DANIEL VALÉRIO

Microencapsulamento de metilmetacrilato para aditivar concreto armado conferindo-lhe propriedades de autorreparação

São Paulo

2022

DANIEL VALÉRIO

Microencapsulamento de metilmetacrilato para aditivar concreto armado conferindo-lhe propriedades de autorreparação

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientadora: Profa. Dra. Idalina Vieira Aoki

São Paulo

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisad responsabilidade única de	o e corrigido em o autor e com a a	relação à versão original, sob inuência de seu orientador.
São Paulo, 07 de	Abril	de2022
Assinatura do autor:	Doniel i	<u>bleris</u>
Assinatura do orientador:	Jadin	~ V. Aok

Versão Corrigida

Catalogação-na-publicação

Valério, Daniel Microencapsulamento de metilmetacrilato para aditivar concreto armado conferindo-lhe propriedades de autorreparação / D. Valério -- versão corr. --São Paulo, 2022. 125 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. 1.Concreto armado 2.Autorreparação 3.Microcápsulas 4.Metil metacrilato 5.Técnicas Eletroquímicas I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus por ter me guiado e protegido durante toda essa caminhada.

Agradeço à Professora Idalina Vieira Aoki, por sua disponibilidade, paciência e vontade de ensinar. Gostaria que a senhora soubesse que contribuiu muito para o meu crescimento pessoal e profissional.

Agradeço imensamente à minha família (Pai, Mãe, Bruna e Camila) por todo suporte, por me apoiar em todas as escolhas, mesmo discordando delas. Gostaria que soubessem que em tudo que faço e em cada passo dado em direção aos meus objetivos, a minha cabeça e coração estão em vocês.

Não poderia deixar de prestar os meus mais sinceros agradecimentos à minha parceira de vida, Andréia Carneiro. Obrigado por acreditar em mim, por me incentivar e ajudar em todas as demandas. Sem você, com certeza, eu não teria chegado até aqui.

Agradeço a todos os colegas de laboratório por terem tornado a trajetória do mestrado mais leve. Além disso, gostaria que soubessem que aprendi muito com todos vocês. Fernandão e Jivagão, vocês são excelentes. Fernando Cotting, Brunela e Suelen muito obrigado por terem compartilhado comigo o conhecimento e tempo de vocês. Felipe, Mariel, Paulão e André obrigado por todo suporte, trocas de experiência e convivência diária no laboratório.

Tereza, obrigado pelo carinho e cuidado de todos os dias. Agradeço pelos conselhos, afagos e cafezinhos imprescindíveis para o bom funcionamento da minha cabeça (risada). Você fez falta no finalzinho do trajeto, Tere!

Gostaria de agradecer aos técnicos Denise, Antônio Carlos e Wilson que estiveram o tempo todo disponíveis para me auxiliar e ensinar. A ajuda de vocês foi muito importante. Um agradecimento especial deve ser feito ao Tadeu da oficina. Obrigado pela paciência, boa vontade e educação com a qual você sempre me tratou.

Não poderia deixar de agradecer também ao pessoal do Departamento de Engenharia Civil da POLI-USP por toda a ajuda e paciência. Agradeço especialmente à Juliana Ferreira Fernandes, ao Professor Túlio Nogueira Bittencourt, ao Professor Antônio Domingues de Figueiredo e às Técnicas de laboratório Jéssica Silva Bragatti e Renata Monte que deram contribuições importantíssimas.

Por último, agradeço ao pessoal da secretaria (Graça, Elisete e Alexandre) pelo suporte e atenção.

RESUMO

VALÉRIO, D. **Microencapsulamento de metilmetacrilato para aditivar concreto armado conferindo-lhe propriedades de autorreparação**. 2022. Dissertação (Mestrado) -Departamento de Engenharia Química - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

O concreto é um material amplamente empregado em obras de construção civil no Brasil e no mundo. A sua massiva utilização se deve a algumas características importantes como a sua facilidade de moldagem, alta resistência à compressão, abundância de matéria prima na natureza e baixo custo. Apesar de apresentar elevada resisência à compressão, o concreto não responde bem a esforços de tração. Para resolver esse problema, o concreto e o aço são utilizados em conjunto nas estruturas, trabalhando de forma solidária, um resistindo aos esforços de compressão e o outro aos de tração, respectivamente. A união desses dois materiais é chamada de concreto armado (CA). Um dos problemas mais comuns do CA é o aparecimento de fissuras e trincas no compósito. Sendo assim, o controle das fissuras é importante para assegurar a integridade e durabilidade das estruturas, uma vez que elas podem funcionar como caminhos preferenciais de entrada de agentes agressivos ao concreto e ao aço embutido. Uma das questões relacionadas ao fissuramento do CA é a corrosão do reforço de aço, que pode ocorrer sem ser notada, já que esse material está envolto pelo concreto. Dessa forma, a evolução do processo corrosivo pode colocar em risco a vida de pessoas, trazer prejuízos econômicos e até ambientais. A fim de mitigar esses problemas, surgiu a necessidade de tornar o concreto menos susceptível a ocorrência de fissuras. Uma das soluções encontradas para essa finalidade é a autorreparação do concreto. Nesse sentido, o presente trabalho tem como principal objetivo conferir ao concreto propriedades autorreparadoras, por meio da incorporação de um monômero (MMA- metil metacrilato) e do seu ativador da polimerização (BPO – peróxido de benzoíla) na matriz do compósito. Para tanto, foram sintetizadas microcápsulas poliméricas funcionalizados com 3 - aminopropiltrietoxissilano (APTES) e preenchidas com uma solução de MMA e DMPT (n, n-dimetil-p-toluidina) para aditivação do concreto. A verificação do encapsulamento da solução de MMA e DMPT foi feita por meio da técnica analítica de FTIR e por imagens de microscopia eletrônica de varredura. A técnica de FTIR também foi utilizada na investigação da eficácia do processo de funcionalização. Para obter a distribuição de tamanho das partículas, foram realizados ensaios de difração a laser. A fim de verificar a influência da presença das microcápsulas na matriz de concreto, foram realizados ensaios de absorção de água e resistência a compressão axial e diametral. Com vistas a verificar a ocorrência de autorreparação, foram realizados ensaios de velocidade de pulso ultrassônico (VPU) e eletroquímicos como potencial de circuito aberto (OCP), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e resistência de polarização linear (RPL). A aplicação das técnicas mencionadas mostrou que as microcápsulas obtidas apresentam formato regular esférico e distribuição de tamanho entre 50 μ m e 160 μ m. Pôde-se observar que as quantidades de microcápsulas adicionadas ao concreto (3 % e 6 % em relação à massa de cimento), afetaram de forma positiva a resistência à compressão do material. Além disso, a adição de microcápsulas em quantidade igual a 3 % em relação à massa de cimento apresentou os melhores resultados de autorreparação.

Palavras-chave: Concreto armado. Autorreparação. Microcápsulas. Metil metacrilato. Resistência à compressão axial e diametral. Técnicas Eletroquímicas.

ABSTRACT

VALÉRIO, D. **Microencapsulation of methylmethacrylate to additivate reinforced concrete giving it self-healing properties**. 2022. Dissertação (Mestrado) -Departamento de Engenharia Química - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

Concrete is a material widely used in civil construction worldwide. Its massive use is due to some important features such as its ease of molding, high compressive strength, abundance of raw material in nature and low cost. Despite holding high compressive strength, concrete does not respond well to tensile stresses. To solve this problem, concrete and steel are used together in the structures, working in solidarity, one resisting the compression efforts and the other the tensile ones, respectively. The union of these two materials is called reinforced concrete (RC). One of the most common problems of RC structures is the appearance of fissures and cracks in the composite. Therefore, the control of fissures is important to ensure the integrity and durability of buildings since they can work as preferential routes of entry of aggressive agents to concrete and embedded steel. One of the issues related to RC cracking is the corrosion of steel reinforcement, which can occur without being noticed, since this material is covered by concrete. In this way, the evolution of the corrosive process can put people's lives at risk, bringing economic and even environmental damage. In order to mitigate these problems, it was verified the need to make concrete less susceptible to fissures occurrence. One of the solutions found for this purpose is the self-healing of concrete. In this sense, the present work has as main objective to give the concrete self-repairing properties, through the incorporation of a monomer (MMA-methyl methacrylate) and its polymerization activator (BPO - benzoyl peroxide) in the composite matrix. For this purpose, polymeric microcapsules with poli-ureaformaldehyde-melamine shell and a solution of MMA and DMPT (n, n-dimethyl-p-toluidine) as core, were synthesized and further functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES), to be added in concrete. The verification of MMA and DMPT solution encapsulation was performed using the FTIR analytical technique and scanning electronic microscopy images. The FTIR technique was also used to investigate the effectiveness of the functionalization process. To obtain the particle size distribution, laser diffraction tests were performed. To verify the influence of microcapsules' presence in concrete matrix, tests of water absorption, compression and tensile strength were carried out. To investigate the occurrence of self-repair, ultrasonic pulse velocity (UPV) and electrochemical tests such as open circuit potential (OCP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and linear polarization

resistance (LPR) were performed. The application of afore mentioned techniques showed that the obtained microcapsules have a regular spherical shape and a size distribution between 50 μ m and 160 μ m. It could be observed that the amounts of microcapsules added to the concrete (3 % and 6 % in relation to the cement mass) positively affected its compressive strength. Moreover, the addition of 3 % of microcapsules in concrete, regarding cement mass, showed the best self-repair and anticorrosive results.

Palavras-chave: Reinforced Concrete. Self-healing. Microcapsules. Methylmethacrylate. Compression and Tensile Strength. Electrochemical Techniques.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Cura do concreto realizada em campo
Figura 2 - Cobrimento (c) da armadura de aço em uma estrutura de concreto armado7
Figura 3 – Diagrama de equilíbrio termodinâmico do sistema Fe – H_2O a 25°C9
Figura 4 – Ilustração esquemática dos CPs utilizados para realização dos ensaios de EIS A)
Vista frontal e B) Vista Superior
Figura 5 – Diagramas de Nyquist obtidos após 24 meses de exposição ao ambiente marinho A)
CPs com relação a/c = 0,46, B) CPs com relação a/c = 0,50 e C) CPs com relação a/c = 0,7015
Figura 6 – Ilustração esquemática dos CPs utilizados para realização de medidas eletroquímicas
Figura 7 – Ilustração esquemática da célula eletrolítica utilizada para realizar os ensaios de EIE
(corte frontal)17
Figura 8 – Diagramas de Nyquist para os CPs submetidos à câmara de carbonatação, de acordo
com os dias de permanência17
Figura 9 - Curvas de polarização potenciodinâmica, com eixo da corrente em escala: A)
logarítmica e B) linear
Figura 10 - Curva de polarização plotada em escala linear com ênfase na região de baixas
sobretensões (- 20 mV < η < 20 mV)
Figura 11 – Triplicata dos resultados de variação da RPL e do OCP da armadura embebida no
concreto, ao longo do período de imersão em solução de NaCl 3 % m/m23
Figura 12- Aparato para realização do ensaio de medição do potencial de corrosão25
Figura 13 - Evolução do potencial de corrosão em função do tempo para o aço-carbono
embutido em CPs de concreto aditivados com quantidades de lama vermelha iguais a (0, 10, 20
e 30) %27
Figura 14 - A) Ilustração esquemática dos CPs produzidos para condução dos ensaios e B)
Ensaio de potencial de circuito aberto em andamento
Figura 15 – Esquema de autorreparação proposto por White e sua equipe
Figura 16 – Tipos de transmissão utilizados nos ensaios de VPU A) Direta, B) Indireta e C)
Semidireta
Figura 17 – Diagrama do tempo de propagação de onda em função do tempo de autorreparação
(dias)
Figura 18 – A) Ilustração esquemática do posicionamento do CP no equipamento e B) Foto de
um ensaio de flexão de três pontos em CP de concreto

Figura 19 – Diagramas de Nyquist obtidos após 1 dia de imersão em solução de NaCl
Figura 20 - Esquema simplificado da síntese de microcápsulas pelo processo de
emulsão/polimerização41
Figura 21- Representação simplificada da formação de (BPO)r através da reação de oxirredução
entre DMPT e BPO44
Figura 22 – Reação de polimerização do MMA por meio da interação com o iniciador (BPO)r
Figura 23 - Ilustração esquemática da síntese das microcápsulas46
Figura 24 - Sequência de tratamento dos vergalhões A) Após serem cortados, B) Após
tratamento por limpeza mecânica e C) Após aplicação de tinta epóxi50
Figura 25 – A) Fôrma utilizada para moldar os CPs prismáticos armados e B) Exemplo de CP
produzido com dimensões em milímetros51
Figura 26 – A) CPs prismáticos não armados e B) CPs cúbicos não armados52
Figura 27 – A) CPs cilíndricos nas fôrmas e B) CPs cilíndricos desmoldados52
Figura 28 - SHIMADZU, modelo UH – 2000kNXR localizada no Hall Tecnológico da Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo (USP)54
Figura 29 - Prensa SHIMADZU pronta para iniciar ensaio de: A) compressão axial e B)
compressão diametral
Figura 30 – Métodos de pesagem: A) Pesagem convencional e B) Pesagem suspensa56
Figura 31 – Prensa SHIMADZU pronta para iniciar ensaio de tração na flexão57
Figura 32 – CPs em imersão durante os ensaios eletroquímicos59
Figura 33 – Corte esquemático da face longitudinal inferior dos CPs59
Figura 34 - Realização de medidas de potencial de circuito aberto60
Figura 35 – Testes de arranjos eletroquímicos A) Arranjo 1, B) Arranjo 2, C) Arranjo 3 e D)
Arranjo 461
Figura 36 – A) Exemplar de CP utilizado nos testes de arranjos eletroquímicos (configuração
triangular) e B) Exemplar de CP utilizado nos ensaios eletroquímicos de EIE e RPL
(configuração linear)62
Figura 37 - Célula eletroquímica utilizada para realização dos ensaios de EIE e RPL dentro da
gaiola de Faraday (CP com configuração linear)63
Figura 38 – Equipamento para medidas de VPU sendo A) calibrado e B) utilizado64
Figura 39 – Soluções 1, 2 e 3 A) nos momentos iniciais do teste e B) 2 horas após o início do
teste

Figura 40 - Imagens das microcápsulas obtidas por MEV A) Visão geral e B) Visão aproximada
com detalhe das medidas67
Figura 41 - Histograma de distribuição volumétrica e curva de valor acumulado das
microcápsulas sintetizadas
Figura 42 - Espectros de FTIR obtidos para a solução de MMA e DMPT, para as cápsulas
intactas e para as cápsulas vazias69
Figura 43 - Diagrama de variação do Potencial Zeta das microcápsulas em função do tempo de
residência na solução do aminossilano APTES71
Figura 44 - Espectros de FTIR obtidos para a casca da microcápsula funcionalizada e vazia e
para o APTES utilizado na funcionalização72
Figura 45 - Gráfico dos resultados de resistência à tração com os valores médios e desvios
padrão75
Figura 46 - Gráfico dos resultados de resistência à compressão com os valores médios e desvios
padrão77
Figura 47 – Resultados dos ensaios de absorção de água sob imersão e fervura80
Figura 48 – Resultados de VPU obtidos para os CPs não aditivados (CONTROLE)84
Figura 49 - Resultados de VPU obtidos para os CPs com 3 % de aditivação85
Figura 50 - Resultados de VPU obtidos para os CPs com 6 % de aditivação
Figura 51 – Resultados de OCP para os 3 sistemas avaliados na condição INTACTOS89
Figura 52 - Resultados de OCP para os 3 sistemas avaliados na condição REPARADOS90
Figura 53 - Diagramas de Bode obtidos para os arranjos de eletrodos avaliados sob imersão em
solução de NaCl 5 % m/m. A) Módulo de Impedância Z x Freq e B) Ângulo de fase x Freq92
Figura 54 - Diagramas de Nyquist obtidos para os arranjos de eletrodos avaliados com os CPs
em solução de NaCl 5 % m/m93
Figura 55 - Resultados de EIE obtidos para os CPs do grupo CONTROLE na condição
INTACTOS e imersos em solução de NaCl 5 %. A) Z x Freq, B) Ângulo de fase x Freq e C)
Diagramas de Nyquist95
Figura 56 - Resultados de EIE obtidos para os CPs do grupo ADT_3 % na condição INTACTOS
e imersos em solução de NaCl 5 %. A) Z x Freq, B) Ângulo de fase x Freq e C) Diagramas de
Nyquist96
Figura 57 - Resultados de EIE obtidos para os CPs do grupo ADT_6 % na condição INTACTOS
e imersos em solução de NaCl 5 %. A) Z x Freq, B) Ângulo de fase x Freq e C) Diagramas de
Nyquist

Figura 58- Resultados de módulo de impedância em BF em função do tempo de imersão em solução de NaCl 5 % m/m, obtidos para os 3 sistemas avaliados na condição INTACTOS ...99 Figura 59 - Resultados de EIE obtidos para os CPs do grupo CONTROLE na condição REPARADOS e imersos em solução de NaCl 5 %. A) |Z| x Freq, B) Ângulo de fase x Freq e Figura 60 - Resultados de EIE obtidos para os CPs do grupo ADT_3 % na condição REPARADOS A) Diagrama de Bode |Z| x Freq., B) (°) x Freq e C) Nyquist102 Figura 61 - Resultados de EIE obtidos para os CPs do grupo ADT_6 % na condição Figura 62 - Resultados de EIE em BF em função do tempo de imersão, obtidos para os três sistemas avaliados na condição REPARADOS......104 Figura 63 – A) Exemplo de curva de RPL obtida e B) tratamento dos dados para obtenção de Figura 64 - Resultados de icorr em função do tempo de imersão em solução de NaCl 5%, obtidos para os três sistemas avaliados na condição INTACTOS106 Figura 65 - Resultados de icorr em função do tempo de imersão em solução de NaCl 5%, obtidos para os três sistemas avaliados na condição REPARADOS108 Figura 66 – Espécimes rompidos do sistema CONTROLE nas condições: A) Intacto e B) Figura 67 – Espécimes rompidos do sistema ADT_3 % nas condições: A) Intacto e B) Reparado Figura 68 – Espécimes rompidos do sistema ADT_6 % nas condições: A) Intacto e B) Reparado

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Correspondência entre classe de agressividade ambiental e cobrimento nominal para
diferentes tipos de elementos estruturais8
Tabela 2 - Probabilidade de ocorrência de corrosão da armadura embutida no concreto em
função do potencial de corrosão25
Tabela 3 - Faixas mássicas para a produção das microcápsulas de poli-ureia-formaldeído-
melamina
Tabela 4 – Relação de tipos de CPs produzidos e ensaios realizados
Tabela 5 – Esquema de realização dos ensaios de acordo com os grupos de CPs58
Tabela 6 – Arranjos eletroquímicos avaliados60
Tabela 7 - Conteúdo dos frascos utilizados nos ensaios de polimerização65
Tabela 8 – Atribuições aos principais picos obtidos nos espectros da Figura 4269
Tabela 9 - Principais picos obtidos nos espectros da Figura 4473
Tabela 10 – Resultados dos ensaios de resistência à tração75
Tabela 11 - Resultados do teste de ANOVA, obtidos por meio do software PAST, para
diferenciação das médias dos ensaios de tração por compressão diametral76
Tabela 12 – Resultados dos ensaios de resistência à compressão
Tabela 13 - Resultados do teste de ANOVA, obtidos por meio do software PAST, para
diferenciação das médias dos ensaios de resistência à compressão diametral78
Tabela 14 – Resultados do teste de Tukey, obtidos por meio do software PAST, para os ensaios
de resistência à compressão diametral78
Tabela 15 - Resultados do teste de ANOVA, obtidos por meio do software PAST, para
diferenciação das médias dos ensaios de absorção80
Tabela 16 - Resultados do teste de Tukey, obtidos por meio do software PAST, para os ensaios
de absorção81
Tabela 17 – Resultados dos ensaios de absorção de água por imersão e fervura81
Tabela 18 – Velocidades de onda ultrassônica83
Tabela 19 – Valores de FR obtidos com a técnica de VPU
Tabela 20 – Identificação dos CPs de acordo com as situações representadas

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- a/c Relação água cimento
- AF Altas Frequências
- APTES 3-aminopropiltrietóxisilano
- BF Baixas Frequências
- BPO Peróxido de Benzoíla
- CA ou RC Concreto Armado ou Reinforced Concrete
- CE Contra Eletrodo
- **Cl⁻** Íons cloreto
- CO2 Gás carbônico
- CP Corpos de Prova
- CSH Silicato de Cálcio Hidratado
- DMPT N,N-dimetil-p-toluidina

EIE ou EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica ou Eletrochemical Impedance Spectroscopy

- ENH Eletrodo Normal de Hidrogênio
- FR Fator de Recuperação
- FTIR Espectroscopia na Região do Infra Vermelho
- icorr Velocidade de corrosão instantânea
- LVDT Linear Variable Displacement Transducer
- MEV Microscopia Eletrônica de Varredura
- MMA Metil Metacrilato ou Methyl Methacrylate
- **OCP** Potencial de Circuito Aberto
- PA Pureza Analítica
- PUFM Poli-urea-formaldeído-melamina
- **RE** Eletrodo de Referência
- RPL ou LPR Resistência à Polarização Linear ou Linear Polarization Resistance

TEOS - Tetra-etil-orto-silicato

VPU ou UPV - Velocidade de Pulso Ultrassônico ou Ultrassonic Pulse Velocity

WE – Eletrodo de trabalho

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO1
2.	OBJETIVO4
2.1.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS4
3.	REVISÃO DA LITERATURA
3.1.	CONCRETO E CONCRETO ARMADO5
3.2.	CORROSÃO NO CONCRETO ARMADO8
3.2.1.	Corrosão generalizada na armadura do concreto10
3.2.2.	Corrosão localizada (por pites) na armadura do concreto11
3.3. CON	FORMAS DE AVALIAÇÃO DA CORROSÃO EM ARMADURAS DE CRETO12
3.3.1.	Avaliação por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)12
3.3.2.	Avaliação por medida de resistência à polarização linear (RPL)18
3.3.3.	Avaliação por medida de potencial de circuito aberto (OCP)24
3.4.	EFEITO DE AUTORREPARAÇÃO OU SELF-HEALING
3.5.	AUTORREPARAÇÃO NO CONCRETO
3.6. CON	FORMAS DE AVALIAÇÃO DO EFEITO DE AUTORREPARAÇÃO NO CRETO
3.6.1.	Avaliação da autorreparação por ensaios de velocidade de pulso ultrassônico .32
3.6.2.	Avaliação da autorreparação por ensaios de tração na flexão
3.6.3.	Avaliação do efeito de autorreparação por ensaios eletroquímicos
3.7.	MÉTODOS DE ENCAPSULAMENTO40
3.7.1.	Síntese de microcápsulas por emulsão/polimerização40
4.	MATERIAIS E MÉTODOS43
4.1.	MATERIAIS43
4.2. BPO	ESCOLHA E AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DO USO DO MMA, DMPT E COMO SISTEMA AUTORREPARADOR PARA O CONCRETO

4.3.	SÍNTESE DAS MICROCÁPSULAS DE PUFM CONTENDO A SOLUÇÃO DE
MMA E	E DMPT 1 % M/M
4.4.	FUNCIONALIZAÇÃO DAS MICROCÁPSULAS46
4.5.	CARACTERIZAÇÃO DAS MICROCÁPSULAS POR ESPECTROSCOPIA NA
REGIÃ	O DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)47
4.6.	CARACTERIZAÇÃO DAS MICROCÁPSULAS POR MICROSCOPIA
ELETR	ÔNICA DE VARREDURA (MEV)
4.7.	CARACTERIZAÇÃO DAS MICROCÁPSULAS POR DIFRAÇÃO A LASER48
4.8.	DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE ENCAPSULAMENTO48
4.9.	PREPARO DOS MATERIAIS UTILIZADOS PARA PRODUZIR OS CPS DE
CONCE	RETO ARMADO
4.10.	PREPARO DOS CORPOS DE PROVA DE CONCRETO COM E SEM
ARMA	DURA
4.11.	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO CONCRETO53
4.11.1.	Ensaios de caracterização mecânica53
4.11.2.	Ensaio de absorção de água55
4.12.	ENSAIOS DE TRAÇÃO NA FLEXÃO56
4.13.	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS
4.13.1.	Medidas de OCP59
4.13.2.	Ensaios de EIE e RPL60
4.14.	ENSAIOS DE VELOCIDADE DE PULSO ULTRASSÔNICO
5. R	ESULTADOS E DISCUSSÕES65
5.1.	AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DO USO DO MMA, DMPT E BPO COMO
SISTEN	AAAUTORREPARADOR PARA O CONCRETO
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DAS MICROCÁPSULAS QUANTO À MORFOLOGIA E
DISTRI	BUIÇÃO DE TAMANHO66
5.3.	VERIFICAÇÃO DO ENCAPSULAMENTO DA SOLUÇÃO DE MMA E DMPT
PELAS	CÁPSULAS DE PUFM

REFEF	RÊNCIAS
7. SI	UGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS116
6. C	ONCLUSÕES114
5.7.3.	Rompimento dos CPs de Concreto Armado109
5.7.2.3.	Resultados das medidas de RPL104
5.7.2.2.	Resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica91
5.7.2.1.	Resultados obtidos por medidas de potencial de circuito aberto88
5.7.2.	Avaliação da autorreparação por ensaios eletroquímicos87
5.7.1.	Avaliação da autorreparação por ensaios de Velocidade de Pulso Ultrassônico83
5.7.	AVALIAÇÃO DA AUTORREPARAÇÃO DO CONCRETO83
5.6.3.	Ensaios de absorção de água79
5.6.2.	Ensaios de compressão axial76
5.6.1.	Ensaios de compressão diametral74
3.6. ADITIV	AÇÃO
5.5.	EFICIENCIA DE ENCAPSULAMENTO
	CAPSULAS
5.4.	VERIFICAÇÃO DA EFICÁCIA DO PROCESSO DE FUNCIONALIZAÇÃO DAS
~ 1	VEDIERA CÃO DA FEICÁCIA DO DROCEMO DE EINICIONALIZA CÃO DAS

1. INTRODUÇÃO

O concreto é um dos materiais mais utilizados no planeta, devido à sua fácil moldagem enquanto no estado líquido, boa resistência à compressão, abundância de matéria prima na natureza e baixo custo. Em 2009, Pedroso afirmou em seu estudo que, segundo a *Federación Iberoamericana de Hormigón Premesclado*, são consumidos cerca de 11 bilhões de toneladas de concreto por ano no mundo, o que representa um consumo anual médio de 1,9 toneladas de concreto por habitante terrestre, valor esse que é menor apenas do que o consumo de água (PEDROSO, 2009).

Apesar de muito resistente a esforços de compressão, o concreto por si só não responde bem a esforços de tração, sendo necessária a utilização do aço nas estruturas para que elas resistam a esses esforços (BASTOS, 2006). Ao concreto com barras de aço embutidas, dá-se dá o nome de concreto armado (CA). Além da vantagem do ponto de vista estrutural, o CA tem outra característica relevante, que é a proteção contra a corrosão que o concreto confere ao aço, devido à sua elevada alcalinidade (BASTOS, 2006; KUMAR, 1998).

O vasto uso do CA para construir estruturas que ficam expostas a grandes cargas de tração e compressão, bem como a ambientes muito hostis como o industrial e o marinho, faz com que essas estruturas sejam muito exigidas e não raramente precisem de reparos devido aos danos gerados por essas condições severas. Como consequência, os custos anuais com a manutenção de pontes e prédios podem chegar a alguns bilhões de dólares em vários países (KAEFER, 1998). Outro aspecto importante do CA é que, em muitos casos, os danos sofridos por essas estruturas não são visíveis, o que pode causar falha em serviço, sem que a mesma apresente sinais prévios, podendo colocar a vida de usuários em perigo, causar prejuízos econômicos e até ambientais (HELENE, 1993).

Um dos problemas mais comuns do CA é o aparecimento de fissuras e trincas. Segundo Silva (2003), as fissuras ocorrem no CA devido a várias razões, como a baixa resistência a tensões de tração do concreto e a ocorrência de retração no período de cura. Apesar de indesejável, a fissuração é um fenômeno natural no CA, cujo controle é importante para assegurar a integridade estrutural e a durabilidade, pois as fissuras e trincas podem funcionar como portas de entrada para agentes causadores da corrosão da armadura embutida no concreto.

Problemas de corrosão em estruturas e equipamentos construídos com materiais metálicos são bastante comuns, visto que esse processo ocorre de forma espontânea e culmina

na degradação desses objetos (GENTIL, 2007). Assim como nas estruturas em que os metais ficam diretamente expostos ao ambiente, o aço-carbono utilizado nas estruturas de CA também sofre corrosão, apesar de estar envolvido pela matriz cimentícia. Os agentes que mais comumente causam a corrosão da armadura do CA são, os íons cloreto (Cl⁻) e o gás carbônico (CO₂) (KUMAR, 1998).

A fim de tornar as estruturas de CA mais duradouras e diminuir os gastos com manutenção, verificou-se a necessidade de conferir ao concreto propriedades que o tornasse menos dependente de reparos e intervenções externas. Um dos caminhos para alcançar esse objetivo, é fazer com que o concreto consiga se autorreparar após o aparecimento de fissuras. Ao concreto com propriedades cicatrizantes, dá-se o nome de *self-healing concrete* (XU; YAO, 2014). A autorreparação no concreto pode ser obtida através de diversas abordagens, como a incorporação na matriz cimentícia de: bactérias capazes de precipitar carbonato de cálcio por meio de atividade metabólica (JONKERS et al., 2010); baixa relação a/c (massa de água em relação à massa de cimento utilizada), aditivos cristalizantes (RAJCZAKOWSKA et al., 2019); e agentes autorreparadores encapsulados que são liberados quando as cápsulas são rompidas (DONG et al., 2016).

Neste trabalho, a auto cicatrização do concreto foi obtida por meio da incorporação de um monômero e do seu ativador da polimerização na matriz do compósito. Para isso, o monômero foi aprisionado em microcápsulas poliméricas, enquanto o ativador da polimerização foi inserido diretamente no concreto. Desta forma, na ocorrência de uma fissura, as microcápsulas poliméricas são rompidas, o monômero autorreparador é liberado, escoa pela fissura e encontra o ativador da polimerização que está disperso na matriz do concreto. Uma vez que isso acontece, a polimerização ocorre, de maneira que o polímero resultante ocupa a região da fissura, reparando-a.

Van Tittelboom et al. (2011) utilizou uma abordagem similar a esta e obteve resultados animadores utilizando tubos de vidro e de cerâmica de escala milimétrica como reservatórios do agente autorreparador. Sendo assim, o aprisionamento do agente autorreparador em reservatórios micrométricos, realizado neste trabalho, foi um importante avanço em direção a utilização do MMA como agente autocicatrizante para o concreto, uma vez que possibilitou a avaliação de características importantes do material, como a resistência à tração e à compressão. Este tipo de avaliação era inviável utilizando containers de dimensões

milimétricas, pois, estes representam vazios muito grandes dentro do concreto, diminuindo muito a resistência do material aos esforços supramencionados.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi elaborar um aditivo capaz de conferir ao concreto propriedades autorreparadoras e anticorrosivas. Para tanto, foram sintetizadas microcápsulas de poli-ureia-formaldeído-melamina (PUFM), funcionalizadas com 3-aminopropiltrietóxisilano, contendo em seu interior o agente autorregenerante. Este agente se trata de uma mistura de metacrilato de metila (MMA) e N,N-dimetil-p-toluidina (DMPT) na proporção de 1 % em massa em relação à massa de MMA. Além das microcápsulas, o sistema autorreparador proposto é composto pelo peróxido de benzoíla (BPO), que foi adicionado diretamente ao concreto (sem encapsulamento), para agir como o catalizador da polimerização do MMA.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver uma metodologia de preparo das microcápsulas de poli-ureia-formaldeídomelamina contendo MMA e DMPT em seu interior.
- Avaliar o efeito da presença das microcápsulas nas propriedades de absorção de água, resistência à compressão e resistência à tração do concreto.
- Avaliar os efeitos anticorrosivos e de autorreparação no concreto, causados pelo sistema autocicatrizante proposto.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. CONCRETO E CONCRETO ARMADO

Segundo Metha e Monteiro (2014), o concreto atual é fruto da evolução dos materiais utilizados nas primeiras construções de que se tem notícia, quando, ainda no período neolítico, os povos do mediterrâneo e da costa atlântica edificaram as primeiras construções de pedra. A partir de então, a necessidade dos nossos antepassados de melhorar as suas condições de moradia nos guiou até chegar à formulação do concreto contemporâneo.

O concreto utilizado nas construções de hoje é uma mistura de cimento, água, areia e pedras, sendo os dois últimos conhecidos como agregados (BASTOS, 2006; MEHTA; MONTEIRO, 2014). As características do concreto têm influência direta dos seus constituintes. O cimento é um pó fino com propriedades aglomerantes, constituído basicamente pelo clínquer moído e adições de gipsita (CaSO₄.2H₂O). O clínquer, que é o principal componente do cimento, é obtido através da calcinação de proporções adequadas de calcário e argila, dando origem às seguintes fases: silicatos tricálcicos (3CaO.SiO₂), silicatos dicálcicos (2CaO.SiO₂), aluminato tricálcico (3CaO.Al2O3) e ferro aluminato tetracálcico (4CaO.Al2O3.Fe2O3) (MELO, 2009; SENFF; FOLGUEIRAS; HOTZA, 2005). Quando em contato com a água, esses compostos dão origem principalmente aos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), a portlandita (Ca(OH)₂) e a etringita (3CaO.Al₂O₃.3CaSO₄.31H₂O) (MELO, 2009). A etringita é a primeira a ser formada após o cimento entrar em contato com a água. Ela se forma devido à reação da gipsita com os aluminatos e faz com que a pega do cimento não seja iniciada logo após a mistura do mesmo com a água, tendo, portanto, papel muito importante na moldagem das estruturas de concreto (MELO, 2009). O hidróxido de cálcio, por sua vez, é formado a partir da hidratação dos silicatos e é o principal responsável pela elevada alcalinidade do concreto (12,5 < pH < 13,5), o que confere uma notável proteção contra a corrosão ao aço embutido (KUMAR, 1998; MELO, 2009). Os silicatos de cálcio hidratados são os últimos a serem formados. Eles são responsáveis pelo endurecimento e ganho de resistência mecânica da matriz de concreto ao longo do tempo.

Segundo a ABNT NBR 7211 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2009), os agregados utilizados no concreto devem ser compostos por grãos de minerais duros, compactos, estáveis, limpos e livres de substâncias que afetem a hidratação e o endurecimento do cimento, bem como a proteção da armadura do concreto contra a corrosão.

A água é responsável pela hidratação do cimento Portland dando origem ao C-S-H, a portlandita (Ca(OH)₂) e a etringita, citados anteriormente. A quantidade de água adicionada na mistura que dá origem ao concreto, que é medida através da relação a/c, tem influência direta em características como a trabalhabilidade do concreto no estado fresco, a resistência à compressão no estado seco e a proteção do concreto contra a corrosão da armadura (BROOMFIELD, 2006; MEHTA; MONTEIRO, 2014; TUTIKIAN; HELENE, 2011). Para garantir que a água utilizada no amassamento do concreto hidrate o cimento de maneira eficaz e não seja perdida por evaporação precocemente é essencial que se faça a cura.

A cura é definida como a medida adotada para evitar a evaporação da água de amassamento do concreto e é feita de diversas maneiras (ANDOLFATO, 2002; BATTAGIN et al., 2010). Em laboratório, a cura pode ser feita por imersão dos corpos de concreto em tanques de água, utilização de câmaras com umidade controlada, envolvimento das amostras em cobertores plásticos, entre outros (BATTAGIN et al., 2010). Por outro lado, em campo são utilizados métodos que permitam abranger áreas com maiores dimensões, como, por exemplo, a cobertura de lajes com lona, serragem ou panos, que são molhados de maneira a deixar a superfície concretada sempre saturada em umidade. A Figura 1 ilustra esse tipo de procedimento.





Fonte – Adaptado de Kosmatka, Kerkhoff e Panarese (2011)

Na Figura 1, a água é mantida enclausurada e em contato com a superfície concretada pela utilização de um filme plástico. Esse procedimento evita problemas provenientes da perda precoce da água de amassamento do concreto, como a retração que causa fissuras e trincas. O concreto é um material que apresenta elevada resistência à compressão, porém, baixa resistência a esforços de tração (BASTOS, 2006; KAEFER, 1998). Da necessidade de conferir resistência a esforços de tração ao concreto, surgiu o concreto armado (CA), que é um material no qual o aço trabalha em conjunto com o concreto, um suportando as tensões de tração e o outro as tensões de compressão, respectivamente. A utilização conjunta desses dois materiais só é possível devido à boa aderência entre eles e aos seus coeficientes de dilatação térmicos serem muito próximos. Dessa forma, quando o CA é submetido a variações de temperatura, a expansão e a retração do aço e do concreto ocorrem em quantidades praticamente iguais, não causando danos a nenhum dos materiais (BASTOS, 2006). No Brasil, a norma que fixa os requisitos básicos para o uso do CA é a ABNT NBR 6118 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2014). Essa norma cita uma série de parâmetros importantes a serem seguidos, entre eles se destaca o cobrimento da armadura de aço, que é a espessura da camada de concreto a ser utilizada sobre a face mais externa do aço embutido, a fim de protegê-lo da ação de agentes que possam deteriorá-lo, como é o caso do Cl⁻ e CO₂. A Figura 2 ilustra o cobrimento em uma estrutura qualquer de CA.

Figura 2 - Cobrimento (c) da armadura de aço em uma estrutura de concreto armado



Fonte – Autoria própria

A ABNT NBR 6118 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2014) define o cobrimento como uma relação entre a classe de agressividade a qual a estrutura será submetida quando em serviço e o tipo de elemento estrutural a ser construído. A Tabela 1 extraída desta norma mostra esta relação.

		Classe de agressividade ambiental			
Tipo de estrutura	Componente ou elemento	Ι	II	III	IV
		Cobrimento nominal (mm)			
	Laje	20	25	35	40
Concreto armado	Viga/pilar	25	30	40	50
	Elementos estruturais em	30 40		50	
	contato com o solo			20	

 Tabela 1 - Correspondência entre classe de agressividade ambiental e cobrimento nominal para

 diferentes tipos de elementos estruturais

Fonte – Adaptado de (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2014)

As classes de agressividades referidas pela Tabela 1 são: I) Agressividade fraca, correspondente a ambientes rurais; II) Agressividade moderada, correspondente a ambientes urbanos; III) Agressividade forte, correspondente a ambientes marinhos e industriais; IV) Agressividade muito forte, correspondente a ambientes industriais com fatores agravantes e ambientes com respingos de maré (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2014).

3.2. CORROSÃO NO CONCRETO ARMADO

A corrosão de materiais metálicos é definida como a degradação espontânea desses, motivada por fenômenos químicos ou eletroquímicos, ocasionados pela interação dos metais com os ambientes nos quais eles se encontram inseridos. Essa degradação pode impactar diretamente na integridade estrutural do material metálico, tornando-o impróprio para o uso (GENTIL, 2007; RIBEIRO et al., 2013). Devido à vasta utilização dos metais e suas ligas para a construção de equipamentos e estruturas, os gastos com a corrosão são muito grandes em todo o mundo. Em 2016, Gerhardus et al. (2016) desenvolveram um estudo reportado pela NACE *International* denominado *International Measures of Prevention, Aplication, and Economics of Corrosion Technologies Study* (IMPACT), baseado em pesquisas anteriores àquele ano e concluiu que os custos anuais globais com a corrosão chegam a 2,5 trilhões de dólares, valor que representa 3,4 % do PIB total dos EUA no ano de 2013, deixando evidente os impactos econômicos que a corrosão pode gerar.

A corrosão também ocorre no concreto armado, apesar da barreira física e da alta alcalinidade da matriz cimentícia, que ajuda na formação da camada passiva no aço-carbono.

Essa passivação é evidenciada ao se analisar o diagrama de Pourbaix para o ferro (Fe), exposto na Figura 3.



Figura 3 – Diagrama de equilíbrio termodinâmico do sistema Fe – H₂O a 25°C

Fonte – Adaptado de Oliveira et al. (2018)

O potencial de eletrodo do Fe, dentro do concreto, geralmente se apresenta entre (- 0,400 e + 0,150) V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Portanto, em condições normais de elevada alcalinidade $12,5 \le pH \le 13,5$, como é o caso do concreto, o Fe se encontra na região de passivação do diagrama de Pourbaix. A Figura 3, que assinala com um retângulo azul onde os intervalos de potencial e pH mencionados anteriormente se interceptam, confirma a passivação do ferro nessas condições.

Assim como em qualquer processo de corrosão eletroquímica, a corrosão no CA deve obedecer a três premissas básicas: presença de um eletrólito com boa condutividade iônica, presença de uma diferença de potencial em áreas da armadura para funcionar como força eletromotriz do processo corrosivo e, por último, uma espécie oxidante, como o O₂, para reduzir-se enquanto o Fe da armadura oxida (HELENE, 1993; RIBEIRO et al., 2013).

Na presença de agentes agressivos, como o Cl^- e CO_2 , podem ocorrer alterações nas condições normais do sistema concreto/aço-carbono, que propiciam o início do processo de corrosão do aço. Este processo pode se dar de forma generalizada ou localizada, dependendo do agente agressivo em contato com o sistema (POURSAEE, 2014). Uma vez que o processo de corrosão tem início na armadura do CA, os efeitos degenerativos se manifestam através da fissuração do concreto de cobrimento, redução da secção transversal do aço e perda de aderência entre a armadura e o concreto, comprometendo o desempenho estrutural e a vida útil do material (HELENE, 1993; MAYER; GEHLEN; DAUBERSCHMIDT, 2021).

3.2.1. Corrosão generalizada na armadura do concreto

A corrosão generalizada do aço-carbono embutido no concreto ocorre, geralmente, devido à carbonatação. Esse fenômeno se inicia com o ingresso de CO₂ na matriz cimentícia, por difusão. Na presença de umidade (água de poro ou umidade externa), o dióxido de carbono reage com o hidróxido de cálcio presente no concreto, dando origem ao carbonato de cálcio. O consumo do Ca(OH)₂, principal responsável pela alcalinidade inerente ao concreto, causa um decréscimo de pH, que ao chegar em valores menores do que 9, torna a camada passiva do aço-carbono instável o suficiente para que o processo oxidativo do ferro tenha início (HELENE, 1993; POURSAEE, 2014). As etapas a seguir ilustram, de forma simplificada, a ocorrência da carbonatação do concreto (ACHOUR et al., 2019; HELENE, 1993; POURSAEE, 2014):

1) Entrada do CO₂ no concreto;

2) Reação do CO₂ com o Ca(OH)₂ na presença de umidade;

 $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O;$

3) Decréscimo do pH a valores inferiores a 9;

4) Desestabilização da camada passiva do ferro.

A partir daí, o processo de corrosão do ferro se inicia, formando óxidos e hidróxidos expansivos, que podem causar fissuras no concreto, deixando o aço ainda mais exposto aos agentes agressivos do ambiente e favorecendo o processo oxidativo (POURSAEE, 2014).

A ocorrência e o desenvolvimento da carbonatação estão diretamente ligados à presença de umidade no concreto, portanto, esse fenômeno sofre influência de fatores como a relação a/c utilizada no traço, umidade relativa do ambiente e também da quantidade de CO₂ disponível (BROOMFIELD, 2006).

3.2.2. Corrosão localizada (por pites) na armadura do concreto

A corrosão localizada do aço embutido no concreto se dá a partir da entrada de íons cloreto (Cl⁻) na matriz cimentícia. Uma vez que estes íons chegam até a superfície do metal em quantidade suficiente, eles conseguem quebrar, de maneira pontual, a camada passiva do aço. Quando isto ocorre e há, naquela microrregião, oxigênio disponível e eletrólito em quantidade que permita a movimentação iônica, o processo corrosivo tem início e é sustentado, de forma permanente, pelos íons Cl⁻, que não são consumidos durante as reações. Dessa forma, uma pequena quantidade de íons Cl⁻ pode ser responsável por grandes processos corrosivos (RIBEIRO et al., 2013).

A entrada dos íons Cl⁻ na matriz do concreto pode acontecer por difusão, sendo mais comum que isso ocorra em regiões litorâneas e regiões com ocorrência de neve, devido ao uso de sais de degelo, ou até mesmo pela incorporação destes íons no momento do amassamento do concreto, seja pelo uso de água ou agregados contaminados ou pela utilização de aditivos aceleradores de pega, que contenham esses íons (HELENE, 1993; RIBEIRO et al., 2013).

Segundo Popov (2015), a corrosão localizada em metais passivados, na presença de íons Cl⁻, ocorre de acordo com os estágios a seguir:

 Acúmulo de íons Cl⁻ em quantidade superior à concentração crítica na superfície do metal passivado;

 Quebra da camada passiva, preferencialmente em regiões onde estão presentes defeitos, discordâncias ou contornos de grão;

3) Nucleação do pite, que é entendida como a sua iniciação e que é explicada de diferentes formas para cada caso em particular. Os diferentes modelos para explicar a nucleação do pite são os modelos de adsorção competitiva, penetração de íons, ruptura mecânica e defeito pontual do óxido da camada passiva;

4) Crescimento do pite, que é a etapa na qual as reações de oxidação e redução ocorrem mais intensamente, sendo catalisadas pela ação dos íons Cl⁻. Com o passar do tempo, a tendência é que o ambiente no interior do pite se torne cada vez mais ácido e agressivo e que o processo se torne autocatalítico.

Sobre a concentração crítica de íons Cl⁻ mencionada no estágio 1, Alonso, Castellote e Andrade (2002) e Mayer, Gehlen e Dauberschmidt (2021) afirmam que não há um valor fixo, uma vez que esse parâmetro é afetado por diversas variáveis, como, por exemplo, o potencial apresentado pela armadura embutida no concreto, o tipo de cimento utilizado, a porosidade do concreto, a rugosidade da armadura, o ambiente ao qual a estrutura está exposta, entre outros.

Assim como na corrosão generalizada, esse tipo de corrosão resulta em óxidos e hidróxidos que tem volume muito maior que o do ferro, o que ocasiona manchas e fissuras no concreto, comprometendo a sua função estrutural e vida útil. Por ocorrer de forma localizada, os prejuízos visíveis que acometem a estrutura acontecem em menor proporção, contudo, os prejuízos estruturais podem ser catastróficos (HELENE, 1993).

3.3. FORMAS DE AVALIAÇÃO DA CORROSÃO EM ARMADURAS DE CONCRETO

Como já foi dito anteriormente, a corrosão da armadura embutida no concreto ocorre através de fenômenos eletroquímicos. Nesses processos, elétrons provenientes da oxidação do ferro são consumidos pelas reações catódicas para reduzir o agente oxidante do meio, que nesse caso é o oxigênio. Por se tratar de um fenômeno eletroquímico, a corrosão pode ser avaliada através de ensaios eletroquímicos (HELENE, 1993; POURSAEE, 2014). Dentre as técnicas mais utilizadas, pode-se destacar os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), determinação da resistência à polarização linear (RPL), polarização potenciodinâmica, medidas de potencial em circuito aberto, entre outros. Apesar de existirem outras técnicas para se avaliar a corrosão, serão abordadas nas próximas seções somente as mencionadas acima, devido à sua relevância para esse trabalho.

3.3.1. Avaliação por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Neste tipo de análise, aplica-se uma perturbação senoidal de baixa amplitude em um sistema, quando esse se encontra em estado estacionário. Essa pequena perturbação é feita por meio de uma variação de tensão no eletrodo de trabalho, que responde com uma variação de corrente senoidal de mesma intensidade. Essa variação se dá em função da frequência angular (ω), do tempo (t) e da fase (Φ) do sinal aplicado. Dessa maneira, a impedância eletroquímica é uma relação entre a variação de potencial (Δ E) aplicada e a corrente alternada de resposta (Δ I) (COTTING, 2017; RIBEIRO et al., 2015).

Os resultados obtidos em ensaios de EIE são plotados dando origem aos diagramas de Nyquist e de Bode. Os diagramas de Nyquist trazem, em seus eixos X e Y, as componentes reais e imaginárias da impedância, medidas em um intervalo de frequência. Por outro lado, os diagramas de Bode apresentam o logaritmo do módulo de impedância e o ângulo de fase, como uma função do logaritmo da frequência (COTTING, 2017; RIBEIRO et al., 2015; WOLYNEC, 2003). As principais vantagens dessa técnica, segundo Ribeiro et al. (2015), são: ser uma técnica precisa e reprodutiva; fornecer informações sobre a cinética do processo; possibilitar a investigação de sistemas muito resistivos, como é o caso do concreto; indicar se o processo corrosivo é controlado por difusão ou ativação; e ser uma técnica não destrutiva, uma vez que os estímulos aplicados são pequenos o suficiente para não alterar o equilíbrio do sistema.

No estudo da corrosão da armadura do CA a partir de ensaios de EIE, é possível obter informações sobre vários parâmetros do sistema, como a presença de filmes na superfície do aço, características do concreto, processos de transferência de carga e fenômenos de transporte de massa. Dividindo-se o espectro da frequência de forma simplificada em altas, médias e baixas, é possível identificar diferentes processos nos diagramas de impedância. Em altas e médias frequências, 10^2 a 10^6 Hz, se observam as respostas do eletrólito que, no caso do concreto, é a água de poro da matriz cimentícia que envolve e protege a armadura, apresentando capacitâncias entre 10^{-9} e 10^{-6} F/cm². Em baixas frequências, 10^{-3} Hz a 10^1 Hz, as capacitâncias medidas são da ordem de 10^{-6} e 10^{-3} F/cm² e os dados estão relacionados às respostas do metal, neste caso o aço-carbono (RIBEIRO et al., 2015).

Para avaliar a influência da relação a/c na corrosão da armadura embutida no concreto, Pech-Canul e Castro (2002) utilizaram diferentes técnicas eletroquímicas, entre elas a EIE. Em seus estudos, os autores investigaram as relações a/c 0,46, 0,50 e 0,70. Para cada uma das condições foram produzidos dois corpos de prova (CPs) cilíndricos dotados de uma barra de aço-carbono de 10 mm de diâmetro e comprimento aproximado de 150 mm, que foi utilizada como eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência de titânio com 3 mm de diâmetro e 50 mm de comprimento, como pode ser observado na imagem A da Figura 4. Como contraeletrodo foi utilizada uma tira de um material elastômero com boa condutividade elétrica posicionada do lado de fora dos CPs ao longo de todo o seu comprimento, como pode ser observado na imagem B da Figura 4. Os parâmetros utilizados nas medidas foram amplitude de perturbação de 10 mV rms e intervalo de frequência empregado pelos autores nas análises de EIE desse trabalho, mais precisamente no limite de alta frequência (10³ Hz). Para o concreto é comum que sejam avaliados intervalos de frequência com limite superior entre 10⁴ e 10⁵ Hz, como pode ser observado em outras pesquisas, pois, dessa forma, é possível coletar mais informações sobre os processos em andamento na matriz de concreto (KIM et al., 2020; MONTEMOR; SIMÕES; SALTA, 2000; TANG; WILKINSON, 2020).

Figura 4 – Ilustração esquemática dos CPs utilizados para realização dos ensaios de EIS A) Vista frontal e B) Vista Superior



Fonte – Adaptado de Pech-Canul e Castro (2002)

Após serem expostos ao ambiente marinho por 24 meses, os CPs foram submetidos aos ensaios de EIE, que revelaram um melhor desempenho dos CPs com menor relação a/c, como pode ser observado na Figura 5. Observando os diagramas de Nyquist expostos nessas figuras, pode-se notar que à medida em que a relação a/c aumenta, os arcos capacitivos se tornaram menores, o que deixa evidente que quanto maior a quantidade de água utilizada no preparo do concreto, menos eficiente ele se torna na proteção da armadura contra a corrosão.



Figura 5 – Diagramas de Nyquist obtidos após 24 meses de exposição ao ambiente marinho A) CPs com relação a/c = 0,46, B) CPs com relação a/c = 0,50 e C) CPs com relação a/c = 0,70

Fonte - Adaptado de Pech-Canul e Castro (2002)

Herrera Hernández et al. (2019) utilizaram a técnica de EIE em seu estudo para avaliar o avanço da carbonatação no concreto armado. Para tanto, foram produzidos corpos de prova prismáticos com dimensões iguais a 70 mm x 70 mm x 150 mm, providos de uma barra de açocarbono de 9,5 mm de diâmetro e 140 mm de comprimento, alocada no centro dos CPs. Com o intuito de delimitar a área de análise da EIE, as barras de aço foram pintadas, deixando em contato com o concreto somente uma área de 15,2 cm², como pode ser observado na Figura 6. A relação a/c utilizada no preparo dos CPs foi igual a 0,55 e o traço não foi mencionado. A região do vergalhão de aço, externa ao CP de concreto, foi utilizada como contato elétrico para as medidas eletroquímicas. Após a sua moldagem, os corpos de prova foram acondicionados em câmara úmida durante 28 dias, para cura do concreto.

Após o período de cura, os CPs foram colocados em uma câmara com umidade relativa entre 60 % e 70 %, temperatura de (30 \pm 2) °C e concentração de CO₂ igual a (10 \pm 1) % para estimular a ocorrência da carbonatação. As medidas de EIE foram realizadas após (0, 7, 14, 21, 42, 61, 84, 106 e 120) dias de permanência dos corpos de prova na câmara de carbonatação.



Figura 6 – Ilustração esquemática dos CPs utilizados para realização de medidas eletroquímicas

Fonte – Adaptado de Herrera Hernández et al. (2019)

A célula eletroquímica utilizada para as medidas de impedância foi montada de acordo com o esquema da Figura 7. A barra de aço-carbono foi utilizada como eletrodo de trabalho (WE), o contraeletrodo (CE) foi uma tela de aço inoxidável 316 L posicionada em torno do CP de concreto e o eletrodo de referência (RE) utilizado foi o de Ag/AgCl_(KClsat). A cuba eletrolítica foi preenchida com água de torneira em quantidade suficiente para cobrir o CP. Antes de realizar as medidas, os CPs foram deixados por 24 horas dentro da cuba com água, a fim de saturá-los em umidade, diminuindo a resistividade do concreto. Os parâmetros utilizados nas medidas foram 3.10^{-1} Hz \leq f \leq 8.10^{6} Hz, amplitude de perturbação de \pm 10 mV rms x OCP e registro de 10 pontos por década logarítmica de frequência.

Assim como no trabalho desenvolvido por Pech-Canul e Castro (2002), os autores Herrera Hernández et al. (2019) utilizaram um valor limite de alta frequência para as análises de EIE em concreto menos convencional, nesse caso, mais alto (8.10⁶ Hz), enquanto a análise da literatura mostra que os valores de alta frequência mais comumente empregados em análises de EIE feitas no concreto são da ordem de10⁴ Hz ou 10⁵ Hz (KIM et al., 2020; MONTEMOR; SIMÕES; SALTA, 2000; TANG; WILKINSON, 2020). Apesar de não ser usual, um intervalo maior de frequência possibilita a coleta de mais informações. Contudo, vale ressaltar que algumas leituras em frequências muito altas não são sentidas por alguns potenciostatos.



Figura 7 – Ilustração esquemática da célula eletrolítica utilizada para realizar os ensaios de EIE (corte frontal)

Fonte – Adaptado de Herrera Hernández et al. (2019)

Os resultados obtidos por EIE foram plotados em diagramas de Nyquist de acordo com o tempo de permanência dos CPs na câmara de carbonatação, como pode ser observado nas imagens A e B da Figura 8.

Figura 8 – Diagramas de Nyquist para os CPs submetidos à câmara de carbonatação, de acordo com os dias de permanência



Fonte – Adaptado de Herrera Hernández et al. (2019)

Analisando a imagem A da Figura 8 podemos perceber que, para os tempos de (0 a 84) dias de exposição ao ambiente rico em CO₂, os diagramas de Nyquist são basicamente compostos por um arco capacitivo bem formado, seguido de uma linha inclinada. Segundo os autores, os semicírculos são as respostas da matriz cimentícia, já que eles estão nas regiões de altas frequências do diagrama, enquanto a linha reta inclinada indica um mecanismo de difusão (transferência de massa) de íons pelos poros do concreto. Contudo, uma ressalva deve ser feita com relação às conclusões dos autores. Os diagramas de Nyquist expostos não estão em escala ortonormal, desta forma, não se pode afirmar que os trechos retilíneos dos diagramas apresentados estão relacionados a processos difusivos, pois não é possível verificar se as inclinações apresentadas são iguais ou pelo menos próximas de 45 graus.

Um ponto importante a ser observado é que, com o passar do tempo, os arcos capacitivos se tornaram maiores. Isso pode ser explicado pelo aumento da resistividade do concreto causado pela carbonatação. Uma vez que a frente de carbonatação avança de fora para dentro nos CPs, o carbonato de cálcio (CaCO₃) resultante das reações inerentes à carbonatação é formado e precipitado nos poros do concreto, aumentando a sua resistividade e diminuindo a mobilidade iônica pelos poros.

Após 84 dias de exposição dos CPs ao CO₂, os autores observaram uma mudança de comportamento dos diagramas de Nyquist. Com 106 dias e 120 dias de carbonatação, os diagramas deixaram de apresentar um segmento retilíneo e começaram a se parecer com semicírculos nas regiões de baixas frequências, como poder verificado na imagem B da Figura 8. Para os autores, esse comportamento evidenciou a carbonatação quase completa do concreto e, portanto, o provável início da corrosão da armadura.

Em resumo, a espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica que vem sendo muito empregada para se avaliar a corrosão da armadura do concreto, o que se comprova pela quantidade de trabalhos publicados utilizando essa técnica (ANDRADE et al., 2001; DHOUIBI; TRIKI; RAHARINAIVO, 2002; KIM et al., 2020; MONTEMOR; SIMÕES; SALTA, 2000; TANG; WILKINSON, 2020).

3.3.2. Avaliação por medida de resistência à polarização linear (RPL)

De acordo com Wolynec (2003), a RPL é a declividade da reta de potencial (E) *vs*. corrente (I) que passa pelo potencial de corrosão do metal (E_{corr}) numa faixa de ± 10 mV em relação ao OCP. A técnica é muito utilizada para a coleta de dados cinéticos, pois através da sua aplicação é possível obter informações sobre a velocidade de corrosão instantânea (I_{corr})
(HELENE, 1993). Para o melhor entendimento dessa técnica, é necessário conhecer a polarização potenciodinâmica.

A polarização consiste na aplicação de sobretensões anódicas e catódicas em torno do potencial de corrosão e do registro das correntes elétricas emitidas pelo sistema como resposta. As curvas de polarização são plotadas em diagramas de E *vs.* I, podendo o eixo da corrente ser apresentado em escala logarítmica ou linear, como apresentado nas imagens A e B da Figura 9, respectivamente (RIBEIRO et al., 2013).



Figura 9 – Curvas de polarização potenciodinâmica, com eixo da corrente em escala:

Fonte - Adaptado de Ribeiro et al. (2013)

Log(I)

I catódica

I anódica

Construída a curva de polarização, pode-se obter graficamente o I_{corr}. Para tanto, projeta-se no eixo da corrente o ponto de encontro entre o prolongamento do E_{corr} e as extrapolações dos ramos anódico e catódico lineares, como apresentado na Figura 9. Contudo, o encontro entre todas as retas anteriormente citadas pode não ocorrer de maneira exata. Nesses casos, o ponto a partir do qual se deve fazer a projeção no eixo da corrente, é o da intersecção entre a extrapolação do ramo catódico de Tafel e o prolongamento do E_{corr} .

Quando as sobretensões catódica e anódica são superiores a 30 mV, utiliza-se a equação de Tafel, descrita na Equação 1, para o tratamento dos dados (RIBEIRO et al., 2013):

$$\eta = \beta \log \frac{i}{i_o}$$
 Equação 1

Onde:

Icorr

 η é a sobretensão que pode ser anódica ou catódica, η_a ou η_c ;

 β é o declive de Tafel, que pode ser anódico ou catódico, β_a ou β_c ;

i é a densidade de corrente, que pode ser anódica ou catódica, ia ou ic;

 i_o é a densidade de corrente de troca.

Em ensaios de polarização potenciodinâmica, as sobretensões aplicadas a partir do E_{corr} alcançam valores capazes de perturbar o equilíbrio do sistema deslocando-o, de maneira que o eletrodo de trabalho é deteriorado durante a análise (RIBEIRO et al., 2013). Por outro lado, na resistência à polarização linear são aplicadas sobretensões menores, que variam entre ± 10 mV e ± 20 mV em torno do E_{corr} , fazendo com que essa técnica seja considerada não destrutiva (FLOUNDERS; LINDEMUTH, 2015; RIBEIRO et al., 2013).

Segundo Ribeiro (2013) e Romano, Brito e Rodrigues (2013), quando um sistema está em estado estacionário e, portanto, apresenta potencial igual a E_{corr} , suas correntes anódicas e catódicas são de iguais magnitudes, de modo que, somando-as, se obtém valor nulo. Quando sobretensões pequenas como as empregadas em análises de resistência à polarização são aplicadas a sistemas com essas características, é possível estabelecer uma relação linear entre a sobretensão aplicada e a corrente de resposta do eletrodo. A Figura 10 destaca com um círculo a região de sobretensão onde essa relação de linearidade é respeitada (HELENE, 1993; RIBEIRO et al., 2013).



Figura 10 - Curva de polarização plotada em escala linear com ênfase na região de baixas sobretensões (- 20 mV < η < 20 mV)

Fonte - Adaptado de (RIBEIRO et al., 2013)

Como já mencionado anteriormente, a RPL é dada pela inclinação da reta de potencial em função da corrente, que passa por E_{corr} . Sendo assim, o ângulo em vermelho, que representa a declividade da reta em destaque na Figura 10, é igual à RPL do sistema.

Para correlacionar a RPL com a taxa de corrosão do processo que se deseja investigar, basta aplicar a Equação 2, chamada de equação de Stern and Geary (HELENE, 1993; RIBEIRO et al., 2013):

$$icorr = \frac{B}{RPL}$$
 Equação 2

Onde:

$$B = \frac{\beta a. \beta c}{2,3. (\beta a + \beta c)}$$
 Equação 3

Com o objetivo de determinar quais os parâmetros mais adequados para a aplicação da técnica de resistência à polarização linear no concreto, Andrade e González (1978) realizaram um estudo no qual as técnicas de gravimetria e RPL foram comparadas. Para tanto, CPs de argamassa contendo barras de aço-carbono ou aço galvanizado embutidas foram preparados e submetidos aos dois tipos de ensaios. A comparação entre as duas técnicas se deu através do confrontamento dos resultados de perda de massa obtidos por gravimetria e aqueles encontrados após o tratamento matemático dos dados de I_{corr} obtidos por RPL. A conclusão dos autores foi que há uma aproximação satisfatória entre os resultados, desde que, para a técnica

de RPL, seja utilizada amplitude de perturbação de \pm 10 mV em torno do OCP e valores iguais a 26 mV e 52 mV para o parâmetro B da equação de Stern and Geary, caso a armadura esteja, respectivamente, sob estado de corrosão ou passividade.

Martinéz e Andrade (2011) também estudaram parâmetros que permitissem a comparação dos resultados de RPL com outras técnicas. Contudo, além de uma relação com resultados obtidos por gravimetria, buscou-se relacionar os ensaios de RPL com os de EIE. De acordo com os autores, para que houvesse base de comparação entre as duas últimas técnicas mencionadas, os parâmetros mais adequados para os ensaios de RPL foram velocidade de varredura de 0,17 mV/s, amplitude de perturbação de \pm 10 mV em torno do OCP e o valor de B = 26 mV. A utilização de B = 26 mV se justificou pelos valores muito negativos de potenciais apresentados pelas armaduras em avaliação, indicando que estas estavam sob corrosão.

Romano, Brito e Rodrigues (2013) realizaram um estudo com vistas a desenvolver uma metodologia de avaliação da degradação do concreto armado devido à presença de íons Cl⁻. Para tanto, eles utilizaram sensores embebidos de maneira permanente em CPs de concreto armado e utilizaram as técnicas de RPL e Potencial de Circuito Aberto (OCP) para avaliar a corrosão da armadura. A triplicata dos resultados de RPL e OCP foram plotados em diagramas que apresentavam os resultados das duas técnicas de forma conjunta, como apresentado na Figura 11.



Figura 11 – Triplicata dos resultados de variação da RPL e do OCP da armadura embebida no concreto, ao longo do período de imersão em solução de NaCl 3 % m/m

Fonte – Adaptado de Romano, Brito e Rodrigues (2013)

Analisando os diagramas A, B e C apresentados na Figura 11, os autores observaram um padrão que permitiu a divisão do processo corrosivo em três fases. Na primeira, chamada de fase de iniciação e que foi de (0 a 200) dias de imersão, verificou-se dois movimentos discretos. O primeiro foi uma diminuição dos valores de OCP e o segundo um aumento nos valores de RPL. De acordo com os autores, esse comportamento se explica pela imersão dos CPs na solução de NaCl 3 % m/m. Isso teria causado o início da saturação dos corpos de prova, conduzindo, por consequência, à diminuição da disponibilidade de gás oxigênio (O₂) na superfície do metal, o que resultou no aumentou da resistência à polarização linear observado. Em adição, a crescente umidade dos CPs contribuiu para diminuição dos potenciais medidos. A segunda fase se deu na faixa de (200 a 400) dias e se caracterizou por uma diminuição simultânea dos dois parâmetros, mostrando que os íons CI⁻ avançaram pelo cobrimento do concreto que protegia a armadura. Na terceira e última fase, pôde-se observar uma consistente diminuição dos valores de OCP e RPL. Os autores mencionaram que esse fato indica a quebra da camada passiva e que isso se deu em função da concentração crítica de íons CI⁻ na superfície do metal ter sido alcançada. Além da queda mencionada, um posterior aumento dos dois

parâmetros foi verificado. Esse aumento, segundo os pesquisadores, estava atrelado à repassivação dos eletrodos de trabalho analisados.

Uma observação importante sobre a reprodutibilidade dos resultados foi feita pelos pesquisadores. Eles mencionaram que, mesmo com um rigoroso controle na preparação do concreto, a heterogeneidade inerente do compósito torna difícil a obtenção de resultados reprodutíveis. Este parâmetro é realmente relevante em pesquisas que envolvem o concreto. Chen et al. (2021) e Ribeiro e Abrantes (2016) comentaram em seus trabalhos que é comum haver impactos relacionados à heterogeneidade do concreto em ensaios de avaliação das suas características. Tal observação deu aos autores a possibilidade de classificar como "muito similares" os dados da triplicata coletada por eles. Vale ressaltar que, apesar do comportamento geral dos três corpos de prova avaliados apresentarem similaridade, uma análise mais criteriosa dos valores absolutos de cada uma das várias medidas feitas ao longo do período de imersão, principalmente a partir dos 400 dias, revela diferenças consideráveis de OCP e RPL.

3.3.3. Avaliação por medida de potencial de circuito aberto (OCP)

Segundo a ASTM C876 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2015), o método de medida de potencial de circuito aberto ou potencial de meia célula consiste no monitoramento do potencial do aço embebido no concreto, com o intuito de apontar a possibilidade de ocorrência da corrosão. Essa é uma técnica de caráter qualitativo e, por ser de fácil execução e relativa praticidade, é uma das mais utilizadas para monitorar a corrosão em estruturas de concreto armado (MEDEIROS et al., 2017; RIBEIRO et al., 2013).

Por se tratar de uma técnica que indica somente a possibilidade de ocorrência da corrosão, é necessário utilizar ensaios eletroquímicos complementares para que afirmações sobre o processo corrosivo sejam feitas, bem como para se obter dados sobre a velocidade da corrosão (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2015; RIBEIRO et al., 2013). Para auxiliar nas análises de potencial de circuito aberto, a ASTM C876 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2015) traz em seu conteúdo valores de potenciais em relação ao eletrodo de Cu/CuSO_{4sat} que podem indicar, ou não, a existência da corrosão. A Tabela 2 expõe esses valores tanto para o eletrodo de Cu/CuSO_{4sat}, quanto para o de Ag/AgCl/KCl_{sat}, o de Hg/Hg₂Cl₂/KCl_{sat} e o Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH).

1			
	Probabilidade de ocorrer corrosão		
Eletrodos de referência	< 10%	10% a 90%	> 90%
ENH	>118 mV	118 mV a - 32 mV	< - 32 mV
Cu/CuSO _{4sat}	> - 200 mV	- 200 mV a - 350 mV	< - 350 mV
Hg/Hg ₂ Cl ₂ /KCl _{sat}	> - 124 mV	- 124 mV a - 274 mV	< - 274 mV
Ag/AgCl/KCl _{sat}	> - 104 mV	-104 mV a - 254 mV	< - 254 mV

Tabela 2 - Probabilidade de ocorrência de corrosão da armadura embutida no concreto em função do potencial de corrosão

Fonte - Adaptado de Ribeiro, Labrincha e Morelli (2012)

Para realizar as medidas de OCP, a ASTM C876 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2015) diz que se deve utilizar uma esponja umedecida entre a extremidade do eletrodo e a superfície do concreto, um voltímetro de alta impedância e um eletrodo de referência. A esponja umedecida é empregada para diminuir a resistência elétrica entre a matriz cimentícia e o eletrodo de referência. A Figura 12 ilustra esquematicamente o aparato utilizado durante uma medição.

Figura 12- Aparato para realização do ensaio de medição do potencial de corrosão



Fonte - Adaptado de Hou e Chung (2000)

Note que, na Figura 12, a armadura em avaliação está revestida com teflon em algumas regiões de sua extensão. Essa é uma prática comum em laboratórios. A intenção é limitar a área de metal sob análise, com vistas a diminuir interferências nas medidas causadas por fatores como a heterogeneidade do concreto e/ou da barra de aço, diferenças de umidade ao longo dos

CPs, entre outros. Sendo assim, essa prática garante maior controle e reprodutibilidade nas análises.

Em seu trabalho, Ribeiro et al. (2012) adicionaram ao concreto um rejeito do processo de beneficiamento da bauxita conhecido como lama vermelha e estudaram a influência da presença desse material sobre a resistência à corrosão da armadura embutida no compósito. Para isso, os autores produziram CPs de concreto armado contendo diferentes quantidades de lama vermelha em sua composição (0 %, 10 %, 20 % e 30 % em substituição ao cimento). Os CPs foram então submetidos a ciclos de duas etapas, sendo elas imersão e secagem. As etapas de imersão duravam 2 dias e os CPs eram imersos parcialmente em solução de NaCl 3 %. As etapas de secagem, por outro lado, duravam 5 dias e os espécimes eram deixados em ambiente ventilado e temperatura igual a 50 °C. Os potenciais apresentados pelas armaduras embutidas foram acompanhados ao longo do tempo por medidas de OCP realizadas após cada etapa de imersão e secagem.

Os resultados obtidos com os ensaios de potencial de corrosão estão expostos na Figura 13. Para a interpretação dos resultados, é importante saber que os valores mais negativos de cada curva estão relacionados às medidas feitas após as etapas de imersão, enquanto os menos negativos dizem respeito às medidas realizadas após os períodos de secagem. Os potenciais das armaduras foram medidos com um eletrodo de referência de calomelano saturado (Hg/Hg₂Cl₂/KCl_{sat}).

A partir dos resultados obtidos, os autores concluíram que as adições de lama vermelha ao concreto melhoraram a resistência à corrosão da armadura. Isso foi constatado, pois, no diagrama da Figura 13, independentemente da quantidade de lama vermelha adicionada, pôdese observar um aumento no tempo que as amostras levaram para alcançar potenciais que apontassem probabilidade de ocorrência da corrosão maior que 90 %. Além disso, constatouse que entre as adições de lama avaliadas, o valor de 10 % apresentou o melhor desempenho.



Figura 13 - Evolução do potencial de corrosão em função do tempo para o aço-carbono embutido em CPs de concreto aditivados com

quantidades de lama vermelha iguais a (0, 10, 20 e 30) %

Fonte - Adaptado de Ribeiro, Labrincha e Morelli (2012)

Medeiros et al. (2017) realizaram um estudo sobre a influência da umidade, espessura de cobrimento da armadura, relação a/c e grau de contaminação por íons Cl⁻ nas leituras de potencial de circuito aberto. Para conduzir esse estudo, foram produzidos um total de 12 corpos de prova variando a relação a/c utilizada (0,43, 0,50 e 0,59), a quantidade de íons Cl⁻ adicionados no momento da produção do concreto (0 % ou 1 % em relação a massa de cimento), a espessura do cobrimento da armadura (1 cm e 3 cm) e a umidade do ambiente onde os CPs eram deixados (95 % e no intervalo entre 65 % e 75 %). Os corpos de prova apresentavam dimensões iguais a 15 cm x 15 cm x 45 cm e cada um deles era dotado de quatro barras de açocarbono de 10 mm de diâmetro e 65 cm de comprimento como pode ser observado nas imagens A e B da Figura 14. A imagem B mostra uma das medidas de potencial de circuito aberto sendo executada.





Fonte – Adaptado de Medeiros et al. (2017)

Os autores concluíram que todos os fatores investigados têm influência sobre as medidas de potencial de circuito aberto. Além disso, pôde-se observar que quanto maior a umidade presente no concreto, mais negativos foram os valores de potencial medidos. A mesma tendência foi observada para a relação a/c e grau de contaminação por íons Cl⁻, ou seja, quanto maior é a relação a/c e o grau de contaminação por íons Cl⁻, mais negativos são os valores de potencial medidos. Em relação à espessura de cobrimento da armadura, para o grau de contaminação por íons Cl⁻ igual a 0 %, não foi verificada diferença estatística válida entre as medidas de potencial realizadas. Isso mostrou que as espessuras de cobrimento avaliadas atuaram de igual forma. Por outro lado, para o grau de contaminação igual a 1 %, quanto maior a espessura de cobrimento maiores foram os potenciais apresentados e, portanto, melhor o desempenho anticorrosivo.

Vale ressaltar que, as medidas de potencial realizadas pelos pesquisadores neste trabalho foram feitas após 16 dias de submissão dos CPs aos ciclos de imersão e secagem. Sendo assim, a frente de líquido que percolou através das diferentes espessuras de cobrimento avaliadas, sob a condição de 0 % de íons Cl⁻, pode ter atingido o metal em momentos diferentes, o que poderia indicar uma diferença de desempenho dos cobrimentos investigados. Portanto, uma abordagem de coleta de dados que levasse em consideração o comportamento dos espécimes ao longo do tempo, poderia ter conduzido os pesquisadores a conclusões diferentes das apresentadas no artigo.

3.4. EFEITO DE AUTORREPARAÇÃO OU SELF-HEALING

Os polímeros e os materiais compósitos são muito versáteis e, por isso, são usados em diversas áreas, como na indústria automobilística e naval, na engenharia civil, aeroespacial e

em várias outras (WU; MEURE; SOLOMON, 2008). Devido à sua vasta aplicação, esses materiais estão quase sempre expostos a intempéries e a ações químicas e mecânicas que tendem a degradá-los. O dano que mais comumente ocorre é a fissura e a consequente perda de funcionalidades importantes para o bom desempenho dos materiais. A fim de diminuir a necessidade de reparos e a ocorrência de falhas inesperadas provenientes da degradação dos polímeros e materiais compósitos, surgiu, em meados de 1980, o conceito de *self-healing*, que trata da habilidade de um material reparar de forma autônoma um dano sofrido (WU; MEURE; SOLOMON, 2008).

Segundo Ghosh (2009), o termo *self-healing* é definido como a habilidade de um material curar-se de um dano de forma autônoma, isto é, sem nenhuma intervenção externa. Segundo Voyiadjid, Shojaei e Li (2011) *self-healing* é uma característica conferida aos materiais para que esses consigam se recuperar de danos tanto em escala micro quanto macroscópica. A propriedade de autorreparação pode ser conferida aos materiais de diferentes formas e a escolha dos agentes autorreparadores, bem como do tipo de abordagem utilizada para alcançar este objetivo, são muito importantes (BEKAS et al., 2016). As formas mais utilizadas, na última década, para atribuir aos materiais propriedades autorregenerantes são: a adição de microcápsulas poliméricas e/ou nanocontainers, contendo os agentes de cura, nas matrizes dos materiais e a reversibilidade de ligações cruzadas em materiais poliméricos (AOKI, 2018; FALCÓN; BATISTA; AOKI, 2014; NESTEROVA et al., 2012; ZHAO et al., 2012; ZHELUDKEVICH et al., 2007). Devido à sua relevância para este trabalho, o método de incorporação de agentes de cura encapsulados em microcápsulas poliméricas na matriz dos materiais será discutido mais detalhadamente.

O microencapsulamento é um processo no qual substâncias em qualquer estado físico (sólido, líquido ou gasoso) são aprisionadas por uma cápsula inerte em relação ao material enclausurado. As microcápsulas podem possuir formato esférico ou irregular e tamanhos que variam desde a escala nano até a micrométrica (BEKAS et al., 2016; GHOSH, 2009).

Nos últimos anos, várias pesquisas voltadas à incorporação de agentes de cura encapsulados na matriz dos materiais poliméricos têm sido conduzidas, sobretudo na área de revestimentos metálicos. Dentre os agentes autorreparadores mais utilizados estão os monômeros, catalizadores e ativadores de polimerização, as resinas e os inibidores de corrosão. Nesses sistemas, os agentes autorregenerantes são encapsulados, ou não, e adicionados nas matrizes dos materiais que se deseja tornar autorreparável. Os gatilhos ou estímulos para a liberação destes agentes são variados, contudo, um dos mais utilizados é a ruptura das microcápsulas motivada por esforços mecânicos (BEKAS et al., 2016; GHOSH, 2009).

Um dos primeiros trabalhos a obter êxito ao propor um sistema autorregenerante utilizando agentes autorreparadores encapsulados foi desenvolvido por White et al. (2001). Nesse projeto, os pesquisadores utilizaram um sistema autorreparador composto por um monômero chamado diciclopentadieno (DCPD) e seu catalizador. O monômero foi aprisionado em microcápsulas de poli-ureia-formaldeído que foram incorporadas a uma matriz epoxídica juntamente com o catalizador da polimerização, como pode ser observado na Figura 15.

Figura 15 - Esquema de autorreparação proposto por White e sua equipe



Fonte – Adaptado de White et al. (2001)

O gatilho para o sistema proposto foi a formação de uma fissura que, ao se propagar, liberava o DCPD. Em seguida ele escoava pela fissura entrando em contato com o catalizador, o que, por fim, ocasionava a polimerização do DCPD, selando o defeito. Os pesquisadores obtiveram uma recuperação de 75 % das propriedades mecânicas dos corpos de prova poliméricos aditivados. Após esse estudo, muitas outras pesquisas foram desenvolvidas utilizando diferentes substâncias como agentes autorreparadores, principalmente para aplicação em revestimentos orgânicos (COTTING; AOKI, 2016; HUANG et al., 2018; SAUVANT-MOYNOT; GONZALEZ; KITTEL, 2008; SURYANARAYANA; RAO; KUMAR, 2008).

3.5. AUTORREPARAÇÃO NO CONCRETO

A autorreparação no concreto também tem sido bastante estudada nos últimos anos. Atualmente, podem ser encontrados vários estudos com essa temática. Bang, Galinat e Ramakrishnan (2001), De Muynck et al. (2008) e Jonkers et al. (2010) apresentaram resultados promissores utilizando bactérias capazes de precipitar carbonato de cálcio como resultado de suas reações metabólicas para tornar o concreto autorreparável. Por outro lado, também podem ser encontrados trabalhos que utilizaram microcápsulas poliméricas contendo diferentes agentes reparadores em seu interior. Dong et al. (2016) adicionaram microcápsulas de poliureia-formaldeído contendo uma resina epóxi em seu interior que ao serem rompidas autorreparavam as fissuras no concreto. Du et al. (2019) aditivaram o concreto com microcápsulas de parafina contendo di-isocianato de tolueno como núcleo. Nessa abordagem, o di-isocianato de tolueno entra em contato com a água e inicia o seu processo de cura que ocorre em minutos. Dessa forma, o agente autorreparador sela as fissuras no concreto.

Pelletier et al.(2011) enclausuraram silicato de sódio em cápsulas de poliuretano para aditivação em concreto. As microcápsulas obtidas foram incorporadas ao compósito em uma proporção de 2% em volume em relação à água de amassamento. Os corpos de prova foram submetidos a ensaios mecânicos para provocar fissuras, seguidos de um período de repouso para a ação autorreparadora e, na sequência, novo ensaio destrutivo. Após a avaliação, os pesquisadores observaram uma recuperação de 26 % da resistência à compressão dos CPs aditivados em relação aos não aditivados, denotando que houve ação do sistema de autorreparação proposto.

Van Tittelboom et al. (2011) desenvolveram um estudo no qual tubos milimétricos de vidro ou material cerâmico preenchidos com o agente autorreparador foram inseridos no concreto, a fim de torná-lo autorreparável. O agente autorreparador em questão foi o metacrilato de metila que é um monômero com baixa viscosidade, elevada vida útil e boas propriedades mecânicas quando polimerizado (DRY; MCMILLAN, 1996). A fim de que o sistema proposto funcionasse, foi necessário adicionar ao MMA dois reagentes responsáveis por iniciar a sua polimerização. O peróxido de benzoíla (BPO), que desencadeia a polimerização do monômero em temperaturas próximas de 60 °C, foi utilizado como iniciador da polimerização do MMA, enquanto o N,N-dimetil-p-toluidina (DMPT) foi o escolhido para ativar a radicalização do BPO, sem a necessidade de aporte térmico. Utilizando essa abordagem, Van Tittelboom et al. (2011) relataram resultados de autorreparação em torno de 75 %, medidos em relação ao reestabelecimento de propriedade estrutural, além de diminuição da permeabilidade do concreto autorreparado. Devido às características do MMA mencionadas anteriormente, ele tem sido utilizado por muitos pesquisadores para tentar conferir ao concreto propriedades autorreparadoras (DRY, 2000; DRY; MCMILLAN, 1996; KAN; YEN; LEE, 2008; YANG et al., 2011).

3.6. FORMAS DE AVALIAÇÃO DO EFEITO DE AUTORREPARAÇÃO NO CONCRETO

Wang et al. (2019) apresentaram em seu trabalho várias formas de avaliação da eficiência de sistemas autorreparadores para concreto, classificando-as em destrutivas e não destrutivas. Como técnicas destrutivas, Wang et al. (2019) citaram ensaios de tração na flexão, tração e compressão. As técnicas não destrutivas mencionadas foram a velocidade de pulso ultrassônico, testes de emissão acústica e testes de resistividade eletroquímica. Embora haja tantas técnicas, as próximas seções irão abordar apenas as técnicas utilizadas neste trabalho.

3.6.1. Avaliação da autorreparação por ensaios de velocidade de pulso ultrassônico

O teste de velocidade de pulso ultrassônico (VPU) é aplicado para verificar a velocidade de propagação de ondas, criadas por meio de pulsos ultrassônicos, pelos materiais (CAMARA et al., 2019; LORENZI et al., 2017). A norma brasileira que estabelece os procedimentos para realização de ensaios de VPU no concreto é a ABNT NBR 8802 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2019).

Segundo o *American Concrete Institute* (ACI), o teste de velocidade de pulso ultrassônico é um tipo de ensaio não destrutivo capaz de determinar e/ou avaliar, comparativamente, condições de uniformidade, degradação, descontinuidades como fissuras (ACI COMMITTEE 228, 2013) e até propriedades mecânicas do concreto (TOMCZAK; JAKUBOWSKI; KOTWICA, 2020).

O método consiste na emissão de um pulso ultrassônico pelo corpo de um material de dimensões conhecidas e posterior verificação do tempo gasto pela onda para percorrer o objeto sob análise. Os principais parâmetros relacionados à técnica são a frequência e a direção de oscilação da onda emitida através do objeto (TOMCZAK; JAKUBOWSKI; KOTWICA, 2020). Com relação à frequência, o equipamento deve ser capaz de gerar ondas com frequência mínima de 20 kHz. Sobre a direção de oscilação, as ondas podem ser de compressão, também conhecidas como longitudinais, e cisalhamento, alternativamente chamadas de transversais (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2019).

A depender da possibilidade de posicionamento dos transdutores de emissão e recepção de onda, os ensaios de VPU podem ser realizados utilizando a transmissão direta,

indireta e semidireta. A diferença entre os tipos de transmissão está no posicionamento dos transdutores, como pode ser observado na Figura 16.



Figura 16 – Tipos de transmissão utilizados nos ensaios de VPU A) Direta, B) Indireta e C) Semidireta

Fonte - Adaptado de (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2019)

R

O arranjo de transmissão direta, apresentado pela imagem A da Figura 16, é o mais adequado para determinação da velocidade de propagação de ondas ultrassônicas pelos materiais, pois as ondas emitidas pelo transdutor emissor (E) são recebidas com maior intensidade pelo transdutor receptor (R). O arranjo indireto é utilizado quando se tem acesso a apenas uma face do elemento que se deseja ensaiar e, além disso, o elemento analisado tem comprimento suficiente para permitir o deslocamento do transdutor receptor, como pode ser observado na imagem B da Figura 16. Por último, o arranjo de transmissão semidireta, apresentado pela imagem C da Figura 16, é o menos adequado para a realização de ensaios de VPU, portanto, deve ser empregado apenas na impossibilidade de utilização dos dois arranjos já citados (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2019; MOSTAVI et al., 2015).

Como mencionado anteriormente, a técnica de VPU é capaz de apontar, de maneira comparativa, a existência de descontinuidades como, por exemplo, fissuras e/ou trincas no concreto. A identificação da presença dessas descontinuidades se dá pela diminuição da velocidade da onda ou aumento do tempo gasto por ela para percorrer o objeto. Essa variação

ocorre, pois, um vazio no material acaba por dificultar a propagação da onda e, por consequência, a sua chegada ao transdutor receptor (LORENZI et al., 2017). Sendo assim, é possível empregar o método de VPU para investigar a ocorrência de autorreparação no concreto (CAMARA et al., 2019).

Mostavi et al. (2015) sintetizaram microcápsulas constituídas por uma parede dupla, sendo a primeira camada de ureia formaldeído e a segunda de poliuretano. O agente autorreparador no interior da microcápsula era o silicato de sódio. A fim de tornar o concreto autorreparável, foram adicionadas diferentes quantidades de microcápsulas à matriz do compósito (2,5 % e 5,0 % em relação à massa de cimento). Para verificar se o aditivo produzido foi eficaz, os autores utilizaram a técnica de VPU. Os parâmetros utilizados nas medidas foram frequência de 54 kHz e arranjo de transmissão direta. Não foi mencionado pelos autores a direção de oscilação da onda utilizada (longitudinal ou transversal). Contudo, a frequência de 54 kHz é típica de ondas longitudinais (AHN et al., 2017).

Os ensaios foram realizados em CPs prismáticos de dimensões 10 cm x 10 cm x 40 cm, reforçados com fibra de vidro, contendo ou não microcápsulas nas quantidades supramencionadas. Depois de passar por ensaios de flexão controlados para indução de fissuras, os CPs foram submetidos a ensaios de VPU por 15 dias para acompanhar a progressão da autocicatrização. A Figura 17 expõe o diagrama do tempo gasto pela onda para percorrer os CPs ensaiados em função do tempo de reparação.



Figura 17 – Diagrama do tempo de propagação de onda em função do tempo de autorreparação (dias)

Fonte – Adaptado de Mostavi et al. (2015)

Observando a Figura 17, pode-se perceber que os resultados relacionados ao CP sem adição, denominado controle, não apresentou tendência de diminuição do tempo gasto pela

onda para percorrer o objeto. Esse resultado mostra que, na ausência de microcápsulas, o concreto não foi capaz de selar ou mesmo diminuir o tamanho das fissuras existentes, como já era esperado. Por outro lado, examinando os resultados dos CPs aditivados com 2,5 % e 5,0 % de microcápsulas, nota-se uma diminuição do tempo de propagação da onda ultrassônica ao longo dos dias. Esse fato mostra que o aditivo sintetizado pelos autores foi capaz de fornecer propriedades autorreparadoras ao concreto. Embora os autores do estudo tenham atribuído ao grupo com 5 % de adição um melhor desempenho autorreparador, analisando a inclinação das curvas relacionadas aos resultados dos grupos aditivados com 2,5 % e 5 % de microcápsulas é possível verificar que o desempenho autorreparador dos dois grupos foi muito similar.

Ferrara, Krelani e Carsana (2014) propuseram um sistema autorreparador autógeno para o concreto. A abordagem proposta por eles consistia em adicionar ao concreto, na proporção de 1 % em relação à massa de cimento, um aditivo cristalizante composto por uma mistura de cimento, areia e sílica ativa. Para investigar a ocorrência de autorreparação, os autores produziram corpos de prova prismáticos (50 cm x 10 cm x 5 cm) que foram submetidos a ensaios de VPU e de tração na flexão. Os ensaios de tração na flexão foram utilizados tanto para gerar fissuras nos CPs de concreto, quanto para avaliar a recuperação de características mecânicas obtidas em função da autocicatrização. Por outro lado, os ensaios de VPU foram empregados antes do primeiro ensaio de tração na flexão, imediatamente após o mesmo ensaio e após um ano de autorreparação sob diferentes condições. As três coletas de dados feitas por VPU serviram, respectivamente, para obter informações dos CPs nos estados de integridade, fissuração e autorreparação. Os parâmetros utilizados nos testes de VPU foram: frequência de 50 kHz, oscilação de onda longitudinal e transmissão indireta.

Sabendo que o sistema autorreparador proposto depende de umidade para formar os cristais de carbonato de cálcio que selam as fissuras, os pesquisadores expuseram os CPs a diferentes condições de umidade por um ano inteiro a fim de garantir que houvesse tempo suficiente para a ação do sistema autocicatrizante. As condições mencionadas foram: imersão em água à temperatura de 20 °C; exposição ao ar à temperatura ambiente; e exposição, em câmara climatizada, a ciclos de temperatura similares ao inverno e verão do norte da Itália.

Por meio das análises de VPU, os autores puderam concluir que o sistema autorreparador autógeno proposto é capaz de auxiliar o concreto no fechamento das fissuras. Além disso, esses testes mostraram que os melhores resultados de autorreparação foram obtidos nos CPs que continham o aditivo e que foram imersos em água durante o período de cicatrização das fissuras. Os espécimes contendo o aditivo, porém deixados ao ar para ocorrência da cicatrização, acabaram performando pior que os deixados em imersão. Contudo, eles ainda tiveram resultados semelhantes àqueles dos CPs sem aditivo e deixados em imersão. Isso mostra que o aditivo proposto pelos pesquisadores pode ter propriedades hidrofílicas, pois, mesmo em situações de pouca disponibilidade de água, ele foi capaz de atrair a umidade do ar necessária para a formação dos cristais responsáveis por fechar as fissuras. Sobre os resultados dos CPs deixados na câmara climatizada, os autores do estudo não puderam tirar muitas conclusões, uma vez que houve muita dispersão nos resultados.

3.6.2. Avaliação da autorreparação por ensaios de tração na flexão

Esse tipo de ensaio é utilizado para determinar a resistência dos materiais a tensões de flexão, devido à aplicação de esforços perpendiculares ao eixo do objeto ensaiado. As imagens A e B da Figura 18 mostram, respectivamente, o esquema de posicionamento de um corpo de prova em um equipamento de flexão de quatro pontos e uma foto de um ensaio real realizado por meio de um equipamento na configuração de três pontos. A normatização brasileira do ensaio de tração na flexão para o concreto é estabelecida pela ABNT NBR 12142 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2010).

Figura 18 – A) Ilustração esquemática do posicionamento do CP no equipamento e B) Foto de um ensaio de flexão de três pontos em CP de concreto





Fonte - Adaptado de Kanellopoulos et al. (2015)

Fonte – Adaptado de ABNT NBR 12142 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2010)

Essa técnica é muito utilizada para avaliação de sistemas autorreparadores no concreto, devido à formação de fissuras durante a sua realização. O ensaio é realizado a primeira vez para gerar fissuras de pequenas proporções sob um valor conhecido de tensão e/ou deformação e, após o tempo de autorreparação, o corpo de prova é submetido novamente ao teste para investigar sob qual valor de tensão as fissuras irão ocorrer novamente. A relação entre os valores de tensão aplicados, antes e depois da autorreparação, apontam se houve ou não ação autorregenerante.

Em seu trabalho, Kanellopoulos et al. (2015) preencheram tubos de vidro com diâmetro interno de 6,15 mm e 50 mm de comprimento com diferentes agentes autorreparadores como, sílica coloidal, silicato de sódio, óxido de magnésio e TEOS (tetra-etil-orto-silicato) e, em seguida, os adicionaram ao concreto. Com exceção do óxido de magnésio, que reage com a água e o gás carbônico para formar o carbonato de magnésio, todos os outros agentes autorreparadores, quando em contato com a matriz do concreto, reagem com o hidróxido de cálcio dando origem aos silicatos de cálcio hidratados que selam as fissuras. Além de outras avaliações, os CPs foram submetidos a ensaios de flexão de três pontos antes e depois do período de autorreparação de 28 dias. Todos os sistemas apresentaram recuperação de resistência à flexão, denotando a ação dos sistemas propostos.

Granger et al. (2007) avaliaram a autorreparação de CPs de concreto fabricados com adição de sílica ativa e baixa relação água cimento (a/c = 0,2). Para a investigação das propriedades autorregenerantes, os corpos de prova foram submetidos a ensaios de flexão de três pontos e deixados em repouso durante diferentes intervalos de tempo (1, 3, 6, 10 e 20 semanas). Para cada um dos intervalos foram produzidos seis CPs, dos quais, três foram deixados em câmara de umidade controlada ajustada para o valor de 50 % de umidade relativa e três foram colocados em tanques de água onde eles ficaram completamente submersos. Após o período de autorreparação, os CPs foram novamente ensaiados à flexão para verificar a ocorrência do *self-healing*.

Os pesquisadores observaram que, em todas as situações, os melhores efeitos de autorreparação ocorreram nos CPs que ficaram completamente imersos em água e que, à medida em que o tempo de imersão aumentou, o efeito autorreparador se mostrou mais eficiente. Além disso, observou-se que os CPs deixados na câmara úmida não apresentaram recuperação de propriedade estrutural, mostrando, portanto, que o efeito autorreparador foi menos eficiente ou não existiu com este tipo de exposição à umidade. Para esse estudo, os pesquisadores propuseram uma autorreparação autógena, baseada na baixa relação a/c utilizada para elaborar os CPs. Essa estratégia se fundamenta na utilização de pouca água no traço do concreto, a fim de fazer com que grãos do aglomerante não sejam hidratados e passem a

funcionar como um suplemento de cimento que, ao entrar em contato com a água, é hidratado e sela os defeitos. Portanto, o melhor desempenho dos espécimes deixados no tanque de água se justifica pela maior disponibilidade de umidade quando o CP está sob imersão.

3.6.3. Avaliação do efeito de autorreparação por ensaios eletroquímicos

A avaliação da autorreparação por ensaios eletroquímicos consiste em moldar corpos de prova de concreto armado, contendo ou não o sistema autorreparador proposto, submetê-los a ensaios mecânicos a fim de causar fissuras de maneira controlada e acompanhar o desenvolvimento da corrosão na armadura utilizando técnicas eletroquímicas. Dessa forma, uma menor incidência de corrosão é associada à ação do sistema autorreparador, enquanto resultados que apontam corrosão mais acentuada são vinculados à ineficiência do sistema proposto.

Dentre as diversas técnicas existentes, foram abordadas neste trabalho a medida de potencial de circuito aberto (OCP), a resistência à polarização linear (RPL) e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), que já foram explanadas nas Seções 3.3.3, 3.3.2 e 3.3.1, respectivamente. Na literatura podem ser encontrados vários trabalhos que fizeram uso dessas técnicas para avaliar a autorreparação no concreto armado (KIM et al., 2019; NGUYEN et al., 2018; YANG et al., 2010).

Pelletier et al. (2011) propuseram um sistema autorreparador para o concreto utilizando microcápsulas de poliuretano preenchidas com silicato de sódio. Elas foram incorporadas ao concreto em quantidade igual a 2 % em volume em relação à água de amassamento. Os autores empregaram, entre outras técnicas, medidas de OCP para verificar a ocorrência da autorreparação do compósito. Para tanto, os CPs contendo ou não o sistema autorreparador foram submetidos a ensaios controlados de tração na flexão (3 pontos) que geraram fissuras visíveis na parte central dos CPs. Após o período de cura, os espécimes foram deixados em solução de NaCl 5 % em massa e o potencial das armaduras foi acompanhado utilizando medidas de OCP.

Os resultados mostraram que os CPs contendo microcápsulas levaram mais tempo que os não aditivados para apresentar potenciais que indicassem alta probabilidade de ocorrência de corrosão (OCP < - $350 \text{ mV} \times \text{Cu/CuSO}_4$). Esse fato levou os pesquisadores a concluírem que as microcápsulas foram capazes de conferir propriedades autorreparadoras ao concreto.

Goldsberry et al. (2018) utilizaram a técnica de EIE para avaliar a autorreparação conferida ao concreto pela incorporação de microcápsulas de poli-ureia-formaldeído carregadas com nitrato de cálcio. Foram avaliados pelos pesquisadores 3 diferentes níveis de aditivação, sendo eles 0 %, 0,25 %, 0,5 % e 2,0 % em relação à massa de cimento utilizada para moldar os CPs de concreto armado. Após submeter os CPs a ensaios de tração na flexão para gerar fissuras de forma controlada, os autores do estudo colocaram os espécimes por 1 dia em contato com uma solução de NaCl, cuja concentração não foi mencionada, e, em seguida, os ensaios de EIE foram realizados. Os resultados obtidos estão expostos na Figura 19.



Figura 19 – Diagramas de Nyquist obtidos

Fonte – Adaptado de Goldsberry et al. (2018)

Duas observações podem ser feitas analisando a Figura 19. A primeira é que não houve diferença significativa no comportamento eletroquímico apresentado pelos CPs sob avaliação, pois, para todas as curvas, o ponto de inflexão que toca o eixo x (Z real) e que pode ser relacionado à resistividade da matriz cimentícia, ocorre em um intervalo pequeno de valores ($600 \ \Omega < Z_{real} < 900 \ \Omega$), tornando as diferenças não significativas. A segunda observação está relacionada à motivação desses valores tão baixos. Considerando que o tempo de exposição à solução de NaCl foi de apenas um dia, os autores atribuíram os resultados obtidos às dimensões das fissuras geradas pelos ensaios de tração na flexão ($0,2 \ mm a \ 0,45 \ mm$). Essas aberturas podem ter sido excessivamente grandes para a quantidade de agente autorreparador liberado pelas microcápsulas rompidas durante o experimento. Sendo assim, o ingresso da solução de NaCl ocorreu de forma igual em todos os CPs, atingindo a armadura e arrastando para baixo os valores de impedância. Tal fato sinaliza que a autorreparação não funcionou.

3.7. MÉTODOS DE ENCAPSULAMENTO

O encapsulamento pode ser descrito como o enclausuramento ou envelopamento de um material por outro, produzindo cápsulas de dimensões nano e/ou micrométricas (BEKAS et al., 2016; ULLAH et al., 2016). Para aplicações em sistemas autorreparadores, as cápsulas mais utilizadas são as compostas por polímeros orgânicos e os nano e microcontainers, que são inorgânicos como os óxidos e os argilominerais. Por serem utilizadas nos mais diversos tipos de matrizes, as microcápsulas devem ser dotadas de características que garantam o seu bom desempenho em cada situação, como: tamanho compatível com a aplicação, longa vida útil, atribuição do menor prejuízo possível às funcionalidades inerentes às matrizes dos materiais, compatibilidade entre os componentes da casca, do núcleo e da matriz e paredes resistentes o suficiente para resistir ao processo de incorporação na matriz do material. (ULLAH et al., 2016).

A síntese de nanocontainers e micro e nanocápsulas pode ser feita via processos químicos e físicos, dependendo das propriedades e tipos de aplicação de cada uma delas (CORRÊA, 2017). Para o concreto, as microcápsulas mais utilizadas são as poliméricas, devido à simplicidade dos processos de síntese, que podem ser por emulsão/polimerização, emulsão/evaporação de solvente, *layer-by-layer*, entre outras. Nesta seção será abordada somente a técnica de emulsão/polimerização, devido à sua relevância para este trabalho.

3.7.1. Síntese de microcápsulas por emulsão/polimerização

Este tipo de encapsulamento normalmente se inicia com uma emulsão composta pela fase aquosa, que é a fase contínua onde o monômero formador da casca se encontra disperso e pela fase oleosa, composta pela substância que será encapsulada e pelo surfactante, que auxilia na formação da emulsão do óleo em água (ULLAH et al., 2016). Após a formação da emulsão, é adicionado o iniciador da polimerização que, sob certas condições, forma uma camada de polímero ao redor do tensoativo que está envolvendo a gotícula de óleo, encapsulando-a (CORRÊA, 2017). Este tipo de encapsulamento também pode ser feito a partir de emulsões água em óleo, contudo, as mais utilizadas são as emulsões óleo em água (ZHU; RONG; ZHANG, 2015). A Figura 20 ilustra esquematicamente, e de forma simplificada, esse tipo de síntese de microcápsulas.



Figura 20 - Esquema simplificado da síntese de microcápsulas pelo processo de emulsão/polimerização

Fonte - Adaptado de Falcón (2015)

Utilizando essa técnica, vários pesquisadores sintetizaram diferentes cápsulas para utilizar em seus estudos. Aoki et al. (2014) produziram microcápsulas com núcleo de óleo de linhaça e casca de poli-ureia-formaldeído-melamina para aditivação em tintas anticorrosivas de base epóxi. As microcápsulas obtidas apresentaram tamanhos entre 30 µm e 40 µm e bom desempenho da função autorregenerante.

Mostavi et al. (2015) sintetizaram microcápsulas com tamanho entre 250 µm e 300 µm, compostas por um núcleo de silicato de sódio revestido por uma dupla camada de poliuretano e ureia formaldeído, para empregar como sistema autorreparador no concreto.

Pelletier et al. (2011) encapsularam silicato de sódio em cápsulas de poliuretano para aditivação em concreto, a fim de obter propriedades autorreparadoras. As microcápsulas obtidas tinham tamanhos entre 40 µm e 800 µm.

Observando os tamanhos das microcápsulas obtidas pelas equipes de pesquisadores citados, pode-se perceber que as microcápsulas sintetizadas para utilização no concreto apresentam tamanhos superiores àqueles utilizados para revestimentos orgânicos. Dessa forma, pode-se verificar um intervalo de tamanhos entre 80 µm e 300 µm para as microcápsulas utilizadas no concreto (DONG et al., 2016; DU et al., 2019; MOSTAVI et al., 2015), enquanto para aditivar revestimentos orgânicos o tamanho ideal está entre 20 µm e 40 µm (COTTING, 2017; COTTING; AOKI, 2016; GOMES, 2019). A vantagem de se utilizar cápsulas de maior tamanho está na possibilidade de armazenar maior quantidade de agente autorreparador, o que viabiliza a autorreparação de maior quantidade de danos ou de danos mais extensos. Contudo, a utilização de microcápsulas tende a influenciar as características da matriz do material. Para

os revestimentos anticorrosivos, a incorporação de microcápsulas com tamanhos maiores que os mencionados tendem a comprometer a sua propriedade de barreira, enquanto para o concreto partículas um pouco maiores podem ser utilizadas causando menos prejuízos. Portanto, o tamanho das microcápsulas depende do uso final a que se destinam.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Para a síntese das microcápsulas de PUFM preenchidas com MMA aditivado com DMPT foram utilizados: ureia, ressorcina, goma arábica, cloreto de sódio, cloreto de amônio, formaldeído e ácido clorídrico, fabricados pela LabSynth, melamina, fabricada pela Brazmo, metacrilato de metila, fabricado pela Brisco e N,N-dimetil-p-toluidina (DMPT), fabricado pela Merck.

Para o procedimento de funcionalização das microcápsulas foram utilizados: 3aminopropiltrietóxisilano, fabricado e cedido pela *Momentive Peformance Materials*, álcool etílico, fabricado pela LabSynth e água destilada.

Todos os reagentes utilizados possuíam grau de pureza analítico (P.A.).

Para a preparação dos corpos de prova de concreto armado foram utilizados: vergalhões nervurados de aço-carbono CA 50 com diâmetro de 8,0 mm, fabricados pela Gerdau, barras de aço inoxidável 316 L de 6,35 mm, fabricadas pela Diaços, cimento CP II F 32 MPa, fabricado pela Votorantim, peróxido de benzoíla, fabricado pela Êxodo Científica, pedra brita n° 0, areia média e água de torneira.

Para a preparação das barras de aço-carbono foi utilizado palha de aço nº 3, fabricada pela Aço Bom, escova com cerdas de aço e tinta epóxi de alto desempenho Interbond 998 PB, fabricada pela *International Protective Coatings*.

4.2. ESCOLHA E AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DO USO DO MMA, DMPT E BPO COMO SISTEMA AUTORREPARADOR PARA O CONCRETO

A escolha dos reagentes MMA, DMPT e BPO como componentes do sistema autorreparador para o concreto se baseou no trabalho de Van Tittelboom et al. (2011), que obteve resultados muito animadores inserindo no concreto pequenos tubos de vidro preenchidos com duas soluções diferentes. Uma das soluções era composta por MMA e DMPT na proporção molar 1 % (DMPT em relação ao MMA), enquanto a outra solução era formada por MMA e BPO na proporção molar 2 % (BPO em relação ao MMA). Sendo assim, decidiu-se utilizar neste projeto, um sistema de autorreparação com os mesmos reagentes, porém, com uma abordagem diferente.

No presente projeto, ao invés de utilizar tubos de vidro como reservatórios dos componentes do sistema autorreparador, optou-se por sintetizar microcápsulas de poli-ureia-formaldeído-melamina, contendo uma solução de MMA e 1% m/m DMPT em seu interior. O BPO, por outro lado, não passou pelo processo de encapsulamento, sendo, portanto, diretamente adicionado ao concreto.

Com o sistema proposto, a autorreparação do concreto se dá em duas etapas. Inicialmente, a ocorrência da fissura causa o rompimento das microcápsulas que liberam a solução de MMA e DMPT. Em seguida, a solução flui pela fissura e encontra o BPO presente na matriz do compósito, o que ocasiona a interação do DMPT presente na solução com o BPO disperso no concreto. A primeira etapa então se inicia e a interação mencionada dá origem a radicais de BPO, (BPO)r, através de uma complexa reação de oxirredução, representada de forma simplificada na Figura 21.

Figura 21- Representação simplificada da formação de (BPO)r através da reação de oxirredução entre DMPT e BPO



Fonte – Adaptado de Van Tittelboom et al. (REZA et al., 2013)

Na segunda etapa, os radicais de BPO interagem com as moléculas de MMA, formando moléculas de metacrilato de metila ativas. As moléculas ativas se juntam gradativamente a outras moléculas de MMA, deixando-as, também, em condições de reagir. A polimerização radicalar se processa à medida em que as moléculas de MMA se ligam, causando o aumento do peso molecular, originando, então, o poli metil metacrilato (PMMA), que sela as fissuras. (HASENWINKEL et al., 1999; VAN TITTELBOOM et al., 2011). A Figura 22 ilustra a reação de polimerização do MMA, através da reação com o (BPO)r.



Figura 22 – Reação de polimerização do MMA por meio da interação com o iniciador (BPO)r

Fonte – Adaptado de Bhudolia, Perrotey e Joshi (2017)

Segundo Zoller et al. (2015), a polimerização do MMA pode ser obtida utilizando somente o BPO como termoiniciador, desde que seja aplicada temperatura entre 55 °C e 60 °C ao sistema. Contudo, o conceito de autocicatrização exclui a possibilidade de intervenção externa para que a reparação aconteça (GHOSH, 2009; VOYIADJIS; SHOJAEI; LI, 2011). Com vistas a eliminar a necessidade de temperatura para iniciar a polimerização do MMA, o DMPT foi utilizado por Van Tittelboom et al. (2011) e também será utilizado no presente trabalho.

Visando investigar se a polimerização do MMA de fato ocorreria sem o aporte térmico e se as quantidades de DMPT e BPO utilizadas seriam adequadas, foi realizado um teste de polimerização à temperatura ambiente. Para isso, foram utilizados frascos com pequenos volumes, nos quais foram preparadas 3 soluções: o frasco 1 contendo uma solução de MMA e DMPT 1 % m/m, o frasco 2 contendo uma solução de MMA e BPO 2 % m/m e o frasco 3 contendo uma mistura dos frascos 1 e 2 na proporção 1:1. As soluções foram deixadas à temperatura ambiente para observar se a polimerização ocorreria.

4.3. SÍNTESE DAS MICROCÁPSULAS DE PUFM CONTENDO A SOLUÇÃO DE MMA E DMPT 1 % M/M

A técnica utilizada para encapsular a solução de MMA e DMPT em cápsulas de poliureia-formaldeído-melamina foi a polimerização por emulsão. O método utilizado foi o desenvolvido por Aoki et al. (2014) e está descrito na patente de número WO2014/032130 AI.

A porcentagem mássica dos reagentes utilizada como ponto de partida para a síntese das cápsulas do presente trabalho está exposta na Tabela 3, extraída da referida patente. A produção das microcápsulas foi realizada de acordo com o esquema da Figura 23.



Figura 23 - Ilustração esquemática da síntese das microcápsulas

Fonte – Autoria própria

Tabela 3 – Faixas mássicas para a produção das microcápsulas de poli-ureia-formaldeído-melamina

Componentes	Faixa % (mássica)	
Ureia	1 – 3	
Formaldeído	3 – 5	
Cloreto de amônia	0,1-0,2	
Ressorcinol	0,1-0,2	
Cloreto de sódio	2-3	
Goma arábica	0,1-0,5	
Melamina	0,1 - 0,3	
MMA + DMPT	10 - 15	
Água	75 - 85	
	1 1 1 1 1 1 (0 0 1 1)	

Fonte – Adaptado de Aoki et al.(2014)

Ao final do processo de sintetização das microcápsulas, realizou-se a filtração a vácuo e lavagem com álcool etílico.

4.4. FUNCIONALIZAÇÃO DAS MICROCÁPSULAS

A fim de viabilizar o acondicionamento das microcápsulas em água até o momento de sua utilização, elas foram submetidas a um procedimento de funcionalização. Para tanto, após finalizar o processo de síntese, as microcápsulas foram colocadas em uma solução de aminossilano hidrolisado, onde foram deixadas por 60 minutos sob agitação moderada e

temperatura de 40 °C. Após este procedimento, as microcápsulas foram lavadas com álcool, filtradas à vácuo e guardadas em água destilada.

A solução de aminosilano hidrolisado utilizada no procedimento de funcionalização era preparada paralelamente à síntese das microcápsulas. Para isso, um agitador magnético mantinha uma solução, composta por água destilada e álcool etílico em proporção 1:1 em volume e pelo silano 3-aminopropiltrietóxisilano (APTES) em concentração igual a 5 % em massa em relação ao solvente, sob agitação moderada e temperatura de 40 °C por 4 horas.

Antes de submeter as microcápsulas à rotina de funcionalização foram realizados testes para definir qual seria o tempo de duração do procedimento. Os testes consistiam em retirar amostras de microcápsulas da solução em intervalos de 30 minutos, lavá-las, filtrá-las à vácuo e submetê-las a ensaios eletrocinéticos para medida do Potencial Zeta. Dessa forma, o tempo de residência das microcápsulas na solução foi definido considerando o instante a partir do qual elas apresentavam valor de potencial zeta constante.

As medidas de Potencial Zeta foram realizadas em um equipamento Malvern Zetasizer Nano Series, modelo ZEN 3690, que pertence ao Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DAS MICROCÁPSULAS POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A caracterização por FTIR das microcápsulas sintetizadas foi feita para investigar se houve o encapsulamento do agente autorreparador pelas microcápsulas de PUFM e se a funcionalização das microcápsulas foi bem-sucedida.

Para investigar o encapsulamento do agente autorreparador foram feitas comparações entre análises de FTIR de três amostras diferentes, uma de cápsulas intactas, uma de cápsulas que foram rompidas por maceramento, lavadas com acetona e secas ao ar para garantir a total remoção do agente de reparação e uma amostra apenas da solução de MMA e DMPT 1 % m/m (agente reparador).

A verificação do sucesso do procedimento de funcionalização foi feita por meio de comparações das análises de FTIR realizadas em amostras de APTES, utilizado na silanização,

e de microcápsulas funcionalizadas, ou não, ambas maceradas, lavadas com etanol e secas ao ar para garantir a total remoção do agente de reparação.

Os ensaios foram realizados em um equipamento Alpha II FTIR *Spectrometer*, da marca Bruker, no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

4.6. CARACTERIZAÇÃO DAS MICROCÁPSULAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para avaliar a morfologia das microcápsulas produzidas e ter ideia do seu tamanho médio foram realizadas análises de MEV. Para tanto, utilizou-se um equipamento da marca Tescan, modelo Vega 3 LM, que pertence ao Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Os parâmetros utilizados foram tensão de aceleração de 10 kV, catodo de tungstênio e registro de imagens provenientes de elétrons secundários.

4.7. CARACTERIZAÇÃO DAS MICROCÁPSULAS POR DIFRAÇÃO A LASER

A técnica de difração a laser foi empregada neste trabalho para caracterizar as microcápsulas quanto a sua distribuição de tamanhos. A análise utilizou como parâmetro a distribuição volumétrica das partículas. A lente empregada nos ensaios foi a de 300 mm, o índice de obscuração utilizado durante cada um dos ensaios foi de 13 % a 16 % e o solvente usado para diluir as amostras foi a água. O equipamento utilizado para as leituras foi o Malvern Mastersizer 3000 que pertence ao Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

4.8. DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE ENCAPSULAMENTO

A eficiência de encapsulamento foi determinada a partir da quantidade de agente autorreparador encapsulado. Para isso, foi preciso encontrar a relação mássica entre a casca e o núcleo de amostras representativas de microcápsulas ($R_{c/n}$). A relação $R_{c/n}$ foi encontrada a partir da determinação das massas $m_{casca/núcleo}$ e m_{casca} . A obtenção de $m_{casca/núcleo}$ se deu através da pesagem de uma amostra de microcápsulas intactas, ou seja, antes de passar por qualquer procedimento, enquanto m_{casca} foi obtida por meio da pesagem da mesma amostra, porém, depois de ter sido macerada, lavada com acetona e seca à temperatura ambiente por 24 h, a fim de garantir a remoção de todo conteúdo relacionado ao núcleo das microcápsulas. Dessa forma, a relação R_{c/n} foi obtida utilizando-se a Equação 4.

$$R_{c/n} = \frac{m_{casca}}{m_{casca/núcleo}}$$
Equação 4

Feito isso, utilizou-se a Equação 5 que relaciona $R_{c/n}$ com $m_{capisulas/batelada}$ e $m_{núcleo/batelada}$, que representam, respectivamente, a massa de microcápsulas obtidas em uma batelada e a massa de agente autorreparador utilizada para produzir esta batelada.

$$E(\%) = \binom{m_{c\acute{a}psulas/batelada} (1 - R_{c/n})}{m_{n\acute{u}cleo/batelada}} 100$$
Equação 5

4.9. PREPARO DOS MATERIAIS UTILIZADOS PARA PRODUZIR OS CPs DE CONCRETO ARMADO

A preparação dos materiais utilizados para a produção dos CPs de concreto armado, consistiu:

- Na secagem dos agregados graúdo e miúdo, pedra britada 0 e areia média, respectivamente, por 24 horas em estufa a 100 °C;
- Na trituração do peróxido de benzoíla (BPO), utilizando almofariz e pistilo, deixando-o com o aspecto de um pó fino para facilitar a sua dispersão no concreto;
- No corte das barras de aço inoxidável 316L de 6,35 mm de diâmetro em pedaços de 35 cm de comprimento, seguido de limpeza com etanol;
- No corte dos vergalhões nervurados de aço CA 50 de 8,00 mm de diâmetro em pedaços de 35 cm de comprimento, seguido de limpeza por fricção com escova e palha de aço nº 3 e, finalmente, pintura parcial com tinta epóxi de alto desempenho Interbond 998 PB, fabricada pela *International Protective Coatings*. para delimitar a área de contato entre o metal e o concreto em 50,26 cm².

A Figura 24 mostra nas imagens A, B e C as etapas de tratamento dos vergalhões. Na imagem C, as regiões superior e central dos vergalhões, que não estão protegidas pela tinta

epóxi, foram utilizadas para contato elétrico com os equipamentos de análises eletroquímicas e como área de contato direto com o concreto para os mesmos ensaios, respectivamente.



Figura 24 – Sequência de tratamento dos vergalhões A) Após serem cortados, B) Após tratamento por limpeza mecânica e C) Após aplicação de tinta epóxi

Fonte – Autoria própria



Foram produzidos 4 tipos de corpos de prova para o desenvolvimento dessa pesquisa. A Tabela 4 relaciona os tipos de CPs produzidos com os ensaios aos quais eles foram submetidos.

Tipo de CP	Dimensões (mm)	Ensaios
Driamáticos armados	250 mm v 100 mm v 100 mm	Tração na flexão
Prismaticos armados	550 mm x 100 mm x 100 mm	Eletroquímicos
Prismáticos não armados	170 mm x 100 mm x 100 mm	Absorção de água
Cúbicos não armados	100 mm x 100 mm x 100 mm	Ultrassom
Cilíndricos não armados	$L = 200 \text{ mm e } \phi = 100 \text{ mm}$	Caracterização mecânica

Tabela 4 - Relação de tipos de CPs produzidos e ensaios realizados

Fonte – Autoria própria

Para a produção dos CPs prismáticos armados foram utilizadas fôrmas confeccionadas com placas de polietileno de alta densidade de 10 mm de espessura. As dimensões dos CPs resultantes respeitaram as medidas mínimas exigidas pela ABNT NBR 5738 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2015) para corpos de prova moldados para ensaios de tração na flexão. O cobrimento nominal utilizado foi de 2,5 cm e a armadura empregada em cada CP consistiu em uma barra de aço inoxidável 316 L (usada como contraeletrodo) e dois

vergalhões de aço-carbono preparados conforme a Seção 4.9 (usados como eletrodos de trabalho). A disposição da armadura dentro dos CPs foi idealizada visando ajudar no controle do tamanho das fissuras provocadas pelos ensaios de flexão e na realização adequada dos ensaios eletroquímicos. A Figura 25 mostra nas imagens A e B uma das fôrmas utilizadas e um dos CPs produzidos, respectivamente. É importante pontuar que, na Imagem B, as 3 barras que emergem do CP estão dispostas de maneira que a barra de aço inoxidável 316 L está ao centro, enquanto as de aço-carbono estão nas laterais.

Figura 25 – A) Fôrma utilizada para moldar os CPs prismáticos armados e B) Exemplo de CP produzido com dimensões em milímetros



Fonte - Autoria própria

Para produzir os CPs prismáticos e cúbicos não armados foram utilizadas as mesmas fôrmas empregadas na moldagem dos CPs armados. Porém, após a desmoldagem e período de cura, os CPs foram cortados nas dimensões especificadas na Tabela 4, com o auxílio de uma serra circular. A Figura 26 mostra nas imagens A e B alguns CPs prismáticos e cúbicos não armados, respectivamente, após terem sido cortados nos tamanhos desejados.



Figura 26 – A) CPs prismáticos não armados e B) CPs cúbicos não armados

Fonte – Autoria própria

Os CPs cilíndricos utilizados para caracterizar o concreto, aditivado ou não com o sistema autorreparador, foram moldados utilizando fôrmas de metal que produziram CPs com as dimensões elencadas na Tabela 4. A Figura 27 expõe nas imagens A e B alguns CPs cilíndricos ainda nas fôrmas e outros já desenformados, respectivamente.





Fonte – Autoria própria

Os CPs de concreto, armados ou não, foram produzidos em betoneira, utilizando um traço que incluiu 461 kg/m³ de cimento CP II F 32 MPa, 922 kg/m³ de areia média, 922 kg/m³ de pedra britada n° 0 e 299 kg/m³ de água. Todos os CPs foram submetidos à vibração no momento da moldagem para evitar ou diminuir a formação de vazios no concreto.

Para produzir os corpos de prova de concreto contendo o sistema autorreparador, o peróxido de benzoíla (BPO), iniciador da polimerização do MMA, foi adicionado na betoneira junto com os demais componentes do concreto, em proporção igual a 2 % em relação à massa de microcápsulas. As microcápsulas, no entanto, foram adicionadas no momento da moldagem dos CPs, misturando manualmente e de maneira cuidadosa, para garantir que a menor

quantidade de cápsulas se rompesse prematuramente. As aditivações avaliadas neste trabalho foram 0 %, 3 % e 6 % de microcápsulas em relação à massa de cimento.

O tempo de cura inicialmente definido para o projeto tinha sido de 28 dias. Contudo, devido à evolução da pandemia de COVID – 19, a entrada nas dependências do prédio da Engenharia Civil da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP) estava restrita, o que fez com que os CPs ficassem em câmara úmida por mais tempo que o planejado. Sendo assim, os espécimes foram ensaiados com idades entre 80 e 90 dias. A câmara úmida era mantida a (23 ± 2) °C e umidade relativa igual a 95 %.

Todo procedimento de moldagem e cura dos CPs foi realizado nas instalações do Hall Tecnológico localizado no prédio da Engenharia Civil da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP).

4.11. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO CONCRETO

A fim de investigar a influência da presença do sistema autorreparador proposto sobre as propriedades do concreto foram realizados ensaios de compressão axial, compressão diametral e absorção de água. Os CPs submetidos aos dois primeiros testes, com o objetivo de estudar as características mecânicas do concreto, possuíam formato cilíndrico e não eram armados. Por outro lado, os CPs utilizados nos ensaios de absorção eram prismáticos e também não possuíam armadura, como pode ser verificado na Tabela 4

Em todas as técnicas de análise empregadas neste trabalho, os CPs não aditivados (0 % de aditivação), foram chamados de CONTROLE, enquanto os com aditivação de 3 % e 6 % de microcápsulas em relação à massa de cimento foram chamados de ADT_3 % e ADT_6 %, respectivamente.

4.11.1. Ensaios de caracterização mecânica

O equipamento utilizado para os dois testes de caracterização mecânica foi uma máquina de ensaio universal servo-hidráulica da marca SHIMADZU, modelo UH – 2000kN XR, que opera com frequência de 60 Hz e possui capacidade de carga de 2000 kN. Esse equipamento se encontra no Hall Tecnológico do Departamento de Engenharia Civil da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). A Figura 28 mostra o equipamento.

O ensaio de compressão axial foi empregado neste estudo a fim de determinar a resistência à compressão do concreto, com e sem o aditivo. Os testes foram realizados de acordo com as diretrizes e procedimentos contidos na ABNT NBR 5739 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018) e a velocidade de carregamento empregada foi de 0,5 MPa/s.

O ensaio de compressão diametral foi empregado com o objetivo de determinar a resistência à tração do concreto, com e sem o aditivo. A execução do ensaio seguiu as especificações da ABNT NBR 7222 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2011) e a velocidade de carregamento empregada foi de 0,05 MPa/s.

Figura 28 - SHIMADZU, modelo UH – 2000kNXR localizada no Hall Tecnológico da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP)



Fonte - Autoria própria

A Figura 29 mostra, nas imagens A e B, o aparato montado e pronto para iniciar os ensaios de compressão axial e diametral, respectivamente.


Figura 29 – Prensa SHIMADZU pronta para iniciar ensaio

Fonte – Autoria própria

4.11.2. Ensaio de absorção de água

Esse ensaio foi realizado para determinar o efeito da presença das microcápsulas sobre a quantidade de água absorvida pelo concreto, ou seja, verificar se as microcápsulas tornaram o concreto mais susceptível à entrada do líquido, ou não.

Os ensaios de absorção de água por imersão e fervura foram realizados de acordo com as especificações da ABNT NBR 9778 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2005). Para a realização dos ensaios utilizou-se uma estufa de secagem da marca FANEM, modelo 315 SE, uma balança semi-analítica capaz de realizar pesagens suspensas de até 4100 g da marca OHAUS, modelo Adventurer ARD110, bico de Bunsen e recipiente adequado para deixar o CPs em imersão.

O procedimento consistiu em colocar os CPs prismáticos não armados, utilizados nesse ensaio, por 72 horas em estufa à temperatura de (105 ± 5) °C para a sua completa secagem. Em seguida, os CPs foram retirados da estufa, deixados em dessecador até a sua temperatura se igualar à do ambiente e pesados para obter a sua massa seca (m_s). Feito isso, os espécimes passaram por uma etapa de saturação. Para tanto, eles foram imersos em água por 72 horas à temperatura ambiente e, em seguida, o sistema (água e CP) teve sua temperatura elevada até a água entrar em ebulição. Essa condição foi mantida por mais cinco horas. O próximo passo foi retirar o aporte térmico, fazendo com que os CPs atingissem a temperatura ambiente, para então, realizar a pesagem dos CPs saturados, de maneira convencional (m_{sat}) e sob imersão (m_i). A pesagem por imersão consiste em pesar a amostra quando ela está completamente sob a água. Para isso é necessário utilizar uma balança capaz de realizar pesagens suspensas, como pode ser observado na imagem B da Figura 30.



Figura 30 – Métodos de pesagem: A) Pesagem convencional e B) Pesagem suspensa

Fonte - Autoria própria

Diferente da pesagem convencional realizada sobre a balança, na pesagem suspensa a amostra é posicionada sob o equipamento, sendo pendurada para que a balança possa registrar a sua massa. No caso específico desse ensaio, a amostra é pesada estando imersa em água.

4.12. ENSAIOS DE TRAÇÃO NA FLEXÃO

Os ensaios de tração na flexão foram realizados com o objetivo de causar fissuras e, por consequência, estimular o início do processo de autorreparação nos CPs prismáticos armados, carregados com as microcápsulas ou não, utilizados nos ensaios eletroquímicos. Assim como os demais ensaios mecânicos, esse foi realizado na máquina de ensaio universal servo-hidráulica SHIMADZU, modelo UH – 2000kNXR, porém, com os kits de apoios e de aplicação de força adequados.

A fim de acompanhar a deformação do corpo de prova devido à aplicação do carregamento, foi utilizado um sensor de deslocamento linear do tipo LVDT (*Linear Variable Displacement Transducer*), posicionado com o auxílio de um yoke (suporte do sensor LVDT). Utilizou-se como base normativa a ABNT NBR 12142 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2010), fazendo algumas adaptações pertinentes ao objetivo da pesquisa. A taxa de aplicação do carregamento empregada foi de 0,9 MPa/min. Os CPs foram

posicionados no equipamento com a face longitudinal, que contêm os vergalhões, voltada para baixo e os dois apoios do equipamento foram posicionados a 2,5 cm das faces verticais dos CPs. A Figura 31 mostra o aparato montado e pronto para iniciar os ensaios de tração na flexão.

Figura 31 – Prensa SHIMADZU pronta para





Fonte – Autoria própria

Para que os danos provocados pelos ensaios funcionassem como gatilho para autorreparação, eles deveriam possuir dimensões grandes o suficiente para romper as microcápsulas e, ao mesmo tempo, ser pequenos o bastante para que a autorreparação pudesse ocorrer com a quantidade de monômero disponível dentro delas. Tendo isso em mente, a estratégia adotada foi conduzir um ensaio de tração na flexão de um CP até a ruptura para observar a região de transição do regime elástico para o plástico, pois, este é o momento no qual as primeiras fissuras surgem no concreto. Após ensaiar o CP de sacrifício, observou-se qual era o valor apontado pelo LVDT quando houve a mudança do regime elástico para o plástico e decidiu-se conduzir os ensaios nos demais espécimes até um valor ligeiramente maior, a fim de garantir a ocorrência de fissuras em todos os CPs. Procedimentos similares a esse já foram empregados com sucesso em outros trabalhos (FERRARA; KRELANI; CARSANA, 2014; GRANGER et al., 2007; MOSTAVI et al., 2015).

4.13. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

As medidas de OCP, EIE e RPL foram realizadas nos CPs prismáticos armados. Para tanto, os espécimes foram divididos em dois grupos. O grupo A era formado pelos CPs que não foram submetidos a ensaios de tração na flexão antes de serem submetidos aos ensaios eletroquímicos, ou seja, este grupo era composto por CPs sem fissuras causadas intencionalmente. O grupo B, por outro lado, foi submetido a ensaios de tração na flexão para induzir a formação de fissuras, em seguida foi deixado em repouso por dois dias para ação do sistema autorreparador e, então, foi testado quanto à resistência à corrosão. A Tabela 5 expõe os grupos mencionados, bem como as rotinas de ensaios pelas quais eles passaram. Vale ressaltar que o tempo de autorreparação de dois dias foi estabelecido levando em consideração os resultados dos ensaios de viabilidade do sistema autorreparador proposto e a logística relacionada ao transporte dos CPs entre os departamentos de Engenharia Civil e Engenharia Química da EP-USP, expostos em detalhe na Seção 5.1.

Grupos	Corpos de prova	Ensaios
	3 CONTROLE	
А	3 ADT_3 %	Eletroquímicos com os CPs intactos
	3 ADT_6 %	
	3 CONTROLE	Tração na flexão para causar fissuras;
В	3 ADT_3 %	Repouso para autorreparação (2 dias);
	3 ADT_6 %	Eletroquímicos após autorreparação.

Tabela 5 - Esquema de realização dos ensaios de acordo com os grupos de CPs

Fonte – Autoria própria

Os CPs foram deixados em imersão parcial em solução de NaCl 5 % m/m por 55 dias. Durante esse período, as medições foram feitas a cada 5 dias para as três técnicas. A Figura 32 mostra como os CPs foram deixados em imersão durante os 55 dias.

eletroquímicos

Figura 32 - CPs em imersão durante os ensaios

Fonte - Autoria própria

4.13.1. Medidas de OCP

As medidas de potencial de circuito aberto foram realizadas utilizando multímetro Minipa ET-2042 C de alta impedância e eletrodo de referência (RE) de Cu/CuSO_{4sat} da McMiller, modelo RE7. As barras de aço-carbono presentes nos CPs foram utilizadas como eletrodos de trabalho (WE).

Durante a execução das medidas, o eletrodo de referência era colocado em contato com três pontos diferentes da face longitudinal inferior dos CPs. Os pontos de leitura eram situados nas localidades onde os vergalhões estavam desprotegidos pela tinta epóxi que delimitava a área de interesse das análises eletroquímicas.



Figura 33 - Corte esquemático da face longitudinal inferior dos CPs

Na Figura 33, os pontos de contato, entre o eletrodo de referência e os CPs de concreto, estão destacados pelos círculos vermelhos e a tinta epóxi, que delimita a área da armadura em contato com o concreto, está destacada de preto. As medidas presentes na imagem estão em

Fonte - Autoria própria

milímetros. Durante as leituras, o contato entre o eletrodo de referência e os CPs era feito por meio de uma esponja umedecida com água de torneira, como pode ser observado na Figura 34.

Figura 34 - Realização de medidas de

potencial de circuito aberto

Fonte – Autoria própria

4.13.2. Ensaios de EIE e RPL

Antes de iniciar as medidas de EIE e RPL foram realizados testes para avaliar qual o arranjo de célula eletroquímica seria o ideal para utilizar nesse trabalho. Os arranjos testados variaram a posição do contra-eletrodo (CE), interno ou externo aos corpos de prova e, a presença ou não do eletrodo de referência (RE) de Ag/AgCl/KCl_{sat} nas células eletroquímicas. A Tabela 6 sumariza os arranjos avaliados.

Nº de eletrodos	Arranjo	RE	CE	WE
2	1	Ausente	Interno	Interno
2	2	Ausente	Externo	Interno
3	3	Presente	Interno	Interno
5	4	Presente	Externo	interno

Tabela 6 - Arranjos eletroquímicos avaliados

Fonte – Autoria própria

Nos arranjos em que as células eletroquímicas possuíam 3 eletrodos, o eletrodo de referência foi alocado externo ao CP através de um suporte. O mesmo recurso foi utilizado para as células montadas com o contra-eletrodo externo ao CP. Nos arranjos com apenas 2 eletrodos, os cabos do potenciostato correspondentes ao CE e ao RE foram curto-circuitados e ligados à barra de aço inoxidável 316 L. As imagens A, B, C e D da Figura 35 ilustram os arranjos 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

<image>

Figura 35 – Testes de arranjos eletroquímicos A) Arranjo 1, B) Arranjo 2, C) Arranjo 3 e D) Arranjo 4

Fonte – Autoria própria

É importante mencionar que os testes referentes ao arranjo mais adequado para a realização das medidas de EIE e RPL foram feitos com CPs moldados para obtenção dos resultados apresentados no Exame de Qualificação do aluno autor da pesquisa, que tinham o CE deslocado em relação aos eletrodos de trabalho (**configuração triangular**). Ao longo do estudo, no entanto, optou-se por alterar a posição do CE nos CPs, deixando-o alinhado com os eletrodos de trabalho (**configuração linear**). As imagens A e B da Figura 36 mostram um exemplar do modelo antigo e um do modelo novo, respectivamente. Note que o contra eletrodo, indicado nas imagens A e B da Figura 36, teve sua posição alterada, desfazendo a configuração triangular utilizada anteriormente, para formar uma configuração linear.

Figura 36 – A) Exemplar de CP utilizado nos testes de arranjos eletroquímicos (**configuração triangular**) e B) Exemplar de CP utilizado nos ensaios eletroquímicos de EIE e RPL (**configuração**





Fonte – Autoria própria

A mudança de posição do CE foi realizada com vistas a diminuir a distância existente entre os eletrodos, minimizando a queda ôhmica causada por esse fator. Além disso, objetivouse garantir que o eletrólito chegasse até as barras embutidas no concreto de maneira uniforme durante todo o período de imersão. Ademais, o alinhamento de todas as barras de aço aproxima os CPs utilizados de vigas de concreto reais, nas quais as barras de aço embutidas no concreto para suportar esforços de tração na flexão são posicionadas em linha, quando possível.

Comparando os resultados de EIE obtidos utilizando os CPs com a configuração antiga, por meio do arranjo classificado como mais adequado, com aqueles coletados utilizando os novos CPs e o mesmo arranjo, verificou-se que não houve diferença no padrão das respostas eletroquímicas. Sendo assim, optou-se por validar os testes feitos para a Exame de Qualificação do aluno e manter a utilização do arranjo classificado como mais adequado à época, mesmo utilizando os CPs novos.

As medidas de EIE e RPL foram realizadas utilizando um recipiente contendo 10,0 L de solução de NaCl 5 %, onde os CPs foram parcialmente imersos. O eletrodo de trabalho (WE) foi um dos vergalhões de aço-carbono contidos nos CPs com área de contato com o concreto igual a 50,26 cm² e o contra-eletrodo (CE) foi a barra de aço inoxidável 316L com área de ensaio igual a 64,8 cm². A Figura 37 mostra a célula eletroquímica montada e o detalhe das ligações do equipamento ao corpo de prova.

Os ensaios foram realizados utilizando um potenciostato da marca *Gamry Instruments* modelo *Reference* 600 controlado pelo *software* Gamry Framework. As medidas foram feitas no potencial de circuito aberto para as duas técnicas. Os parâmetros para a realização dos ensaios de EIE foram: amplitude de perturbação de 10 mV rms, intervalo de frequência entre 10^5 Hz e 10^{-2} Hz e 10 medidas por década logarítmica. Os parâmetros das medidas de RPL foram: velocidade de varredura de 0,17 mV/s e amplitude de perturbação de ± 10 mV em torno do OCP.

Figura 37 - Célula eletroquímica utilizada para realização dos ensaios de EIE e RPL dentro da gaiola de Faraday (**CP com configuração linear**)

Fonte – Autoria própria

4.14. ENSAIOS DE VELOCIDADE DE PULSO ULTRASSÔNICO

Os testes com ultrassom foram realizados para investigar a ocorrência da autorreparação no concreto. Para tanto, foram realizados ensaios de velocidade de pulso ultrassônico (VPU) em três momentos, antes dos CPs terem sido submetidos a ensaios para a indução de fissuras, imediatamente após esses ensaios e dois dias depois das fissuras terem sido geradas, visto que foi estabelecido um tempo de 48 horas para a autorreparação do concreto.

O ensaio realizado para gerar fissuras nos CPs cúbicos, utilizados para este ensaio, foi o de compressão axial, porém, os testes não foram levados até a ruptura. Ao invés disso, os ensaios foram conduzidos até que 80 % da carga de ruptura fosse aplicada. Dessa forma, foi possível gerar fissuras de maneira controlada nos CPs. Procedimentos similares já foram utilizados para esse fim com sucesso em outros trabalhos (GERALDO; GUADAGNINI; CAMARINI, 2021; GILFORD et al., 2014).

Os ensaios de VPU foram realizados em triplicata e de acordo com a ABNT NBR 8802 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2019). Utilizou-se um equipamento da marca Proceq, modelo pundit lab ⁺, ligado a um computador e controlado pelo software *Pundit Link's wave form display*, a fim de identificar manualmente as ondas de compressão e cisalhamento, como manda o manual do aparelho. Utilizou-se frequência de onda igual a 250 kHz, direção de oscilação transversal (onda cisalhante), transdutores e pasta de acoplamento adequados para a leitura de ondas cisalhantes e barra de calibração de 25 µs. As imagens A e B da Figura 38 mostram a calibração do equipamento e um dos ensaios sendo realizados, respectivamente.

Figura 38 - Equipamento para medidas de VPU sendo A) calibrado e B) utilizado



Fonte – Autoria própria

A fim de realizar uma comparação mais clara dos resultados obtidos por essa técnica foi estabelecida uma grandeza chamada de Fator de Recuperação (FR). O FR é encontrado a partir da aplicação da Equação 6.

$$FR = \left[\frac{(VPU_{REP} - VPU_{FIS})}{(VPU_{INT} - VPU_{FIS})}\right] * 100$$
 Equação 6

Onde:

- VPU_{INT} é a velocidade de pulso ultrassônico para o CP intacto;
- VPU_{FIS} é a velocidade de pulso ultrassônico para o CP fissurado;
- VPU_{REP} é a velocidade de pulso ultrassônico para o CP autorreparado.

5. **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

5.1. AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DO USO DO MMA, DMPT E BPO COMO SISTEMA AUTORREPARADOR PARA O CONCRETO

Os ensaios para avaliar a viabilidade do uso do MMA aditivado com DMPT como agente autorreparador e do BPO como iniciador da polimerização à temperatura ambiente foram feitos através de ensaios de polimerização realizados de acordo com o exposto na Seção 4.2. A Tabela 7 mostra o conteúdo de cada um dos frascos utilizados nos testes.

Frasco	Conteúdo
1	Solução de MMA e DMPT 1 % m/m
2	Solução de MMA e BPO 2 % m/m
3	Mistura dos frascos 1 e 2 na proporção 1:1 m/m
	Fonte – Autoria própria

Tabela 7 - Conteúdo dos frascos utilizados nos ensaios de polimerização

Fonte – Autoria própria

A solução do frasco 1 foi preparada para investigar se o MMA reagiria de alguma forma com o DMPT na ausência do BPO. O frasco 2 foi preparado com o intuito de verificar se a polimerização do MMA ocorreria ou não à temperatura ambiente somente na presença do BPO, enquanto o frasco 3 foi utilizado para investigar se a polimerização do MMA realmente ocorreria, à temperatura ambiente, na presença do DMPT e BPO, como foi reportado por Van Tittelboom et al.(2011).

Após o preparo das soluções, os frascos foram deixados à temperatura ambiente para observar se alguma alteração de viscosidade ocorreria, o que poderia indicar que a reação de polimerização teria se iniciado. As imagens A e B da Figura 39 mostram o resultado obtido com os testes realizados.

Foi possível observar mudanças de coloração e aumento de viscosidade no líquido do frasco 3 após 10 minutos do início do teste, enquanto nos demais recipientes nenhuma alteração foi verificada. As mudanças de cor e viscosidade foram atribuídas ao início da polimerização do MMA. Observou-se que a viscosidade do conteúdo do frasco 3 aumentou progressivamente, até que o conteúdo se tornou rígido após 2 horas. A imagem B da Figura 39, na qual todos os frascos se encontram com o fundo virado para cima, mostra que apenas o conteúdo do terceiro recipiente continuou aderido ao fundo da ampola de cromatografia após a inversão de posição,

o que ocorreu devido a polimerização do MMA. Em relação aos demais recipientes, não foi observada nenhuma alteração após dois dias de observação, evidenciando que o BPO e o DMPT separados um do outro, não são capazes de iniciar a polimerização do MMA em temperatura ambiente.



Figura 39 – Soluções 1, 2 e 3 A) nos momentos iniciais do teste e B) 2 horas após o início do teste

Fonte – Autoria própria

Tomando por base os resultados de polimerização obtidos, extrapolou-se o tempo de 2 horas observado para a polimerização completa do MMA para 48 horas, a fim de garantir que a polimerização do monômero, dentro do concreto, estivesse completa quando os testes de desempenho fossem realizados. Para definir o tempo de repouso dos CPs para ação do sistema autorreparador como 48 horas, também foi levada em consideração a logística envolvida no transporte dos CPs do Hall tecnológico da Engenharia Civil da EP – USP, onde os ensaios de flexão foram realizados, para o Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da EP – USP, onde foram feitos os ensaios eletroquímicos e de ultrassom.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MICROCÁPSULAS QUANTO À MORFOLOGIA E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO

As microcápsulas de poli-ureia-formaldeído-melamina (PUFM) contendo a solução de MMA e 1 % m/m DMPT obtidas de acordo com o procedimento exposto na Seção 4.3, foram caracterizadas em relação à sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura. As imagens A e B da Figura 40 mostram uma visão geral e aproximada, respectivamente, de uma amostra representativa das microcápsulas antes de terem sido submetidas ao processo de funcionalização.



Figura 40 - Imagens das microcápsulas obtidas por MEV A) Visão geral e B) Visão aproximada com detalhe das medidas

Fonte – Autoria própria

As imagens revelaram que as microcápsulas formadas apresentaram formato regular esférico e bem definido, com uma distribuição de tamanho médio entre 60 µm e 120 µm. Além disso, pôde-se observar que não há uma tendência de aglomeração das microcápsulas, o que é interessante, pois, facilita a sua dispersão na matriz cimentícia.

A fim de caracterizar melhor as microcápsulas obtidas quanto a sua distribuição de tamanho foram feitas análises pelo método de difração a laser. A Figura 41 apresenta um histograma de distribuição volumétrica e uma curva de valores acumulados. No histograma podem ser verificadas duas populações de micropartículas (distribuição bimodal), uma de baixa e outra de alta intensidade volumétrica. A de baixa intensidade apresenta MCs com tamanhos entre 6 μ m e 30 μ m, enquanto a de alto volume é composta por MCs entre 40 μ m e 110 μ m.

O diâmetro volumétrico médio D(4,3) encontrado a partir desta técnica foi igual a 105 μ m. Os diâmetros volumétricos Dv (10), Dv (50) e Dv (90) mostraram que 10 % do volume da amostra é composto por microcápsulas com diâmetros de até 50,5 μ m, 50 % do volume da amostra possui diâmetros de até 101 μ m e 90 % do volume da amostra possui diâmetros de até 167 μ m, respectivamente.



Figura 41 - Histograma de distribuição volumétrica e curva de valor acumulado das microcápsulas

Fonte – Autoria própria

Comparando os tamanhos de partícula apontados pelas análises de MEV e difração a laser pode-se verificar que a maioria das microcápsulas possui diâmetros superiores a 60 μ m podendo chegar a 167 μ m. As dimensões de microcápsulas obtidas nesse trabalho são similares às observadas em outras pesquisas desenvolvidas sobre o mesmo tema (DONG et al., 2017; LI et al., 2016; TAN et al., 2016).

5.3. VERIFICAÇÃO DO ENCAPSULAMENTO DA SOLUÇÃO DE MMA E DMPT PELAS CÁPSULAS DE PUFM

O enclausuramento da solução de MMA e DMPT nas cápsulas de PUFM foi investigado pela técnica de FTIR e os espectros obtidos estão expostos na Figura 42.

A Tabela 8 relaciona os principais picos e seus comprimentos de onda com os grupos funcionais presentes nos materiais analisados. A primeira coluna da tabela expõe os comprimentos de onda utilizados como referência para discussão dos resultados de acordo com Gomes (2019), Pavia, Lampman e Kriz (2001) e Silverstein, Webster e Kiemle (2005).



Figura 42 - Espectros de FTIR obtidos para a solução de MMA e DMPT, para as cápsulas intactas e para as cápsulas vazias

Fonte – Autoria própria

Tabela 8 – Atribuições	aos principais	picos obtidos nos	espectros da	Figura 42
------------------------	----------------	-------------------	--------------	-----------

Adribuições e estress e bourdes/	Comprimentos de onda dos picos e bandas				
Atribuições aos picos e bandas/ valores referência de comprimento	obtidos nos espectros FTIR (cm ⁻¹)				
do ondo (om ⁻¹)	MMA + DMPT	Microcápsulas	Microcápsulas		
ue onda (cm)	(1 % m/m)	intactas	vazias		
Estiramento N – H/ 3150-3600	Ausente	3509 - 3150	3509 - 3150		
Estiramento C–H / 2872 – 2962	2954	2954	Ausente		
Conjugação C=O e C=C / 1740 – 1715 e 1640 – 1625	1720 e 1638	1720 e 1638	Ausente		
Deformação angular N – H / 1548	Ausente	1547	1547		
Estiramento C–O / 1300 – 1000	1193 - 1158	1193 - 1158	Ausente		

Fonte – Autoria própria

Analisando o espectro em vermelho da Figura 42, obtido para a solução de MMA e DMPT, pode-se observar uma banda em 2954 cm⁻¹ que é atribuída ao estiramento C–H dos grupos aquila e metóxi presentes no MMA (GOMES, 2019), outras duas bandas, bem próximas

entre si, com comprimentos de onda iguais a 1720 cm⁻¹ e 1638 cm⁻¹, que estão relacionadas à conjugação das ligações C=O e C=C presentes no monômero e duas bandas em 1193 cm⁻¹ e 1158 cm⁻¹, uma mais larga que a outra, relacionadas ao estiramento C–O (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Nos espectros das microcápsulas vazias e intactas, curvas em preto e azul, respectivamente, podem ser observadas duas bandas que não aparecem no espectro da solução de MMA e DMPT, evidenciando que elas são características da casca de poli-ureia-formaldeído-melamina. As bandas mencionadas ocorreram em 3307 cm⁻¹ e 1547 cm⁻¹. A banda verificada em 3307 cm⁻¹ está relacionada aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações N–H. Elas ocorrem na mesma região e, por isso, deram origem a uma banda larga como a observada nos espectros azul e preto. A banda presente em 1547 cm⁻¹ também se relaciona com uma ligação do tipo N–H, porém, ela ocorre devido a uma deformação angular (GOMES, 2019; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Por fim, observando o espectro das microcápsulas intactas, curva em azul, pode-se verificar a ocorrência de bandas em (2954, 1720, 1638, 1193 e 1158) cm⁻¹, que são características de ligações presentes no monômero e bandas em 3307 cm⁻¹ e 1547 cm⁻¹ relacionadas aos grupos funcionais de elementos pertencentes às paredes das cápsulas, o que comprova o encapsulamento do agente autorreparador nas cápsulas de PUFM.

5.4. VERIFICAÇÃO DA EFICÁCIA DO PROCESSO DE FUNCIONALIZAÇÃO DAS MICROCÁPSULAS

Antes de submeter as microcápsulas ao processo de funcionalização, foi necessário estabelecer por quanto tempo elas seriam deixadas na solução do APTES hidrolisado, sob as condições estabelecidas pela Seção 4.4. Para esse fim, foram conduzidas rodadas de silanização com tempo máximo de 120 minutos. Durante este período, amostras de microcápsulas eram sistematicamente retiradas a cada 30 minutos e submetidas às medidas de Potencial Zeta. Os resultados foram então analisados para verificar a partir de qual instante o potencial das partículas se estabilizava, o que indicou o tempo de duração do procedimento. A Figura 43 mostra os resultados obtidos com essa técnica.



Figura 43 - Diagrama de variação do Potencial Zeta das microcápsulas em função do tempo de residência na solução do aminossilano APTES

Fonte – Autoria própria

Observando o diagrama da Figura 43, pôde-se perceber que no instante zero, ou seja, quando as partículas ainda não haviam sido submetidas à funcionalização, elas apresentavam um potencial de $(-39,5 \pm 1,3)$ mV e que após 30 minutos de submissão ao procedimento, esse potencial já havia aumentado para $(-27,1 \pm 0,6)$ mV. Nos instantes seguintes, observou-se uma tendência de aumento, seguida de estabilização do potencial em valores próximos a - 21 mV. Sendo assim, definiu-se como 60 minutos o tempo de funcionalização das microcápsulas, visto que foi nesse instante que as partículas começaram a apresentar potenciais estáveis.

Para investigar se o processo de funcionalização proposto foi eficaz, amostras do silano utilizado na funcionalização e amostras de cápsulas antes e depois de passarem pelo procedimento foram analisadas por meio da técnica de FTIR. É importante mencionar que as amostras de cápsulas foram previamente maceradas, lavadas com etanol e secas ao ar ambiente para remoção do agente autorreparador. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 44 e na Tabela 9.

Analisando a Figura 44, pode-se observar que no espectro relativo ao APTES estão presentes bandas em (2974, 2928 e 2885) cm⁻¹, referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C–H, discriminadas na Tabela 9. Além dessas bandas, é possível observar uma outra em 1601 cm⁻¹, relacionada à deformação angular simétrica da ligação N-H, característica de aminas primárias, bem como bandas em (1071, 956 e 773) cm⁻¹ relacionados à deformação angular assimétrica, estiramento simétrico e deformação angular simétrica da

ligação Si–O–C, respectivamente (BERTUOLI, 2014; CAPIOTTO, 2006; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).



Figura 44 - Espectros de FTIR obtidos para a casca da microcápsula funcionalizada e vazia e para o APTES utilizado na funcionalização

Fonte - Autoria própria

Nos espectros da casca funcionalizada e da casca sem funcionalização observam-se duas bandas coincidentes. A banda em 3307 cm⁻¹ apresenta-se larga devido aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações N–H que ocorrem na mesma região. Já a banda em 1547 cm⁻¹ ocorre devido à deformação angular do mesmo tipo de ligação. A presença dessas bandas nos dois espectros mostra que eles são característicos da casca (GOMES, 2019; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Observando a Figura 44, pôde-se verificar a presença de três bandas que só ocorreram no espectro das cascas funcionalizadas. As duas primeiras (1104 cm⁻¹ e 1046 cm⁻¹) estão relacionadas aos estiramentos assimétricos das ligações do tipo Si–O–Si, enquanto a terceira, 923 cm⁻¹, típica dos silanóis, é atribuída ao estiramento simétrico da ligação Si–OH (BERTUOLI, 2014; CAPIOTTO, 2006; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Sabendo que as três bandas mencionadas estão relacionadas ao aminossilano hidrolisado, concluiu-se que a rotina de silanização proposta foi capaz de funcionalizar as microcápsulas.

Atribuições aos picos e bandas/ valores	Comprimentos de onda dos picos e bandas obtidos nos espectros FTIR (cm ⁻¹)			
referência de comprimento de onda (cm ⁻¹)	APTES	Casca	Casca não	
		Tuncionalizada	Tuncionalizada	
Estiramento N-H/ 3600 - 3150	Ausente	3307	3307	
Estiramento assim. C-H _(CH3) /2974	2974	Ausente	Ausente	
Estiramento assim. C-H _(CH2) / 2927	2928	Ausente	Ausente	
Estiramento sim. C-H _(CH3) / 2886	2885	Ausente	Ausente	
Deformação ang. simétrica N–H / 1650 - 1540	1601	1547	1547	
Estiramento assim. Si–O–Si / 1103 e 1045	Ausente	1104 e 1046	Ausente	
Deformação ang. assim. Si–O–C / 1079	1071	Ausente	Ausente	
Estiramento sim. Si–O–C / 958	956	Ausente	Ausente	
Estiramento sim. Si-OH / 920	Ausente	923	Ausente	
Deformação ang. sim. Si – O – C / 773	773	Ausente	Ausente	

Tabela 9 - Principais picos obtidos nos espectros da Figura 44

Fonte – Autoria própria

5.5. EFICIÊNCIA DE ENCAPSULAMENTO

O procedimento para determinar a eficiência de encapsulamento do agente autorreparador no interior das microcápsulas foi o mencionado na Seção 4.8, e a massa de cápsulas utilizada para realizar o procedimento foi 1 g.

Utilizando a Equação 4, encontrou-se um valor de $R_{c/n} = 0,2759$, o que permite concluir que, para uma dada quantidade de cápsulas, aproximadamente 28 % da sua massa está relacionada à casca, enquanto os outros 72 % estão relacionados ao agente autorreparador encapsulado. Comparando a relação mássica existente entre os componentes das micropartículas, pode-se perceber que a casca representa apenas um pouco mais de 1/4 do peso total. Esse fato conduz à inferência de que as paredes das microcápsulas possuem baixa espessura. De posse da relação R_{c/n}, calculou-se a eficiência de encapsulamento (E) utilizando a Equação 5 e o valor obtido foi igual a 58 %. A mediana eficiência de encapsulamento alcançada pode ser explicada por dois principais motivos. O primeiro deles é a natureza volátil do metacrilato de metila, que acaba dificultando o seu aprisionamento e, por consequência, diminuindo a eficiência do processo de produção das microcápsulas. O segundo motivo está relacionado a um possível excesso da solução de MMA e DMPT 1 % m/m utilizada como núcleo das microcápsulas em cada batelada, em relação aos reagentes que compõe as paredes destas. Esse excesso acaba fazendo com que os reagentes relacionados à casca sejam insuficientes para encapsular todo o material do núcleo, que é o reagente levado em consideração para o cálculo da eficiência de encapsulamento. Dessa forma, uma parte considerável de material do núcleo deixa de ser encapsulado, o que afeta negativamente a eficiência de encapsulamento.

5.6. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO CONCRETO COM E SEM ADITIVAÇÃO

Os ensaios de caracterização do concreto foram realizados com o objetivo de verificar a influência da presença das microcápsulas sobre as propriedades inerentes ao concreto. Sendo assim, foram executados ensaios de compressão axial, compressão diametral e absorção de água.

Após os ensaios, os dados obtidos foram submetidos ao teste de análise de variância ANOVA para verificar se havia diferença estatística, a 95 % de confiança, entre os sistemas avaliados. Para os casos em que foram verificadas diferenças válidas pelo teste de ANOVA, aplicou-se o teste de Tukey, também a 95 % de confiança, a fim de verificar qual dos sistemas era estatisticamente diferente. Os dois testes estatísticos foram feitos utilizando o software PAST.

5.6.1. Ensaios de compressão diametral

Os ensaios de compressão diametral foram realizados para determinar a resistência mecânica do concreto a esforços de tração. Todos os procedimentos foram realizados de acordo com a ABNT NBR 7222 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2011) e os resultados obtidos estão expostos na Figura 45 e na Tabela 10.

Apesar dos diferentes valores de média obtidos para os sistemas, como pode ser observado na Tabela 10, não foi possível diferenciá-los estatisticamente. Esse fato pode ser

constatado tanto pela sobreposição dos desvios padrão das médias, na Figura 45, quanto pelo teste de ANOVA a 95 % de confiança. A Tabela 11 mostra os resultados do teste de ANOVA apresentados pelo software PAST.

Identificação dos	Resistência à	Resistência à Tração	Desvio
CPs (cilíndricos)	Tração (MPa)	Média (MPa)	Padrão
Controle 6	1,78		
Controle 7	1,91		
Controle 8	2,63	1,96	0,38
Controle 9	1,81		
Controle 10	1,68		
ADT_3%_6	2,05		
ADT_3%_7	2,64		
ADT_3%_8	1,50	2,14	0,48
ADT_3%_9	1,92		
ADT_3%_10	2,58		
ADT_6%_6	2,39		
ADT_6%_7	2,62		
ADT_6%_8	1,74	2,32	0,40
ADT_6%_9	2,71		
ADT_6%_10	2,11		

Tabela 10 - Resultados dos ensaios de resistência à tração

Fonte – Autoria própria





os valores médios e desvios padrão

Fonte – Autoria própria

Os resultados do Teste de ANOVA mostraram que não há diferença estatística válida entre os valores de resistência à tração para os sistemas avaliados, uma vez que o valor de "p" obtido no teste foi maior que 0,05.

Quadrados Soma dos Valor Valor df quadrados médios de F de p 2 **Entre grupos** 0.30976 0,15488 Dentro do grupo 2,12168 12 0,176807 0,876 0,4415 Total 2,43144 14

Tabela 11 - Resultados do teste de ANOVA, obtidos por meio do software PAST, para diferenciação das médias dos ensaios de tração por compressão diametral

Considerando os resultados expostos, pode-se concluir que a presença das microcápsulas na matriz do compósito, em menor ou maior quantidade, não alterou de maneira positiva ou negativa a resistência a esforços de tração do concreto. Geraldo, Guardagnini e Camarini (2021) adicionaram ao concreto um aditivo cristalizante em proporção igual a 2 % em massa para tornar o concreto autorreparável. A fim de avaliar o efeito da presença do aditivo nas propriedades mecânicas do material, os autores testaram CPs com 28 e 90 dias de idade à tração por compressão. Assim como no presente trabalho, aos 90 dias não houve diferença estatisticamente válida entre os CPs que continham ou não o aditivo.

5.6.2. Ensaios de compressão axial

Os ensaios de compressão axial foram realizados para determinar a resistência mecânica do concreto a esforços de compressão. Os testes foram feitos de acordo com a ABNT NBR 5739 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018) e os resultados obtidos estão expostos na Figura 46 e na Tabela 12.

Analisando os resultados da Tabela 12 e da Figura 46, pode-se perceber os valores médios de resistência à compressão obtidos para os sistemas CONTROLE e ADT_3 % são estatisticamente iguais, uma vez que suas barras de erro se sobrepuseram. Por outro lado, o resultado obtido para o sistema ADT_6 % diferenciou-se numericamente dos demais, visto que o desvio padrão da sua média não interceptou a linha tracejada que denota o ponto a partir do qual as médias se tornariam iguais na Figura 46.

Fonte - Autoria própria



Figura 46 - Gráfico dos resultados de resistência à compressão

com os valores médios e desvios padrão

Fonte – Autoria própria

Tabela 12 – Resultados dos ensaios de resistência à compressão

Identificação dos CPs (cilíndricos)	Resistência à Compressão (MPa)	Resistência à Compressão Média (MPa)	Desvio Padrão	
Controle 1	20,39	(1011 u)		
Controle 2	19,07			
Controle 3	18,72	19,42	0,74	
Controle 4	20,02			
Controle 5	18,90			
ADT_3%_1	19,09			
ADT_3%_2	20,86			
ADT_3%_3	21,41	20,67	0,93	
ADT_3%_4	21,26			
ADT_3%_5	20,74			
ADT_6%_1	24,27			
ADT_6%_2	24,98			
ADT_6%_3	25,40	24,47	0,70	
ADT_6%_4	23,99			
ADT_6%_5	23,71			

Fonte – Autoria própria

A verificação da diferença entre as médias encontradas para cada um dos sistemas também foi feita por meio dos testes estatísticos de ANOVA e Tukey a 95% de confiança. Observando a Tabela 13, que mostra os resultados do teste de ANOVA apresentados pelo software PAST, é possível verificar que o valor de "p" obtido foi menor que 0,05, o que significa que pelo menos um dos sistemas sob análise se diferenciou dos demais.

	Soma dos	df	Quadrados	Valor	Valor de
	quadrados	ul	médios	de F	р
Entre grupos	68,838	2	34,419		
Dentro do grupo	7,22428	12	0,602023	57,17	7,341E-7
Total	76,0623	14			

Tabela 13 - Resultados do teste de ANOVA, obtidos por meio do software PAST, para diferenciação das médias dos ensaios de resistência à compressão diametral

Fonte – Autoria própria

Para identificar qual sistema apresentou diferença estatística válida, foi realizado o teste de Tukey. A Tabela 14 mostra os resultados apresentados pelo software PAST para esse teste. Os números alocados acima da diagonal principal se referem aos valores de "p" obtidos no teste de confrontamento das médias uma a uma. Analisando-os, foi possível verificar que as comparações feitas entre o sistema ADT_6 % e os demais geraram valores de "p", destacados em vermelho, menores que 0,05, apontando que este sistema tem diferença estatisticamente significativa em relação aos outros dois.

Tabela 14 - Resultados do teste de Tukey, obtidos por meio do software

PAST, para os ensaios de resistência à compressão diamet	tral
--	------

	CONTROLE	ADT_3 %	ADT_6 %
CONTROLE		p = 0,05917	p = 7,467E-7
ADT_3 %	F = 3,637		p = 1,531E-5
ADT_6 %	F =14,53	F = 10,89	

Fonte – Autoria própria

Dessa forma, pôde-se concluir que a adição de microcápsulas em quantidade igual a 6 % em relação a massa de cimento aumentou a resistência à compressão do concreto em cerca de 25 %, enquanto a adição de 3 % não interferiu de forma estatisticamente significativa nessa propriedade.

Uma alteração não significativa de resistência a esforços de compressão foi observada também por Xu et al. (2021) para incorporações de quantidades inferiores a 4 % de microcápsulas de poli-ureia contendo uma resina epóxi em seu interior. No entanto, para concentrações iguais ou superiores a 4 % os autores observaram uma queda dos valores de resistência à compressão. Nos estudos apresentados por Jiang Shiping et al. (2021) foi reportado um ligeiro aumento de resistência à compressão quando quantidades entre 1 % e 3 % de

microcápsulas constituídas por paredes de etil celulose e núcleo de silicato de sódio foram incorporadas ao concreto e um decréscimo nessa propriedade para adições superiores a este valor. Segundo os autores dos projetos supramencionados, as microcápsulas apresentam resistência inferior à do concreto a esforços de compressão, funcionando como espaços vazios na matriz do compósito, o que faz com que o concreto aditivado tenha uma resistência menor quando comparado ao concreto sem adição. Desta forma, quanto maior a quantidade de microcápsulas, maior será a diminuição de resistência. A mesma explicação é dada por outros autores (MILLA et al., 2016; WANG et al., 2019a).

De acordo com a bibliografia apresentada nos parágrafos anteriores, os resultados obtidos no presente projeto mostraram que a adição de microcápsulas em menores quantidades (3 % em relação a massa de cimento) não prejudicaram a resistência à compressão do concreto. Contudo, o aumento na quantidade de aditivo não causou a queda de resistência à compressão apontada pelos mesmos trabalhos. Esse fenômeno pode estar ligado ao processo de mistura do aditivo com o concreto fresco que, apesar de ter sido feito manualmente e com cuidado, pode ter causado a ruptura precoce de parte das microcápsulas, uma vez que existem esforços mecânicos envolvidos nessa ação. Dessa forma, as cápsulas rompidas podem ter deixado de funcionar como espaços vazios no concreto endurecido. Além disso, o agente autorreparador, liberado precocemente, pode ter iniciado a sua polimerização antes do momento esperado. Tal fato pode ter desencadeado uma interação inesperada entre o compósito e o sistema autorreparador.

5.6.3. Ensaios de absorção de água

Os ensaios de absorção de água sob imersão e fervura foram realizados para verificar se a presença das microcápsulas alterou (dificultou ou facilitou) o ingresso de água na matriz cimentícia. Os testes foram realizados de acordo com a ABNT NBR 9778 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2005) e estão expostos na Figura 47 e na Tabela 17.



Figura 47 - Resultados dos ensaios de absorção de água

Fonte – Autoria própria

Observando os resultados expostos na Figura 47, pode-se constatar que as barras de erros dos sistemas CONTROLE e ADT_3 % se cruzaram, enquanto os CPs do sistema ADT_6 % apresentaram valores de absorção ligeiramente maiores que os dos demais. A fim de verificar se os resultados apresentavam alguma diferença estatisticamente válida, foi realizado o teste de ANOVA a 95 % de confiança. Os resultados desse teste estão expostos na Tabela 15.

Tabela 15 - Resultados do teste de ANOVA, obtidos por meio do software PAST, para diferenciação das médias dos ensaios de absorção

	Soma dos quadrados	df	Quadrados médios	Valor de F	Valor de
	quadrados		meuros	ut I	Р
Entre grupos	0,858015	2	0,429008		
Dentro do grupo	0,37695	6	0,0628251	6,829	0,02844
Total	1,23497	8			

Fonte – Autoria própria

Analisando as informações da Tabela 15, constatou-se que o "p" encontrado no teste de ANOVA é menor que 0,05, atestando que há diferença estatisticamente válida entre pelo menos um dos valores em relação aos demais. Sendo assim, foi realizado o teste de Tukey a 95 % de confiança para verificar qual das médias não era igual as demais.

	CONTROLE	ADT_3 %	ADT_6 %
CONTROLE		p = 0,08656	p = 0,02756
ADT_3 %	F = 3,719		p = 0,6408
ADT_6 %	F =5,04	F = 1,321	

Tabela 16 - Resultados do teste de Tukey, obtidos por meio do software

PAST, para os ensaios de absorção

Fonte – Autoria própria

A Tabela 16 mostra os resultados do teste de Tukey apresentados pelo software PAST. A análise de seu conteúdo revelou que a média do sistema ADT_6 % é diferente apenas daquela do sistema CONTROLE, uma vez que o "p" oriundo dessa comparação, destacado em vermelho na Tabela 16, é menor que 0,05. Além disso, é possível verificar que os resultados dos sistemas CONTROLE e ADT_3 % são numericamente iguais.

Identificação dos CPs (170 x 100 x 100) mm	m _s (g)	m _{sat} (g)	m _i (g)	Absorção (%)	Desvio padrão
Controle 1	3343,86	3665,46	2021,58		
Controle 2	3314,65	3636,15	2003,25	9,82	0,28
Controle 3	3201.77	3526.45	1911.43		
ADT_3 %_1	3229.88	3559.6	1911.72		
ADT_3 %_2	3228,79	3555,84	1917,36	10,36	0,33
ADT_3 %_3	3225,52	3571,77	1904,38		
ADT_6 %_1	3203,89	3542,34	1871,93		
ADT_6 %_2	3159,03	3492,91	1848,59	10,55	0,03
ADT_6 %_3	3128,27	3457,15	1842,20		

Tabela 17 – Resultados dos ensaios de absorção de água por imersão e fervura

Fonte – Autoria própria

Os resultados de absorção exibidos nessa sessão nos permitem concluir que a adição das microcápsulas no concreto em quantidade igual a 3 % em relação a massa de cimento não tornou o concreto significativamente mais permeável à água, visto que os resultados do sistema CONTROLE e ADT_3 % são estatisticamente iguais. Por outro lado, a adição de 6 % de microcápsulas ao concreto acabou facilitando o ingresso da água no material. Isso mostrou que maiores adições de microcápsulas podem conduzir a um aumento da absorção de água por parte do concreto.

O aumento da absorção de água do concreto devido à incorporação de aditivos autocicatrizantes também foi verificada por outros autores (GERALDO; GUADAGNINI; CAMARINI, 2021; PARK; CHOI, 2018). Porém, nesses trabalhos a abordagem utilizada para autorreparação do concreto foi autógena, ou seja, utilizava aditivos cristalizantes e/ou baixa relação a/c. Sendo assim, é compreensível que haja uma maior susceptibilidade à entrada de água no concreto, visto que ela é necessária para o processo autorreparador. Para a abordagem autônoma, no entanto, não foram encontrados trabalhos na literatura que estudassem a propriedade de absorção de água do concreto com vistas a avaliar o impacto do aditivo sobre as propriedades intrínsecas ao material. Ao invés disso, os trabalhos utilizaram este ensaio como forma de avaliação da autorreparação, comparando resultados de absorção de água após os CPs terem sido fissurados e deixados em repouso para ação autorreparadora.

5.7.1. Avaliação da autorreparação por ensaios de Velocidade de Pulso Ultrassônico

A aplicação da técnica de VPU para avaliação da autorreparação do concreto se deu em três momentos, todos levando-se em consideração o ensaio de compressão axial para indução de fissuras. O primeiro momento, foi quando os CPs estavam intactos, ou seja, não haviam sido fissurados. O segundo ensaio de VPU ocorreu imediatamente após o ensaio de compressão ter sido realizado e a última aplicação do método ocorreu dois dias após a indução das fissuras, quando os CPs já tinham sido deixados em repouso para ocorrência da autorreparação.

Em função das pequenas diferenças de velocidade de onda obtidas para as condições avaliadas, optou-se por apresentar os resultados de cada CP separadamente, a fim de evitar que informações importantes acerca da verificação da autorreparação se perdessem devido à utilização de recursos como a média aritmética e o desvio padrão. Os resultados obtidos com os ensaios de VPU para cada um dos CPs avaliados estão expostos na Tabela 18. Vale ressaltar que, os valores expostos são de velocidade de ondas de compressão identificadas por meio do tratamento das ondas ultrassônicas realizado no software *Pundit Link's wave form display*.

Identificação dos CPs	Velocidade da onda ultrassônica (m/s)			
Iuchtineação dos CI s	Intactos	Fissurados	Autorreparados	
CONTROLE_1	4112,70	4030,12	4062,75	
CONTROLE_2	4038,93	3957,83	3957,83	
CONTROLE_3	4165,98	3924,71	3924,71	
ADT_3 %_1	3795,45	3670,33	3738,81	
ADT_3 %_2	3891,89	3200,21	3549,30	
ADT_3 %_3	4046,18	3547,54	3677,01	
ADT_6 %_1	3868,73	3540,64	3591,40	
ADT_6 %_2	3791,67	3653,28	3763,16	
ADT_6 %_3	3864,86	3600,72	3653,28	

Tabela 18 - Velocidades de onda ultrassônica

Fonte – Autoria própria

A análise das informações expostas na Tabela 18 e na Figura 48, que mostram os resultados de VPU obtidos para os CPs de controle, evidencia que as maiores velocidades de

onda foram verificadas quando os três espécimes estavam intactos. Isso ocorreu, pois, nessa condição, a presença de descontinuidades no material, como é o caso das fissuras, é menor, viabilizando uma passagem sem obstáculos para a onda ultrassônica. Por outro lado, após o ensaio de compressão ter sido aplicado para gerar fissuras nos CPs, foi observada uma queda na velocidade da onda. Esse fato mostrou que a aplicação do esforço de compressão foi eficaz na indução de fissuras. Por fim, analisando os resultados dos ensaios de ultrassom realizados nos CPs CONTROLE_2 e CONTROLE_3, dois dias após os testes de compressão, foi possível verificar que não houve variação de velocidade da onda. Esse fato mostra que não ocorreu autorreparação dos espécimes, como já era esperado. O CP CONTROLE_1 apresentou um comportamento diferente dos demais para a condição de autorreparação. Esse comportamento pode ser explicado pela heterogeneidade do concreto mencionada por outros autores como um obstáculo à boa reprodutividade dos ensaios realizados nesse material (ROMANO; BRITO; RODRIGUES, 2013), associado a alguma variação no posicionamento dos transdutores entre uma leitura e outra. Apesar disso, o conjunto dos resultados conduz à conclusão de que não houve autorreparação dos CPs não aditivados.





Fonte – Autoria própria

Os resultados dos sistemas ADT_3 % e ADT_6 % também apresentaram problemas de reprodutibilidade. Sendo assim, quando um dos CPs da triplicata apresentou resultados diferentes dos demais, optou-se por considerar o comportamento da maioria como representativo para o conjunto.

Os resultados obtidos para os CPs com 3 % de aditivação estão expostos na Figura 49 e na Tabela 18. Fazendo uma análise semelhante àquela feita para os resultados dos CPs não aditivados, foi possível verificar que as velocidades da onda ultrassônica ao passar pelos CPs intactos foram consideravelmente maiores do que aquelas obtidas para os CPs fissurados (colunas em verde). Em contrapartida, os resultados coletados após os espécimes terem sido deixados em repouso para autorreparação mostraram que houve um aumento da velocidade da onda ultrassônica, denotando que ocorreu ação autorreparadora.

Uma observação importante a ser feita é que apesar de ter sido constatada a ocorrência de autorreparação para os CPs do sistema ADT_3 %, as fissuras não foram completamente seladas. Essa afirmação pode ser feita, pois, as velocidades de propagação da onda ultrassônica pelos CPs autorreparados não se igualaram àquelas dos CPs intactos.



Figura 49 - Resultados de VPU obtidos para os CPs

Fonte – Autoria própria

A análise das informações presentes na Figura 50 e na Tabela 18 mostra que para a aditivação com 6 % de microcápsulas em relação à massa de cimento também foi verificada autorreparação. Contudo, a recuperação dos danos foi menos pronunciada do que àquela observada para o sistema ADT_3 %.



Figura 50 - Resultados de VPU obtidos para os CPs



Com vistas a estabelecer comparações mais claras entre os sistemas avaliados, a Tabela 19 expõe os valores do fator de reparação (FR) obtidos por meio da aplicação da Equação 6.

Identificação do CP	Fator de Recuperação (%)
ADT_3 %_1	54.73
ADT_3 %_2	50.48
ADT_3 %_3	25.96
ADT_6 %_1	15.47
ADT_6 %_2	79.40
ADT_6 %_3	19.90

Tabela 19 - Valores de FR obtidos com a técnica de VPU

Fonte – Autoria própria

Observando os FRs obtidos para os CPs 1 e 2 do sistema ADT_3 %, constatou-se que houve uma restituição da velocidade da onda ultrassônica de cerca de 50 %. Correlacionando esse valor com a ação autorreparadora, infere-se que, para a aditivação de 3 % de microcápsulas em relação à massa de cimento, as fissuras tiveram uma diminuição de tamanho ou quantidade próxima de 50 %. Por outro lado, a maioria dos CPs do sistema ADT_6% apresentou valores de FR entre 15 % e 20 %. Isso evidencia que apesar de causar autorreparação, o aumento da quantidade de microcápsulas não foi acompanhado pelo aumento da ação autorreparadora. É importante mencionar que, assim como no sistema CONTROLE, no sistema ADT_6 % um dos CPs apresentou comportamento diferente dos outros que compõe a triplicata. Esse CP

(ADT_6%_2) foi tratado como um caso de falta de reprodutibilidade e, por isso, não foi considerado na composição dos resultados

5.7.2. Avaliação da autorreparação por ensaios eletroquímicos

Devido aos transtornos causados pela evolução da pandemia de COVID – 19 nos anos 2020, 2021 e 2022, ocorreram alguns fechamentos temporários das dependências do prédio da Engenharia Civil da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), sobretudo para alunos externos ao departamento, como é o caso do autor desse trabalho. Em decorrência de um desses fechamentos os CPs do sistema ADT_6 %, **utilizados para os ensaios eletroquímicos (CPS prismáticos e armados)**, foram submetidos à uma condição de cura diferente dos demais sistemas avaliados. Ao invés de terem sido desenformados 24 horas após a sua moldagem e colocados em câmara úmida, como mandava o procedimento padrão adotado, os espécimes com 6 % de aditivação foram deixados por 20 dias nas fôrmas ao ar livre até serem desenformados e colocados na câmara úmida. Portanto, é importante pontuar que a cura inadequada a qual os CPs com 6 % de aditivação foram submetidos pode ter influenciado os seus resultados.

Para analisar os dados dos ensaios eletroquímicos serão adicionados sufixos aos códigos de identificação dos CPs. A Tabela 20 relaciona os códigos usados com as situações por eles representadas.

Situação representada	Código de identificação	
CPs sem aditivo e sem fissuras	CONTROLE_INT	
CPs sem aditivo e com fissuras	CONTROLE_REP	
CPs com aditivo e sem fissuras	ADT_3 %_INT ou ADT_6 %_INT	
CPs com aditivo e com fissuras	ADT_3 %_REP ou ADT_6 %_REP	

Tabela 20 - Identificação dos CPs de acordo com as situações representadas

Fonte – Autoria própria

Os ensaios eletroquímicos tiveram a duração de 55 dias. Ao longo desse período foram realizadas medidas de OCP, EIE e RPL a cada 5 dias. A apresentação dos resultados foi feita em função do tempo para as três técnicas. É importante mencionar que durante todo período de avaliação os CPs ficaram imersos em solução de NaCl 5 % em massa.

5.7.2.1. Resultados obtidos por medidas de potencial de circuito aberto

A fim de facilitar o entendimento dos dados de OCP, os diagramas foram montados considerando a média e o desvio padrão dos resultados. Para os casos em que no máximo um dos CPs da triplicata apresentou comportamento divergente dos demais, optou-se por desconsiderar a sua influência sobre a média.

O primeiro aspecto investigado nas medidas de OCP foi a influência das microcápsulas sobre o comportamento eletroquímico do concreto não fissurado. Para isso, preparou-se um diagrama comparando os resultados obtidos para os CPs dos três sistemas que não haviam sido submetidos ao ensaio de indução de fissuras (sufixo INT). A Figura 51 exibe o diagrama mencionado. As linhas tracejadas, situadas nos potenciais - 200 mV e - 350 mV indicam os potenciais abaixo dos quais a probabilidade de corrosão é maior que 10 % e 90 %, respectivamente (RIBEIRO; LABRINCHA; MORELLI, 2012).

A Figura 51 mostrou que ao longo de todo período do ensaio, os sistemas CONTROLE e ADT_3 % apresentaram valores de OCP estatisticamente iguais. Esse fato é evidenciado pela sobreposição das barras de erros desses grupos em todas as leituras realizadas. Observando o comportamento descendente dos potenciais apresentados por esses dois sistemas, pode-se verificar que o avanço da solução salina em direção às barras de aço dentro do concreto ocorreu gradualmente ao longo dos dias. Por outro lado, os CPs com 6 % de aditivação apresentaram valores de OCP praticamente constantes e menores que - 450 mV desde os primeiros dias de imersão. Esse fato apontou que a percolação da solução salina nesses CPs foi mais acelerada que nos demais, uma vez que potenciais baixos como esses só foram atingidos pelos CPs dos outros grupos após 30 dias.



Figura 51 – Resultados de OCP para os 3 sistemas avaliados na condição

Fonte – Autoria própria

Portanto, levando em consideração o exposto na Figura 51, pode-se concluir que a adição de 3 % de microcápsulas no concreto provavelmente não alterou, de maneira positiva ou negativa, a sua estanqueidade, uma vez que os resultados dos grupos ADT_3 % e CONTROLE foram semelhantes. É importante mencionar que os resultados de absorção conduziram à mesma conclusão. O comportamento do sistema ADT_6 %, por outro lado, pode estar relacionado tanto a um prejuízo à estanqueidade do concreto causado pela maior quantidade de microcápsulas (em relação ao sistema ADT_3 %), quanto ao fato desses espécimes terem sido submetidos a um regime de cura inadequado, como foi mencionado na Seção 5.7.2, causando a produção de fissuras em excesso devido ao fenômeno de retração do concreto. No entanto, considerando os resultados de absorção de água obtidos para esse sistema, que foram feitos em CPs que passaram pelo procedimento correto de cura (CPS prismáticos não armados), verifica-se que pode haver uma parcela de contribuição da presença das microcápsulas em maior quantidade no desempenho inferior desse grupo em relação aos demais, uma vez que os dados de absorção apontaram uma maior susceptibilidade à entrada de água nos CPs desse grupo.

A segunda avaliação a ser feita é sobre o desempenho do sistema autorreparador proposto. Para investigar esse aspecto, os resultados de OCP obtidos após os sistemas terem sido fissurados, deixados em repouso por dois dias para autorreparação e, então, submetidos aos ensaios eletroquímicos (sufixo REP) foram comparados. O diagrama que expõe esse comparativo é apresentado pela Figura 52.

Antes de analisar a Figura 52 é necessário pontuar que as medidas de potencial de circuito aberto obtidas para os CPs na condição REPARADOS apresentaram dispersões consideráveis, estando acima de 30 % em alguns casos. Dessa forma, quando esse comportamento foi verificado, o valor que estava causando a anomalia foi retirado da composição da média.



Figura 52 - Resultados de OCP para os 3 sistemas avaliados na condição REPARADOS

Fonte – Autoria própria

Apesar da flutuação dos valores de OCP observados para o sistema CONTROLE na Figura 52, é possível verificar que houve uma tendência de queda dos valores de potencial desse grupo ao longo do tempo. Além disso, comparando os padrões de diminuição de potencial desse sistema nas condições INTACTOS e REPARADOS, nota-se que na condição REPARADOS a queda dos valores de OCP ocorreu de forma abrupta após 15 dias de imersão, enquanto na condição INTACTOS a queda ocorreu de maneira gradual. Esse fato pode ser explicado pela maior facilidade do eletrólito em penetrar no concreto fissurado, visto que esse grupo não tinha a capacidade de se autorreparar.

Os CPs do grupo ADT_3% na condição REPARADOS apresentaram comportamento similar àquele da condição INTACTOS. Apesar disso, algumas diferenças pontuais foram observadas. A primeira delas é o momento a partir do qual os valores de OCP começam a diminuir. Quando os CPs estavam intactos, isso ocorreu de maneira gradual e a partir do 15° dia. Por outro lado, após os procedimentos de indução de fissuras e autorreparação, os potenciais dos CPs começaram a diminuir somente a partir do 25° dia, sendo a queda abrupta. Na sequência, observou-se tendência de diminuição suave até atingir os mesmos valores da
condição INTACTOS ao final do ensaio, em torno de – 500 mV. Tais constatações mostraram que a liberação do agente autorreparador devido à indução de fissuras pode ter dificultado o ingresso da solução salina na matriz cimentícia, pelo menos durante os primeiros 25 dias de exposição dos CPs à solução. Contudo, após esse período, a barreira causada pela autorreparação não foi suficiente para evitar a chegada do eletrólito até a armadura.

Por último, a comparação dos valores de potencial do grupo ADT_6 %, antes e depois dos ensaios de indução de fissuras, mostrou que houve liberação do agente autorreparador e posterior reparação. Essa conclusão se fundamenta na comparação dos potenciais exibidos pelos CPs desse sistema na condição REPARADOS, durante os primeiros 15 dias, com aqueles da condição INTACTOS no mesmo período. Antes da fissuração, os valores de potencial já se encontravam bem abaixo de - 350 mV desde a primeira medida, enquanto para os CPs fissurados e reparados, valores menores que esse potencial só foram atingidos após o 15º dia de imersão. Como já foi dito anteriormente, o processo de cura inadequado ao qual esses espécimes foram submetidos pode ter desencadeado um processo de formação de fissuras devido à retração, que, talvez, não tenha sido capaz de romper as microcápsulas. Sendo assim, ao colocar os CPs sob imersão as fissuras funcionaram como caminhos preferenciais de entrada do eletrólito que atingiu a armadura antes mesmo das primeiras medidas de OCP serem realizadas, conduzindo a valores baixos de potencial desde o início dos testes. Por outro lado, a submissão dos CPs desse sistema aos ensaios de tração na flexão para gerar fissuras, parece ter sido eficaz em romper as microcápsulas e liberar o agente autorreparador que, por sua vez, agiu no sentido de diminuir a entrada de agentes agressivos no concreto. Dessa forma, os CPs autorreparados desse sistema apresentaram potenciais maiores que os da condição INTACTOS, pelo menos durante os primeiros 15 dias, sugerindo um ganho de resistência à corrosão devido à presença das microcápsulas.

Em suma, a análise dos resultados de OCP sugere que houve ação autorreparadora nos dois grupos aditivados avaliados nesse trabalho. Contudo, a barreira criada pelo sistema autorreparador não foi capaz de evitar o avanço da frente de eletrólito em direção à armadura durante todo o período avaliado, tendo sido eficiente somente nos primeiros dias de imersão.

5.7.2.2. Resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica

Antes de apresentar os resultados de EIE é necessário analisar os dados obtidos por meio dos testes de arranjo de célula eletroquímica. Esses testes foram realizados com vistas a definir qual seria a melhor configuração dos eletrodos para as medidas de EIE e RPL. Para essa definição foram executados ensaios de EIE de acordo com o procedimento mencionado na Seção 4.13.2. Os resultados obtidos estão expostos nas imagens A e B da Figura 53 e na Figura 54. Os arranjos estudados foram apresentados na Figura 35.

Figura 53 - Diagramas de Bode obtidos para os arranjos de eletrodos avaliados sob imersão em solução de NaCl 5 % m/m. A) Módulo de Impedância |Z| x Freq e B) Ângulo de fase x Freq



Fonte – Autoria própria

Nas medições de EIE obtidas para o concreto armado, a resposta observada em altas frequências (AF) está relacionada com o eletrólito, que nesse caso é o concreto e a solução de NaCl que consegue percolar pelo corpo de prova (DÍAZ et al., 2018; RIBEIRO et al., 2015). Além disso, Ribeiro et al. (2013) afirma que na interseção dos dois semicírculos característicos do diagrama de Nyquist do concreto armado, encontra-se o valor da resistividade do concreto.

Tendo em mente o exposto no parágrafo anterior, o arranjo eletroquímico escolhido para realizar os testes eletroquímicos foi aquele que apresentou os maiores valores de $|\mathbf{Z}|$ em AF ou de Z_{real} quando Z_{img} $\rightarrow 0$ (frequência $\approx 10^4$), já que o CP utilizado para os testes se encontrava sem fissuras e o tempo de imersão foi de apenas 48 horas, ou seja, o CP deveria apresentar altos valores de impedância.

Observando os diagramas de Bode do |Z| x Frequência, expostos na imagem A da Figura 53, pode-se notar que em AF os valores do módulo de impedância são ligeiramente diferentes para cada arranjo e que o arranjo 3 foi o que apresentou o maior valor, aproximadamente 2,25 k Ω *cm². O mesmo ocorre no diagrama de Nyquist, no qual o valor de Z_{real} para o Arranjo 3 é praticamente igual ao do módulo de impedância no ponto em que a frequência é aproximadamente 10⁴, local indicado pela seta vermelha na Figura 54.

Figura 54 - Diagramas de Nyquist obtidos para os arranjos de eletrodos avaliados com os CPs em



solução de NaCl 5 % m/m

Em baixas frequências (BF) pode-se observar a resposta do aço-carbono utilizado como eletrodo de trabalho nos ensaios eletroquímicos, sendo possível identificar a ocorrência de corrosão ou a passividade da armadura (DÍAZ et al., 2018; RIBEIRO et al., 2015, 2013). Observando a imagem B da Figura 53 pode-se notar a presença de apenas uma constante de tempo para todos os arranjos. Contudo, em BF o arranjo 3 é o que possui o maior valor de ângulo de fase, denotando a passividade da armadura.

Devido aos maiores valores de |Z| em AF, ângulo de fase em BF e ao de Z_{real} quando frequência $\approx 10^4$, apresentado pelo arranjo 3 (arranjo triangular entre eletrodos de trabalho e contra eletrodo), ele foi escolhido como modelo de arranjo eletroquímico para a realização dos ensaios de EIE e RPL desse trabalho.

A exposição dos resultados de EIE foi feita apresentando os dados de apenas um CP da triplicata para cada situação avaliada, a fim de deixar os diagramas menos congestionados, facilitando a comparação entre eles. Ao final da análise foi exposto um gráfico com a média e o desvio padrão dos resultados de |Z| em BF (10⁻² Hz) pelo tempo de imersão, a fim de sumarizar a discussão, expondo a tendência do comportamento eletroquímico da armadura embebida no concreto de cada grupo avaliado.

Assim como na discussão dos ensaios de OCP, a primeira análise feita com os resultados de EIE foi a influência das microcápsulas sobre o comportamento eletroquímico do aço embutido no concreto não fissurado.

Observando os dados exibidos pela Figura 55, que mostra os resultados de EIE obtidos para os CPs de controle não fissurados, nota-se que tanto na imagem A quanto na imagem B ocorreu a sobreposição das informações referentes a praticamente todo o período de imersão. Além disso, observando os resultados do diagrama de Nyquist, imagem C, nota-se que mesmo na região de zoom in apontado pela seta de cor preta, os valores de Z_{real} em frequências próximas a 10⁴ Hz não apresentaram um comportamento claro em relação à cronologia dos ensaios. Vale ressaltar que, na imagem C da Figura 55, a frequência de 10⁴ Hz foi apontada pela seta vermelha apenas para a curva de 55 dias de forma representativa, em função da escassez de espaço. Para as outras medidas essa frequência está relacionada à mesma região de cada uma das curvas (Zreal com Zimg \rightarrow 0). Apesar disso, é possível verificar pelo diagrama de ângulo de fase apresentado na imagem B da Figura 55, que com o passar do tempo, não houve ocorrência de corrosão do aço-carbono, visto que não foi observado o surgimento de novas constantes de tempo. Uma observação importante a ser feita é que os resultados de OCP apresentados para esse sistema, na condição sem fissuras (INTACTOS), apontavam uma probabilidade de corrosão da armadura maior que 90 % após 40 dias de imersão, o que não foi confirmado pelo ensaio de EIE.

Figura 55 – Resultados de EIE obtidos para os CPs do grupo CONTROLE na condição INTACTOS e imersos em solução de NaCl 5 %. A) |Z| x Freq, B) Ângulo de fase x Freq e C) Diagramas de



Analisando os resultados de EIE obtidos para o sistema ADT_3 % na condição INTACTOS, exibidos na Figura 56, nota-se um comportamento muito parecido com aquele dos CPs de controle. Porém, algumas diferenças pontuais foram observadas. A primeira delas pode ser verificada no diagrama da imagem A. As curvas de |Z| x Frequência não ficaram tão sobrepostas quanto as do sistema CONTROLE, sugerindo que ao longo do tempo houve pequenas modificações de comportamento do sistema avaliado. Essas mudanças podem estar relacionadas à percolação da solução de NaCl pela matriz de concreto. Além disso, é possível verificar uma diminuição dos valores de |Z| em baixas frequências à medida que o tempo de imersão aumenta. Contudo, as diferenças observadas entre as leituras são muito pequenas, não chegando a uma década logarítmica. A análise do diagrama do Ângulo de fase x Frequência, exposto na imagem B, mostra que não surgiram novas constantes de tempo ao longo do ensaio, evidenciando que o processo corrosivo não havia se instalado no vergalhão analisado. Por último, é importante mencionar que os resultados de OCP apontavam probabilidade de corrosão maior que 90 % desde o 25° dia de imersão para esse sistema. Porém a provável corrosão apontada pelo ensaio não foi detectada por meio da técnica de EIE.

Figura 56 - Resultados de EIE obtidos para os CPs do grupo ADT_3 % na condição INTACTOS e imersos em solução de NaCl 5 %. A) |Z| x Freq, B) Ângulo de fase x Freq e C) Diagramas de





Os resultados de EIE para o sistema ADT_6 %, expostos na Figura 57, apresentaram uma pequena diferença em relação aos resultados dos demais grupos. Observando o diagrama

de |Z| x Frequência exposto na imagem A dessa figura, é possível verificar que os valores de |Z|em baixas frequências (10⁻² Hz) desse sistema são ligeiramente menores do que os dos demais. Um bom exemplo é a comparação dos resultados de 55 dias dos três grupos sob análise. Para a aditivação de 6 % esses valores não chegam a 1,70 x 10⁵ Ω .cm², enquanto para os outros dois grupos os números são superiores a 1,85 x 10⁵ Ω .cm². Apesar de terem sido observadas diferenças no comportamento do grupo ADT_6 % em relação aos outros, é necessário pontuar que elas não foram consistentes o suficiente para apontar, com certeza, uma atividade corrosiva mais intensa, pois a diferença observada foi muito pequena. Além disso, não foi observado aparecimento de novas constantes de tempo no diagrama de Ângulo de fase x Frequência exposto na imagem B, endossando que o processo corrosivo não havia se instalado no vergalhão sob análise.

Figura 57 - Resultados de EIE obtidos para os CPs do grupo ADT_6 % na condição INTACTOS e imersos em solução de NaCl 5 %. A) |Z| x Freq, B) Ângulo de fase x Freq e C) Diagramas de



Para resumir os resultados de EIE obtidos para os três sistemas estudados na condição INTACTOS, preparou-se um diagrama que mostra a progressão dos valores de |Z| na frequência de 10^{-2} Hz ao longo do tempo de imersão. Optou-se por analisar os valores de |Z| em BF, pois, dessa forma, poderia ser observado o comportamento da armadura embutida na matriz cimentícia com e sem as adições. A Figura 58 expõe o gráfico mencionado.



Figura 58- Resultados de módulo de impedância em BF em função do tempo de imersão em solução de NaCl 5 % m/m, obtidos para os 3

Analisando a Figura 58, é possível verificar que o grupo ADT 3 % apresentou valores médios de |Z| em baixas frequências, mais altos do que os demais grupos durante os primeiros 25 dias de ensaio. Além disso, ao longo dos primeiros 20 dias de imersão não houve tendência de queda nos valores de |Z| desse grupo. No entanto, a partir desse ponto houve uma queda gradual e, depois de 30 dias esse grupo passou a apresentar valores mais baixos, porém, estatisticamente iguais aos dos outros sistemas.

Por outro lado, as curvas referentes aos sistemas CONTROLE e ADT_6 % apresentaram comportamento muito semelhantes desde o início das medições até o 35° dia. Contudo, após esse período o sistema ADT 6 % experimentou uma pequena queda nos valores de |Z|. Apesar disso, esse sistema passou a apresentar comportamento igual aos dos demais grupos quando estes exibiam valores de |Z| mais baixos.

As informações exibidas na Figura 58 e a discussão apresentada nos parágrafos anteriores conduzem à conclusão de que a presença das microcápsulas em quantidade igual a 3 % não prejudicou a propriedade de barreira do concreto, visto que a armadura embebida no CPs com essa aditivação não foi potencialmente atacada por agentes agressivos que poderiam ter ingressado na matriz cimentícia. Em relação aos sistemas CONTROLE e ADT_6 %, a Figura 58 mostrou que os dois performaram de maneira muito semelhante, sendo assim, os resultados sugerem que não houve prejuízo ao material, em relação ao comportamento eletroquímico, devido à presença das microcápsulas, mesmo em maior quantidade.

Para analisar se houve autorreparação dos CPs aditivados com as microcápsulas, os dados de EIE coletados para os CPs na condição REPARADOS foram organizados em diagramas de Bode e Nyquist. A Figura 59 expõe os resultados dos espécimes de controle.

Figura 59 - Resultados de EIE obtidos para os CPs do grupo CONTROLE na condição REPARADOS e imersos em solução de NaCl 5 %. A) |Z| x Freq, B) Ângulo de fase x Freq e C) Diagramas de Nyquist



Fonte - Autoria própria

Observando as informações expostas nas imagens A e B da Figura 59 é possível verificar que com o passar do tempo os valores de |Z| e ângulo de fase apresentam uma ligeira diminuição. Além disso, observando o diagrama de Nyquist, exposto na imagem C, nota-se que há uma diminuição da inclinação dos trechos "retilíneos" que vão de médias para baixas frequências ($10^{-2} \leq \text{Freq} \leq 10^2$) Hz ao longo do tempo. Assumindo que, para frequências cada

vez mais próximas de zero, os trechos "retilíneos" irão assumir curvaturas cada vez maiores até que eles se assemelhem a semicírculos, pode-se inferir que quanto menor a inclinação dos trechos "retilíneos" observados, menor serão os semicírculos formados. Segundo Ribeiro et al. (2013), quanto menor o semicírculo obtido em baixas frequências no diagrama de Nyquist, menor a resistência à polarização e, por consequência, maior a taxa de corrosão. Dessa forma, a diminuição da inclinação dos trechos "retilíneos", formados de médias para baixas frequências, observada com o passar do tempo na imagem C da Figura 59, sugere um avanço mais acentuado da solução salina pela matriz de concreto dos CPs de controle na condição INTACTOS, uma vez que aos 55 dias o diagrama referente ao CP de controle na condição INTACTOS (imagem C da Figura 55) não tinha uma inclinação menor do que a maioria dos outros tempos observados. Portanto, comparando os trechos de média para baixas frequências dos diagramas de Nyquist do sistema controle nas condições INTACTOS e REPARADOS, após 55 dias de imersão, é possível verificar que a presença das fissuras fez com que o eletrólito avançasse pelo concreto com mais facilidade no CP do grupo REPARADOS, como já era esperado e foi verificado nos resultados de OCP.

Os resultados de EIE obtidos para os sistemas ADT_3 % e ADT_6 % na condição REPARADOS, plotados na forma de diagramas de Bode e Nyquist, assim como foi feito para todos os resultados obtidos anteriormente, estão expostos na Figura 60 e na Figura 61, respectivamente. Analisando as informações exibidas nos diagramas de Nyquist dos dois sistemas, é possível observar, apesar de existir alguma flutuação nos resultados, que há uma tendência de diminuição da inclinação dos trechos "retilíneos" que vão de médias para baixas frequências, à medida em que o tempo de imersão aumenta, mostrando que em alguma medida a frente de eletrólito avançou pelos corpos de prova em direção aos vergalhões analisados. Contudo, a verificação da ocorrência de autorreparação observando os diagramas neste formato deixa as conclusões mais difíceis. Sendo assim, essa verificação foi feita observando a progressão dos valores de |Z| para a frequência 10⁻² Hz em função do tempo (vide Figura 62)

Figura 60 - Resultados de EIE obtidos para os CPs do grupo ADT_3 % na condição REPARADOS A) Diagrama de Bode |Z| x Freq., B) (°) x Freq e C) Nyquist



Fonte – Autoria própria



Figura 61 - Resultados de EIE obtidos para os CPs do grupo ADT_6 % na condição REPARADOS A) Diagrama de Bode |Z| x Freq., B) (°) x Freq e C) Nyquist

Fonte – Autoria própria

A Figura 62 mostra o diagrama de |Z| para a frequência 10^{-2} Hz em função do tempo. A análise dos resultados nos permite verificar que o sistema CONTROLE apresentou tendência de queda desde os primeiros dias de imersão. O grupo ADT_6 % também apresentou queda dos valores de |Z| ao longo do tempo. Contudo, o ritmo de diminuição foi um pouco menos acelerado que aquele dos CPs de controle, sendo possível verificar nas medidas feitas em (40, 45 e 55) dias um desempenho melhor que o do grupo de referência. Essa observação é importante, pois, como já foi dito no início dessa seção, esse grupo passou por um processo de cura inadequado, que pode ter acarretado um fissuramento excessivo, apontado inclusive pelos ensaios de OCP. Apesar disso, ao passar pelo processo de indução de fissuras proposto nesse trabalho, observou-se uma resposta eletroquímica melhor do que aquela apresentada por esse

mesmo grupo na condição INTACTOS. Tal observação conduz à conclusão de que durante o ensaio de indução de fissuras uma quantidade de microcápsulas foi rompida, liberando o agente autorreparador que auxiliou no fechamento de parte das fissuras existentes.



Figura 62 - Resultados de EIE em BF em função do tempo de imersão, obtidos para os três sistemas avaliados na condição REPARADOS

Fonte – Autoria própria

Os resultados do grupo ADT 3 % expostos na Figura 62, mostram que este sistema apresentou o melhor desempenho eletroquímico entre os grupos avaliados durante os primeiros 25 dias de imersão para a condição REPARADOS. Além disso, é importante mencionar que o comportamento apresentado pelos CPs desse sistema nas condições INTACTOS foi muito semelhante aos verificados para a condição REPARADOS, mostrando que pode ter havido autorreparação. Um outro ponto relevante é que os ensaios de ultrassom apontaram boa atividade autorreparadora para esse sistema, com fatores de reparação (FR) acima de 50 % para dois dos três CPs da triplicata. Tal fato dá suporte à conclusão de que esse sistema apresentou atividade de reparação.

5.7.2.3. Resultados das medidas de RPL

Os resultados de RPL obtidos nesse trabalho foram plotados em diagramas de potencial em função da corrente (E x I), como pode ser observado na imagem A da Figura 63. Contudo, notou-se que as curvas obtidas não se apresentaram com a tendência de uma reta inclinada, como normalmente são apresentados os diagramas de RPL; ao invés disso, apresentaram a forma exposta na imagem A da Figura 63. Pesquisou-se na literatura trabalhos que apresentassem as curvas de polarização obtidas para estruturas de concreto a fim de explicar

o ocorrido, contudo, não foram encontradas referências que as apresentasse. De forma geral, os trabalhos tratam os dados e os expõe em diagramas de i_{corr} x tempo (MARTÍNEZ; ANDRADE, 2011; NGUYEN et al., 2018; PECH-CANUL; CASTRO, 2002).



Figura 63 – A) Exemplo de curva de RPL obtida e B) tratamento dos dados para obtenção de RPL

Fonte – Autoria própria

Com o intuito de tratar os dados de maneira que os resultados pudessem apontar o comportamento eletroquímico dos sistemas avaliados, optou-se por selecionar um conjunto menor de dados de cada curva que pudesse ser comparado à uma reta. Desta forma, selecionou-se pontos das curvas a direita e a esquerda do zero de corrente, até que fosse possível traçar uma linha de tendência linear, que tangenciasse os conjuntos de dados selecionados, com R² de no mínimo 0,95 e variação de potencial de aproximadamente ± 3 mV em torno do zero de corrente. Uma vez que as linhas de tendência foram traçadas, encontrou-se as inclinações das retas, ou seja, os valores de RPL de cada curva. De posse dos valores de RPL, aplicou-se a equação de Stern e Geary para se obter os valores de i_{corr} de cada curva analisada. O valor de "B" utilizado nos cálculos, mais precisamente na Equação 2, foi igual a 26 mV. Em seguida foram elaborados gráficos de i_{corr} x tempo com as médias das triplicatas de cada grupo. A imagem B da Figura 63 mostra o tratamento feito em curvas como as da imagem A, para que os dados de RPL pudessem ser coletados.

A fim de investigar a influência da presença das microcápsulas sobre o comportamento eletroquímico do concreto armado, os dados de i_{corr} obtidos para os três sistemas na condição INTACTOS foram plotados juntos, de maneira a possibilitar comparações. O diagrama com essas informações está exposto na Figura 64.

Observando os dados da Figura 64, pode-se verificar uma tendência de aumento dos valores de i_{corr} ao longo do ensaio para os três sistemas avaliados. A elevação da densidade de corrente está relacionada à diminuição da resistividade do concreto devido à percolação da solução salina pelo material. Em acordo com os resultados obtidos com a técnica de EIE, o sistema ADT_3 % foi o que apresentou os melhores resultados eletroquímicos durante os primeiros 25 dias de avaliação. Esse fato se comprova pelos menores valores de i_{corr} apresentados por esse sistema ao longo do período mencionado. Ainda observando os resultados do grupo ADT_3 %, pôde-se verificar que aos 45 dias de imersão o valor de i_{corr} apresentou-se muito superior a todos os outros pontos dessa série. Além disso, observando os pontos imediatamente antes e depois desta medida, se verifica que não uma tendência de subida ou descida que a acompanhe. Sendo assim, a medida de i_{corr} referente aos 45 dias de imersão foi tratada como um resultado que não representa o comportamento real do grupo analisado (*outlier*).

Figura 64 - Resultados de i_{corr} em função do tempo de imersão em solução de NaCl 5%, obtidos para os três sistemas avaliados na condição



Fonte – Autoria própria

Além disso, pode-se verificar que durante todo período de avaliação os grupos CONTROLE e ADT_6 % apresentaram densidades de corrente estatisticamente iguais, corroborando com os resultados de EIE. Sendo assim, pode-se concluir que a adição das microcápsulas no concreto não prejudicou o comportamento do compósito quanto à proteção da armadura em relação à corrosão.

Por fim, para verificar a ocorrência da autorreparação a partir dessa técnica, os valores de i_{corr} obtidos para os três sistemas na condição REPARADOS foram plotados comparativamente em função do tempo. A Figura 65 expõe o diagrama obtido.

A primeira observação a ser feita analisando os resultados de i_{corr} para os CPs na condição REPARADOS é o valor dessa medida aos 5 dias de imersão. Verificou-se que para essa condição os valores de i_{corr} são ligeiramente maiores que os da condição INTACTOS para todos os sistemas. Esse fato pode estar relacionado à presença das fissuras no concreto devido ao procedimento de indução de fissuras nos CPs por meio do ensaio de tração na flexão. Essa é uma observação importante, pois valida o procedimento proposto para gerar fissuras nos corpos de prova.

A ocorrência de autorreparação devido à ação das microcápsulas pode ser verificada pela oscilação dos valores de i_{corr} para o sistema CONTROLE. Analisando a Figura 65, podese notar que as flutuações dos valores de densidade de corrente para esse sistema são consistentes, ou seja, não ocorrem para um ponto isolado. Como exemplo desse comportamento, é possível citar a tendência de subida que se inicia aos 15 dias de imersão, chega ao seu pico aos 25 dias, dando início a uma tendência de descida que finda aos 35 dias, quando há o início de uma nova oscilação. Um comportamento similar a esse foi reportado por Romano, Brito e Rodrigues (2013) em seu estudo com o objetivo de monitorar a degradação de estruturas de concreto armado devido a presença de íons Cl⁻. Utilizando a técnica de RPL os autores afirmaram que tendências de aumento e diminuição consistentes e sucessivas dos valores de i_{corr} podem estar relacionadas à quebra e reconstrução da camada passiva do aço embutido no concreto.





REPARADOS

Fonte – Autoria própria

Levando em consideração que os fenômenos mencionados no parágrafo anterior aconteceram para o sistema CONTROLE, pode-se intuir que o eletrólito conseguiu atingir a armadura, o que é coerente, visto que os CPs tinham sido previamente fissurados e não possuíam a capacidade de se autorreparar.

Em contrapartida, apesar de também ter sido observada para os CPs dos sistemas ADT_3 % e ADT_6 % uma tendência de aumento dos valores de i_{corr}, não foram verificadas oscilações importantes como as do sistema CONTROLE, conduzindo à conclusão que houve autorreparação, em alguma proporção, para os sistemas aditivados.

É importante mencionar que foi possível avaliar a autorreparação do concreto utilizando a técnica de RPL. Além disso, pôde-se observar concordância entre os resultados dessa técnica, a de velocidade de pulso ultrassônico (VPU) e a de EIE.

Utilizando o mesmo sistema autorregenerante estudado nesse trabalho (solução de MMA e DMPT associado ao BPO), porém, aprisionando o agente autorreparador em reservatórios cerâmicos cilíndricos milimétricos, Van Tittelboom et al. (2011) investigaram a autorreparação do concreto por meio da avaliação da permeabilidade. Os pesquisadores verificaram, comparando CPs sem fissuras com CPs fissurados e autorreparados, que o sistema autocicatrizante foi capaz de reestabelecer totalmente a resistência ao ingresso de água na matriz cimentícia. Além disso, injetando o MMA nas fissuras manualmente, os pesquisadores verificaram o reestabelecimento de 75 % da resistência do concreto a esforços de tração. Não

foram encontrados na literatura outros trabalhos que tivessem microencapsulado o MMA e o adicionado ao concreto. Sendo assim, o procedimento de enclausuramento da solução de MMA e DMPT em microcápsulas de PUFM foi um importante passo em direção ao emprego do MMA como agente autocicatrizante desse compósito. Essa afirmação é sustentada pela possibilidade de investigar a influência das microcápsulas sobre características importantes desse material como a resistência a compressão. Quando o agente autocicatrizante é aprisionado em reservatórios de escala milimétrica, como no trabalho de Van Tittelboom et al. (2011), existe uma perda considerável da resistência a compressão do concreto, pois, adições com esse tamanho funcionam como vazios muito grandes na estrutura de concreto. Por outro lado, quando o agente é aprisionado em microcápsulas esse tipo de avaliação é viabilizada.

5.7.3. Rompimento dos CPs de Concreto Armado

O rompimento dos espécimes de concreto armado foi realizado por dois motivos. O primeiro foi verificar a ocorrência ou não da corrosão da armadura a partir de uma inspeção visual das barras de aço carbono embutidas no concreto. O segundo foi relacionar as constatações visuais com os resultados dos ensaios eletroquímicos expostos nas seções anteriores. Dessa forma, foram rompidos 2 espécimes de cada sistema (CONTROLE, ADT_3 % e ADT_6 %), sendo 1 no estado INTACTO e 1 no estado REPARADO. As imagens A e B da Figura 66 mostram os CPs rompidos do sistema CONTROLE.



Figura 66 – Espécimes rompidos do sistema CONTROLE nas condições: A) INTACTO e B) REPARADO

Fonte – Autoria própria

Observando a imagem A da Figura 66, pôde-se verificar que na barra de aço carbono presente no CP INTACTO, a corrosão havia claramente se instalado nas duas regiões destacadas pelos retângulos vermelhos e que estão em destaque na aproximação (*zoom in*) apontada pela seta de cor preta. Por outro lado, analisando a imagem B da mesma figura, que mostra a barra de aço carbono de um CP do mesmo sistema submetido aos ensaios eletroquímicos após a indução de fissuras (condição REPARADO), constata-se que a área corroída foi bem maior. Sendo assim, é possível concluir que o sistema CONTROLE não foi capaz de se autorreparar. Isso já era esperado, uma vez que os CPs do sistema CONTROLE não foram aditivados com as microcápsulas. Além disso, relacionando os resultados obtidos por meio das técnicas eletroquímicas com aqueles da inspeção visual das barras de aço carbono, pôde-se verificar que os três testes eletroquímicos (OCP, EIE e RPL) foram eficazes para apontar um menor ataque dos agentes causadores da corrosão nos CPs na condição INTACTOS.



Figura 67 – Espécimes rompidos do sistema ADT_3 % nas condições: A) Intacto e B) Reparado

Fonte – Autoria própria

As imagens A e B da Figura 67 mostram os CPs rompidos do sistema ADT_3 %. Analisando essas imagens é possível perceber que a área sob corrosão é maior no CP na condição REPARADO (imagem B) do que no CP na condição INTACTO (imagem A). Além disso, se compararmos as áreas corroídas do sistema ADT_3 % com as do sistema CONTROLE, nas duas situações (intactos e reparados), é possível verificar que no sistema aditivado as áreas corroídas são menores, principalmente na condição reparados. Este fato deixa evidente que a presença das microcápsulas no concreto conferiu ao material a capacidade de se auto cicatrizar. Em adição, pode-se verificar que a cicatrização não foi total, visto que a área corroída da imagem B é maior que a área corroída na imagem A.

Além disso, é possível verificar que houve concordância entre os resultados obtidos com as três técnicas eletroquímicas e as inspeções visuais da corrosão nas barras de aço carbono. Contudo, é importante mencionar que as técnicas de OCP e RPL foram as que mostraram as diferenças de comportamento de forma mais clara.



Figura 68 – Espécimes rompidos do sistema ADT_6 % nas condições: A) Intacto e B) Reparado

Fonte – Autoria própria

Analisando as imagens A e B da Figura 68, pode-se verificar que a área sob corrosão nos CPs do sistema ADT_6% foi maior quando os corpos de prova se encontravam no estado INTACTO. Este fato reforça a teoria de que o processo de cura inadequado ao qual os corpos de prova desse sistema foram submetidos ocasionou a ocorrência do fenômeno de retração do concreto, fazendo com que os CPs sofressem uma fissuração excessiva durante o período de cura, que possibilitou uma percolação mais acentuada da solução salina pelo concreto. Vale salientar que a formação de fissuras em função da retração pode não ter sido capaz de romper as microcápsulas, pois a sua ocorrência não se deu em virtude de um esforço mecânico com energia suficiente para tanto. Em adição, observando a imagem B da Figura 68 foi possível verificar que houve ação autorreparadora após submeter os CPs aos ensaios de tração na flexão para indução de fissuras. Isso fica evidente pela menor área corroída exibida pelo CP da imagem B.

Ademais, foi possível verificar que houve convergência entre as constatações obtidas por meio das inspeções visuais das barras de aço carbono presentes nos CPs do sistema ADT_6 % e os resultados obtidos por meio dos ensaios eletroquímicos, que também apontaram maior atividade corrosiva nos CPs INTACTOS.

Por fim, é importante mencionar que a partir do rompimento dos CPs utilizados nos ensaios eletroquímicos, pôde-se verificar que o sistema ADT_3 % foi o que teve o melhor desempenho autorreparador entre os investigados, assim como havia sido apontado pelos demais tipos de avaliações realizados.

6. CONCLUSÕES

A avaliação da viabilidade do sistema autorreparador proposto, investigado pelo teste de polimerização à temperatura ambiente, mostrou que a polimerização ocorreu sem a necessidade de se utilizar um aporte térmico, o que credenciou o metacrilato de metila a ser escolhido como agente autorreparador do concreto, em conjunto com o DMPT e o BPO, neste trabalho.

Os resultados das análises de FTIR mostraram que a mistura de MMA com DMPT foi aprisionada com sucesso nas microcápsulas de poli-ureia-formaldeído-melamina e que o procedimento de funcionalização das MCs com o aminossilano APTES foi bem-sucedido. Por meio das análises de MEV foi possível verificar que as MCs apresentaram formato regular esférico bem definido e tamanhos variando entre 60 μ m e 120 μ m. Através da técnica de difração a laser foi possível constatar que as MCs apresentaram distribuição de tamanho entre 50,5 μ m e 167 μ m e diâmetro médio de 105 μ m.

A eficiência de encapsulamento calculada, levando em consideração a quantidade de MMA e DMPT utilizado em uma batelada, em comparação com a quantidade de MMA e DMPT encapsulado ao final do procedimento, foi de 58 %. Levando em consideração a natureza volátil do MMA, o valor obtido foi classificado como satisfatório.

A aditivação do concreto com o sistema autorreparador proposto na proporção de 3 % de microcápsulas em relação à massa de cimento e 2 % de BPO em relação à massa de microcápsulas, não impactou a resistência à compressão do concreto. Por outro lado, a adição de 6 % influenciou positivamente essa característica, causando um aumento de cerca de 25 % nessa propriedade. Com relação à resistência à tração do concreto, nenhuma alteração estatisticamente significativa foi observada devido à incorporação das microcápsulas em quantidades iguais a 3 % e 6 % em relação à massa de cimento.

Os ensaios de compressão axial foram eficazes em produzir fissuras no concreto, uma vez que foram observadas diminuições de velocidade de onda ultrassônica nos ensaios de VPU realizados nos CPs submetidos aos ensaios de compressão. Também pode-se afirmar que os ensaios de tração na flexão foram eficazes em gerar fissuras nos CPs prismáticos armados, uma vez que foram observadas diferenças consideráveis de comportamento eletroquímico dos CPs nas condições INTACTOS (não fissurados) e REPARADOS (fissurados).

Os ensaios de absorção de água mostraram que a aditivação do concreto com 3 % de microcápsulas não alterou a estanqueidade do concreto em relação à água. Por outro lado, foi observado um aumento de cerca de 5 % na absorção de água do concreto aditivado com 6 % de microcápsulas. Dessa forma, concluiu-se que a quantidade de microcápsulas adicionadas ao compósito pode influenciar a sua estanqueidade.

Os ensaios de ultrassom realizados para verificar a ocorrência de autorreparação no concreto, apontaram que os CPs contendo 3 % e 6 % de microcápsulas, em relação à massa de cimento, foram capazes de autorreparar parte das fissuras do concreto. Além disso, pôde-se concluir por meio dos fatores de reparação (FR) obtidos para os dois sistemas, que a aditivação com 3 % de microcápsulas foi mais eficiente na autorreparação do concreto.

As três técnicas eletroquímicas empregadas nesse trabalho foram eficientes em apontar a ocorrência de autorreparação do concreto. Confrontando os resultados dos ensaios eletroquímicos com os de ultrassom e as inspeções visuais das barras de aço embebidas no concreto, verificou-se boa concordância em relação ao desempenho autorreparador de cada um dos sistemas. Sendo assim, utilizando essas técnicas pôde-se verificar que o grupo ADT_3 % foi mais eficiente que o ADT_6 % em reparar as fissuras e, por consequência, mitigar a corrosão dos vergalhões de aço-carbono.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros:

- Poderiam ser estudadas maneiras para aumentar a eficiência de encapsulamento do agente autorreparador (solução de MMA e DMPT 1 % m/m). Além disso, seria uma boa ideia tornar as paredes da casca das microcápsulas mais espessas; a fim de torná-las mais resistentes aos esforços mecânicos relacionados ao processo de incorporação do aditivo feito na betoneira;
- Poderiam ser testados agentes autorreparadores diferentes, que tivessem um pouco mais de afinidade com os materiais que compõe o concreto, como silicato de sódio ou nitrato de cálcio;
- Poderiam ser feitas observações do comportamento eletroquímico das amostras durante tempos maiores de imersão (seis meses ou mais), a fim de verificar alterações mais significativas nas medidas eletroquímicas.

REFERÊNCIAS

ACHOUR, M. et al. Influence of carbonation on ionic transport in unsaturated concrete: evolution of porosity and prediction of service life. **European Journal of Environmental and Civil Engineering**, v. 23, n. 5, p. 593–608, 2019.

ACI COMMITTEE 228. **Report on Nondestructive Test Methods for Evaluation of Concrete in Structures**. Farmington Hills, USA: Disponível em: http://aaende.org.ar/wpcontent/uploads/2018/04/ACI-REPORT-ON-NON-DESTRUCTIVE-2282r_13.pdf>. Acesso em: 29 dez. 2021.

AHN, E. et al. Principles and Applications of Ultrasonic-Based Nondestructive Methods for Self-Healing in Cementitious Materials. **Materials**, p. 1–21, 10 mar. 2017.

ALONSO, C.; CASTELLOTE, M.; ANDRADE, C. Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 21, p. 3469–3481, 15 ago. 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in ConcreteAnual Book of ASTM StandartsWest Conshohocken, PA 19428-2959ASTM International Standards, 2015.

ANDOLFATO, R. P. **Controle tecnológico básico do concreto**. 1 ed. Ilha Solteira - São Paulo: (UNESP), Universidade Estadual Paulista, 2002.

ANDRADE, C. et al. Electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3905–3912, 2001.

ANDRADE, C.; GONZÁLEZ, J. A. Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements. **Materials and Corrosion**, v. 29, n. 8, p. 515–519, 1978.

AOKI, I. V. et al. **Revestimentos Autorregenerantes Contendo Agentes de Autorreparação**, Brasil, WO 2014/032130, 2014.

AOKI, I. V. **Revestimentos inteligentes com propriedades de autorreparação**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR9778: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica, Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR7211: Agregados para concreto - Especificação, Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR12142: Concreto -Determinação da resistência à tração na flexão de corpos de prova prismáticos, Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR7222: Concreto e

argamassa — Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos, Rio de Janeiro, 18 jun. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6118: Projeto de estruturas de concreto - Procedimento, Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR5738: Concreto -Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova, Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5739: Concreto -Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos, Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR8802: Concreto endurecido - Determinação da velocidade de propagação de onda ultrassônica, Rio de Janeiro, 11 fev. 2019.

BANG, S. S.; GALINAT, J. K.; RAMAKRISHNAN, V. Calcite precipitation induced by polyurethane-immobilized Bacillus pasteurii. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 28, n. 4–5, p. 404–409, 8 mar. 2001.

BASTOS, P. S. DOS S. Fundamentos Do Concreto Armado. Universidade Estadual Paulista, v. 1, p. 98, 2006.

BATTAGIN, A. F. et al. **Influência das condições de cura em algumas propriedades dos concretos convencionais e de alto desempenho**. 44º Congresso Brasileiro do Concreto, **Anais**, 2010.

BEKAS, D. G. et al. Self-healing materials: A review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques. **Composites Part B: Engineering**, v. 87, p. 92–119, 2016.

BERTUOLI, P. T. DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UMA TINTA EM PÓ BASE POLIÉSTER CONTENDO MONTMORILONITA FUNCIONALIZADA COM SILANO. Caxias do Sul: UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL, 25 abr. 2014.

BHUDOLIA, S. K.; PERROTEY, P.; JOSHI, S. C. Optimizing Polymer Infusion Process for Thin Ply Textile Composites with Novel Matrix System. **Materials**, p. 1–19, 15 mar. 2017.

BROOMFIELD, J. P. Corrosion of Steel in Concrete: Understanding, Investigation and Repair. Second ed., Taylor & Francis, 2006.

CAMARA, L. A. et al. Monitoring the self-healing of concrete from the ultrasonic pulse velocity. **Journal of Composites Science**, v. 3, n. 1, 1 mar. 2019.

CAPIOTTO, N. USO DO SILANO BTSE COMO PROTETIVO CONTRA A CORROSÃO DE LAMINADOS DE AÇO CARBONO. São Paulo: Universidade de São Paulo, 20 dez. 2006.

CHEN, F. et al. Relationship model between surface strain of concrete and expansion force of reinforcement rust. **Scientific Reports 2021 11:1**, v. 11, n. 1, p. 1–11, 18 fev. 2021.

CORRÊA, B. B. DE M. Estudo da emulsão precursora no encapsulamento de óleo de linhaça e adição das microcápsulas em uma tinta a fim de torná-la autorreparadoraSão PauloUniversidade de São Paulo, 2017.

COTTING, F. Obtenção de microcápsulas poliméricas contendo um agente formador de filme em seu núcleo para o desenvolvimento de revestimentos autorreparadores São Paulo Universidade de São Paulo, 2017.

COTTING, F.; AOKI, I. V. Smart protection provided by epoxy clear coating doped with polystyrene microcapsules containing silanol and Ce (III) ions as corrosion inhibitors. **Surface and Coatings Technology**, v. 303, n. Part B, p. 310–318, 2016.

DE MUYNCK, W. et al. Bacterial carbonate precipitation improves the durability of cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 7, p. 1005–1014, jul. 2008.

DHOUIBI, L.; TRIKI, E.; RAHARINAIVO, A. The application of electrochemical impedance spectroscopy to determine the long-term effectiveness of corrosion inhibitors for steel in concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 24, n. 1, p. 35–43, 2002.

DÍAZ, B. et al. The effect of long-term atmospheric aging and temperature on the electrochemical behaviour of steel rebars in mortar. **Corrosion Science**, v. 140, p. 143–150, 1 ago. 2018.

DONG, B. et al. Self-healing features in cementitious material with ureaformaldehyde/epoxy microcapsules. **Construction and Building Materials**, v. 106, p. 608– 617, 1 mar. 2016.

DONG, B. et al. Performance recovery concerning the permeability of concrete by means of a microcapsule based self-healing system. **Cement and Concrete Composites**, v. 78, p. 84–96, 1 abr. 2017.

DRY, C. M. Three designs for the internal release of sealants, adhesives, and waterproofing chemicals into concrete to reduce permeability. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 12, p. 1969–1977, 2000.

DRY, C.; MCMILLAN, W. Three-part methylmethacrylate adhesive system as an internal delivery system for smart responsive concrete. **Smart Materials and Structures**, v. 5, n. 3, p. 297–300, jun. 1996.

DU, W. et al. Preparation and application of microcapsules containing toluene-diisocyanate for self-healing of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 202, p. 762– 769, 30 mar. 2019.

FALCÓN, J. M. Desenvolvimento de diferentes tipos de nanocontainers com inibidor dodecilamina ecapsulado para aditivação de primers com propiredades de autorreparação. p. 196, 2015.

FALCÓN, J. M.; BATISTA, F. F.; AOKI, I. V. Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on silica nanoparticles. **Electrochimica Acta**, 2014.

FERRARA, L.; KRELANI, V.; CARSANA, M. A "fracture testing" based approach to assess crack healing of concrete with and without crystalline admixtures. **Construction and** Building Materials, v. 68, p. 535–551, 15 out. 2014.

FLOUNDERS, E. C.; LINDEMUTH, D. D. Development and Testing of a Linear Polarization Resistance Corrosion Rate Probe for Ductile Iron Pipe WebWater Research Foundation. Washington D. C.: Disponível em: <www.WaterRF.org.>. Acesso em: 20 dez. 2021.

GENTIL, V. Corrosão. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Ciêntificos, 2007.

GERALDO, R. H.; GUADAGNINI, A. M.; CAMARINI, G. Self-healing concrete with crystalline admixture made with different cement content. **Cerâmica**, v. 67, n. 383, p. 370–377, 27 set. 2021.

GERHARDUS, K. et al. International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies StudyNACEHouston, Texas, USAGretchen Jacobson, 2016.

GHOSH, S. K. Self-healing Materials: Fundamentals, Design Strategies and Aplications. Federal Republic of Germany: Wiley-VHC, 2009.

GILFORD, J. et al. Dicyclopentadiene and Sodium Silicate Microencapsulation for Self-Healing of Concrete. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 26, n. 5, p. 886–896, 2014.

GOLDSBERRY, R. et al. Evaluation of Microencapsulated Corrosion Inhibitors in Reinforced Concrete. In: International Congress on Polymers in Concrete (ICPIC 2018), Springer International Publishing, 2018. p. 99–105.

GOMES, S. R. Revestimentos com propriedades de autorreparação contendo metacriloxipropiltrimetoxisilano como formador de filme.São Paulo.Universidade de São Paulo (USP), 2019.

GRANGER, S. et al. Experimental characterization of the self-healing of cracks in an ultra high performance cementitious material: Mechanical tests and acoustic emission analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 4, p. 519–527, 2007.

HASENWINKEL, J. M. et al. A novel high-viscosity, two-solution acrylic bone cement: effect of chemical composition on properties. Journal of Biomedical Materials **Research**, v. 47, n. 1, p. 36–45, 5 mar. 1999.

HELENE, P. R. DO L. Contribução ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado.São PauloUniversidade de São Paulo (USP), 1993.

HERRERA HERNÁNDEZ, H. et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Practical Tool for Monitoring the Carbonation Process on Reinforced Concrete Structures. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 44, n. 12, p. 10087–10103, 1 dez. 2019.

HOU, J.; CHUNG, D. D. L. Effect of admixtures in concrete on the corrosion resistance of steel reinforced concrete. **Corrosion Science**, v. 42, p. 1489–1507, 2000.

HUANG, Y. et al. Triple-Action Self-Healing Protective Coatings Based on Shape

Memory Polymers Containing Dual-Function Microspheres. ACS Applied Materials and Interfaces, 2018.

JIANG, S. et al. Preparation and Mechanical Properties of Microcapsule-Based Self-Healing Cementitious Composites. **Materials 2021, Vol. 14, Page 4866**, v. 14, n. 17, p. 4866, 27 ago. 2021.

JONKERS, H. M. et al. Application of bacteria as self-healing agent for the development of sustainable concrete. **Ecological Engineering**, v. 36, n. 2, p. 230–235, fev. 2010.

KAEFER, L. F. A Evolução do Concreto ArmadoConcepção, Projeto e Realização das estruturas: aspectos históricos, São Paulo, 1998.

KAN, Y. C.; YEN, T.; LEE, M. G. Restored strength of cracked concrete beam repaired by epoxy and poly methyl methacrylate. **ACI Materials Journal**, v. 105, n. 5, p. 451–458, set. 2008.

KANELLOPOULOS, A.; QURESHI, T. S.; AL-TABBAA, A. Glass encapsulated minerals for self-healing in cement based composites. **Construction and Building Materials**, v. 98, p. 780–791, 2015.

KIM, C. et al. Preparation and Electrochemical Characterization of Concrete Containing Microencapsulated Calcium Nitrate Corrosion Inhibitor. **MATEC Web of Conferences**, v. 271, p. 07-09, 2019.

KIM, J. K. et al. Corrosion monitoring of reinforced steel embedded in cement mortar under wet-and-dry cycles by electrochemical impedance spectroscopy. **Sensors (Switzerland)**, v. 20, n. 1, 1 jan. 2020.

KOSMATKA, S. H.; KERKHOFF, B.; PANARESE, W. C. **Design and Control of Concrete Mixtures**. Fourteenth ed., Portland Cement Association, 2011.

KUMAR, V. Protection of steel reinforcement for concrete - A review. Corrosion Reviews, v. 16, n. 4, p. 317–358, 1998.

LI, W. et al. Preparation and Properties of Melamine Urea-Formaldehyde Microcapsules for Self-Healing of Cementitious Materials. **Materials 2016, Vol. 9, Page 152**, v. 9, n. 3, p. 152, 3 mar. 2016.

LORENZI, A. et al. Avaliação da capacidade de detecção de falhas no concreto através do ensaio ultrassônico. **Revista ALCONPAT**, v. 7, n. 3, p. 286–301, 29 set. 2017.

MARTÍNEZ, I.; ANDRADE, C. Polarization resistance measurements of bars embedded in concrete with different chloride concentrations: EIS and DC comparison. **Materials and Corrosion**, v. 62, n. 10, p. 932–942, out. 2011.

MAYER, T. F.; GEHLEN, C.; DAUBERSCHMIDT, C. Corrosion monitoring in concrete. In: YANG, L. (Ed.). . **Techniques for Corrosion Monitoring**. Second ed. Carson City: Woodhead Publishing, v. 1, p. 379–405, 2021.

MEDEIROS, M. H. F. et al. Corrosion potential: influence of moisture, water-cement

ratio, chloride content and concrete cover. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 10, n. 4, p. 864–885, ago. 2017.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concrete: Microstructure, properties and materials. 3. ed. Berkeley, California: McGraw-Hill, 2014.

MELO, V. S. Nanotecnologia Aplicada ao Concreto: Efeito da Mistura Física de Nanotubos de Carbono em Matrizes de Cimento PortlandBelo HorizonteUniversidade Federal de Minas Gerais, 2009.

MILLA, J. et al. Effect of Self-Healing Calcium Nitrate Microcapsules on Concrete Properties. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research**, v. 2577, p. 69–77, 2016.

MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M. P.; SALTA, M. M. Effect of fly ash on concrete reinforcement corrosion studied by EIS. **Cement and Concrete Composites**, v. 22, n. 3, p. 175–185, 1 jun. 2000.

MOSTAVI, E. et al. Evaluation of Self-Healing Mechanisms in Concrete with Double-Walled Sodium Silicate Microcapsules. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, n. 12, p. 04015035, 2015.

NESTEROVA, T. et al. Microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings: Capsule size, coating formulation, and exposure testing. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, n. 4, p. 309–318, 2012.

NGUYEN, W. et al. Electrochemical polarization and impedance of reinforced concrete and hybrid fiber-reinforced concrete under cracked matrix conditions. **Electrochimica Acta**, v. 271, p. 319–336, 1 maio 2018.

OLIVEIRA, M. et al. **Um Estudo Termodinâmico da Corrosão dos Aços Carbono Pelo Sulfeto de Hidrogênio - Explorando Conceitos de Equilíbrio Químico**. Química Nova. Vol. 41, No 5, 594-599, 2018

PARK, B.; CHOI, Y. C. Quantitative evaluation of crack self-healing in cement-based materials by absorption test. **Construction and Building Materials**, v. 184, p. 1–10, 30 set. 2018.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry. 3. ed. California: Fort Worth Harcourt College, 2001.

PECH-CANUL, M. A.; CASTRO, P. Corrosion measurements of steel reinforcement in concrete exposed to a tropical marine atmosphere. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 3, p. 491–498, mar. 2002.

PEDROSO, F. L. Concreto: as origens e a evolução do material construtivo mais usado pelo homem. **Revista Concreto & Construções - Instituto Brasileiro de Concreto** (**IBRACON**), v. XXXVII, n. 53, p. 77, 2009.

PELLETIER, M. M. et al. Self-healing concrete with a microencapsulated healing agent. p. 1–21, 2011.

POPOV, B. N. Pitting and Crevice Corrosion. In: **Corrosion Engineering**. 1. ed. South Carolina: Elsevier, p. 289–325, 2015.

POURSAEE, A. Corrosion sensing for assessing and monitoring civil infrastructures. First ed. USA: Woodhead Publishing Limited, 2014. v. 1

RAJCZAKOWSKA, M. et al. Autogenous Self-Healing: A Better Solution for Concrete. Journal of Materials in Civil Engineering, v. 31, n. 9, p. 03119001, 17 jun. 2019.

REZA, H. et al. The Acrylic Bone Cement in Arthroplasty. In: Arthroplasty - Update. 1. ed. Sofia, Bulgaria: Plamen Kinov, 2013. v. 1p. 101–128.

RIBEIRO, D. et al. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 8, n. 4, p. 529–546, 2015.

RIBEIRO, D. V. et al. Corrosão em Estruturas de Concreto Armado: Teoria, controle e Métodos de Análise. São Paulo: Campus, 2013.

RIBEIRO, D. V.; LABRINCHA, J. A.; MORELLI, M. R. Effect of red mud addition on the corrosion parameters of reinforced concrete evaluated by electrochemical methods. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 5, n. 4, p. 451–467, 2012.

RIBEIRO, D. V.; ABRANTES, J. C. C. Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to monitor the corrosion of reinforced concrete: A new approach. **Construction and Building Materials**, v. 111, p. 98–104, 15 maio 2016.

ROMANO, P.; BRITO, P. S. D.; RODRIGUES, L. Monitoring of the degradation of concrete structures in environments containing chloride ions. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 827–832, 1 out. 2013.

SAUVANT-MOYNOT, V.; GONZALEZ, S.; KITTEL, J. Self-healing coatings: An alternative route for anticorrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, n. 3, p. 307–315, 2008.

SENFF, L.; FOLGUEIRAS, M. V; HOTZA, D. Hidratação do Cimento CPV ARI -RS: Influência da Água nas Reações de Hidratação. São Pedro/ São Paulo: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005

SILVA, R. C. Vigas De Concreto Armado com telas soldadas : Análise aeórica e experimental da Resistência à força cortante e do controle da fissuraçãoSão CarlosUniversidade de São Paulo, 2003.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Spectrometric identification of organic compounds. 7. ed. New York: Wiley, 2005.

SURYANARAYANA, C.; RAO, K. C.; KUMAR, D. Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, n. 1, p. 72–78, 2008.

TAN, N. P. B. et al. Silica-based self-healing microcapsules for self-repair in concrete. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 12, p. 43090, 20 mar. 2016.

TANG, K.; WILKINSON, S. Corrosion resistance of electrified railway tunnels made of steel fibre reinforced concrete. **Construction and Building Materials**, v. 230, 10 jan. 2020.

TOMCZAK, K.; JAKUBOWSKI, J.; KOTWICA, Ł. Self-Sealing Process Evaluation Method Using Ultrasound Technique in Cement Composites with Mineral Additives. **Materials**, v. 13, p. 1–23, 27 jul. 2020.

TUTIKIAN, B. F.; HELENE, P. Dosagem dos concretos de cimento portland. In: Concreto: Ciência e Tecnologia 2. 1° ed. São Paulo: IBRACON, 2011. p. 1902.

ULLAH, H. et al. The potential of microencapsulated self-healing materials for microcracks recovery in self-healing composite systems: A review. **Polymer Reviews**, v. 56, n. 3, p. 429–485, 2016.

VAN TITTELBOOM, K. et al. Methyl methacrylate as a healing agent for self-healing cementitious materials. **Smart Materials and Structures**, v. 20, n. 12, p. 1–12, 2011.

VOYIADJIS, G. Z.; SHOJAEI, A.; LI, G. A thermodynamic consistent damage and healing model for self healing materials. **International Journal of Plasticity**, v. 27, n. 7, p. 1025–1044, 2011.

WANG, X. et al. Laboratory and field study on the performance of microcapsule-based self-healing concrete in tunnel engineering. **Construction and Building Materials**, v. 220, p. 90–101, 30 set. 2019a.

WANG, X. F. et al. Evaluation of the mechanical performance recovery of self-healing cementitious materials – its methods and future development: A review. **Construction and Building Materials**, v. 212, p. 400–421, 2019b.

WHITE, S. R. et al. Autonomic healing of polymer composites. Nature, v. 409, p. 794–797, 2001.

WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo: EDUSP, 2003.

WU, D. Y.; MEURE, S.; SOLOMON, D. Self-healing polymeric materials: A review of recent developments. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 5, p. 479–522, 2008.

XU, J.; YAO, W. Multiscale mechanical quantification of self-healing concrete incorporating non-ureolytic bacteria-based healing agent. **Cement and Concrete Research**, v. 64, p. 1–10, 1 out. 2014.

XU, N. et al. Employing ultrasonic wave as a novel trigger of microcapsule selfhealing cementitious materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 118, p. 103951, 1 abr. 2021.

YANG, Z. et al. Laboratory assessment of a self-healing cementitious composite. **Transportation Research Record**, v. 2142, n. 2142, p. 9–17, 12 jan. 2010.

YANG, Z. et al. A self-healing cementitious composite using oil core/silica gel shell microcapsules. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 4, p. 506–512, 2011.

ZHAO, Y. et al. Self-healing coatings containing microcapsule. Applied Surface

Science, v. 258, n. 6, p. 1915–1918, 2012.

ZHELUDKEVICH, M. L. et al. Anticorrosion coatings with self-healing effect based on nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 3, p. 402–411, 2007.

ZHU, D. Y.; RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q. Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation. **Progress in Polymer Science**, v. 49–50, p. 175–220, 2015.

ZOLLER, A.; GIGMES, D.; GUILLANEUF, Y. Simulation of radical polymerization of methyl methacrylate at room temperature using a tertiary amine/BPO initiating system. **Polymer Chemistry**, v. 6, n. 31, p. 5719–5727, 21 ago. 2015.