965
Areia	0,0011	2,8965

Os resultados da circunferência dos pellets para cada agente de cura e seus diferentes tamanhos são apresentados nas Figura 69 a Figura 72. Foram conduzidas aproximadamente 50 medições em pellets para cada combinação de composição e fração, utilizando um microscópio com o objetivo de avaliar o seu formato e a textura de suas superfícies. Essas análises desempenham um papel fundamental, pois a circularidade dos pellets desempenha um papel proeminente na garantia de uma distribuição uniforme na matriz cimentícia, resultando, por conseguinte, no aumento do potencial de uma selagem homogênea das argamassas. Neste contexto, pellets com baixa circularidade têm maior probabilidade de aglomerar-se e acumular-se em uma área específica na matriz cimentícia.

Em termos gerais, os resultados indicam que os pellets de tamanhos pequenos (S) e médios (M) tendem a apresentar valores de fator de circularidade predominantemente na faixa de 0,82 a 0,88. Por outro lado, os pellets de maior dimensão (L) demonstraram uma geometria mais próxima da esfericidade, atingindo um fator de circularidade de até 0,9. Essa tendência pode ser atribuída ao fato de que, durante o processo de revestimento, os pellets maiores atraem uma quantidade maior de partículas de cimento Portland em suas superfícies, resultando em um revestimento mais uniforme. Esses achados corroboram com os valores reportados na literatura [20,26].

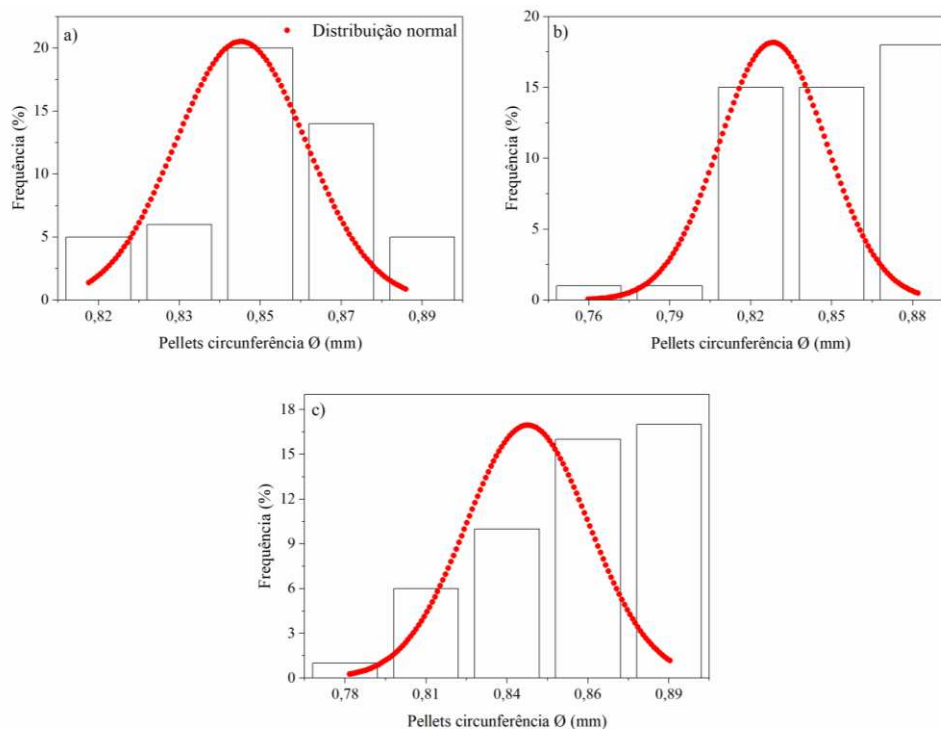


Figura 69- Fator de circunferência dos pellets (\emptyset) para os diferentes tamanhos de pellets com agente de cura (M1- CAC-FGD), (a) S1 (0,6-1,18 mm), (b) M1 (1,18-2,34mm), e (c) L1 (2,34-4,75mm)

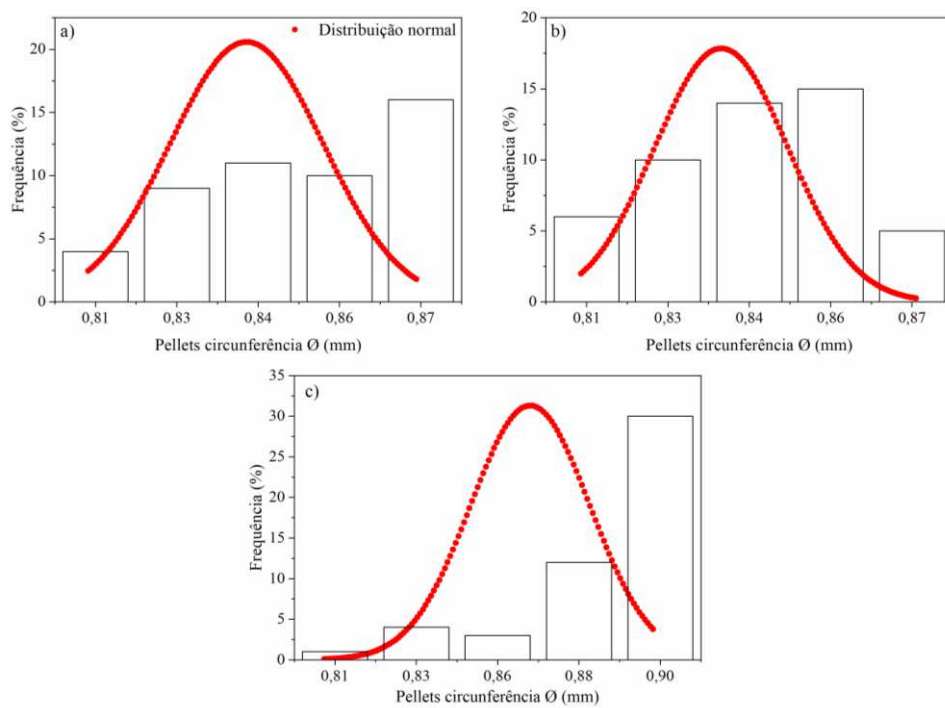


Figura 70- Fator de circunferência dos pellets (\emptyset) para os diferentes tamanhos de pellets com agente de cura (M2- CAC-FGD-LV), (a) S2 (0,6-1,18 mm), (b) M2 (1,18-2,34mm), e (c) L2 (2,34-4,75mm)

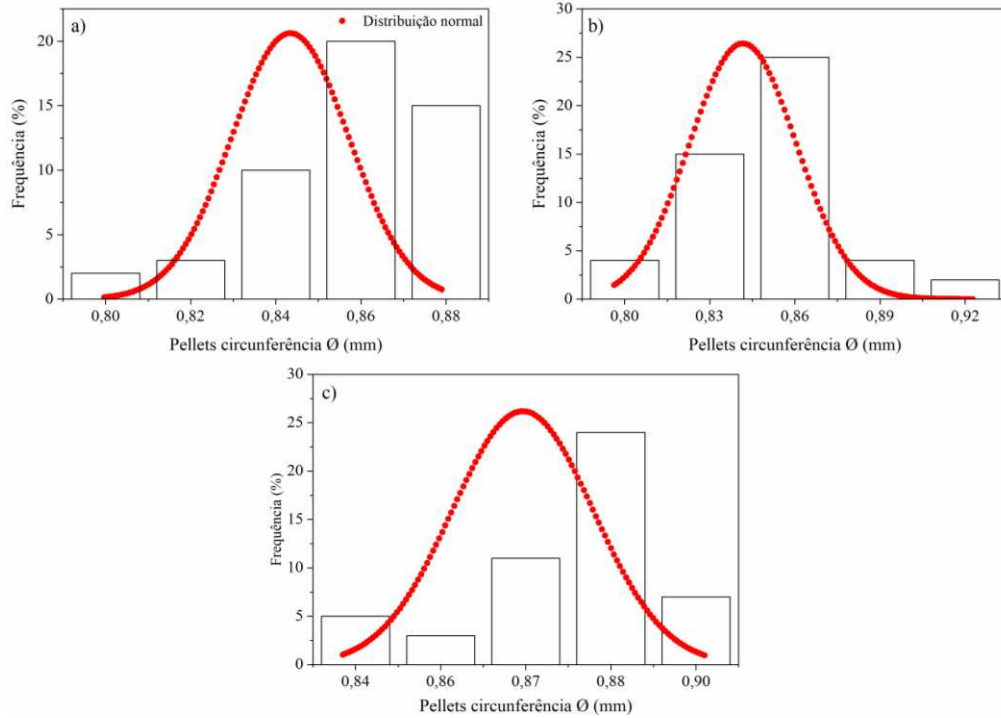


Figura 71- Fator de circunferência dos pellets (\emptyset) para os diferentes tamanhos de pellets com agente de cura (M3- CAC-FGD-CZP), (a) S3 (0,6-1,18 mm), (b) M3 (1,18-2,34mm), e (c) L3 (2,34-4,75mm)

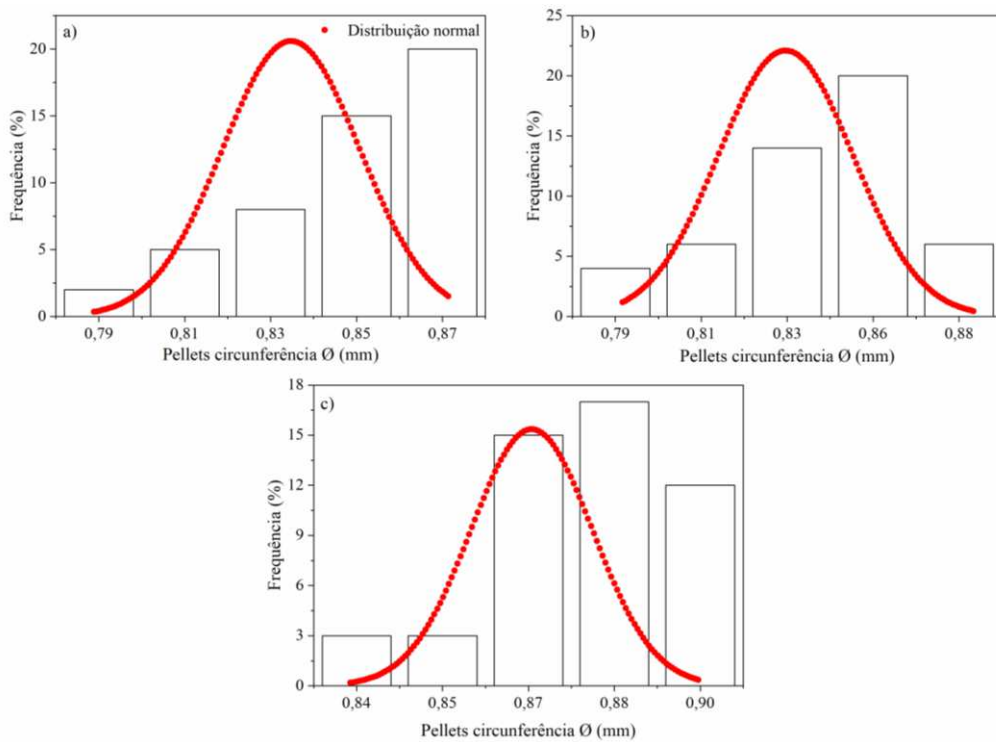


Figura 72- Fator de circunferência dos pellets (\emptyset) para os diferentes tamanhos de pellets com agente de cura (M4- CAC-FGD-CZP), (a) S4 (0,6-1,18 mm), (b) M4 (1,18-2,34mm), e (c) L4 (2,34-4,75mm)

As imagens dos pellets revelaram que as partículas exibem uma morfologia parcialmente arredondada, com pequenas cavidades em suas superfícies, como ilustrado na Figura 73. A uniformidade dos valores do fator de circularidade e da semelhança das superfícies em todas as composições de pellets indicam a consistência e a reprodutibilidade da metodologia empregada na fabricação desses pellets.

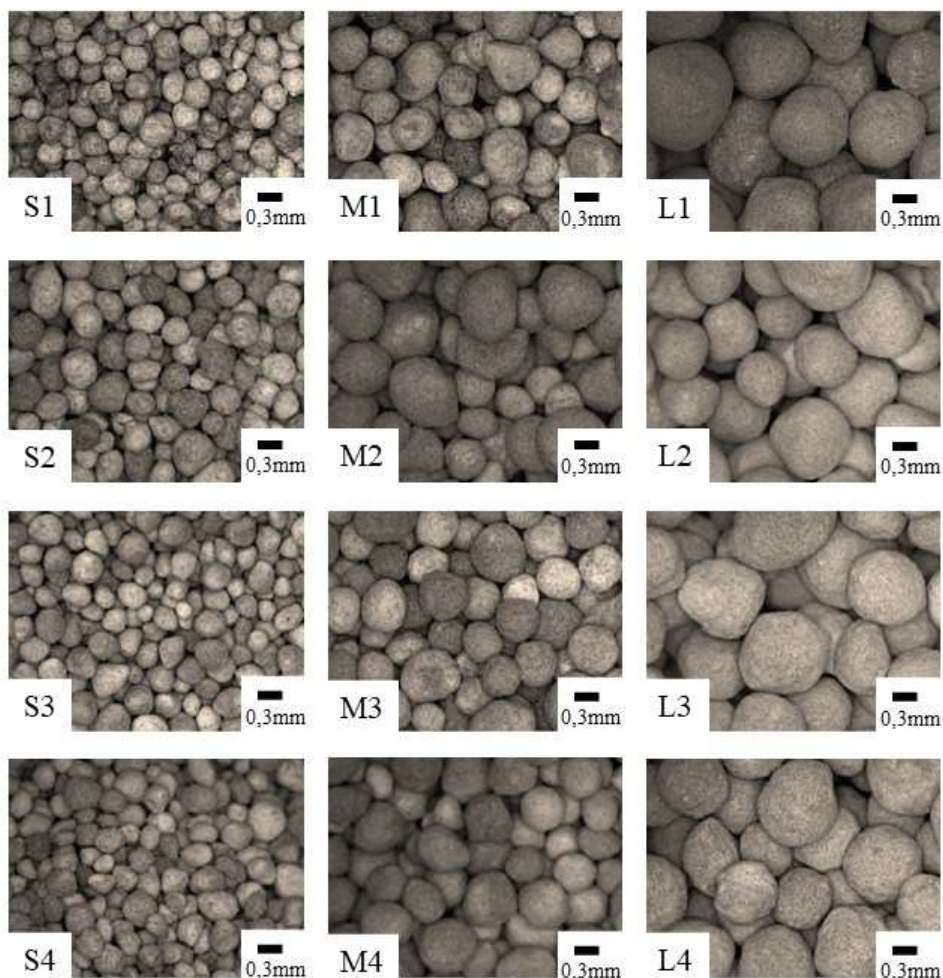


Figura 73- Imagens obtidos através de um microscópio (1600x) para todas as composições de pellets M1 (CAC-FGD), M2 (CAC-FGD-LV), M3 (CAC-FGD-CZP) e M4 (CAC-FGD-LV-CZP)

5.2.2 Comportamento da reatividade dos pellets

A Figura 74 exibe as curvas resultantes da análise termogravimétrica dos pellets, que foram sintetizados com diversos agentes de cura e posteriormente submetidos a uma imersão em água pelo período de 28 dias.

Nesse contexto, torna-se evidente que todos os núcleos de composições dos pellets (M1, M2, M3 e M4) têm um potencial reativo significativo, o que, por conseguinte, pode favorecer o selamento de fissuras durante o processo de autocicatrização. Isso é notável, pois a perda de massa observada nas faixas de 50 a 300°C, onde predominam as fases C-S-H e etringita nos pellets sintetizados, variou entre 8,0% e 10,0%. Em contraste, nas amostras completamente hidratadas (pellets 28 dias em água), a perda de massa se situou entre 16% e 18%.

É importante ressaltar que em todas as amostras, os produtos formados incluíram etringita, C-S-H, gipsita, portlandita e calcita. A Tabela 14 apresenta os teores de água combinada (Etringita/C-S-H), portlandita e calcita nos diferentes pellets analisados. Estes resultados demonstram que os pellets hidratados em água apresentaram o dobro do conteúdo formado em relação às demais condições (pellets sintetizados).

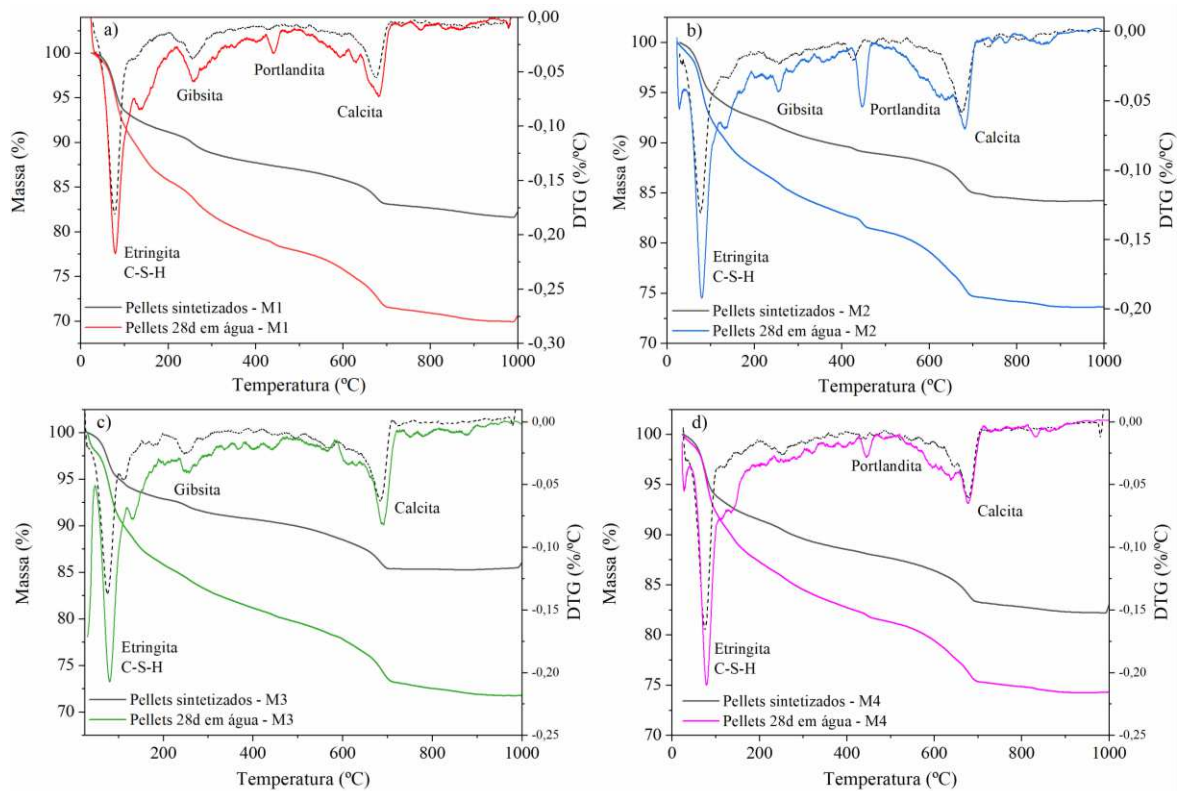


Figura 74- Reatividade dos pellets com diferentes agentes de cura

Tabela 14- Conteúdo das fases relacionados a Etringita/C-S-H, Portlandita e Calcita

Composição Pellets	Etringita/C-S-H (%)	Portlandita (%)	Calcita (%)
M1 - Sintetizado	15,54	3,74	7,23
M2 - Sintetizado	12,80	4,20	8,10
M3 - Sintetizado	11,87	3,56	7,22
M4 - Sintetizado	14,44	4,19	8,25
M1 - 28d em água	29,68	9,00	11,18
M2 - 28d em água	23,77	9,29	11,32
M3 - 28d em água	25,37	8,08	12,03
M4 - 28d em água	23,48	7,34	10,47

Legenda: M1: CAC-FGD; M2: CAC-FGD-LV; M3: CAC-FGD-CZP; M4: CAC-FGD-LV-CZP

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO DOS PELLETS

Os agentes de cura M1 (CAC-FGD), M2 (CAC-FGD-LV), M3 (CAC-FGD-CZP) e M4 (CAC-FGD-LV-CZP), identificados como núcleos dos pellets, passaram por um processo de revestimento com cimento Portland (PC) e silicato de sódio (SS), de acordo com a metodologia detalhada na seção 3.3.2. Sabe-se que o tamanho dos pellets pode ser gradualmente aumentado com base na quantidade do material de revestimento aplicado à superfície das partículas do núcleo. É de suma importância a formação de um revestimento uniforme, evitando quaisquer descontinuidades, a fim de preservar a eficácia da proteção ao longo do período de atuação do agente de cura. A Figura 75 apresenta imagens obtidas através da análise de MEV: a) morfologia dos pellets revestidos; b) microestrutura do invólucro na superfície do núcleo; c) espessura do revestimento (invólucro); d) produto formado no revestimento. Para análise foram utilizados pellets com tamanho de 2,34-4,75 mm (L), uma vez que foi necessário realizar um corte transversal no material.

Foi observado que os pellets apresentaram um formato arredondado, cuja superfície estava completamente revestida com de PC e SS (Figura 75a). Esse revestimento proporcionou a criação de uma camada uniforme nos pellets, evidenciando uma interface claramente definida entre o núcleo e o invólucro, como representado na Figura 75b. A espessura do revestimento dos pellets variou na faixa de 223,69 a 652,15 μm (Figura 75c).

Neste contexto, foi observado que sobre o núcleo (agente de cura) uma camada mais clara se manifestava, indicando parcialmente a hidratação do Cimento Portland. Além disso, uma camada densa de cimento hidratado constituía o invólucro, conforme evidenciado na Figura 75b. É importante salientar que, quando a água entra em contato com o cimento Portland, ocorre a formação de produtos como silicato de cálcio (C-S-H), portlandita (CH) e etringita (Etr). Adicionalmente, quando o silicato de sódio é aplicado na fase final sobre a superfície dos

pellets, pode contribuir para a formação de C-S-H [111], por meio da reação entre a água e a portlandita, conforme demonstrado na Figura 75d. Este procedimento contribuiu para o aprimoramento da resistência da camada de revestimento externa.

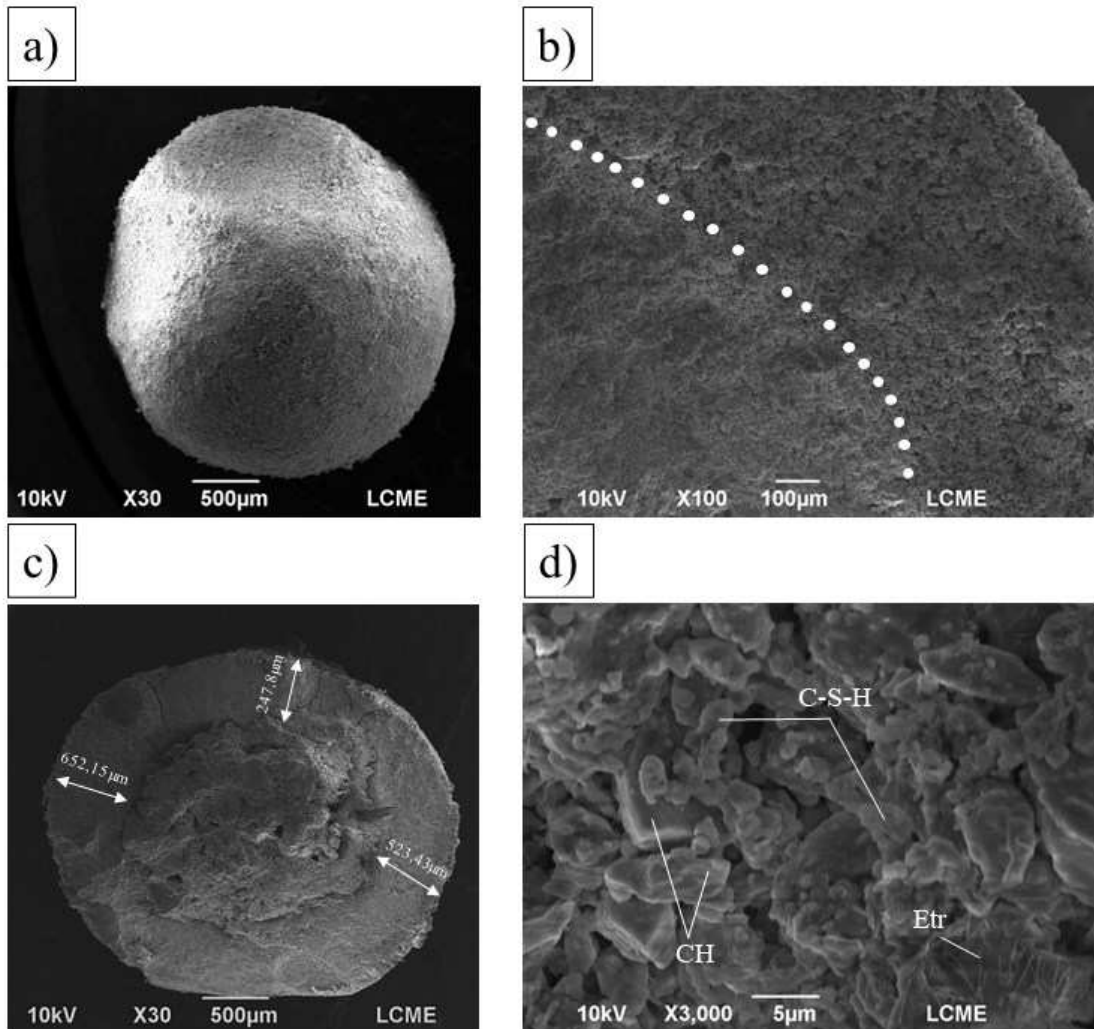


Figura 75- Imagens de MEV demonstram o processo de desenvolvimento do revestimento nos pellets, (a) morfologia dos pellets revestidos; (b) microestrutura do invólucro na superfície do núcleo; (c) espessura do revestimento (invólucro); (d) produto formado no revestimento

Corroborando com as imagens de MEV, foi realizado a análise de FTIR dos invólucros dos pellets, na qual evidenciou o papel benéfico do silicato de sódio na formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Para fins de avaliação, as bandas dos espectros de FTIR dos envoltórios dos pellets (PC+H₂O+SS) foram comparados com PC+H₂O (sem a inclusão de silicato de sódio) e PC (sem adição de água e silicato de sódio), mantendo constantes as mesmas relações a/c e ss/c do processo de revestimento, conforme descrito na seção 3.3.2.

Os resultados indicam que PC e PC+H₂O exibem uma notável similaridade, evidenciando os picos associados à hidratação parcial do cimento (Figura 76). No entanto, os resultados para PC+H₂O+SS revelam um discreto pico em 975 cm⁻¹, associado ao C-S-H formado pela reação entre silicato de sódio e hidróxido de cálcio [26,112]. A presença desse pico é atribuída às vibrações de alongamento assimétricas da ligação Si-O. A observação de que esse pico está presente somente no espectro de PC+H₂O+SS (envoltório dos pellets) sugere que a quantidade de silicato de sódio empregada foi adequada para promover a formação de quantidades substanciais de C-S-H, garantindo uma maior resistência na camada da superfície do revestimento dos pellets.

Ademais, as bandas a 1620 cm⁻¹ e 1126 cm⁻¹ são identificadas como etringita e estão associadas às vibrações de estiramento assimétrico da ligação SO (pertencentes aos grupos SO₄²⁻) [112]. Evidencia-se a formação também da calcita, com presença de bandas próximas a 1430 cm⁻¹ e 875 cm⁻¹, relacionadas às vibrações do íon CO₃²⁻ [187](Figura 76). Além disso, as bandas detectadas a 630 cm⁻¹ e 520 cm⁻¹ estão relacionadas às vibrações de flexão da ligação Si-O e indicam a presença de fases não reagidas, como belita e alita [112,181]. Essa observação pode ser atribuída à camada localizada abaixo do envoltório (revestimento), no qual sofreu uma hidratação parcial.

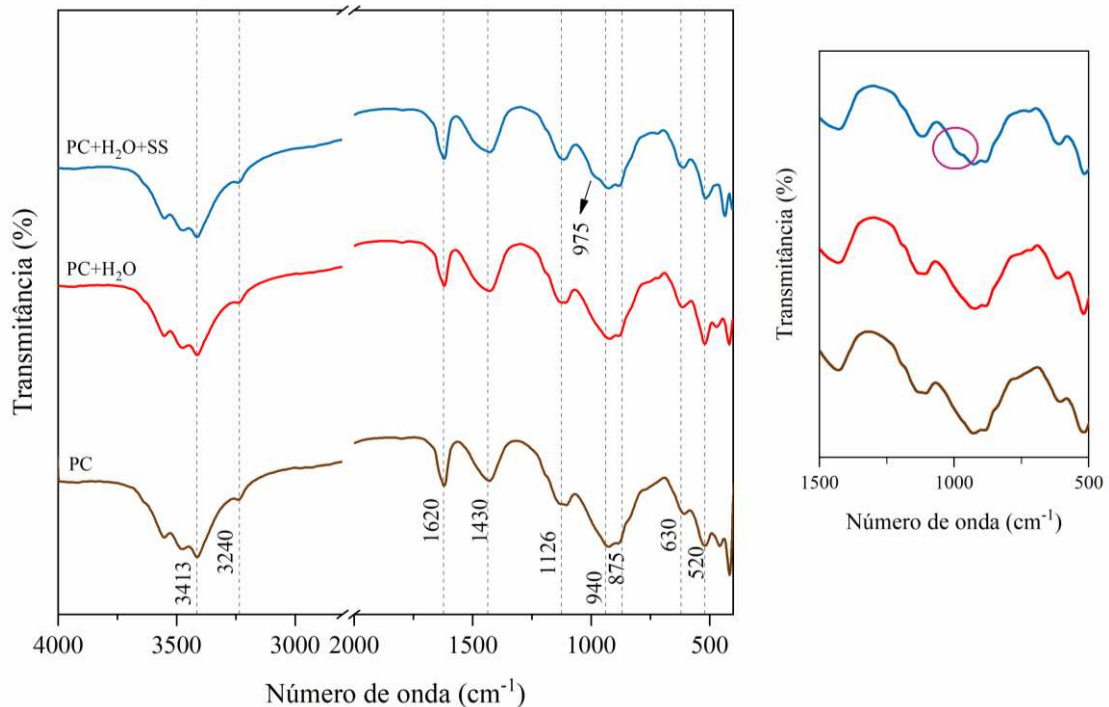


Figura 76- Análise do monitoramento de hidratação do invólucro dos pellets (camada de revestimento)

5.4 INFLUÊNCIA DOS PELLETS COM REVESTIMENTO NAS PROPRIEDADES DA ARGAMASSA

5.4.1 Propriedades física-mecânicas

A Figura 77 apresenta as imagens realizadas das argamassas após o ensaio de espalhamento (flow-table) para as composições com diferentes tamanhos de pellets (M1 – CAC+FGD) e diferentes teores de incorporação 10% e 20%. Foi selecionada apenas uma composição de agente de cura, uma vez que as demais amostras apresentaram comportamento semelhante. Observou-se que as misturas com 10% de pellets não manifestaram segregação de partículas e não exibiram exsudação da água de amassamento, exibindo uma coesão notável, independentemente do tamanho dos pellets introduzidos. No entanto, ao substituir 20% da areia por pellets, detectou-se o início da segregação, juntamente com uma redução da trabalhabilidade da mistura. É relevante ressaltar que a utilização da mesa vibratória contribuiu significativamente para a moldagem, principalmente das amostras com teores de 20% de pellets, sem afetar adversamente o procedimento.

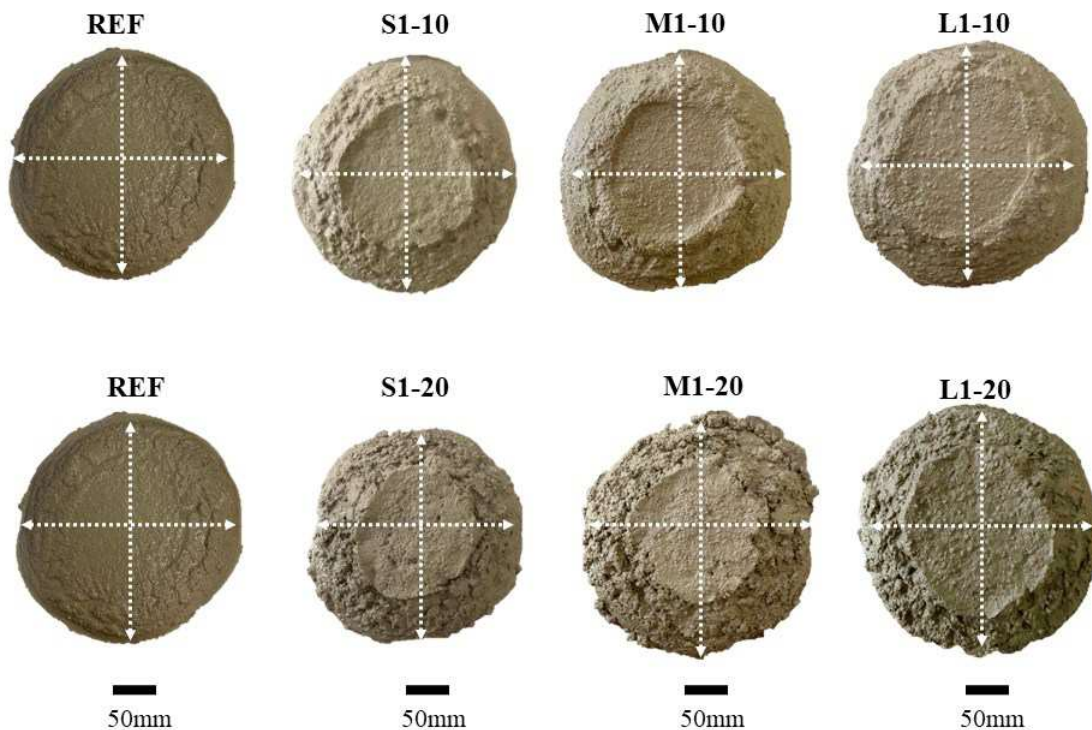


Figura 77- Imagem das argamassas no estado fresco

Os resultados das propriedades físicas e de espalhamento das argamassas são apresentadas na Figura 78. Constatou-se que a adição de pellets, em concentrações de até 10%, não exerceu um impacto substancial na trabalhabilidade das misturas. Os resultados de espalhamento variaram entre 218,0 a 225,4 mm para o teor de 10% de incorporação dos pellets, quanto a amostra sem pellets a trabalhabilidade foi de 225,8 mm. No entanto, ao elevar a proporção de pellets para 20%, foi observada uma diminuição entre 9% e 16%. Adicionalmente, é importante ressaltar que através da análise de comparativo de médias através da aplicação do Teste Tukey não evidenciou diferenças significativas nos resultados de espalhamento entre os diferentes tamanhos de pellets utilizados (S, M e L) (Figura 79).

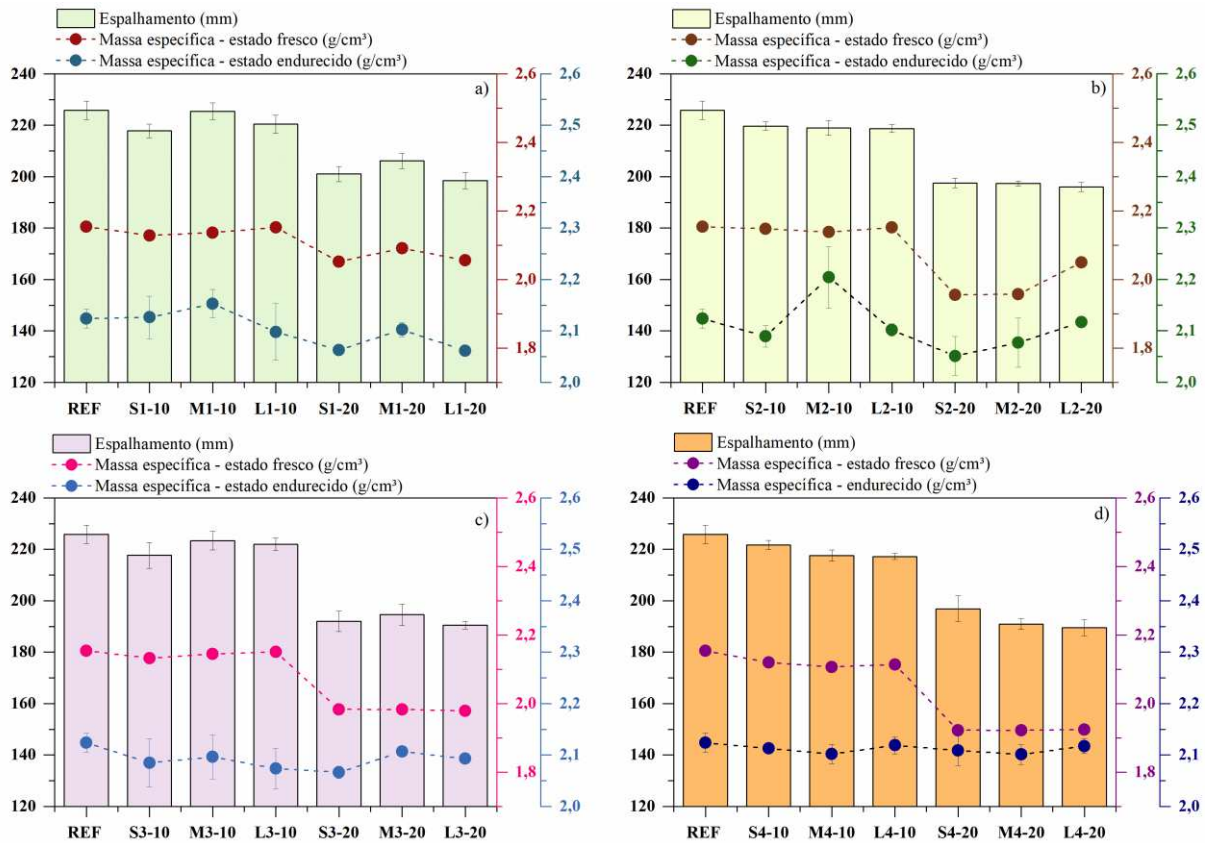


Figura 78 – Efeito da incorporação dos diferentes tamanhos de pellets e agentes de cura nas propriedades físicas e de espalhamento das argamassas

Em relação aos resultados da massa específica no estado fresco, observou-se uma diminuição na faixa de 3% a 11% da propriedade ao incorporar 20% de pellets. No que tange aos resultados da massa específica no estado endurecido, estes apresentaram semelhança, com a exceção da composição de pellets com o agente de cura CAC+FGD+LV (L2-20), conforme ilustrado na Figura 78. Uma das razões subjacentes a essa tendência é a maior massa específica

identificada na LV em comparação aos demais materiais empregados nos pellets, como CZP e FGD, que exibiram uma densidade inferior. Esse efeito pode, ademais, ser corroborado pela análise da caracterização física dos diferentes pellets, na qual se constatou que os pellets contendo o agente de cura M2 demonstraram uma densidade superior (seção 5.2.1).

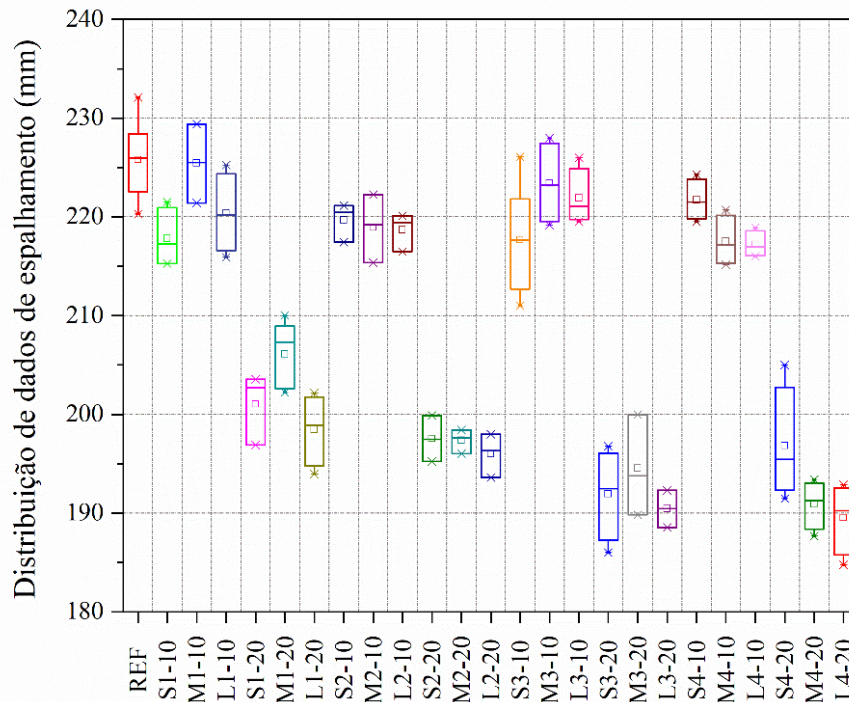


Figura 79- Diagrama de caixa para os resultados de espalhamento das argamassas com os diferentes tamanhos de pellets, agentes de cura e teor incorporado

Os resultados de espalhamento dos pellets revestidos com PC e SS quando comparado a outros estudos expostos na literatura, demonstram uma perspectiva promissora e uma notável capacidade de mitigar o impacto adverso que a incorporação de cápsulas/pellets exerce sobre as propriedades físicas-mecânicas da argamassa. Notadamente, a inclusão de 10% a 15% de pellets/cápsulas reduz significativamente a trabalhabilidade, com uma redução de até 18% [97,101]. Além disso, um outro fator identificado é o efeito do tamanho dos pellets na trabalhabilidade, que resulta na diminuição das propriedades à medida que o tamanho das partículas aumenta [101].

A Figura 80 apresenta os valores de resistência à flexão para as argamassas com diferentes tamanhos de pellets e agente de cura. Nota-se uma tendência geral, onde, independentemente do tipo de pellet, do agente de cura e da proporção de pellets introduzida na argamassa, a resistência à flexão permaneceu inalterada tanto aos 7 dias quanto aos 28 dias.

Entretanto, notou-se que, para os agentes de cura M1 e M2, à medida que o tamanho dos pellets aumenta, a resistência à flexão também aumenta, atingindo valores entre 7,32 e 8,08 MPa aos 28 dias (Figura 80ab). No caso das argamassas compostas por pellets com o agente de cura M3 (CAC-FGD-CZP), observaram-se valores de resistência à flexão inferiores aos 28 dias em comparação com M1, M2 e M4 (Figura 80c). No entanto, esses valores são estatisticamente equivalentes à amostra REF (sem pellets). Por fim, as argamassas contendo pellets com o agente de cura M4 (CAC-FGD-LV-CZP) alcançaram valores de resistência à flexão entre 7,66 e 8,20 MPa, enquanto a amostra REF atingiu uma resistência de 7,53 MPa aos 28 dias (Figura 80d). Essas informações são corroboradas pela análise estatística e pelo Teste de Tukey, que não revelou diferenças significativas nos valores de resistência à flexão aos 28 dias nas argamassas (Figura 81).

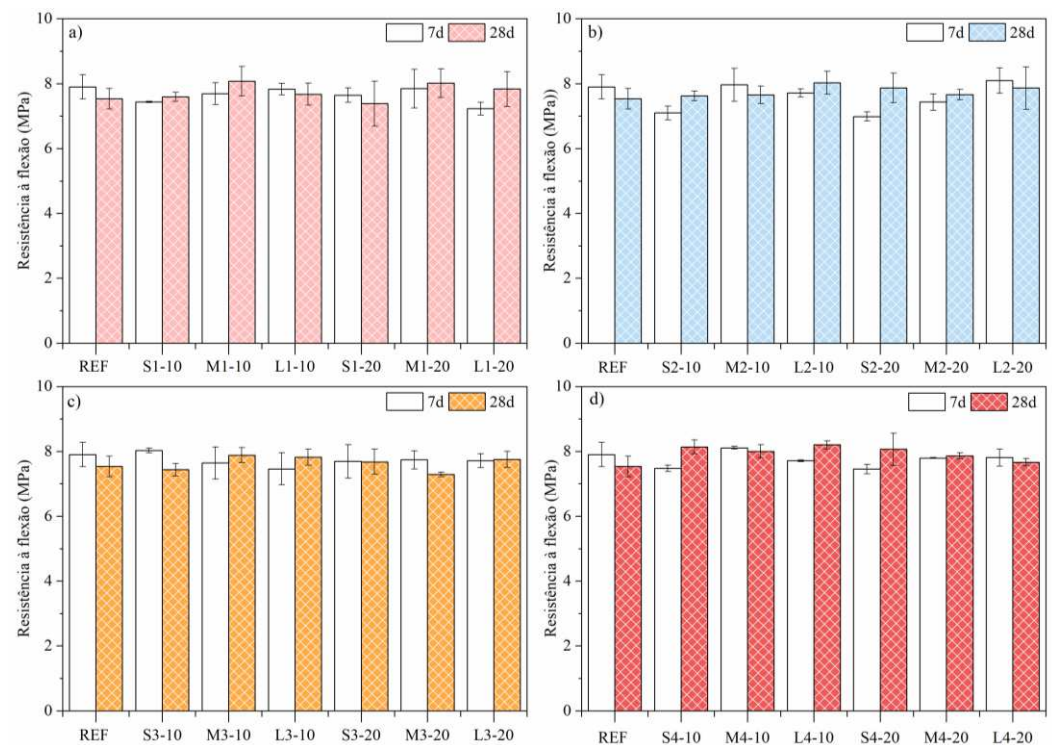


Figura 80 – Resistência à flexão para as argamassas aos 7 e 28 dias

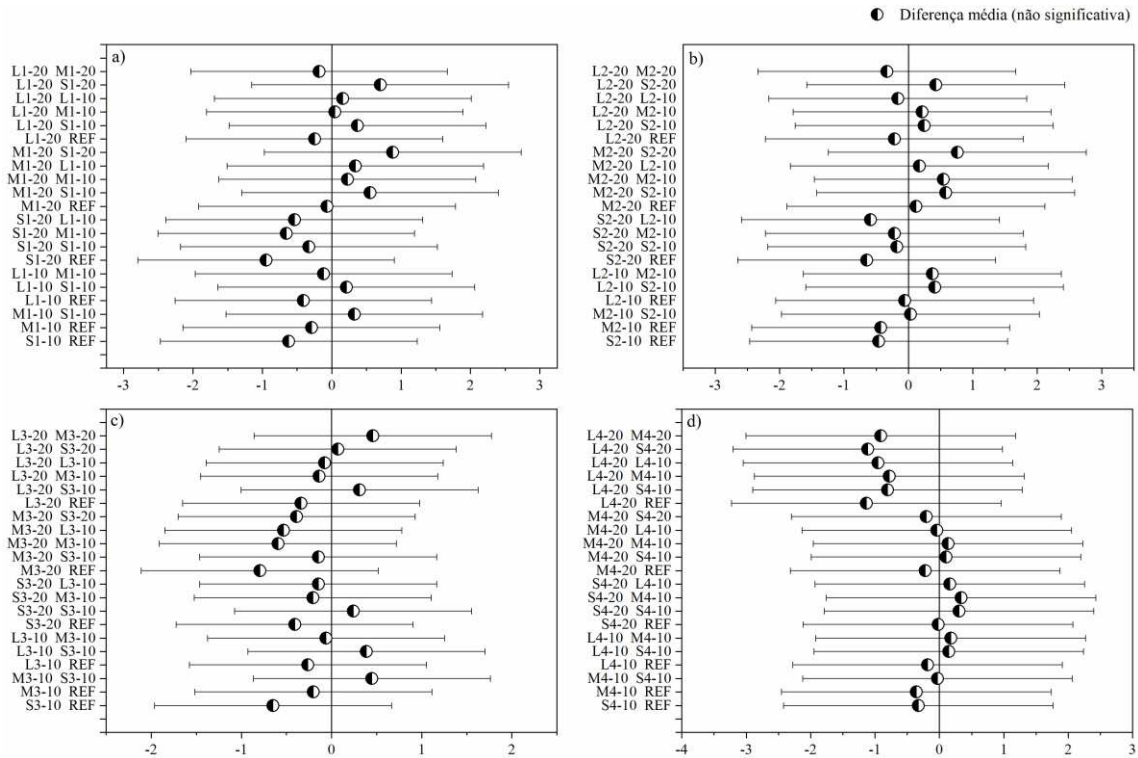


Figura 81- Teste Tukey, comparação de média para os valores de resistência à flexão aos 28 dias

A Figura 82 apresenta a resistência à compressão para as argamassas aos 7 e 28 dias. De maneira geral, os resultados mostraram uma tendência de aumento de resistência para as argamassas contendo pellets, independente do teor incorporado aos 28 dias. No caso das argamassas contendo pellets da composição M1 (CAC-FGD), observou-se um aumento na resistência à compressão que variou entre 2% e 18% em relação à amostra REF (Figura 82 a). No que diz respeito às amostras com pellets associados ao agente de cura M2 (CAC-FGD-LV), registrou-se um incremento de resistência de até 16% (Figura 82b). Para as argamassas que continham pellets M3 (CAC-FGD-CZP), observou-se um aumento na resistência que variou de 4% a 15% (Figura 82c). Por fim, nas misturas que incluíam pellets M4 (CAC-FGD-LV-CZP), a resistência à compressão aumentou na faixa de 5% a 18% (Figura 82d).

Através da comparação de médias pelo Teste Tukey, foi observado que as misturas M1-10, S1-20, M1-20, S2-10, L2-10, L2-20, M3-20, L4-10 alcançaram valores positivos e com diferenças significativas na resistência a compressão, em relação as demais amostras (Figura 83). Isso posto, é possível justificar que as formulações de pellets contendo agente de cura expansivo (M1) e, em combinação com LV (M2), alcançaram resultados superiores em termos de resistência à compressão. Ressalta-se ainda que todas as amostras contendo pellets foram estatisticamente iguais a REF.

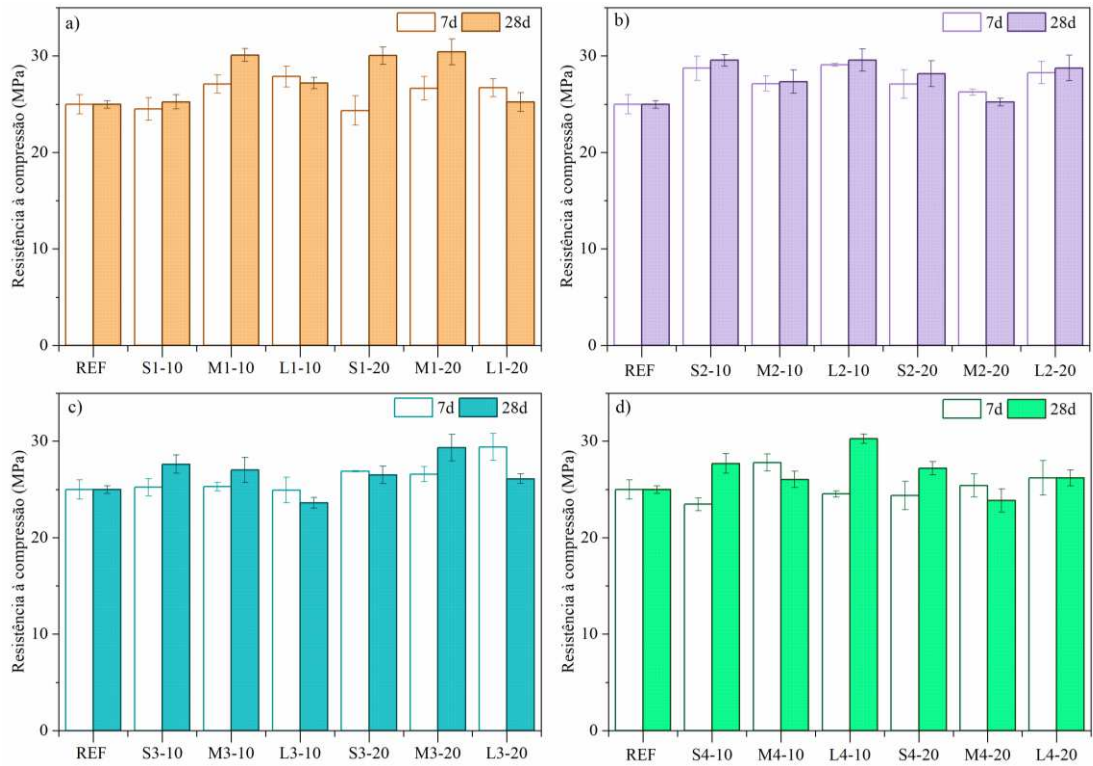


Figura 82- Resistência à compressão para as argamassas aos 7 e 28 dias

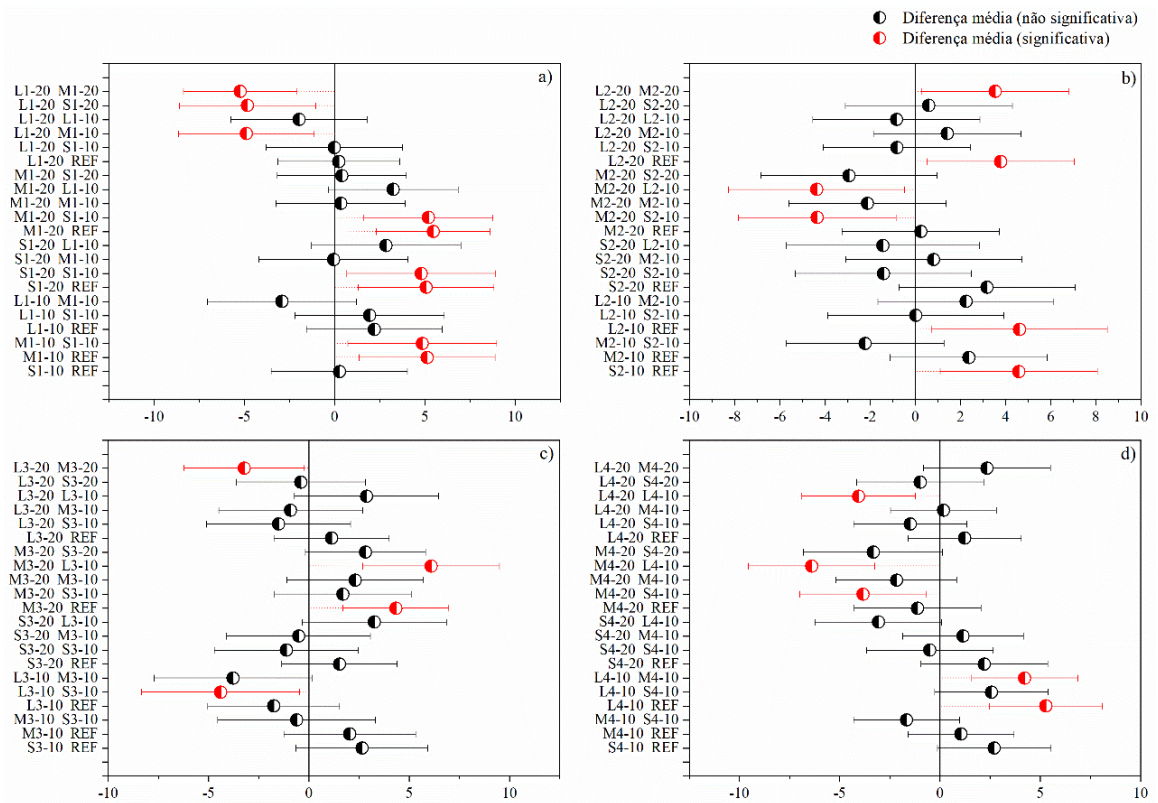


Figura 83 - Teste Tukey, comparação de média para os valores de resistência à compressão aos 28 dias

Com base nos resultados apresentados, pode-se afirmar que a resistência à flexão e à compressão não foi impactada pela incorporação de pellets de diferentes tamanhos e níveis de substituição da areia. Notavelmente, os pellets revestidos com PC e SS demonstraram uma adesão aprimorada com a matriz cimentícia, conforme detalhado na seção 5.4.2, resultando em um aprimoramento da Zona de Transição Interfacial (ITZ) entre pellets-matriz cimentícia. Além disso, a distribuição homogênea dos pellets nas amostras exerceu um efeito positivo nas propriedades de resistência das argamassas.

Em acordo com as descobertas anteriores na literatura, é notável um comportamento inverso ao deste estudo. Em outras palavras, o aumento na proporção de incorporação de microcápsulas/cápsulas/pellets, na faixa de 10-20%, pode resultar em uma diminuição da resistência à compressão e à flexão, com variações de 17% a 30% e 11% a 24%, respectivamente [25,26,100,101].

A Figura 84 exhibe os valores do módulo de elasticidade dinâmico aos 7 e 28 dias para as argamassas contendo pellets. De maneira geral, a inclusão de pellets resultou em uma redução do módulo de elasticidade, alcançando até 8% de diminuição. Essa diminuição é mais pronunciada nas amostras que incorporaram 20% dos pellets. As amostras M1-10, M2-10, M3-10 e L4-10 (pellets de tamanho médio e grande) demonstraram diferenças significativas e positivas em comparação com a amostra REF, conforme a análise de médias realizada pelo método Teste Tukey (Figura 85). Além disso, as argamassas que apresentaram valores estatisticamente iguais a REF (sem pellets) incluem as composições S1-10, L1-20, M1-20, S2-10, L2-10, L2-20, S3-10, M3-10, L3-20, M3-20, S4-10, M4-10, S4-20, M4-20 e L4-20.

É relevante salientar que a literatura apresenta escassez de estudos que tenham investigado o efeito das microcápsulas, cápsulas ou pellets em materiais cimentícios. No entanto, os estudos existentes não apontaram uma tendência clara no comportamento do módulo de elasticidade ao incorporar pellets em compósitos cimentícios [100,188,189].

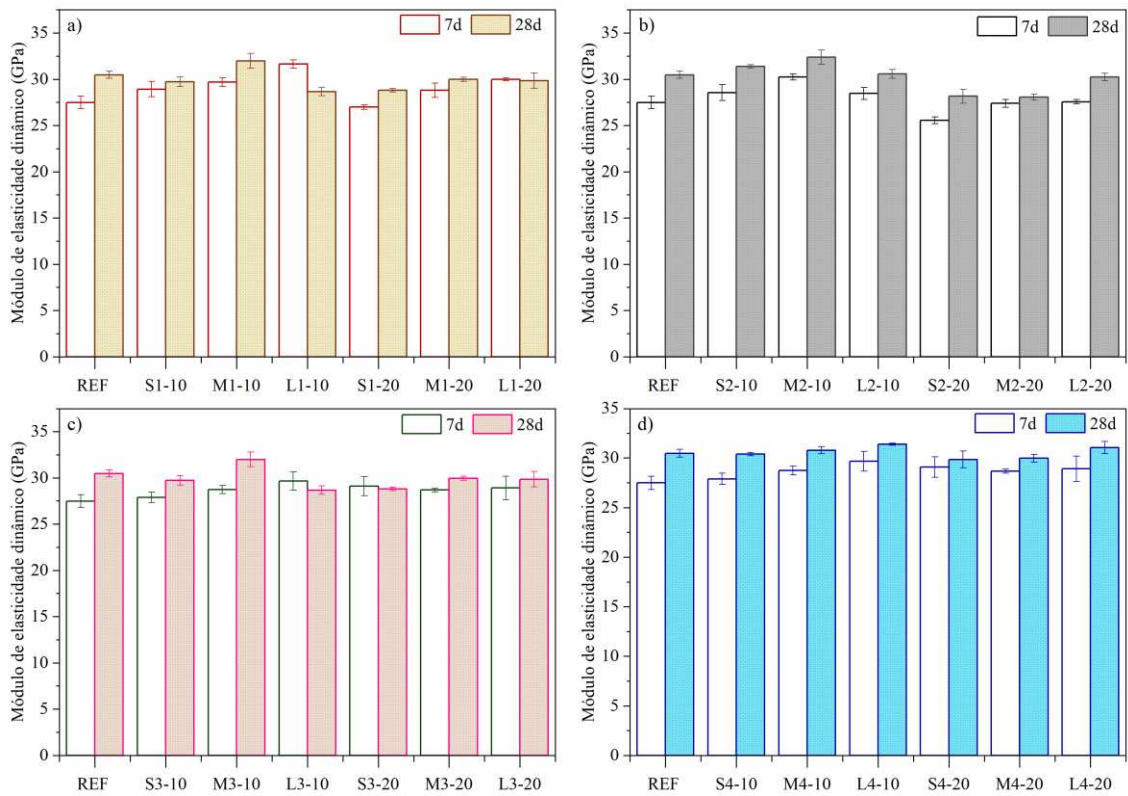


Figura 84 – Módulo de elasticidade dinâmico para as argamassas aos 7 e 28 dias

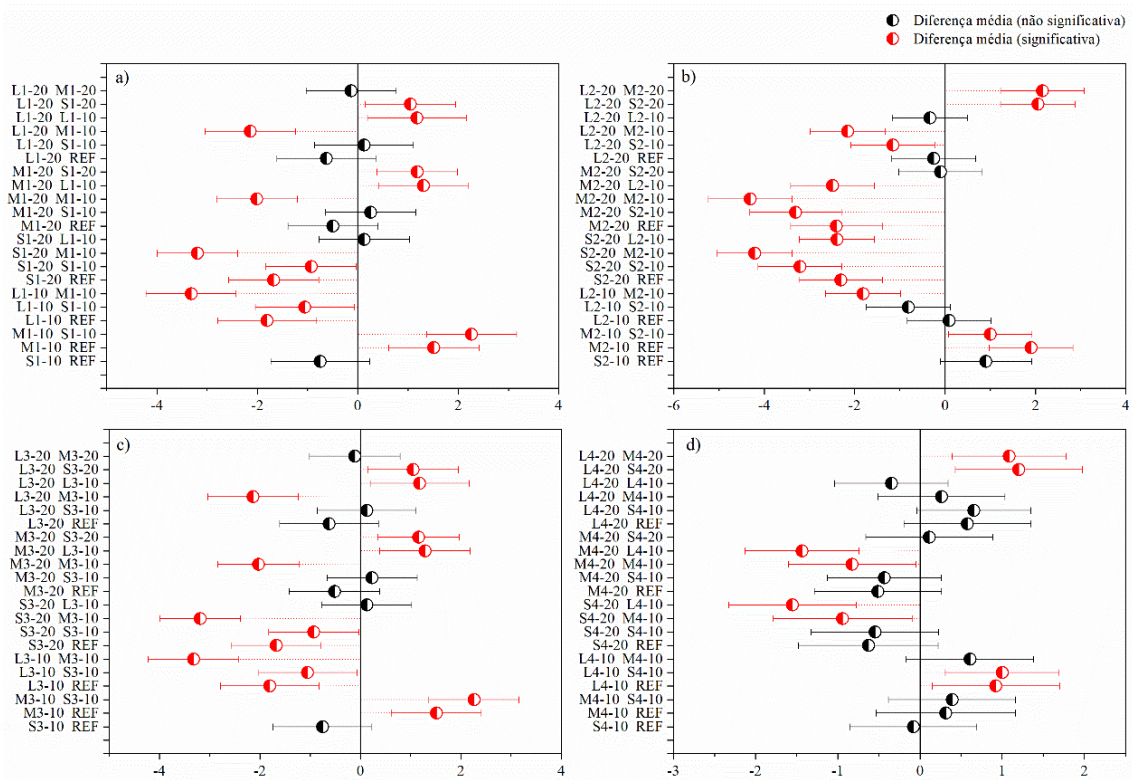


Figura 85- Teste Tukey, comparação de média para os valores de módulo de elasticidade dinâmico aos 28 dias

5.4.2 Distribuição dos pellets com revestimento na matriz cimentícia

O coeficiente de dispersão dos pellets na matriz cimentícia está representado na Figura 86. Foram analisados os efeitos dos diversos tamanhos de pellets, diferentes composições de pellets, bem como as concentrações de 10% e 20% de pellets incorporados na argamassa em relação ao coeficiente de dispersão.

A Figura 87 exhibe as seções transversais da argamassa, nas quais a areia foi substituída por pellets em uma proporção de 20%, para cada composição e para os distintos tamanhos de pellets. Composições contendo 10% de pellets exibiram coeficientes de dispersão na faixa de 0,67 a 0,77. À medida que a proporção de pellets aumenta para 20%, o coeficiente de distribuição se eleva, alcançando valores de até 0,88. Esse aumento sugere que os pellets estão distribuídos de maneira homogênea em toda a seção transversal da amostra (conforme ilustrado nas Figura 86 e Figura 87).

Além disso, é importante notar que as amostras contendo pellets na faixa de tamanho de 2,34-4,75 mm (pelotas grandes - L) com uma proporção de 10% de incorporação mostraram resultados de dispersão inferiores, especialmente nos casos de L3-10 e L4-10. É válido destacar que um coeficiente de dispersão é considerado satisfatório quando excede o valor de 0,5. Neste estudo, todas as misturas apresentaram coeficientes superiores a esse limiar, indicando uma distribuição adequada dos pellets na matriz cimentícia [125,157].

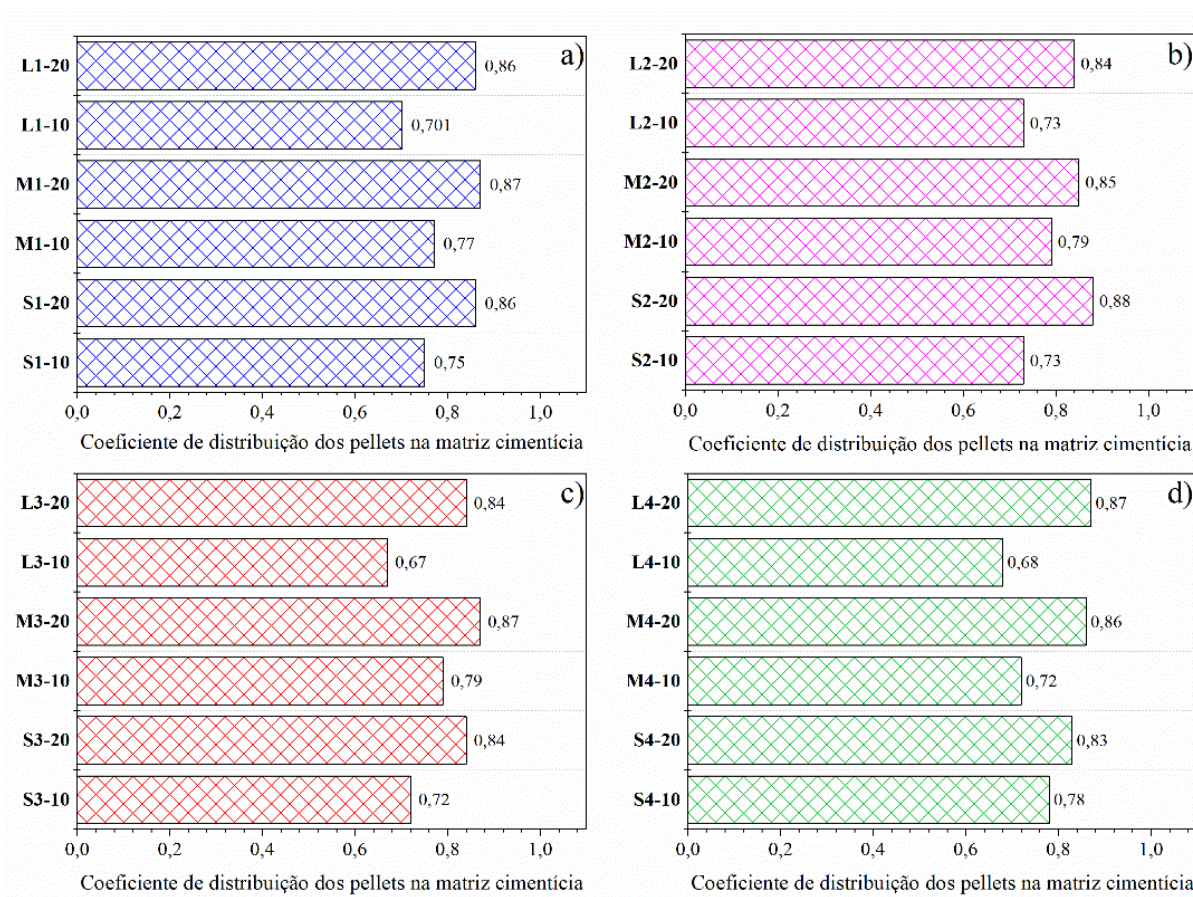


Figura 86- Coeficiente de dispersão dos diferentes tamanhos, composições e concentração de pellets

Adicionalmente, é possível observar uma adesão eficaz entre os pellets e a matriz cimentícia em todas as amostras, conforme evidenciado nas imagens apresentadas na Figura 87. Esses resultados, aliados ao aumento da resistência dos pellets devido ao revestimento com PC e SS, contribuem para mitigar o impacto da incorporação dos pellets nas propriedades mecânicas das argamassas.

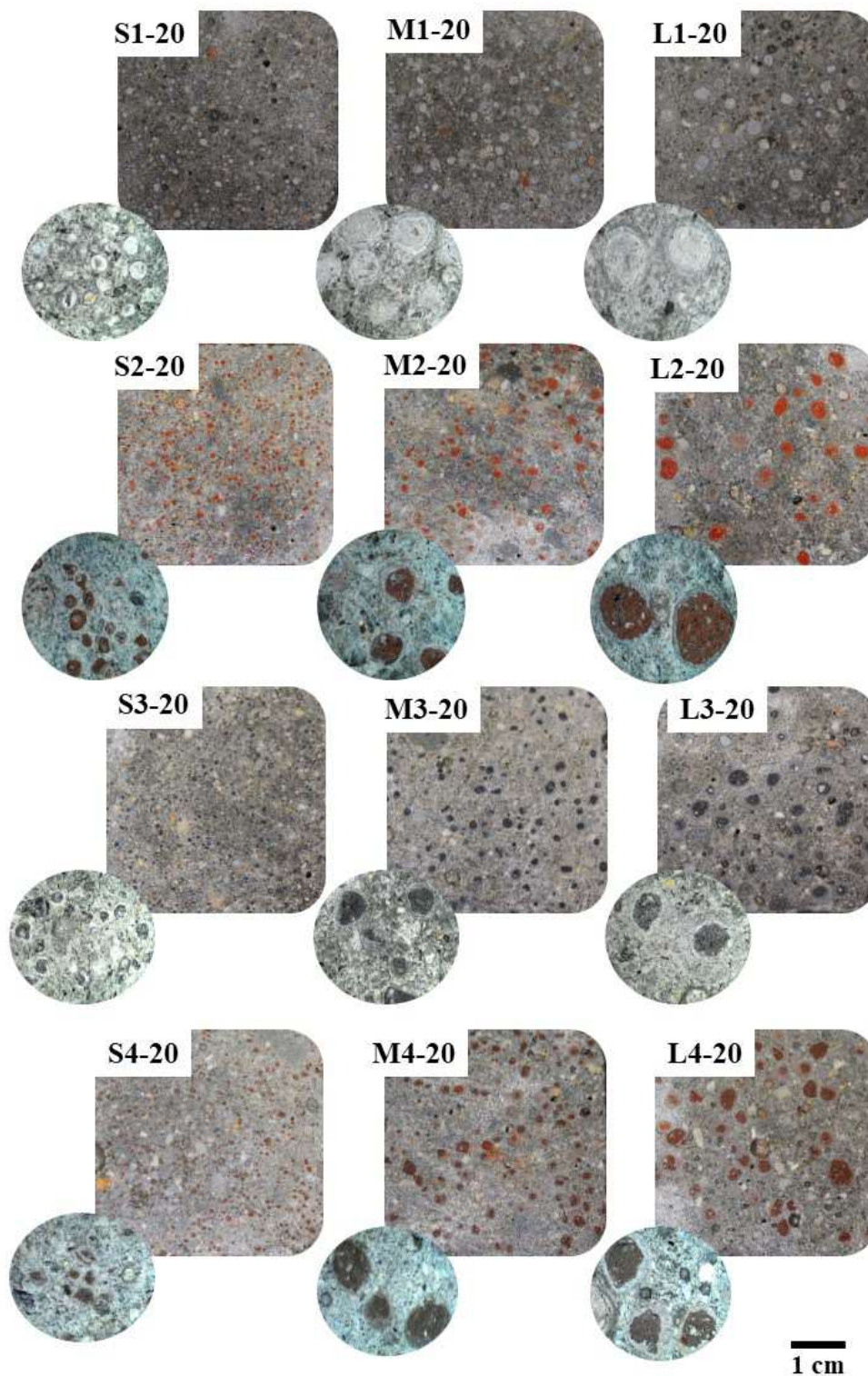


Figura 87- Seções transversais mostrando a dispersão dos pellets M1 (CAC-FGD), M2 (CAC-FGD-LV), M3 (CAC-FGD-CZP) e M4 (CAC-FGD-LV-CZP) com revestimento PC e SS na matriz cimentícia da argamassa

5.5 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE AUTOCICATRIZAÇÃO DE FISSURAS EM ARGAMASSA UTILIZANDO PELLETS COM REVESTIMENTO

5.5.1 Selamento da fissura superficial e interno

A evolução dos produtos de cura na superfície das argamassas fissuradas, ao longo de um período de 28 dias de cura em água, com a presença de pellets contendo diferentes níveis de incorporação, agentes de cura e tamanhos de pellets (S, M, L), é demonstrada nas Figura 88 a Figura 95. As análises microscópicas revelaram que todas as amostras demonstraram um processo de selamento parcial, aproximando-se de um fechamento quase completo, com o desenvolvimento de produtos cicatrizantes nas superfícies das fissuras (100 a 150 μm).

No entanto, é notável que a proliferação dos produtos de cicatrização tenha efetivamente coberto as faces das fissuras nas amostras contendo os pellets, representando uma melhora significativa em relação às amostras de referência (REF), que não continham pellets.

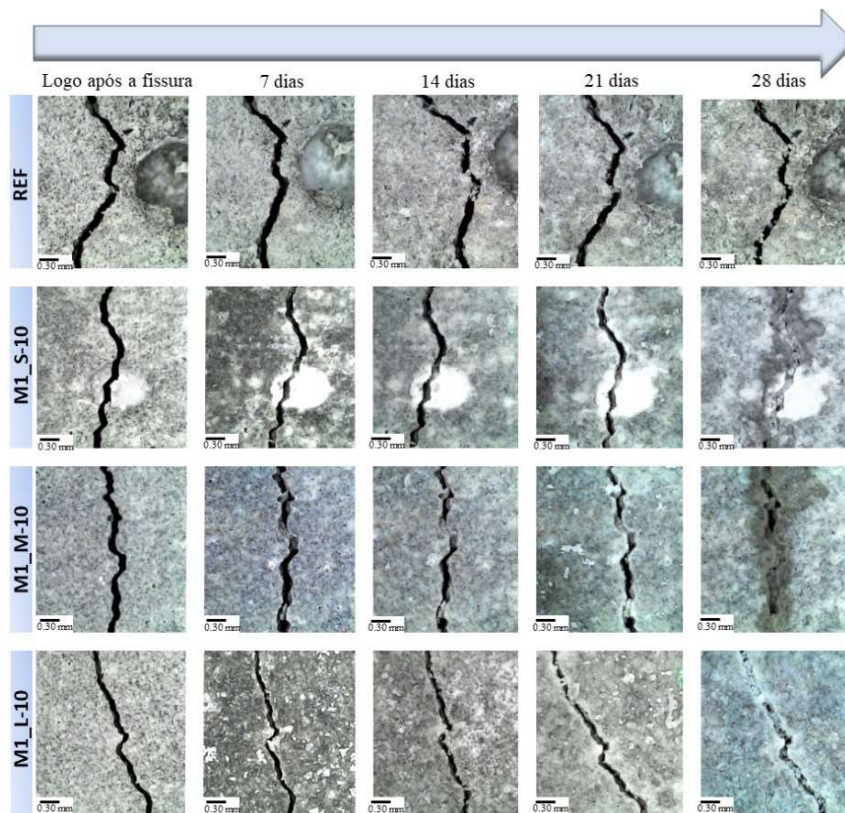


Figura 88 - Imagens obtidas pelo microscópio óptico da análise de selamento superficial das fissuras das argamassas contendo teor de 10% de incorporação dos diferentes tipos de pellets com agente de cura M1 (CAC-FGD)

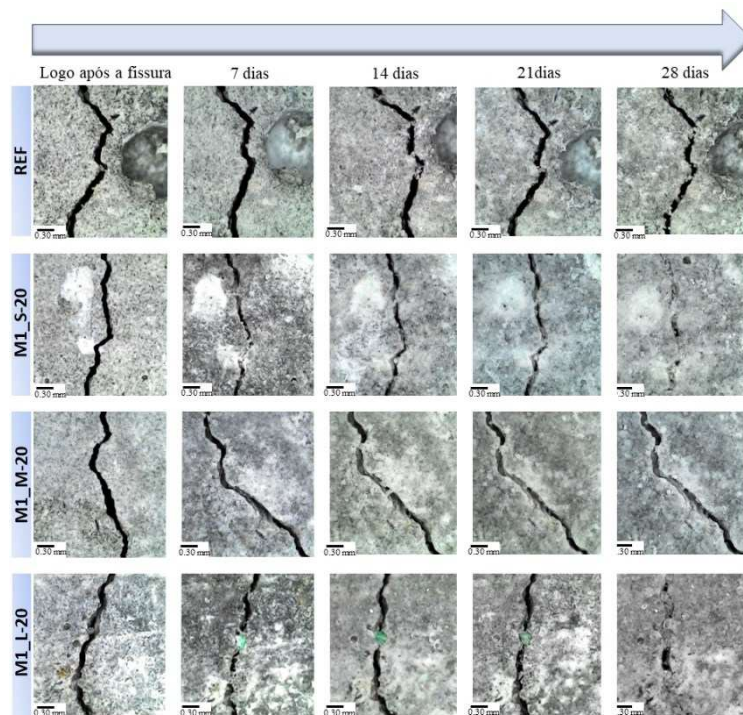


Figura 89- Imagens obtidas pelo microscópio óptico da análise de selamento superficial das fissuras das argamassas contendo teor de 20% de incorporação dos diferentes tipos de pellets com agente de cura M1 (CAC-FGD)

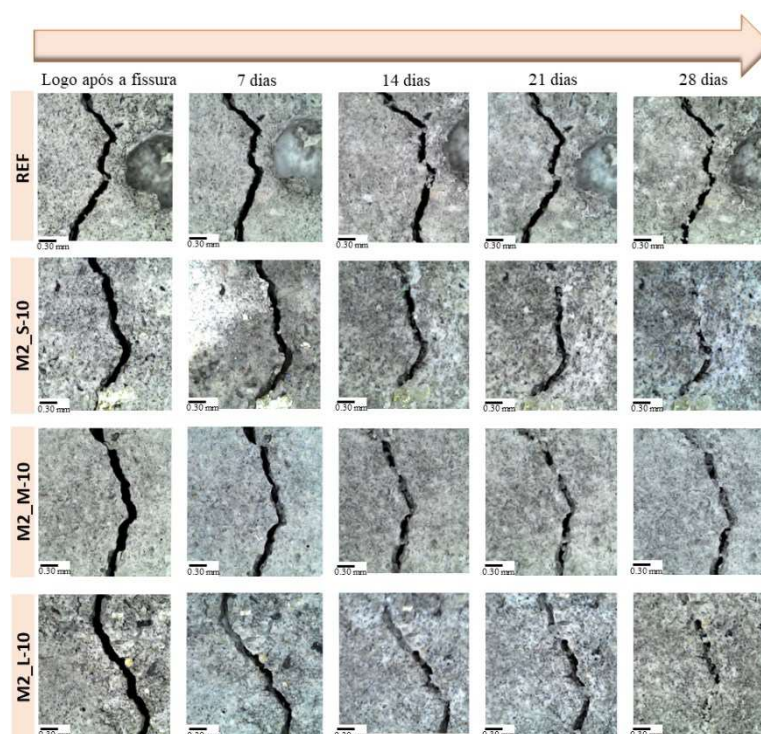


Figura 90- Imagens obtidas pelo microscópio óptico da análise de selamento superficial das fissuras das argamassas contendo teor de 10% de incorporação dos diferentes tipos de pellets com agente de cura M2 (CAC-FGD-LV)

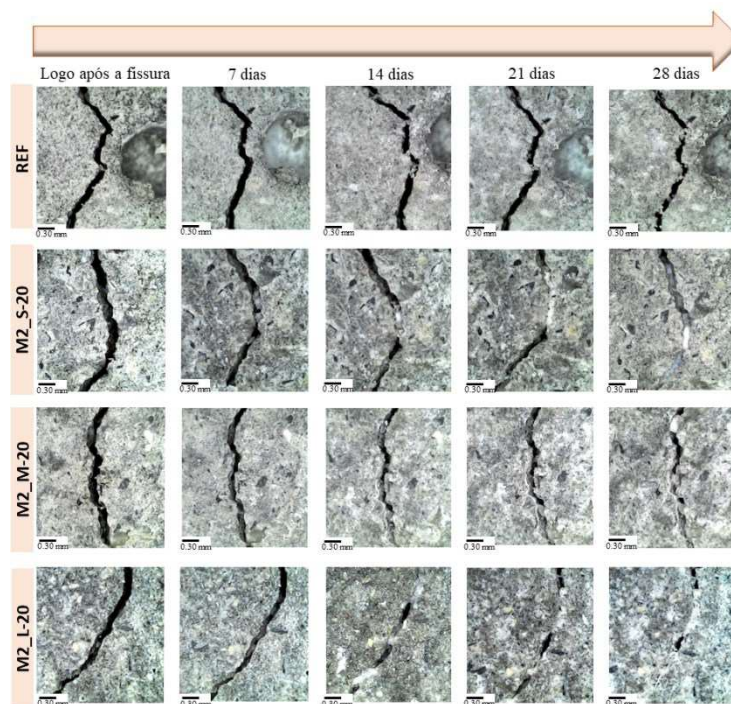


Figura 91- Imagens obtidas pelo microscópio óptico da análise de selamento superficial das fissuras das argamassas contendo teor de 20% de incorporação dos diferentes tipos de pellets com agente de cura M2 (CAC-FGD-LV)

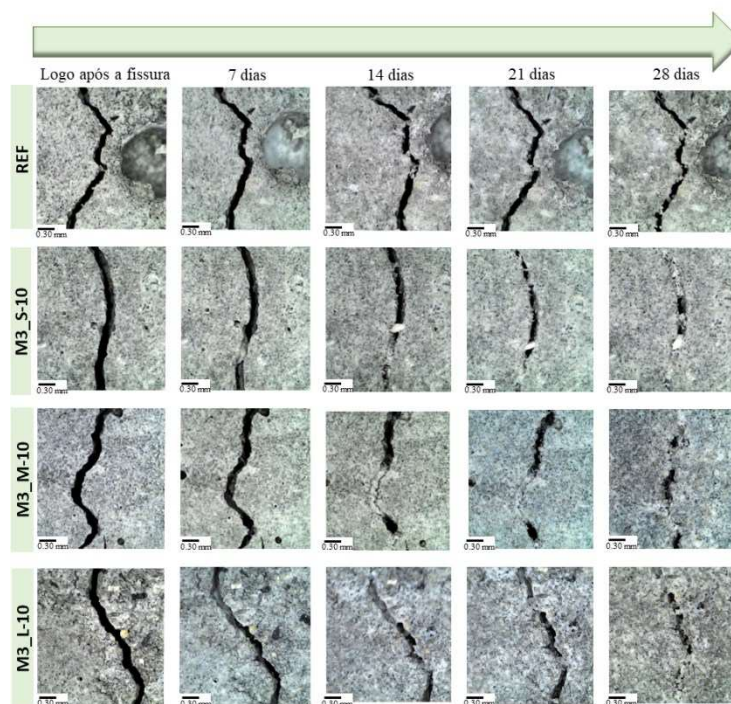


Figura 92- Imagens obtidas pelo microscópio óptico da análise de selamento superficial das fissuras das argamassas contendo teor de 10% de incorporação dos diferentes tipos de pellets com agente de cura M3 (CAC-FGD-CZP)

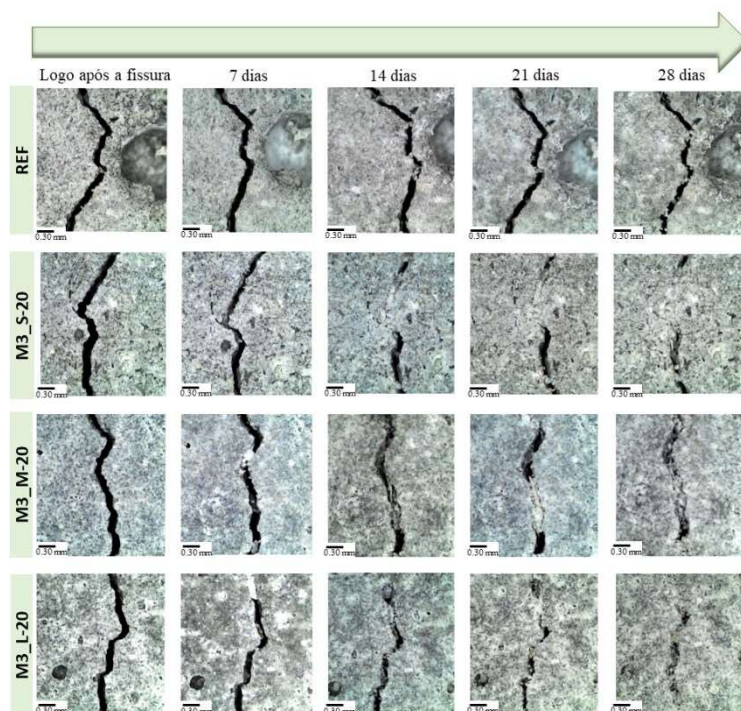


Figura 93- Imagens obtidas pelo microscópio óptico da análise de selamento superficial das fissuras das argamassas contendo teor de 20% de incorporação dos diferentes tipos de pellets com agente de cura M3 (CAC-FGD-CZP)

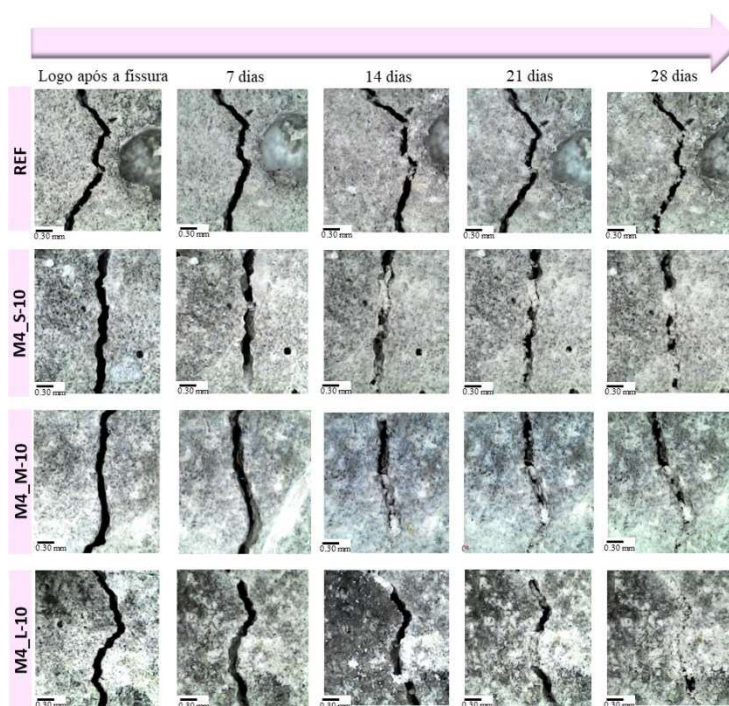


Figura 94 - Imagens obtidas pelo microscópio óptico da análise de selamento superficial das fissuras das argamassas contendo teor de 10% de incorporação dos diferentes tipos de pellets com agente de cura M4 (CAC-FGD-LV-CZP)

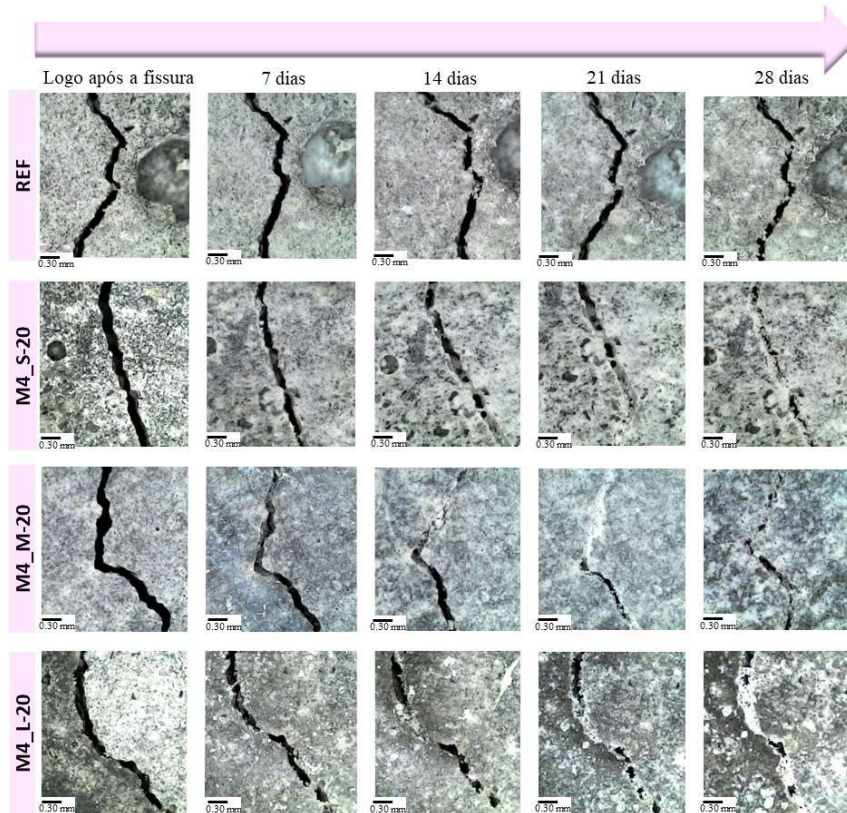


Figura 95- Imagens obtidas pelo microscópio óptico da análise de selamento superficial das fissuras das argamassas contendo teor de 10% de incorporação dos diferentes tipos de pellets com agente de cura M4 (CAC-FGD-LV-CZP)

Para corroborar as observações das imagens microscópicas, a taxa de selamento superficial (CMH) foi calculada para todas as amostras ao longo do período de cura, conforme ilustrado na Figura 96. De maneira geral, as composições contendo pellets apresentaram valores significativos de selamento superficial, alcançando taxas de CMH entre 71% e 92%, em comparação com 42% da argamassa REF. Isso representou um aumento de até 57% na capacidade de autocicatrização superficial das argamassas com pellets ao longo de 28 dias.

Adicionalmente, foi observado que o aumento da incorporação de pellets nos teores de 10% para 20%, demonstrou ter um efeito benéfico no processo de selamento. No entanto, notou-se que as argamassas contendo pellets de maiores dimensões e uma taxa de substituição de areia por pellets de 10% (L1-10, L2-10 e L4-10) exibiram resultados comparáveis aos das amostras contendo 20% de pellets, exceto L3-10.

As composições contendo o agente de cura M1 apresentaram um comportamento em que o aumento no tamanho dos pellets resultou em um incremento no selamento superficial. Assim, a ordem de eficácia no selamento foi a seguinte: L1-20 > M1-20 > S1-20 > L1-10 > M1-10 > S1-10 (conforme representado na Figura 96a). No entanto, é relevante destacar que as

amostras L1-20, M1-20 e S1-20 (CMH ~ 92%) não demonstraram diferenças estatisticamente significativas em relação aos valores de CMH, de acordo com a análise de comparação de médias realizada pelo Teste Tukey (Figura 97a).

Em relação às amostras contendo o agente de cura M2, todos os tamanhos de pellets revelaram valores estatisticamente iguais, com taxas de CMH variando de 83% a 89% (conforme evidenciado nas Figura 96b e Figura 97b). Quanto às composições com o agente de cura M3, o selamento das fissuras superficiais seguiu a seguinte sequência: S3-20 > M3-20 > S3-10 > L3-20 > M3-10 > L3-10, exibindo valores de CMH entre 75% e 86% (Figura 96c). É relevante destacar que S3-20, M3-20, S3-10 e L3-20 foram considerados estatisticamente equivalentes, conforme a análise de comparação de médias realizada pelo Teste Tukey (conforme Figura 97c). Por fim, nas argamassas contendo o agente de cura M4, os valores de CMH variaram entre 77% e 89,5%, e notavelmente, S4-20, M4-20 e L4-20 não apresentaram diferenças estatisticamente significativas, como demonstrado nas Figura 96 e Figura 97.

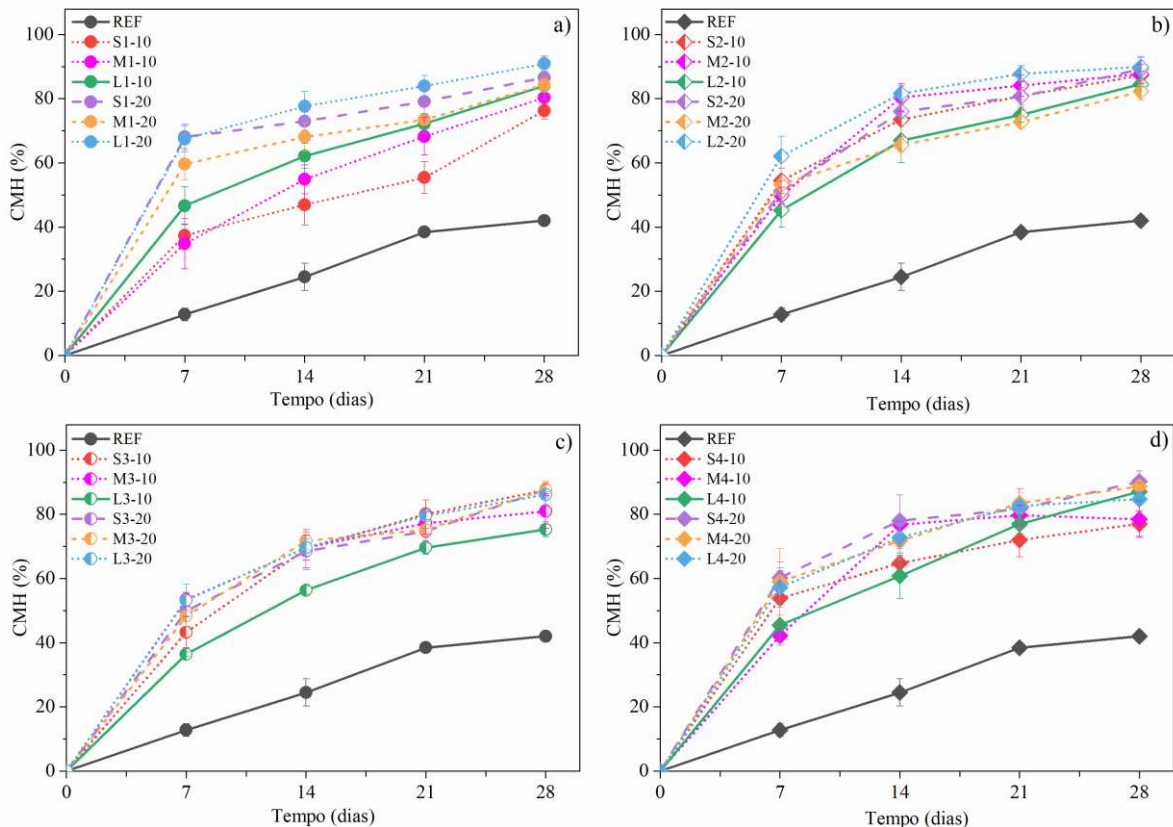


Figura 96 – Selamento das fissuras superficiais para as argamassas com pellets de diferentes tamanhos e teor de incorporação, (a) agente de cura M1; (b) agente de cura M2, (c) agente de cura M3, e (d) agente de cura M4

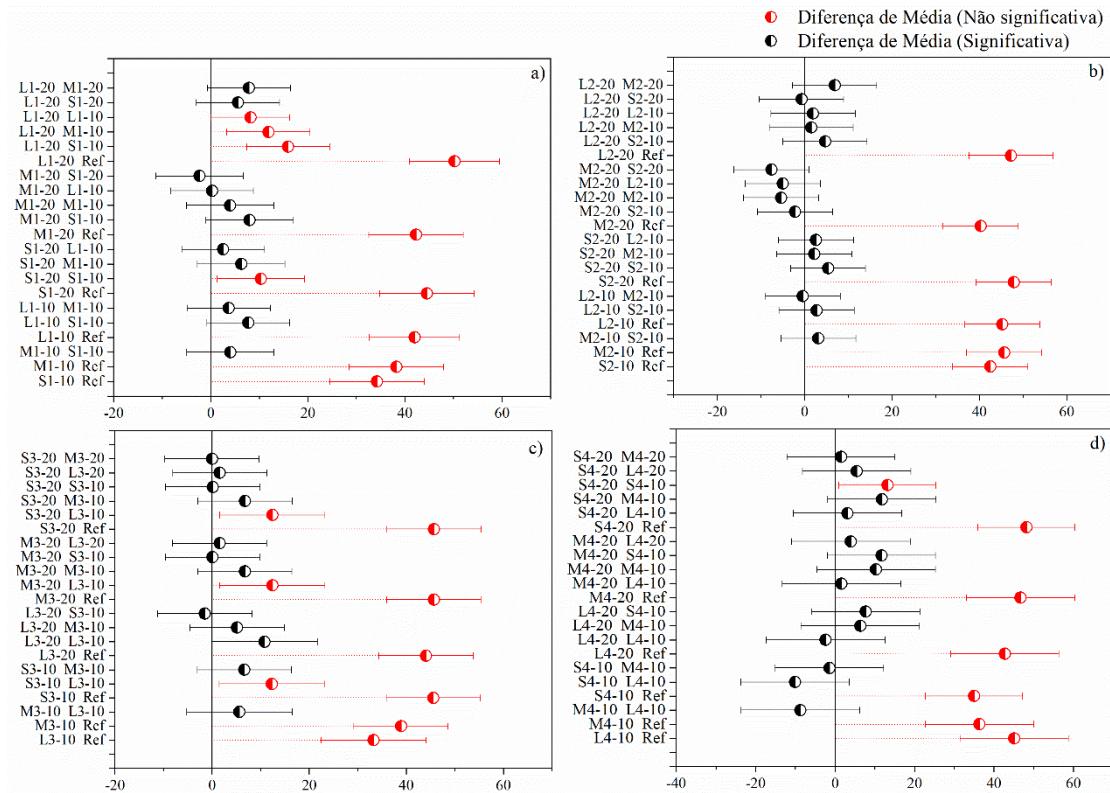


Figura 97- Comparação de médias pelo Teste Tukey para os resultados de CMH das argamassas contendo pellets

A Figura 98 tem como objetivo apresentar os valores de CMH para todas as composições. Com base nesses resultados, é possível observar que as amostras L1-20 (~92,4%), L2-20 (~89%), e S4-20 (~89,5%) se destacaram no que diz respeito ao selamento superficial, em comparação com as outras argamassas contendo pellets. Vale ressaltar que essas composições incluem pellets com agentes de cura compostos por um agente expansivo (CAC-FGD) e materiais pozolânicos (LV). Essa distinção se deve aos resultados apresentados na seção 5.1, que indicam que o LV se revela como um material pozolânico mais reativo do que a CZP.

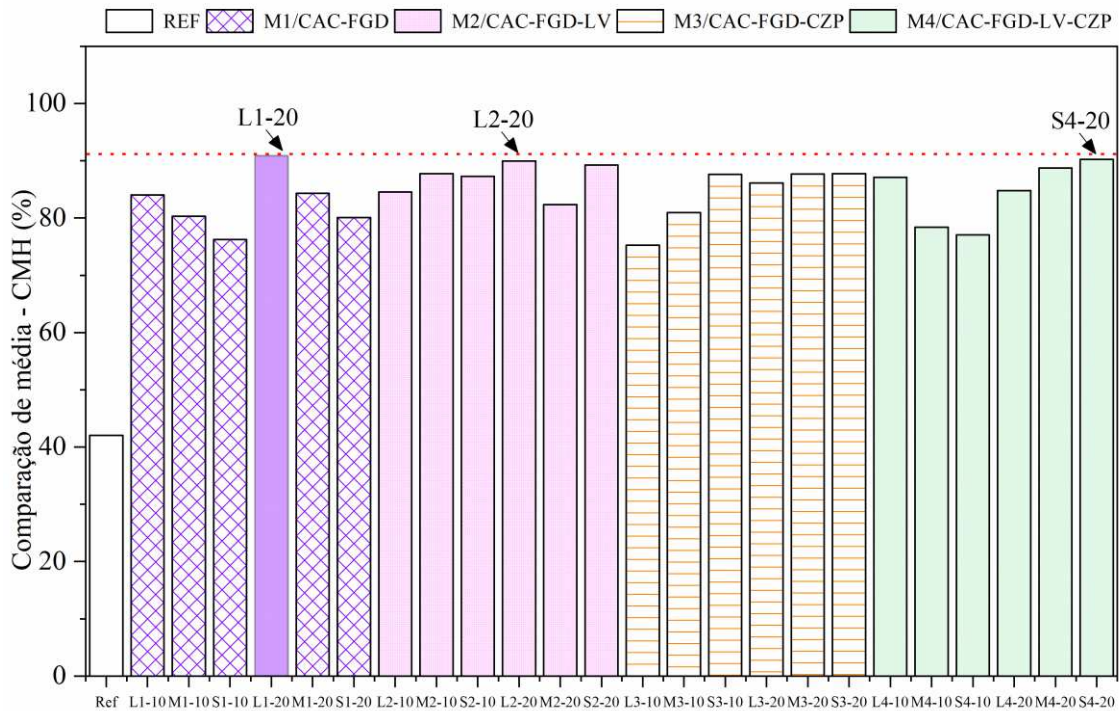


Figura 98 – Representação gráfica da correlação entre todos os resultados de CMH das argamassas com pellets.

O ensaio de velocidade de pulso ultrassônico foi conduzido com o propósito de examinar a evolução do processo de selamento interno das fissuras ao longo do período de cura nas argamassas. A taxa de fechamento das fissuras internas (β) é apresentada na Figura 99. É relevante ressaltar que um valor de taxa de selamento de fissura interna (β) igual a 1 indica ausência de selamento, enquanto β igual a 0 denota o completo selamento da fissura.

É evidente que, ao longo do período de cura (28 dias), as argamassas contendo pellets apresentaram um aumento progressivo na taxa de selamento interno de fissuras, alcançando valores de β situados entre 0,07 e 0,28. Esse incremento representou um notável aumento de até 89% na capacidade de selar fissuras internas quando comparado com a referência (REF).

As amostras que incorporaram o agente de cura M1 (CAC-FGD) demonstraram os resultados mais promissores, especialmente nas misturas S1-20, M-20 e L-20, com valores de β de 0,09, 0,07 e 0,11, respectivamente, após 28 dias (Figura 99a). Em relação às demais amostras, a taxa de selamento interno apresentou comportamento semelhante, com exceção das amostras S3-20, L2-20 e S4-20, que alcançaram taxas de selamento relativamente elevadas, a saber, 0,012, 0,016 e 0,019, respectivamente (Figura 100).

Os resultados deste estudo, em comparação com a pesquisa existente na literatura, mostram-se notáveis, indicando que a incorporação de pellets de diferentes tamanhos e agentes

de cura é vantajosa para o processo de selamento em materiais cimentícios. Conforme destacado por Kim et al. [128], que utilizaram grânulos revestidos com PVA (com diâmetros de 1-1,5 mm e 1,5-3,5 mm) combinados com agentes de cura $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e Na_2SO_4 (hidróxido de cálcio e sulfato de sódio), os valores de selamento interno variaram entre 0,09 e 0,60 após 60 dias de cura em um ambiente simulado com concentrações semelhantes às da água do mar. Após 28 dias, esses valores atingiram 0,22 e 0,78.

Nesse contexto, é evidente um aumento significativo na taxa de selamento interno das fissuras obtido neste estudo, chegando a um incremento de até 91% em relação aos resultados obtidos por Kim et al. [128].

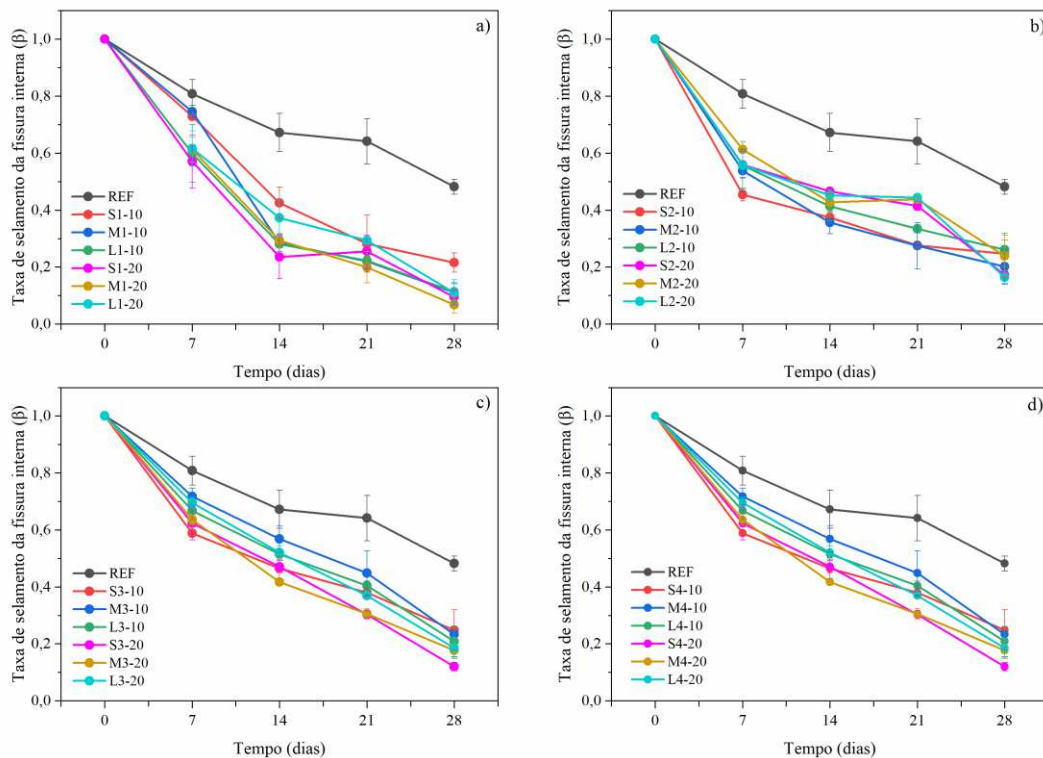


Figura 99- Taxa de fechamento da fissura interna das argamassas avaliada por meio do teste de velocidade de pulso ultrassônico.

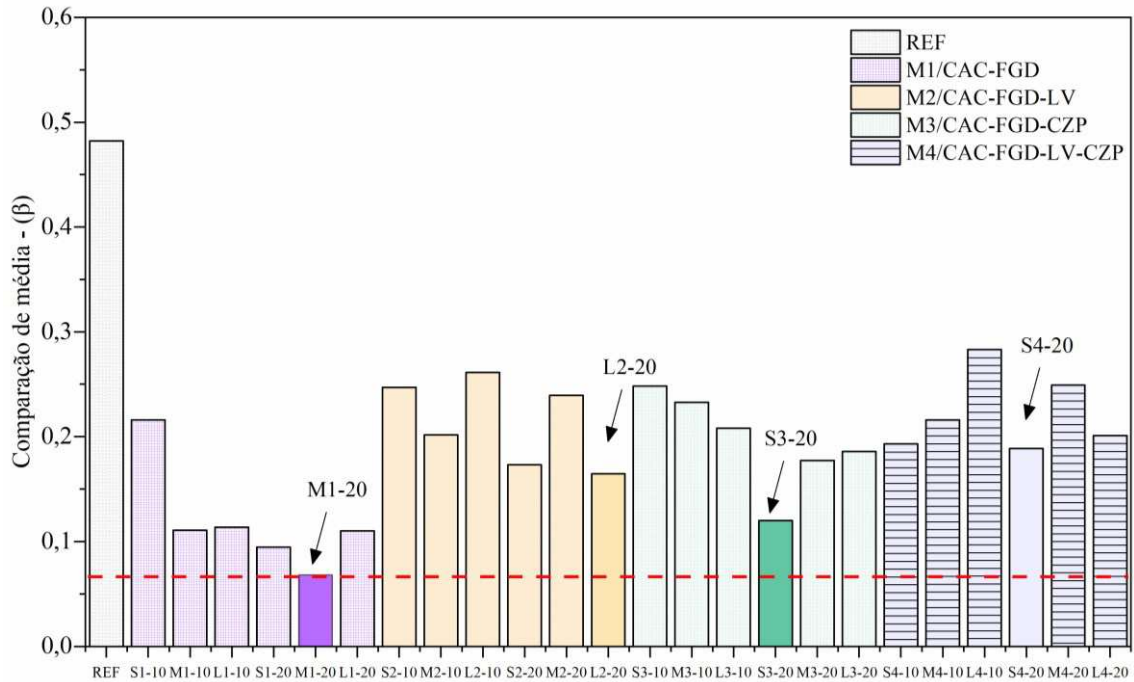


Figura 100- Representação gráfica da correlação entre todos os resultados de β das argamassas com pellets.

5.5.2 Análise da autocicatrização das argamassas com pellets revestidos através da absorção de água por capilaridade, sorptividade e permeabilidade de água

Após 28 dias de cura, foram realizados os ensaios de absorção de água, sorptividade e permeabilidade de água para avaliar o efeito da incorporação dos pellets, diferentes teores e agentes de cura na autocicatrização, em relação a recuperação das propriedades de durabilidade da argamassa.

Os resultados de absorção de água das composições com pellets são apresentados na Figura 101. Ressalta-se que as amostras fissuras com pellets e a referência foram comparadas com uma amostra referência sem fissura (REF-SF). Foi observado que todas as amostras com pellets reduziram a absorção de água em torno de 61% a 77%, em relação a REF. Além disso, as amostras que se aproximaram mais dos resultados da amostra de referência sem fissuras (REF-SF) foram S1-20, L2-20, L3-20 e L4-20.

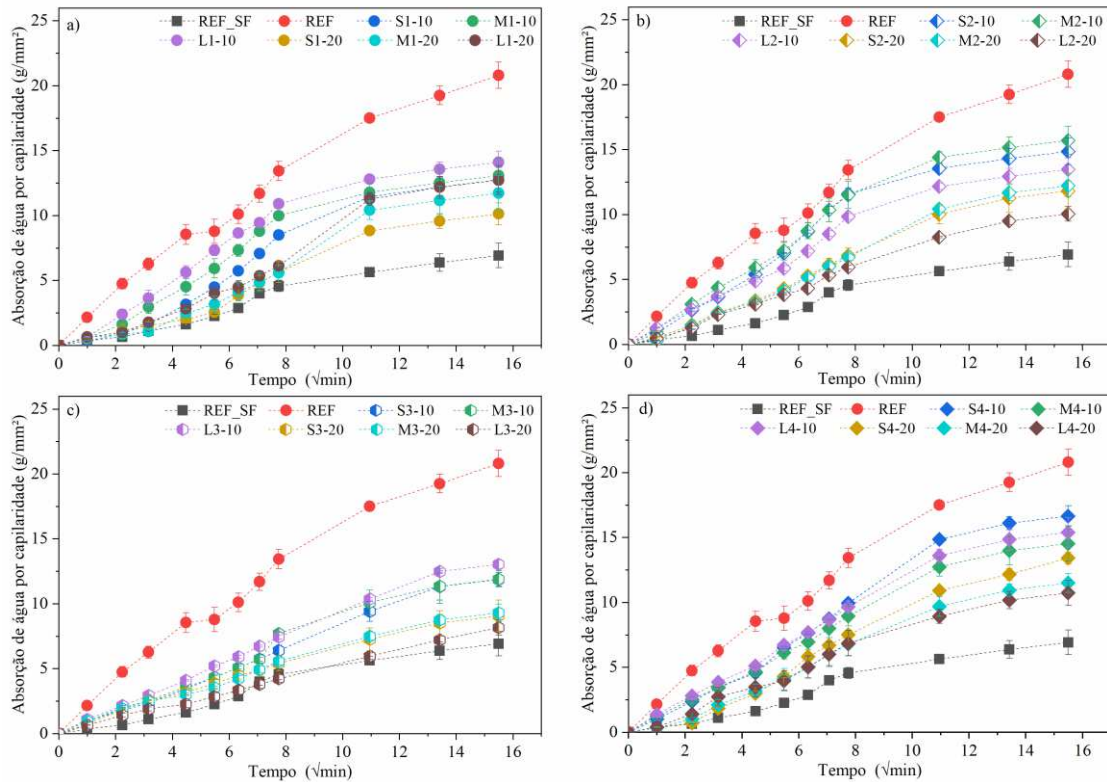


Figura 101- Absorção de água das argamassas contendo pellets após 28 dias de cura

Os resultados referentes ao coeficiente de sorptividade das argamassas são apresentados na Figura 102. Evidencia-se que, à medida que a taxa de incorporação de pellets aumenta de 10% para 20%, ocorre uma notável redução no coeficiente de sorptividade em todas as composições. Essa redução varia de 22% a 51% nas amostras que contemplaram uma substituição de 10% de areia por pellets, atingindo até 68% nas argamassas que incorporaram 20% de pellets.

As composições que mais se assemelharam à amostra de referência sem fissura foram aquelas que continham argamassas com pellets compostos pelo agente de cura M1 – CAC-FGD. Nesse cenário, os coeficientes de sorptividade atingiram valores de $0,511\text{--}0,60 \times 10^{-4} \text{g/cm}^2/\text{min}^{1/2}$, em comparação com o valor da amostra REF-SF de $0,36 \times 10^{-4} \text{g/cm}^2/\text{min}^{1/2}$. Conseqüentemente, a ordem de desempenho foi a seguinte: $M1-20 > S1-20 > L1-20$, sendo que M1-20 e S-20 não apresentaram diferenças estatisticamente significativas. As demais composições demonstraram um comportamento similar entre si para o e coeficiente de sorptividade. Esses resultados indicam que a utilização do agente de cura M1 – CAC-FGD é mais eficaz na redução da sorptividade, contribuindo para um desempenho mais próximo ao da amostra de referência sem fissura, o que auxilia no desempenho da recuperação da durabilidade do material.

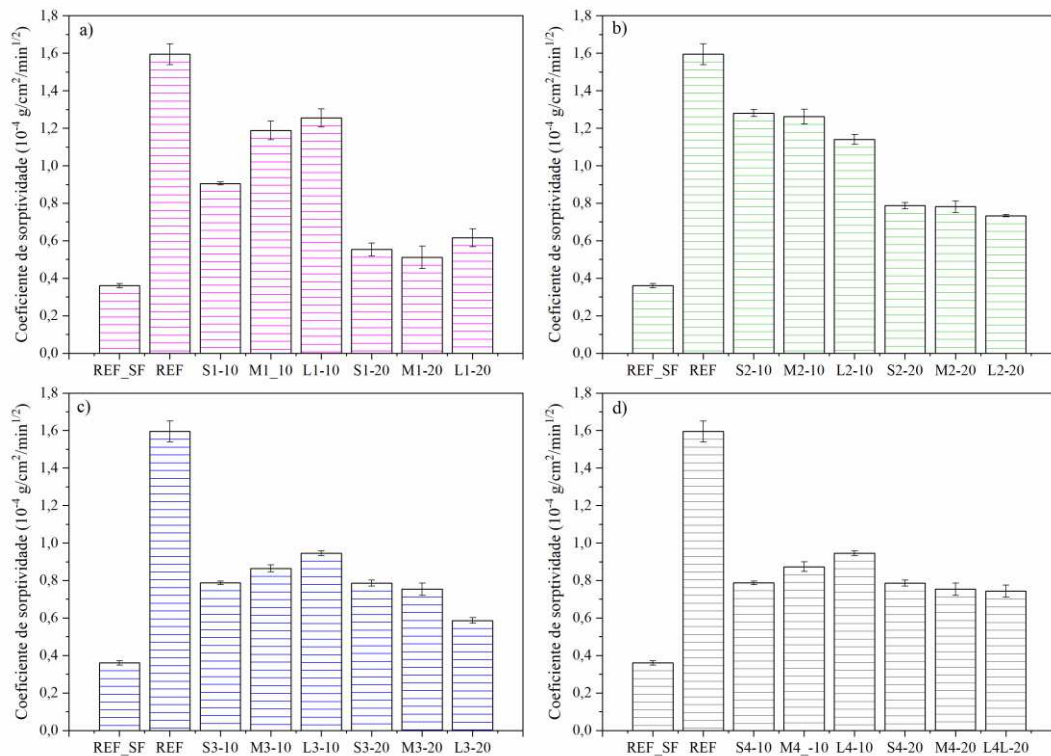


Figura 102 – Coeficiente de sorptividade das argamassas contendo pellets

É importante ressaltar que os ensaios conduzidos com água podem induzir a remoção dos produtos autocicatrizantes formados nas fissuras. Essa consideração já foi abordada em pesquisas anteriores, como as realizadas por Alghamri et al. [6], pois a estabilidade química dos produtos formados pode não ser completamente assegurada, o que pode resultar na reversão dos sólidos cristalinos precipitados, levando à sua dissolução novamente.

Nesse contexto, os resultados da permeabilidade de água são apresentados na Figura 103. Observa-se uma redução significativa que varia de 49% a 92% no coeficiente de permeabilidade para as amostras que incorporaram pellets, em comparação com a amostra REF. Além disso, há uma perspectiva de que o aumento da quantidade de pellets incorporados contribuiu para a redução do coeficiente de permeabilidade, com exceção das composições que utilizaram o agente de cura M2 (CAC-FGD-LV), nas quais o coeficiente de permeabilidade permaneceu inalterado, independentemente do tamanho de pellet incorporado.

É importante destacar que as amostras que alcançaram os valores mais baixos de permeabilidade foram S1-20, M1-20, S4-20, M4-20 e L4-20. Portanto, foi confirmada a eficácia do fechamento de fissuras, o qual impede a migração de água por meio do processo de autocura

nas argamassas que incorporaram pellets, especialmente aqueles compostos somente o agente expansivo.

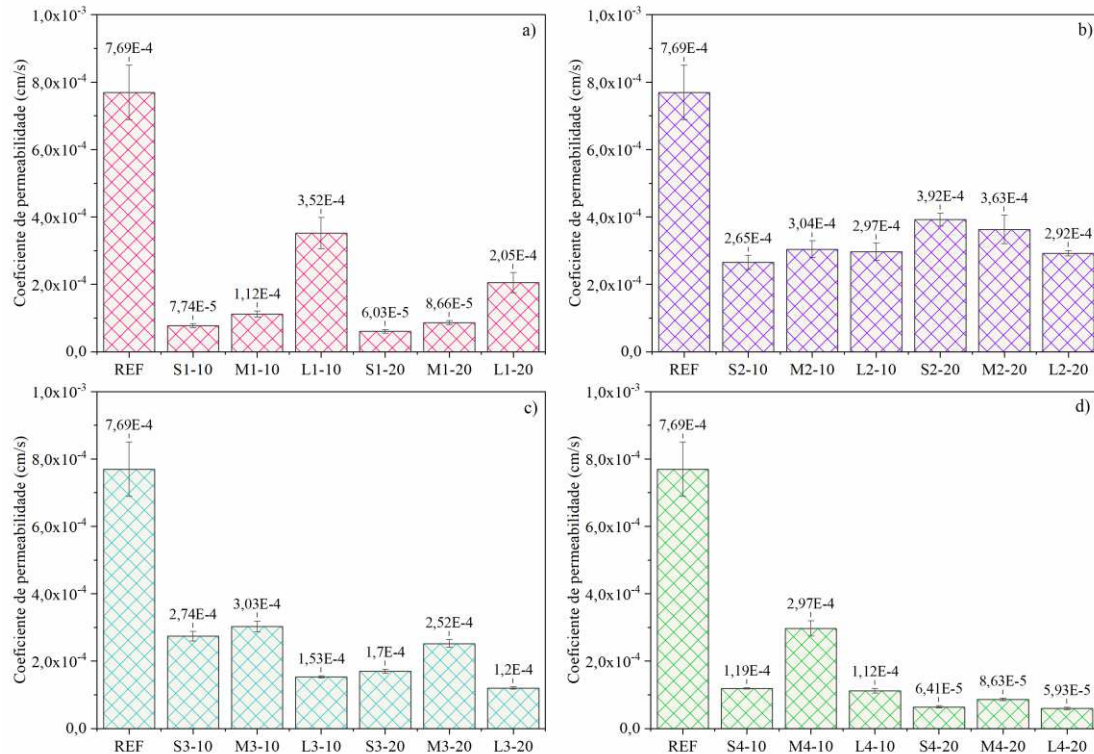


Figura 103 - Coeficiente de permeabilidade de água para as argamassas com pellets

5.5.3 Caracterização dos produtos formados entre as fissuras

Na Figura 104 são exibidos os resultados dos espectros de FTIR, empregado na caracterização dos produtos de cicatrização em todas as amostras que incluíram pellets com diferentes agentes de cura. Observa-se que o comportamento das bandas FTIR difere nos espectros das amostras com diferentes agentes de cura em comparação à amostra de referência sem pellets. As bandas características próximas a 1645 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} indicam a presença de etringita, sugerindo alongamento assimétrico O-H e estiramento assimétrico SO_4^{2-} , respectivamente [2,112]. Esses picos são mais proeminentes nas amostras que contêm pellets, especialmente quando o agente de cura é predominantemente composto por CAC-FGD (Figura 104a). Essa tendência também é observada próximo a 1015 cm^{-1} , onde as bandas relacionadas à vibração da flexão de Al-O-H indicam a presença de gibsita (AH_3), um produto amorfo formado pela reação conjunta do CAC com gesso FGD [48,173,174]. A presença de calcita é evidenciada pelas fases carbonáticas, identificadas pelos picos de alongamento assimétrico

CO_3^{2-} nas bandas de 1435 cm^{-1} e 875 cm^{-1} [2,163,164]. Adicionalmente, as bandas associadas às vibrações das ligações Si-O, situadas na faixa de 620 cm^{-1} a 450 cm^{-1} , são atribuídas às fases não hidratadas de belita e alita, enquanto a banda em 779 cm^{-1} , que é característica do quartzo, o que pode indicar a presença de areia [82].

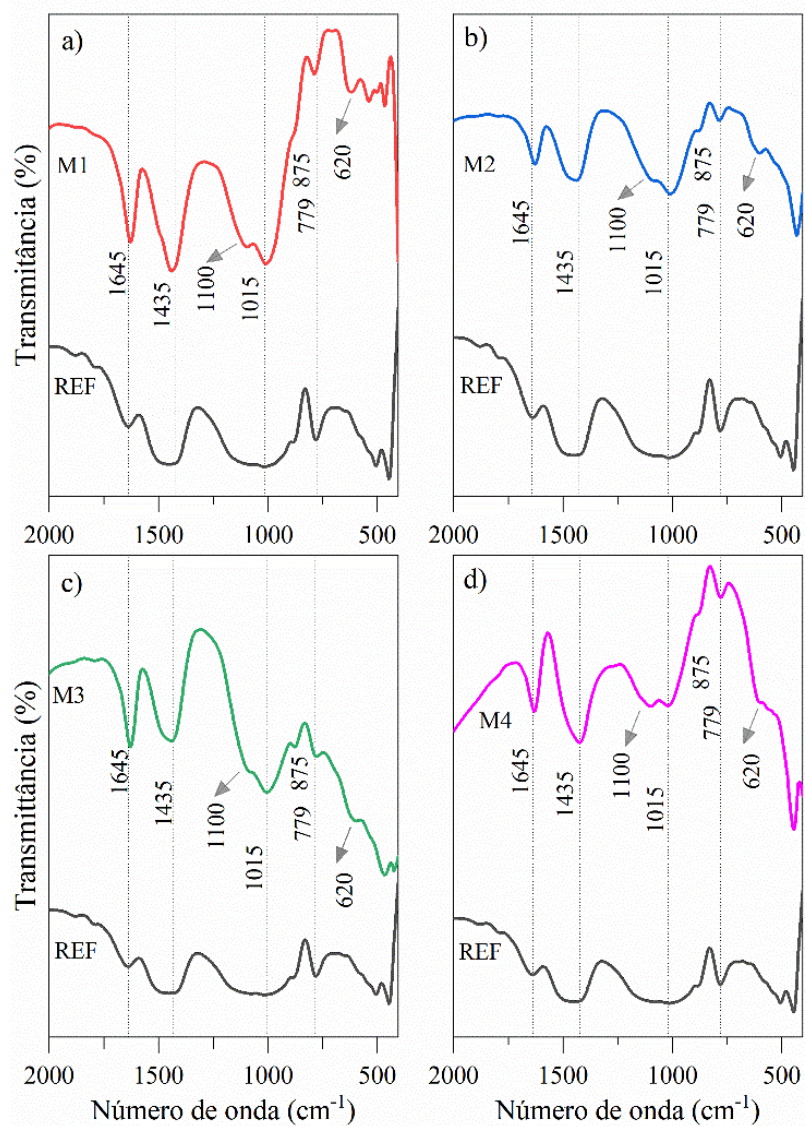


Figura 104- Espectros de FTIR para os produtos de cura formado entre as fissuras para as amostras com pellets, (a) M1: CAC-FGD; (b) M2: CAC-FGD-LV; (c) M3: CAC-FGD-CZP; (d) M4: CAC-FGD-LV-CZP

Para corroborar com os resultados de FTIR, análises termogravimétricas (TGA), foram realizadas para maior confiabilidade dos produtos cicatrizantes formados entre as fissuras. Diante disso, os resultados dos produtos formados para as amostras com pellets e a referência são apresentados na Figura 105. Os picos relacionados à decomposição de Etringita, C-S-H e $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ e CaCO_3 foram observados em todas as amostras. Nota-se, que amostras com agente de cura LV e CZP (Figura 105 b, c e d), foram observados picos mais fracos de portlandita, o que pode ter contribuído para maior formação de C-S-H.

No entanto, é importante destacar que os pellets desempenharam um papel significativo no mecanismo de autocicatrização das argamassas, como evidenciado pelos resultados do FTIR e TGA. A formação de etringita, resultante da reação do CAC com o FGD, resultou em teores substancialmente maiores em comparação à amostra de referência. Isso sugere que o agente expansivo predominante em todas as composições dos pellets desempenhou um papel central no selamento das fissuras neste estudo, como ilustrado na Figura 106.

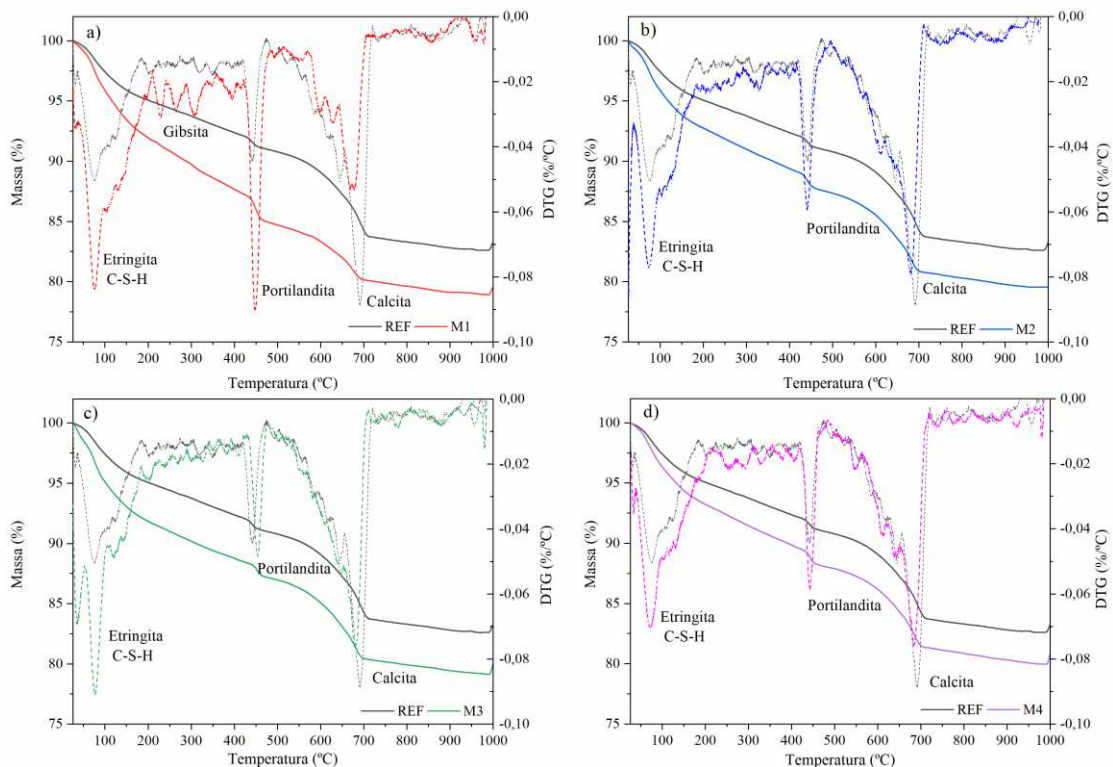


Figura 105- Curvas TGA e DTG dos produtos cicatrizantes em misturas contendo pellets com diferentes composições de agentes de cura

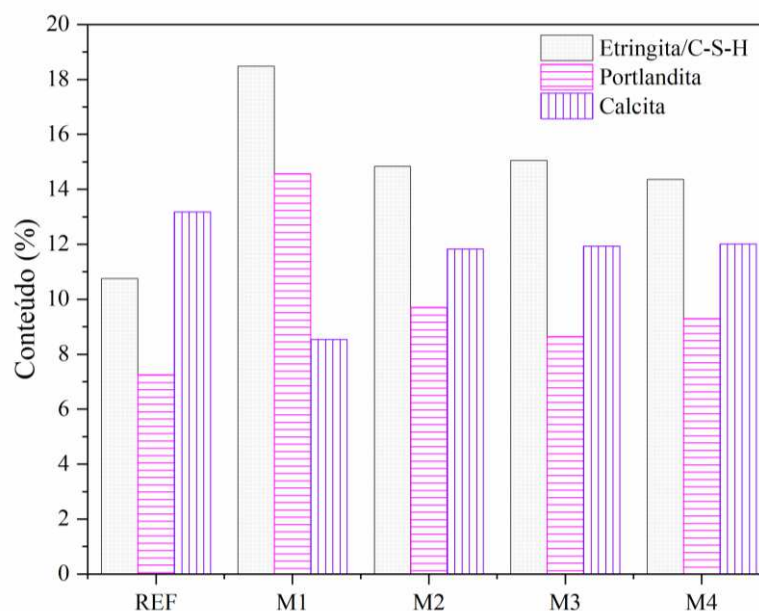


Figura 106- Conteúdo dos produtos de cura obtidos pela análise da TGA

5.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, foi investigado o processo de encapsulamento de diversos agentes de cura por meio da utilização de pellets revestidos com cimento Portland e silicato de sódio. Os agentes de cura empregados compreenderam o agente expansivo (CAC-FGD) e agentes pozolânicos (LV e CZP). Como resultado, o agente de cura expansivo foi aplicado em todas as formulações de pellets, identificadas como M1 (CAC-FGD), M2 (CAC-FGD-LV), M3 (CAC-FGD-CZP) e M4 (CAC-FGD-LV-CZP). Adicionalmente, foram avaliados os efeitos das diferentes dimensões dos pellets, nomeadamente, 0,6-1,18 mm (S), 1,18-2,34 mm (M) e 2,34-4,75 mm (L), bem como dos teores de pellets (10% e 20%) nas propriedades físicas, mecânicas e na capacidade de autocicatrização da argamassa

Em resumo, as principais conclusões deste estudo são as seguintes:

- Todos os pellets apresentaram massa específica e área superficial superiores em comparação com a areia. Houve uma tendência de que, com o aumento do tamanho dos pellets, a área superficial diminuiu. Notavelmente, as amostras de pellets contendo LV exibiram as maiores áreas superficiais e massas específicas, resultados esses que corroboram com as propriedades físicas dos materiais utilizados como agentes de cura;
- A análise dos pellets de 2,34-4,75mm com diferentes composições de agentes de cura revelou uma estrutura mesoporosa, com a maioria dos poros situando-se na faixa de 2,32 a 4,20 nm. Houve um aumento proporcional no volume total de poros com o aumento da área

superficial, sendo os pellets L2 (CAC-FGD-LV) os que apresentaram o maior volume de poros, seguidos por L1, L4, L3 e, por fim, a areia. O aumento no volume de poros dos pellets em comparação com a areia variou de 66% a 81%;

- A análise da circularidade dos pellets em tamanhos diversos (S, M e L) revela que os pellets de menor dimensão (0,6-1,18mm) e tamanho médio (1,18-2,34mm) exibem predominantemente valores de fator de circularidade na faixa de 0,82 a 0,88, enquanto os pellets de maior dimensão (2,34-4,75mm) demonstram uma geometria mais próxima à esfericidade, alcançando fatores de circularidade de até 0,9. Esta observação é atribuída à maior capacidade desses pellets (L) em atrair partículas de cimento Portland durante o processo de revestimento, resultando em uma superfície mais uniforme;

- As análises termogravimétricas indicam que os agentes de cura (núcleo) presentes nos pellets apresentam potencial reativo significativo para favorecer o desenvolvimento da cicatrização das argamassas. Isso porque, o ensaio indicou que houve um aumento de 44% para os pellets imersos em água por 28d, em comparação com os pellets sintetizados;

- No que se refere ao revestimento dos pellets, as imagens MEV em conjunto com as análises de FTIR confirmam que o cimento Portland e o silicato de sódio desempenharam uma função essencial no desenvolvimento de uma camada protetora eficiente sobre a superfície do agente de cura (núcleo) dos pellets. Este invólucro apresentou uniformidade, cobrindo integralmente os pellets, com uma variação de espessura na faixa de 223,69 μm a 652,15 μm . Além disso, o silicato de sódio desempenhou um papel de relevância ao promover a formação substancial de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), contribuindo para o aprimoramento da resistência dos pellets, e conseqüentemente para a maior proteção do agente de cura (núcleo);

- A incorporação de pellets em concentrações de até 10% não impactou negativamente a trabalhabilidade das argamassas, mantendo valores próximos aos da argamassa de referência, aproximadamente 223 mm. Contudo, ao elevar a proporção de pellets para 20%, observou-se uma redução de 9% a 16%. Além disso, não foram identificadas diferenças significativas nos resultados de espalhamento entre os diferentes tamanhos de pellets (S, M e L), conforme indicado pelo Teste Tukey;

- A resistência à flexão das amostras que continham pellets variou de 7,3 MPa a 8,20 MPa, valores aproximados aos obtidos pela mistura sem pellets (REF), que atingiu 7,53 MPa. A análise estatística realizada através do Teste Tukey demonstrou que não houve diferenças significativas na resistência à flexão, independentemente do tamanho e da quantidade de pellets incorporados na argamassa, em comparação com a argamassa de

referência (REF). No que diz respeito à resistência à compressão, observou-se um aumento de até 16% nas argamassas com 10% de incorporação de pellets, sendo esse aumento mais evidente nas amostras compostas pelos agentes expansivos (M1) e LV (M2). Além disso, é importante destacar que todas as amostras, independentemente do tamanho e do conteúdo de pellets, apresentaram resistência à compressão estatisticamente equivalente à REF (~ 24 MPa);

- A dispersão uniforme dos pellets na matriz cimentícia da argamassa, com um alcance do coeficiente de dispersão de até 0,88, bem como a adesão eficaz entre os pellets revestidos com cimento Portland (PC) e silicato de sódio (SS) e a matriz cimentícia, contribuíram para os resultados positivos alcançados nas propriedades mecânicas das argamassas com pellets;

- As composições com pellets demonstraram notável capacidade de selar fissuras, com um aumento significativo na taxa de autocicatrização. O selamento superficial atingiu até 92%, representando um aumento de 57% em relação à argamassa de referência (REF) em 28 dias de cura. As argamassas com pellets apresentaram um aumento progressivo na taxa de selamento interno, chegando a uma melhoria de até 89% em relação à REF. Além disso, evidencia-se que, à medida que a taxa de incorporação de pellets aumenta de 10% para 20%, ocorre uma notável redução no coeficiente de sorptividade em todas as composições. Essa redução varia de 22% a 51% nas amostras que contemplaram uma substituição de 10% de areia por pellets, atingindo até 68% nas argamassas que incorporaram 20% de pellets. A permeabilidade à água também diminuiu substancialmente, de 49% a 92%, nas amostras com pellets, com exceção daquelas que continham o agente de cura M2 (CAC-FGD-LV), onde a permeabilidade permaneceu inalterada;

- O agente expansivo (CAC-FGD), presente em todas as composições de pellets, desempenhou um papel fundamental no processo de autocicatrização das argamassas, resultando em uma maior taxa de selamento de fissuras e uma maior recuperação das propriedades de durabilidade;

- Por fim, os resultados de TGA e FTIR comprovaram as contribuições dos agentes de cura presentes nos pellets para a formação de produtos cicatrizantes, predominantemente formados por um conteúdo maior de etringita.

6. CONCLUSÕES GERAIS

6. CONCLUSÕES GERAIS

As conclusões gerais deste trabalho são apresentadas de acordo com os objetivos apresentados no capítulo 1.2.

O primeiro estudo se concentrou no desenvolvimento de pellets com um agente expansivo inovador (CAC-FGD) e uma técnica de produção simplificada. Constatou-se que esses pellets demonstraram a capacidade de promover a autocicatrização em materiais cimentícios, especialmente quando utilizados em tamanhos médios (1,18-2,34 mm). Neste sentido, houve um selamento superficial de até 60% de fissuras residuais (200-300 μm). Houve uma recuperação nas propriedades de durabilidade, indicados pela redução de absorção e sorptividade em até 45% e 46%, respectivamente. Além disso, foi verificado uma nova técnica não destrutiva através da análise dos parâmetros de difusividade para medir a autocicatrização das fissuras ao longo de sua profundidade. Desta forma, indicou que os resultados de difusividade apresentaram maior confiabilidade devido à forte correlação com os valores de recuperação mecânica e selamento superficial da fissura (CMH). Pela análise de deconvolução de bandas de FTIR, pode-se identificar o benefício da incorporação dos pellets na autocicatrização, uma vez que foi possível observar que produtos de cura predominantes formados foram etringita, AH_3 e calcita.

O segundo estudo se concentrou na encapsulação de vários agentes de cura através de pellets revestidos com cimento Portland (PC) e silicato de sódio (SS). Verificou-se que os pellets revestidos foram eficazes em proteger os agentes de cura e contribuíram para a formação de produtos cicatrizantes. Isso teve um impacto positivo nas propriedades de autocicatrização das argamassas, indicando um selamento superficial e interno quase completo para fissuras residuais de 100-150 μm . Além disso, o agente expansivo (CAC-FGD) desempenhou um papel fundamental na promoção da autocicatrização, em comparação com LV e CZP. Ademais, o tamanho de pellets não teve diferenças significativas nos resultados das propriedades físicas-mecânicas e autocicatrizantes.

É relevante ressaltar que, conforme demonstrado no segundo estudo, os pellets revestidos com PC e SS propiciaram um aumento no coeficiente de circularidade, além de uma distribuição mais uniforme desses pellets na matriz cimentícia, em comparação com os pellets sem revestimento, conforme observado no primeiro estudo. Esses resultados sugerem um potencial ampliado para o selamento de fissuras em materiais cimentícios que incorporam pellets revestidos.

De maneira geral, ambos os estudos destacaram a viabilidade dos pellets como agentes de autocicatrização em materiais cimentícios. Esses pellets melhoraram as propriedades mecânicas, selamento de fissuras e durabilidade das argamassas, sem comprometer sua trabalhabilidade. Isso sugere que essa abordagem pode ser uma estratégia promissora para aprimorar o desempenho e a vida útil de materiais à base de cimento em várias aplicações.

6.1. FUTURAS INVESTIGAÇÕES

Como sugestões para futuras investigações que podem contribuir significativamente para o avanço do tema abordado na tese, destacam-se:

- Avaliar através da simulação de Monte Carlo o potencial dos pellets em selar fissuras de diferentes tamanhos, correlacionando os diferentes tamanhos de pellets, distribuição granulométrica contínua dos pellets e teor de substituição;
- Identificar as possíveis reações deletérias dos produtos por meio de ciclos acelerados (ensaios sulfatos, umidificação e secagem, carbonatação);
- Analisar as propriedades física-mecânica e autocicatrizantes das argamassas contendo pellets com dimensão contínua;
- Investigar o mecanismo de autocicatrização de compósitos cimentícios com incorporação de diferentes tamanhos de pellets e agentes expansivos avaliados neste estudo através da técnica não destrutiva referida como a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Neste contexto, desenvolver um modelo que descreva a relação entre os parâmetros de impedância e os indicadores da taxa de reparo de materiais cimentícios autocurativos contendo pellets, para amostras com uma única fissura e múltiplas fissuras (condições reais);
- Avaliar o impacto da incorporação dos pellets no concreto em relação às suas propriedades física-mecânicas e autocicatrizantes;
- Analisar argamassas incorporando pellets em diversas condições de cura (imersão em água, ciclos úmido/seco em ambiente atmosférico, câmara de carbonatação, exposição externa) ao longo de 90 dias, com o objetivo de verificar o processo de selamento de fissuras, a recuperação mecânica e a durabilidade do material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. Chindasiriphan, H. Yokota, P. Pimpakan, Effect of fly ash and superabsorbent polymer on concrete self-healing ability, 233 (2020).
- [2] A. Kanellopoulos, T.S. Qureshi, Glass encapsulated minerals for self-healing in cement based composites, *Constr. Build. Mater.* 98 (2015) 780–791. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.127>.
- [3] American Society of Civil Engineers (ASCE), Infrastructure Report Card, United States, 2021. <https://infrastructurereportcard.org/cat-item/bridges-infrastructure/>.
- [4] M.H.F. Medeiros, J.J. de O. Andrade, P. Helene, Durabilidade e Vida Útil das Estruturas de Concreto (in Portuguese), *Concreto Ciência e Tecnol. Inst. Bras. Do Concreto - Ibracon*. 1.ed. v.1 (2011) 1–37.
- [5] R. Gray, Buildings, tunnels and bridges could soon repair themselves, 2021. <https://ec.europa.eu/research-and-innovation/en/horizon-magazine/buildings-tunnels-and-bridges-could-soon-repair-themselves>.
- [6] R. Alghamri, A. Al-Tabbaa, Self-healing of cracks in mortars using novel PVA-coated pellets of different expansive agents, *Constr. Build. Mater.* 254 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119254>.
- [7] S. Gwon, E. Ahn, M. Shin, Water permeability and rapid self-healing of sustainable sulfur composites using superabsorbent polymer and binary cement, *Constr. Build. Mater.* 265 (2020) 120306. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120306>.
- [8] S. Gwon, E. Ahn, M. Shin, Self-healing of modified sulfur composites with calcium sulfoaluminate cement and superabsorbent polymer, *Compos. Part B*. 162 (2019) 469–483. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.01.003>.
- [9] Y.S. Lee, J.S. Ryou, Self healing behavior for crack closing of expansive agent via granulation/film coating method, *Constr. Build. Mater.* 71 (2014) 188–193. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.045>.
- [10] Y.S. Lee, J.S. Ryou, Crack healing performance of PVA-coated granules made of cement, CSA, and Na₂CO₃ in the cement matrix, *Materials (Basel)*. 9 (2016) 1–20. <https://doi.org/10.3390/MA9070555>.
- [11] B. Park, Y. Cheol, Effect of healing products on the self-healing performance of cementitious materials with crystalline admixtures, *Constr. Build. Mater.* 270 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121389>.
- [12] M. Roig-flores, S. Moscato, P. Serna, L. Ferrara, Self-healing capability of concrete with crystalline admixtures in different environments, *Constr. Build. Mater.* 86 (2015) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.091>.
- [13] P. Termkhajornkit, T. Nawa, Y. Yamashiro, T. Saito, Self-healing ability of fly ash – cement systems, *Cem. Concr. Compos.* 31 (2009) 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.12.009>.

- [14] Y. Cheol, B. Park, Enhanced autogenous healing of ground granulated blast furnace slag blended cements and mortars, *Integr. Med. Res.* 8 (2019) 3443–3452. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.06.010>.
- [15] S.Z. Qian, J. Zhou, E. Schlangen, Influence of curing condition and precracking time on the self-healing behavior of Engineered Cementitious Composites, *Cem. Concr. Compos.* 32 (2010) 686–693. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.07.015>.
- [16] T. Qureshi, A. Kanellopoulos, A. Al-Tabbaa, Autogenous self-healing of cement with expansive minerals-I: Impact in early age crack healing, *Constr. Build. Mater.* 192 (2018) 768–784. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.143>.
- [17] K. Van Tittelboom, E. Gruyaert, H. Rahier, N. De Belie, Influence of mix composition on the extent of autogenous crack healing by continued hydration or calcium carbonate formation, *Constr. Build. Mater.* 37 (2012) 349–359. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.026>.
- [18] C. Litina, G. Bumanis, G. Anglani, M. Dudek, R. Maddalena, M. Amenta, S. Papaioannou, G. Pérez, J.L. García Calvo, E. Asensio, R. Beltrán Cobos, F. Tavares Pinto, A. Augonis, R. Davies, A. Guerrero, M. Sánchez Moreno, T. Stryzewska, I. Karatasios, J.-M. Tulliani, P. Antonaci, D. Bajare, A. Al-Tabbaa, Evaluation of Methodologies for Assessing Self-Healing Performance of Concrete with Mineral Expansive Agents: An Interlaboratory Study, *Materials (Basel)*. 14 (2021) 2024. <https://doi.org/10.3390/ma14082024>.
- [19] C. Youssef Namnoum, B. Hilloulin, F. Grondin, A. Loukili, Determination of the origin of the strength regain after self-healing of binary and ternary cementitious materials including slag and metakaolin, *J. Build. Eng.* 41 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.102739>.
- [20] R. Alghamri, A. Kanellopoulos, C. Litina, A. Al-Tabbaa, Preparation and polymeric encapsulation of powder mineral pellets for self-healing cement based materials, *Constr. Build. Mater.* 186 (2018) 247–262. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.128>.
- [21] K. Van Tittelboom, N. De Belie, Self-Healing in Cementitious Materials—A Review, *Materials (Basel)*. 6 (2013) 2182–2217. <https://doi.org/10.3390/ma6062182>.
- [22] L. Ferrara, T. Van Mullem, M. Cruz, P. Antonaci, R. Paul, E. Cuenca, A. Jefferson, P. Ng, A. Peled, M. Roig-flores, M. Sanchez, C. Schroefl, P. Serna, D. Snoeck, J. Marc, N. De Belie, Experimental characterization of the self-healing capacity of cement based materials and its effects on the material performance : A state of the art report by COST Action SARCOS WG2, *Constr. Build. Mater.* 167 (2018) 115–142. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.143>.
- [23] R. Alghamri, S. Rengaraju, A. Al-Tabbaa, Large-scale laboratory trials of smart aggregates for self-healing in concrete under different curing regimes, *Cem. Concr. Compos.* 136 (2023) 104864. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104864>.
- [24] G. Anglani, T. Van Mullem, J.M. Tulliani, K. Van Tittelboom, N. De Belie, P. Antonaci, Durability of self-healing cementitious systems with encapsulated polyurethane evaluated with a new pre-standard test method, *Mater. Struct. Constr.* 55

- (2022). <https://doi.org/10.1617/s11527-021-01818-3>.
- [25] X. Wang, W. Li, Z. Jiang, Preparation and Characterization of Self-Healing Mortar Based on “Build-In” Carbonation, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 21. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/ma13030644>.
- [26] S. Papaioannou, M. Amenta, V. Kilikoglou, D. Gournis, I. Karatasios, Synthesis and integration of cement-based capsules modified with sodium silicate for developing self-healing cements, *Constr. Build. Mater.* 316 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125803>.
- [27] G. Le Saoût, B. Lothenbach, A. Hori, T. Higuchi, F. Winnefeld, Hydration of Portland cement with additions of calcium sulfoaluminates, *Cem. Concr. Res.* 43 (2013) 81–94. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.10.011>.
- [28] J.F. Georjgin, E. Prud, Hydration modelling of an ettringite-based binder, *Cem. Concr. Res.* 76 (2015) 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.009>.
- [29] J. Bizzozero, C. Gosselin, K.L. Scrivener, Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate, *Cem. Concr. Res.* 56 (2014) 190–202. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.011>.
- [30] H.D.S. Carvalho, J.C. Rocha, M. Cheriaf, Influence of bottom ash and red mud additions on self-leveling underlayment properties, *Ceramica*. 68 (2022) 199–210. <https://doi.org/10.1590/0366-69132022683863223>.
- [31] ACI 223 R- 10, Guide for the use of shrinkage-compensating concrete, *Am. Concr. Inst.* (2010) 16.
- [32] I. Mehdipour, K.H. Khayat, Effect of shrinkage reducing admixture on early expansion and strength evolution of calcium sulfoaluminate blended cement, *Cem. Concr. Res.* 92 (2018) 82–91.
- [33] B. Park, Y. Cheol, Quantitative evaluation of crack self-healing in cement-based materials by absorption test, *Constr. Build. Mater.* 184 (2018) 1–10. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.206>.
- [34] K. Sisomphon, O. Copuroglu, E.A.B. Koenders, Self-healing of surface cracks in mortars with expansive additive and crystalline additive, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 566–574. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.01.005>.
- [35] R. Alghamri, A. Al-Tabbaa, Self-healing of cracks in mortars using novel PVA-coated pellets of different expansive agents, *Constr. Build. Mater.* 254 (2020) 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119254>.
- [36] G. Fang, Y. Liu, S. Qin, W. Ding, J. Zhang, S. Hong, F. Xing, B. Dong, Visualized tracing of crack self-healing features in cement/microcapsule system with X-ray microcomputed tomography, *Constr. Build. Mater.* 179 (2018) 336–347. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.193>.
- [37] T. Kishi, Development of crack self-healing concrete by cost beneficial semi-capsulation technique, *Sustain. Constr. Mater. Technol.* 2013-Augus (2013) 1–9.

- [38] Y.S. Lee, J.S. Ryou, Self healing behavior for crack closing of expansive agent via granulation/film coating method, *Constr. Build. Mater.* 71 (2014) 188–193. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.045>.
- [39] P. Chaunsali, P. Mondal, Physico-chemical interaction between mineral admixtures and OPC – calcium sulfoaluminate (CSA) cements and its influence on early-age expansion, *Cem. Concr. Res.* 80 (2016) 10–20. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.11.003>.
- [40] C.W. Hargis, C.J. Müller, F. Winnefeld, B. Lothenbach, Further insights into calcium sulfoaluminate cement expansion, *Adv. Cem. Res.* 31 (2019) 160–177. <https://doi.org/https://doi.org/10.1680/jadcr.18.00124>.
- [41] M.D. COHEN, Theories of expansion in sulfoaluminate - type expansive cements: schools of thought., *Cem. Concr. Res.* 13 (1983) 809–818.
- [42] D. Torréns-martín, L. Fernández-carrasco, S. Martínez-ramírez, Hydration of calcium aluminates and calcium sulfoaluminate studied by Raman spectroscopy, *Cem. Concr. Res.* 47 (2013) 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.01.015>.
- [43] K. Onishi, T.A. Bier, Investigation into relations among technological properties , hydration kinetics and early age hydration of self-leveling underlayments, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1034–1040. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.03.004>.
- [44] S. LAMBERET, Durability of ternary binders based on Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulfate., *Faculté Sciences Et Techniques De L'ingénieur*, 2005.
- [45] C.O. Schaefer, M. Cheriaf, J.C. Rocha, Production of Synthetic Phosphoanhydrite and Its Use as a Binder in Self-Leveling, *Materials (Basel)*. (2017). <https://doi.org/10.3390/ma10080958>.
- [46] Xu Linglin, Kai Wu, Christiane Roßler, Peiming Wang, H.M. Ludwig, Influence of curing temperatures on the hydration of calcium aluminate cement / Portland cement / calcium sulfate blends, 80 (2017) 298–306. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.03.016>.
- [47] S. Zhang, X. Xu, S.A. Memon, Z. Dong, D. Li, H. Cui, Effect of calcium sulfate type and dosage on properties of calcium aluminate cement-based self-leveling mortar, *Constr. Build. Mater.* 167 (2018) 253–262. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.146>.
- [48] L. Fernández-carrasco, E. Vázquez, Reactions of fly ash with calcium aluminate cement and calcium sulphate, *Fuel.* 88 (2009) 1533–1538. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.018>.
- [49] E.P. MANFROI, Desenvolvimento de aglomerantes ecoeficientes com encapsulamento de metais pesados (in Portuguese), *Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)*, 2014.
- [50] W. Zhang, Q. Zheng, A. Ashour, B. Han, Self-healing cement concrete composites for resilient infrastructures : A review, *Compos. Part B.* 189 (2020) 107892.

- <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107892>.
- [51] H.W. Reinhardt, H. Jonkers, K. Van Tittelboom, D. Snoeck, N. De Belie, W. De Muynck, W. Verstraete, J. Wang, V. Mechtcherine, Recovery against Environmental Action, in: *Self-Healing Phenom. Cem. Mater. State-of-the-Art Rep. RILEM Tech. Comm.*, 2013: p. 240.
- [52] N. De Belie, E. Gruyaert, A. Al-tabbaa, P. Antonaci, C. Baera, D. Bajare, A. Darquennes, R. Davies, L. Ferrara, T. Jefferson, C. Litina, B. Miljevic, A. Otlewska, J. Ranogajec, M. Roig-flores, K. Paine, P. Lukowski, P. Serna, J. Tulliani, S. Vucetic, J. Wang, H.M. Jonkers, A Review of Self-Healing Concrete for Damage Management of Structures, *Adv. Mater. Interfaces*. 1800074 (2018) 1–28.
<https://doi.org/10.1002/admi.201800074>.
- [53] K. V. Van Tittelboom, N. Belie, Self-healing in cementitious materials-a review, 2013.
<https://doi.org/10.3390/ma6062182>.
- [54] X. Guan, C. Zhang, Y. Li, S. Zhao, Effect of exposure conditions on self-healing behavior of engineered cementitious composite incorporating limestone powder, *Cem. Concr. Compos.* 114 (2020) 103808.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103808>.
- [55] A.R. Suleiman, A.J. Nelson, M.L. Nehdi, Visualization and quantification of crack self-healing in cement-based materials incorporating different minerals, *Cem. Concr. Compos.* 103 (2019) 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.04.026>.
- [56] Y. Yang, M.D. Lepech, E.H. Yang, V.C. Li, Autogenous healing of engineered cementitious composites under wet-dry cycles, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 382–390.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.013>.
- [57] K. Sisomphon, O. Copuroglu, Some characteristics of a self healing mortar incorporating calcium sulfo-aluminate based agent, in: *Proc. 2nd Int. Conf. Durab. Concr. Struct.*, 2010: pp. 157–164.
- [58] WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT, GNR PROJECT Reporting CO, 2016.
- [59] A. Darquennes, K. Olivier, F. Benboudjema, R. Gagné, Self-healing at early-age , a way to improve the chloride resistance of blast-furnace slag cementitious materials, *Constr. Build. Mater.* 113 (2016) 1017–1028.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.087>.
- [60] G. Li, S. Liu, M. Niu, Q. Liu, X. Yang, M. Deng, Effect of granulated blast furnace slag on the self-healing capability of mortar incorporating crystalline admixture, *Constr. Build. Mater.* 239 (2020) 117818.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117818>.
- [61] Z. Zhang, S. Qian, H. Ma, Investigating mechanical properties and self-healing behavior of micro-cracked ECC with different volume of fly ash, *Constr. Build. Mater.* 52 (2014) 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.001>.
- [62] Z. Zhang, Q. Zhang, Self-healing ability of Engineered Cementitious Composites (

- ECC) under different exposure environments, *Constr. Build. Mater.* 156 (2017) 142–151. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.166>.
- [63] Dechkhachorn Jaroenratanapirom, Raktipong Sahamitmongkol, Effects of Different Mineral Additives and Cracking Ages on Self-Healing Performance of Mortar, in: *Proc. 6th Annu. Concr. Conf.*, Petchaburi, Thailand, 2010: p. 6.
- [64] ASTM C595, Standard Specification for Blended Hydraulic Cements, *Am. Soc. Test. Mater.* (2009) 1–7.
- [65] K. Van Tittelboom, E. Gruyaert, H. Rahier, N. De Belie, Influence of mix composition on the extent of autogenous crack healing by continued hydration or calcium carbonate formation, *Constr. Build. Mater.* 37 (2012) 349–359. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.026>.
- [66] M. Sahmaran, G. Yildirim, T.K. Erdem, Self-healing capability of cementitious composites incorporating different supplementary cementitious materials, *Cem. Concr. Compos.* 35 (2013) 89–101. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.cemeconcomp.2012.08.03>.
- [67] A.R. Suleiman, A.J. Nelson, M.L. Nehdi, Visualization and quantification of crack self-healing in cement-based materials incorporating different minerals, *Cem. Concr. Compos.* 103 (2019) 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.04.026>.
- [68] J. Zhengwu, L.I. Wenting, Y. Zhengzheng, Y. Zhenghong, Self-healing of Cracks in Concrete with Various Crystalline Mineral Additives in Underground Environment, *J. Wuhan Univ. Technol.* 29 (2014) 938–944. <https://doi.org/10.1007/s11595-014-1024-2>.
- [69] R. Maddalena, H. Taha, D. Gardner, Developments in the Built Environment Self-healing potential of supplementary cementitious materials in cement mortars : Sorptivity and pore structure, *Dev. Built Environ.* 6 (2021) 100044. <https://doi.org/10.1016/j.dibe.2021.100044>.
- [70] H. Zhu, D. Zhang, T. Wang, H. Wu, V.C. Li, Mechanical and self-healing behavior of low carbon engineered cementitious composites reinforced with PP-fibers, *Constr. Build. Mater.* 259 (2020) 119805. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119805>.
- [71] J.J. Ekaputri, F.F. Alrizal, I. Husein, Triwulan, M.M.A.B. Abdullah, An application of Rice husk ash (RHA) and calcium carbonate (CaCO₃) as material for self-healing cement, *Key Eng. Mater.* 673 (2016) 3–12. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.673.3>.
- [72] M. Rajasegar, C. Manoj Kumar, Hybrid effect of poly vinyl alcohol, expansive minerals, nano-silica and rice husk ash on the self-healing ability of concrete, *Mater. Today Proc.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.148>.
- [73] R. Kumar, A.K. Mandal, R.K. Dishwar, O.P. Sinha, Proceedings Utilization of iron ore slime and bottom ash : An overview, *Mater. Today Proc.* (2021) 10. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.1093>.
- [74] P. Zhang, Y. Dai, W. Wang, J. Yang, L. Mo, W. Guo, J. Bao, Effects of magnesia

- expansive agents on the self-healing performance of microcracks in strain-hardening cement-based composites (SHCC), *Mater. Today Commun.* 25 (2020) 101421.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101421>.
- [75] B. Saleh Salem Beshr, I.M. Abdul Mohaimen, M.N. Noor Azline, S. Nor Azizi, A.B. Nabilah, A.A. Farah Nora Aznieta, Feasibility assessment on self-healing ability of cementitious composites with MgO, *J. Build. Eng.* 34 (2021) 101914.
<https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2020.101914>.
- [76] T. Qureshi, A. Kanellopoulos, A. Al-Tabbaa, Autogenous self-healing of cement with expansive minerals-II: Impact of age and the role of optimised expansive minerals in healing performance, *Constr. Build. Mater.* 194 (2019) 266–275.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.027>.
- [77] K. Sisomphon, O. Copuroglu, E.A.B. Koenders, Effect of exposure conditions on self healing behavior of strain hardening cementitious composites incorporating various cementitious materials, *Constr. Build. Mater. J.* 42 (2013) 217–224.
- [78] K. Sisomphon, O. Copuroglu, Self healing mortars by using different cementitious materials, in: *Proc. Int. Conf. Adv. Constr. Mater. through Sci. Eng.*, 2011: pp. 5–7.
- [79] R. Alghamri, A. Kanellopoulos, C. Litina, A. Al-Tabbaa, Preparation and polymeric encapsulation of powder mineral pellets for self-healing cement based materials, *Constr. Build. Mater.* 186 (2018) 247–262.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.128>.
- [80] S. Oh, Y.W. Choi, Yong Jic Kim, Effect of cement powder based self-healing solid capsule on the quality of mortar, *Constr. Build. Mater.* 214 (2019) 574–580.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.123>.
- [81] S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan, Autonomic Healing of Polymer Composites, *Nature*. 409 (2001) 794.
- [82] T.S. Qureshi, A. Kanellopoulos, Encapsulation of expansive powder minerals within a concentric glass capsule system for self-healing concrete, *Constr. Build. Mater.* 121 (2016) 629–643. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.030>.
- [83] L. Restuccia, A. Reggio, G.A. Ferro, J.M. Tulliani, New self-healing techniques for cement-based materials, *Procedia Struct. Integr.* 3 (2017) 253–260.
<https://doi.org/10.1016/j.prostr.2017.04.016>.
- [84] K. Van Tittelboom, N. De Belie, D. Van Loo, P. Jacobs, Self-healing efficiency of cementitious materials containing tubular capsules filled with healing agent, *Cem. Concr. Compos.* 33 (2011) 497–505.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.01.004>.
- [85] J. Feng, H. Dong, R. Wang, Y. Su, A novel capsule by poly (ethylene glycol) granulation for self-healing concrete, *Cem. Concr. Res.* 133 (2020) 106053.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106053>.
- [86] D.Y. Zhu, M.Z. Rong, M.Q. Zhang, Self-healing polymeric materials based on

- microencapsulated healing agents: From design to preparation, *Prog. Polym. Sci.* 49–50 (2015) 175–220. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.07.002>.
- [87] G. Perez, E. Erkizia, J.J. Gaitero, I. Kaltzakorta, I. Jiménez, A. Guerrero, Synthesis and characterization of epoxy encapsulating silica microcapsules and amine functionalized silica nanoparticles for development of an innovative self-healing concrete, *Mater. Chem. Phys.* 165 (2015) 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.08.047>.
- [88] A. Beglarigale, N. Yag, Sodium silicate / polyurethane microcapsules used for self-healing in cementitious materials : Monomer optimization , characterization , and fracture behavior, 162 (2018) 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.164>.
- [89] J. Milla, M.M. Hassan, T. Rupnow, W.H. Daly, Measuring the crack-repair efficiency of steel fiber reinforced concrete beams with microencapsulated calcium nitrate, *Constr. Build. Mater.* 201 (2019) 526–538. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.193>.
- [90] S.R. Oh, Y.W. Choi, Y.J. Kim, Effect of cement powder based self-healing solid capsule on the quality of mortar, *Constr. Build. Mater.* 214 (2019) 574–580. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.123>.
- [91] T. Kishi, Development of Crack Self-healing Concrete by Cost Beneficial Semi-capsulation Technique, *Int. Conf. Sustain. Constr. Mater. Technol.* (2011) 1–9.
- [92] R. Alghamri, Al-Tabbaa;, Self-healing of cracks in mortars using novel PVA-coated pellets of different expansive agents, *Constr. Build. Mater.* 254 (2020) 1–28.
- [93] L. Silvestro, P. Jean, P. Gleize, Effect of carbon nanotubes on compressive , flexural and tensile strengths of Portland cement-based materials : A systematic literature review, *Constr. Build. Mater.* 264 (2020) 120237. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120237>.
- [94] M. Zamir, D. Dvorkin, A. Peled, Fabric cement-based composites with nanoparticles filler, interfacial characteristics, 3 Rd Int. RILEM Conf. Strain Hardening Cem. Compos. (2014) 171–178.
- [95] M. Wu, B. Johannesson, M. Geiker, A review : Self-healing in cementitious materials and engineered cementitious composite as a self-healing material, *Constr. Build. Mater.* 28 (2012) 571–583. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.086>.
- [96] A. Kanellopoulos, T.S. Qureshi, A. Al-Tabbaa, Glass encapsulated minerals for self-healing in cement based composites, *Constr. Build. Mater.* 98 (2015) 780–791. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.127>.
- [97] A. Kanellopoulos, P. Giannaros, A. Al-Tabbaa, The effect of varying volume fraction of microcapsules on fresh, mechanical and self-healing properties of mortars, *Constr. Build. Mater.* 122 (2016) 577–593. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.119>.
- [98] S. Papaioannou, M. Amenta, V. Kilikoglou, D. Gournis, I. Karatasios, Synthesis and integration of cement-based capsules modified with sodium silicate for developing self-healing cements, *Constr. Build. Mater.* 316 (2022).

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125803>.

- [99] H.G. Kim, Atta-ur-Rehman, A. Qudoos, J.S. Ryou, Self-healing performance of GGBFS based cementitious mortar with granulated activators exposed to a seawater environment, *Constr. Build. Mater.* 188 (2018) 569–582. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.092>.
- [100] A. Kanellopoulos, P. Giannaros, A. Al-Tabbaa, The effect of varying volume fraction of microcapsules on fresh, mechanical and self-healing properties of mortars, *Constr. Build. Mater.* 122 (2016) 577–593. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.119>.
- [101] R. Alghamri, A. Kanellopoulos, C. Litina, Preparation and polymeric encapsulation of powder mineral pellets for self-healing cement based materials, *Constr. Build. Mater.* 186 (2018) 247–262. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.128>.
- [102] E.P. Manfroi, M. Cheriaf, J.C. Rocha, Microstructure , mineralogy and environmental evaluation of cementitious composites produced with red mud waste, *Constr. Build. Mater.* 67 (2014) 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.031>.
- [103] M. Cheriaf, J.C. Rocha, J. Péra, Pozzolanic properties of pulverized coal combustion bottom ash, 29 (1999) 1387–1391.
- [104] NBR 16372, Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine), (2015) 1–11.
- [105] ASTM C204, Standard Test Methods for Fineness of Hydraulic Cement by Air-Permeability, *Am. Soc. Test. Mater.* (2011) 1–10.
- [106] ASTM C1897-20, Interlaboratory Test Program to Determine the Precision of the R3 Test Method (ASTM C1897-20) for Measuring Reactivity of Supplementary Cementitious Materials, *Am. Soc. Test. Mater.* 11 (2022) 500–519. <https://doi.org/10.1520/ACEM20220023>.
- [107] F. Avet, R. Snellings, A. Alujas, M. Ben, K. Scrivener, Development of a new rapid , relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays, *Cem. Concr. Res.* 85 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.015>.
- [108] NBR 16916, Agregado miúdo - Determinação da densidade e da absorção de água, *Assoc. Bras. Normas Técnicas.* (2021) 1–7.
- [109] NBR 7211, Agregados para concreto - Requisitos, *Assoc. Bras. Normas Técnicas.* (2022) 1–10.
- [110] ASTM C150, Standard Specification for Portland Cement, *Am. Soc. Test. Mater.* (2007) 1–8.
- [111] I. Garcia-Lodeiro, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, Hybrid alkaline cements: Bentonite-Opc binders, *Minerals.* 8 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.3390/min8040137>.
- [112] L.U.D. Tambara Júnior, G.T. dos Santos Lima, L. Silvestro, A.S. Ruviano, P.J.P. Gleize, A.R.G. de Azevedo, Influence of polycarboxylate superplasticizer and calcium

- sulfoaluminate cement on the rheology, hydration kinetics, and porosity of Portland cement pastes, *J. Build. Eng.* 68 (2023) 106120.
<https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.106120>.
- [113] T. Vázquez-Moreno, M.T. Blanco-Varela, Tabla de frecuencias y espectros de absorción infrarroja de compuestos relacionados con la química del cemento, *Mater. Construcción*. 31 (1981) 31–48. <https://doi.org/10.3989/mc.1981.v31.i182.1007>.
- [114] N. V. Chukanov, A.D. Chervonnyi, *Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds*, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25349-7>.
- [115] NBR16605, Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica, *Assoc. Bras. Normas Técnicas*. (2017) 1–8.
- [116] NBR 16607, Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega, *Assoc. Bras. Normas Técnicas*. (2018) 1–13.
- [117] NBR 7215, Cimento Portland — Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos Portland, *Assoc. Bras. Normas Técnicas*. (2019) 1–12.
- [118] J.P. Pérez, M. Rabišková, Influence of the drying technique on theophylline pellets prepared by extrusion-spheronization, *Int. J. Pharm.* 242 (2002) 349–351.
[https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(02\)00214-4](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(02)00214-4).
- [119] T. Wang, D. Meng, J. Zhu, X. Chen, Effects of pelletizing conditions on the structure of rice straw-pellet pyrolysis char, *Fuel*. 264 (2020) 116909.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116909>.
- [120] NBR 13276, Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos — Determinação do índice de consistência, *Assoc. Bras. Normas Técnicas*. (2016) 1–2.
- [121] NBR 13278, Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos — Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado, *Assoc. Bras. Normas Técnicas*. (2005) 1–4.
- [122] ASTM C349, Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic-Cement Mortars (Using Portions of Prisms Broken in Flexure), *Am. Soc. Test. Mater.* (2018).
- [123] ASTM C348, Standard Test Method for Flexural Strength of Concrete, *Am. Soc. Test. Mater.* 0 (2016) 1–6.
- [124] ASTM E1876-15, Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration, *Am. Soc. Test. Mater.* (2015) 1–17. <https://doi.org/10.1520/E1876-15.responsibility>.
- [125] S. Torigoe, T. Horikoshi, A. Ogawa, T. Saito, T. Hamada, Study on Evaluation Method for PVA Fiber Distribution in Engineered Cementitious Composite, *J. Adv. Concr. Technol.* 1 (2003) 265–268. <https://doi.org/10.3151/jact.1.265>.
- [126] ASTM C 597, Pulse Velocity Through Concrete, *Am. Soc. Test. Mater.* (2016) 1–4.
<https://doi.org/10.1520/C0597-16.2>.

- [127] S.A. Kumar, M. Santhanam, Detection of Concrete Damage Using Ultrasonic Pulse Velocity Method, *J. Adv. Res. Mech. Civ. Eng.* (ISSN 2208-2379). 3 (2016) 301–308. <https://doi.org/10.53555/nmce.v3i8.314>.
- [128] H.G. Kim, Atta-ur-Rehman, A. Qudoos, J.S. Ryou, Self-healing performance of GGBFS based cementitious mortar with granulated activators exposed to a seawater environment, *Constr. Build. Mater.* 188 (2018) 569–582. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.092>.
- [129] M. Seher, C.W. In, J.Y. Kim, K.E. Kurtis, L.J. Jacobs, Numerical and experimental study of crack depth measurement in concrete using diffuse ultrasound, *J. Nondestruct. Eval.* 32 (2013) 81–92. <https://doi.org/10.1007/s10921-012-0161-9>.
- [130] C.W. In, R.B. Holland, J.Y. Kim, K.E. Kurtis, L.F. Kahn, L.J. Jacobs, Monitoring and evaluation of self-healing in concrete using diffuse ultrasound, *NDT E Int.* 57 (2013) 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2013.03.005>.
- [131] F. Deroo, Damage detection in concrete using diffuse ultrasound measurements and an effective medium theory for wave propagation in multi-phase materials, Georgia Institute of Technology, Atlanta, 2009.
- [132] G.T. dos S. Lima, M.V.C. Oliveira, R.C. de A. Pinto, J.C. Rocha, Is the diffuse ultrasound method reliable for evaluating autonomous self-healing in cementitious materials with expansive agent pellets?, *Mater. Lett.* 351 (2023) 135058. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135058>.
- [133] I.V. Tinoco, R.C. de A. Pinto, Evaluation of stiffness loss of reinforced concrete beams using the diffuse ultrasound method, *Ultrasonics.* 117 (2021) 106540. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2021.106540>.
- [134] C.W. In, K. Arne, J.Y. Kim, K.E. Kurtis, L.J. Jacobs, Estimation of Crack Depth in Concrete Using Diffuse Ultrasound: Validation in Cracked Concrete Beams, *J. Nondestruct. Eval.* 36 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1007/s10921-016-0382-4>.
- [135] A. Quiviger, C. Payan, J.F. Chaix, V. Garnier, J. Salin, Effect of the presence and size of a real macro-crack on diffuse ultrasound in concrete, *NDT E Int.* 45 (2012) 128–132. <https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2011.09.010>.
- [136] ASTM C1585, Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic- Cement Concretes, *Am. Soc. Test. Mater.* (2020) 1–6. <https://doi.org/10.1520/C1585-20.2>.
- [137] R. Alghamri, A. Kanellopoulos, A. Al-Tabbaa, Impregnation and encapsulation of lightweight aggregates for self-healing concrete, *Constr. Build. Mater.* 124 (2016) 910–921. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.143>.
- [138] R. Alghamri, A. Kanellopoulos, C. Litina, A. Al-Tabbaa, Preparation and polymeric encapsulation of powder mineral pellets for self-healing cement based materials, *Constr. Build. Mater.* 186 (2018) 247–262. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.128>.
- [139] B. Aïssa, D. Therriault, E. Haddad, W. Jamroz, Self-healing materials systems:

- Overview of major approaches and recent developed technologies, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2012 (2012). <https://doi.org/10.1155/2012/854203>.
- [140] K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach, *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, 2018. <https://doi.org/10.1201/b19074>.
- [141] P. Tarte, Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 23A (1967) 2127–2143.
- [142] M.A. Trezza, A.E. Lavat, Analysis of the system $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ by FT-IR spectroscopy, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 869–872. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00502-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00502-6).
- [143] N. Sakthieswaran, M. Sophia, Effect of superplasticizers on the properties of latex modified gypsum plaster, *Constr. Build. Mater.* 179 (2018) 675–691. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.150>.
- [144] A. Espino-del-Castillo, S. Le Borgne, H. Beraldi-Campesi, H.I. Beltrán, Spectroscopic evidence of microbial organic matter in secondary mineral deposits at Naica Underground System (NUS) and the biological role in its mineralization, *Geochemistry.* 82 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2022.125916>.
- [145] J. Tourney, B.T. Ngwenya, The role of bacterial extracellular polymeric substances in geomicrobiology, *Chem. Geol.* 386 (2014) 115–132. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.08.011>.
- [146] M. El-Shahate Ismaiel Saraya, H. Hassan Abdel Latif Rokbaa, Preparation of Vaterite Calcium Carbonate in the Form of Spherical Nano-size Particles with the Aid of Polycarboxylate Superplasticizer as a Capping Agent, *Am. J. Nanomater.* 4 (2016) 44–51. <https://doi.org/10.12691/ajn-4-2-3>.
- [147] L. Malletzidou, I.K. Sfampa, G. Kitis, K.M. Paraskevopoulos, G.S. Polymeris, The effect of water on the thermoluminescence properties in various forms of calcium sulfate samples, *Radiat. Meas.* 122 (2019) 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2019.01.006>.
- [148] G. Anbalagan, S. Mukundakumari, K.S. Murugesan, S. Gunasekaran, Infrared, optical absorption, and EPR spectroscopic studies on natural gypsum, *Vib. Spectrosc.* 50 (2009) 226–230. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2008.12.004>.
- [149] X. Wang, W. Li, Z. Jiang, Preparation and characterization of self-healing mortar based on “build-in” carbonation, *Materials (Basel)*. 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13030644>.
- [150] S. Martínez-Ramírez, L. Fernández-Carrasco, Carbonation of ternary cement systems, *Constr. Build. Mater.* 27 (2012) 313–318. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.07.043>.
- [151] M. Al-Ansari, A.G. Abu-Taqa, M.M. Hassan, A. Senouci, J. Milla, Performance of modified self-healing concrete with calcium nitrate microencapsulation, *Constr. Build. Mater.* 149 (2017) 525–534. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.152>.

- [152] E. Tziviloglou, Z. Pan, H.M. Jonkers, E. Schlangen, Bio-based self-healing mortar: An experimental and numerical study, *J. Adv. Concr. Technol.* 15 (2017) 536–543. <https://doi.org/10.3151/jact.15.536>.
- [153] R. Kumar Pittala, G. Dhanaraju, B. Satish Ben, B. Avinash Ben, Self-healing of matrix cracking and delamination damage assessment in microcapsules reinforced carbon fibre epoxy composite under flexural loading, *Compos. Struct.* 291 (2022) 115691. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.115691>.
- [154] P.A. Bolimowski, I.P. Bond, D.F. Wass, Robust synthesis of epoxy resin-filled microcapsules for application to self-healing materials, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 374 (2016). <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0083>.
- [155] M.M. Pelletier, R. Brown, A. Shukla, A. Bose, Self-healing concrete with a microencapsulated healing agent, Univ. Rhode Island, Kingston, USA. (2010).
- [156] M. Fedder Musa, A. Aziz bin Saim, The effect of aggregate size on the strength of concrete, *Colloq.* 10 (2017) 9–11. <http://sps.utm.my/thecolloquium/files/2017/09/TC-10-9-12.pdf>.
- [157] S.R. Oh, Y.W. Choi, Y.J. Kim, Effect of cement powder based self-healing solid capsule on the quality of mortar, *Constr. Build. Mater.* 214 (2019) 574–580. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.123>.
- [158] M. Araújo, S. Chatrabhuti, S. Gurdebeke, N. Alderete, K. Van Tittelboom, J.M. Raquez, V. Cnudde, S. Van Vlierberghe, N. De Belie, E. Gruyaert, Poly(methyl methacrylate) capsules as an alternative to the proof-of-concept’ glass capsules used in self-healing concrete, *Cem. Concr. Compos.* 89 (2018) 260–271. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.02.015>.
- [159] F. Georget, B. Lothenbach, W. Wilson, F. Zunino, K.L. Scrivener, Stability of hemcarbonate under cement paste-like conditions, *Cem. Concr. Res.* 153 (2022) 106692. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106692>.
- [160] S. Zhang, X. Xu, S.A. Memon, Z. Dong, D. Li, H. Cui, Effect of calcium sulfate type and dosage on properties of calcium aluminate cement-based self-leveling mortar, *Constr. Build. Mater.* 167 (2018) 253–262. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.146>.
- [161] P. Anugonda, J.S. Wiehn, J.A. Turner, Diffusion of ultrasound in concrete, *Ultrasonics.* 39 (2001) 429–435. [https://doi.org/10.1016/S0041-624X\(01\)00077-4](https://doi.org/10.1016/S0041-624X(01)00077-4).
- [162] M.A. Wilson, W.D. Hoff, C. Hall, Water movement in porous building materials-XIV. Absorption into a two-layer composite (SA < SB), *Build. Environ.* 30 (1995) 221–227. [https://doi.org/10.1016/0360-1323\(94\)00036-R](https://doi.org/10.1016/0360-1323(94)00036-R).
- [163] R. Alghamri, A. Kanellopoulos, Impregnation and encapsulation of lightweight aggregates for self-healing concrete, *Constr. Build. Mater.* 124 (2016) 910–921. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.143>.
- [164] Y.Ç. Erşan, E. Hernandez-Sanabria, N. Boon, N. De Belie, Enhanced crack closure performance of microbial mortar through nitrate reduction, *Cem. Concr. Compos.* 70

- (2016) 159–170. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.04.001>.
- [165] D. Snoeck, L.F. Velasco, A. Mignon, S. Van Vlierberghe, P. Dubruel, P. Lodewyckx, N. De Belie, The effects of superabsorbent polymers on the microstructure of cementitious materials studied by means of sorption experiments, *Cem. Concr. Res.* 77 (2015) 26–35. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.06.013>.
- [166] M.Y.A. Mollah, W. Yu, R. Schennach, D.L. Cocks, Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 267–273. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00243-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00243-4).
- [167] T.L. Hughes, C.M. Methven, T.G.J. Jones, S.E. Pelham, P. Fletcher, C. Hall, Determining cement composition by Fourier transform infrared spectroscopy, *Adv. Cem. Based Mater.* 2 (1995) 91–104. [https://doi.org/10.1016/1065-7355\(94\)00031-X](https://doi.org/10.1016/1065-7355(94)00031-X).
- [168] B. Yılmaz Polat, Self healing of alkali active mortars with expanded perlite aggregate, *Case Stud. Constr. Mater.* 17 (2022) e01225. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01225>.
- [169] J. Wang, X. Kong, J. Yin, S. Li, Impacts of two alkanolamines on crystallization and morphology of calcium hydroxide, *Cem. Concr. Res.* 138 (2020) 106250. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106250>.
- [170] Petter J. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy - Principles and Spectral Interpretation*, 2017.
- [171] R. Ylmén, U. Jäglid, B.M. Steenari, I. Panas, Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 433–439. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.017>.
- [172] S.C.B. Myneni, S.J. Traina, G.A. Waychunas, T.J. Logan, Vibrational spectroscopy of functional group chemistry and arsenate coordination in ettringite, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 62 (1998) 3499–3514. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00221-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00221-X).
- [173] L. Fernández-Carrasco, D. Torrén-Martín, S. Martínez-Ramírez, Carbonation of ternary building cementing materials, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 1180–1186. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.06.016>.
- [174] L.U.D. Tambara Júnior, J.C. Rocha, M. Cheriaf, P. Padilla-Encinas, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Effect of Alkaline Salts on Calcium Sulfoaluminate Cement Hydration, *Molecules.* 26 (2021). <https://doi.org/10.3390/molecules26071938>.
- [175] D. Kashchiev, G.M. Van Rosmalen, Review: Nucleation in solutions revisited, *Cryst. Res. Technol.* 38 (2003) 555–574. <https://doi.org/10.1002/crat.200310070>.
- [176] ASTM C 618, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use, (2019) 1–5. <https://doi.org/10.1520/C0618-19.2>.
- [177] N. Ankur, N. Singh, Performance of cement mortars and concretes containing coal bottom ash : A comprehensive review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 149 (2021)

111361. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111361>.
- [178] S.A. Mangi, M. Haziman, W. Ibrahim, N. Jamaluddin, M.F. Arshad, S.A. Memon, S. Shahidan, Effects of Grinding Process on the Properties of the Coal Bottom Ash and Cement Paste, *J. Eng. Technol. Sci.* 51 (2019) 1–13. <https://doi.org/10.5614/j.eng.technol.sci.2019.51.1.1>.
- [179] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes, 91 (2006) 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.11.015>.
- [180] Y. Cudennec, A. Lecerf, The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite , revisited, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 716–722. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.11.030>.
- [181] L.U.D. Tambara Júnior, Cimento Sulfoaluminoso em ativação alcalina: caracterização e modelização de reações em sistemas híbridos., Universidade Federal de Santa Catarina, 2020.
- [182] P.N. Lemougna, K. Wang, Q. Tang, X. Cui, Synthesis and characterization of low temperature (< 800 ° C) ceramics from red mud geopolymer precursor, *Constr. Build. Mater.* 131 (2017) 564–573. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.108>.
- [183] R. Snellings, P. Suraneni, Future and emerging supplementary cementitious materials, *Cem. Concr. Res.* 171 (2023) 107199. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107199>.
- [184] S. Ramanathan, M. Tuen, P. Suraneni, Influence of supplementary cementitious material and filler fineness on their reactivity in model systems and cementitious pastes, *Mater. Struct.* 55 (2022) 1–25. <https://doi.org/10.1617/s11527-022-01980-2>.
- [185] C. Schlumberger, M. Thommes, Characterization of Hierarchically Ordered Porous Materials by Physisorption and Mercury Porosimetry—A Tutorial Review, *Adv. Mater. Interfaces.* 8 (2021). <https://doi.org/10.1002/admi.202002181>.
- [186] A. Spat, H. Almeida, G. Terezinha, M. Taborda, L. Silvestro, P. Jean, P. Gleize, F. Pelisser, Valorization of oat husk ash in metakaolin-based geopolymer pastes, *Constr. Build. Mater.* 367 (2023) 130341. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130341>.
- [187] G.T. dos S. Lima, A. Zaleski, L.U.D.T. Júnior, J.C. Rocha, F. Pelisser, P.J.P. Gleize, Evaluation of the effect of nanosilica and recycled fine aggregate in Portland cement rendering mortars, *Ibracon Struct. Mater. J.* 15 (2022) 1–17.
- [188] E. Mostavi, S. Asadi, M.M. Hassan, M. Alansari, Evaluation of Self-Healing Mechanisms in Concrete with Double-Walled Sodium Silicate Microcapsules, *J. Mater. Civ. Eng.* 27 (2015) 04015035. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0001314](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0001314).
- [189] J.G. Iii, M.M. Hassan, M. Asce, T. Rupnow, M. Asce, M. Barbato, M. Asce, A. Okeil, M. Asce, S. Asadi, Dicyclopentadiene and Sodium Silicate Microencapsulatic Self-Healing of Concrete, *J. Mater. Civ. Eng.* 26 (2014) 886–896. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000892](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000892).

ANEXO

Identificação		Mix		Incorporação de agentes cicatrizantes na matriz cimentícia										Metodologia para os procedimentos de autocicatrização					Propriedades físico-mecânica			Propriedades autocicatrizantes				
Autores	Título	Traço	a/c	Tipo de encapsulamento	Agente de cura		Segundo componente	Método / Produção	Detalhes - Tamanho (mm)		Incorporação na matriz cimentícia			Ensaio pré-fissuração		Tamanho fissura (mm)	Idade da fissura (d)	Tipo de Cura	Tempo de cura (d)	Fluidez mm	Compressão		Selamento Interno(%)		Selamento superficial%	
					Pó/ Líq.	Composição	Revestimento		Ø / comp.	Esp. Revest. mm	% subst. cimento	% subst. areia	% add cimento	Método	Dispositivo						7d	28d	MED	VPS	CMH	
Kim, H. Gi et al. 2018	Self-healing performance of GGBFS based cementitious mortar with granulated activators exposed to a seawater environment	1:3,2	0,4	Grânulo	Pó	Ca(OH) ₂ e Na ₂ SO ₄	PVA	Granulador	Ø 1- 1,5 Ø1,5-3,5	0,136	-	-	10,0	Flexão de 3 pontos	80% de falha no ensaio de flexão	< 0,3	28	Água do mar	60	-	25-49	37-63	-	38-99	-	
Lee and Ryou 2014	Self healing behavior for crack closing of expansive agent via granulation/film coating method	1:3	0,5	Grânulo	Pó	CSA	PVA	Granulador	Ø 0,5	0,012-0,073	10,0	-	-	Flexão de 3 pontos	80% de falha no ensaio de flexão	<0,1 a 0,2	28	Água	28	-	-	-	89-92	-	-	
Alghamri et al. 2020	Self-healing of cracks in mortars using novel PVA-coated pellets of different expansive agents	1:3	0,5	Pellets	Pó	MgO+B e MgO+SF	PVA	Peletizadora	1-2 a 2-4	0,01-0,05	-	5-20	-	Flexão de 3 pontos	Clipe CMOD	0,3 ± 0,05	7	Água	28	129 - 154	18 - 31	25-41	-	-	71-100	
Alghamri et al. 2018	Preparation and polymeric encapsulation of powder mineral pellets for self-healing cement based materials																									
Chrysoula Litina and Al-Tabbaa 2020	First generation microcapsule-based self-healing cementitious construction repair materials	43%OPC, 10%CSA, 38% GGBS, 9% LS	0,13*	Microcapsulas	Líquido	Na ₂ SiO ₃	Gelatina reticulada + Goma arábica	Coacervação complexa	Ø 0,098-0,632	0,005 - 0,02	-	-	2,67-5,34	Flexão de 3 pontos	Clipe CMOD	0,3 ± 0,05	7/28*	UR >90%	28	110-120	8-24	34-49	-	-	41-53	
		23%OPC, 3%CSA, 3%GGBS,3% SF, 68%LS	0,115*																	97-102	21-35	53-58			34-73	
		23% OPC, 77% GGBS	0,18*																	321-333	11-14	17-20			61-65	
Qureshi et al. 2016	Encapsulation of expansive powder minerals within a concentric glass capsule system for self-healing concrete	1:1,5	0,4	Cápsulas de vidro concêntricas	Pó	MgO	Pó	Inserido manualmente na cápsula de vidro	Ø 11,4 e Ø 6,5	0,45	1 cápsula inserida na parte central da amostra			Flexão de 3 pontos	Clipe CMOD	-	-	Temp. Ambiente / UR>90% / Água	56	-	-	-	-	-	-	7,44 -97,5
						OPC																				2,9 - 100
						Bentonita (B)																				2,92-87
						CaO																				9,0-94
						MgO+CaO+B																				9-92
						OPC+MgO+CaO+B																				9-97
Xin Wang et al. 2020	Preparation and Characterization of Self-Healing Mortar Based on "Build-In" Carbonation	1:2,5	0,5	Pellets	Pó	Na ₂ CO ₃	OPC	-	0,65-1,25 1,25-2,5 2,5-5,0	-	-	10-40	-	-	-	-	Água com cal saturada	150-260	19-25	26-29	-	-	-			
Kanellopoulos et al. 2016	The effect of varying volume fraction of microcapsules on fresh, mechanical and self-healing properties of mortars	1:1,15	0,4	Microcapsulas	Líquido	Na ₂ SiO ₃	Gelatina reticulada + Goma arábica	Coacervação complexa	Ø 0,098-0,632	0,005 - 0,02	-	-	0,79-6,0%	Flexão de 3 pontos	Clipe CMOD	0,4* - 0,5	7	Água	28	-	33-47	-	-	-	56-100	
Kanellopoulos et al. 2015	Glass encapsulated minerals for self-healing in cement based composites	1:1,15	0,4	Cápsulas de vidro concêntricas	Líquido	TEOS	Vidro	Inserido manualmente na cápsula de vidro	1,5 ml	0,45	2 cápsula inserida na parte central da amostra			Flexão de 3 pontos	Clipe CMOD	-	7	Temp. Ambiente / UR>90% / Água	28	-	-	-	-	-	3,74-96,09	
						Na ₂ SiO ₃																			6,4-100	
						SC																			8,6-100	
					Pó	MgO					1 cápsula com Pó e 1 cápsula com água														6,4-89,1	
Lee e Ryou 2016	Crack Healing Performance of PVA-Coated Granules Made of Cement, CSA, and Na ₂ CO ₃ in the Cement Matrix	1:3	0,4	Grânulo	Pó	CSA+OPC	PVA	Granulador	Ø 0,3 - 0,5	0,064-0,028	10	-	-	Flexão de 3 pontos	80% de falha no ensaio de flexão	<0,1 / 0,1-0,2 / >0,2	28	Água	28	-	-	-	-	93-96		
						CSA+OPC+Na ₂ CO ₃																		95-99		
						CSA+OPC+Na ₂ CO ₃																		97-98		
						CSA+OPC+Na ₂ CO ₃																		98-99		
						CSA+OPC+Na ₂ CO ₃																		99		
						CSA+OPC+Na ₂ CO ₃																		92-98		
S. Papaioannou et al. 2022	Synthesis and integration of cement-based capsules modified with sodium silicate for developing self-healing cements	1:3	0,5	Grânulo	Pó	OPC	-	Peletizadora	2 - 4	0,15 -0,6	-	5-20	-	Flexão de 3 pontos	Carregamento interrompido a 15% da carga máxima após a fissuração	0,05-0,1	7	Água	28	150-162	-	56-67	-	-	-	

LEGENDA: GGBFS - Escória de Alto forno; Ca (OH)₂ - Hidróxido de Cálcio; Na₂SO₄ - Sulfato de sódio; CSA - Cimento sulfoaluminato de cálcio; PVA - álcool polivinílico; OPC- cimento Portland; SS- silicato de sódio; CMOD - Controle de deslocamento de abertura de boca de trinca; MED- Módulo de Elasticidade Dinâmico; VPS - Velocidade de Pulso Ultrassônico