



ESTUDO DO POTENCIAL DE ADITIVO CRISTALIZANTE COMO
ESTIMULADOR DE AUTOCICATRIZAÇÃO DE FISSURAS DE MATRIZES
CIMENTÍCIAS

Aline de Souza Oliveira

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Orientadores: Romildo Dias Toledo Filho
Eduardo de Moraes Rego Fairbairn
Otávio da Fonseca Martins Gomes

Rio de Janeiro

Maio de 2019

ESTUDO DO POTENCIAL DE ADITIVO CRISTALIZANTE COMO
ESTIMULADOR DE AUTOCICATRIZAÇÃO DE FISSURAS DE MATRIZES
CIMENTÍCIAS

Aline de Souza Oliveira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Examinada por:

Prof. Romildo Dias Toledo Filho, D.Sc.

Prof. Luiz Roberto Prudêncio Jr., D.Sc.

Profa. Eugênia Fonseca da Silva, D.Sc.

Prof. Jo Dweck, D.Eng.

Prof. Eduardo de Moraes Rego Fairbairn, D.Eng.

Prof. Otávio da Fonseca Martins Gomes, D.Sc.

Prof. Oscar Mendoza Reales, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2019

Oliveira, Aline de Souza

Estudo do Potencial de Aditivo Cristalizante como Estimulador de Autocicatrização de Fissuras de Matrizes Cimentícias/ Aline de Souza Oliveira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XXX, 294 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Romildo Dias Toledo Filho

Eduardo de Moraes Rego Fairbairn

Otávio da Fonseca Martins Gomes

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2019.

Referências Bibliográficas: p.264-291

1. Pasta de cimento. 2. Autocicatrização de fissuras. 3. Aditivos Cristalizantes. 4. Caracterização reológica, física e mecânica de pastas com CA. 5. Recuperação Mecânica 6. Recuperação de Durabilidade 7. Análise Microestrutural. I. Toledo Filho, Romildo Dias *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título.

Dedico este trabalho

aos homens e mentores da minha vida:

Meu Marido, Meu Avô, meu Pai e meu Paidrasto.

E, às mais belas mulheres que tenho a sorte de ter em minha vida:

Minha Mãe, minha Avó e minha Sogra.

Como eu amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Ao Romildo pelo exemplo de gestão prática e objetiva. Muito obrigada por ter me recebido no NUMATS. Ao Dudu pelas contribuições refinadas e lado humano tão proeminente. Ao Otávio pela revisão final do texto e disponibilidade a todo momento. Ao professor Jo pelos imensuráveis aprendizados técnicos e pelo exemplo de dedicação à profissão. Ao Reiner pelo auxílio nas análises de DRX e interesse no meu trabalho.

Aos técnicos do LabEST/NUMATS, CETEM, LABAT e IMA pelo trabalho indispensável, disposição, bom humor e amizade. Aos profissionais da limpeza pela colaboração com tanto zelo e carinho. Não citarei nomes, mas guardo cada um no coração.

Aos pesquisadores do NUMATS, de forma singular à Tina e Oscar, fundamentais no meu crescimento como pesquisadora. Em especial aos que deixaram suas contribuições tão valiosas nesta tese e na minha vida: Rodolfo, Ioiô, Karyne, Samantha, Carol, Cla e Anillé.

À CAPES por ter financiado minha bolsa de doutorado. Às empresas que doaram as matérias-primas empregadas na produção das pastas para cimentação: Lafarge Holcim, Sika, Neomatex e Halliburton.

À minha terapeuta, Dra. Laurice, pelo trabalho brilhante e acompanhamento durante essa longa, tortuosa e bela jornada do Doutorado. À Zana e à Eliane, que cuidaram da organização do meu lar durante a reta final do Doutorado.

Ao meu par perfeito, meu parceiro, meu maior incentivador, meu companheiro, meu exemplo e referência: meu marido Thiago. Esta conquista é nossa Amor! Àquela que me ajudou a construir uma relação de carinho, admiração e amor: minha sogra Fátima.

À minha base, essência e raiz: minha mãe Lucíola, minha avó Margarida e meus irmãos Breno e Liane. Aos meus mentores e exemplos, que contribuíram com o que fui, sou e sempre serei, que já estão no plano superior: meu avô Salvador, meu pai José Maria e meu paidrasto Lindolfo. Minha admiração, meu eterno e incondicional amor.

À espiritualidade que sempre ampara: Pai, Filho e Espírito Santo. À mãe santíssima Maria, que cuida, carrega, ampara, protege, abençoa, fala ao coração e à alma... que vem de inúmeras formas e são exemplos de luz, misericórdia, doçura e paz.

Aline Oliveira

"Que os girassóis procuram a luz do sol todos sabem.
O que eu não sabia é que em dias nublados
eles se viram uns para os outros
buscando a energia em cada um.
Não ficam murchos, nem de cabeça baixa...
olham uns para os outros...erguidos, lindos.
É a natureza nos ensinando.
Se não temos o sol todos os dias,
temos uns aos outros".
Que sejamos girassóis ao longo de nossa jornada!

Autor desconhecido

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ESTUDO DO POTENCIAL DE ADITIVO CRISTALIZANTE COMO
ESTIMULADOR DE AUTOCICATRIZAÇÃO DE FISSURAS DE MATRIZES
CIMENTÍCIAS

Aline de Souza Oliveira

Maio/2019

Orientadores: Romildo Dias Toledo Filho

Eduardo de Moraes Rego Fairbairn

Otávio da Fonseca Martins Gomes

Programa: Engenharia Civil

Neste trabalho foram produzidas pastas para cimentação com baixo potencial de cicatrização, visando avaliar a atuação do aditivo cristalizante (CA). O emprego do CA, como estimulador de cicatrização autógena, visou potencializar a capacidade de isolamento ao fluxo hidráulico e de suporte mecânico, das pastas expostas às condições ambientais do pré-sal. Assim, avaliou-se a influência do incremento da dosagem de CA (0,5%, 1% e 2% em massa de cimento) e o impacto de duas classes de aberturas de fissura sob carga (100 μm e 200 μm) na recuperação das propriedades mecânicas e de durabilidade após a cicatrização. A inclusão de fibras de polipropileno (PP) garantiu a indução de única fissura com abertura controlada por esforço de tração indireta. Os resultados macroestruturais foram relacionados com análises microestruturais. A identificação e quantificação dos hidratos na microestrutura da matriz cimentícia e na região da fissura, bem como a avaliação da cinética das reações de hidratação, visou a investigação dos mecanismos de ação físico-químicos promovidos pelo CA. A quantificação da autocicatrização foi baseada em indicadores de recuperação mecânica e de selamento de fissura, através do ensaio de tração por compressão diametral e permeabilidade a gás. Os resultados confirmaram a restauração das propriedades avaliadas após a cicatrização para ambos os níveis de dano. A dosagem de 2% de CA apresentou excelente desempenho, principalmente, quando empregada em conjunto com as fibras de PP.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

STUDY OF CRYSTALLINE ADMIXTURE POTENTIAL AS A STIMULATOR FOR
SELF-HEALING OF CRACKS IN CEMENT MATRICES

Aline de Souza Oliveira

May/2019

Advisors: Romildo Dias Toledo Filho

Eduardo de Moraes Rego Fairbairn

Otávio da Fonseca Martins Gomes

Department: Civil Engineering

In this thesis, cement slurries were designed with low healing potential in order to evaluate crystalline admixture (CA) behavior. CA that is claimed to provide (stimulated) autogenous healing. Consequently, these inclusions in cementitious materials aimed to improve the self-healing characteristics for the structure. Zonal isolation and mechanical support are some desirable properties that can be enhanced in the cement sheath of the oil wells in pre-salt areas. Therefore, the healing recovery of cement slurries was evaluated according to different CA dosages (0.5%, 1%, and 2% by cement weight), and two crack width classes under loading (0.1 mm and 0.2 mm). The effectiveness of the healing process was verified by the mechanical regain and durability enhance. The addition of polypropylene fibers (PP) in the pastes enabled the induction of a single controlled crack width by the splitting tensile test. The macrostructural results were related to microstructural analysis. Hydrates localized in the microstructure cement matrix and crack width were identified and quantified. Kinetic hydration reactions were measured as well. These techniques aimed to contribute to the understanding of physical-chemical mechanisms promoted by the CA. The specimens were submitted to splitting tensile and gas permeability tests. Self-healing quantification was based in recovery indexes, such as Load Recovery Index, Damage Recovery Index and Crack Sealing Index. The results confirmed recovery in the evaluated properties after the healing process for both crack widths studied. The best performance was achieved with 2% wt., especially, when CA was used combined with polypropylene fibers.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xxvi
Lista de Abreviaturas e Símbolos.....	xxvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO	1
1.2. MOTIVAÇÃO	2
1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO.....	5
2. ESTADO DA ARTE	7
2.1. INTRODUÇÃO	7
2.2. PASTAS PARA CIMENTAÇÃO.....	8
2.2.1. Cenário do pré-sal.....	8
2.2.2. Capacidade de isolamento do anular cimentado.....	12
2.2.3. Microfissuras e durabilidade.....	17
2.3. AUTOCICATRIZAÇÃO	20
2.3.1. Atualidades	20
2.3.2. Definições	21
2.3.3. Autocicatrização autógena.....	23
2.3.4. Autocicatrização autônoma.....	35
2.4. METODOLOGIA PARA AVALIAR A CAPACIDADE DA AUTOCICATRIZAÇÃO	37
2.5. ADITIVOS CRISTALIZANTES.....	39
2.5.1. Meta-análise da literatura.....	39
2.5.2. Importância do emprego de aditivos.....	41
2.5.3. Definição.....	42
2.5.4. Critérios de seleção	43
2.5.5. Mecanismos de ação	44
2.5.6. Efeitos nas propriedades de materiais cimentícios	51
2.5.7. Desempenho na autocicatrização.....	54
2.5.8. Identificação dos produtos da cicatrização das fissuras.....	55
2.5.9. Influência das condições ambientais.....	56
3. PROPOSTA DA PESQUISA	58

3.1. CONCLUSÕES DA REVISÃO DA LITERATURA.....	58
3.2. DEFINIÇÃO DO PROBLEMA.....	60
3.3. PERGUNTA DA PESQUISA.....	60
3.4. HIPÓTESE	60
3.5. ORIGINALIDADE DA TESE.....	60
3.6. OBJETIVOS.....	61
3.7. ALCANCE	62
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	63
4.1. INTRODUÇÃO	63
4.2. VARIÁVEIS DEPENDENTES E INDEPENDENTES	65
4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	66
4.3.1. Composição química.....	66
4.3.2. Massa específica	67
4.3.3. Superfície específica	67
4.3.4. Granulometria	67
4.4. ETAPA 1	68
4.4.1. Produção das pastas de cimento com baixas dosagens de CA	68
4.4.2. Caracterização das pastas de cimento com baixas dosagens de CA.....	74
4.4.3. Avaliação da autocicatrização	82
4.5. ETAPA 2.....	97
4.5.1. Produção das pastas de cimento com altas dosagens de CA	97
4.5.2. Critério de aceitação	99
4.5.3. Avaliação da autocicatrização	99
4.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA	120
5. DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS	121
5.1. INTRODUÇÃO	121
5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	121
5.2.1. Cimento.....	121
5.2.2. Aditivo cristalizante.....	124
5.2.3. Aditivo antiespumante	130
5.2.4. Fibras de PP	131
5.2.5. Fibras de PVA.....	133
5.2.6. Água e reagentes.....	134

5.3. ETAPA 1	134
5.3.1. Definição do tipo e teor de fibra	134
5.3.2. Dosagem das pastas com baixas dosagens de CA	138
5.3.3. Caracterização das pastas com baixas dosagens de CA	139
5.4. ETAPA 2	148
5.4.1. Condições de cura	148
5.4.2. Medida do grau de hidratação estimado	148
5.4.3. Confirmação da presença de antiespumante	149
5.4.4. Ajuste da dosagem das pastas com altas dosagem de CA	150
5.4.5. Nova dosagem das pastas com altas dosagem de CA	153
5.5. RESUMO DO CAPÍTULO 5	154
6. AVALIAÇÃO DA AUTOCICATRIZAÇÃO EM PASTAS COM BAIXOS	
TEORES DE CA: ETAPA 1	155
6.1. INTRODUÇÃO	155
6.2. VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE INDUÇÃO DA FISSURA	156
6.3. AVALIAÇÃO GEOMÉTRICA DO FECHAMENTO DE FISSURA	163
6.3.1. Comparação entre medidas das aberturas das fissuras	163
6.3.2. Índice de fechamento de fissura após cicatrização	164
6.4. INFLUÊNCIA DA AUTOCICATRIZAÇÃO NA DURABILIDADE	166
6.4.1. Avaliação da permeabilidade antes e depois da cicatrização	166
6.4.2. Índice de selamento de fissura após cicatrização	167
6.5. INFLUÊNCIA DA AUTOCICATRIZAÇÃO NA RECUPERAÇÃO	
MECÂNICA	167
6.5.1. Índices de recuperação de carga após cicatrização	167
6.6. RESUMO DO CAPÍTULO 6	171
7. AVALIAÇÃO DA AUTOCICATRIZAÇÃO EM PASTAS COM ALTOS	
TEORES DE CA: ETAPA 2	173
7.1. INTRODUÇÃO	173
7.2. INFLUÊNCIA DA AUTOCICATRIZAÇÃO NA DURABILIDADE	174
7.2.1. Avaliação da permeabilidade antes e depois da cicatrização	174
7.2.2. Índice de selamento de fissura	174
7.3. AVALIAÇÃO MECÂNICA	175
7.3.1. Desempenho mecânico das amostras curadas por 7 e 185 dias	175

7.3.2. Desempenho mecânico das amostras cicatrizadas.....	186
7.4. INFLUÊNCIA DA AUTOCICATRIZAÇÃO NA RECUPERAÇÃO MECÂNICA.....	194
7.4.1. Índices de recuperação mecânica após cicatrização em comparação às amostras pré-fissuradas e de referência	194
7.5. RESUMO DO CAPÍTULO 7.....	204
8. AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL EM PASTAS COM ALTOS TEORES DE CA: ETAPA 2	207
8.1. INTRODUÇÃO	207
8.2. NA PASTA	207
8.2.1. Calorimetria isotérmica.....	207
8.2.2. Termogravimetria	216
8.2.3. Difração de raios X.....	234
8.2.4. Microscopia eletrônica de varredura.....	236
8.3. NA FISSURA.....	241
8.3.1. Microscopia eletrônica de varredura.....	241
8.3.2. Espectroscopia Raman.....	248
8.4. RESUMO DO CAPÍTULO 8.....	253
9. CONSIDERAÇÕES FINAIS	255
9.1. DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS.....	256
9.2. AVALIAÇÃO DA AUTOCICATRIZAÇÃO EM PASTAS COM BAIXOS TEORES DE CA.....	256
9.3. AVALIAÇÃO DA AUTOCICATRIZAÇÃO EM PASTAS COM ALTOS TEORES DE CA.....	257
9.4. AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL EM PASTAS COM ALTAS DOSAGENS DE CA.....	258
9.5. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	261
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	264

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Polígono do pré-sal (GOVERNO DO BRASIL, 2019).	9
Figura 2.2 – Representação do perfil geológico das camadas do pré-sal (DIÁRIO DO PRÉ-SAL, 2016).	9
Figura 2.3 – Distribuição da produção de petróleo por estado (ANP, 2018b).	11
Figura 2.4 – Cimentação no anular (MANGADLAO; CAO; ADVINCULA, 2015). ...	12
Figura 2.5 – Classificações do fenômeno da autocicatrização baseado no resultado da ação e no mecanismo segundo RILEM TC 221-SHC (DE ROOIJ <i>et al.</i> , 2013) adaptado de MIHASHI; NISHIWAKI, (2012).	22
Figura 2.6 – Tipos de mecanismos que governam a autocicatrização autógena conforme o RILEM TC 221-SHC (DE ROOIJ <i>et al.</i> , 2013) adaptado de LI <i>et al.</i> (2018).	24
Figura 2.7 – Ilustração do processo de carbonatação no sistema $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (EDVARSEN, 1999 adaptado de MIHASHI; NISHIWAKI, 2012).	26
Figura 2.8 – Representação esquemática do mecanismo e cinética da autocicatrização (adaptado de GAGNÉ; ARGOUGES, 2012).	32
Figura 2.9 – Evolução da quantidade de artigos publicados sobre autocicatrização (adaptado de VAN TITTELBOOM; DE BELIE, 2013).	35
Figura 2.10 – Mapa de densidade com a identificação dos países com maior quantidade de publicações fornecido pelo software VOSviewer.	40
Figura 2.11 – Mapa de densidade com a identificação dos autores que mais publicaram e a inter-relação das publicações fornecidas pelo software VOSviewer.	40
Figura 2.12 – Ação do aditivo cristalizante no bloqueio e revestimento hidrofóbico em fissuras ou capilares (adaptado de MAILVAGANAM, 1995b).	45
Figura 2.13 – Representação esquemática da natureza hidrofílica do CA e formação de cristais (BIPARVA; YUERS, 2010).	45
Figura 2.14 – Ilustração da precipitação de carbonato de cálcio estimulada pelo aditivo cristalizante (adaptado de SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2012).	47

Figura 2.15 – Representação esquemática da hidratação do cimento com <i>fillers</i> (adaptado de RAHHAL <i>et al.</i> , 2012).....	48
Figura 2.16 – (a) Fenômeno eletroestático na solução para um partícula carregada e (b) Descrição gráfica do potencial Zeta (adaptado de RAHHAL <i>et al.</i> , 2012).....	49
Figura 4.1 – Fluxograma geral da etapa 1 do planejamento experimental.....	63
Figura 4.2 – Fluxograma geral da etapa 2 do planejamento experimental.....	65
Figura 4.3 – Fluxograma dos ensaios realizados para caracterizar as matérias-primas.	66
Figura 4.4 – Fluxograma da etapa 1 do programa experimental.....	69
Figura 4.5 – Série de moldagem da etapa 1 para avaliação da cicatrização.....	72
Figura 4.6 – Moldes com entalhe para indução da fissura.	72
Figura 4.7 – Rampa de temperatura da cura a 60°C e pressão atmosférica.	74
Figura 4.8 – Fluxograma dos ensaios de caracterização das pastas.	75
Figura 4.9 – Curva típica da velocidade do pulso ultrassônico em função do tempo de uma pasta de cimento.	81
Figura 4.10 – Fluxograma da metodologia da etapa 1 para avaliar a autocicatrização..	84
Figura 4.11 – Representação esquemática do preparo das amostras para avaliação da autocicatrização.	85
Figura 4.12 – Marcação dos eixos da amostra para fixação do <i>clip gage</i>	86
Figura 4.13 – Amostra posicionada na prensa modelo AG-X 100 kN da Shimadzu, para indução da fissura até a abertura máxima controlada pelo <i>clip gage</i>	87
Figura 4.14 – Configuração do ensaio de tração por compressão diametral.....	87
Figura 4.15 – Curva F(N)-W(μ m) típica de indução da fissura até 100 μ m.	88
Figura 4.16 – Desbaste da região do entalhe da amostra para o ensaio de permeabilidade a gás. (a) Torno mecânico e (b) Detalhe da amostra desbastada.....	89
Figura 4.17 – (a) Permeômetro a gás; (b) câmara aberta e (c) conjunto cilindro de aço-anel de vedação-amostra.....	90

Figura 4.18 – (a) Detalhe da amostra com borracha adesiva fixada à placa de vidro; (b) mini prensa; e (c) Representação da amostra posicionada sobre a platina.....	93
Figura 4.19 – Grade de medida sobre uma imagem campo estendido de uma face da amostra.	93
Figura 4.20 – Curva F(N)-W(μm) típica de pré-fissuração (à esquerda) e pós-condicionada (à direita) com a fissura induzida até 200 μm (resultado extraído da tese).	95
Figura 4.21 – Ilustração do índice de recuperação de carga com o grau de recuperação em função do teor de CA (resultado extraído da tese).	96
Figura 4.22 – Fluxograma da etapa 2 do programa experimental.....	98
Figura 4.23 – Série de moldagem da etapa 2 para avaliação da cicatrização.....	99
Figura 4.24 – Fluxograma da metodologia da etapa 2 para avaliar a autocicatrização.	101
Figura 4.25 – Fluxograma da avaliação da autocicatrização por recuperação mecânica.	102
Figura 4.26 – Fluxograma da avaliação da autocicatrização por durabilidade.	103
Figura 4.27 – Curva F(N)-W(μm) típica de uma amostra cicatrizada (resultado extraído da tese).....	104
Figura 4.28 – Curva F(N)-W(μm) típica das amostras cicatrizadas e de referência. ...	105
Figura 4.29 – Parâmetros extraídos da curva F(N)-W(μm) típica para o cálculo dos índices de recuperação de carga das amostras cicatrizadas (resultado extraído da tese).....	106
Figura 4.30 – Parâmetros extraídos da curva F(N)-W(μm) típica para o cálculo dos índices de recuperação de carga das amostras de referência (resultado extraído da tese).	107
Figura 4.31 – Parâmetros extraídos das curvas σ - ε típicas para o cálculo dos índices de recuperação de carga das amostras cicatrizadas (resultado extraído da tese).....	109
Figura 4.32 – Representação esquemática resumida da análise microestrutural.....	110
Figura 4.33 – Representação esquemática da obtenção dos parâmetros de hidratação na curva de fluxo de calor.	112
Figura 5.1 – Distribuição granulométrica do cimento Portland CPP-G (ARS).....	123

Figura 5.2 – Curvas TG/DTG do cimento CPP-G.	123
Figura 5.3 – Difratoograma do cimento. A: Alita, B: Belita, F: Ferrita, G: Gipsita (CaSO ₄ ·2H ₂ O), H: Hemidrato (CaSO ₄ ·0,5H ₂ O).....	124
Figura 5.4 – Distribuição granulométrica do aditivo cristalizante.	126
Figura 5.5 – Curvas TG /DTG do aditivo cristalizante.	127
Figura 5.6 – Curvas TG/DTG/DTA do CA em atmosfera de nitrogênio e ar.	127
Figura 5.7 – Difratoograma do aditivo cristalizante. C: Calcita, A: Alita, B: Belita, F: Ferrita, P: Portlandita, Q: Quartzo (SiO ₂), N: carbonato de sódio (Na ₂ CO ₃), G: Gipsita (CaSO ₄ ·2H ₂ O), A: Anidrita (CaSO ₄).....	128
Figura 5.8 –Micrografia da seção polida por elétrons secundários: (a) vista geral; (b) vista aproximada; (c) espectro de EDS da região indicada em amarelo.	129
Figura 5.9 – Micrografia da seção polida por elétrons secundários: (a) vista geral; (b) vista aproximada; (c) espectro de EDS da região indicada em amarelo.	130
Figura 5.10 – Curvas TG/DTG do DE	131
Figura 5.11 – Curvas TG/DTG do PP.	132
Figura 5.12 – Estrutura molecular típica do PP (KODA; MIHASHI; NISHIWAKI, 2011; NISHIWAKI <i>et al.</i> , 2012).	133
Figura 5.13 – Estrutura química da fibra de PVA (NISHIWAKI <i>et al.</i> , 2014).....	134
Figura 5.14 – Curva F(N)-W(μm) das pastas com 0,1% e 0,2% de PVA para as velocidades de carregamento de 0,1, 0,25 e 0,5 μm/s.	135
Figura 5.15 – Curva F(N)-W(μm) das pastas com 0,2% de PP para as velocidades de carregamento de 0,25 μm/s.....	137
Figura 5.16 – Curva F(N)-W(μm) das pastas com 0,4% de PP para as velocidades de carregamento de 0,5 μm/s.....	137
Figura 5.17 – Curva F(N)-W(μm) das pastas com 0,6% de PP para as velocidades de carregamento de 0,25 μm/s.....	138
Figura 5.18 – Massas específicas das pastas em função dos teores de CA.	140
Figura 5.19 – Teor de ar incorporado das pastas em função dos teores de CA.....	140

Figura 5.20 – Média das massas específicas em função dos teores de CA.	141
Figura 5.21 – Variação de massa específica entre topo e base das pastas com relação água/cimento 0,44.....	142
Figura 5.22 – Fluido livre das pastas em função dos teores de CA.....	142
Figura 5.23 – Ensaio de fluido livre: (a) Cilindros graduados com a pasta e (b) Detalhe do rebaixamento do nível da pasta e água exsudada.	143
Figura 5.24 – Comportamento reológico das pastas com diferentes teores de CA.	144
Figura 5.25 – (a) Limite de escoamento e (b) Viscosidade plástica das pastas em função do teor de CA.....	144
Figura 5.26 – Curvas das velocidades dos pulsos ultrassônicos de pastas com diferentes teores de CA.	145
Figura 5.27 – Resistência à compressão das pastas em função dos teores de CA aos 7 dias e temperatura de cura de 60 °C.....	147
Figura 5.28 – Graus de hidratação das pastas para os diferentes teores de CA em função do tempo.	149
Figura 5.29 – Variação de massa específica entre topo e base das pastas com relação água/cimento 0,44: (a) sem DE (b) com DE.	150
Figura 5.30 – Pastas com relação água/cimento 0,44: (a) sem DE e (b) com DE.....	150
Figura 5.31 – Variação de massa específica entre topo e base das pastas com relações água/cimento 0,44 e 0,40.....	151
Figura 5.32 – Análise visual de produção das pastas: (a) relação água/cimento de 0,30; (b) relação água/cimento de 0,35; (c) relação água/cimento de 0,32 e (d) relação água/cimento de 0,33.....	152
Figura 5.33 – Variação de massa específica entre topo e base das pastas com relação água/cimento 0,33.....	153
Figura 6.1 – Curvas F(N)-W(μ m) das amostras pré-fissuradas com 0% CA até 100 μ m	156

Figura 6.2 – Imagens de campo estendido das fissuras induzidas das amostras pré-fissuradas com 0% CA até 100 μm : (a) Topo-1; (b) Meio-1; (c) Base-1; e (d) Base-2.	156
Figura 6.3 – Curvas F(N)-W(μm) das amostras pré-fissuradas com 0,5%CA até 100 μm	157
Figura 6.4 – Imagens de campo estendido das fissuras induzidas das amostras pré-fissuradas com 0,5%CA até 100 μm : (a) Topo-1; (b) Meio-1; (c) Base-1 e (d) Topo-2; (e) Meio-2 e (f) Base-2.....	157
Figura 6.5 – Curvas F(N)-W(μm) das amostras pré-fissuradas com 1%CA até 100 μm	158
Figura 6.6 –Imagens de campo estendido das fissuras induzidas das amostras pré-fissuradas com 1% CA até 100 μm : (a) Topo-1; (b) Meio-1; (c) Topo-2; (d) Meio-2; e (e) Base-2.	158
Figura 6.7 – Curvas F(N)-W(μm) das amostras pré-fissuradas com 0% CA e 200 μm	159
Figura 6.8 – Imagens de campo estendido das fissuras induzidas das amostras pré-fissuradas com 0% CA e 200 μm : (a) Topo-1; (b) Meio-1; (c) Base-1; (d) Topo-2; (e) Meio-2; e (f) Base-2.	159
Figura 6.9 – Curvas F(N)-W(μm) das amostras pré-fissuradas com 0,5% CA até 200 μm	160
Figura 6.10 – Imagens de campo estendido das fissuras induzidas das amostras pré-fissuradas com 0,5% CA até 200 μm : (a) Topo-1; (b) Topo-2; (c) Meio-2; e (d) Base-2.	160
Figura 6.11 – Curvas F(N)-W(μm) das amostras pré-fissuradas com 1%CA até 200 μm	161
Figura 6.12 –Imagens de campo estendido das fissuras induzidas das amostras pré-fissuradas com 1%CA até 200 μm : (a) Topo-1; (b) Meio-1; (c) Base-1; (d) Topo-2; (e) Meio-2; e (f) Base-2.	161

Figura 6.13 – Valores médios das aberturas de fissura máximas e residuais controladas pelo <i>clip gage</i> em função dos teores de CA e níveis de dano.	162
Figura 6.14 – Padrão da fissura antes do condicionamento nas faces: (a) frontal; e (b) posterior.....	163
Figura 6.15 – Padrão da fissura depois do condicionamento nas faces: (a) frontal e (b) posterior.....	163
Figura 6.16 – W_{res} e W_{lupa} para os diferentes teores de CA e níveis de dano: (a) 100 μ m; e (b) 200 μ m.	164
Figura 6.17 – Índice de fechamento da fissura induzidas até 100 μ m e 200 μ m.	165
Figura 6.18 – Coeficientes de permeabilidade médios em função dos teores de CA, antes e depois do condicionamento para os níveis de dano.....	166
Figura 6.19 – Índice de selamento de fissura em função dos diferentes teores de CA e níveis de dano.	167
Figura 6.20 – Curvas F(N)-W(μ m) de carregamento das amostras pré-fissuradas (à esquerda) e de recarga das amostras cicatrizadas (à direita), com diferentes teores de CA (0%, 0,5% ou 1% m.c.) e níveis de dano (100 μ m ou 200 μ m): (a) 0%-100; (b) 0,5%-100; (c) 1%-100; (d) 0%-200; (e) 0,5%-200; e (f) 1%-200.....	168
Figura 6.21 – Índice de recuperação de carga das amostras cicatrizadas em relação às pré-fissuradas, em função dos diferentes teores de CA e níveis de dano.	169
Figura 6.22 – Curvas F(N)-W(μ m) de carregamento das amostras de referência (à esquerda) e de recarga das amostras cicatrizadas (à direita), com teores de: (a) 0% CA; (b) 0,5% CA; e (c) 1% CA.	170
Figura 6.23 – Razão de resistência em função dos teores de CA e níveis de dano.	170
Figura 7.1 – Coeficientes de permeabilidade médios das amostras de referência, pré-fissuradas e cicatrizadas com diferentes teores de CA e níveis de dano.	174
Figura 7.2 – Índice de selamento de fissura das amostras cicatrizadas com diferentes teores de CA e níveis de dano.	175

Figura 7.3 – Curvas F(N)-W(μm) das amostras pré-fissuradas aos 7 dias, para diferentes teores de CA e níveis de dano: (a) 0%CA-100; (b) 1%CA-100; (c) 2%CA-100; (d) 0%CA-200; (e) 1%CA-200; e (f) 2%CA-200.	176
Figura 7.4 – (a) $F_{1^{\text{a}}\text{fiss}}$ (b) E_{carr} das amostras pré-fissuradas aos 7 dias em função dos teores de CA.	176
Figura 7.5 – F'_{100} e F'_{200} das amostras pré-fissuradas aos 7 dias em função dos teores de CA.	177
Figura 7.6 – $W_{1^{\text{a}}\text{fiss}}$ das amostras em função dos teores de CA.	178
Figura 7.7 – $W_{\text{máx}}$ e W_{res} médios das amostras para diferentes teores de CA e níveis de dano.	179
Figura 7.8 – Curvas F(N)-W(μm) das amostras pré-fissuradas aos 185 dias, para diferentes teores de CA e níveis de dano: (a) 0%CA-100; (b) 1%CA-100; (c) 2%CA-100; (d) 0%CA-200; (e) 1%CA-200; e (f) 2%CA-200.	180
Figura 7.9 – (a) $F_{1^{\text{a}}\text{fiss}}$ e (b) E_{carr} das amostras pré-fissuradas aos 185 dias em função do teor de CA.	181
Figura 7.10 – F' das amostras aos 185 dias em função dos teores de CA e dos níveis de dano.	181
Figura 7.11 – Curvas F(N)-W(μm) das amostras pré-fissuradas para diferentes teores de CA e idades de cura. Para o nível de dano de 100 μm : (a) 0%CA-100; (b) 1%CA-100; e (c) 2%CA-100. Para o nível de dano de 200 μm : (d) 0%CA-200; (e) 1%CA-200; e (f) 2%CA-200.	182
Figura 7.12 – Evolução da resistência e rigidez das amostras pré-fissuradas com diferentes teores de CA ao longo do período de 7 até 185 dias: (a) $F_{1^{\text{a}}\text{fiss}}$; e (b) E_{carr}	183
Figura 7.13 – Evolução das resistências de pós-fissuração das amostras pré-fissuradas com diferentes teores de CA ao longo do período de 7 até 185 dias: (a) F'_{100} ; e (b) F'_{200}	183
Figura 7.14 – Razões de resistência e rigidez das amostras para diferentes teores de CA e níveis de dano: (a) $F_{1^{\text{a}}\text{fiss_pf_7d}} / F_{1^{\text{a}}\text{fiss_pf_185d}}$; e (b) $E_{\text{carr_pf_7d}} / E_{\text{carr_pf_185d}}$	185

Figura 7.15 – Razões de resistência na pós-fissuração das amostras para diferentes teores de CA e níveis de dano: $F'_{100_pf_7d} / F'_{100_pf_185d}$ e $F'_{200_pf_7d} / F'_{200_pf_185d}$	185
Figura 7.16 – Curva típica das amostras cicatrizadas.....	186
Figura 7.17 – Curvas F(N)-W(μ m) das amostras cicatrizadas, para diferentes teores de CA e níveis de dano: (a) 0%CA-100; (b) 1%CA-100; (c) 2%CA-100; (d) 0%CA-200; (e) 1%CA-200; e (f) 2%CA-200.....	187
Figura 7.18 – (a) F_{rec} e (b) E_{rec} das amostras cicatrizadas em função dos teores de CA e níveis de dano.	188
Figura 7.19 – F''_{700} das amostras cicatrizadas em função dos teores de CA e níveis de dano.	189
Figura 7.20 – Evolução do F_{rec} no período de 7 até 178 dias das amostras cicatrizadas, para diferentes teores de CA e níveis de dano: (a) 100 μ m; e (b) 200 μ m.....	190
Figura 7.21 – Evolução do E_{rec} das no período de 7 até 178 dias amostras cicatrizadas, para diferentes teores de CA e níveis de dano: (a) 100 μ m; e (b) 200 μ m.....	191
Figura 7.22 – Evolução do F''_{100} e F''_{200} no período de 7 até 178 dias das amostras cicatrizadas, para diferentes teores de CA e níveis de dano: (a) 100 μ m; e (b) 200 μ m.	192
Figura 7.23 – Razões de resistência e rigidez das amostras para diferentes teores de CA e níveis de dano: (a) $F_{1^{*}fiss_pf} / F_{rec_cicat}$; e (b) $E_{carr_pf} / E_{rec_cicat}$	192
Figura 7.24 – Razões de resistência na pós-fissuração das amostras para diferentes teores de CA e níveis de dano: $F'_{100_pf} / F''_{100_cicat}$; e $F'_{200_pf} / F''_{200_cicat}$	193
Figura 7.25 – Curvas F(N)-W(μ m) de carregamento das amostras pré-fissuradas (em preto, à esquerda). Para o nível de dano de 100 μ m, recarga das amostras cicatrizadas (em verde) e de referência (tracejada): (a) 0%CA-100; (b) 1%CA-100; (c) 2%CA-100. Para o nível de dano de 200 μ m, recarga das amostras cicatrizadas (em azul) e de referência (pontilhada): (d) 0%CA-200; (e) 1%CA-200; e (f) 2%CA-200.....	196
Figura 7.26 – Curvas F(N)-W(μ m) de carregamento das amostras pré-fissuradas (em preto, à esquerda) e de recarga das amostras cicatrizadas para diferentes teores de CA. Nível de dano de 100 μ m (em verde, à direita): (a) 0%CA-100; (b) 1%CA-100; e (c)	

2%CA-100. Nível de dano de 200 μm (em azul, à direita): (d) 0%CA-200; (e) 1%CA-200; e (f) 2%CA-200.....	197
Figura 7.27 – Índice de recuperação de carga das amostras cicatrizadas em relação às pré-fissuradas para diferentes teores de CA e níveis de dano.....	198
Figura 7.28 – Índice de recuperação de dano das amostras cicatrizadas em relação às pré-fissuradas para diferentes teores de CA e níveis de dano.....	199
Figura 7.29 – Curvas F(N)-W(μm) de carregamento das amostras de referência. Nível de dano de 100 μm (tracejado): (a) 0%CA-100; (b) 1%CA-100; e (c) 2%CA-100. Nível de dano de 200 μm (pontilhado): (d) 0%CA-200; (e) 1%CA-200; e (f) 2%CA-200.....	201
Figura 7.30 – Índice de recuperação de carga das amostras de referência em relação à referência para diferentes teores de CA e níveis de dano.....	202
Figura 7.31 – Curvas F(N)-W(μm) de carregamento das amostras de referência (em preto) e de recarga das amostras cicatrizadas para diferentes teores de CA. Nível de dano de 100 μm (em verde): (a) 0%CA-100; (b) 1%CA-100; e (c) 2%CA-100. Nível de dano de 200 μm (em azul): (d) 0%CA-200; (e) 1%CA-200; e (f) 2%CA-200.....	203
Figura 7.32 – Razão de resistência em função dos teores de CA e diferentes níveis de dano.....	203
Figura 8.1 – Diferentes fases da hidratação da pasta de referência.....	208
Figura 8.2 – Curvas de calorimetria isotérmica das pastas com 0,4% PP para diferentes teores de CA (0%; 1% ou 2% m.c.): (a) fluxo de calor e (b) calor de hidratação acumulado.	210
Figura 8.3 – Curvas de calorimetria isotérmica das pastas com e sem PP para 0%; 1% ou 2% CA: (a) fluxo de calor e (b) calor de hidratação acumulado.....	214
Figura 8.4 – (a) Quantificação dos tempos correspondentes ao fluxo máximo de calor e (b) Taxa de reação das pastas com e sem PP em função dos teores de CA.	215
Figura 8.5 – Curvas TG/DTG das pastas com teores de 0%, 1% e 2% de CA nas idades de: (a) 1 dia, (b) 3 dias, (c) 7 dias e (d) 198 dias.....	217
Figura 8.6 – Temperatura de início da reação de desidroxilação em função das idades e teores de CA.....	219

Figura 8.7 – Quantidade de CH das pastas com teores de 0%, 1% e 2% de CA em função do tempo de cura até: (a) 198 dias; e (b) 7 dias.....	223
Figura 8.8 – Quantidade de CaCO ₃ das pastas com teores de 0%, 1% e 2% de CA em função do tempo de cura até: (a) 198 dias; e (b) 7 dias.....	224
Figura 8.9 – Quantidade de CO ₂ liberada da descarbonatação do CaCO ₃ e do Mc.	225
Figura 8.10 – Quantidade de água combinada total das pastas com teores de 0%, 1% e 2% de CA em função do tempo de cura até: (a) 198 dias e (b) 7 dias.....	227
Figura 8.11 – Quantificação do CH, CaCO ₃ , Mc e C-S-H das pastas com diferentes teores CA curadas por 198 dias.....	227
Figura 8.12 – Curvas TG/DTG das pastas com e sem PP na idade de 198 dias com teores de: (a) 0%, (b) 1% e (c) 2% de CA.....	230
Figura 8.13 – Quantidade de CH formado ao longo do tempo das pastas com e sem PP em função dos teores de CA.....	230
Figura 8.14 – Quantidade de CaCO ₃ formado ao longo do tempo das pastas com e sem PP em função dos teores de CA.....	231
Figura 8.15 – Quantidade de Mc formado ao longo do tempo das pastas com e sem PP em função dos teores de CA.....	232
Figura 8.16 – Quantidade de água combinada total das pastas com e sem PP em função do tempo de cura para teores de: (a) 0%, (b)1% e (c) 2% de CA.....	233
Figura 8.17 – Difratomogramas típicos das pastas com 0,4% PP, curadas por 198 dias, com diferentes teores de CA (0%, 1% e 2% m.c.). (P: Portlandita, E: Etringita, F: Ferrita, B: Belita, C: Calcita, Q: Quartzo, K: C-A-S-H).....	235
Figura 8.18 – Detalhe dos difratogramas das pastas com diferentes dosagens de CA.	236
Figura 8.19 – Micrografias das seções polidas (imagens de elétrons retroespalhados): (a) magnificação de 50X para 0% CA e (b) magnificação de 120X para 2% CA.....	237
Figura 8.20 – (a) Micrografia da seção polida (imagem de elétrons retroespalhados) com magnificação de 600X; (b) quantificação dos elementos encontrados no poro preenchido indicado em (a); e (c) espectro de EDS do poro preenchido indicado em (a), típico para 1% e 2% CA.	238

Figura 8.21 – (a) Micrografia da seção polida (imagem de elétrons retroespalhados) com magnificação de 300X; (b) quantificação dos elementos encontrados na partícula indicada em (a); e (c) espectro de EDS da partícula indicada em (a), típico para todos os teores de CA.....	239
Figura 8.22 – Imagens de elétrons secundários de produtos precipitados na superfície das fibras de PP: (a) 0% CA e (b) 2% CA.	240
Figura 8.23 – Imagens de elétrons secundários mostrando em detalhe produtos precipitados na superfície das fibras de PP: (a) e (b) 0% CA; (c) e (d) 1% CA; e (e) e (f) 2% CA.	241
Figura 8.24 – Imagens de campo estendido da seção transversal polida, mostrando os produtos de cicatrização ao longo da fissura em corpos de prova com nível de dano de 100 μm e 178 dias de hidratação: (a) 0% CA; (b) 1% CA e (c) 2% CA.....	242
Figura 8.25 – Imagens de campo estendido da seção transversal polida, mostrando os produtos de cicatrização ao longo da fissura em corpos de prova com nível de dano de 200 μm e 178 dias de hidratação: (a) 0% CA; (b) 1% CA e (c) 2% CA.....	243
Figura 8.26 – Micrografias (imagens de elétrons retroespalhados) mostrando os diferentes graus de preenchimento da região interna da fissura: (a) região preenchida à metade; (b) região totalmente preenchida; (c) região parcialmente preenchida; (d) preenchimento parcial da fissura e poro.....	243
Figura 8.27 – (a) Micrografia da seção polida (imagem de elétrons retroespalhados) com magnificação de 600X; (b) quantificação dos elementos encontrados na região indicada em (a); e (c) espectro de EDS da região indicada em (a) para 0% de CA.....	245
Figura 8.28 – (a) Micrografia da seção polida (imagem de elétrons retroespalhados) com magnificação de 600X; (b) quantificação dos elementos encontrados na região indicada em (a); e (c) espectro de EDS da região indicada em (a) para 1% de CA.....	245
Figura 8.29 – (a) Micrografia da seção polida (imagem de elétrons retroespalhados) com magnificação de 600X; (b) quantificação dos elementos encontrados na região indicada em (a); e (c) espectro de EDS da região indicada em (a) para 2% de CA.....	246
Figura 8.30 – (a) Micrografia da seção polida (imagem de elétrons retroespalhados) com magnificação de 500X; (b) quantificação dos elementos encontrados na região indicada	

em (a); e (c) espectro de EDS da região indicada em (a), típico para todos os teores de CA.....	247
Figura 8.31 – (a) Micrografia da seção polida (imagem de elétrons retroespalhados) com magnificação de 500X; (b) quantificação dos elementos encontrados na região indicada em (a); e (c) espectro de EDS da região indicada em (a), típico para todos os teores de CA.....	247
Figura 8.32 – Micrografia da seção polida (imagem de elétrons retroespalhados) mostrando produtos de cicatrização na matriz cimentícia: (a) magnificação de 600X; e (b) magnificação de 1500X.	248
Figura 8.33 – Espectro Raman do CH identificado nas fissuras das amostras com: (a) 0% CA; (c) 1% CA; e (e) 2% CA. Micrografia da região da fissura: (b) 0% CA; (d) 1% CA; e (f) 2% CA.	249
Figura 8.34 – Espectro Raman do (a) C ₄ AF e (c) β-C ₂ S identificados nas fissuras das amostras com 0% CA e 1% CA, respectivamente. Micrografia da região da fissura: (b) 0% CA; e (d) 1% CA.....	250
Figura 8.35 – Espectro Raman típico de várias fases localizadas na fissura das amostras com 0% CA.	251
Figura F.1 – Difractogramas das pastas com 0% PP nas idades de: (a) 3 dias; e (b) 198 dias. Difractogramas das pastas com 0,3% PP nas idades de: (c) 3 dias; e (d) 7 dias.	293
Figura F.2 – Espectro Raman de várias fases localizadas na fissura das amostras com: (a) 1% CA; e (b) 2% CA.....	294

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Influência dos fatores na autocicatrização RILEM TC 221-SHC (DE ROOIJ <i>et al.</i> , 2013).....	27
Tabela 2.2 – Aditivos minerais para autocicatrização (HUANG <i>et al.</i> , 2016).....	33
Tabela 5.1 – Composição química, composição potencial de Bogue, características físicas do cimento Portland CPP classe G (ARS).....	122
Tabela 5.2 – Características físico-químicas do CA, conforme o fabricante.	125
Tabela 5.3 – Composição química e características físicas do aditivo cristalizante. ...	126
Tabela 5.4 – Quantificação do CA pelo Método de Rietveld.....	128
Tabela 5.5 – Características físico-químicas do DE, conforme o fabricante.	131
Tabela 5.6 – Características geométricas, físicas e de durabilidade do PP, conforme fabricante.	132
Tabela 5.7 – Propriedades mecânicas típicas (BENTUR, ARNON; MINDESS, 2007).	133
Tabela 5.8 – Duração média dos ensaios em função da velocidade de carregamento.	136
Tabela 5.9 – Dosagem empregada para avaliar a autocicatrização das pastas.....	139
Tabela 5.10 – Dosagem empregada nos ensaios de caracterização das pastas.....	139
Tabela 5.11 – Valores dos patamares de percolação para diferentes teores de CA.	146
Tabela 5.12 – Nova dosagem para avaliar a autocicatrização das pastas com maiores teores de CA.	153
Tabela 5.13 – Nova dosagem para avaliar a autocicatrização das pastas com maiores teores de CA e sem PP.....	154
Tabela 8.1 – Parâmetros extraídos das curvas calorimétricas das pastas com e sem PP em função dos teores de CA.....	216

Lista de Abreviaturas e Símbolos

Notação empregada para as matérias-primas

CPP	Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos
CA	Aditivo cristalizante
PP	Microfibras de polipropileno
PVA	Microfibras de álcool polivinílico
PE	Microfibras de polietileno
DE	Antiespumante
MCS	Materiais cimentícios suplementares
% m.c.	Porcentagem em relação à massa de cimento

Notação empregada em química do cimento

C	CaO
S	SiO ₂
A	Al ₂ O ₃
F	Fe ₂ O ₃
\bar{S}	SO ₃
\bar{C}	CO ₂
H	H ₂ O
M	MgO
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
CH	Portlandita/hidróxido de cálcio
MH	Brucita/hidróxido de magnésio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio/calcita
MgCO ₃	Carbonato de magnésio/Magnesita
C ₆ A \bar{S} ₃ H ₃₂	AFt/Etringita
C ₄ A \bar{S} H ₁₂	AFm/Monossulfoaluminato
C-A-H	Aluminato hidratado
C-A-S-H	Silicato aluminato de cálcio hidratado
M-S-H	Silicato de magnésio hidratado
C ₄ A \bar{C} H ₁₁	Mc/Monocarboaluminato

$C_4A\bar{C}_{0,5}H_{12}$ Hc/Hemicarboaluminato

Notação empregada para compósitos fibrosos

FRC	<i>Fiber Reinforced Concrete</i>
FRCC	<i>Fiber Reinforced Cementitious Composites</i>
HPFRCC	<i>High Performance Fiber Reinforced Cementitious Composite</i>
ECC	<i>Engineered Cementitious Composites</i>
SHCC	<i>Strain Hardening Cementitious Composites</i>

Notação empregada para as amostras

cicat	Amostras cicatrizadas
pf	Amostras pré-fissuradas
ref	Amostras de referência ou íntegras

Notação empregada nos ensaios

W	Abertura de fissura
$W_{1^{\circ}fiss}$	Abertura de primeira fissura
$W_{máx}$	Abertura de fissura máxima
W_{res}	Abertura de fissura residual
$W_{lupa\ i}$	Abertura de fissura medida por microscopia ótica antes do condicionamento
$W_{lupa\ f}$	Abertura de fissura medida por microscopia ótica depois do condicionamento
E	Módulo de deformação
E_{carr}	Módulo de deformação no carregamento
E_{desc}	Módulo de deformação no descarregamento
E_{rec}	Módulo de deformação na recarga
F	Força de tração
$F_{1^{\circ}fiss}$	Força máxima de primeira fissura
F_{tPF}	Força de tração na pós-fissuração
F_{rec}	Força máxima na recarga
F'_{100}	Força na pós-fissuração correspondente ao nível de dano de 100 μm
F'_{200}	Força na pós-fissuração correspondente ao nível de dano de 200 μm

F''_{100} recarga	Força na pós-fissuração correspondente ao nível de dano de 100 μm na recarga
F''_{200} recarga	Força na pós-fissuração correspondente ao nível de dano de 200 μm na recarga
F''_{700} recarga	Força na pós-fissuração correspondente ao nível de dano de 700 μm na recarga
CP	Corpo de prova (s)
LVDT	Transdutor Diferencial Variável Linear
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria derivativa
DRX	Difratometria de Raios X DSC
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDX	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
P_p	Patamar de percolação
α	Grau de hidratação

Notação empregada para os indicadores de auto cicatrização

IRC	Índice de recuperação de carga
ISF	Índice de selamento de fissura
IFF	Índice de fechamento de fissura

Notações gerais

V_f	Volume de fibra
l	Comprimento da fibra
d	Diâmetro da fibra
ANOVA	Análise de variância
\emptyset	Diâmetro da amostra
ΔH	Varição de entalpia

Conversões de unidades

1000 μm	1 mm
13 kpsi	89,6 MPa

Organizações ou instituições normativas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACI	American Concrete Institute
EN	European Standard
COST	Cooperação Europeia em Ciência e Tecnologia
SARCOS	<i>Self-healing As prevention Repair of COncrete Structures</i>
RILEM	<i>International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures</i>

*“Agora eu era o herói
E o meu cavalo só falava inglês
A noiva do cowboy
Era você além das outras três
Eu enfrentava os batalhões
Os alemães e seus canhões
Guardava o meu bodoque
E ensaiava o rock para as matinês”.*
Chico Buarque

Para minha Mãe Lucíola Ferreira

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO

No cenário nacional atual, os poços de petróleo estão inseridos majoritariamente na região do pré-sal, que comporta a maior reserva de petróleo encontrada no país em 2006. Contudo, as condições ambientais adversas desta região representam grandes desafios para a integridade da bainha de cimentação, pois é caracterizada por altas temperaturas e pressões no reservatório do poço, lâminas d'água profundas, extensa camada de sal, além da grande incidência de CO₂ (AZEVEDO *et al.*, 2010; FRAGA *et al.*, 2014; PINHEIRO *et al.*, 2015).

O ano de 2016 consolidou o pré-sal como maior polo produtor de petróleo do país, quando a região atingiu a marca de um bilhão de barris petróleo produzidos em 10 anos, após a primeira descoberta em 2006 (PETROBRAS, 2016a). Segundo o Boletim do MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (2018) nos últimos 10 anos a produção de petróleo no Brasil cresceu 43,6%. Esse aumento ocorreu em consequência dos vultosos investimentos em pesquisa de desenvolvimento nas atividades de E&P¹ causando o aumento da exploração nos reservatórios do pré-sal.

A participação do pré-sal na produção total nacional em setembro de 2018 foi a maior registrada até hoje, correspondente a 55,8% (ANP, 2018a). Os aumentos sucessivos da produção de petróleo nos reservatórios do pré-sal desde 2010 até final de 2018 foi resultado da alta produtividade dos poços, impulsionada pela forte concentração de

¹ Atividade de exploração e produção de petróleo e gás natural.

investimentos para produção nesses reservatórios e pela aplicação de tecnologias de produção inovadoras (ALVES *et al.*, 2009; BELTRÃO *et al.*, 2009; FRAGA *et al.*, 2014; PINHEIRO *et al.*, 2015).

Entre 2008 e 2017 as exportações de petróleo aumentaram 130%, enquanto as importações diminuíram 64%. A EPE² estima que a produção de petróleo no Brasil em 2026 aumente 100% em relação à registrada em 2016. Dessa forma, prevê-se que o Brasil tenha um papel de relevância ainda maior no mercado mundial de petróleo na próxima década (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2018).

Diante disso, é possível olhar com otimismo o mercado de óleo e gás no Brasil. O legado tecnológico sustentado por investimentos gerados pela indústria do pré-sal marca de forma irreversível novas tecnologias para aumentar cada vez mais a sua competitividade.

1.2. MOTIVAÇÃO

O desenvolvimento de pastas para cimentação com propriedades autocicatrizantes representa uma alternativa para manter a integridade da bainha de cimentação, em poços de extração de óleo e gás localizados em regiões adversas de exploração, pois confere isolamento ao fluxo de fluidos e suporte mecânico a longo prazo. Durante a vida útil do poço, a bainha deve ser capaz de controlar as tensões de origens mecânicas e térmicas decorrentes das mudanças de pressão e temperatura (DARBE; PEWITT; KARCHER, 2009; ROY-DELAGE *et al.*, 2000).

O emprego de tecnologias autocicatrizantes engloba três conceitos principais: custo; sustentabilidade e inovação. O prolongamento da vida útil da estrutura, especialmente em condições ambientais de elevada agressividade, implica em menores intervenções e reduções de investimentos financeiros diretos e indiretos devido a falha prematura do material cimentício. Além disso, afirma valores sustentáveis, pois diminui a demanda por matérias-primas, e por consequência reduz também o consumo de energia e a emissão de gases do efeito estufa.

² Empresa de Pesquisa Energética.

O Relatório Técnico *fib Model Code* (FIB SPECIAL ACTIVITY GROUP 5, 2010) destaca que uma estrutura de concreto deve satisfazer além dos requisitos clássicos de desempenho como segurança e manutenção, também os critérios de durabilidade e sustentabilidade durante toda a vida útil do projeto.

Particularmente, os materiais com propriedade autocicatrizantes têm forte apelo ambiental na indústria de petróleo, pois combatem a migração de gases agressivos através da bainha de cimentação devido à grande incidência de CO₂ nos reservatórios dos poços de óleo e gás. Esta ocorrência gera elevados custos de reparo e implica em problemas ambientais relacionados à emissão de CO₂ para a atmosfera, responsável pelo aquecimento global (BELTRÃO *et al.*, 2009; FRAGA *et al.*, 2014; MARTINS *et al.*, 1997). Neste sentido, ALI *et al.* (2009) apresentaram duas aplicações práticas de sistemas autocicatrizantes (*self-healing cement – SHC*) de sucesso em poços com elevada pressão e temperatura.

O processo de cicatrização é ainda mais vantajoso se estiver associado à recuperação das propriedades mecânicas. Segundo BREUGEL (2012), embora materiais com propriedades cicatrizantes demandem maiores custos iniciais, a ausência de intervenções ao longo do tempo pode resultar em custos inferiores às estruturas convencionais ou de alto desempenho. Porém, HUANG *et al.* (2016) ressaltaram que a estimativa financeira dos ganhos proporcionados por estruturas com propriedades cicatrizantes ainda é de difícil quantificação, uma vez que algumas técnicas empregadas para promover a autocicatrização ainda estão sendo desenvolvidas.

Segundo o Comitê Técnico da RILEM 221-SHC: *Self-Healing Phenomena in Cement-Based Materials* (DE ROOIJ *et al.*, 2013) os efeitos do processo de cicatrização das fissuras e as condições para sua ocorrência não são completamente entendidos, portanto esta capacidade ainda não é considerada como requisito de projeto ou na formulação da dosagem do material, resultando em poucas aplicações práticas.

Assim sendo, o desenvolvimento de materiais cimentícios com capacidade de autocicatrização possibilita o aprofundamento do conhecimento sobre um assunto inovador e emergente. A estimulação do potencial de cicatrização provocada por diferentes tipos de estratégias representa um vasto campo de conhecimento a ser explorado e carece de entendimento mais consolidado.

Da mesma forma, NEVILLE (2002) ressaltou a existência de inúmeras abordagens incoerentes sobre este assunto na literatura, o que em parte por ser justificado pelo distanciamento entre pesquisa e aplicação. A ausência de um pleno conhecimento em torno da caracterização morfológica das fissuras dificulta controlar os fatores para garantir a cicatrização em uma situação específica.

HUANG *et al.* (2016) destacaram as seguintes lacunas do conhecimento: realização de pesquisas em escala reduzida; desconhecimento do processo de cicatrização sob cargas repetidas; desconhecimento entre a capacidade de cicatrização e o prolongamento da vida útil.

O desenvolvimento do potencial de autocicatrização de materiais cimentícios propõe a admissão do surgimento da fissura desde a concepção do material para ativar a cicatrização e recuperar o nível de desempenho original do material. De outro modo, a maneira tradicional de administrar a incidência do dano evita sua incidência, propondo materiais de alta resistência, onde a deterioração e a intervenção são adiadas, porém quando processo de degradação inicia, os custos envolvidos no reparo são elevados e inevitáveis (BREUGEL, 2012).

Embora o material cimentício tenha naturalmente capacidade de autocicatrização, uma alternativa promissora para potencializar este fenômeno é o emprego do aditivo cristalizante (CA) disponibilizado comercialmente pela indústria. O apelo tecnológico e operacional do CA referente à facilidade de aquisição, implementação e aplicação na mistura cimentícia torna-o uma opção prática e atraente para investigar seus mecanismos físico-químicos como promotor de autocicatrização.

De acordo com HOOTON; BICKLEY (2014), dentre todas essas estratégias, deve-se considerar que a maneira mais segura de atender os critérios de sustentabilidade é projetar para durabilidade a longo prazo. Esta capacidade pode ser alcançada com o desenvolvimento de materiais com propriedades autocicatrizantes, cujos benefícios abrangem não somente a recuperação das propriedades mecânicas e de durabilidade, mas também provocam mudanças conceituais da forma de administrar o dano e adiam os períodos de reparos ou recuperações.

Atualmente é possível observar esforços da comunidade técnico-científica no sentido de propor a padronização de métodos de ensaio, pois somente desta forma é possível prever

e aferir a capacidade de cicatrização de materiais a base cimento na macroescala RILEM TC SHE (XING *et al.*, 2016).

Da mesma forma, um dos propósitos da criação do COST ACTION CA 15202 SARCOS (2016) é prevenir a realização de reparos em estruturas, considerando novos conceitos e soluções avançadas, através da formulação de materiais inovadores com propriedades autocicatrizantes, tendo em vista a contribuição para o desenvolvimento sustentável.

Portanto, a proposta deste trabalho é desenvolver uma pasta para cimentação com propriedades autocicatrizantes estimuladas pela ação do aditivo cristalizante, para prever seu comportamento de forma mais segura e racional em pastas para cimentação da indústria do petróleo.

1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho foi estruturado em 10 capítulos da seguinte forma:

O capítulo 1 apresenta a contextualização, motivação e estrutura do trabalho.

O capítulo 2 contempla a revisão da literatura dividida em três seções principais: (i) pastas para cimentação, com ênfase nas condições de exposição em que a maioria destas estruturas estão inseridas no cenário nacional, bem como os requisitos principais que estas pastas devem apresentar para garantir o desempenho adequado do poço de extração de óleo e gás; (ii) autocicatrização, com a definição dos conceitos referentes aos tipos de cicatrização, o aprofundamento dos mecanismos envolvidos na cicatrização autógena, os fatores que afetam a autocicatrização e alguns estimuladores de cicatrização autógena; e (iii) aditivos cristalizantes, com uma abordagem sobre a importância, definição, mecanismos de ação, efeitos nas propriedades do material cimentício e desempenho como promotor de autocicatrização.

O capítulo 3 delimita a proposta da tese, abordando as lacunas da literatura, a definição do problema, a pergunta da pesquisa, a hipótese, os objetivos e o alcance da tese.

O capítulo 4 descreve a metodologia do programa experimental subdividida em primeira etapa e segunda etapa.

O capítulo 5 descreve as formulações das pastas para baixas e altas dosagens de CA e analisa a caracterização das pastas.

O capítulo 6 investiga os resultados obtidos na primeira etapa do programa experimental, com foco na recuperação das propriedades mecânica, de durabilidade e geométrica após a cicatrização. Este capítulo discute ainda os ajustes realizados na metodologia proposta para a avaliação da autocicatrização.

O capítulo 7 discute em profundidade os resultados de recuperação mecânica após a cicatrização e quantifica os índices de recuperação de capacidade de carga entre amostras pré-fissuradas, cicatrizadas e de referência.

O capítulo 8 contempla a recuperação por durabilidade considerando o índice de selamento da fissura.

O capítulo 9 analisa os ensaios microestruturais que auxiliaram na compreensão dos comportamentos macroestruturais.

O capítulo 10 contempla as conclusões deste trabalho e as propostas para continuação e aprofundamento de alguns aspectos da tese.

E por fim, são apresentados as referências bibliográficas e os apêndices.

*“Olhos fechados
Pra te encontrar
Não estou ao seu lado
Mas posso sonhar
Aonde quer que eu vá
Levo você no olhar
Aonde quer que eu vá”.*
Herbert Vianna/Paulo Sérgio Valle

Para meu Avô Salvador Ferreira

2. ESTADO DA ARTE

2.1. INTRODUÇÃO

A estrutura do estado da arte está dividida em três partes: (i) pastas para cimentação; (ii) autocicatrização; e (iii) aditivos cristalizantes.

Inicialmente esta seção aborda as condições ambientais em que as pastas para cimentação de poços de exploração de óleo e gás são submetidas, os fatores que interferem no seu desempenho, os requisitos que o sistema cimentício deve possuir, os principais desafios relacionados com a manutenção da sua performance e a autocicatrização estimulada como alternativa para contribuir com requisitos de durabilidade e ambientais para este tipo de aplicação.

A autocicatrização de fissuras em materiais à base de cimento é um tema bastante emergente. As publicações mais sistematizadas e estruturadas sobre o assunto foram publicadas há, no máximo, dez anos. Logo, este assunto está em constante evolução e oferece vasto campo de conhecimento a ser aprofundado.

A criação de novos comitês técnicos internacionais e o estabelecimento de organizações europeias visam a padronização e a recomendação de métodos de ensaio, além da implementação de soluções inovadoras e sustentáveis para aumentar a vida útil das estruturas de concreto, considerando a autocicatrização de materiais cimentícios.

Além de poder atender requisitos de segurança, manutenção e durabilidade, a autocicatrização destaca-se também como uma alternativa sustentável. A aplicação desta tecnologia inovadora implica não apenas na diminuição do desperdício de

matérias-primas, mas muda também a forma de administrar o dano de uma estrutura, altera a concepção de projeto e posterga o tempo de manutenção ou demolições.

Ao longo do texto, discute-se os tipos de autocicatrização, os principais mecanismos envolvidos neste processo, além dos fatores que exercem maior impacto na capacidade de cicatrização do material. Em paralelo, são discutidas as mudanças de alguns conceitos e a falta de consenso referente à classificação de alguns tipos de mecanismos e de promotores de autocicatrização.

O apelo tecnológico e operacional do aditivo cristalizante torna-o uma alternativa atraente para sua aplicação como promotor de cicatrização em pastas para cimentação da indústria do petróleo. Porém, por ser um produto comercial, a compreensão dos seus mecanismos e a previsão do seu comportamento demanda aprofundamento para o seu emprego de forma mais previsível e segura. O desconhecimento de sua composição química aliado ao fato da maioria das publicações terem ênfase em seu efeito, tornam esta tarefa um verdadeiro desafio.

Portanto, realizou-se uma investigação profunda na literatura, visando a obtenção de informações sobre a formulação do aditivo cristalizante, para relacionar e compreender melhor os mecanismos de ação envolvidos na cristalização. Por fim, seus efeitos nas propriedades de misturas cimentícias e seu desempenho como agente de cicatrização reportado na literatura são apresentados.

2.2. PASTAS PARA CIMENTAÇÃO

2.2.1. Cenário do pré-sal

No cenário nacional, as pastas para cimentação estão inseridas majoritariamente na região conhecida como província petrolífera do pré-sal e a sua descoberta é considerada um dos grandes acontecimentos na indústria mundial do petróleo.

A maior reserva de petróleo encontrada no país nos últimos 13 anos está localizada no subsolo oceânico e compreende uma área de 800 km de extensão e 200 km de largura, distante cerca de 300 km da costa brasileira, situada em altas profundidades que podem superar 7.000 metros, conforme Figura 2.1 (FORMIGLI FILHO; PINTO; ALMEIDA, 2009; FRAGA *et al.*, 2014; PIZARRO; BRANCO, 2012; SIMÃO *et al.*, 2012).

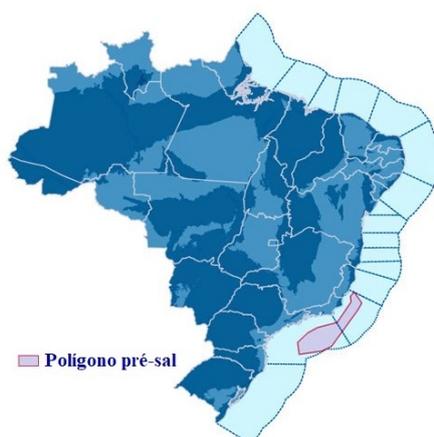


Figura 2.1 – Polígono do pré-sal (GOVERNO DO BRASIL, 2019).

O termo “Pré-sal” refere-se à produção de hidrocarbonetos realizada no horizonte geológico denominado “Pré-sal” (ANP, 2018b). As reservas de óleo e gás estão presentes em rochas localizadas abaixo de uma extensa camada de sal, cuja designação é dada devido à sua formação geológica que ocorreu antes do acúmulo de sal.

De acordo com a Figura 2.2, estima-se que a profundidade total de extração pode superar 7.000 metros a partir do nível do mar. Portanto, o perfil geológico é composto por uma lâmina d’água superior à 2.000 metros, seguida por uma camada de rocha e outra de sal cujas espessuras em algumas regiões podem ultrapassar 2.000 metros (ALVES *et al.*, 2009; BELTRÃO *et al.*, 2009; CAMPOS *et al.*, 2014a; FRAGA *et al.*, 2014; PINHEIRO *et al.*, 2015; PIZARRO; BRANCO, 2012; SIMÃO *et al.*, 2012).

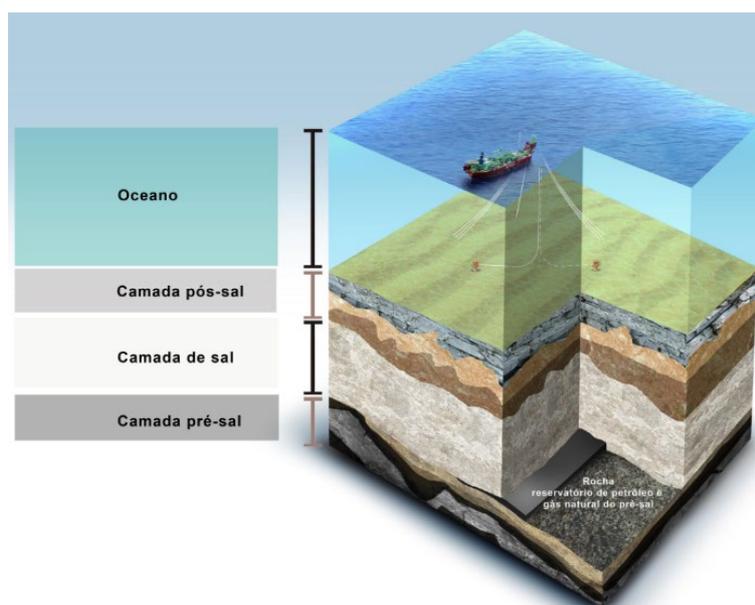


Figura 2.2 – Representação do perfil geológico das camadas do pré-sal (DIÁRIO DO PRÉ-SAL, 2016).

O cenário do pré-sal é marcado por elevadas pressões nos reservatórios, segundo AZEVEDO *et al.* (2010) o limite superior pode atingir em torno de 90 MPa (13 kpsi). Enquanto as temperaturas registradas variam entre 60 °C a 70 °C, de acordo com FRAGA *et al.* (2014); PIZARRO; BRANCO (2012). Algumas variações destes valores são apresentadas em ALVES *et al.* (2009); BELTRÃO *et al.* (2009); POIATE *et al.* (2006).

Embora a espessa camada de sal favoreça o aprisionamento de hidrocarbonetos, por outro lado, ocasiona inúmeros problemas operacionais durante a perfuração do poço. Como, por exemplo, a possibilidade de fechamento do poço devido sua viscosidade plástica e a diminuição da taxa de penetração pela sua elevada dureza em relação aos outros sedimentos.

Ainda que as propriedades do petróleo sejam de alta qualidade, o óleo pode apresentar contaminação por CO₂ superior a 20%. Esta ocorrência implica em problemas ambientais relacionados à emissão de CO₂ para a atmosfera. Este gás é o principal responsável pelo aquecimento global ou pelo ataque ao tubo de revestimento do poço devido à potencialização da corrosão ocasionada pelo ácido carbônico, gerado a partir do contato do CO₂ com a água (BELTRÃO *et al.*, 2009; FRAGA *et al.*, 2014).

A cimentação do poço através da camada de sal, implica no contato da pasta para cimentação com zonas salinas quimicamente reativas. A partir deste contato o sal pode dissolver ou reagir com a pasta para cimentação, resultando em mudanças de suas propriedades físico-mecânicas, estas potenciais interações são discutidas em profundidade no item 2.2.2 (CAMPOS *et al.*, 2014a).

O ano de 2016 consolidou o pré-sal como maior polo produtor de petróleo do país, quando a região atingiu a marca de um bilhão de barris petróleo produzidos em 10 anos, desde a primeira descoberta em 2006 (PETROBRAS, 2016a). Portanto, é reconhecido como uma das mais competitivas fontes de petróleo atualmente em desenvolvimento no Brasil e no mundo, em função da alta produtividade dos poços, do baixo custo de extração e da aplicação de tecnologias de produção inovadora (ALVES *et al.*, 2009; BELTRÃO *et al.*, 2009; FRAGA *et al.*, 2014; PINHEIRO *et al.*, 2015).

Segundo a ANP (2018a), a participação do pré-sal na produção total nacional em setembro de 2018 foi a maior registrada até hoje, sendo correspondente a 55,8%. Em

2018, o Rio de Janeiro foi o estado que liderou a distribuição da produção de petróleo, conforme ilustrado na Figura 2.3.

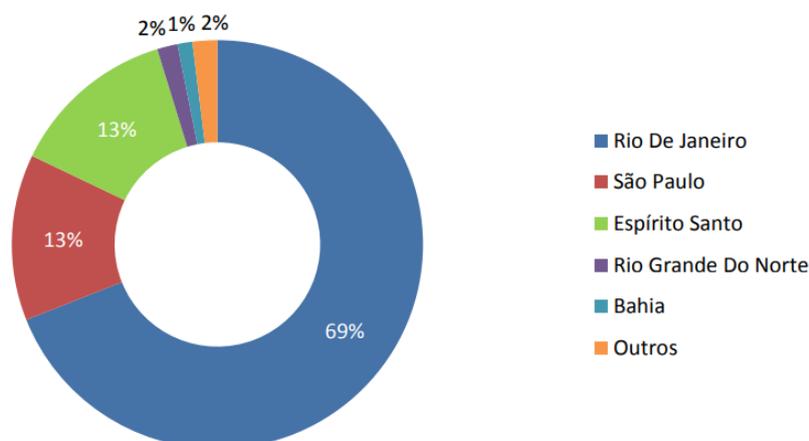


Figura 2.3 – Distribuição da produção de petróleo por estado (ANP, 2018b).

O Plano de Negócios e Gestão da Petrobrás 2017-2021 (PETROBRAS, 2016b) prevê investimentos de US\$ 74,1 bilhões, sendo 82% deste valor para a área de Exploração e Produção, priorizando o desenvolvimento da produção em águas profundas, através da abertura de novas fronteiras exploratórias e intensificação do desenvolvimento do pré-sal previstas para além do ano de 2020. Com isto, pretende-se garantir o desenvolvimento de competências tecnológicas, com foco em energias renováveis, redução da emissão de CO₂, transição para utilização do gás como combustível e eficiência energética.

BELTRÃO *et al.* (2009); FORMIGLI FILHO; PINTO; ALMEIDA (2009) relataram os grandes desafios referentes à exploração do petróleo contido na camada do pré-sal, dentre os quais destacam-se: (i) logístico, dada a longa distância da costa para as áreas de exploração e perfuração em águas ultra profundas; (ii) geológico, dado o caráter heterogêneo das rochas que compõe o reservatório; (iii) ambiental, dada a necessidade de destinação ecológica para o CO₂; (iv) econômico, visto o elevado investimento financeiro que as atividades da nova fronteira exploratória demandam, e; (v) tecnológico, frente a demanda de novos materiais resistentes e duráveis mediante a presença do sal.

2.2.2. Capacidade de isolamento do anular cimentado

Cimentação primária é a operação principal realizada logo após a descida de cada coluna de revestimento no poço, visando o lançamento de uma pasta de cimento íntegra no espaço anular entre a formação e a coluna de revestimento, denominado por bainha de cimentação após o endurecimento (Figura 2.4).

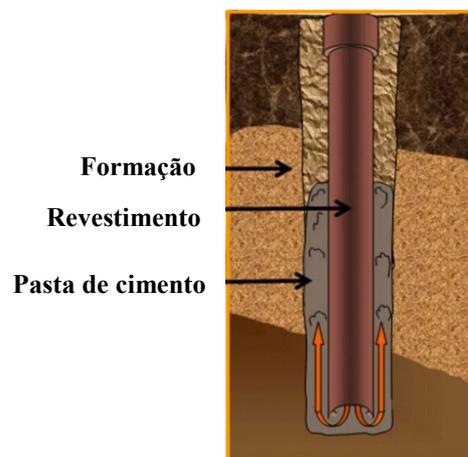


Figura 2.4 – Cimentação no anular (MANGADLAO; CAO; ADVINCULA, 2015).

Dessa forma, os objetivos da cimentação primária são: isolamento de fluidos procedentes das formações atravessadas; aderência mecânica entre o revestimento e a formação; proteção do revestimento contra corrosão; e suporte mecânico. As operações de cimentação realizadas com o objetivo de corrigir falhas ocorridas na cimentação primárias, são conhecidas por cimentação secundária, porém não serão abordadas, pois este tipo de aplicação não faz parte do escopo deste trabalho (CAMPOS *et al.*, 2002; MANGADLAO; CAO; ADVINCULA, 2015).

A capacidade de isolamento da bainha de cimentação é o requisito mais crítico das operações de cimentação, traduzida pela ausência de migração de gases ou líquidos ao longo da vida útil do poço. A presença de falhas ou fissuras podem causar perdas na receita de produção, custos adicionais de recuperação, implicações ambientais, riscos operacionais impeditivos a continuação do poço e gerar eventos catastróficos em condições extremas (DARBE; PEWITT; KARCHER, 2009; GOODWIN; CROOK, 1992; MARTINS *et al.*, 1997, 2012; PARCEVAUX; SAULT, 1984; SWEATMAN; FAUL; BALLEW, 1999).

Normalmente, os poços são projetados para uma vida útil em torno de 30 anos, com o mínimo de intervenções possíveis, preferencialmente que estas não ocorram antes de 10 anos. PINTO; BRAGA; GOUVEA (2013) desenvolveram uma ferramenta para verificar e assegurar a integridade da bainha a partir do seu monitoramento contínuo, mediante a correlação do seu desempenho com parâmetros monitorados por sensores, como: deformação; temperatura; pressão; e CO₂. Diante disto, é possível identificar a origem de eventuais problemas, antecipar medidas corretivas/preventivas e acelerar o processo de otimização de novos poços.

A abordagem integrada entre projeto, laboratório e execução são essenciais para garantir o sucesso da cimentação primária e, conseqüentemente, o pleno isolamento da bainha de cimentação. A abrangência de assuntos interdisciplinares, que englobam desde a elaboração da dosagem adequada da pasta, o controle de suas propriedades no estado fresco e endurecido, as boas práticas de execução, inclusive pós-cimentação do anular, confirmam a complexidade desta tarefa (MARTINS *et al.*, 1997).

Para as condições agressivas do pré-sal, a capacidade de isolamento da bainha é desafiada por diversos fatores, como: altas temperaturas e pressões; lâminas d'água profundas; presença de CO₂; desvios na geometria do poço; tensões causadas por carregamentos quase-estáticos ou dinâmicos; e incertezas geomecânicas nas camadas de sal. As operações através de espessas camadas de sal, além de implicar em vários desafios operacionais como o travamento do revestimento e prejuízo ao desempenho da pasta para cimentação, podem resultar no colapso do revestimento, possivelmente uma das maiores preocupações nos campos do pré-sal (BELTRÃO *et al.*, 2009).

GOODWIN; CROOK (1992) identificaram que altas temperaturas e altas pressões afetam fortemente as propriedades da bainha. Neste sentido, além da temperatura e pressão, os critérios de projeto destacados por CAMPOS *et al.* (2002) são: as propriedades das formações atravessadas como permeabilidade e porosidade, além das características do poço, como inclinação, direção e geometria.

A otimização da dosagem é essencial para garantir a capacidade de isolamento da bainha. Associada à esta etapa são definidos alguns requisitos das pastas para cimentação como: densidade; parâmetros reológicos; controle de filtrado; sedimentação

estática; fluido livre; e desenvolvimento da resistência à compressão da pasta adequado a aplicação.

Antes do bombeamento da pasta, alguns ensaios laboratoriais são executados para assegurar sua colocação apropriada no anular, além do acompanhamento de seu desempenho, durante e após seu lançamento. Os métodos de ensaio e requisitos das pastas para cimentação e seus componentes são normatizados pelo Instituto Americano do Petróleo através das normas: *Recommended Practice for Testing Well Cements* (API-RP-10B-2, 2007) e *Specification for Cements and Materials for Well Cementing* (API-S-10A, 2011). No Brasil, a norma correspondente é *Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos - Requisitos e métodos de ensaio* (ABNT NBR 9831, 2006).

SIMÃO *et al.* (2012) recomendam a aplicação de pastas semi-saturadas com 15% a 20% de NaCl e 3% a 5% de KCl em frentes salinas, pois apresentaram baixa dissolução da formação salina, além de não terem prejudicado as propriedades da pasta, como tempo de espessamento, reologia, fluido livre e resistência à compressão.

ROZIÈRES; FERRIÈRE (1991) discutiram a influência de variáveis como processo de mistura, pressão e composição nas propriedades físico-químicas e mecânicas dos sistemas cimentícios espumantes (*foamed-cement slurries*) e concluíram que o lançamento de sistemas com ar incorporado requer uma metodologia de dosagem e execução extremamente controlada e precisa.

Por outro lado, CAVANAGH *et al.* (2004) propuseram um sistema cimentício de baixa densidade, baseado na otimização do empacotamento de partículas, que consiste no preenchimento dos espaços vazios por partículas sólidas com diâmetros sucessivamente menores. Nesta mesma linha, MIRANDA *et al.* (2010) dosou diferentes sistemas de pastas de alto desempenho, através do Modelo de Empacotamento Compressível (MEC), cujo princípio se fundamenta na diminuição da permeabilidade e incremento das propriedades mecânicas e resistência química, mediante o aumento do teor de sólidos e a diminuição da demanda de água necessária para a bombeabilidade da pasta e aplicação em poços de petróleo.

Segundo CAMPOS *et al.* (2002), antigamente o critério de projetos visava o bom desenvolvimento de resistência à compressão, com baixa permeabilidade e resistência

aos ataques químicos. Atualmente, busca-se a utilização de pastas mais flexíveis, resistentes a impactos repetitivos e vibração que a bainha será submetida durante os testes e operações no poço, adicionalmente requerem-se baixa permeabilidade e resistência aos ataques químicos do sistema frente aos fluidos presentes nos poços.

Neste sentido, JANDHYALA *et al.* (2013) demonstraram que dosagens mais flexíveis apresentaram maiores capacidades de resistir aos esforços provenientes da movimentação do sal (fluência salina), em poços com zonas espessas de sal e águas profundas; este estudo foi conduzido em condições termomecânicas de fundo de poço usando análise de elementos finitos, dada a variação da carga causada pela movimentação do sal sobre a bainha.

Da mesma forma, PARCEVAUX; SAULT (1984) identificaram maior capacidade de selamento da bainha em sistemas cimentícios mais flexíveis. ROY-DELAGE *et al.* (2000) também propuseram sistemas cimentícios flexíveis, adaptáveis à formação, contendo aditivos e agentes expansivos. Este tipo de sistema previne a formação de microfissuras e a perda de isolamento do anular em condições de fundo de poço a longo prazo, devido ao baixo módulo de deformação, baixa permeabilidade e boa resistência à compressão.

A grande incidência de CO₂ nos reservatórios dos poços de óleo e gás representam grandes desafios ao combate da migração de gás através do anular, especialmente em condições de alta temperatura e pressão (HPHT: *High Pressure High Temperature*), ocasionando assim elevados custos de manutenção e reparo (MARTINS *et al.*, 1997).

Segundo BARLET-GOUÉDARD *et al.* (2006) o vazamento de CO₂ através do anular pode ocorrer numa taxa maior do que através da formação. A ocorrência de CO₂, na presença de água, produz ácido carbônico (H₂CO₃) que reduz o pH do ambiente, carbonata a bainha e provoca corrosão no aço. Portanto, o conhecimento das características físico-químicas deste ambiente corrosivo é fundamental para a seleção dos materiais a serem empregados nos equipamentos e revestimento do poço (BELTRÃO *et al.*, 2009).

Um estudo realizado por GOMEZ; PASSOS; MELO (2011) indicou a formulação de pastas com cimento pozolânico como uma alternativa para o controle de CO₂ através da bainha. Esses sistemas são capazes de resistir às condições de fundo de poço HPHT e

às tensões criadas pela movimentação do sal, o que vai ao encontro de SWEATMAN *et al.* (2009).

Mudanças nas condições de fundo do poço podem resultar na diminuição da capacidade de isolamento, seja por fissuração ou descolamento das interfaces revestimento/bainha/formação (LE ROY-DELAGE *et al.*, 2000). Portanto, durante a vida do poço, a bainha deve ser capaz de controlar as tensões de origens mecânicas e térmicas, decorrentes das mudanças de pressão e temperatura, que provoca contrações e expansões no revestimento e, conseqüentemente, alterações nas tensões existentes nos componentes do poço (revestimento/bainha/formação). A incapacidade da bainha resistir as tensões impostas, resulta na incidência de fissuras (DARBE; PEWITT; KARCHER, 2009).

Diversas propostas foram desenvolvidas visando o incremento das propriedades mecânicas da bainha, com ênfase no combate a fissuração, as quais foram relatadas ao longo do texto. Outro tipo de abordagem, pode ser exemplificada por uma tecnologia aplicada nos campos do pré-sal por UETA *et al.* (2008), denominada *swellable packer technology*, que consiste na aplicação de uma borracha especial em torno do revestimento, resultando numa expansão volumétrica a partir do contato com o petróleo e combatendo confiavelmente o influxo de água.

Por outro lado, a aplicação de materiais com propriedades autocicatrizantes representam uma nova proposta para restaurar a integridade da bainha, conferindo isolamento ao fluxo de fluidos e suporte mecânico a longo prazo, a partir de sua deterioração em maior ou menor intensidade.

BOURAS *et al.* (2008); CAVANAGH *et al.* (2007); LE ROY-DELAGE *et al.* (2010); MORONI *et al.* (2007); ROTH *et al.* (2008) desenvolveram uma pasta com propriedades cicatrizantes, denominada SHC (*Self-Healing Cement*) com aditivos poliméricos (*swellable additive*), cujo mecanismo de cicatrização é ativado a partir do contato com o hidrocarboneto ou solução aquosa no ato do dano da bainha, melhorando a capacidade de isolamento a longo prazo. Esta tecnologia foi implementada com sucesso em alguns poços de armazenamento de gás e está descrita em maiores detalhes nas patentes (LE ROY-DELAGE *et al.*, 2007a, 2007b; LE ROY-DELAGE; MARTIN-

AL-KHATIB, 2013; LE ROY-DELAGE; MARTIN, 2014; MUELLER; BRANNON; BRAY, 2010).

Os sistemas cimentícios SHC tem duplo benefício: aumentam a flexibilidade do sistema, melhorando a capacidade de absorver as tensões aplicadas e conferem capacidade de selamento das fissuras, devido à sua expansão volumétrica dos aditivos quando expostos ao hidrocarboneto.

BROWNING *et al.* (2012); DARBE; PEWITT; KARCHER (2009) desenvolveram experimentos para avaliar a capacidade de cicatrização de bainhas com aditivos poliméricos (*swellable additive*) submetidas as condições de fundo de poço estáticas e dinâmicas. ALI *et al.* (2009) apresentaram duas aplicações de sistema SHC com sucesso em poços HPHT.

REDDY; LIANG; FITZGERALD, (2009, 2010) propuseram um sistema cimentício SHC, com aditivos poliméricos quimicamente modificados, com propriedades térmicas que apresentam baixo ponto de fusão ou baixas temperaturas de transições vítreas, que favorecem uma cicatrização térmica eficiente, independente da presença ou natureza do fluido de contato.

Face a degradação física e mecânica da bainha em ambientes com alta incidência de CO₂, DAOU *et al.* (2014) avaliaram a capacidade de cicatrização de amostras, através do inchamento de aditivos poliméricos ativados a partir do contato com o CO₂ (*CO₂ self-healing cement technology*). O experimento foi realizado em amostras envelhecidas a longo prazo, em ambiente saturado com CO₂ e condições HPHT.

LITEANU; SPIERS (2011) demonstraram que a carbonatação melhora a capacidade de cicatrização em condições de fundo de poço HPHT, confirmada pela diminuição da permeabilidade, ensaios de análise térmica e microscopia eletrônica de varredura.

2.2.3. Microfissuras e durabilidade

Esta seção visa discutir o efeito da abertura da fissura na durabilidade, com ênfase na permeabilidade. Além disso, indica qual é a abertura de fissura mínima que não altera a permeabilidade da matriz e, conseqüentemente, a durabilidade da estrutura de concreto frente às condições ambientais para as quais foram projetadas, desconsiderando-se a perda da capacidade de carga ou questões de segurança.

A relação entre as propriedades das fissuras e a previsão da durabilidade não é direta, pois depende de inúmeros fatores, tais como: (i) condições externas de carregamento; (ii) pressão e temperatura; (iii) natureza e estado físico da substância transportada; (iv) classe de resistência do material cimentício; (v) força motriz envolvida no mecanismo de penetração do fluido; e (vi) características geométricas globais da fissura, relacionadas com a conectividade, tortuosidade, rugosidade, distribuição do comprimento e da abertura da fissura.

As microfissuras são ocorrências intrínsecas da estrutura inerentemente instável do concreto, cuja incidência é potencializada por ações ambientais, mecânicas e associadas ao tempo. Portanto são causadas por condições de restrição, carregamentos externos, retrações, variações térmicas, processos químicos e envelhecimento.

De acordo com RILEM TC 230-DUC (HANS BEUSHAUSEN *et al.*, 2015), a penetração de substâncias agressivas nas fissuras e na estrutura porosa do material é o principal parâmetro para prever a durabilidade da estrutura. Os tipos de transporte se diferenciam de acordo com a natureza do material transportado e com a força motriz do processo (gradiente hidráulico, gradiente de concentração ou movimentação de umidade), segundo as seguintes causas:

- absorção: movimento do fluido devido às forças capilares;
- permeação: movimento do fluido devido à ação da pressão; e
- difusão: movimento do fluido devido ao gradiente de concentração.

Não há consenso na literatura sobre a influência de uma faixa de abertura de fissura específica e a diminuição da durabilidade. O RILEM TC 122-MLC-PART1 (A. DAMGAARD JENSEN; CHATTERJI, 1996) considera que as microfissuras são danos com aberturas superiores a 10 μm , que permitem o rápido transporte de fluidos e afetam a durabilidade. O estado físico do material transportado irá determinar as características do sistema de microfissuras. Se o material transportado estiver em forma de gás e/ou vapor sob pressão atmosférica, as fissuras com décimos de micrômetros poderão influenciar o processo. Por outro lado, se o material estiver no estado líquido sob pressão atmosférica, as microfissuras menores que 1 μm podem ser menos relevantes, diferentemente das estruturas submetidas à maiores pressões.

Segundo o RILEM REP 043 (YAO; WANG; WITTMANN, 2013), o intervalo de abertura de fissura situado entre 50 μm e 200 μm , normalmente, apresenta pouca mudança na permeabilidade à água do concreto. O relatório foi baseado em 36 artigos publicados entre 1996 a 2012, que investigaram a relação entre a abertura de fissura e o incremento da permeabilidade. Para aberturas superiores a este valor, o fluxo da água passa a ser controlado pelas fissuras, pois o coeficiente de permeabilidade pode aumentar significativamente, em alguns casos de dezenas a centenas de vezes, até um valor constante à medida que concreto se aproxima do colapso. ALDEA; SHAH; KARR (1999) também identificaram que aberturas maiores que 200 μm demonstraram aumento da permeabilidade mais rápido do que as amostras com fissuras mais estreitas.

Por outro lado, WANG *et al.* (1997) estabeleceram que as fissuras compreendidas entre 50 μm e 200 μm demonstraram um rápido aumento na permeabilidade. As aberturas de fissuras menores que 50 μm exibiram pequeno efeito e as maiores que 200 μm apresentaram aumento significativo na taxa de permeabilidade. Para aberturas menores que 20 μm , se a amostra for descarregada antes ou até a tensão máxima, aproximadamente 80% da abertura é recuperada, resultando numa abertura residual pequena, exercendo um menor efeito sobre a permeabilidade, enquanto que as aberturas entre 300 μm e 400 μm favorecem a falta de estanqueidade e a diminuição da vida útil da estrutura.

O intervalo de abertura de fissura admissível pela ABNT NBR 6118 (2014), no que diz respeito aos critérios de durabilidade, está situado entre 200 μm e 400 μm , pois as normas assumem fissuras com formato V, isto é, as aberturas ficam mais estreitas com a profundidade, diferentemente das induzidas mecanicamente. Para atender ao estado limite de fissuração (aberturas máximas esperadas da ordem de 300 μm para o concreto armado e 200 μm para o concreto com armaduras ativas).

Além da abertura da fissura, existem outras características morfológicas importantes, como comprimento, profundidade de penetração, tortuosidade, rugosidade e conectividade das fissuras. ZHOU; LI; PANG (2012) confirmaram que a geometria das fissuras caracterizadas pela distribuição do comprimento, orientação e conectividade, apresenta forte correlação com as propriedades de transporte, especialmente com a permeabilidade a gás.

Segundo CHOINSKA *et al.* (2007) quando as microfissuras se interconectam, ocorre o aumento da permeabilidade a gás, que passa a depender essencialmente da abertura, conectividade e tortuosidade das fissuras.

PICANDET; KHELIDJ; BELLEGOU (2009) confirmaram que a permeabilidade a gás e à água devem ser consideradas um parâmetro intrínseco para avaliar o impacto das fissuras sobre a durabilidade. Os resultados demonstraram que a permeabilidade a gás, de amostras fissuradas, aumenta proporcionalmente ao cubo da abertura de fissura e varia com um fator de redução (ξ) que considera a tortuosidade e a rugosidade da fissura. EDVARSEN (1999) também comprovou que a permeabilidade à água através da fissura do concreto varia proporcionalmente com o cubo da abertura de fissura.

ALDEA; SHAH; KARR (1999) confirmaram que além da abertura de fissura, o tipo de material também afeta substancialmente a permeabilidade à água. Para aberturas menores que 200 μm , concretos convencionais apresentaram mesma permeabilidade que os de alta resistência. Para aberturas maiores que 200 μm , concretos convencionais apresentaram permeabilidade superior aos de alta resistência, provavelmente pela menor capacidade de recuperação da abertura de fissura após o descarregamento.

ALAHMAND *et al.* (2009) demonstraram a diminuição da capacidade de penetração do CO_2 em fissuras muito finas. Dessa forma, aberturas maiores ou iguais a 60 μm não restringiram a taxa de penetração do CO_2 , enquanto as aberturas menores ou iguais a 41 μm reduziram progressivamente a penetração de CO_2 e as menores ou iguais 9 μm não demonstraram penetração de CO_2 .

2.3. AUTOCICATRIZAÇÃO

2.3.1. Atualidades

Atualmente, o Comitê Técnico da RILEM SHE: *Self-healing concrete – Its efficiency and evaluation* (XING *et al.*, 2016) irá suceder o RILEM TC 221-SHC (DE ROOIJ *et al.*, 2013). Um dos objetivos do relatório, ainda em fase de elaboração, é recomendar os métodos de ensaio para a avaliação da autocicatrização do concreto sob a perspectiva do autosselamento de fissuras e a da autocicatrização com recuperação da capacidade de carga da estrutura.

Com base nos conceitos de autocicatrização e autosselamento introduzidos por HEARN (1998), a revisão elaborada por LV; CHEN (2014) são discutidos os dois tipos de abordagem de cicatrização: (i) a autocicatrização, que implica no selamento da fissura com recuperação das propriedades mecânicas do material; e (ii) o autosselamento, que implica no selamento fissura indicado pelos ensaio de durabilidade.

Em 2016 foi implementada a COST Action “*Self-healing As prevention Repair of COncrete Structures*” (SARCOS) CA 15202, cujo objetivo é prevenir a realização de reparos em estruturas, considerando novos conceitos e soluções avançadas, através da formulação de materiais inovadores com propriedades autocicatrizantes, tendo em vista a contribuição para o desenvolvimento sustentável e o aumento da vida útil das estruturas de concreto (COST ACTION CA 15202 SARCOS, 2016).

As recentes revisões gerais de autocicatrização em materiais à base de cimento foram publicadas por DE BELIE *et al.* (2018); FERRARA *et al.* (2018); LI *et al.* (2018).

2.3.2. Definições

É compreensível que um assunto relativamente novo e emergente como a autocicatrização de fissuras apresente algumas divergências conceituais referentes às definições dos tipos de processo e mecanismos de autocicatrização na literatura técnica.

Diante disso, este trabalho adotou as definições propostas pelo Comitê Técnico da RILEM 221-SHC: *Self-healing Phenomena in Cement-Based Materials* (DE ROOIJ *et al.*, 2013), o qual categorizou o fenômeno da seguinte forma: (i) autocicatrização ou autosselamento segundo o resultado da ação; e (ii) autógeno ou autônomo segundo o tipo de mecanismo. As classificações estão ilustradas na Figura 2.5 e conceituadas na sequência:

- autocicatrização: processo que envolve a recuperação contra ações mecânicas, com a restauração das propriedades do material após o fechamento das fissuras;
- autosselamento: processo que envolve a recuperação contra ações ambientais, com o fechamento das fissuras;
- autógeno (intrínseco ou natural): processo de recuperação que usa os componentes genéricos ou originais da mistura; e

- autônomo (ou engenheirado): processo de recuperação que usa os componentes externos ou materiais engenheirados, que não são originais da mistura.

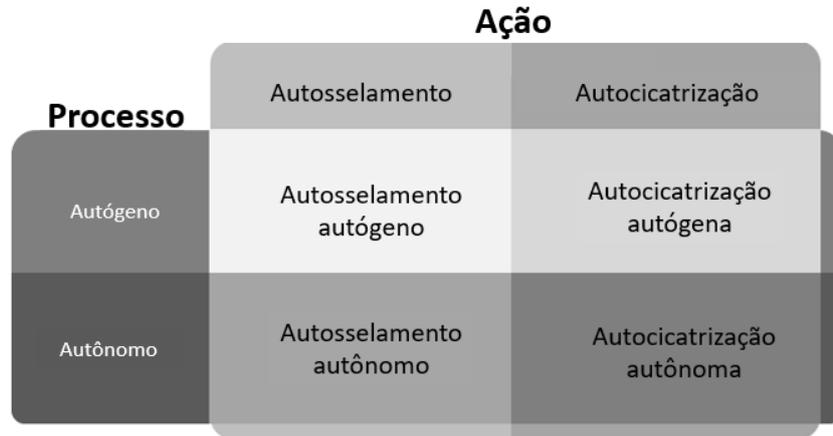


Figura 2.5 – Classificações do fenômeno da autocicatrização baseado no resultado da ação e no mecanismo segundo RILEM TC 221-SHC (DE ROOIJ *et al.*, 2013) adaptado de MIHASHI; NISHIWAKI, (2012).

Por outro lado, o Comitê Técnico do Instituto Japonês do Concreto JCI-TC075B: *Technical Committee on Autogenous Healing in Cementitious Materials* (IGARASHI; KUNIEDA; NISHIWAKI, 2009) propôs diferentes termos, como por exemplo, concreto autocicatrizável e autorreparável, considerando os mecanismo de cicatrização natural, autônoma e de reparo ativado, cujas definições são divergentes das propostas pelo Comitê Técnico da RILEM 221-SHC (DE ROOIJ *et al.*, 2013).

Segundo o JCI-TC075B (IGARASHI; KUNIEDA; NISHIWAKI, 2009), o mecanismo que envolve aditivos corresponde à cicatrização autônoma, pois consideram que a presença do aditivo implica no processo de cicatrização de forma não natural. O Relatório do Estado da Arte *Development of Engineered Self-Healing and Self-Repairing Concrete* (MIHASHI; NISHIWAKI, 2012) seguiu a mesma classificação, definição e terminologia proposta pelo JCI-TC075B (IGARASHI; KUNIEDA; NISHIWAKI, 2009).

Com base na recente revisão do estado da arte sobre concreto autocicatrizável proposto por DE BELIE *et al.* (2018), o processo de autocicatrização promovido pelo aditivo cristalizante (CA) será considerado autógeno estimulado, pois considera-se que a cicatrização autógena é estimulada pela hidratação no início do processo ou pela cristalização.

Na próxima seção será abordado os tipos de autocicatrização: autógena e autônoma. Porém, será dado ênfase a cicatrização autógena, pois refere-se ao tipo de estimulação que o CA exerce. Em seguida, serão abordadas as principais variáveis que influenciam o processo de cicatrização.

2.3.3. Autocicatrização autógena

A autocicatrização é a contemplação de uma manifestação natural, bastante frequente na vida dos seres humanos, animais e plantas, que significa cura, recuperação ou reestabelecimento. Os materiais cimentícios também apresentam esta habilidade de autocicatrização natural.

A cicatrização autógena é o fenômeno que proporciona o selamento total ou parcial das fissuras com ou sem recuperação da capacidade de carga da estrutura, promovida pelos constituintes originais da mistura, necessariamente na presença de água. Destacam-se os trabalhos realizados por alguns pesquisadores com ênfase na redução significativa na permeabilidade devido ao autosselamento das fissuras (ALDEA *et al.*, 2000; EDVARSDEN, 1999; GAGNÉ; ARGOUGES, 2012; HEARN, 1998), enquanto outros focaram no ganho de resistência devido à autocicatrização (GRANGER *et al.*, 2007; HEIDE; SCHLANGEN, 2007; HILLOULIN *et al.*, 2016; MA; QIAN; ZHANG, 2014; NISHIWAKI *et al.*, 2014).

O fenômeno da autocicatrização foi identificado pela primeira vez pela *French Academy of Science* em 1836. Porém, as primeiras publicações datam do início do século XX e foram intensificadas a partir do ano de 1920, segundo o RILEM TC 221-SHC (DE ROOIJ *et al.*, 2013). Vale ressaltar que estas publicações preliminares focaram mais na descoberta e identificação do fenômeno. Portanto, as abordagens mais criteriosas sobre as metodologias e as técnicas de ensaio propostas para quantificar o potencial de cicatrização datam pouco mais de 5 anos, como discutido no item 2.3.1. O primeiro estudo da autocicatrização, a partir de inclusões intencionais foi registrado no início dos anos 90 e as publicações só foram intensificadas em 2010, conforme seção 2.3.4.

De acordo com o levantamento realizado por HEARN (1998), alguns registros dos efeitos do fenômeno remontam 130 anos, destacando-se os trabalhos de HYDE; SMITH (1889); GLANVILLE (1926). Ainda segundo HEARN (1998), destacam-se também

como precursores os seguintes trabalhos: SOROKER; DENSON (1926); BRANDEIS (1937); TURNER (1937); LAUER; SLATE (1956); LOVING (1968); WAGNER (1974); CLEAR (1985).

Algumas pesquisas realizadas no século passado permitiram o estabelecimento dos principais mecanismos envolvidos na cicatrização autógena, a partir de abordagens teóricas e procedimentos experimentais de permeabilidade (HEARN, 1996; HEARN; MORLEY, 1997; KERMANI, 1991). Neste sentido, RAMM; BISCOPING (1998) enumeraram as complexas interferências de natureza física, química e mecânica com a matriz cimentícia categorizadas com cinco causas potenciais (Figura 2.6):

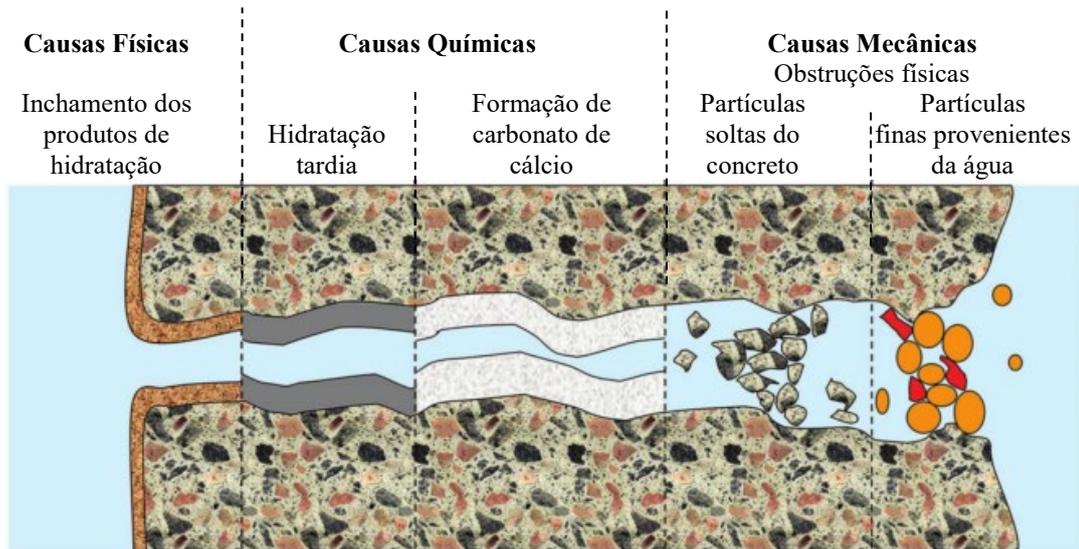


Figura 2.6 – Tipos de mecanismos que governam a autocicatrização autógena conforme o RILEM TC 221-SHC (DE ROOIJ *et al.*, 2013) adaptado de LI *et al.* (2018).

Os dois mecanismos principais de autocicatrização são: (i) a hidratação tardia ou contínua dos grãos de cimento anidro, e; (ii) a precipitação de carbonato de cálcio (CaCO_3) nas faces da fissura (DE BELIE *et al.*, 2018; GRANGER *et al.*, 2007). HUANG *et al.* (2016); LI *et al.* (2018) destacaram também a recristalização do CH lixiviado do interior da pasta como o terceiro mecanismo de maior relevância. Segundo os pesquisadores, os grãos anidros podem hidratar imediatamente a partir da entrada da água nas fissuras, enquanto a recristalização do CH e formação de CaCO_3 ocorrem mais lentamente.

Da mesma forma, NEVILLE (2002) esclareceu que a hidratação tardia é o principal mecanismo para concretos jovens, devido à retomada da hidratação dos grãos anidros a partir do contato com a água após o processo de fissuração, resultando no preenchimento

da fissura pelos C-S-H e CH. Em idades avançadas, o principal mecanismo é o de formação de CaCO_3 , que requer a presença de CO_2 dissolvido em água na fissura. A primeira hipótese impõe a somente a presença de água, enquanto a segunda exige também a presença de CO_2 dissolvido (GRANGER *et al.*, 2007).

Em princípio, o mecanismo de hidratação tardia é importante para recuperar as propriedades mecânicas do compósito, visto que os novos produtos de hidratação têm resistência semelhante ao C-S-H original e superior ao CaCO_3 (DE BELIE *et al.*, 2018; HEIDE; SCHLANGEN, 2007; QIAN *et al.*, 2009). HUANG; YE; DAMIDOT (2013) explicaram que os processos de nucleação e crescimento dos hidratos formados nas faces das fissuras são diferentes dos que ocorrem na região interna, em virtude do maior espaço disponível e da maior disponibilidade água na região da fissura (maior relação água/aglomerante).

GRANGER *et al.* (2007) relacionaram a recuperação mecânica com o preenchimento do novo C-S-H formado devido à hidratação tardia dos grãos de cimento anidro provocado pela presença de água na região da fissura. Além do C-S-H foram identificados principalmente CH por HUANG; YE; DAMIDOT (2013), como os principais produtos de cicatrização formados pelo mecanismo de hidratação tardia.

Da mesma forma, HILLOULIN *et al.* (2016) atribuíram o ganho mecânico após a cicatrização ao desenvolvimento de CH e C-S-H, enquanto que o ganho de rigidez foi atribuído especialmente à formação de AFt e CA(S)H. Os principais produtos de cicatrização identificados por JACOBSEN; MARCHAND; HORNAIN (1995) foram C-S-H, CH e AFt.

Segundo EDVARDBSEN (1999), a precipitação de CaCO_3 pode acontecer assim que os íons Ca^{+2} estejam disponíveis nas faces da fissuras. Logo, o primeiro processo de formação de CaCO_3 ocorre na superfície da fissura durante a fase inicial de exposição à água. Já o segundo, ocorre através do processo de difusão com o preenchimento dos espaços, resultando na formação de uma densa camada de cristais de CaCO_3 , responsável pelo bloqueio do fluxo de água. Evidentemente, a segunda fase é mais lenta que a primeira.

A formação do CaCO_3 procedente da carbonatação consiste na reação química entre os íons cálcio (Ca^{+2}) originados da matriz de concreto e a água disponível na forma de íons

bicarbonatos (HCO_3^-) ou íons carbonatos (CO_3^{2-}) ou através do dióxido de carbono presente no ar (CO_2). As reações estão indicadas de acordo com o pH da solução (Equação 1 e Equação 2) e ilustradas na Figura 2.7 (EDVARSDEN, 1999):

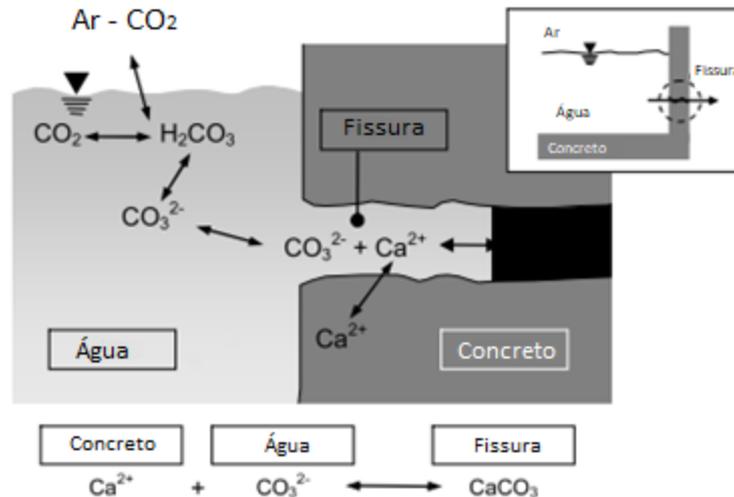
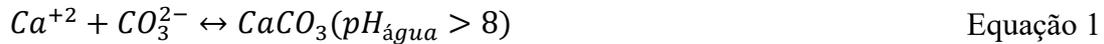


Figura 2.7 – Ilustração do processo de carbonatação no sistema $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (EDVARSDEN, 1999 adaptado de MIHASHI; NISHIWAKI, 2012).

Alguns pesquisadores reportaram a diminuição da permeabilidade devido ao selamento da fissura causado pela precipitação de CaCO_3 . (GAGNÉ; ARGOUGES, 2012; LIU *et al.*, 2017; ROIG-FLORES *et al.*, 2016; SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2012; YILDIRIM *et al.*, 2015).

Por outro lado, não há consenso referente à influência da precipitação CaCO_3 no ganho de resistência. HOMMA; MIHASHI; NISHIWAKI (2009) atribuíram as recuperações da resistência à tração em compósitos fibrosos à formação de CaCO_3 na região da fissura. QIAN *et al.* (2009) atribuíram a maior recuperação de rigidez à presença de CaCO_3 nas microfissuras. De outro modo, YANG *et al.* (2009) relacionaram a menor resistência à tração em ECCs (*Engineered Cementitious Composites*) com a presença de CaCO_3 . PARKS *et al.* (2010) não observaram ganhos significativos na resistência de concretos em soluções com maior concentração de íons cálcio. VAN TITTELBOOM

et al. (2012) atribuíram a recuperação modesta das propriedades mecânicas à carbonatação e hidratação tardia.

As causas físicas, provocadas pelo aumento de volume dos produtos de hidratação, e as mecânicas causadas por obstruções de detritos e partículas finas, provenientes do processo de fratura ou impurezas na água, exercem pouca influência na cicatrização autógena (DE BELIE *et al.*, 2018; EDVARDBSEN, 1999). HEARN (1996); HEARN; MORLEY (1997) atribuíram o bloqueio do fluxo e, conseqüentemente, a diminuição da permeabilidade à formação do C-S-H nos capilares causado pela ressaturação da água. KERMANI (1991) associou os mecanismos de cicatrização com as condições de ensaio. Portanto, as obstruções de fragmentos do concreto foram relacionadas com o menor selamento da fissura, enquanto que os mecanismos de expansão dos hidratos e a hidratação tardia foram relacionados ao maior selamento.

2.3.3.1. Fatores que afetam a autocicatrização autógena

Segundo DE BELIE *et al.* (2018); HUANG *et al.* (2016), os principais fatores que exercem influência sobre o processo de cicatrização são: (i) composição e idade do concreto; (ii) presença de água; e (iii) abertura e forma da fissura. Estes fatores estão agrupados na Tabela 2.1 em três classes de acordo com o RILEM TC 221-SHC (DE ROOIJ *et al.*, 2013):

Tabela 2.1 – Influência dos fatores na autocicatrização RILEM TC 221-SHC (DE ROOIJ *et al.*, 2013).

Concreto	Água	Fissura
Tipo de cimento	Pressão	Abertura
Tipo de adições	Gradiente de pressão	Comprimento
Tipo de agregado	Dureza	Única x Múltiplas fissuras
Idade	pH	Fissura acumulada
	Temperatura	

2.3.3.1.1. *Composição e idade*

2.3.3.1.1.1. *Tipo de cimento*

Segundo EDVARDBSEN (1999), o tipo de cimento exerce uma menor influência na cicatrização autógena. Porém, o teor de clínquer presente no cimento é um fator de maior

relevância, pois determina o suprimento de íons Ca^{2+} , conseqüentemente a capacidade de formação de CaCO_3 (DE BELIE *et al.*, 2018).

2.3.3.1.1.2. Adições à base de silicatos

VAN TITTELBOOM *et al.* (2012) constataram que a substituição parcial do cimento por escória ou cinza volante provocaram maior quantidade de material anidro remanescente disponível para potencializar o processo de cicatrização autógena através do mecanismo de hidratação tardia. Porém, como essas adições consomem o CH na reação pozolânica, a formação de CaCO_3 foi reduzida.

Portanto, o tipo e quantidade de adições à base de silicatos afetam a duração do mecanismo de autocicatrização a longo prazo, devido à sua capacidade pozolânica e à hidraulicidade latente, características discutidas em maiores detalhes no item 2.5.5 (DE BELIE *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2018; TERMKHAJORNKIT *et al.*, 2009; VAN TITTELBOOM; DE BELIE, 2013).

2.3.3.1.1.3. Classe do concreto

Misturas cimentícias com alta resistência são caracterizadas pela baixa relação água/cimento, provocando o aumento da quantidade de aglomerante e a presença marcante de grãos de cimento anidros que origina a formação de C-S-H e CH procedente da hidratação tardia (HUANG; YE; DAMIDOT, 2013).

Da mesma forma, GRANGER *et al.* (2007) demonstraram que o emprego de misturas com relações água/aglomerantes baixas resultam em maiores quantidades de grãos anidros e maior capacidade de cicatrização.

Contudo, BREUGEL (2012) destacou que, atualmente, a redução da granulometria do cimento implicou na diminuição da quantidade de cimento anidro remanescente. Conseqüentemente, houve redução na capacidade de cicatrização autógena nas estruturas de concreto atuais.

Através de ensaios de permeabilidade e calorimetria, VAN TITTELBOOM *et al.* (2012) demonstraram que o aumento da relação água/cimento de 0,4 para 0,5 diminuiu a capacidade de cicatrização devido à hidratação tardia.

2.3.3.1.1.4. *Idade*

A idade do concreto é um fator que influencia de forma relevante a cicatrização autógena, visto que misturas jovens apresentam maior quantidade de grãos de cimento anidros disponíveis para o desenvolvimento de novos produtos de cicatrização. Para idades mais avançadas de hidratação, além da hidratação tardia, ocorre também a precipitação de CaCO_3 (DE BELIE *et al.*, 2018).

HUANG; YE; DAMIDOT (2013) comprovaram que, em pastas de cimento jovens, a quantidade de produtos de cicatrização na região da fissura é superior à quantidade encontrada nas misturas maduras, em virtude da maior disponibilidade de grãos anidros.

Segundo HEIDE; SCHLANGEN (2007), o aumento da idade de pré-fissuração implicou na diminuição da recuperação mecânica, isto é, quanto maior o grau de hidratação menor é o potencial de cicatrização.

GRANGER *et al.* (2007) observaram pequenas recuperações na flexão em concretos de alto desempenho pré-fissurados depois de tratamento térmico a 90 °C. Do mesmo modo, HILLOULIN *et al.* (2016) também identificaram que as fissuras, entre 10 e 20 μm , induzidas em idades avançadas (3 dias) exibiram menor o potencial de cicatrização.

2.3.3.1.2. *Presença de água*

NEVILLE (2002) defende que, qualquer que seja a reação química envolvida no processo, a presença de água nas fissuras é essencial, pois acelera a hidratação do cimento anidro, promove a lixiviação do CH das regiões mais afastadas da superfície da fissura e intensifica a carbonatação, principalmente devido à dissolução do CO_2 para reagir com o CH.

Em geral, a imersão em água tem sido relatada como a melhor condição de exposição para a autocicatrização, enquanto que a condição de exposição ao ar é a pior condição (ROIG-FLORES *et al.*, 2015a, 2015b). No entanto, há pesquisadores que demonstraram a melhor capacidade de cicatrização em ciclos de molhagem/secagem (SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2013).

Dentre quatro condições de exposição diferentes, MA; QIAN; ZHANG (2014) constataram que o ciclo de molhagem/secagem demonstrou o melhor desempenho no

que diz respeito à velocidade de cicatrização em ECCs inclusive quando comparado a condição de imersão em água. Os autores atribuíram este ganho de desempenho à facilidade de formação do CaCO_3 mediante a alta disponibilidade de CO_2 no ar durante o ciclo seco. Da mesma forma, YANG; YANG; LI (2011) também verificaram que o ciclo de molhagem/secagem é a condição ambiental mais importante na cicatrização de ECCs jovens.

PARKS *et al.* (2010) investigaram o efeito dos íons da água na cicatrização autógena. Os resultados indicaram que houve maior autocicatrização com ganho de resistência na presença suficiente de magnésio e silício na água, ao invés de íons cálcio.

Por fim, a água afeta as reações químicas e possibilita o transporte das partículas finas, podendo influenciar a eficiência do processo através de sua temperatura, pressão e gradiente de pressão RILEM TC 221-SHC (DE ROOIJ *et al.*, 2013). O aumento da alcalinidade da água favorece o processo de formação de CaCO_3 (DE BELIE *et al.*, 2018).

2.3.3.1.3. Abertura e forma da fissura

A influência dos diversos fatores no desempenho da cicatrização autógena discutidos ao longo do texto aliada à diversidade de combinações possíveis dificulta obter generalizações sobre a largura máxima de fissura cicatrizável (DE ROOIJ *et al.*, 2013; NEVILLE, 2002).

Considera-se que o mecanismo autógeno é mais eficiente na autocicatrização de fissuras mais estreitas. Em geral, a faixa considerada é entre 10 μm até 100 μm , com pequena margem de tolerância superior, porém a abertura cicatrizável será sempre inferior a 300 μm e na presença de água (DE BELIE *et al.*, 2018).

Logo, o potencial de cicatrização autógena pode ser substancialmente aumentado limitando-se a abertura da fissura (DE BELIE *et al.*, 2018). EDVARDBSEN (1999) comprovaram que a abertura de fissura e a pressão de água controlam a taxa de crescimento do CaCO_3 , conseqüentemente, a cicatrização autógena.

YANG *et al.* (2009) estabeleceram idealmente que os materiais cimentícios devem ter aberturas de fissuras abaixo de 150 μm para atingir um desempenho notável referente à cicatrização autógena considerando-se a recuperação mecânica e de durabilidade.

SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS (2013) afirmaram que a máxima abertura de fissura admissível para a recuperação das propriedades mecânicas e de transporte é 50 μm ou entre 50 μm a 150 μm para a recuperação parcial.

NISHIWAKI *et al.* (2014) reportaram que o selamento completo e a recuperação mecânica em compósitos cimentícios é obtida somente em aberturas de fissura suficientemente finas (menor que 100 μm). Portanto, a menor abertura de fissura pode ser considerada como uma propriedade essencial para a autocicatrização.

De outra forma, HEIDE; SCHLANGEN (2007) não constataram a influência de diferentes aberturas de fissura (20, 50, 100 e 150 μm) na recuperação mecânica, visto que obtiveram recuperações de resistências similares independentemente da abertura de fissura.

REINHARDT; JOOSS (2003) observaram o selamento completo de fissuras de até 100 μm submetidas ao gradiente hidráulico de aproximadamente 1 MPa/m e identificaram que fissuras mais finas apresentam maiores cinéticas de cicatrização, podendo ser intensificadas ainda mais pelo aumento da temperatura. Enquanto que VAN TITTELBOOM *et al.* (2012) relataram o completo fechamento de fissura com aberturas inferiores a 200 μm devido à precipitação da CaCO_3 .

GAGNÉ; ARGOUGES (2012) notaram que fissuras finas ($\approx 50 \mu\text{m}$) apresentam uma taxa de autocicatrização inferior às fissuras largas (maior que 200 μm), pois não há limitação de espaço para a formação dos hidratos. Assim, a abertura de fissura efetiva continua disponível para o suprimento de CO_2 e água. Por outro lado, para uma faixa de abertura inferior, HILLOULIN *et al.* (2016) verificaram que fissuras finas (5 μm) apresentam velocidades de cicatrização superiores às mais largas (10 μm). Além disso, confirmaram que o potencial de cicatrização é reduzido para fissuras entre 10 μm e 20 μm .

De acordo com a Figura 2.8, nota-se que a cinética da cicatrização é controlada pelo espaço acessível na região da fissura para o suprimento de água e CO_2 , bem como pela quantidade de reagentes disponíveis, por esta razão, os íons Ca^{+2} estão acessíveis nas proximidades e faces da fissura logo após a pré-fissuração. A partir da formação de uma densa camada de CaCO_3 nos poros da pasta e no espaço interno da fissura ocorre a diminuição da difusão de CO_2 e água (GAGNÉ; ARGOUGES, 2012).

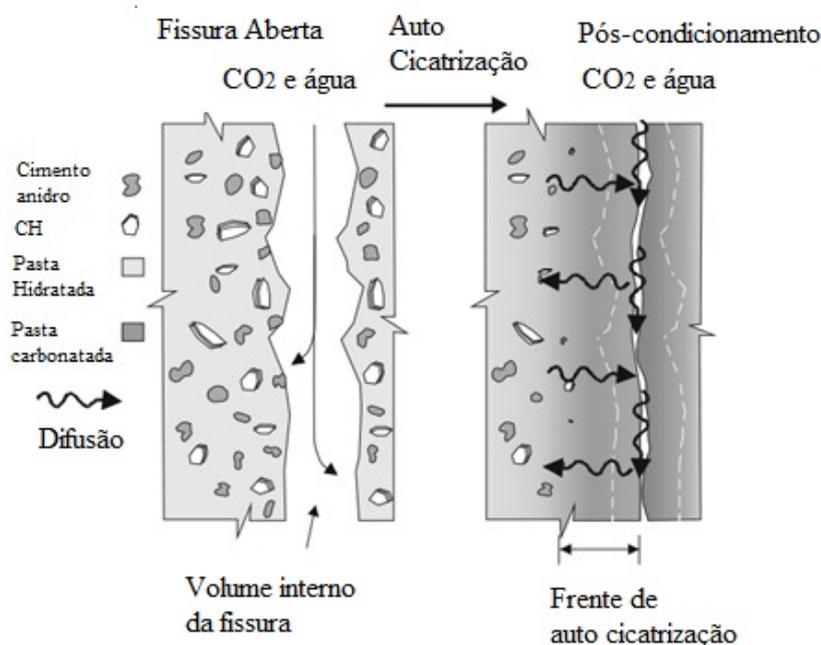


Figura 2.8 – Representação esquemática do mecanismo e cinética da autocicatrização (adaptado de GAGNÉ; ARGOUGES, 2012).

2.3.3.2. Autocicatrização autógena estimulada

Recentemente DE BELIE *et al.* (2018) categorizaram as adições minerais, os aditivos cristalizantes (CA) e os polímeros superabsorventes (SAP) como estimuladores de autocicatrização autógena. Estas estratégias visam o aprimoramento do processo de autocicatrização autógena através do fornecimento de água, melhoram a hidratação e/ou a recristalização.

Segundo FERRARA *et al.* (2018), o emprego do CA pode promover o fechamento de fissura no intervalo entre 300 μm até 500 μm . Entretanto, DE BELIE *et al.* (2018) afirmaram que este tipo de mecanismo geralmente é limitado por abertura entre 100 μm até 150 μm .

Como a proposta deste trabalho é investigar a eficiência do CA como estimulador de autocicatrização autógena, a seção 2.5 é dedicada exclusivamente à abordagem profunda deste aditivo químico comercial, que atualmente oferece um vasto campo de conhecimento a ser explorado. Na sequência, serão mencionados de forma breve alguns estimuladores de cicatrização autógena.

2.3.3.2.1. Aditivos minerais

Os aditivos minerais utilizados para autocicatrização são categorizados em aditivos expansivos e aditivos cristalizantes (SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2012). Em geral, os aditivos expansivos podem ser à base de sulfoaluminato de cálcio (CSA: *calcium sulfoaluminate based expansive additive*) ou UEA (*united expanding agent*) cujo efeito é produzir hidratos expansivos, como AFt mediante o contato do cimento com a água ou bentonita que incham volumetricamente pela absorção da água (AHN; KISHI, 2010; JIANG; LI; YUAN, 2015; KISHI *et al.*, 2007; NAGATAKI; GOMI, 1998; SISOMPHON; COPUROGLU, 2011; SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2012, 2013).

HUANG *et al.* (2016) reportaram alguns tipos de aditivos minerais estudados na literatura (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 – Aditivos minerais para autocicatrização (HUANG *et al.*, 2016).

Categoria	Materiais
Expansivos	Sulfoaluminato de cálcio: $C\bar{S}A$ ($4CaO.3Al_2O_3.SO_3$)
	Cal livre
	Anidrita
	<i>United expanding agent</i> : UEA
	Bentonita
	Argila montmorilonita, dióxido de silício e hidróxido de silicato de sódio e alumínio
Cristalizantes	Alguns tipos de carbonatos (Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, Li_2CO_3)
	Pó de talco
	Silicato de sódio (à base de sílica, ex: sílica ativa, cinza volante)

Alguns pesquisadores estimularam a cicatrização autógena de fissuras através dos mecanismos de expansão e cristalização pelo emprego de aditivos minerais. Este tipo de estímulo baseia-se nas próprias características intrínsecas da matriz cimentícia como: a alta alcalinidade e o ambiente úmido.

KISHI *et al.* (2007) avaliaram individualmente o efeito de aditivos cristalizantes a base de carbonatos de sódio e lítio ($NaHCO_3$, Na_2CO_3 e Li_2CO_3) e aditivo expansivo ($C_4A_3\bar{S}$).

Em geral, todos apresentaram desempenho satisfatório na recristalização e precipitação de produtos nas fissuras, com exceção do NaHCO_3 . Os principais produtos identificados por MEV/EDS foram C-A-S-H (*gehlenite hydrate*), AFt, AFm e CH, porém a longo prazo observou-se a formação de CaCO_3 .

Da mesma forma, afim de potencializar a precipitação na região da fissura, AHN; KISHI (2010) misturaram aditivos à base de carbonatos com agentes expansivos e verificaram a longo prazo, a recristalização de fases estáveis de C-A-H e AFt, pelo consumo do CH, além da formação de CaCO_3 .

2.3.3.2.2. Adições minerais

Algumas adições minerais como escórias de alto forno e cinza volante reagem de forma mais lenta que o cimento, resultando na presença de mais material aglomerante anidro remanescente e disponível para o mecanismo de hidratação tardia. Contudo, as adições minerais consomem CH, conseqüentemente, podem reduzir o potencial de cicatrização através da formação do CaCO_3 (PALIN; WIKTOR; JONKERS, 2015; QIAN *et al.*, 2009; TERMKHAJORNKIT *et al.*, 2009; VAN TITTELBOOM *et al.*, 2012).

2.3.3.2.3. Polímeros superabsorventes

Os SAPs são polímeros superabsorventes, com capacidade de estimular e promover a precipitação de produtos de cicatrização, portanto, são capazes de absorver a água de amassamento, inchar e servir como reservatório de água quando adicionado à mistura cimentícia. A água mantida em seu interior está disponível para a hidratação do cimento e é reabastecida na ocorrência de danos em ambientes úmidos. Portanto, estas características propiciam sua aplicação para fechamentos de fissuras do concreto. Para maiores informações destacam-se os seguintes trabalhos no âmbito internacional (LEE; WONG; BUENFELD, 2010; MIGNON *et al.*, 2017; SNOECK, 2015; SNOECK *et al.*, 2012, 2014; SNOECK; DE BELIE, 2016; VAN TITTELBOOM *et al.*, 2013, 2016). Recentemente, SANTOS (2018) iniciou no Brasil uma investigação sobre a atuação do SAP na promoção da autocicatrização de compósitos cimentícios de alta resistência.

2.3.3.2.4. *Fibras naturais*

As fibras naturais podem ser utilizadas tanto para controlar a propagação das fissuras, quanto para atuar como reservatórios de umidade, auxiliando o mecanismo de hidratação tardia. FERRARA *et al.* (2014) estudaram a recuperação mecânica de compósitos cimentícios híbridos com fibras de aço e sisal através do ensaio de flexão em 4 pontos. Os autores relacionaram a recuperação da capacidade de carga com a presença de fibras naturais, tendo em vista sua capacidade de reter água durante os ciclos de molhagem e promover a hidratação dos aglomerantes anidros.

2.3.4. Autocicatrização autônoma

Segundo VAN TITTELBOOM; DE BELIE (2013), o início dos anos 90 é marcado pelo primeiro trabalho que propôs a inclusão intencional de materiais, visando a obtenção de propriedades autocicatrizantes em matrizes cimentícias, tendo sido proposto por DRY (1994). Entretanto, somente após o ano de 2001 foi evidenciado o vasto aumento de publicações sobre autocicatrização, conforme apresentado na Figura 2.9.

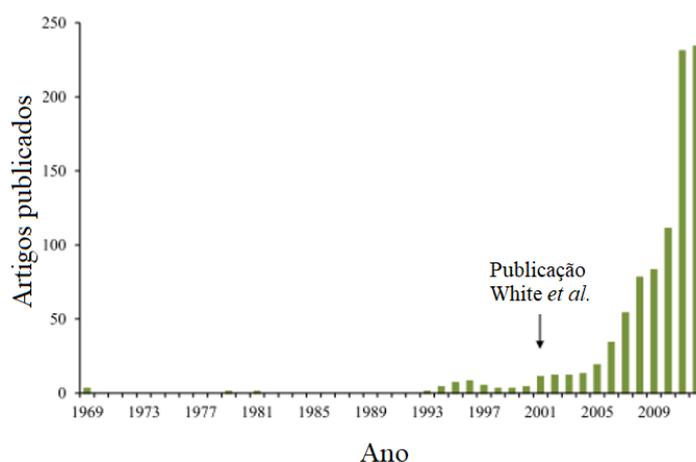


Figura 2.9 – Evolução da quantidade de artigos publicados sobre autocicatrização (adaptado de VAN TITTELBOOM; DE BELIE, 2013).

A literatura técnica recente propôs a atualização de termos e redefiniu conceitos referentes aos mecanismos de cicatrização, bem como categorizou algumas estratégias que potencializam a autocicatrização. Portanto, alguns termos foram revisados, tais como: *engineered self-healing* que se referia ao mecanismo autônomo; e *self-repairing*

que se relacionava ao processo realizado de modo passivo sem intervenção humana ou ativo com intervenção.

Segundo o conceito mais recente, autocicatrização autônoma refere-se à incorporação de adições projetadas e sofisticadas na matriz visando a autocicatrização, com capacidade de cicatrizar aberturas de 300 μm e até o limite superior de 1000 μm . O encapsulamento tem sido a técnica mais empregada para o fornecimento interno e direto de agentes de autocicatrização no local do dano, permitindo o reparo *in situ* (DE BELIE *et al.*, 2018).

A cicatrização através de cápsulas requer a adição de um agente de cicatrização em seu interior, cujo mecanismo é ativado a partir de sua liberação ou reação na região do dano, mediante a ruptura das cápsulas. Há diversos fatores que podem interagir com o agente, como por exemplo: umidade, ar, calor, materiais reativos presentes na matriz ou um segundo componente presente nas cápsulas. HILLOULIN *et al.* (2015) relataram que a substituição de cápsulas poliméricas pelas de vidro é promissora, dada sua capacidade de resistir ao processo de mistura e a possibilidade de emprego em larga escala no futuro.

A utilização de bactérias destaca-se como outra alternativa, podendo ser incorporadas em agregados leves, ou ainda em aplicações associadas à agentes biológicos e químicos em argilas expandidas, dada intensificação da precipitação do CaCO_3 pelas bactérias e, conseqüentemente, o fechamento das fissuras (TZIVILOGLOU *et al.*, 2016).

Maiores informações sobre algumas estratégias de cicatrização autônoma via encapsulamento de polímeros, minerais ou bactérias, através de micro ou macrocápsulas ou sistema vasculares estão disponíveis em (CHEN; QIAN; HUANG, 2016; GUPTA; PANG; KUA, 2017; HUANG *et al.*, 2016; JONKERS *et al.*, 2010; JONKERS; SCHLANGEN, 2007; JONKERS; THIJSEN, 2010; MAES; VAN TITTELBOOM; DE BELIE, 2014; VAN TITTELBOOM *et al.*, 2010, 2011; VAN TITTELBOOM; DE BELIE, 2013; VIJAY; MURMU; DEO, 2017; WIKTOR; JONKERS, 2010, 2011).

2.4. METODOLOGIA PARA AVALIAR A CAPACIDADE DA AUTOCICATRIZAÇÃO

O recente relatório do estado da arte elaborado por FERRARA *et al.* (2018) aponta a grande variedade de metodologias empregadas para avaliar a eficácia da autocicatrização, bem como a necessidade de normatização e unificação dos métodos de ensaio. No COST ACTION CA 15202 SARCOS (2016) foi atestado que as tecnologias de cicatrização somente serão competitivas com as técnicas de reparo convencionais quando os métodos de caracterização comparativos para a verificação do desempenho forem desenvolvidos.

A padronização dos métodos de avaliação para a comparação universal da eficiência da cicatrização é indispensável para possíveis aplicações práticas, conforme destacado pelo Comitê Técnico RILEM SHE (XING *et al.*, 2016) que sucederá o RILEM TC 221-SHC (DE ROOIJ *et al.*, 2013). Um dos escopos do relatório ainda em fase de elaboração é focar nos métodos de ensaio para avaliar a eficiência da autocicatrização do concreto sob a perspectiva do autosselamento das fissuras e da autorrecuperação da capacidade de carga da estrutura.

A indução de uma única fissura com controle de abertura e elevada uniformidade é desafiador. DI PRISCO; FERRARA; LAMPERTI (2013); PRISCO; LAMPERTI; LAPOLLA (2010) propõe a criação de uma única fissura com abertura controlada através do ensaio de tração por compressão diametral em amostras com entalhe. O emprego de fibras na mistura cimentícia pode ser um artifício utilizado para controlar e obter diferentes classes de níveis de dano.

As fibras podem melhorar o potencial de cicatrização autógena através do controle da abertura de fissura. O recente estado da arte publicado por CUENCA; FERRARA (2017) discute a função das fibras na melhoria da autocicatrização de FRCCs (*Fiber Reinforced Cementitious Composites*). Os pesquisadores reportaram que o PVA é a fibra mais investigada nos estudos de autocicatrização, seguida das fibras de aço, polipropileno e fibras naturais.

NISHIWAKI *et al.* (2012) estudaram a capacidade de cicatrização em placas de FRCCs com diferentes tipos de fibras sintéticas submetidas ao ensaio de tração direta. A boa

atuação das fibras na capacidade de cicatrização foi atribuída tanto as propriedades químicas da fibra, quanto às características geométricas da superfície da fissura. Isto porque as fibras não apenas controlam a abertura de fissura, como atuam como local preferencial para precipitação química, especialmente as de PVA com alta polaridade, devido à presença do grupo OH^- , favorecendo a formação de carbonato de cálcio devido à atração de Ca^{2+} pelo grupo hidroxila.

NISHIWAKI *et al.* (2014) constataram que as maiores recuperações de resistência em FRCCs foram em misturas com 2% V_f de PVA ou em misturas híbridas de fibras de aço e PE (0,75 + 0,75)% V_f . Os compósitos híbridos demonstraram recuperação total da resistência, mesmo para aberturas de fissura de 700 μm . Neste caso, o ganho pode ser atribuído à aderência mecânica dada pela geometria da fibra de aço, diferente das misturas com PVA onde é possível uma contribuição química pela interação das fibras com a mistura cimentícia.

HOMMA; MIHASHI; NISHIWAKI (2009), identificaram que a presença de fibras de PE favoreceu mais a cristalização de produtos em sua superfície do que as fibras de aço. Portanto, os autores verificaram que além do controle da abertura de fissura, algumas fibras atuam como espaços de nucleação para a precipitação de produtos da cicatrização, conseqüentemente, contribuindo para a eficiência da cicatrização autógena.

KIM; KANG; AHN (2014) avaliaram a cicatrização em HPFRCCs (*High Performance Fibre Reinforced Cementitious Composite*) com diferentes tipos de fibra de aço adicionadas no teor de 2% V_f e com comprimento de 30 mm. A geometria da fibra de aço influenciou o controle da abertura de fissura, conseqüentemente, aumentou a recuperação da capacidade de carga após a cicatrização das amostras avaliadas por tração direta.

FERRARA *et al.* (2017) observaram melhora na recuperação da capacidade de carga e rigidez para diferentes condições de exposição em HPFRCCs com fração volumétrica de 1,28% fibras de aço com 13 mm, submetidos a flexão em 4 pontos. Os autores atribuíram o aumento da capacidade de cicatrização à hidratação tardia dos aglomerantes anidros, presentes em alto teor na mistura.

FERRARA (2014); FERRARA; KRELANI; MORETTI (2016) investigaram a atuação de 0,5% m.c. de CA na capacidade de cicatrização em HPFRCCs com fibras de aço

através de flexão em 4 pontos. Os pesquisadores identificaram que a presença de CA melhorou a recuperação mecânica das misturas devido ao efeito sinérgico entre as fibras e o aditivo, resultante do pré-tensionamento químico.

CUENCA; TEJEDOR; FERRARA (2018) investigaram a autocicatrização em FRCs (*Fiber Reinforced Concrete*) com 0,8% CA e fração volumétrica de 0,51% de fibras de aço com 60 mm. Os prismas foram pré-fissurados por tração indireta (*Double Edge Wedge Splitting*). Os pesquisadores verificaram que a melhoria na capacidade de selamento promovida pelo CA é mais relevante em fissuras mais estreitas de 150 μm . O baixo teor de fibra pode ter diminuído a influência da orientação na capacidade de selamento de fissura, mesmo quando as fibras foram orientadas perpendicular à fissura.

2.5. ADITIVOS CRISTALIZANTES

2.5.1. Meta-análise da literatura

A revisão sistemática da literatura foi realizada com ênfase no levantamento dos trabalhos referentes à ação de aditivos cristalizantes na autocicatrização de concretos, baseada na metodologia da Teoria do Enfoque Meta Analítico – TEMAC proposta por MARIANO; SANTOS (2017).

O objetivo desta pesquisa foi identificar em quais países estão concentrados o maior número de publicações e quais são os autores mais ativos nesta área de pesquisa. As palavras-chave definidas foram: “*crystalline*”, “*admixture*”, “*concrete*”, “*self*” e “*healing*”.

A partir da análise do mapa de densidade apresentado na Figura 2.10, notou-se que o país com maior número de publicações no assunto é a Itália, seguida pela China. Vale ressaltar que na Itália e na Espanha concentram-se o maior número de publicações com ênfase em cristalizantes, enquanto na china a abordagem é tanto nos aditivos minerais (cristalizantes e expansivos) quanto nas adições minerais (sílica ativa, cinza volante e metacaulim). O critério da busca consistiu em filtrar os países que possuísem ao menos 8 publicações.

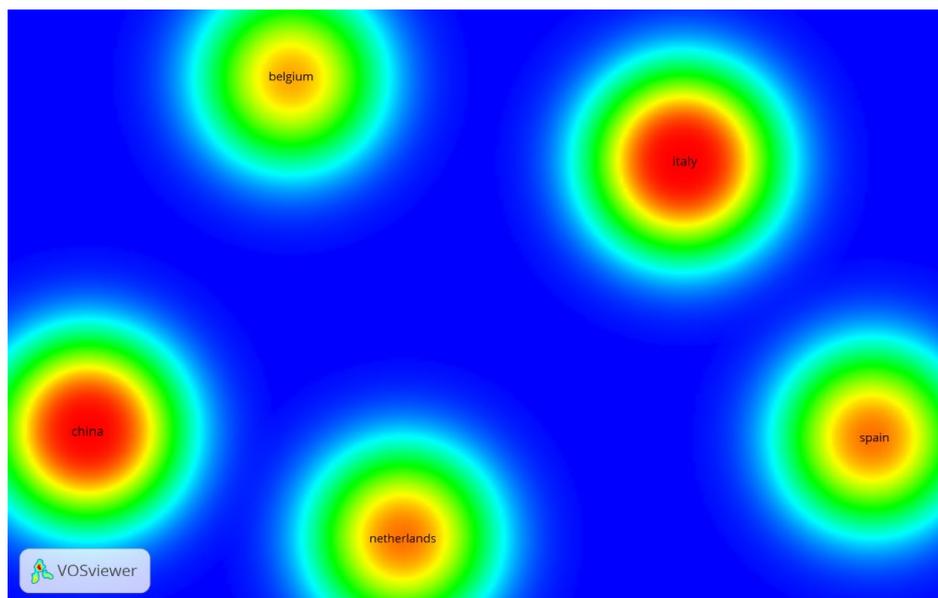


Figura 2.10 – Mapa de densidade com a identificação dos países com maior quantidade de publicações fornecido pelo software VOSviewer.

De acordo com o mapa de densidade apresentado na Figura 2.11, observou-se que Ferrara acumula o maior número de publicações sobre o assunto. O critério estabelecido para visualização no mapa foi de pelo menos 3 publicações por autor. Embora com menor quantidade de trabalhos publicados, os seguintes autores destacam-se por suas contribuições relevantes nesta linha de pesquisa: Sisomphon; Koenders; Krelani e Roig-Flores.

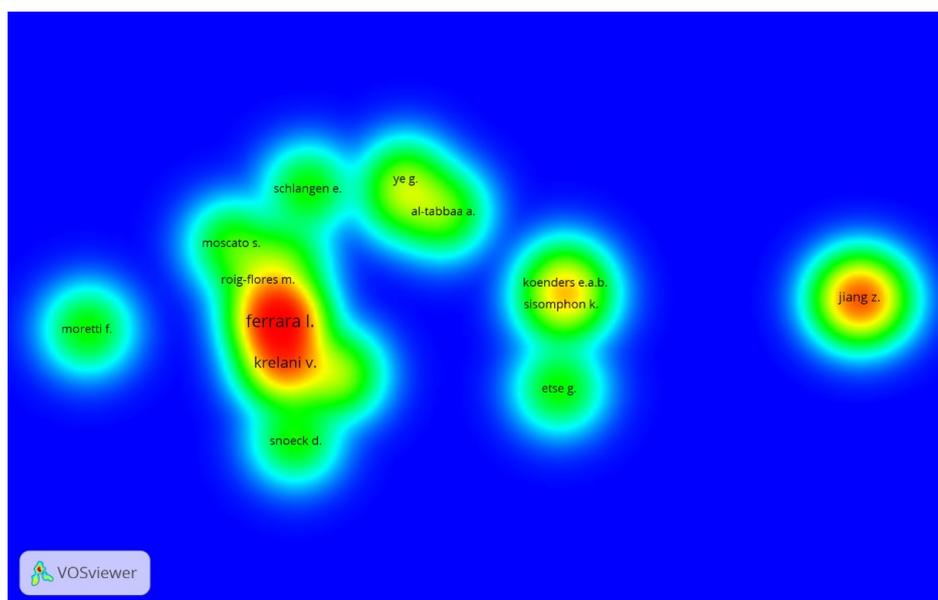


Figura 2.11 – Mapa de densidade com a identificação dos autores que mais publicaram e a inter-relação das publicações fornecidas pelo software VOSviewer.

2.5.2. Importância do emprego de aditivos

O principal propósito do uso de aditivos químicos é melhorar algumas propriedades no estado fresco e/ou no estado endurecido dos sistemas cimentícios para determinado tipo de aplicação.

Contudo, para desempenhar certas funções, ocorrem interações físicas e químicas no sistema cimento-aditivo, pois a presença de aditivos provoca alterações no curso das reações de hidratação do cimento, na cinética de nucleação e no crescimento dos hidratos, assim como na morfologia dos produtos de hidratação (CHEUNG *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2015).

Portanto, em virtude de muito aditivos impactarem a reatividade das fases do clínquer, a dispersão dos grãos de cimento e a taxa de dissolução dos sulfatos, algumas pesquisas dedicaram-se à investigar a interação cimento-aditivo (HANEHARA; YAMADA, 1999; JOLICOEUR; MARC-ANDRE SIMARD, 1998; SANDBERG; ROBERTS, 2005). Somando-se a isso, BEDARD; MAILVAGANAM (2006) destacaram também os sérios problemas relacionadas a incompatibilidade aditivo-aditivo, proveniente do uso conjunto de vários tipos de aditivo no material cimentício.

Esta tese trata da aplicação de aditivos cristalizantes como estimulador de autocicatrização autógena de fissuras, com base na capacidade de recuperação das propriedades mecânicas e de durabilidade. O aditivo cristalizante será designado ao longo do texto por CA (*Crystalline Admixture*), denominação comercialmente empregada.

Portanto, neste capítulo conceitua-se e define-se esta tecnologia, apresentam-se alguns mecanismos de ação propostos na hidratação do cimento, reúne seus efeitos e desempenho, particularmente nas propriedades do concreto. Por fim, reúnem-se as principais e mais recentes pesquisas referentes à atuação deste tipo de aditivo como promotor da autocicatrização de fissuras e como redutor de permeabilidade de materiais cimentícios.

2.5.3. Definição

A Norma Europeia EN 934-2 (2001) classifica os CAs como aditivos resistentes à água (*water resisting admixture*) e estabelece três requisitos específicos: (i) absorção capilar; (ii) resistência à compressão, e; (iii) teor de ar no concreto fresco. A ABNT NBR 11768 (2011) não estabelece requisitos para esta classe de aditivo.

Segundo o Comitê do ACI 212.3R (2016), os CAs pertencem a categoria dos aditivos redutores de permeabilidade cuja designação é PRAs (*Permeability-reducing Admixtures*).

Os PRAs subdividem-se de acordo com sua capacidade em reduzir a penetração de água com ou sem pressão hidrostática, em duas subcategorias: PRAN (aditivos redutores de permeabilidade submetidos às condições não hidrostáticas) e PRAH (aditivos redutores de permeabilidade expostos às condições hidrostáticas). Tradicionalmente, os aditivos PRAN também são conhecidos *dampproofing admixtures* e os aditivos PRAH como *waterproofing admixtures*.

O PRAH é indicado para prevenir a passagem da água sob pressão hidrostática ou autosselar microfissuras. O PRAN é recomendado para retardar, sem cessar completamente, o ingresso e passagem de água na forma líquida ou de vapor, em condições de pressão menos severas dadas por ações capilares. Seu efeito torna a superfície do concreto repelente à água ou pouco molhável, portanto, sua contribuição significativa é manter a qualidade estética do concreto a longo prazo, prevenindo a entrada de águas das chuvas e lençóis freáticos (MAILVAGANAM, 1995a; RIXOM; MAILVAGANAM, 1999).

A avaliação da eficiência do uso de PRAs visando o aumento da durabilidade do concreto oferece vasto campo de estudos a serem aprofundados. HASSANI E. *et al.* (2017) destacaram que o crescimento significativo da utilização dos PRAs não implicou no aumento de informações quantitativas adequadas para permitir sua utilização com maior confiabilidade. Os pesquisadores apontaram alguns resultados contestáveis a respeito de seu desempenho que corroboram com o aumento da insegurança do seu uso. Da mesma forma, CAPPELLESSO *et al.* (2016) destacaram: a escassez da literatura técnica; a diversidade de produtos; e os vários tipos de aplicação.

HASSANI E. *et al.* (2017) concluíram que os aditivos hidrofóbicos repelentes à água classificados como PRAN, reduziram a capacidade de penetração de água em 45%, devido à formação de uma fina camada hidrofóbica nas paredes dos capilares da matriz de concreto e também à precipitação de materiais não solúveis na estrutura capilar. Informações mais detalhadas sobre a composição química deste tipo de aditivo, o mecanismo de formação da camada e seus efeitos no concreto podem ser obtidas em RIXOM; MAILVAGANAM (1999). Esta categoria não faz parte o escopo deste trabalho.

Os PRAHs são indicados para reduzir a permeabilidade do concreto e autocicatrizam fissuras em condições hidrostáticas (ACI 212.3R, 2016; MAILVAGANAM, 1995a, 1995b; RIXOM; MAILVAGANAM, 1999). Portanto, os CAs pertencem à categoria dos PRAHs e, desta maneira, o aprofundamento do seu modo de ação e seus efeitos são objetos de estudo desta tese.

Segundo o fabricante, o emprego da tecnologia cristalizante reforça a habilidade de vedação de fissuras sem intervenção e sela fissuras de até 400 µm. Um vasto grupo de materiais pertencem à categoria genericamente chamada de aditivos cristalizantes, cuja formulação patentada é mantida em confidencialidade. PAZDERKA (2016); PAZDERKA; HÁJKOVÁ (2016); REITERMAN; PAZDERKA (2016) também ressaltaram a dificuldade de se obter informações referentes à composição química deste produto comercial.

Segundo DE NARDI *et al.* (2017); FERRARA; KRELANI; MORETTI (2016); MAILVAGANAM (1995b, 1995a); PAZDERKA (2016); REITERMAN; PAZDERKA (2016); ZIZKOVA *et al.* (2018), os CAs são compostos por partículas de composição química diversa, como: cimentos; *fillers*; pozolanas; escórias; areias; pós silicosos; e “produtos químicos ativos”. As características físico-químicas dos CAs possibilitam sua atuação tanto como inertes, quanto como ativos químicos.

2.5.4. Critérios de seleção

São diversas as razões relacionadas à escolha deste produto para o estudo do seu desempenho como estimulador de autocicatrização. O apelo tecnológico e operacional do aditivo, considerando-se as facilidades de aquisição, de implementação e de

aplicação deste material na mistura cimentícia a ser cicatrizada. Estas facilidades são ainda mais notórias quando comparadas a outros agentes de cicatrização autônoma (seção 2.3.4).

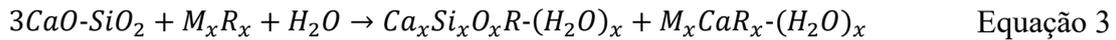
O interesse da indústria da construção em difundir o uso de CA como estimuladores de cicatrização autógena do concreto representa uma oportunidade para o desenvolvimento de tecnologias de autocicatrização, por outro lado a grande variedade de composições dos produtos representam um vasto campo de conhecimento a ser explorado pela comunidade científica, conforme ressaltado também por DE BELIE *et al.* (2018).

A grande quantidade de publicações com destaque muito maior nos efeitos do CA indica a necessidade de pesquisas com maior ênfase em análises microestruturais, visando a contribuição do entendimento dos mecanismos envolvidos na ação do CA. Além disso, alguns resultados relatados na literatura não são totalmente conclusivos no que diz respeito ao seu desempenho, gerando assim insegurança na sua utilização.

A identificação de parâmetros que possam influenciar o desempenho do CA como promotor de cicatrização também representa uma linha de conhecimento a ser explorada. Portanto, o emprego de tecnologia cristalizante requer a confirmação do seu potencial de restauração das propriedades originais para a aplicação pretendida.

2.5.5. Mecanismos de ação

Em virtude da natureza hidrofílica e reativa do CA, o suprimento de água é primordial para estimular a precipitação de cristais na fissura. O Comitê do ACI 212.3R (2016) propõe que a reação entre o CA (M_xR_x) e o C_3S do cimento na presença de umidade provoque a formação de C-S-H mais denso ligado com depósitos cristalinos e um precipitado bloqueador de poro ($M_xCaR_x-(H_2O)_x$) nas microfissuras e capilares existentes, resultando no aumento da resistência à penetração de água sob pressão. Este mecanismo análogo a formação de C-S-H, é descrito pela Equação 3 e também referenciado por outros pesquisadores (CUENCA; FERRARA, 2017; DE BELIE *et al.*, 2018; DE NARDI *et al.*, 2017; FERRARA *et al.*, 2015; FERRARA; KRELANI; CARSANA, 2014; FERRARA; KRELANI; MORETTI, 2016; HASSANI E. *et al.*, 2017; JOA *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2018; ROIG-FLORES *et al.*, 2015b, 2016, 2015a):



Segundo MAILVAGANAM (1995b), a atuação do CA pode causar tanto o bloqueio dos poros, como provocar a formação de uma camada hidrofóbica nos capilares, ou ainda apresentar ambos os efeitos. A formação cristalina não solúvel na microestrutura protege permanentemente o concreto contra a penetração de água e outros líquidos, resultando na redução da permeabilidade do material cimentício e em propriedades hidrofóbicas após seu endurecimento (Figura 2.12).



Figura 2.12 – Ação do aditivo cristalizante no bloqueio e revestimento hidrofóbico em fissuras ou capilares (adaptado de MAILVAGANAM, 1995b).

Os produtos químicos hidrofílicos como o CA utilizam a água para catalisar e reagir com as partículas de cimento e produzir a estrutura cristalina. Fisicamente obstruem o sistema de poros e precipitam hidratos nas fissuras e na zona de transição de maneira suficiente para resistir a penetração de água sob pressão (BIPARVA; YUERS, 2010; JIANG; LI; YUAN, 2015). A Figura 2.13 ilustra este processo de formação das estruturas cristalinas.

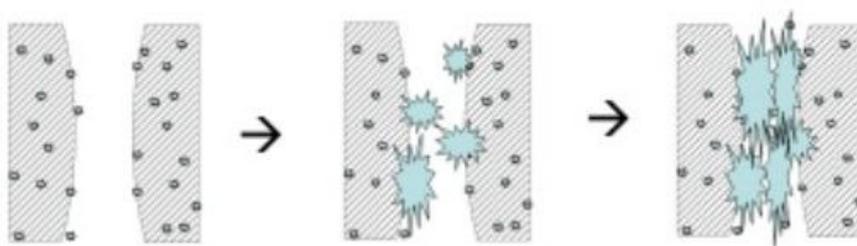


Figura 2.13 – Representação esquemática da natureza hidrofílica do CA e formação de cristais (BIPARVA; YUERS, 2010).

A natureza hidrofílica do CA aliada à sua constituição química, composta por silicatos, pozolanas, escórias e *fillers*, resultam no mecanismo de hidratação tardia ou a longo

prazo. A característica de hidraulicidade latente³ desses ativos químicos é particularmente interessante sob a perspectiva da autocicatrização devido à evolução das fissuras ao longo da via útil da estrutura. Portanto, é desejável que os CAs tenham capacidade de hidratação mesmo após o período inicial de cura, pois enquanto houver espaço disponível para precipitação, aglomerante anidro e CH, ocorrerá a recristalização tanto na porosidade capilar do concreto quanto nas fissuras (AHN; KISHI, 2010; FERRARA; KRELANI; MORETTI, 2016; LUCAS *et al.*, 2016; MAILVAGANAM, 1995b, 1995a; TERMKHAJORNKIT *et al.*, 2009; VAN TITTELBOOM *et al.*, 2012).

Neste sentido, JIANG; LI; YUAN (2015) acrescentaram que as condições ambientais podem prolongar o tempo de autocicatrização, em razão dos íons responsáveis pela cristalização serem drenados pelo fluxo de água nos entornos da fissura. Portanto, concluíram que a autocicatrização de fissuras é um processo que depende do tempo e das condições ambientais.

Alguns estudos sugerem que a reação dos ativos químicos a base de silicatos provenientes do CA ocorra com o CH em presença de umidade e forme uma estrutura cristalina insolúvel responsável pelo preenchimento dos poros e fissuras (CAPPELLESSO *et al.*, 2016; DE NARDI *et al.*, 2017; SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2012, 2013; YODMALAI *et al.*, 2011).

SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS (2013) atestaram que os mecanismos predominantes da cicatrização interna das fissuras, responsáveis pelo ganho das propriedades mecânicas, são a hidratação tardia e a expansão dos grãos anidros, sendo que os hidratos identificados em maior quantidade foram o CaCO₃, C-S-H e AFt. FERRARA; KRELANI; MORETTI (2016) também sugeriram o processamento de reação pozolânica do CA, tendo por base a identificação de C-S-H por MEV/EDS. Da mesma forma, HASSANI E. *et al.* (2017) identificaram a presença de sílica ativa no CA por espectros de FTIR e atribuíram o refinamento do poro do concreto à substituição do CH por C-S-H.

³ Significa que a atividade hidráulica só pode se manifestar em consequência da reação química de outros compostos, como produtos da hidratação do cimento que coexistem na mistura. Outra possibilidade é quando o material cimentício é praticamente inerte, mas tem efeito catalizador na hidratação de outros materiais, favorecendo assim a nucleação de densificação da pasta de cimento.

SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS (2012) complementaram que a presença de CA pode estimular a formação de CaCO_3 contribuindo principalmente com o mecanismo de fechamento externo da fissura. Segundo os pesquisadores, a presença do CA impulsiona a dissolução de íons Ca^{2+} . Desta forma, a localização externa da fissura passa a ter concentrações ótimas tanto de Ca^{2+} liberados da matriz, quanto de íons carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-) dissolvidos em água, resultando na precipitação de CaCO_3 , responsável pelo aumento da durabilidade do material (Figura 2.14). ROIG-FLORES *et al.* (2016) também identificaram CaCO_3 provenientes das fissuras de concretos com e sem aditivo cristalizante.

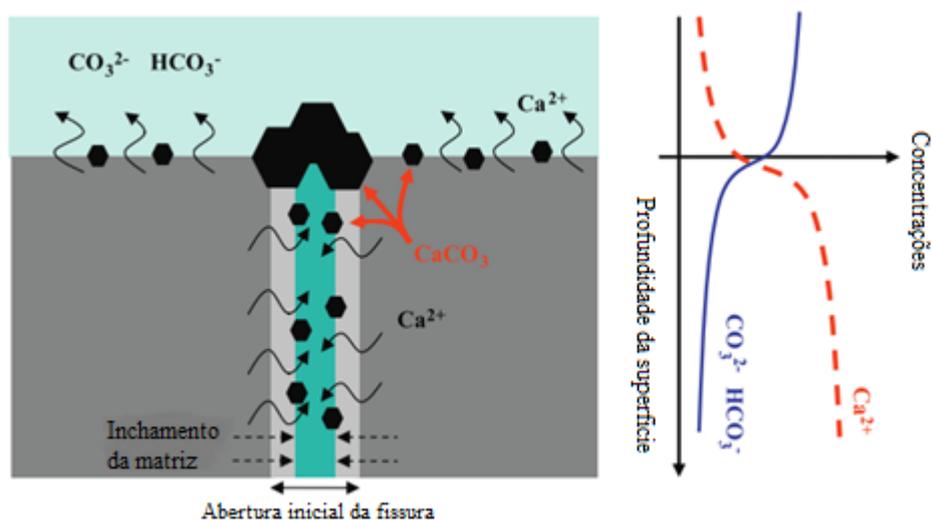


Figura 2.14 – Ilustração da precipitação de carbonato de cálcio estimulada pelo aditivo cristalizante (adaptado de SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2012).

HUANG *et al.* (2016); LI *et al.* (2018) afirmaram que o processo de recristalização do CH lixiviado do interior da pasta é um dos mecanismos de maior relevância para a cicatrização autógena. A presença do CA na pasta aumenta a dissolução de íons Ca^{2+} , estimulando assim esse processo de recristalização. ZIZKOVA *et al.* (2018) apontaram que o CH foi o principal hidrato identificado em argamassas com 1,5% CA. Do mesmo modo, PAZDERKA (2016); PAZDERKA; HÁJKOVÁ (2016); REITERMAN; PAZDERKA (2016); ZIZKOVA *et al.* (2018) defendem que o CA possa estimular a formação temporária de CH, conforme mecanismo detalhado a seguir.

Segundo RAHHAL *et al.* (2012), as adições minerais estimulam a hidratação de forma física e química. Enquanto o *filler* silicoso interage com o CH e produz C-S-H muito lentamente, o *filler* calcário reage com a fase C_3A do cimento e forma carboaluminato.

As diferentes interações físico-químicas com o cimento são decorrentes das propriedades particulares de cada tipo e sua origem geoquímica. O *filler* silicoso possui caráter químico ácido, textura totalmente compacta e interage com o CH, atuando como pontos de nucleação. Já o *filler* calcário tem caráter básico, textura granular (maior capacidade de absorção de umidade) e atua como pontos de precipitação dos cristais de CH.

Conforme ilustrado na Figura 2.15, as partículas de *filler* assumem cargas positivas e negativas, quando dispersas em água, que funcionam como um polo de atração pelos íons Ca^{2+} e OH^- . Como já mencionado, de acordo com sua natureza química, os *fillers* podem atuar como pontos de nucleação ou precipitação para o CH, conforme detalhado a seguir (RAHHAL *et al.*, 2012).

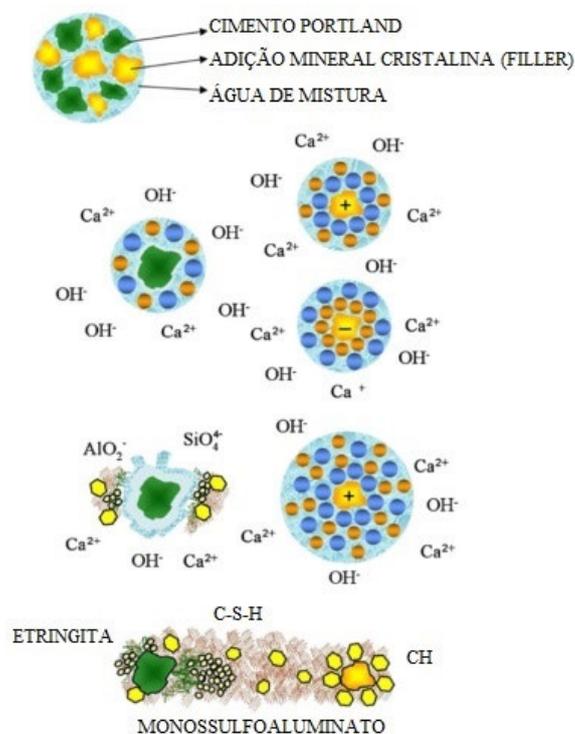


Figura 2.15 – Representação esquemática da hidratação do cimento com *fillers* (adaptado de RAHHAL *et al.*, 2012).

No caso do *filler* silicoso (quartzo moído) quando disperso em água, sua superfície se torna negativa, pois o grupo silanol Si-OH perde um próton (H^+) para a solução. A superfície da partícula carregada negativamente atrai principalmente íons Ca^{2+} (contra-íons) da fase aquosa (Figura 2.16). Em virtude da diferença entre os raios iônicos, os contra-íons fortemente adsorvidos não vão balancear a carga superficial.

Conseqüentemente, haverá a formação de uma segunda camada de íons fracamente retida à medida que se distancia mais da superfície da partícula. A carga superficial será neutralizada à proporção que a camada iônica fica mais espessa e a força eletrostática das partículas diminui (RAHHAL *et al.*, 2012).

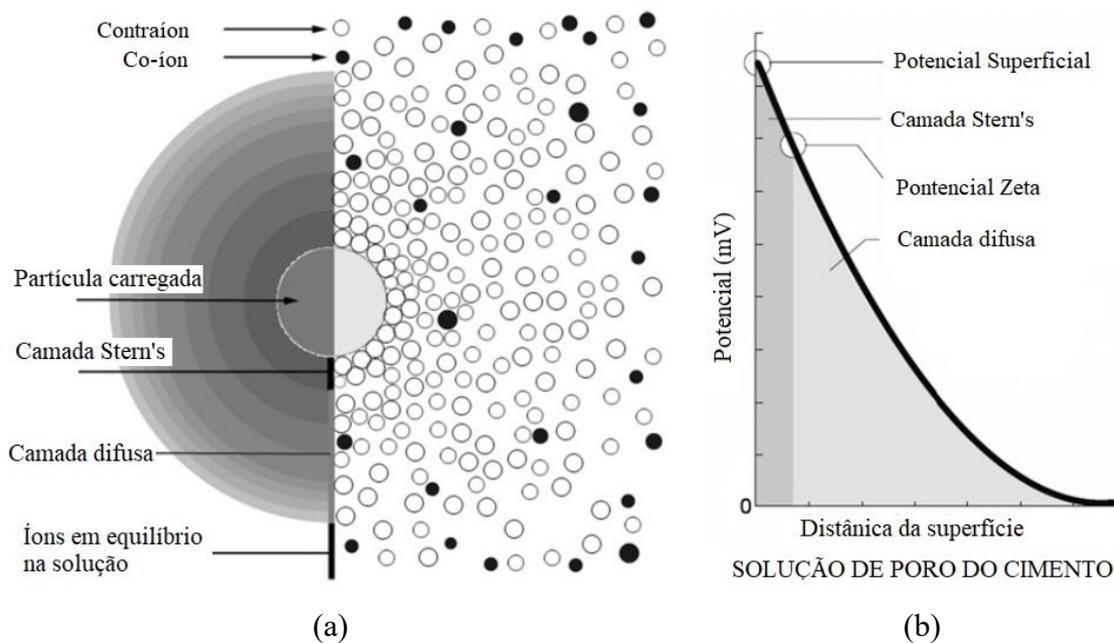


Figura 2.16 – (a) Fenômeno eletrostático na solução para um partícula carregada e (b) Descrição gráfica do potencial Zeta (adaptado de RAHHAL *et al.*, 2012).

O tamanho da camada dupla dependerá principalmente da quantidade de carga na superfície da partícula. Uma maior carga resultará numa maior camada dupla que impedirá as partículas de se aproximarem umas das outras devido à repulsão eletrostática, ocorrendo assim a desfloculação do sistema. De outro modo, partículas com baixa carga de superfície requerem menos contra-íons e formam camadas duplas menos espessas, tendenciando a floculação. O potencial zeta (mV) representa a energia necessária para separar a partícula de sua camada interna de contra-íons, afastando-a da camada externa (RAHHAL *et al.*, 2012).

O *filler* calcário reage com a fase aluminato (C_3A) do cimento e forma vários tipos de carboaluminatos de cálcio (como hemi, mono e tricarboaluminato de cálcio). Além disso, durante a formação de etringita, os íons carbonatos podem substituir os íons sulfato sem modificar a sequência das reações (FELDMAN; RAMACHANDRAN; SEREDA, 1965; PÉRA; HUSSON; GUILHOT, 1999; RAHHAL; TALERO, 2005).

Segundo LOTHENBACH *et al.* (2008), a alta afinidade entre o calcário moído e as fases aluminato de cálcio favorecem a cristalização de monocarbonato ($C_4A\bar{C}H_{11}$) em detrimento do monossulfato ($C_4A\bar{S}H_{12}$), com o consequente aumento da quantidade de etringita, conduzindo ao aumento do volume de fases hidratadas e a diminuição da porosidade. Ainda segundo os pesquisadores, o hemicarbonato ($C_4A\bar{C}_{0,5}H_{12}$) se transforma muito vagarosamente em monocarbonato provavelmente pela baixa dissolução do *filler* calcário. A transformação progride à medida que aumenta a quantidade de calcita dissolvida na solução.

Durante a hidratação das fases silicato (C_3S e C_2S), ocorre o suave aumento da relação Ca/Si do C-S-H devido à incorporação de pequenas quantidades de *filler* calcário em sua estrutura (RAHHAL; TALERO, 2005; RAMACHANDRAN; ZHANG, 1986). Este comportamento conduz a formação de silicato de cálcio hidratado carbonatado ou carbossilicato de cálcio hidratado (PÉRA; HUSSON; GUILHOT, 1999).

Segundo BERODIER; SCRIVENER (2014), a estimulação do C-S-H pelo *filler* calcário é atribuída principalmente à diminuição da distância interpartículas. Isto porque o cisalhamento aumenta à medida que a distância interpartículas diminui. Um dos motivos pelos quais o maior cisalhamento produz mais núcleos pode ser atribuído à perturbação da dupla camada, movendo os íons deste gradiente de concentração e dispersando-os através da mistura.

Em síntese, à medida que a proporção de *filler* aumenta, mais CH por grama de cimento Portland é gerado. A maior quantidade de pontos de nucleação ou de precipitação causa o aumento da força eletrostática e, conseqüentemente, do potencial Zeta, resultando na formação de mais CH, dando lugar a formação de novos produtos como o C-S-H a longo prazo e diferentes tipos de carboaluminatos (RAHHAL *et al.*, 2012).

Como o CA é uma mistura de vários tipos de aglomerantes e produtos químicos ativos, é possível que seus mecanismos físico-químicos de ação correspondam ao somatório de vários processos discutidos ao longo do texto, dependendo das condições termodinâmicas de cada fase da hidratação. Em princípio, o CA pode reagir diretamente com a água, grãos anidros, CH, íons carbonatos, bicarbonatos, entre outros. Portanto, pode produzir C-S-H pela interação do CH com a sílica em sua composição; estimular a formação de $CaCO_3$ pelo aumento da dissolução do Ca^{2+} ; e atuar como ponto de

nucleação e precipitação de CH para a formação de C-S-H, carboaluminatos, AFt e outros tipos de hidratos, dependendo das concentrações iônicas nos entornos da fissura. A diversidade dos mecanismos envolvidos no processo de cristalização do CA também foi destacada por BOHUS; DROCHYTKA (2012).

2.5.6. Efeitos nas propriedades de materiais cimentícios

Como já mencionado, em princípio, os CA podem ser adicionados como estimuladores de cicatrização autógena. Porém, nesta seção será dada ênfase ao seu emprego como aditivo redutor de permeabilidade (PRAH) na mistura cimentícia, com ênfase em reduzir a porosidade, aumentar a estanqueidade e a durabilidade (CAPPELLESSO *et al.*, 2016; HASSANI E. *et al.*, 2017; PAZDERKA, 2016). Portanto, realizou-se um levantamento dos efeitos do PRAH nas propriedades do estado fresco e endurecido, a fim de verificar se existe consenso sobre seu desempenho na mistura cimentícia e se o aditivo se comporta de maneira previsível e conclusiva.

Segundo JOA *et al.* (2015) há poucos relatos na literatura a respeito do efeito da inclusão do CA nas propriedades físicas e mecânicas em materiais à base de cimento. Da mesma forma, CAPPELLESSO *et al.* (2016) destacaram a escassez de literatura técnica, mesmo com o aumento da utilização de produtos impermeabilizantes, além da diversidade de produtos e dos vários tipos de aplicação. HASSANI E. *et al.* (2017) destacaram ainda a falta de informações quantitativas adequadas para permitir a utilização de PRAH com confiança na prática.

2.5.6.1. Efeitos no estado fresco

Segundo o Comitê do ACI 212.3R (2016), estes aditivos podem afetar algumas propriedades no estado fresco, tais como: redução na demanda de água, aumento do teor de ar incorporado e aumento do tempo de pega. O prolongamento do tempo de retardo também foi identificado por (MAILVAGANAM, 1995a; MUNN; KAO; CHANG, 2003).

2.5.6.2. Efeitos no estado endurecido

SILVA *et al.* (2017) reportou um caso de sucesso do emprego de 0,8% CA no aumento da impermeabilidade em lajes de anti-flotação, através da penetração de água sob pressão.

Segundo PAZDERKA (2016); PAZDERKA; HÁJKOVÁ (2016), os ensaios de profundidade de penetração da água sob pressão indicaram comportamento adequado de blocos de concreto produzidos com 1,5% e 2% CA, após 28 dias. Já BOHUS; DROCHYTKA (2012) somente conseguiram identificar maiores controles de penetração de água em misturas cimentícias à base de CA, a partir de 6 meses.

HASSANI E. *et al.* (2017) constataram que o CA exerceu menor influência do que a relação água/aglomerante e o tipo de aglomerante na resistência à compressão, na absorção de água e na profundidade de penetração. Embora, a dosagem de 1% CA tenha demonstrado um efeito significativo na resistência à compressão de concretos aos 28 dias, por outro lado, não houve diferença considerável na capacidade de absorção de água.

CAPPELLESSO *et al.* (2016) constataram que a presença de sílica ativa foi mais eficiente do que de CA no aumento da resistência à compressão e na diminuição da absorção e penetração de água. Embora, a dosagem de 0,8% CA tenha melhorado a resistência à compressão em torno de 14% em relação à referência, por outro lado, houve o aumento na penetração e absorção de água aos 28 dias.

Por outro lado, JOA *et al.* (2015) verificaram que a presença de 3% CA em argamassas causaram reduções na absorção de água e porosidade de argamassas, além de melhorias nas propriedades mecânicas avaliadas até 28 dias, porém em geral, os incrementos não foram muito pronunciados quando comparados às misturas sem CA.

ZIZKOVA *et al.* (2018) avaliaram as propriedades mecânicas de argamassas com 0,5% e 1,5% CA após a exposição em alguns ambientes agressivos como cloretos, sulfatos e CO₂. O aumento do teor de CA reduziu a porosidade das argamassas e, em geral, melhorou moderadamente a resistência à compressão de argamassas aos 118 dias, porém não exerceu um comportamento previsível na resistência à flexão.

PAZDERKA; HÁJKOVÁ (2016) não observaram diferenças significativas na resistência à compressão de concretos com 2% CA nos primeiros 28 dias. A mesma tendência também foi identificada por BORG *et al.* (2018) em argamassas com 1% CA.

Em geral, MUNN; CHANG; KAO (2005); MUNN; KAO; CHANG (2003) verificaram que a inclusão de 0,8% e 1,2% CA não melhorou pronunciadamente a resistência à compressão até 28 dias de concretos convencionais produzidos com cimento comum. Por outro lado, de acordo com MUNN; KAO; CHANG (2005), quando 1,2% CA foi empregado com cimento pozolânico, constatou-se o aumento da resistência à compressão aos 3, 28 e 91 dias.

Alguns pesquisadores, além de investigarem o comportamento do CA como estimulador de cicatrização, também avaliaram sua influência em algumas propriedades mecânicas quando adicionado em misturas cimentícias, conforme discutido a seguir.

SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS (2013) observaram que a adição de 1,5% CA não melhorou consideravelmente a recuperação das propriedades mecânicas de SHCC (*Strain Hardening Cementitious Composites*) expostos a diferentes condições de cura por 28 dias. Da mesma forma, FERRARA; KRELANI (2010) constataram que o teor de 1% CA não provocou o aumento da evolução da resistência à compressão até 30 dias de concretos convencionais, em relação às misturas sem aditivo.

Em geral, o incremento modesto das propriedades mecânicas dos PRAHs reportados na literatura sugere o predomínio do mecanismo de hidratação tardia do aditivo, isto é, o desenvolvimento da resistência a longo prazo. Já os relatos referentes ao desempenho dos PRAHs com ênfase na redução da porosidade e aumento da estanqueidade ainda não são completamente conclusivos, porém é provável que a realização de ensaios de longa duração indique melhores desempenhos.

A avaliação da performance isolada do PRAH também não está completamente clara, visto que muitos trabalhos avaliam seu efeito com MCSs. Embora, a popularidade dos PRAHs esteja em expansão nas últimas décadas, por outro lado as informações disponíveis a respeito da sua performance não estão progredindo na mesma proporção do seu emprego. Em geral, a confiabilidade do emprego deste tipo de aditivo é baseada nas informações disponibilizadas pelos fabricantes (HASSANI E. *et al.*, 2017).

2.5.7. Desempenho na autocicatrização

Nesta seção, são apresentadas algumas pesquisas clássicas e recentes sobre o desempenho do CA empregado como estimulador de autocicatrização autógena em materiais cimentícios.

Inicialmente, serão apresentadas algumas pesquisas que estudaram a recuperação das propriedades mecânicas após a cicatrização. Em seguida, serão discutidas a melhoria da durabilidade medida através de ensaios de permeabilidade à água, visto que não há relatos na literatura do emprego da técnica de permeabilidade a gás, para avaliar a capacidade do selamento de fissuras em misturas cimentícias com CA (FERRARA *et al.*, 2018).

2.5.7.1. Recuperação mecânica

FERRARA *et al.* (2015) comprovaram a eficiência do CA na cicatrização da fissura com recuperação da capacidade de carga por flexão em 3 pontos em FRCs após o condicionamento. Mesmo para fissuras largas ($\approx 500 \mu\text{m}$) e com curta idade de cicatrização (30 e 90 dias) foi registrado o melhor desempenho nas misturas com CA.

FERRARA; KRELANI; MORETTI (2016) demonstraram que a presença de 0,5% e 1% CA melhoraram a capacidade de carga, de rigidez e de deformação na flexão em concretos convencionais e em HPFRCC.

FERRARA; KRELANI; CARSANA (2014) constataram que a presença de 1% CA acelerou o processo de cicatrização, bem como recuperou a rigidez e a capacidade de carga na flexão em amostras cicatrizadas de concretos convencionais sob condições de imersão em água.

SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS (2013) notaram que a recuperação das propriedades mecânicas relacionadas à resistência a flexão, rigidez e capacidade de deformação foram mais notáveis quando a dosagem 1,5% CA foi empregada com 10% aditivo expansivo, em SHCC. Misturas produzidas somente com CA não exibiram melhora significativa na capacidade de deformação após a cicatrização.

JIANG *et al.* (2014) observaram o incremento das propriedades mecânicas das misturas com CA à base de carbonato, quando comparadas com outros tipos de adições minerais

ou com a referência, sendo que a rigidez residual depois da aplicação do esforço de compressão foi mais considerável que a recuperação da resistência à compressão.

2.5.7.2. Permeabilidade

ROIG-FLORES *et al.* (2015a, 2015b) concluíram que concretos com 4% CA sob condição de cura imersa alcançaram a maior capacidade de selamento. Por outro lado, ROIG-FLORES *et al.* (2016) verificaram que a presença de 4% CA não exerceu influência pronunciada nos índices de selamento em relação às misturas de referência. Contudo, a inclusão do CA provocou um desempenho ligeiramente superior nos concretos de alta resistência quando comparados aos convencionais.

SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS (2012) observaram que presença de CA reduziu consideravelmente a permeabilidade em relação à referência, porém o aumento de 1,5% para 4% CA não implicou necessariamente no aumento do selamento. Entretanto, o emprego do CA em conjunto com o aditivo expansivo apresentou a maior capacidade de selamento de fissuras.

JAROENRATANAPIROM; SAHAMITMONGKOL (2010, 2011) verificaram o fechamento completo em fissuras mais finas (menor que 50 μm), sendo que as argamassas com 1% CA demonstraram performance superior à referência. Por outro lado, em fissuras mais largas (100-300 μm) as amostras com CA demonstraram menor eficácia de fechamento de fissura, em relação à referência, sendo que o aumento da idade de pré-fissuração piorou o desempenho da cicatrização.

2.5.8. Identificação dos produtos da cicatrização das fissuras

Segundo CUENCA; TEJEDOR; FERRARA (2018), os produtos de cicatrização coletados da superfície da fissura e identificados por MEV/EDS, após 3 meses de imersão em água, sugeriram a presença principalmente de C-S-H em amostras de concreto com 0,8% CA e de CaCO_3 em amostras sem CA. A morfologia dos produtos também indicou a presença de AFt.

FERRARA; KRELANI; CARSANA (2014) reportaram que os produtos da cicatrização sugerem a formação de C-S-H e AFt através de MEV/EDS. As observações foram

realizadas na superfície da fissura e da região interna de misturas em amostras com 0% e 1% CA cicatrizadas por 3 meses de imersão em água.

A avaliação qualitativa do produto formado na superfície da fissura realizada por ROIG-FLORES *et al.* (2016), sugeriu a presença de CaCO_3 tanto para os concretos com 4% CA, quanto para a referência.

Da mesma forma, JAROENRATANAPIROM; SAHAMITMONGKOL (2010) identificaram CaCO_3 , como principal produto de cicatrização em argamassas com 1% CA e nas de referência, por espectros de FTIR. JIANG *et al.* (2014) confirmaram a presença preferencial de cristais de CaCO_3 na superfície da fissura em pastas, em misturas cimentícias com vários tipos de cristalizantes por DRX e MEV/EDS.

Os produtos de cicatrização identificados na região interna das fissuras por SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS (2013) foram CaCO_3 , C-S-H e AFt por MEV/EDS em misturas com CA e aditivos expansivos, sendo que a natureza do produto de cicatrização variou com o tipo de condição de exposição. Já SISOMPHON; COPUROGLU (2011); SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS (2012) identificaram na região externa das fissuras, principalmente CaCO_3 possivelmente envolvidos por cristais de AFt.

Os aditivos cristalizantes à base de carbonatos (Na_2CO_3 e Li_2CO_3), avaliados por KISHI *et al.* (2007), indicaram a presença de C-S-H, C-A-S-H, AFt, AFm e CH através de MEV/EDS.

2.5.9. Influência das condições ambientais

CUENCA; TEJEDOR; FERRARA (2018) confirmaram que as condições ambientais são o fator mais relevante para a capacidade de cicatrização. As amostras expostas ao ar exibiram menor selamento de fissura, enquanto que as imersas em água demonstraram melhor desempenho, inclusive com ciclos de fissuração/cicatrização até um ano depois da primeira fissuração.

ROIG-FLORES *et al.* (2015a, 2015b) reforçaram a importância do suprimento de água para o desenvolvimento da cicatrização com ou sem a inclusão de CA. Portanto, estabeleceram a seguinte ordem decrescente da capacidade de selamento: imersão em água > contato com água > cura úmida > exposição ao ar.

Da mesma forma, ROIG-FLORES *et al.* (2016) confirmaram que as condições de imersão em água foram superiores aos ciclos de molhagem/secagem exibidos por concretos convencionais e de alta resistência com 4% CA. Portanto, as condições de exposição demonstraram maior influência no fechamento e selamento das fissuras do que a presença do CA (ROIG-FLORES *et al.*, 2015a, 2015b, 2016).

SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS (2013) frisaram a importância da condição de exposição para o processo de cicatrização e sua influência na natureza do produto de cicatrização. Segundo os autores, sua classificação em ordem decrescente na recuperação da propriedade mecânica após a cicatrização é: ciclos molhagem/secagem > imersão em água com troca regular > imersão em água sem troca regular > exposição ao ar.

Por outro lado, resultados obtidos por FERRARA *et al.* (2015) indicaram que a presença de 4% CA em FRCs demonstraram a pior capacidade de selamento e fechamento de fissura para ciclos de molhagem/secagem e em câmara úmida. Portanto, os autores destacaram a importância primordial da água para o processo de cicatrização com CA dada sua natureza hidrofílica.

FERRARA; KRELANI; CARSANA (2014) afirmaram que a presença do CA garantiu bom desempenho na cicatrização mesmo em condições ambientais com menor potencial de cicatrização, como em ambientes de exposição ao ar ou em câmara úmida.

BORG *et al.* (2018) demonstraram que argamassas com 1% CA apresentaram desempenhos satisfatórios em ambientes expostos a cloretos. Em geral, as condições de imersão contínua e os ciclos de molhagem/secagem exibiram desempenhos superiores à condição de exposição ao ar, indicando a capacidade de selamento de fissuras de até 300 μm .

DE NARDI *et al.* (2017) avaliaram a eficiência de 3% CA em argamassas com cal na condição de imersão em água e de exposição ao ar. Os resultados indicaram que a presença de CA acelerou o selamento das fissuras e a recuperação das propriedades mecânicas, sendo que o efeito do CA foi mais evidente nas amostras expostas ao ar quando comparadas às amostras sem aditivo. Porém, fazendo-se uma comparação somente entre as amostras com CA, a recuperação da capacidade de carga foi maior para a condição de imersão em água.

*“Canta, canta minha gente.
Deixa a tristeza pra lá.
Canta forte, canta alto,
Que a vida vai melhorar”.*
Martinho da Vila

Para minha Avó Margarida Ferreira

3. PROPOSTA DA PESQUISA

3.1. CONCLUSÕES DA REVISÃO DA LITERATURA

O esclarecimento dos mecanismos de ação promovidos pelo CA para estimular o processo de cicatrização autógena da fissura ainda não está totalmente claro na literatura. Os trabalhos que estudaram o CA como promotor de autocicatrização normalmente reportam o Comitê do ACI 212.3R (2016) cuja descrição genérica propõe uma reação entre CA e C₃S na presença de água com a formação de C-S-H mais denso e um precipitado insolúvel e bloqueador de poros. Da mesma forma, as pesquisas que empregaram o CA como aditivo redutor de permeabilidade no concreto ou *waterproofing admixture* também não esclarecem com profundidade os mecanismos envolvidos no modo de ação do CA.

Em geral, as abordagens dos trabalhos enfatizam mais os efeitos do CA do que propriamente seus mecanismos de ação. Esta situação pode estar relacionada ao desconhecimento da composição química do CA, cujas informações não são divulgadas pelo fabricante. Por fim, alguns resultados relatados na literatura não são totalmente conclusivos referentes ao seu desempenho, o que implica na necessidade de maiores estudos visando sua aplicação.

De fato, existe uma lacuna entre pesquisas que relacionem com maior profundidade o comportamento nas escalas micro, meso e macroestrutural do uso desse material. Através desta relação, haverá mais conhecimento a respeito da natureza dos produtos cicatrizantes e a correlação com a recuperação das propriedades físicas e mecânicas.

A diversidade de metodologias e técnicas propostas para avaliar a cicatrização implicou o estabelecimento de uma metodologia própria para quantificar e analisar os resultados.

A padronização dos métodos de avaliação para a comparação universal da eficiência da cicatrização é indispensável para possíveis aplicações práticas, com ênfase na avaliação da eficiência da autocicatrização do concreto sob a perspectiva do autosselamento das fissuras e da autorrecuperação da capacidade de carga da estrutura.

A criação da fissura foi possível devido ao emprego de fibras, porém eventuais modificações físico-químicas na interface fibra-matriz podem ser provocadas pela interação com o CA, o que implica na necessidade de investigações mais aprofundadas sobre este assunto.

A abertura de fissura é um dos fatores primordiais que influenciam a autocicatrização e não há consenso sobre a faixa de fissura cicatrizável, especialmente na presença do CA. Alguns autores afirmaram que o emprego de CA pode promover o fechamento de fissuras entre 300 e 500 μm , enquanto outros indicaram que este tipo de mecanismo geralmente é limitado para aberturas entre 100 μm e 150 μm . Para alguns pesquisadores a melhoria na capacidade de selamento promovida pelo CA é mais relevante em fissuras mais estreitas de 150 μm , enquanto que para outros somente fissuras abaixo de 100 μm puderam recuperar as propriedades mecânicas.

Ainda não há consenso sobre a cinética de cicatrização em função da abertura de fissura. Algumas pesquisas relataram que fissuras em torno de 50 μm apresentam uma taxa de autocicatrização inferior à das fissuras maiores que 200 μm . Por outro lado, outros trabalhos verificaram que fissuras de 5 μm apresentam velocidades de cicatrização superiores às das fissuras de mais de 10 μm , considerando uma faixa de abertura inferior.

A literatura relaciona a redução da durabilidade com faixas de aberturas de fissura muito diferentes. O RILEM TC 122-MLC-PART 1 (A. DAMGAARD JENSEN; CHATTERJI, 1996) considera que microfissuras acima de 10 μm afetam a durabilidade, sendo que o estado físico do material transportado irá determinar as características do sistema de microfissuras. Se o material transportado estiver em forma de gás e/ou vapor sob pressão atmosférica, as fissuras com décimos de micrômetros podem ser relevantes. Por outro lado, se o material estiver no estado líquido sob pressão atmosférica, as microfissuras menores que 1 μm podem ser menos relevantes, diferentes das estruturas submetidas a maiores pressões. Por outro lado, WANG *et al.* (1997)

estabeleceram que o aumento da abertura de fissura de 50 μm para 200 μm ocasionou rápido aumento na permeabilidade à água.

3.2. DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

Embora existam relatos na literatura sobre a capacidade do CA na eficiência da cicatrização, é necessário confirmar seu desempenho e aprofundar as análises, considerando outros cenários ambientais e tipos de aplicação, outras faixas de aberturas de fissuras e a possibilidade de efeito sinérgico com outros materiais.

3.3. PERGUNTA DA PESQUISA

Com base nas conclusões da revisão da literatura, nas lacunas identificadas e na definição do problema. A resposta para a seguinte pergunta será a provocação desta pesquisa de doutorado:

O aditivo cristalizante vai estimular a cicatrização autógena com recuperação da capacidade de carga e selamento de microfissuras de pastas para cimentação com baixo potencial de cicatrização sob temperatura de 60 °C?

3.4. HIPÓTESE

O CA forma cristais no interior da fissura através do processo de cristalização, sua ação vai proporcionar a cicatrização em microfissuras de pastas com baixo potencial de cicatrização inseridas em condição ambiental específica.

3.5. ORIGINALIDADE DA TESE

A proposta deste trabalho é investigar a eficiência de um aditivo redutor de permeabilidade, como estimulador de autocicatrização autógena, visando contribuir com a compreensão dos seus mecanismos de ação e prever seu comportamento de forma mais segura e racional em pastas para cimentação para a indústria do petróleo.

O desconhecimento de sua composição química torna a tarefa mais complexa e oferece um vasto campo de conhecimentos a ser aprofundado referente às causas e efeitos da ação cristalizante na produção de hidratos nas fissuras.

Além disso, o estabelecimento de uma relação entre as propriedades microestruturais e macroestruturais representa uma evolução em direção a compreensão da natureza e propriedades do produto de cicatrização e suas implicações na recuperação das propriedades físico-mecânicas e selamento das fissuras após a cicatrização.

A redução do potencial de cicatrização foi obtida através do estudo utilizando pastas com graus de hidratação avançados no momento da indução da fissura, visando explorar o efeito cicatrizante do CA a longo prazo. Diante disso, pretende-se consolidar novas perspectivas para o emprego de CA como estimulador de autocicatrização de maneira mais consciente e segura em pastas para cimentação.

3.6. OBJETIVOS

O objetivo principal do trabalho é contribuir com o entendimento dos mecanismos de ação físico-química do CA comercial na capacidade de autocicatrização de pastas para cimentação, segundo os seguintes objetivos específicos:

- desenvolver uma pasta para cimentação com propriedades autocicatrizantes estimuladas pela ação do CA, conferindo isolamento ao fluxo hidráulico e suporte mecânico à bainha de cimentação a partir de sua deterioração em maior e menor grau, nas condições ambientais adversas de poços de petróleo no cenário do pré-sal;
- relacionar o comportamento microestrutural e macroestrutural, visando aprofundar o conhecimento sobre a natureza e a recuperação das propriedades dos produtos da cicatrização;
- investigar o efeito de diferentes dosagens do CA como promotor de autocicatrização de pastas para cimentação;
- verificar se a presença do CA pode causar efeito sinérgico quando empregado em conjunto com as fibras;
- propor e validar uma metodologia para quantificar a capacidade de cicatrização de pastas para cimentação, através de indicadores de recuperação;
- estudar a influência de duas classes de abertura de fissura na autocicatrização estimuladas pelo CA na recuperação da capacidade de carga e no selamento da fissura.

3.7. ALCANCE

Esta pesquisa foi conduzida em um sistema cimentício produzido com a mínima quantidade possível de matérias-primas (cimento, água, antiespumante, polipropileno, aditivo cristalizante) e num cenário com o menor número de variáveis possíveis. Dessa forma, decidiu-se não adicionar sal nas dosagens das pastas cimentícias e não avaliar a influência de elevadas pressões durante os processos de cura e condicionamento das pastas que ocorreu sob a temperatura de 60 °C. Optou-se também por não verificar a ativação da autocicatrização a partir de hidrocarboneto ou CO₂.

Estas simplificações visaram isolar potenciais efeitos entre as variáveis, para aprofundar a investigação dos mecanismos de ação do CA e verificar seus efeitos como promotor de autocicatrização.

A realização do entalhe nos corpos de prova visou induzir uma fissura retilínea e uniforme, porém o aprofundamento das causas referentes à propagação de mais de uma fissura ou da incidência em somente uma das faces não fazem parte do escopo desta tese.

*“Ah! Eu adoro amar você
Como eu te quero
Eu jamais quis
Você me faz sonhar
Me faz realizar
Me faz crescer
Me faz feliz”.*
Peninha

Para meu Marido Thiago Oliveira

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. INTRODUÇÃO

O planejamento experimental foi definido visando o alcance de dois grandes objetivos: (i) formulação de uma pasta para cimentação com propriedades cicatrizantes com baixas dosagens de CA e a validação de uma metodologia para investigar a autocicatrização; (ii) compreensão da ação do CA na autocicatrização de pastas para cimentação com altas dosagens de CA. Na Figura 4.1 está ilustrado o fluxograma geral da primeira etapa do planejamento experimental, conforme detalhado abaixo.

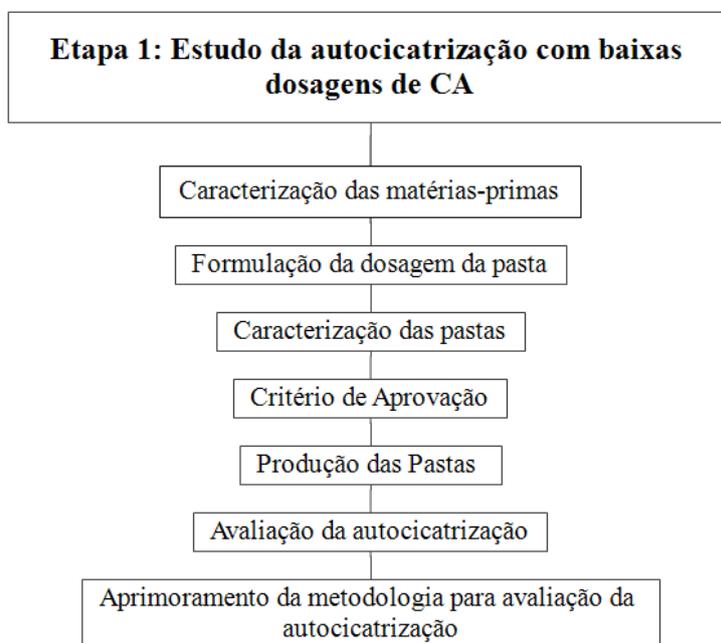


Figura 4.1 – Fluxograma geral da etapa 1 do planejamento experimental.

O objetivo principal da etapa 1 foi realizar um estudo prévio para formular a dosagem de pastas para cimentação, a partir da definição do tipo e teor de fibra que garantisse o controle de uma fissura localizada e induzida mecanicamente, segundo critérios mecânico e de trabalhabilidade.

Em seguida, procedeu-se a caracterização das pastas tendo em vista os seguintes objetivos: entender a influência do CA em algumas propriedades reológicas, físicas e mecânicas; verificar se as pastas apresentavam requisitos mínimos para garantir a qualidade da cimentação de poços de petróleo; e produzir as dosagens aprovadas no critério da aceitação para serem avaliadas no processo de autocicatrização.

Com exceção do ensaio de resistência à compressão, executado de acordo com a ABNT NBR 5739 (2007), os demais ensaios de caracterização das pastas foram baseados no API-RP-10B-2 (2007) elaborado pelo Instituto Americano do Petróleo e PROCELAB – Procedimentos e Métodos de Laboratório Destinados à Cimentação de Poços Petrolíferos da Petrobras (CAMPOS *et al.*, 2014b). Os requisitos das pastas atenderam a ABNT NBR 9831 (2006).

As pastas aprovadas no critério de aceitação e com as matérias-primas caracterizadas foram produzidas com baixas dosagem de CA para avaliar o efeito da autocicatrização. A metodologia proposta para investigar a capacidade de cicatrização foi analisada criticamente e aperfeiçoada.

A etapa 2 consistiu em investigar se o incremento da dosagem de CA potencializaria a capacidade de autocicatrização e os mecanismos físico-químicos de ação do CA (Figura 4.2). Como já mencionado, a metodologia empregada para avaliar o potencial de autocicatrização nesta etapa foi ajustada, conforme discutido no decorrer deste Capítulo.

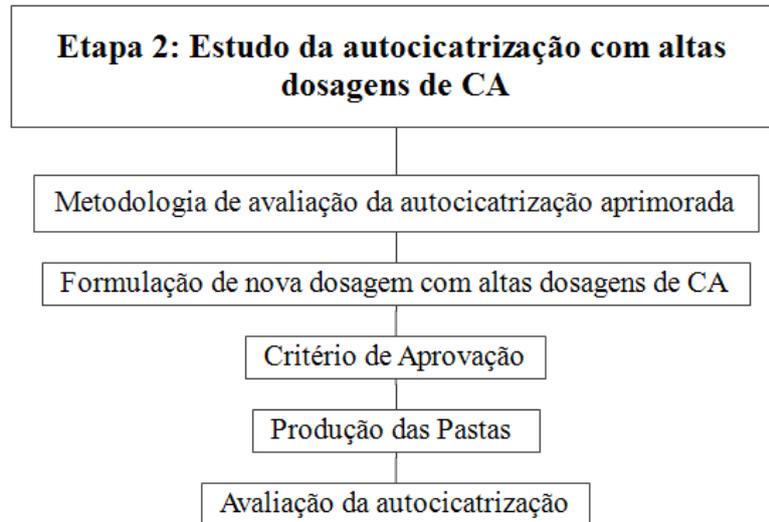


Figura 4.2 – Fluxograma geral da etapa 2 do planejamento experimental.

Todos os ensaios do programa experimental foram realizados no campus da Ilha do Fundão, da UFRJ, nos seguintes laboratórios: LABest/NUMATS (Laboratórios de Estruturas e Materiais de Construção Civil); CETEM/MCT (Centro de Tecnologia Mineral); LABAT (Laboratório de Análises Térmicas) e IMA (Instituto de Macromoléculas).

4.2. VARIÁVEIS DEPENDENTES E INDEPENDENTES

Duas variáveis independentes foram avaliadas no presente estudo: (i) a variação das dosagens do CA (0%, 0,5%, 1% e 2% m.c.), e (ii) os níveis de dano caracterizados pela abertura de fissura sob cargas de tração (100 μm e 200 μm).

Neste trabalho, serão consideradas duas classes de microfissuras sob carga (100 μm e 200 μm), pois seguramente podem provocar a diminuição da durabilidade, problemas de segurança e impactos ambientais devido à emissão de CO_2 . Este cenário pode ser agravado pelas condições de exposição em que as pastas para cimentação estão submetidas e pelo estado físico do material transportado (líquido e gás) através dos poços de petróleo do pré-sal (BELTRÃO *et al.*, 2009; FRAGA *et al.*, 2014). Assim, propõe-se verificar a influência desta variável na cinética da cicatrização e avaliar sua capacidade de reestabelecer o selamento e a recuperação mecânica após a cicatrização promovida pela presença do CA em pastas para cimentação com baixo potencial de cicatrização e inseridas em uma condição ambiental específica.

Decidiu-se simular uma condição de cura térmica a 60 °C, com a idade de pré-fissuração de 7 dias. A idade de condicionamento foi de 66 dias (etapa 1) e 178 dias (etapa 2) sob temperatura de 60 °C, que representa a temperatura média de fundo de poço em que as pastas para cimentação estão expostas no cenário do pré-sal.

As variáveis dependentes avaliadas foram os índices de recuperação de resistência e durabilidade depois do processo de autocicatrização. A realização de técnicas microestruturais auxiliaram no entendimento do fenômeno de autocicatrização, conforme será detalhado na seção 4.5.3.5.3.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Todas as matérias-primas utilizadas na produção das pastas foram caracterizadas segundo o fluxograma da Figura 4.3. Os procedimentos dos ensaios estão descritos abaixo, com exceção dos ensaios de termogravimetria, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura detalhados na seção 4.5.3.5.3.

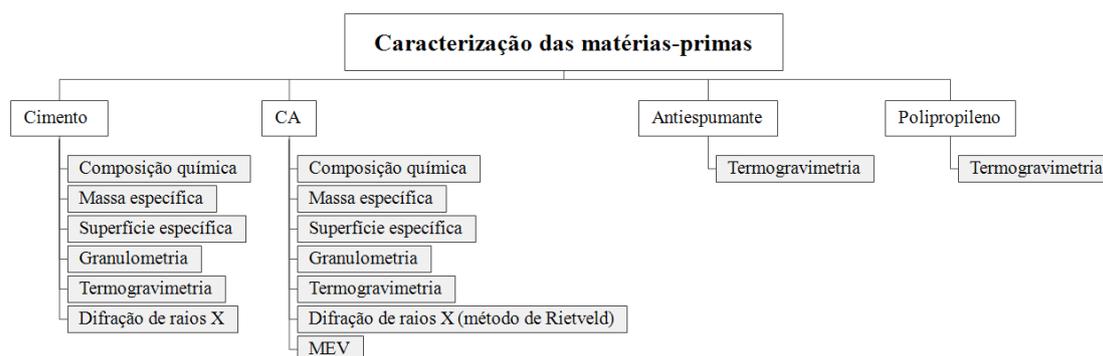


Figura 4.3 – Fluxograma dos ensaios realizados para caracterizar as matérias-primas.

4.3.1. Composição química

As composições químicas do cimento e do CA foram determinadas por análise semiquantitativa em espectrômetro de fluorescência de raio-X por dispersão de comprimento de onda (WDS), fabricado pela PANalytical, modelo Axios. As amostras foram prensadas com ácido bórico (0,6 g de ácido e 2 g de amostra seca a 100 °C) em prensa automática VANEON (20 ton, molde 20 mm T= 30 s).

O teor de carbono foi determinado no analisador elementar de Carbono e Enxofre LECO SC 632. A perda ao fogo do cimento foi realizada em mufla, com taxa de aquecimento

de 10 °C/min e temperatura de queima de 950 °C por 15 min, conforme a ABNT NBR NM 18 (2012). Os compostos potenciais do cimento foram determinados pelo método proposto por Bogue (HEWLETT *et al.*, 2004).

4.3.2. Massa específica

As massas específicas do cimento e do CA foram determinadas em picnômetro a gás, modelo AccuPyc 1340, fabricado pela Micromeritics. O método consiste na colocação de uma amostra, num compartimento de volume conhecido dentro do equipamento, onde o gás inerte (hélio) é pressurizado e depois deslocado para outro compartimento de volume calibrado. A variação de pressão fornece o volume da amostra, necessário para o cálculo da massa específica determinada pela divisão da massa da amostra pelo volume de gás deslocado. O resultado corresponde à média de cinco determinações.

4.3.3. Superfície específica

As superfícies específicas B.E.T. do cimento e do CA foram determinadas em equipamento ASAP 2020 V4.03. As amostras foram tratadas um dia antes da análise. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min até 80 °C, com isoterma de 16 h para eliminação da umidade e/ou dos gases adsorvidos na superfície do material. O resultado corresponde à média de duas determinações.

4.3.4. Granulometria

Os ensaios de granulometria a LASER do cimento e do CA foram realizados, através do instrumento Mastersizer 2000, fabricado pela Malvern. O procedimento consistiu em dispersar a amostra em álcool etílico P.A., por ser inerte e não interferir na hidratação das partículas de cimento durante o ensaio, para um nível de obscuração entre 10 a 20%, por 1 min, com velocidade de 2000 rpm e tempo de ultrassom de 2,5 min (com amplitude de 4,5 min).

4.4. ETAPA 1

4.4.1. Produção das pastas de cimento com baixas dosagens de CA

4.4.1.1. Formulação da dosagem

O objetivo da etapa 1 foi estudar o efeito do CA na autocicatrização de pastas para cimentação com baixas dosagens de CA (0%, 0,5% e 1% m.c.). As pastas possuem relação água/cimento 0,44 e 0,25% m.c. de antiespumante. Esta dosagem foi baseada em ROCHA (2015), cujo trabalho consistiu em investigar a influência da pressão, temperatura e sal em pastas para cimentação de poços de petróleo.

Inicialmente, realizou-se um estudo para definir o tipo e teor de fibra para controlar a abertura de uma fissura localizada na amostra. Como a inclusão da fibra altera a reologia da mistura, o primeiro critério foi baseado na adequação da trabalhabilidade e condições de moldagem dos corpos de prova. Em seguida, realizou-se o ensaio de tração por compressão diametral sob uma velocidade de carregamento constante, que foi definida com base na duração do ensaio e na propagação de uma única fissura com abertura retilínea e uniforme.

Em seguida, avaliou-se o efeito do CA nas propriedades do estado fresco e endurecido das pastas. As pastas aprovadas no critério de aceitação foram produzidas com o objetivo de investigar a capacidade de autocicatrização do CA (Figura 4.4). Por fim, a metodologia proposta para avaliar a autocicatrização foi analisada e ajustada para a etapa 2.

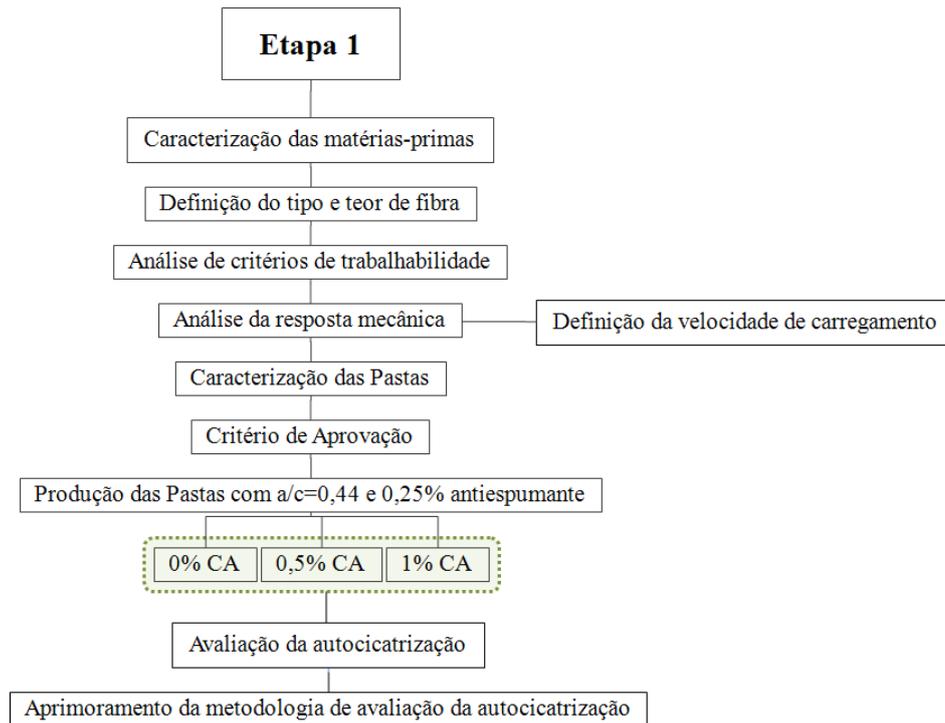


Figura 4.4 – Fluxograma da etapa 1 do programa experimental

Cálculo da massa específica teórica

Com base na dosagem, a determinação da massa específica teórica foi obtida partir do somatório do consumo de cada constituinte da mistura (kg/m³), de acordo com a Equação 4.

$$\rho = \frac{M_c + M_{DE} + M_{CA} + M_f + M_a}{\frac{M_c}{\rho_c} + \frac{M_{DE}}{\rho_{DE}} + \frac{M_{CA}}{\rho_{CA}} + \frac{M_f}{\rho_f} + M_a} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

M_c: Massa de cimento (kg);

M_{DE}: Massa de antiespumante (kg);

*M_{CA}: Massa de aditivo cristalizante (kg);

*M_f: Massa de fibra (kg);

M_a: Massa de água (kg);

ρ_c: Massa específica do cimento (kg/m³);

ρ_{DE} : Massa específica do antiespumante (kg/m^3);

* ρ_{CA} : Massa específica do aditivo cristalizante (kg/m^3);

* ρ_f : Massa específica da fibra (kg/m^3).

*Valores utilizados na equação se aplicável ao tipo de pasta produzida.

4.4.1.2. Preparo das pastas

O preparo das pastas foi realizada em sala climatizada a 23 ± 1 °C, conforme as recomendações adaptadas do ABNT NBR 9831 (2006); API-RP-10B-2 (2007). De acordo com o volume produzido de pasta, foram utilizados misturadores de palheta com capacidade de 1 L ou 4 L, dotados por dispositivos controladores de velocidade, temporizadores e tacômetros (para indicar a velocidade de rotação).

Os componentes da mistura foram pesados em balança, com precisão de 0,01 g, de maneira que a água e o antiespumante foram pesados diretamente no copo do misturador e os demais materiais separadamente. As pastas produzidas com volume de 600 mL cumpriram a seguinte ordem de colocação das matérias-primas:

- mistura prévia da água, antiespumante e fibra por 1 min em velocidade baixa de 4000 ± 200 rpm;
- adição do cimento ou da mistura seca cimentante (cimento + CA) com a água aditivada (água mais antiespumante), através de funil de colo curto, por 15 s em velocidade baixa de 4000 ± 200 rpm. Continuação da mistura, com o copo do misturador tampado, por mais 35 s em velocidade alta de 2000 ± 500 rpm. Quando havia CA na composição da pasta, o aditivo em pó era previamente misturado com o cimento, de forma manual.

Este procedimento normativo correspondeu à energia de mistura de 5,9 kJ/kg de pasta (MIRANDA, 2008). Portanto, quando houve o preparo de volumes maiores de pasta, o tempo de mistura foi prolongado, para garantir a mesma energia de mistura (5,9 kJ/kg), com a mesma velocidade de rotação.

A Equação 5 proposta por VORKINN; SCHLUMBERGER; SANDERS (1993), foi empregada para o cálculo da energia de mistura e reajustada em função do tempo para volume de produção superior a 600 mL:

$$\frac{E}{M} = \frac{k}{V} \cdot \left[\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot \text{rpm}}{60} \right)^2 \cdot t \right] \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

E: Energia de mistura, em joules (J);

M: Massa da pasta, em quilogramas (kg);

k: Constante determinada experimentalmente, que é igual a $6,1 \times 10^{-8}$;

V: Volume de pasta, em litros (m^3);

t: Tempo de mistura, em segundos (s).

Após o preparo das pastas, moldava-se os corpos de prova para a avaliação da autocicatrização. Caso fossem realizados ensaios de caracterização, procedia-se ou não a homogeneização, dependendo do tipo de ensaio de caracterização a ser executado posteriormente. O objetivo da homogeneização é simular a colocação da pasta no poço, mediante determinadas condições de temperatura e pressão.

Caso fossem realizados ensaios de reologia, fluido livre e sedimentação estática, as pastas eram homogeneizadas por 30 min em temperatura ambiente de $27 \text{ }^\circ\text{C}$, sob uma velocidade de rotação de $150 \pm 15 \text{ rpm}$ em consistômetro atmosférico, conforme o PROCELAB (CAMPOS *et al.*, 2014b).

De outro modo, para a determinação da massa específica aparente, teor de ar incorporado, velocidade de pulso ultrassônico (UCA) e resistência à compressão, os ensaios eram realizados imediatamente após o preparo da pasta.

4.4.1.3. Moldagem

Após o preparo das pastas, moldou-se corpos de prova para a avaliação da autocicatrização. Cada série de moldagem foi composta por 6 corpos de prova que originou 18 amostras, conforme ilustrado na Figura 4.5 e detalhado no item 4.4.3.1. Cada grupo de análise correspondeu a 1 corpo de prova de $\text{Ø } 50 \times 100 \text{ mm}$ que originou 3 amostras a serem avaliadas mecanicamente ou por durabilidade, com diferentes teores de CA (0%; 0,5% e 1% m.c.) e níveis de dano (0, 100 e 200 μm).

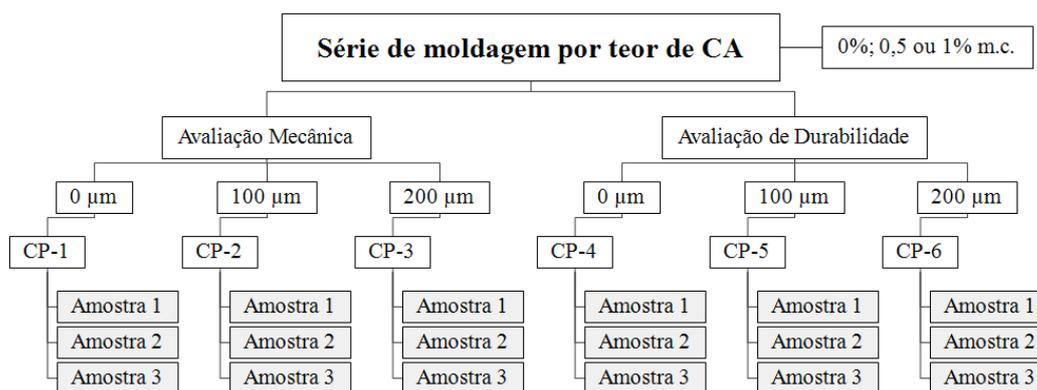


Figura 4.5 – Série de moldagem da etapa 1 para avaliação da cicatrização.

A moldagem dos corpos de prova foi realizada em moldes cilíndricos bipartidos com tampa e fundo rosqueáveis, confeccionados em latão. Os moldes são dotados de dois entalhes posicionados diametralmente opostos e seção transversal triangular (Figura 4.6).



Figura 4.6 – Moldes com entalhe para indução da fissura.

O preparo dos moldes consistiu em aplicar uma fina camada interna de óleo mineral e revestir a região externa com fita veda rosca, para evitar o vazamento das amostras. O procedimento de moldagem foi adaptado da ABNT NBR 5738 (2015).

Logo após a remistura da pasta, o lançamento da amostra ocorreu em duas camadas aproximadamente iguais dentro do molde. O tipo de adensamento foi mecânico em mesa vibratória por 45 s cada camada, visando a remoção das bolhas de ar e o adequado acabamento dos corpos de prova.

Em seguida, os moldes foram fechados de maneira que houvesse o derramamento de pequena quantidade de pasta através dos orifícios da tampa, por fim foram encaminhados para a cura térmica.

4.4.1.4. Cura

A cura submersa das amostras foi realizada em temperatura de 60 °C por 7 dias. Esta temperatura foi estabelecida para simular as condições térmicas nos poços do pré-sal, conforme detalhada no item 2.2.1 (ALVES *et al.*, 2009; AZEVEDO *et al.*, 2010; BELTRÃO *et al.*, 2009; FRAGA *et al.*, 2014; PIZARRO; BRANCO, 2012; POIATE *et al.*, 2006).

Esta condição de cura foi estabelecida visando assegurar que os corpos de prova apresentassem elevado grau de hidratação para explorar o efeito cicatrizante do CA a longo prazo. A idade avançada de pré-fissuração permite quantificar a recuperação em amostras com baixo potencial de cicatrização. A idade de pré-fissuração de 7 dias a 60 °C foi baseada em ROCHA (2015), visto que não foram identificadas mudanças pronunciadas na maioria das propriedades avaliadas de pastas para cimentação.

O procedimento de cura iniciou com a imersão dos moldes preenchidos com pasta no banho termorregulador, cuja finalidade é submeter os corpos de prova ao aumento gradual de temperatura. O sistema é dotado de circulação para assegurar a temperatura uniforme.

A temperatura inicial (≈ 26 °C) aumentou até 60 °C, numa taxa de aquecimento de aproximadamente 0,6 °C/min, portanto a temperatura final de cura foi atingida em aproximadamente 55 min. Alcançada a temperatura de 60 °C, os corpos de prova foram migrados para um banho de maior capacidade com 60 °C, onde permaneceram até 6,5 dias.

Aos 6,5 dias realizou-se novamente a transferência dos corpos de prova para um banho menor, visando o resfriamento natural da água até a temperatura ambiente, mediante o desligamento do equipamento (Figura 4.7).

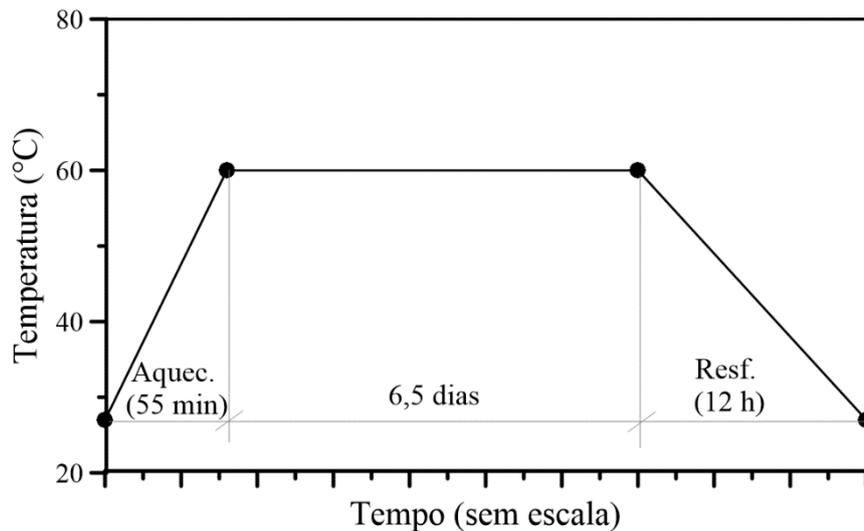


Figura 4.7 – Rampa de temperatura da cura a 60°C e pressão atmosférica.

Aos 7 dias procedeu-se a desmoldagem e retificação das bases dos corpos de prova para adequá-los ao ensaio de resistência à compressão (item 4.4.2.6), enquanto as amostras para a avaliação da autocicatrização foram cortadas e retificadas, conforme detalhado na seção 4.4.3.1.

4.4.2. Caracterização das pastas de cimento com baixas dosagens de CA

As pastas foram caracterizadas sem fibra por razões operacionais referentes ao ensaio, o que não desqualifica os resultados, visto que o principal objetivo é avaliar o impacto da presença do CA nas misturas, conforme o fluxograma da Figura 4.8. Os ensaios foram executados de acordo com o método do PROCELAB conforme descrito por CAMPOS *et al.* (2014b), com exceção do ensaio de resistência à compressão que seguiu as diretrizes da ABNT NBR 5739 (2007).

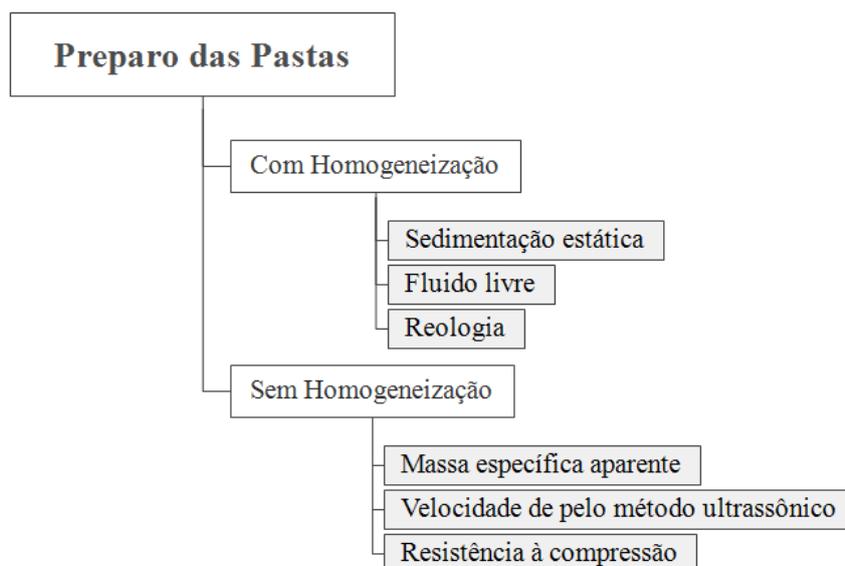


Figura 4.8 – Fluxograma dos ensaios de caracterização das pastas.

4.4.2.1. Massa específica aparente

A massa específica aparente representa a massa por unidade de volume de pasta no estado fresco, considerando o ar aprisionado ou incorporado. O ensaio foi realizado em balança de lama, dotada em uma extremidade por um recipiente e em outra por um contrapeso que se movimenta ao longo de um eixo graduado até que a balança entre em equilíbrio. Antes da execução do ensaio deve-se calibrar a balança com água deionizada, cuja massa específica deve ser em torno de 1 g/cm³.

O procedimento consistiu em posicionar a balança em superfície plana e horizontal, em seguida verteu-se uma amostra de pasta recém preparada e não homogeneizada no recipiente da balança. Garantiu-se o transbordamento da amostra e inexistência de ar incorporado após a vedação do recipiente. Efetuou-se a leitura da densidade após a limpeza do recipiente da balança, através da centralização da bolha no indicador de nível.

Teor de ar incorporado

Os teores de ar incorporado no estado fresco foram calculados pela Equação 6:

$$TA = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_t}\right) \cdot 100 \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

TA: Teor de ar (%);

ρ_a : Massa específica aparente (kg/m^3);

ρ_t : Massa específica teórica (kg/m^3).

4.4.2.2. Sedimentação estática

Os resultados obtidos foram utilizados como indicadores do critério de aceitação para moldagem e avaliação da autocicatrização das pastas, pois avalia as condições de sedimentação de sólidos na pasta quando submetida às condições encontradas nas cimentações de poços de petróleo.

O procedimento consistiu na moldagem de dois tubos decantadores para cada tipo pasta, após seu preparo e homogeneização. Os moldes cilíndricos de cobre bipartidos possuem dimensões de 2,5 cm diâmetro por 20,3 cm de comprimento, com base e topo rosqueáveis, sendo o topo vazado para saída do excesso de material.

A mistura foi vertida em duas camadas igualmente divididas, nos moldes previamente lubrificadas por óleo mineral. Em seguida, homogeneizou-se a pasta com bastão de vidro em movimentos circulares por 45 s, para a remoção das bolhas de ar. Este processo foi realizado em um molde por vez, de forma que antes de cada moldagem a mistura era previamente homogeneizada. Ao final da última camada a tampa foi rosqueada e o excesso de pasta foi extravasado pelos furos da rosca.

A cura das amostras ocorreu em banho termorregulador a 27 °C por 24 h. Antes da desmoldagem, as tampas foram retiradas para a leitura da altura do rebaixamento do topo, após a limpeza da superfície. A medição do desnível do topo consistiu na complementação com água, retirada por uma pipeta e lançada numa proveta graduada, cujo valor foi determinado pela multiplicação do volume medido em mililitros por dois.

Após a desmoldagem, os corpos de prova foram lavados e imersos em água em temperatura ambiente, em seguida foram cortados em 4 partes iguais, identificados e novamente imersos em água por no mínimo 30 min antes das pesagens.

As leituras das massas das amostras foram efetuadas em balança de precisão de 0,01 g, em duas condições de pesagem: *Suspensa* e *Apoiada*. Um béquer de vidro foi

parcialmente preenchido com água e colocado sobre a balança, tarada posteriormente. A amostra medida foi retirada da água e seca com papel, de modo que as leituras nas duas condições foram realizadas mediante a amarração das amostras por um fio preso a uma estrutura de sustentação e imersão no béquer. Vale frisar, que as leituras foram efetuadas em amostras livres de bolhas de ar aderidas em sua superfície e foram mantidas o menor tempo possível fora d'água.

As massas específicas no estado endurecido de cada amostra foram determinadas pela Equação 7:

$$\rho_{\text{seção}} = \frac{M_{\text{suspensa}}}{M_{\text{apoiada}}} \cdot 1000 \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

$\rho_{\text{seção}}$: Massa específica da seção (kg/m^3);

M_{suspensa} : Massa da seção suspensa (g);

M_{apoiada} : Massa da seção apoiada (g).

4.4.2.3. Fluido livre

O fluido livre representa a fase exsudada ou sobrenadante responsável pela redução do volume total da pasta.

Após o preparo e homogeneização da pasta, parte da amostra foi vertida em um cilindro graduado de 250 mL e vedado com filme plástico, para evitar a evaporação da água. Em seguida, o instrumento foi mantido numa superfície plana, livre de vibração e mantido em repouso por $2 \text{ h} \pm 1 \text{ min}$ em pressão atmosférica. Ao término das 2 h, contadas a partir do preenchimento do cilindro com a pasta, o volume de água exsudada foi retirado com uma seringa e medido numa proveta, com capacidade compatível à quantidade da fase sobrenadante e o volume de fluido livre foi calculado de acordo com a Equação 8:

$$\% \text{ Teor de fluido livre} = \frac{100 \cdot \text{volume exsudado (mL)}}{\text{volume de pasta (mL)}} \quad \text{Equação 8}$$

4.4.2.4. Reologia

4.4.2.4.1. Metodologia do ensaio

A determinação das *propriedades reológicas* (tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento) e *parâmetros reológicos* (limite de escoamento e viscosidade plástica) das pastas de cimento foram obtidos através de viscosímetro com conjunto rotor/*bob* R1-B1, com razão de raios igual a 1,07, em temperatura de 27 °C e pressão atmosférica.

Antes da execução do ensaio, procedeu-se as confirmações das leituras dos viscosímetros na ausência de fluido para várias velocidades (devem ser iguais a zero), seguida pela checagem da centralização do conjunto rotor-*bob*.

Após a produção e homogeneização da pasta, a mistura foi imediatamente vertida no copo do viscosímetro, de forma que o intervalo de tempo desta operação foi inferior a 1 min. O equipamento foi ligado após o posicionamento e suspensão do copo na base do viscosímetro, até que o nível da pasta coincidissem com a linha de marcação do rotor.

As leituras expressas em graus foram obtidas a cada 10 s, inicialmente de forma ascendente e posteriormente de forma descendente para cada velocidade de rotação em rpm: 3, 6, 30, 60, 100, 200 e 300. Vale ressaltar que a leitura para velocidade de 300 rpm só é obtida no sentido ascendente. Para as outras velocidades, obteve-se duas leituras nos sentidos ascendente e descendente. Os resultados para velocidade menor que 6 rpm não foram consideradas no cálculo dos *parâmetros reológicos*, conforme recomendação normativa, que também sugere que a velocidade de rotação máxima seja de 300 rpm, caso contrário as pastas fornecem resultados inconsistentes.

4.4.2.4.2. Cálculo das propriedades reológicas

O procedimento de cálculo consistiu em determinar primeiro as *propriedades reológicas*: taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e tensão de cisalhamento (τ). A taxa de cisalhamento é calculada segundo a Equação 9:

$$\dot{\gamma} = F_{\dot{\gamma}} \cdot \Omega \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

$\dot{\gamma}$: Taxa de cisalhamento (s^{-1});

F_{γ} : Fator da taxa de cisalhamento nominal de 1 rpm do viscosímetro para uma dada combinação rotor-*bob*;

Ω : Velocidade de rotação do viscosímetro (rpm).

O valor do F_{γ} equivale a 1,7023, para a combinação rotor-*bob* R1-B1 empregada no experimento. Portanto, a Equação 9 passa a ser reescrita através da Equação 10.

$$\gamma(\text{s}^{-1}) = 1,7023 \cdot \Omega \quad \text{Equação 10}$$

A tensão de cisalhamento é descrita pela Equação 11:

$$\tau = F_{\tau} \cdot F_{\text{mola}} \cdot \theta \quad \text{Equação 11}$$

Onde:

τ : Tensão de cisalhamento (Pa);

F_{τ} : Fator da tensão de cisalhamento do viscosímetro para uma dada configuração rotor-*bob*;

F_{mola} : Coeficiente de torção da mola (está relacionada com o tipo de fluido);

θ : Leitura do viscosímetro (graus).

Para as condições do ensaio, o fator F_{τ} é dado por 0,511, para o conjunto rotor-*bob* R1- B1, F_{mola} é igual a 1. Assim a Equação 12 passa a ser reescrita a seguinte forma:

$$\tau = 0,511 \cdot \theta \quad \text{Equação 12}$$

4.4.2.4.3. *Caracterização do comportamento reológico*

O comportamento do fluxo do fluido foi representado pelo modelo reológico de Bingham descrito na Equação 13, que estabelece uma relação linear entre as *propriedades reológicas*: tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de cisalhamento (γ).

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \cdot \gamma \quad \text{Equação 13}$$

Onde:

τ : Tensão de cisalhamento (Pa);

τ_0 : Limite de escoamento (Pa);

μ_p : Viscosidade plástica, expressa em Pa.s;

γ : Taxa de cisalhamento (s^{-1}).

4.4.2.5. Velocidade pelo método ultrassônico

O objetivo deste ensaio é acompanhar o desenvolvimento contínuo da resistência à compressão da pasta pelo método ultrassônico (UCA). Este ensaio não destrutivo foi executado sob condições de temperatura e pressão controladas.

A moldagem da célula de teste foi realizada imediatamente após o preparo da pasta sem homogeneização. O lançamento da pasta dentro da célula, previamente lubrificada, ocorreu em uma única etapa, seguida pela complementação do nível com água até a marcação indicada no gabarito. Em seguida a célula foi fechada, com anel de vedação, posicionada e conectada ao analisador ultrassônico de cimento. As amostras foram aquecidas por 90 min até a temperatura final de teste de 60 °C sob pressão atmosférica e mantida em condições estáticas por 7 dias.

As ondas ultrassônicas que atravessaram a amostra foram transmitidas sob uma frequência aproximada de 400 kHz por um transdutor gerador. O tempo que a onda ultrassônica levou para atravessar a amostra (tempo de trânsito) foi medido através de um transdutor receptor. As medidas do tempo de trânsito foram realizadas a cada 30 s, com precisão de 0,25 $\mu s/cm$.

Como o tempo de trânsito é a duração em que a onda ultrassônica é propagada através da amostra em $\mu s/cm$, a velocidade do pulso ultrassônico é obtida a partir do inverso do tempo de trânsito. À medida que a pasta muda de uma suspensão no estado fluido para uma estrutura rígida com resistência mecânica, a velocidade de propagação da onda ultrassônica aumenta e o tempo de trânsito diminui (SMITH *et al.*, 2002; ZHANG *et al.*, 2010; ZHANG; QIN; LI, 2009).

Está ilustrada na Figura 4.9 uma curva típica de propagação do pulso ultrassônico da pasta de referência, dividida em três períodos.

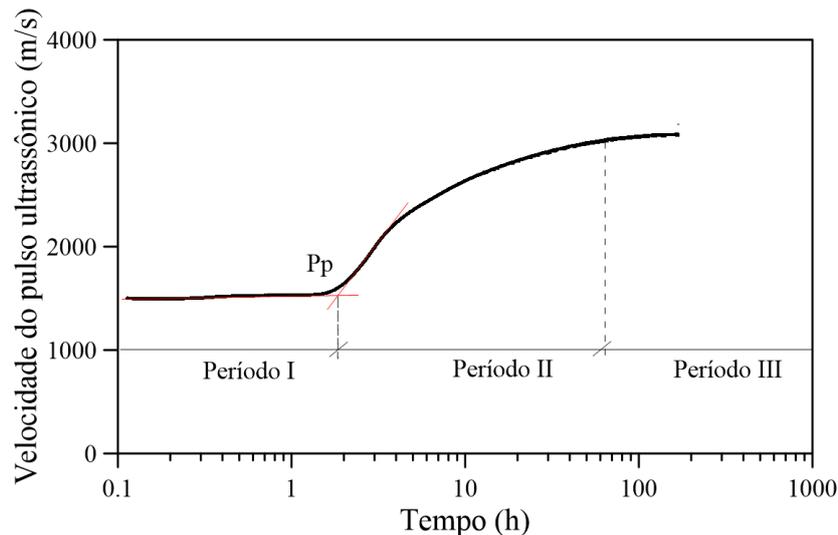


Figura 4.9 – Curva típica da velocidade do pulso ultrassônico em função do tempo de uma pasta de cimento.

Inicialmente visualiza-se o período I, conhecido por período de indução, onde a velocidade do pulso que atravessa a fase líquida é muito baixa e praticamente constante (próximo a velocidade do som na água ≈ 1500 m/s). Neste período, a mistura ainda é uma suspensão de partículas, cuja taxa de hidratação é baixa e a dissolução iônica reduzida. Próximo ao término deste período, observa-se um aumento na concentração iônica na solução e na precipitação de uma quantidade crítica de produtos hidratados, resultando no aumento brusco da velocidade de propagação do som através da percolação da fase sólida.

O período de aceleração (período II) é marcado pelo aumento da taxa de hidratação e formação intensa de hidratos, causando a conexão dos produtos de hidratação e o aumento da rigidez do material, no qual a velocidade é nitidamente incrementada. O patamar de percolação (P_p) é o tempo entre o término do período de dormência e o início do período de aceleração, seu valor foi obtido a partir do ponto de interseção das retas alinhadas aos trechos lineares dos períodos I e II, fornecido pelo software Mathcad versão 15.0 (SILVA, 2007; SIQUEIRA, 2014; SMITH *et al.*, 2002; ZHANG *et al.*, 2010).

Finalmente, o período de pós-aceleração (período III) corresponde à formação de hidratos de maior espessura e maior dificuldade da mobilidade iônica, conduzindo a uma diminuição progressiva da taxa de reação através das camadas de hidratos. Nesta fase, a velocidade do som alcança praticamente um platô sem incremento relevante.

4.4.2.6. Resistência à compressão axial

Cada série de moldagem correspondeu a 3 corpos de prova cilíndricos de Ø 50 x 100 mm. A preparação de suas bases foi através do processo de retificação, isto é, removeu-se uma fina camada de material por meio mecânico, para garantir uma superfície plana e perpendicular ao eixo do corpo de prova, conforme procedimento para moldagem da ABNT NBR 5738 (2015).

Antes da execução do ensaio, as faces dos pratos de compressão foram limpas e o corpo de prova posicionado na região central do prato inferior da prensa. A pré-carga foi inferior a 1 kN e a taxa de aplicação da força constante foi de $0,45 \pm 0,15$ MPa/s. O carregamento ocorreu até a queda da força e indicação da ruptura do material, com idade de 7 dias e temperatura de cura de 60 °C.

O cálculo para determinação da resistência à compressão está descrito na Equação 14. Os diâmetros e alturas dos corpos de prova são as médias de 3 medidas ortogonais realizadas com paquímetro, com exatidão de $\pm 0,1$ mm.

$$f_c = \frac{4 \cdot F}{\pi \cdot D^2} \quad \text{Equação 14}$$

Onde:

f_c : Resistência à compressão (MPa);

F: Força máxima alcançada (N);

D: Diâmetro do corpo de prova (mm).

4.4.3. Avaliação da autocicatrização

A metodologia proposta para avaliar o efeito da autocicatrização da etapa 1 consistiu nas seguintes etapas:

- (i) Preparo das amostras;
- (ii) Indução da fissura;
- (iii) Avaliação geométrica;
- (iv) Avaliação das propriedades antes do condicionamento;
- (v) Condicionamento;

- (vi) Avaliação da recuperação das propriedades depois da cicatrização; e
- (vii) Avaliação geométrica

Na Figura 4.10 está ilustrado este processo, nota-se que de acordo com o tipo de amostra, algumas etapas podem ser não aplicáveis (NA). Designa-se amostras cicatrizadas (cicat) ao grupo de amostras submetidas à indução de uma fissura localizada e condicionadas para a avaliação da recuperação de suas propriedades após o condicionamento, enquanto as amostras de referência ou íntegras (ref) cumprem o mesmo processo, porém sem a indução da fissura.

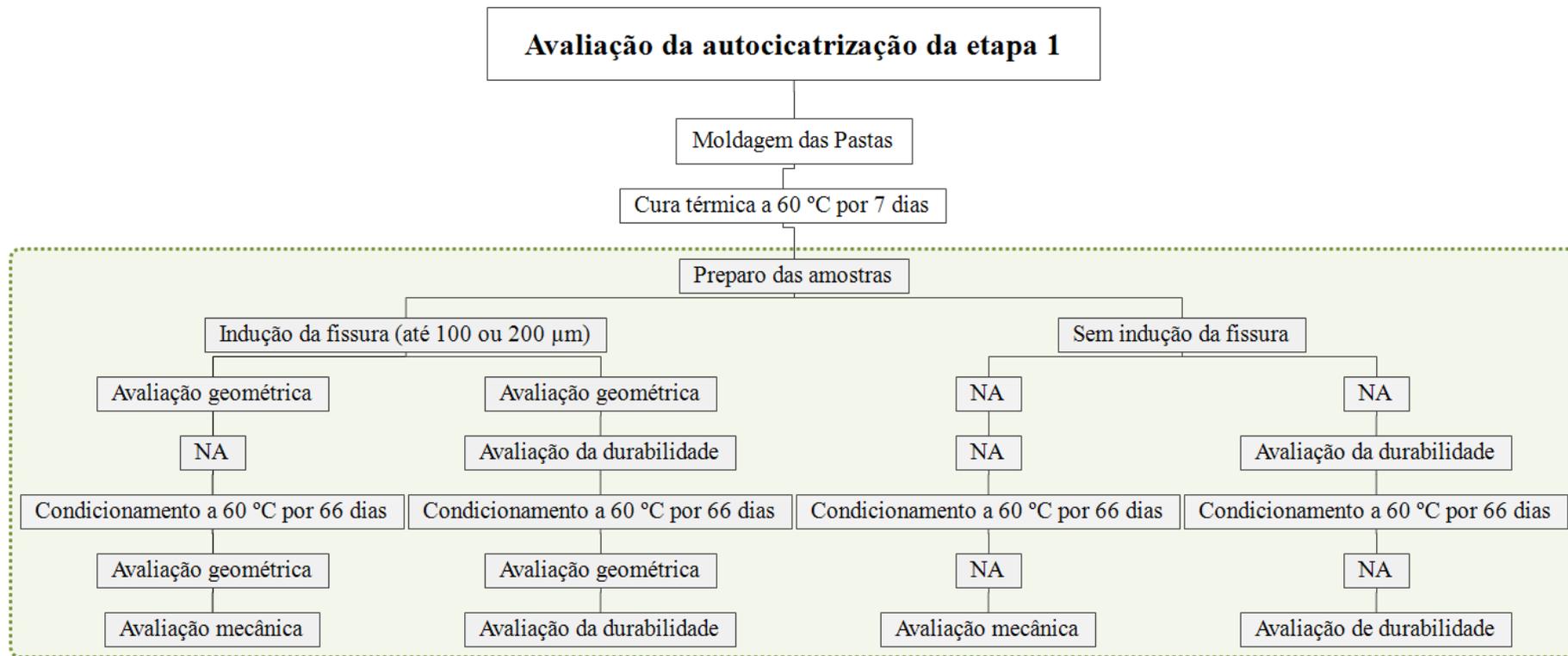


Figura 4.10 – Fluxograma da metodologia da etapa 1 para avaliar a autocicatrização.

4.4.3.1. Preparo das amostras

Após o processo de cura, os corpos de prova com dimensões $\varnothing 50 \times 100$ mm foram desmoldados e cortados em três partes com serra circular diamantada. Logo, originou-se três amostras com dimensões $\varnothing 50 \times 25$ mm, referentes ao topo, meio e base do corpo de prova. Cada face da amostra foi retificada em torno mecânico.

Na Figura 4.11 está apresentada uma representação esquemática do preparo das amostras para avaliação da autocicatrização. Nota-se que o diâmetro da amostra foi reduzido para a avaliação da durabilidade, em virtude da configuração do ensaio de permeabilidade a gás.

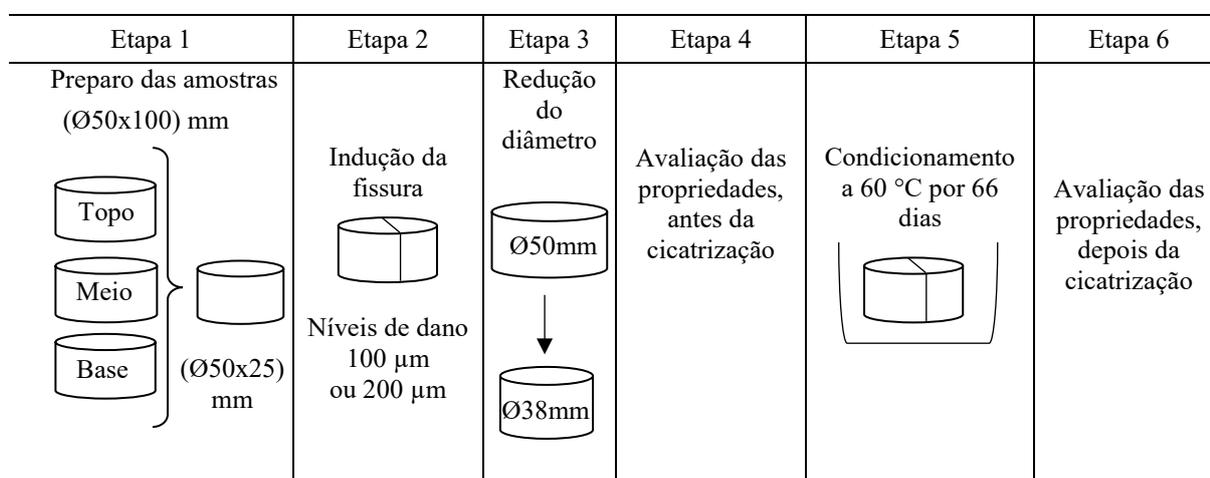


Figura 4.11 – Representação esquemática do preparo das amostras para avaliação da autocicatrização.

4.4.3.2. Indução da fissura

Antes da indução da fissura, os eixos das amostras foram marcados por intermédio de nível a LASER, para a fixação das chapas onde foi posicionado o *clip gage* em uma das faces perpendicular à direção do carregamento, visando o controle da abertura da fissura. A criação do entalhe foi um artifício criado no molde dos corpos de prova para orientar a propagação da fissura retilínea e uniforme (Figura 4.12).



Figura 4.12 – Marcação dos eixos da amostra para fixação do *clip gage*.

A fim de distribuir uniformemente a carga e manter uma área de carregamento constante, a amostra com entalhe foi posicionada em módulo metálico, juntamente com duas cantoneiras de alumínio de seção transversal L (10 x 10 mm) e 25 mm de comprimento e dois roletes cilíndricos maciços de aço inoxidável de Ø 13 x 25 mm dispostos na região inferior e superior do entalhe, o posicionamento do conjunto foi conferido com nível a LASER.

O procedimento de indução de uma única fissura localizada foi baseado no ensaio de tração por compressão diametral da ABNT NBR 12041 (2012) e adaptado de DI PRISCO; FERRARA; LAMPERTI (2013); PRISCO; LAMPERTI; LAPOLLA (2010); WANG *et al.* (1997). Este método possibilita a compatibilidade da geometria das amostras para as avaliações mecânica e de durabilidade.

O método mecânico de indução da fissura, através do ensaio de tração por compressão diametral foi validado com base nos seguintes critérios: (i) formação de uma única fissura localizada, retilínea e com abertura controlada; e (ii) obtenção de duas classes de aberturas de fissuras distintas (níveis de dano), obtidas a partir do controle do $W_{\text{máx}}$ pelo *clip gage*. As análises de variância (ANOVA) do $W_{\text{máx}}$ e W_{res} foram realizadas com o objetivo de verificar se as duas classes de aberturas eram significativamente diferentes.

O controle é dado de duas maneiras: (i) pelo deslocamento do travessão; e (ii) pelo controle do *clip gage* até a abertura de fissura desejável (Figura 4.13). O ensaio foi realizado em prensa com célula de carga de 100 kN e pré-carga de 50 N, a velocidade de carregamento foi definida em paralelo com o tipo e teor de fibra. O carregamento foi parado automaticamente até as aberturas de fissuras máximas desejáveis de 100 μm e

200 μm ($W_{\text{máx}}$). Após o descarregamento, a abertura de fissura final ou residual (W_{res}) é inferior ao $W_{\text{máx}}$.

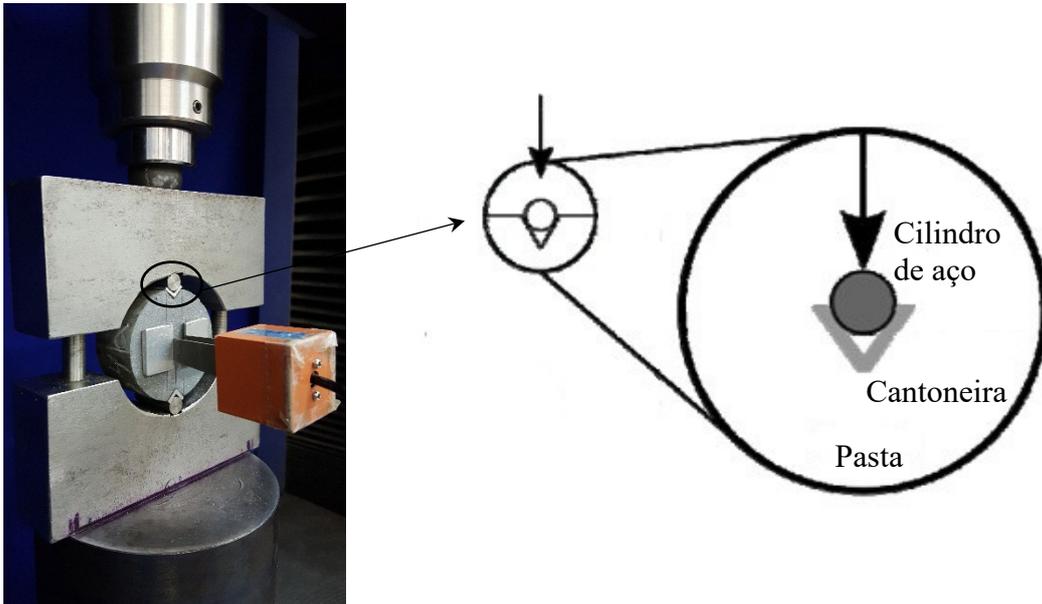


Figura 4.13 – Amostra posicionada na prensa modelo AG-X 100 kN da Shimadzu, para indução da fissura até a abertura máxima controlada pelo *clip gage*.

Na Figura 4.14 está ilustrado a configuração do ensaio de tração por compressão diametral com as medidas do módulo metálico e do entalhe do corpo de prova.

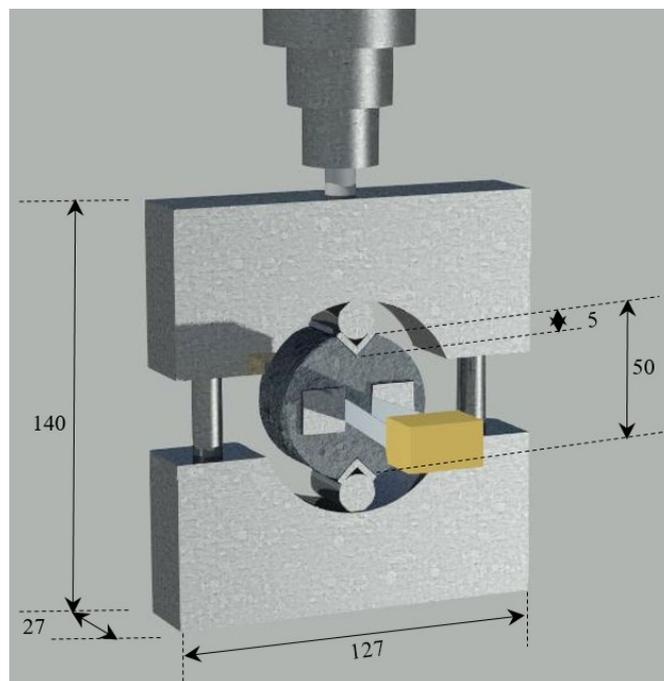


Figura 4.14 – Configuração do ensaio de tração por compressão diametral.

As cargas que atuam sobre a amostra criam uma tensão de tração relativamente uniforme e perpendicular à direção da carga aplicada, resultando na ruptura da amostra ao longo do eixo vertical do diâmetro vertical. Os dois níveis de dano estudados foram definidos com base em limites de aberturas de fissura que comprometessem a durabilidade e que pertencessem a classes distintas, visando a avaliação da influência destas variáveis no processo de autocicatrização.

Na Figura 4.15 estão exibidos os parâmetros da curva F(N)-W(μm) de indução da fissura e determinação do W_{res} conforme a Equação 15.

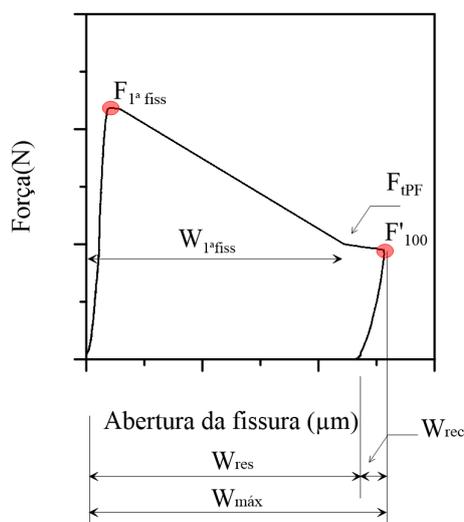


Figura 4.15 – Curva F(N)-W(μm) típica de indução da fissura até 100 μm.

$$W_{res} = W_{máx} - W_{rec} \quad \text{Equação 15}$$

Onde:

W_{res} : Abertura de fissura residual ou final obtida após o descarregamento (μm);

$W_{máx}$: Abertura de fissura máxima (μm);

$W_{1^a\ fiss}$: Abertura de primeira fissura (μm);

W_{rec} : Recuperação elástica, isto é, parcela referente ao fechamento parcial da abertura da fissura durante o descarregamento (μm);

$F_{1^a\ fiss}$: Força máxima de primeira fissura (N);

F'_{100} : Força na pós-fissuração correspondente ao nível de dano de 100 μm (N);

F_{tPF} : Força de tração na pós-fissuração (N).

4.4.3.3. Avaliação das propriedades antes da autocicatrização

4.4.3.3.1. Avaliação mecânica antes da autocicatrização

A avaliação mecânica foi realizada através do ensaio de tração por compressão diametral, conforme procedimento descrito na seção 4.4.3.2.

4.4.3.3.2. Avaliação da durabilidade antes da autocicatrização

Preparo das amostras

A avaliação da durabilidade foi realizada através do ensaio de permeabilidade a gás. Os diâmetros das amostras foram reduzidos em torno mecânico, visando a remoção do entalhe e obtenção das dimensões $\text{Ø } 38 \times 25 \text{ mm}$ compatíveis ao molde posicionado no interior da câmara do ensaio (Figura 4.16). Antes da realização do ensaio as amostras foram secas a 40°C em estufa até a constância de massa.

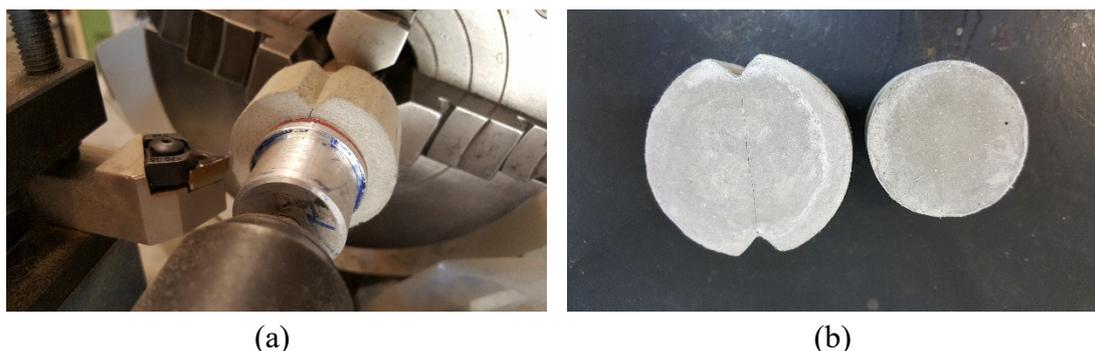


Figura 4.16 – Desbaste da região do entalhe da amostra para o ensaio de permeabilidade a gás. (a) Torno mecânico e (b) Detalhe da amostra desbastada.

Metodologia do ensaio

Em virtude deste ensaio não ser normatizado, considerou-se as recomendações de CABRERA; LYNSDALE (1988). O aparato experimental é dotado de uma câmara ligada a um sistema de abastecimento de gás nitrogênio controlado por uma chave geral e um registro para a liberação do gás (Figura 4.17a). A pressão de gás foi aplicada após a vedação do sistema por parafusos e controlada por um manômetro posicionado na tampa de aço do permeâmetro, que contém no interior um recipiente cilíndrico de aço, onde a amostra foi posicionada e isolada lateralmente por um anel de vedação de borracha, visando a passagem do fluxo unidirecional de gás (Figura 4.17b-c).

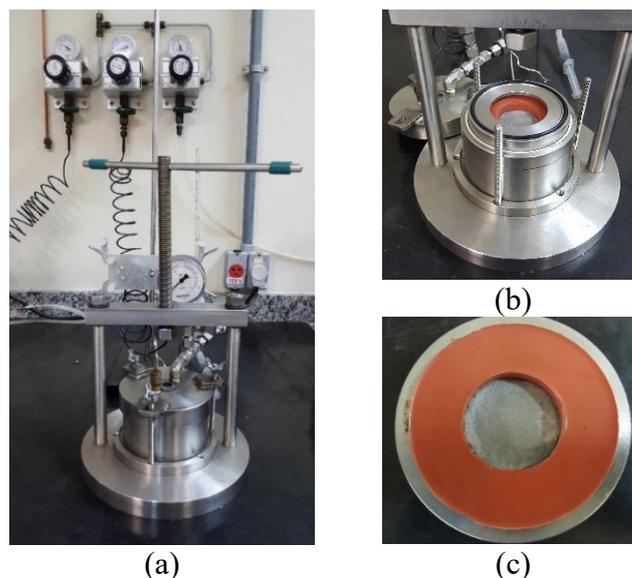


Figura 4.17 – (a) Permeâmetro a gás; (b) câmara aberta e (c) conjunto cilindro de aço-anel de vedação-amostra.

O fluxo do gás que atravessa a amostra provoca a formação de bolhas no interior da pipeta de vidro acoplada ao permeâmetro e preenchida por uma solução de detergente diluído em água. Logo, o volume deslocado pela bolha de sabão medido no eixo graduado da pipeta em um determinado tempo possibilita a determinação do fluxo de gás. Para que as leituras sejam possíveis o volume da pipeta deve ser compatível com a velocidade do deslocamento da bolha. Vale frisar que, no caso das amostras fissuradas, o fluxo de gás através da amostra era muito elevado, resultando na utilização de pipetas de volume maior e/ou na diminuição da pressão aplicada.

As atividades prévias ao ensaio consistiram na moldagem do anel de vedação de borracha, obtido a partir de uma mistura bi componente à base de resina e catalizador, segundo a dosagem recomendada pelo fabricante Resinpoxy. Em seguida, procedeu-se ao teste de estanqueidade do sistema por 10 min com pressão aplicada de 2 kg/cm^2 , cronometrado a partir do fechamento da câmara do permeâmetro, dotado por uma amostra estanque de aço contornada pelo anel de vedação em seu interior inseridas no recipiente cilíndrico de aço.

Ao término do teste preliminar, foram efetuadas duas leituras do diâmetro e da espessura das amostras com paquímetro. Em seguida as amostras eram posicionadas no interior do permeâmetro e o sistema vedado para a aplicação da pressão. De acordo com o nível do dano da amostra, variavam-se o volume da pipeta e a pressão de trabalho aplicada no

permeâmetro, que era mantida por 10 min para a estabilização do fluxo de gás. Ao término deste período cronometravam-se 15 leituras do tempo demandado por cada bolha para percorrer um determinado volume. A permeabilidade (K) e o coeficiente de permeabilidade (k) foram determinados pela média aritmética de 15 leituras, conforme descrito a seguir.

4.4.3.3.3. *Cálculo da permeabilidade*

O cálculo da permeabilidade intrínseca para fluidos compressíveis proposto por GRUBE *et al.* (1984), modificado pela Lei de Darcy é baseado na aplicação de um diferencial de pressão, conforme Equação 16:

$$K = \frac{2 \cdot P_2 \cdot Q \cdot L \cdot \eta}{A \cdot (P_1^2 - P_2^2)} \quad \text{Equação 16}$$

Onde:

K: Permeabilidade intrínseca (m²);

P₁: Pressão absoluta aplicada ou pressão de trabalho (N/m²);

P₂: Pressão atmosférica na qual a taxa de fluxo é medida, neste caso foi 100000 N/m²;

Q: Fluxo de gás nitrogênio (m³/s);

L: Espessura da amostra (m);

η: Viscosidade do gás nitrogênio a 20 °C é 1,747.10⁻⁵ kg/m.s;

A: Área da seção transversal (m²).

Ainda segundo a Equação 16, se P₁ > P₂, subtrai-se o denominador, se P₁ < P₂, soma-se o denominador. Quando a pressão de trabalho (P₁) for superior à pressão atmosférica (P₂), a resultante será a diferença entre as pressões, neste caso, quanto maior a pressão aplicada menor será a permeabilidade (K). Quando a pressão de trabalho (P₁) foi inferior à pressão atmosférica (P₂), o denominador será somado, pois existe as contribuições dos dois tipos de pressão.

Com base nos valores da permeabilidade das amostras, determinou-se o coeficiente de permeabilidade a partir da Equação 17:

$$k = \frac{K \cdot \rho \cdot g}{\eta}$$

Equação 17

Onde:

k: coeficiente de permeabilidade (m/s);

K: permeabilidade intrínseca (m²);

ρ: densidade do nitrogênio (kg/m³);

g: aceleração da gravidade (m/s²).

4.4.3.3.4. Avaliação geométrica antes do condicionamento

A determinação das medidas das aberturas das fissuras por microscopia ótica visou: (i) obter um indicador de fechamento da abertura de fissura; e (ii) estabelecer uma correlação entre abertura da fissura e permeabilidade a gás. A metodologia para a medição das aberturas fissuras consistiu em três etapas: aquisição das imagens; composição da imagem de campo estendido; e medição das fissuras.

A amostra foi aderida a uma placa de vidro por uma borracha sintética reutilizável (*Blu-Tack* produzido pela Bostik) e em seguida prensada levemente em uma prensa manual para garantir a ortogonalidade da amostra ao eixo ótico do microscópio, visando a uniformidade do foco na aquisição das imagens ao longo da fissura (Figura 4.18a-b). As imagens das fissuras foram adquiridas com um microscópio estereoscópico Olympus SZ11 com câmera digital (Zeiss AxioCam MRc 5) e platina motorizada (PI PILine) controladas por computador (Figura 4.18c). A varredura da amostra e a aquisição das imagens foram realizadas através da aplicação PlatinaPIEZO25 (GOMES, 2011), desenvolvida em VBA (*Visual Basic for Applications*) no ambiente do software Zeiss Axiovision 4.8. A aquisição das imagens em cada amostra foi realizada nas faces frontal e posterior.

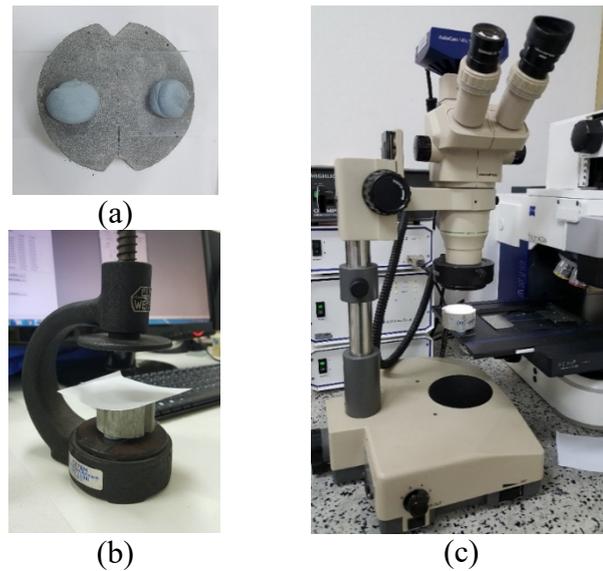


Figura 4.18 – (a) Detalhe da amostra com borracha adesiva fixada à placa de vidro; (b) mini prensa; e (c) Representação da amostra posicionada sobre a platina.

A área de análise foi definida a partir dos limites visuais da fissura. A sobreposição entre imagens adjacentes foi de 25%. Apesar da prensagem da amostra, foi necessário fazer manualmente um ajuste fino de foco a cada campo. A magnificação ao microscópio foi fixada em 6X, o que resultou em uma resolução de $3,22 \mu\text{m}/\text{pixel}$. A magnificação utilizada foi a mesma antes e depois do condicionamento.

A composição das imagens de campo estendido (imagens mosaico) foi realizada através da junção das imagens de campos adjacentes com o software Fiji (SCHINDELIN *et al.*, 2012), usando o *plugin* Grid/Collection Stitching (PREIBISCH; SAALFELD; TOMANCAK, 2009). Desta forma, para cada amostra, foram obtidas duas imagens de campo estendido ao longo de toda a extensão da fissura, respectivamente de suas faces frontal e posterior.

As medidas das aberturas das fissuras foram determinadas interativamente em três pontos igualmente espaçados para cada face da amostra (Figura 4.19), através do software Axiovision 4.8.

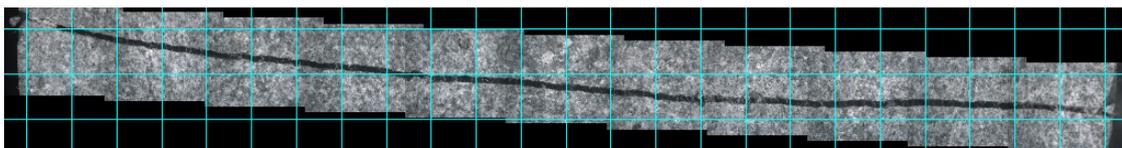


Figura 4.19 – Grade de medida sobre uma imagem campo estendido de uma face da amostra.

O limite inferior considerado das macrofissuras induzidas foi de 10 μm , pois o Comitê Técnico da RILEM TC-122-MLC (A. DAMGAARD JENSEN; CHATTERJI, 1996) estabelece este valor para o limite superior das microfissuras. Portanto, as medidas menores do que 10 μm foram consideradas iguais a zero.

4.4.3.4. Condicionamento

Condicionamento é o período de tempo em que as amostras fissuradas e de referência são mantidas em condições de cura pré-estabelecidas, para avaliar a recuperação de suas propriedades. Após a avaliação das propriedades, as amostras foram mantidas imersas em cura térmica a 60 °C por 66 dias. Ao término do condicionamento, as propriedades das amostras foram reavaliadas para determinar o grau de recuperação. O tipo de exposição visou simular a temperatura de fundo de poço em que as pastas para cimentação estão expostas no cenário do pré-sal (seção 2.2.1).

4.4.3.5. Avaliação da recuperação das propriedades após o condicionamento

4.4.3.5.1. Avaliação mecânica depois do condicionamento

4.4.3.5.1.1. Índice de Recuperação de Carga (IRC)

Na Figura 4.20 estão indicados os parâmetros extraídos da curva $F(N)$ - $W(\mu\text{m})$ para o cálculo do índice de recuperação de carga (IRC) apresentado na Equação 18. Nota-se que o ensaio não foi conduzido além da força máxima de recarga do material, portanto, a força de recarga correspondeu à abertura de fissura de 100 μm ou 200 μm , de acordo com a pré-fissuração. A metodologia para o cálculo do IRC foi baseada em FERRARA; KRELANI; CARSANA (2014); GRANGER *et al.* (2007); HOMMA; MIHASHI; NISHIWAKI (2009); SNOECK *et al.* (2014).

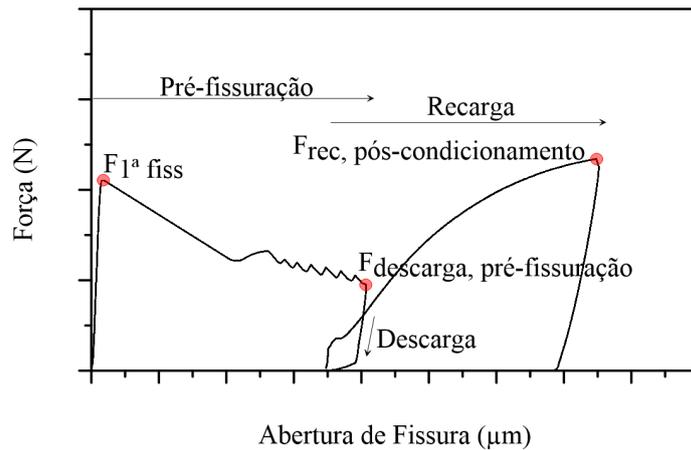


Figura 4.20 – Curva F(N)-W(μm) típica de pré-fissuração (à esquerda) e pós-condicionada (à direita) com a fissura induzida até 200 μm (resultado extraído da tese).

$$IRC = \frac{F_{\text{recarga, pós-condicionamento}} - F_{\text{descarga, pré-fissuração}}}{F_{1^{\text{a}} \text{ fiss}} - F_{\text{descarga, pré-fissuração}}} \quad \text{Equação 18}$$

Onde:

IRC: Índice de recuperação de carga (adimensional);

$F_{1^{\text{a}} \text{ fiss}}$: Força máxima correspondente à primeira fissura (N);

$F_{\text{descarga, pré-fissuração}}$: Força de descarga da amostra pré-fissurada (N);

$F_{\text{rec, pós-condicionamento}}$: Força de recarga amostra pós-condicionada (N).

Quando $IRC = 1$, há recuperação completa e, quando $IRC = 0$, não há recuperação. Além disso, $IRC < 1$ indica deterioração na região da fissura e $IRC > 1$ corresponde à recuperação completa com o aumento da resistência à tração da fissura (Figura 4.21).

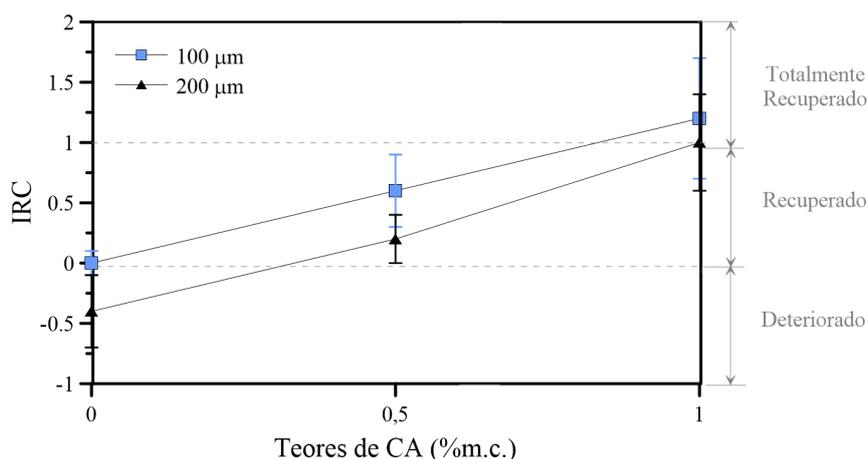


Figura 4.21 – Ilustração do índice de recuperação de carga com o grau de recuperação em função do teor de CA (resultado extraído da tese).

4.4.3.5.2. Avaliação de durabilidade depois do condicionamento

4.4.3.5.2.1. Índice de Selamento Fissura (ISF)

O índice de selamento de fissura (ISF) obtido a partir do ensaio de permeabilidade a gás é dado pela Equação 19. ISF = 0 indica que não houve selamento, ISF = 1 significa que houve a selamento completo. A metodologia para a determinação do ISF foi baseada em (ROIG-FLORES *et al.*, 2015b, 2016).

$$ISF = 1 - \frac{k_f}{k_i} \quad \text{Equação 19}$$

Onde:

ISF: Índice de selamento de fissura (adimensional);

k_i : Coeficiente de permeabilidade medido antes da cicatrização (m/s);

k_f : Coeficiente de permeabilidade medido após a cicatrização (m/s).

4.4.3.5.3. Avaliação geométrica depois do condicionamento

4.4.3.5.3.1. Índice de Fechamento de Fissura (IFF)

Os fechamentos das aberturas das fissuras foram quantificados pelo índice de fechamento de fissura (IFF), expresso pela Equação 20. As aberturas de fissura foram medidas por microscopia ótica (seção 4.4.3.3.4). Quanto maior for a abertura de fissura

residual após a cicatrização, maior será o segundo termo da equação e consequentemente menor o IFF. Por outro lado, quando o segundo termo tender a zero, implica que o valor do IFF será maior. Logo, se $IFF = 0$ significa que não houve fechamento, já se $IFF = 1$ significa que houve fechamento completo das fissuras.

$$IFF = 1 - \frac{W_{lupa f}}{W_{lupa i}} \quad \text{Equação 20}$$

Onde:

IFF: Índice de fechamento de fissura (adimensional);

$W_{lupa i}$: Abertura da fissura inicial antes da cicatrização (μm);

$W_{lupa f}$: Abertura da fissura residual ou final após a cicatrização (μm).

4.5. ETAPA 2

4.5.1. Produção das pastas de cimento com altas dosagens de CA

4.5.1.1. Formulação da nova dosagem

A etapa 2 do programa experimental objetivou a investigação da influência do incremento da dosagem de CA (0%, 1% e 2% m.c) na potencialização do efeito da autocicatrização. Porém, antes foi necessário a redosagem das misturas mediante aprovação no critério de aceitação (4.5.2) para moldagem dos corpos de prova e avaliação da autocicatrização (Figura 4.22). A metodologia para avaliar o efeito da autocicatrização foi aprimorada para esta fase.

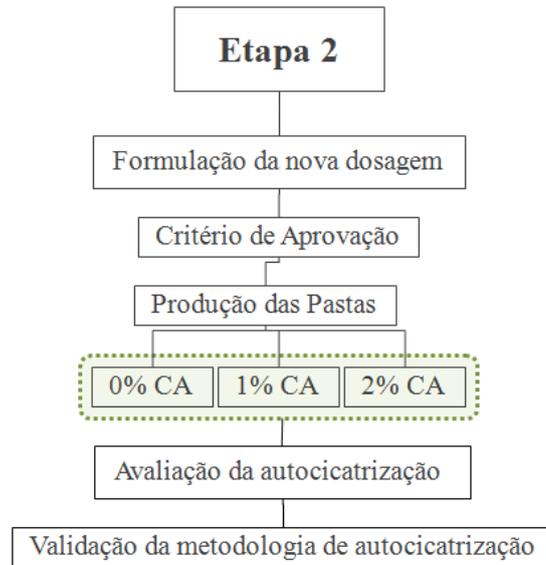


Figura 4.22 – Fluxograma da etapa 2 do programa experimental.

4.5.1.2. Preparo

O procedimento de preparo das pastas está detalhado no item 4.4.1.2.

4.5.1.3. Moldagem

Cada série de moldagem foi composta por 6 corpos de prova, o que originou 18 amostras, conforme Figura 4.23 e detalhado no item 4.4.3.1. A quantidade de corpos de provas moldados para cada grupo análise foi dobrada na etapa 2 do programa experimental. Cada grupo de análise correspondeu a 2 corpos de prova de Ø 50 x 100 mm, o que originou 6 amostras a serem avaliadas mecanicamente ou por durabilidade, com diferentes teores de CA (0%; 1% e 2% m.c.) e níveis de dano (0, 100 e 200 µm).

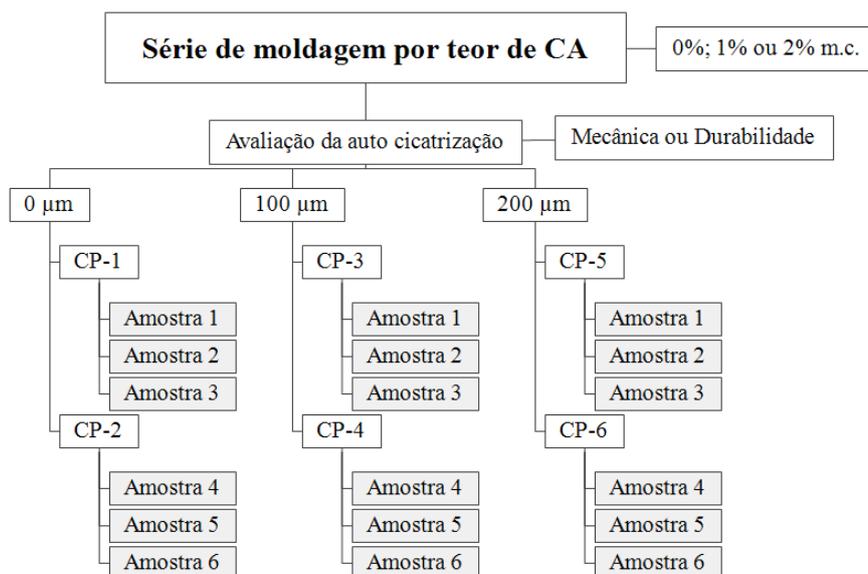


Figura 4.23 – Série de moldagem da etapa 2 para avaliação da cicatrização.

4.5.1.4. Cura

A condição de cura assegurou que todas as amostras tivessem elevado grau de hidratação antes da indução da fissura (item 4.5.3.5.3.2). A idade avançada de pré-fissuração permite quantificar a recuperação em amostras com baixo potencial de cicatrização. A idade de pré-fissuração de 7 dias a 60 °C foi baseada em ROCHA (2015), conforme detalhado na seção 4.4.1.4.

4.5.2. Critério de aceitação

O critério de aceitação para moldagem dos corpos de prova para avaliação da autocicatrização está detalhada no item 4.4.2.2.

4.5.3. Avaliação da autocicatrização

A nova metodologia proposta para avaliar o efeito da autocicatrização da etapa 2 consistiu nas fases descritas abaixo e ilustrada na Figura 4.24. Nota-se que, de acordo com o tipo de amostra, algumas fases podem ser não aplicáveis (NA).

- (i) Preparo das amostras;
- (ii) Indução da fissura;
- (iii) Avaliação das propriedades antes do condicionamento;

- (iv) Condicionamento;
- (v) Avaliação da recuperação das propriedades depois do condicionamento; e
- (vi) Avaliação microestrutural.

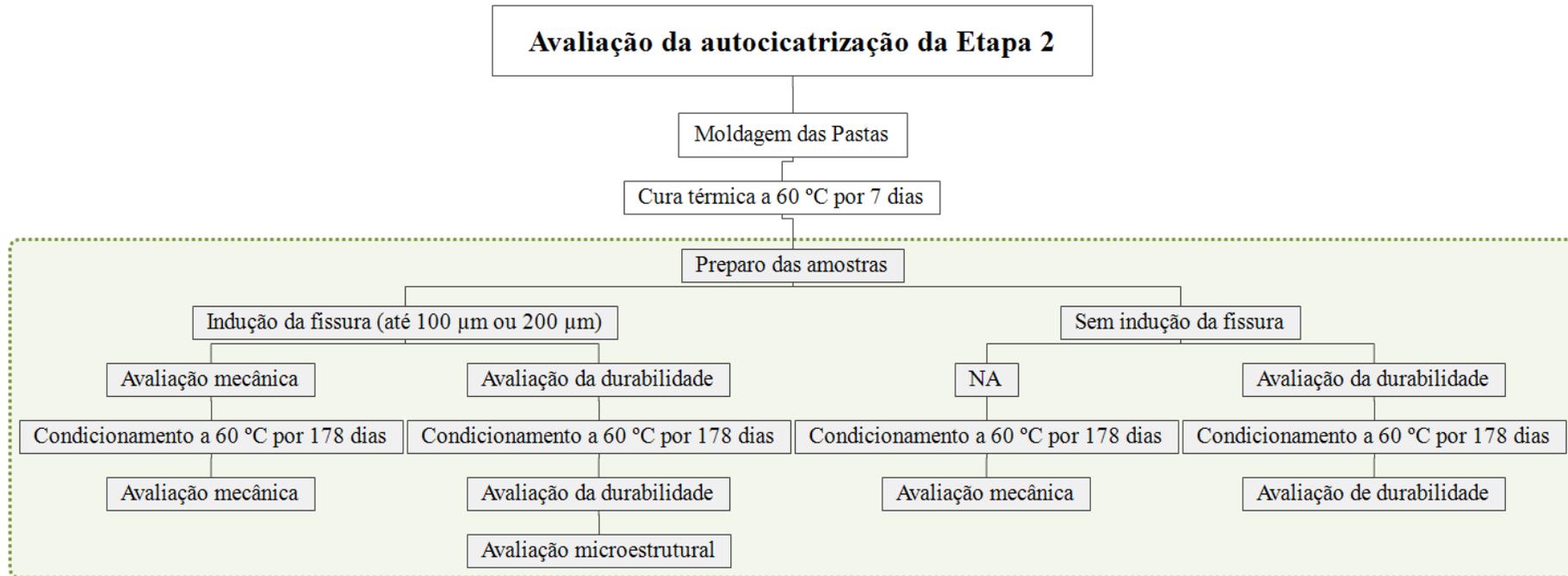


Figura 4.24 – Fluxograma da metodologia da etapa 2 para avaliar a autocicatrização.

4.5.3.1. Preparo das amostras

O preparo das amostras está descrito na seção 4.4.3.1.

4.5.3.2. Indução da fissura

O método de indução mecânica da fissura por tração por compressão diametral já foi apresentado na seção 4.4.3.2.

4.5.3.3. Avaliação das propriedades antes da autocicatrização

4.5.3.3.1. Avaliação mecânica antes do condicionamento

Na Figura 4.25 está esquematizado o fluxograma resumido com a identificação das populações amostrais. Algumas etapas podem ser não aplicáveis (NA). A avaliação mecânica antes do condicionamento foi realizada através do ensaio de tração por compressão diametral, conforme procedimento descrito na seção 4.4.3.2. O critério estabelecido para a divisão das amostras cicatrizadas em dois grupos distintos de níveis de dano foi baseado no controle da abertura de fissura. As propriedades mecânicas foram avaliadas a partir das leis constitutivas na tração por compressão diametral com base nas curvas $F(N)$ - $W(\mu\text{m})$ na tração indireta.

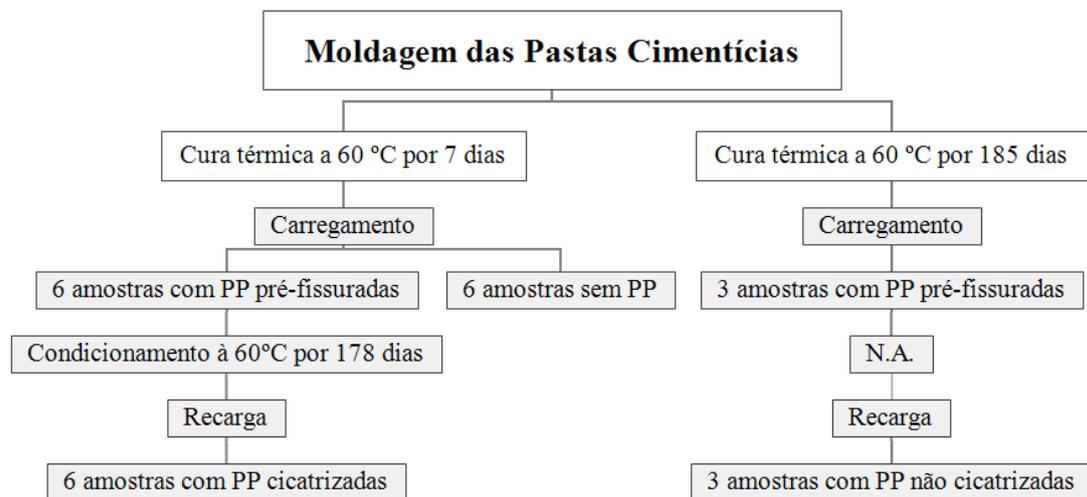


Figura 4.25 – Fluxograma da avaliação da autocicatrização por recuperação mecânica.

A primeira parte da análise mecânica contempla a discussão do comportamento das amostras de forma individual. Nas amostras pré-fissuradas, avaliou-se a influência do

teor de CA, do nível de dano e da idade de cura na pré-fissuração aos 7 e 185 dias, com ênfase na interação entre as fibras de polipropileno (PP) e o CA.

A atuação do CA também foi estudada em matrizes cimentícias sem PP, a fim de entender se a presença das fibras pode provocar o efeito sinérgico com o CA e potencializar o desempenho mecânico do material. Nas amostras cicatrizadas e de referência a análise do efeito do CA e do nível de dano foi realizada após 185 dias. O efeito da cicatrização ao longo do tempo também foi discutido.

A segunda parte da análise mecânica relaciona o desempenho das amostras entre si (pré-fissuradas, cicatrizadas e de referência). Além disso, avalia e quantifica o potencial da autocicatrização em função dos teores de CA (0%, 1% ou 2% m.c.), dos níveis de dano (0, 100 e 200 μm) e da idade de autocicatrização (178 dias).

4.5.3.3.2. Avaliação da durabilidade antes do condicionamento

A avaliação da durabilidade antes do condicionamento foi realizada através do ensaio de permeabilidade a gás, conforme procedimento descrito na seção 4.4.3.3.3. Na Figura 4.26 está esquematizado o fluxograma resumido com a identificação das populações amostrais. Após a cura térmica por 7 dias a 60 °C, parte das amostras foram pré-fissuradas e a outra parte foram mantidas de referência para a leitura da permeabilidade. Em seguida, as amostras foram novamente condicionadas em cura térmica por 178 dias a 60 °C. Depois deste período a permeabilidade foi determinada novamente.

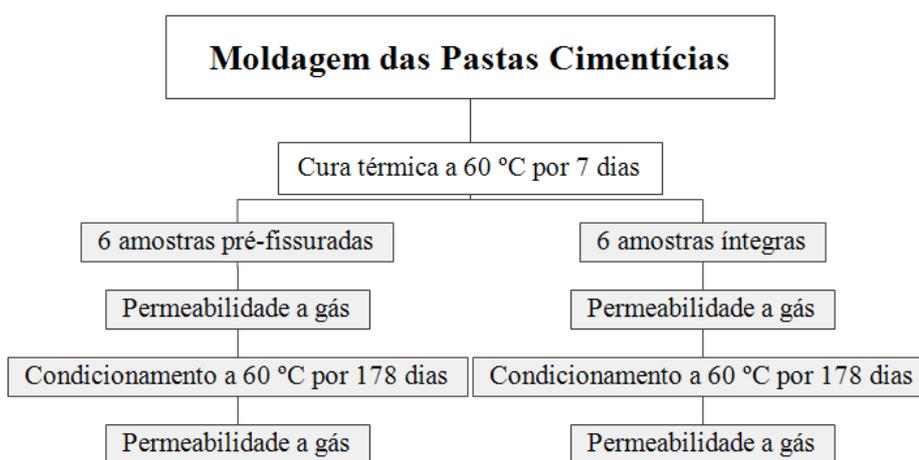


Figura 4.26 – Fluxograma da avaliação da autocicatrização por durabilidade.

Como os resultados apresentaram certa variabilidade, optou-se por analisá-los considerando a população amostral total. Somente os resultados muito discrepantes ou incoerentes foram desconsiderados. Portanto, optou-se pelo tratamento de dados visual, sem critério estatístico, com a representação dos valores dos desvios padrão nos gráficos sem ilustrá-los por barras de erro.

4.5.3.4. Condicionamento

Após a avaliação das propriedades, as amostras foram mantidas imersas em cura térmica a 60°C por 178 dias. Ao término do condicionamento, as propriedades das amostras foram reavaliadas para determinar o grau de recuperação, conforme item 4.4.3.4.

4.5.3.5. Avaliação das propriedades depois da autocicatrização

4.5.3.5.1. Avaliação mecânica depois do condicionamento

Na Figura 4.27 está apresentada uma curva típica de uma amostra cicatrizada com a indicação dos parâmetros mecânicos.

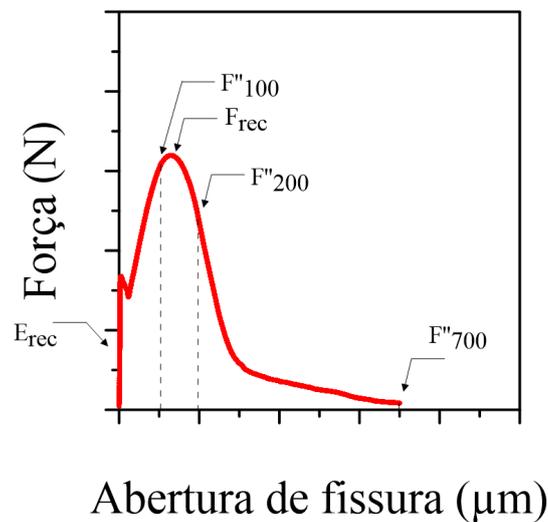


Figura 4.27 – Curva F(N)-W(μm) típica de uma amostra cicatrizada (resultado extraído da tese).

Onde:

F_{rec} : Força máxima na recarga (N);

E_{rec} : Módulo de deformação na recarga (N);

F''_{100} : Força na pós-fissuração correspondente ao nível de dano de 100 μm na recarga (N);

F''_{200} : Força na pós-fissuração correspondente ao nível de dano de 200 μm na recarga (N);

F''_{700} : Força na pós-fissuração nos estágios finais de carregamento correspondente ao nível de dano de 700 μm na recarga (N);

A metodologia para a obtenção dos IRC e IRD foram adaptadas de FERRARA; KRELANI; CARSANA (2014); GRANGER *et al.* (2007); HILLOULIN *et al.* (2016); HOMMA; MIHASHI; NISHIWAKI (2009); SNOECK *et al.* (2014), conforme detalhado a seguir. Para a determinação dos índices de recuperação mecânica considerou-se três tipos diferentes de amostras conforme apresentado na Figura 4.28 e descrito abaixo:

- Amostras pré-fissuradas (pf): amostras carregadas ou pré-fissuradas aos 7 dias;
- Amostras cicatrizadas (cicat): amostras pré-fissuradas aos 7 dias, condicionadas e recarregadas aos 178 dias;
- Amostras de referência (ref): amostras íntegras, pré-fissuradas e recarregadas aos 185 dias.

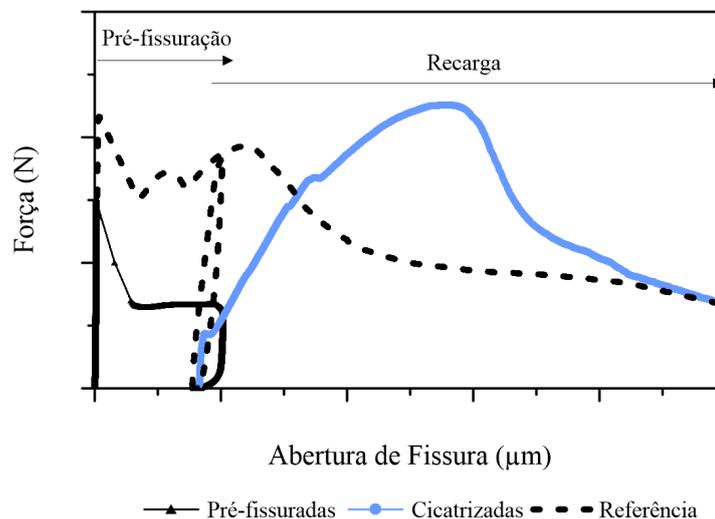


Figura 4.28 – Curva $F(N)$ - $W(\mu\text{m})$ típica das amostras cicatrizadas e de referência.

4.5.3.5.1.1. Índice de Recuperação de Carga (IRC)

O cálculo do IRC manteve o mesmo princípio discutido na seção 4.4.3.5.1.1. As relações entre os tipos de amostras estão descritas abaixo:

Amostras cicatrizadas em relação às pré-fissuradas

Na Figura 4.29 estão ilustradas as curvas de carregamento da amostra pré-fissurada (à esquerda) e de recarga da amostra cicatrizada (à direita). A curva na pré-fissuração foi executada aos 7 dias e a curva de recarga das amostras cicatrizadas corresponde a idade de 178 dias. O cálculo do IRC_{cicat} está descrito na Equação 21.

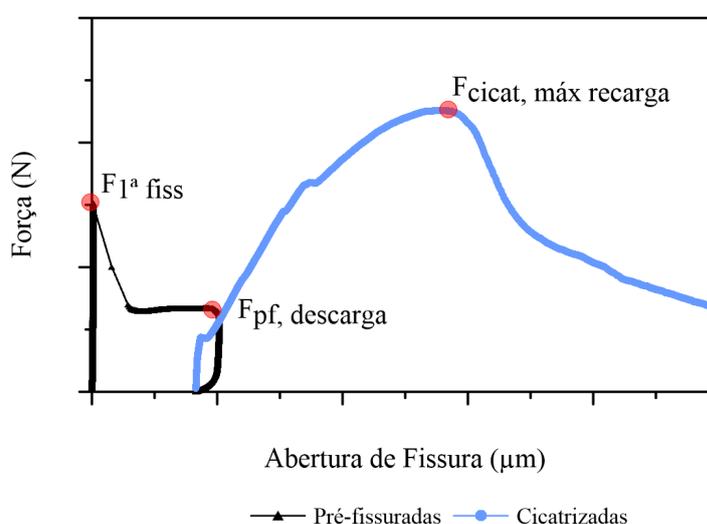


Figura 4.29 – Parâmetros extraídos da curva $F(N)-W(\mu m)$ típica para o cálculo dos índices de recuperação de carga das amostras cicatrizadas (resultado extraído da tese).

$$IRC_{cicat} = \frac{F_{cicat,máx\ recarga} - F_{pf,descarga}}{F_{pf,1ª\ fiss} - F_{pf,descarga}} \quad \text{Equação 21}$$

Onde:

IRC_{cicat} : Índice de recuperação de carga (adimensional);

$F_{pf,1ª\ fiss}$: Força máxima correspondente à primeira fissura da amostra pré-fissurada (N);

$F_{pf,descarga}$: Força de descarga da amostra pré-fissurada (N);

$F_{cicat,máx\ recarga}$: Força máxima de recarga da amostra cicatrizada (N).

Amostras de referência

Na Figura 4.30 está ilustrada as curvas da amostra de referência de carregamento (à esquerda) e de recarga (à direita). A curva na pré-fissuração foi executada aos 185 dias e a curva de recarga representa a força residual determinada imediatamente após o carregamento da referência. O cálculo do IRC_{ref} está descrito na Equação 22.

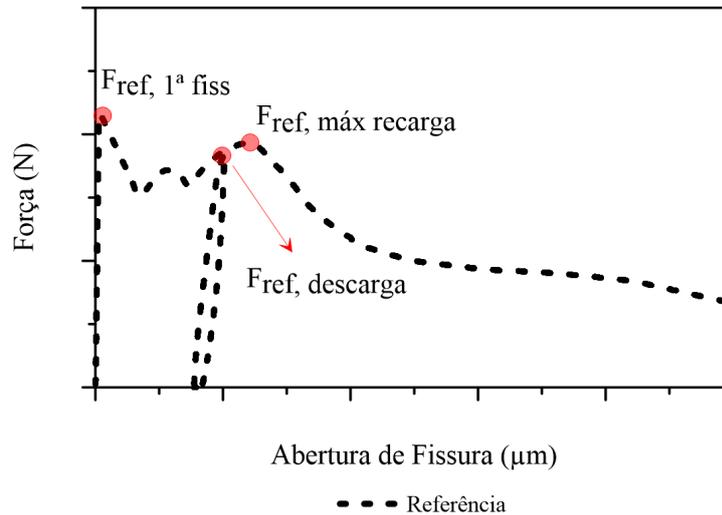


Figura 4.30 – Parâmetros extraídos da curva $F(N)$ - $W(\mu\text{m})$ típica para o cálculo dos índices de recuperação de carga das amostras de referência (resultado extraído da tese).

$$IRC_{ref} = \frac{F_{ref,máx\ recarga} - F_{ref,descarga}}{F_{ref,1^a\ fiss} - F_{ref,descarga}} \quad \text{Equação 22}$$

Onde:

IRC_{ref} : Índice de recuperação de carga (adimensional);

$F_{ref,1^a\ fiss}$: Força máxima correspondente à primeira fissura da amostra íntegra (N);

$F_{ref,descarga}$: Força de descarga da amostra íntegra (N);

$F_{ref,máx\ recarga}$: Força máxima de recarga da amostra não cicatrizada (N).

4.5.3.5.1.2. Índice de Recuperação de Dano (IRD)

O índice de recuperação de dano (IRD) foi calculado em função da comparação entre os módulos de deformação do novo material após a cicatrização e o material formado integralmente em relação às amostras pré-fissuradas.

Dessa forma, a determinação do módulo de deformação foi através inclinação da reta em um trecho linear da curva σ - ε . Os critérios dos cálculos de σ e ε foram considerados de forma pragmática, de acordo com a Equação 23 e Equação 24.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{Equação 23}$$

Onde:

σ : Tensão (MPa);

F: Força (N);

A: Área (mm²).

$$\varepsilon = \frac{\delta}{l} \quad \text{Equação 24}$$

Onde:

ε : Deformação (adimensional);

δ ou W: Abertura de fissura (μm);

l: Distância entre as aberturas do *clip gage* dada pela média de três determinações (μm).

Portanto, o módulo de deformação é somente uma indicação comparativa entre as amostras cicatrizadas e pré-fissuradas. O índice de recuperação de dano (IRD) é expresso pela Equação 25. Logo, quando IRC = 1, houve cicatrização completa e, quando IRC = 0, não houve cicatrização.

Amostras cicatrizadas em relação às pré-fissuradas

Na Figura 4.31 estão ilustradas as curvas de carregamento da amostra pré-fissurada (à esquerda) e de recarga da amostra cicatrizada (à direita) e o cálculo do IRD_{cicat} de acordo com a Equação 25.

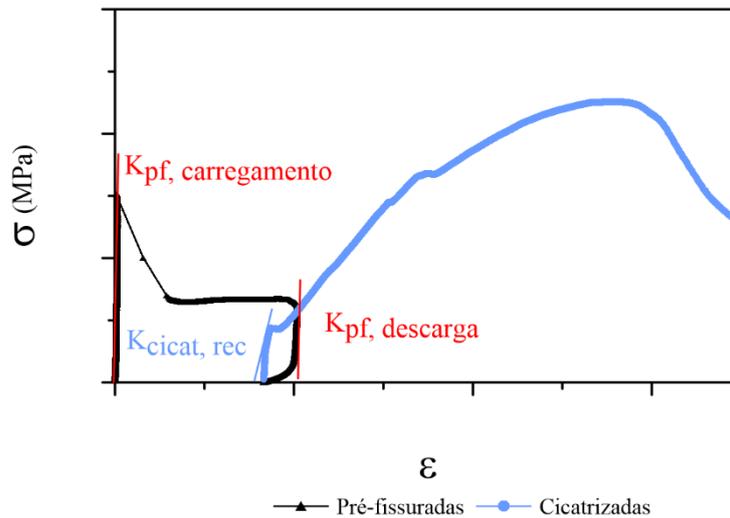


Figura 4.31 – Parâmetros extraídos das curvas σ - ϵ típicas para o cálculo dos índices de recuperação de carga das amostras cicatrizadas (resultado extraído da tese).

$$IRD_{\text{cicat}} = \frac{K_{\text{cicat,recarga}} - K_{\text{pf,descarga}}}{K_{\text{pf,carregamento}} - K_{\text{pf,descarga}}} \quad \text{Equação 25}$$

Onde:

IRD_{cicat} : Índice de recuperação de dano (adimensional);

$K_{\text{pf,carregamento}}$: Rigidez no carregamento da amostras pré-fissurada (GPa);

$K_{\text{pf,descarga}}$: Rigidez na descarga da amostra pré-fissurada (GPa);

$K_{\text{cicat,recarga}}$: Rigidez na recarga da amostra cicatrizada (GPa).

4.5.3.5.2. Avaliação de durabilidade depois da autocicatrização

4.5.3.5.2.1. Índice de Selamento de Fissura (ISF)

A determinação do índice de selamento de fissura está descrita na seção 4.4.3.5.2.1. A metodologia para a determinação do ISF foi baseada no trabalho de (ROIG-FLORES *et al.*, 2015b, 2016).

4.5.3.5.3. Avaliação microestrutural

A análise microestrutural foi subdividida em duas partes: (i) nas pastas e (ii) nas regiões da fissura (Figura 4.32).

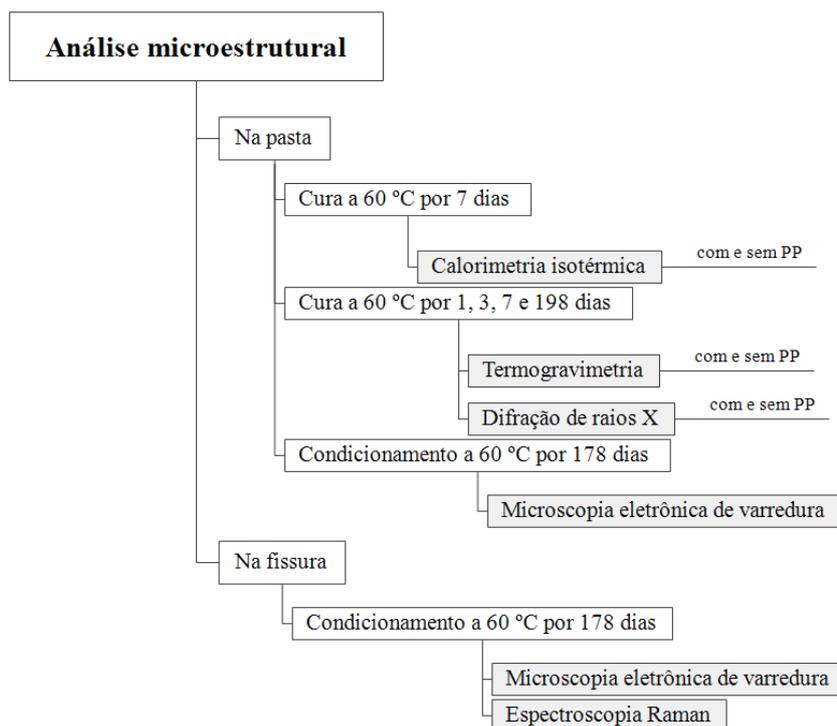


Figura 4.32 – Representação esquemática resumida da análise microestrutural.

O ensaio de calorimetria isotérmica foi realizado nas pastas para avaliar a cinética das reações de hidratação e a compatibilidade cimento-cristalizante ao longo de 7 dias. Da mesma forma, as análises térmicas foram realizadas em pastas curadas por 1, 3, 7 e 198 dias, visando a identificação e quantificação dos produtos de hidratação. O ensaio de difração de raios X (DRX) foi realizado para identificar qualitativamente as fases cristalinas e confirmar alguns hidratos verificados por termogravimetria (TG).

Os ensaios de TG e DRX foram executados nas mesmas idades de hidratação. Por motivos operacionais não foi possível que a última idade coincidissem com a idade de condicionamento. Ainda assim, as idades são próximas e visam avaliar a ação do CA em idades avançadas de hidratação.

As três técnicas analíticas (calorimetria, TG e DRX) foram realizadas em pastas com 0% e 0,4% V_f em função do incremento da dosagem de CA com 0%, 1% e 2% m.c., para investigar a possibilidade de um efeito sinérgico entre CA e PP. Por fim, o ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizado qualitativamente na seção polida de amostras condicionadas por 178 dias na região da matriz, para avaliar a

atuação do CA no refinamento de poros da matriz e a precipitação de hidratos na superfície da fibra de PP.

A identificação qualitativa dos produtos de cicatrização nas regiões da fissura de seções polidas foi realizada através de MEV/EDS e microespectroscopia Raman, para os dois níveis de dano (100 μm e 200 μm). Optou-se por não fazer TG e DRX dos produtos da cicatrização localizados na região da fissura. Por se tratar de aberturas de fissura muito estreitas e haver pouca quantidade de produtos de cicatrização formados, não seria possível garantir a extração dos produtos de cicatrização sem contaminação com parte da matriz cimentícia.

4.5.3.5.3.1. *Calorimetria isotérmica*

O fluxo de calor e o calor acumulado das pastas foram determinados por calorímetro TAM Air da TA Instrument com precisão de $\pm 20 \mu\text{W}$. A mistura manual de 30 mL de pasta foi realizada em um recipiente com o auxílio de um bastão de vidro por 2 min. As ampolas de vidro foram preenchidas com aproximadamente $5,8 \pm 0,2$ g de pastas e as ampolas de referência com 2,24 g de água deionizada. As amostras foram posicionadas no calorímetro em menos de 10 min após o contato da água com o cimento. A temperatura do ensaio foi de $60 \pm 0,02$ °C por 7 dias.

Na Figura 4.33 está ilustrada os parâmetros obtidos através das curvas de fluxo de calor (sem escala), tais como: (i) duração e fluxo de calor mínimo do período de indução; (ii) tempo de início e duração do período de aceleração; (iii) taxa de reação de C_3S durante o período de aceleração, obtida pela inclinação da reta ajustada ao trecho linear do período de aceleração; (iv) fluxo de calor máximo e o fim do período de aceleração.

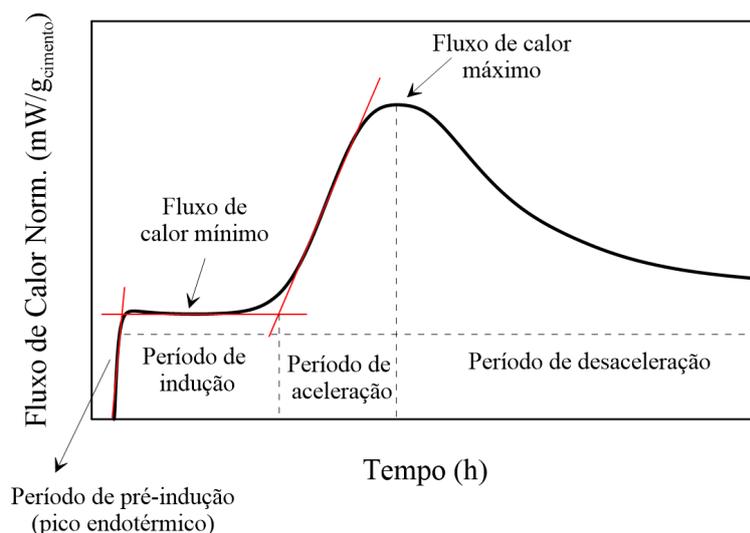


Figura 4.33 – Representação esquemática da obtenção dos parâmetros de hidratação na curva de fluxo de calor.

As curvas de fluxo de calor e calor acumulado foram normalizadas em relação à massa de cimento. Em geral, foram desconsiderados os dados dos primeiros 45 min do início do ensaio, pois como as pastas foram produzidas externamente, quando as amostras foram posicionadas no interior do calorímetro sua temperatura ($\approx 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) era inferior à temperatura do ensaio ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$), resultando num forte pico endotérmico de absorção de calor no período de pré-indução.

4.5.3.5.3.2. Termogravimetria

Preparo da amostra

As amostras foram moldadas exclusivamente para a realização dos ensaios de TG e DRX e extraídas do mesmo corpo de prova. Não houve a utilização de solventes para paralisar a hidratação, pois as análises foram realizadas imediatamente após o tempo de hidratação planejado para cada amostra.

O preparo da amostra consistiu na coleta de uma alíquota na região interna do corpo de prova e em sua moagem no grau de ágata. A massa das pastas em torno de 10 mg foi pesada em cadinhos abertos de alumina em balança com precisão de 4 casas decimais.

Realizou-se análise térmica de todas as matérias-primas, para que suas respectivas perdas de massa pudessem ser descontadas das perdas de massa das pastas. Esse desconto foi feito proporcionalmente ao seu teor em cada pasta nas mesmas faixas de

temperatura do que as utilizadas para a análise quantitativa das fases principais formadas durante a hidratação. A massa das matérias-primas foi de 10 mg, com exceção da fibra de PP com 2 mg e do antiespumante com 6 mg.

Metodologia do ensaio

O ensaio termogravimétrico é uma técnica de análise que consiste no monitoramento da perda de massa de uma amostra em função da temperatura, em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas.

As análises foram executadas em analisador térmico simultâneo, modelo SDT Q600, fabricado pela TA Instruments, com alcance de até 1500 °C. O método empregado foi o dinâmico, que consiste no registro da perda de massa em função do aumento da temperatura sob a taxa de aquecimento de 10 °C/min, a partir da temperatura de 35 °C até 1000 °C, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo máximo de 100 mL/min.

Antes do início da execução do ensaio, aplicou-se o método isotérmico nas pastas e em todas as matérias-primas, com exceção do PP. O procedimento consistiu em aquecer a amostra de 23 ± 2 °C até a temperatura de 35°C sob a taxa de aquecimento de 1°C/min, mantendo-a constante por 1 h, visando a secagem da massa da amostra e liberação da água livre (DWECK et al., 2009).

Conversão da base de cálculo para comparação de resultados

As curvas TG/DTG correspondem à perda de massa e à derivada da perda de massa em função da temperatura, respectivamente. Portanto, na curva TG o eixo da ordenada representa a perda de massa associada com duas temperaturas no eixo da abscissa (°C), a temperatura inicial de decomposição e a temperatura final que corresponde a liberação máxima de substâncias voláteis acumuladas.

A partir da análise termogravimétrica de cada pasta, pode-se estimar o teor de cada fase principal presente (DWECK et al., 2000). No entanto, estes resultados não podem ser comparados diretamente pois foram calculados em base as massas iniciais de composições diferentes (DWECK et al., 2009).

Para possibilitar comparações corretas entre resultados de TG é necessário garantir que os cálculos comparativos sejam feitos em base às mesmas composições. No caso a base de comparação utilizada foram os óxidos residuais de cimento na curva TG de cada

amostra a 1000 °C cuja composição é a mesma, independente da composição da pasta e idade de hidratação.

Normalmente a massa indicada a cada temperatura em uma curva TG é expressa em relação à massa inicial da amostra (%). Como já afirmado, sua composição é diferente para cada pasta. Portanto, para fins comparativos, a massa original a uma temperatura T foi convertida na mesma base de composição, isto é, em relação à base dos óxidos de cimento presentes na massa calcinada da amostra, conforme Equação 26 (DWECK et al., 2009, 2013).

$$M_{bc} = \frac{M_{bi}}{M_{c_{bi}}} \cdot 100 \quad \text{Equação 26}$$

Onde:

M_{bc} : Massa na temperatura T, na base dos óxidos de cimento presentes na massa calcinada da amostra a 1000 °C (%);

M_{bi} : Massa da amostra na temperatura T, na curva TG original, em relação à base da massa inicial da amostra (%);

$M_{c_{bi}}$: Massa residual na base dos óxidos de cimento presentes na massa calcinada da amostra a 1000 °C (M_c) em relação à base da massa inicial da amostra (%) = $M_c \cdot f$, onde f é a fração mássica dos óxidos de cimento em M_c .

Como a massa residual de óxidos de cimento na massa calcinada da amostra de uma pasta a 1000 °C, é uma fração X constante da massa inicial de cimento na pasta, as comparações foram feitas em base à massa de cimento de cada pasta, conforme Equação 27 para mais fácil entendimento:

$$M_{bcim} = \frac{(M_{bc}) \cdot X}{100} \quad \text{Equação 27}$$

Onde:

M_{bcim} : Massa na temperatura T, em base à massa de cimento presente na amostra (%);

X: percentual de óxidos de cimento na base da massa inicial de cimento = massa calcinada de cimento a 1000 °C na curva TG, que é igual a 98,31%.

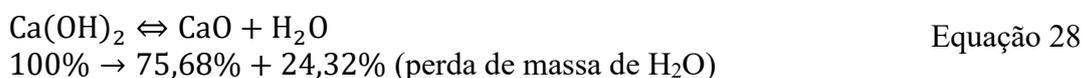
Teores de água combinada, CH e CaCO₃

A água livre foi determinada pela diferença das perdas de massa na curva TG entre a temperatura ambiente (no início do ensaio) e a temperatura de 35 °C imediatamente após a isoterma. Porém, às vezes seu valor não representa necessariamente a quantidade real, em virtude das perdas por evaporação durante o experimento.

O teor de água total combinada foi obtido pela diferença entre as perdas de massas identificadas na curva TG entre as temperaturas de 35 °C (após a isoterma) e a temperatura final de desidratação do CH, indicada no final do respectivo pico DTG, a partir do gráfico gerado através do software TA Instruments Universal Analysis 2000 Versão 4.3A.

A perda de água combinada total corresponde a soma das águas perdidas associadas com a desidratação do C-S-H, AFt, AFm, CAH, C-A-S-H, CH e Mc. O teor de C-S-H foi apresentado através da quantidade de água combinada total, em virtude de sua natureza não estequiométrica e da impossibilidade de separar sua perda de massa individual de outros hidratos que perdem massa no mesmo intervalo de temperatura

A metodologia de cálculo para a quantificação do CH na pasta consistiu em determinar o percentual de água quimicamente ligada ao CH, com base na equação estequiométrica de desidroxilação do CH (Equação 28):



Em seguida, o teor de CH foi obtido pela diferença entre as perdas de massas em base calcinada na curva de TG correspondentes as temperaturas de início e fim da decomposição da fase dividida pela quantidade total de água ligada ao CH, conforme a Equação 29.

$$\text{CH} = \frac{M_i - M_f}{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Equação 29}$$

Onde:

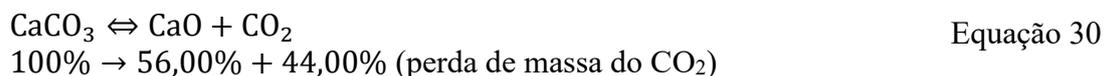
CH: Teor de CH (%)

M_i: Perda de massa inicial na base calcinada (%)

M_f: Perda de massa final na base calcinada (%)

H₂O: Teor de água quimicamente ligada ao CH igual a 24,32% obtido pela Equação 28 (%).

A quantidade de CaCO₃ foi determinada de forma análoga ao CH, com base na equação estequiométrica de descarbonatação do CaCO₃ (Equação 30). Portanto, neste caso a quantificação é descrita conforme a Equação 31:



$$\text{CaCO}_3 = \frac{M_i - M_f}{\text{CO}_2} \quad \text{Equação 31}$$

Onde:

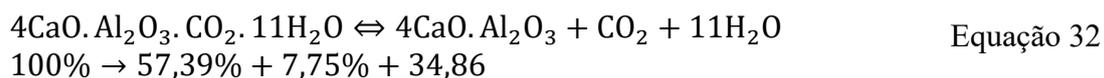
CaCO₃: Teor de CaCO₃ (%);

M_i: Perda de massa inicial na base calcinada (%);

M_f: Perda de massa final na base calcinada (%);

CO₂: Teor de CO₂ ligado ao CaCO₃ igual a 44,00% obtido pela Equação 30 (%).

A equação estequiométrica de descarbonatação do monocarboaluminato (Mc) e a equação para determinar seu teor estão descritas pela Equação 32 e Equação 33, respectivamente:



$$\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11} = \frac{M_i - M_f}{\text{CO}_2} \quad \text{Equação 33}$$

Onde:

C₄A $\bar{\text{C}}$ H₁₁: Teor de C₄A $\bar{\text{C}}$ H₁₁ (%);

M_i: Perda de massa inicial na base calcinada (%);

M_f: Perda de massa final na base calcinada (%);

CO₂: Teor de CO₂ ligado ao C₄A $\bar{\text{C}}$ H₁₁ igual a 7,75% obtido pela Equação 32 (%).

Cálculo do grau de hidratação estimado

O conceito do grau de hidratação (α) define o avanço das reações de hidratação a um instante (t), logo foi definido como a relação entre a quantidade de água total ligada no tempo t sobre a quantidade de água total ligada no tempo $t=\infty$ (Equação 34). A quantidade de água total ligada foi determinada por TG e as faixas de temperaturas consideradas para a determinação das perdas de massa foram de 35 °C (após a isoterma) até \approx 480 °C (após a desidroxilação do CH).

$$\alpha = \frac{W_n(t)}{W_n(t=\infty)}, \xi \in [0,1] \quad \text{Equação 34}$$

Onde:

α : Grau de hidratação;

$W_n(t)$: Quantidade de água ligada total no tempo t ;

$W_n(t=\infty)$: Quantidade de água ligada total no tempo $t=\infty$.

4.5.3.5.3.3. *Difração de raios X*

O objetivo da realização do ensaio de DRX foi para identificação das fases cristalinas presentes nas pastas. As amostras foram moldadas exclusivamente para a realização desta análise, conforme descrito na seção 4.5.1.3.

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro D8 Advance Eco (Bruker-AXS). As configurações utilizadas foram: tubo de Cobre ($\lambda = 0,154056$ nm) operando com 40 kV e 25 mA, realizando leituras 4 a $105^\circ 2\Theta$, com passo de $0,01^\circ$, utilizando detector linear com discriminação de energia LynxEye XE. O percentual mínimo de material cristalino detectável pelo difratômetro é em torno de 0,5% em massa.

A análise qualitativa foi obtida com o auxílio do software DIFFRAC.EVA (Bruker-AXS) e do banco de dados PDF-2 (ICDD 2016). As análises quantitativas foram realizadas de acordo com CHEARY; COELHO (1992), pelo Método de Rietveld através do software DIFFRAC.TOPAS V5 (Bruker-AXS). Somente o CA foi submetido à análise quantitativa. As demais matérias-primas e pastas foram submetidas à análise qualitativa.

4.5.3.5.3.4. *Microscopia eletrônica de varredura*

Preparo da amostra e paralização da hidratação

Imediatamente após a execução do ensaio de permeabilidade a gás, os diâmetros e alturas das amostras foram reduzidos em torno mecânico, visando a obtenção das dimensões Ø 25 x 10 mm. Em seguida, as reações de hidratação das amostras foram paralisadas, conforme procedimento adaptado de SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH (2016) descrito abaixo:

- Submergir a amostra em 250 mL álcool isopropílico, este volume corresponde a 50 vezes o volume da amostra (5 mL);
- Trocar uma vez o solvente antes 24 h;
- Manter a amostra imersa por 7 dias;
- Secar em estufa a 40 °C por 4 dias;
Esfriar no dessecador por um dia;
- Embalar a vácuo;
- Permanecer embalada até a data do embutimento.

As amostras de pastas ou CA em pó foram embutidas em resina epóxi, suas faces foram desbastadas e polidas na politriz automática Struers Tegramin-20, segundo o procedimento abaixo:

- Desbaste das faces da amostra com álcool isopropílico, em alta velocidade e média pressão (rotação de 150 rpm e força de 20 N);
- Polimento com solução de diamante à base de óleo, em baixa velocidade e baixa pressão (rotação de 50 rpm e força 5 N);
- Limpeza das amostras por 10 s em banho ultrassônico com álcool isopropílico entre diferentes etapas de polimento;
- A metalização com ouro foi realizada somente nas amostras com CA (~ 20 nm de espessura de camada). As amostras com pastas não foram metalizadas.

Metodologia do ensaio

As seções polidas das pastas foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Hitachi Modelo TM3030 Plus, equipado com um sistema de microanálise por espectrometria de energia dispersiva de raios (EDS) através do sistema

Bruker Quantax 70, que permitiu identificar os elementos presentes e suas porcentagens em peso. As imagens foram geradas por detector de elétrons secundários, retro espalhados e EDS com o microscópio operando em alto vácuo, com tensão de aceleração de elétrons de 15 kV.

As seções polidas de CA foram examinadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) FEI Quanta 400, equipado com um sistema de microanálise por espectrometria de energia dispersiva de raios (EDS) através do sistema Bruker Quantax 800, que permitiu identificar os elementos presentes e suas porcentagens em peso. As imagens foram geradas por detector de elétrons retro espalhados com o microscópio foi operado em alto vácuo, com tensão de aceleração de elétrons de 25 kV e spot size de 5.

Esta técnica foi usada semi-quantitativamente para identificar os produtos de hidratação localizados na região da fissura e qualitativamente para verificar o refinamento de poros da matriz e a precipitação de hidratos na superfície da fibra.

4.5.3.5.3.5. *Espectroscopia Raman*

Um espectro Raman pode fornecer informação acerca da estrutura molecular de um material, tal como forças de ligação moleculares e outras interações como pontes de hidrogênio, através do deslocamento Raman de fótons colididos sobre o material. O acoplamento de um espectrômetro a um microscópio ótico permite resolução espacial na ordem de micrômetros, enquanto os tempos de análise rápida e a baixa sensibilidade em relação à água permitem a análise de pastas hidratadas (RICHARDSON *et al.*, 2010).

Para a identificação das fases na região da fissura foi utilizada uma microssonda Raman dispersiva, modelo LabRAM 800HR da Horiba Jobin Yvon, equipada com um detector CCD refrigerado termoeletronicamente a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, grade de difração de 1800 linhas/mm com resolução espectral de aproximadamente $0,5\text{ cm}^{-1}$, acoplado a um microscópio ótico Olympus BX41. Os parâmetros experimentais foram: fonte de excitação com LASER de He-Ne com comprimento de onda $\lambda = 632,8\text{ nm}$; abertura confocal de $300\text{ }\mu\text{m}$; ampliação de 100X; 10 s de exposição com 10 repetições por janela espectral; e região espectral entre $100\text{ e }1500\text{ cm}^{-1}$.

Foram realizadas leituras aleatórias ao longo das fissuras de amostras de seções polidas. O procedimento de preparo das amostras está descrito na seção 4.5.3.5.3.4. Os picos característicos de cada fase foram identificados por comparação com os padrões de química do cimento disponíveis na literatura técnica referenciada na seção 8.3.2

4.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA

A eliminação de valores *outliers* foi através de critério visual. Os resultados foram analisados estatisticamente por análise de variância (ANOVA), ao nível de probabilidade de 5%, realizado através do software Excel versão 15.0.

O objetivo principal da ANOVA é indicar se um grupo é estatisticamente diferente do outro ou não, isto é, se existe diferença estatisticamente significativas entre os desvios padrão. Para isso, considera-se duas hipóteses:

H₀: As médias são iguais ($\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_i$);

H₁: Existe pelo menos uma das médias diferentes.

Logo, se a hipótese nula (H₀) for rejeitada a um nível de significância de 5%, implica que existem diferenças estatisticamente significativas entre as médias ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$). Por outro lado, se for H₀ for aceito, admite-se que não existem evidências estatísticas de que as médias sejam diferentes ($F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$).

*“Cantar um galope fechando a ferida
Que só cicatriza na beira do mar
É na beira do mar”.*
Zé Ramalho

Para meu Paidrasto Lindolfo Heidemann

5. DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS

5.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados de caracterização das matérias-primas. Em seguida é definido o tipo e teor mínimo de fibra empregada para controlar e manter a fissura na abertura desejável até 100 μm e 200 μm . Em paralelo, apresenta-se a velocidade de carregamento estabelecida para garantir a propagação de uma única fissura estável para o menor tempo de execução do ensaio.

Na sequência, relaciona-se a influência da variação de baixas dosagens de CA com as propriedades reológicas, físicas e mecânicas das pastas empregadas na etapa 1 do programa experimental. Por fim, determina-se uma nova dosagem que permitisse a inclusão de maiores teores de CA para avaliar o potencial de cicatrização nas pastas para cimentação na etapa 2 do programa experimental.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

5.2.1. Cimento

O cimento empregado nesta pesquisa foi o cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos, designado por CPP – classe G de alta resistência a sulfato (ARS). A ABNT NBR 9831 (2006) estabelece os requisitos físicos e químicos necessários para a aceitação do CPP – classe G e o define como aglutinante hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland, constituído em sua maior parte por silicatos de cálcio hidráulicos. Durante a etapa final de moagem a única adição permitida é a de sulfato de cálcio.

O cimento foi doado em sacos de 50 kg pela Lafarge Holcim, procedente de um único lote de fabricação. Na Tabela 5.1 estão apresentadas suas características físico-químicas.

Tabela 5.1 – Composição química, composição potencial de Bogue, características físicas do cimento Portland CPP classe G (ARS).

Composição Química			
FRX		Composição potencial de Bogue	
Óxidos	(%)	Compostos	(%)
CaO	63,5		
SiO ₂	20,5		
Fe ₂ O ₃	4,30		
Al ₂ O ₃	4,00		
SO ₃	4,30	C ₃ S	57,42
MgO	1,10	C ₂ S	15,45
Na ₂ O _{eq}	0,52	C ₃ A	3,32
K ₂ O	0,29	C ₄ AF	13,08
Na ₂ O	0,33		
Perda ao Fogo	1,20		
Carbono	0,182		
Características Físicas			
Superfície B.E.T. (m²/g)		Massa Específica (g/cm³)	
Média	0,836	Média	3,270
Desvio padrão	0,037	Desvio padrão	0,002

A distribuição granulométrica do cimento está apresentada na Figura 5.1. O diâmetro médio das partículas é de 17,8 µm (D₅₀), correspondente a 50% da massa acumulada. Enquanto os diâmetros referentes às massas passantes de 10% e 90%, correspondem a 3,3 µm e 49,1 µm, respectivamente.

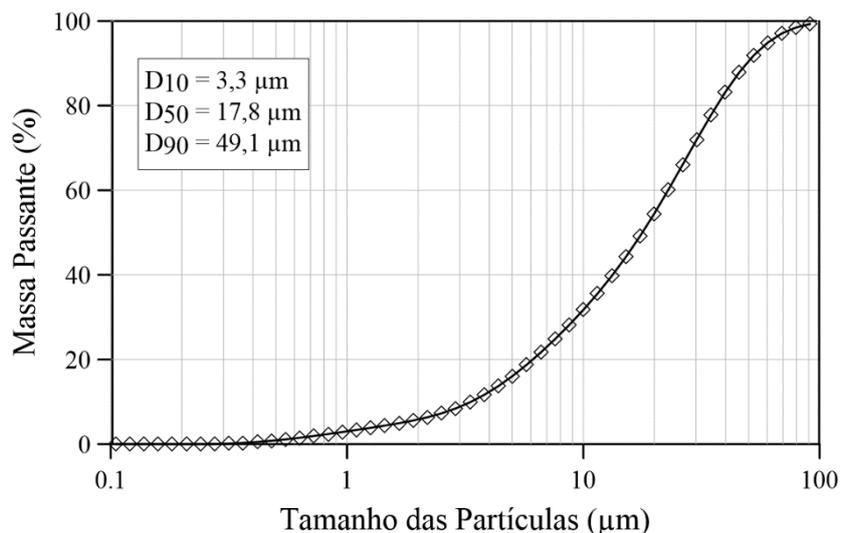


Figura 5.1 – Distribuição granulométrica do cimento Portland CPP-G (ARS).

As curvas TG/DTG do cimento estão apresentadas na Figura 5.2. A primeira perda de massa devido à hidratação parcial do cimento foi de 0,72%, resultante da desidratação do C-S-H, AFt, gipsita, silicatos e aluminatos entre as temperaturas de 40 °C até 200 °C, com um pico pronunciado de 100 °C. A perda de massa devido à desidroxilação do CH correspondeu a 0,66% nas temperaturas entre 350 °C e 450 °C, com o pico de 400°C. Por fim, o terceiro pico de 615 °C correspondeu à decarbonatação do CaCO₃, com perda de massa de 1,39%. A água total combinada correspondeu a 1% e o resíduo calcinado a 1000 °C foi de 98,31% da massa inicial da amostra.

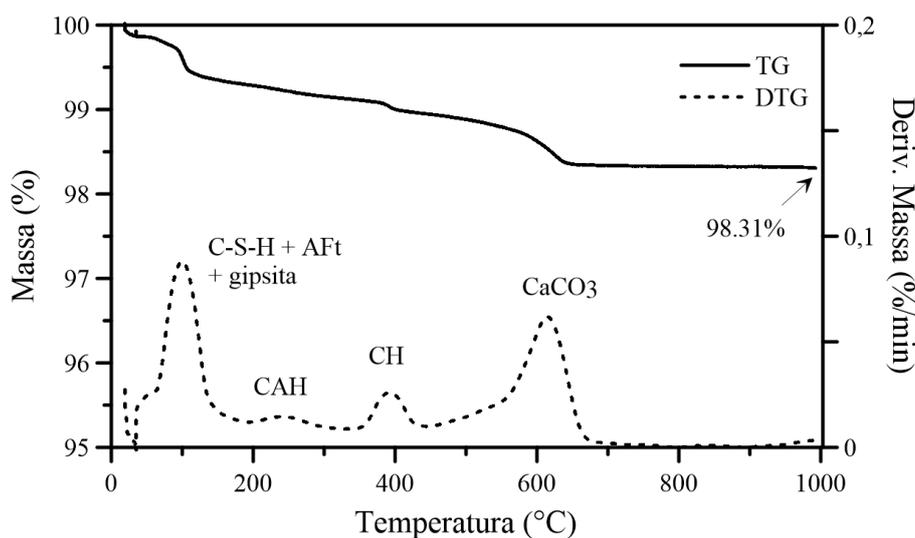


Figura 5.2 – Curvas TG/DTG do cimento CPP-G.

Na Figura 5.3, está apresentado o difratograma do cimento empregado nos experimentos. As principais fases identificadas foram C_3S , C_2S , C_4AF , gipsita e hemidrato.

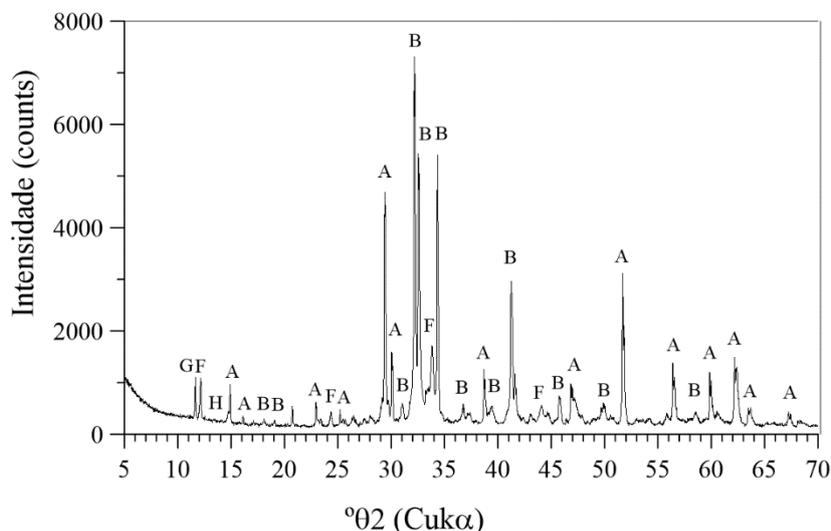


Figura 5.3 – Difratograma do cimento. A: Alita, B: Belita, F: Ferrita, G: Gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), H: Hemidrato ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$).

5.2.2. Aditivo cristalizante

O aditivo cristalizante (CA) utilizado para promover a autocicatrização foi obtido comercialmente. O produto é indicado para reduzir a permeabilidade do concreto e vedar fissuras até 400 μm , através da redução da penetração de água sob pressão, conforme detalhado na seção 2.5. Segundo a descrição do produto, o CA é composto por cimento, amino-álcoois e materiais aglomerantes. Na Tabela 5.2 estão apresentadas as características físico-químicas, requisitos de uniformidade e a dosagem recomendada pelo fabricante.

Tabela 5.2 – Características físico-químicas do CA, conforme o fabricante.

Características	Aditivo Cristalizante (CA)	Limites
Aparência	Pó cinza	-
Densidade	0,750 g/cm ³ ± 0,05	-
pH	12 ± 1	-
Teor de sólidos	96%	95 ± 5% (BS EN 480-8)
Teor de cloretos	0,02%	≤ 0,1% (BS EN 480-10)
Teor de álcalis	2,1%	≤ 3% (BS EN 480-12)
Base química		
Mistura de cimentos, amino-álcoois e outros materiais aglomerantes		
Dosagem recomendada		
1-2% em relação a massa de aglomerante (m.c.), para um consumo mínimo de aglomerante de 350 kg/m ³ e relação água/cimento máxima de 0,45.		

A ABNT NBR 11768 (2011) não estabelece os requisitos físico-químicos para este tipo de aditivo. Porém, o fabricante atende as recomendações da norma europeia EN:934-2 (2001), referente à absorção capilar, resistência à compressão e teor de ar na estado fresco.

Na Tabela 5.3 estão apresentadas as características físico-químicas do CA. De acordo com a composição química, nota-se a elevada relação C/S de 5,7 muito superior ao cimento, que tem em torno de 3. A elevada perda ao fogo e teor de carbono indicam principalmente a presença de carbono orgânico e inorgânico. Em princípio, os materiais orgânicos são adicionados para aumentar as propriedades reológicas da mistura, enquanto os inorgânicos indicam fortemente a presença de *filler* calcário. Os teores de SiO₂ e Al₂O₃ estão abaixo das quantidades exibidas pelos materiais pozolânicos (HEWLETT *et al.*, 2004; TAYLOR, 1990). O teor de Na₂O foi bem mais expressivo que a quantidade presente no cimento. A influência desses óxidos e compostos foi discutida no item 8.2.1.2.

Análise dos Resultados

Tabela 5.3 – Composição química e características físicas do aditivo cristalizante.

Composição Química										
Óxidos (%)	CaO	SiO ₂	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	PF	Carbono
	44,0	7,60	3,30	1,60	1,50	1,30	0,96	0,25	36,9	13,7
Características Físicas										
Massa específica (g/cm ³)					Superfície B.E.T. (m ² /g)					
Média					Média					
Desvio					Desvio					

A distribuição granulométrica do CA está apresentada na Figura 5.4. O diâmetro médio das partículas é de 28,1 μm (D_{50}) e os limites inferiores e superiores variaram entre 2,7 μm a 234,3 μm (D_{10} e D_{90}). Os resultados mostraram que a distribuição granulométrica do CA é mais grosseira que a do cimento.

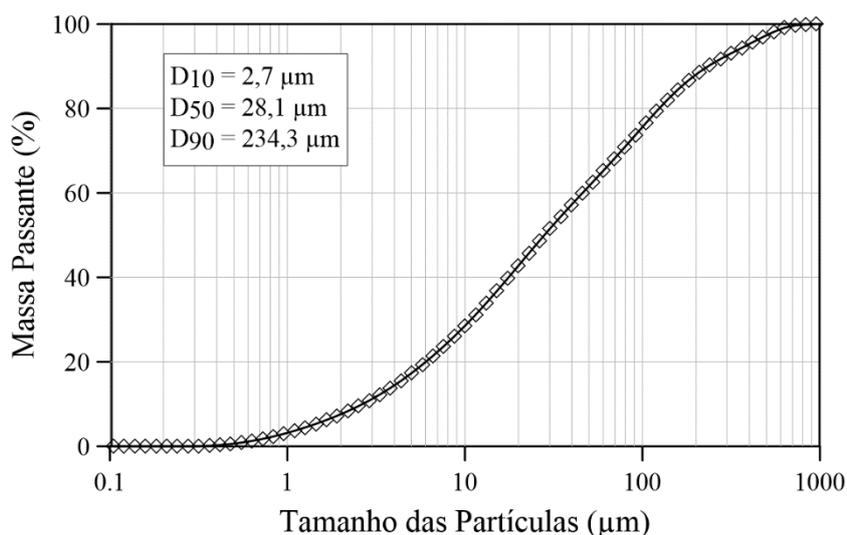


Figura 5.4 – Distribuição granulométrica do aditivo cristalizante.

Com base na Figura 5.5 é possível distinguir quatro picos principais do CA na curva DTG. A primeira perda de massa até a temperatura de 350 $^{\circ}\text{C}$ foi de 3%, com um pico mais agudo em 85 $^{\circ}\text{C}$ equivalente a desidratação do C-S-H, gesso, Aft, silicatos e aluminatos. O segundo pico referente à desidroxilação do CH em 390 $^{\circ}\text{C}$, correspondeu à perda de massa de 27,47%. A descarbonatação do CaCO_3 em torno 700 $^{\circ}\text{C}$ atingiu uma perda de 51,09% e o último pico registrou 7,9% de perda em torno de 840 $^{\circ}\text{C}$. O resíduo calcinado a 1000 $^{\circ}\text{C}$ foi de 62,51% da massa inicial da amostra.

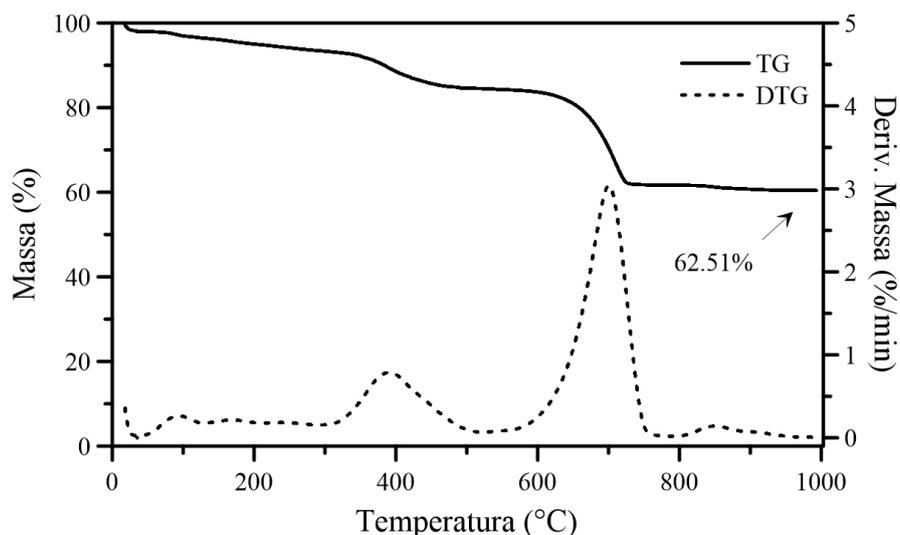


Figura 5.5 – Curvas TG /DTG do aditivo cristalizante.

Na Figura 5.6 estão apresentadas as curvas TG/DTG/DTA do CA em atmosfera de nitrogênio e ar. A partir de 150 °C registra-se a decomposição de compostos orgânicos cuja presença é confirmada com base na curva DTA em ar, pois nota-se claramente a incidência de um pico exotérmico ou de combustão (DWECK, 2008).

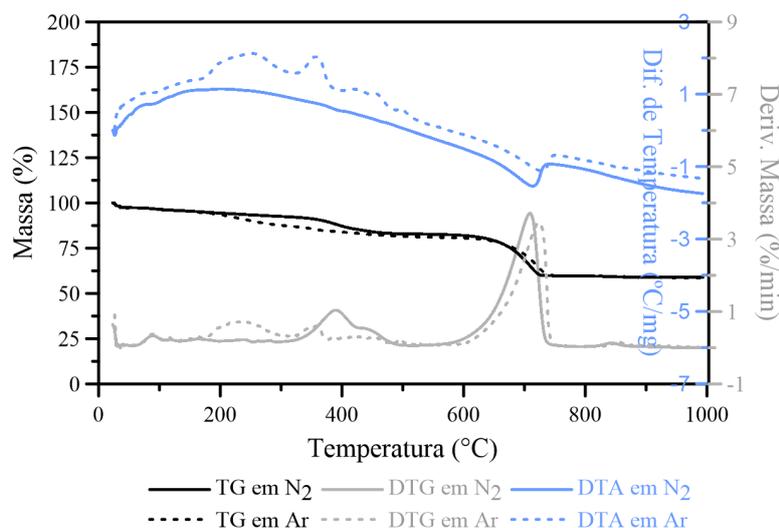


Figura 5.6 – Curvas TG/DTG/DTA do CA em atmosfera de nitrogênio e ar.

A partir do difratograma do CA (Figura 5.7), foi possível identificar a presença das seguintes fases: calcita, C_3S , C_2S , C_4AF , CH, quartzo (SiO_2), carbonato de sódio (Na_2CO_3), gesso e anidrita ($CaSO_4$).

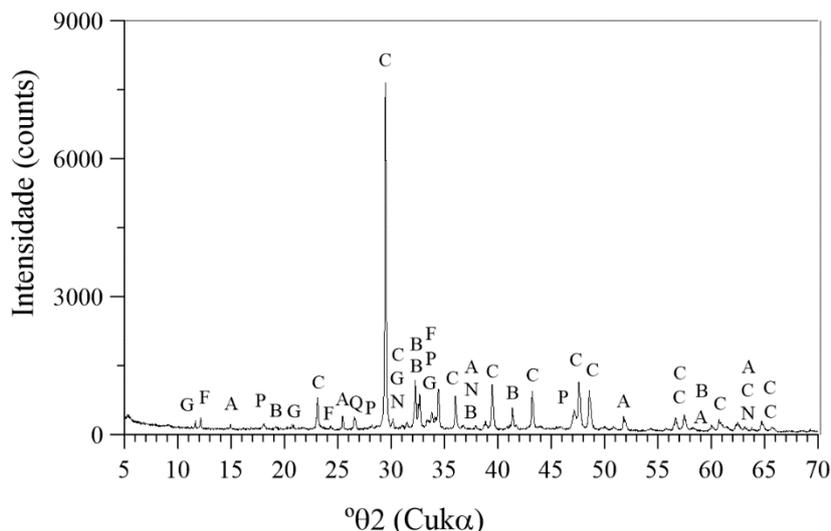


Figura 5.7 – Difratoograma do aditivo cristalizante. C: Calcita, A: Alita, B: Belita, F: Ferrita, P: Portlandita, Q: Quartzo (SiO₂), N: carbonato de sódio (Na₂CO₃), G: Gipsita (CaSO₄.2H₂O), A: Anidrita (CaSO₄).

A análise quantitativa por Rietveld do CA (Tabela 5.4) indicou que os compostos presentes em maior quantidade no CA são calcita ou *filler* calcário (37,7%) e materiais amorfos (36,8%), seguido pelos compostos do cimento tais como: C₃S, C₄AF e C₂S (21,3%). Os demais compostos presentes exibiram teores inferiores a 1,5%. Vale ressaltar que o percentual mínimo de material cristalino detectável pelo difratômetro é em torno de 0,5% em massa.

Tabela 5.4 – Quantificação do CA pelo Método de Rietveld

Compostos	(%)
Calcita	37,7
C ₃ S	13,9
C ₄ AF	5,0
C ₂ S	2,4
Quartzo	1,5
Gipsita	1,2
Portlandita	0,8
Anidrita	0,6
Carbonato de sódio anidro	0,3
Amorfo	36,8

A micrografia obtida por MEV/EDS de uma região do CA revelou uma estrutura morfológica reticulada bem definida. Os espectros de EDS confirmaram a presença de cálcio, oxigênio, carbono e sódio em sua composição (Figura 5.8)

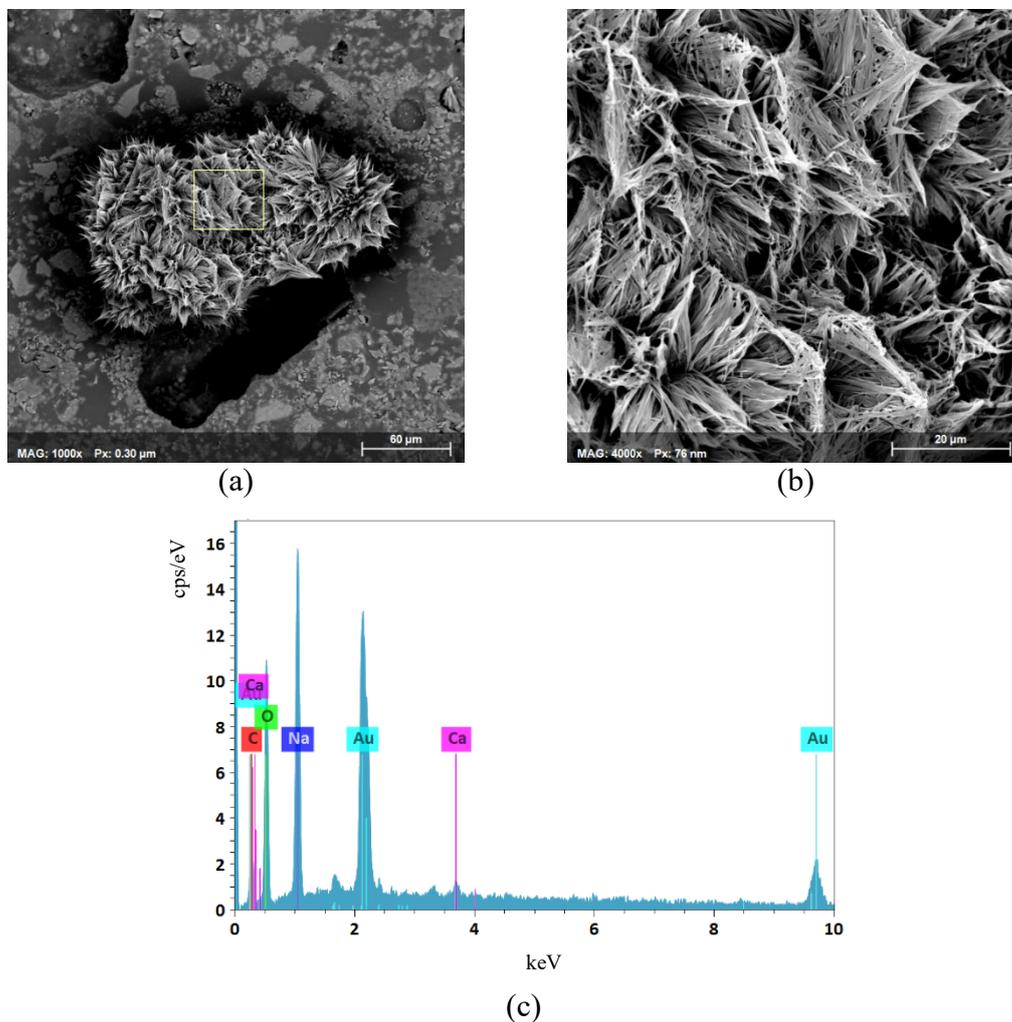


Figura 5.8 –Micrografia da seção polida por elétrons secundários: (a) vista geral; (b) vista aproximada; (c) espectro de EDS da região indicada em amarelo.

Por outro lado, na Figura 5.9, a micrografia por MEV/EDS exibiu uma estrutura formada por lamelas também com traços de sódio na composição.

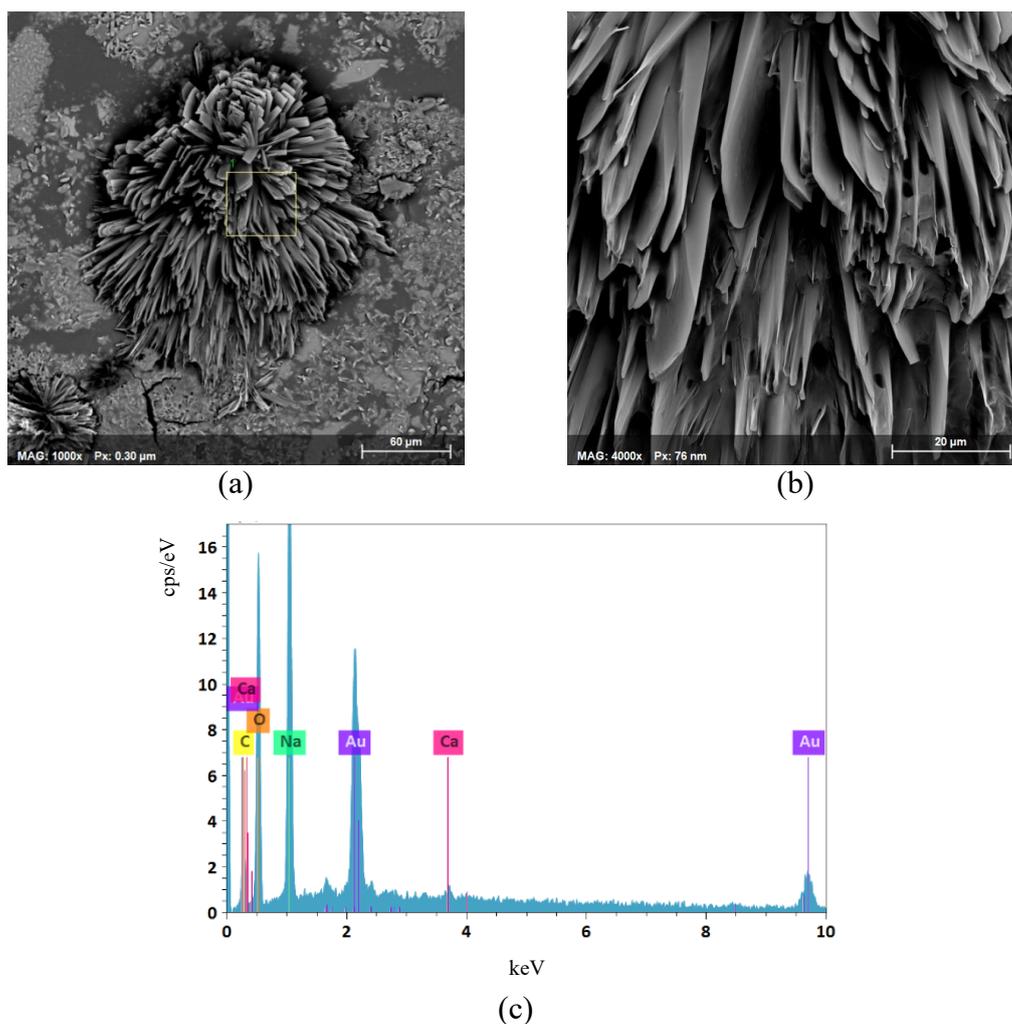


Figura 5.9 – Micrografia da seção polida por elétrons secundários: (a) vista geral; (b) vista aproximada; (c) espectro de EDS da região indicada em amarelo.

A morfologia das partículas de CA identificadas são bastante diferentes das reportadas por FERRARA; KRELANI; CARSANA (2014); FERRARA; KRELANI; MORETTI (2016). Os autores identificaram por EDS a presença de cálcio, oxigênio, silício, magnésio, alumínio, potássio e enxofre.

5.2.3. Aditivo antiespumante

O aditivo antiespumante (DE) foi utilizado com o intuito de diminuir a formação de espuma durante o processo de mistura das pastas e por não afetar algumas propriedades físico-químicas da pasta. Na Tabela 5.5 estão apresentadas as características físico-químicas conforme o fabricante do DE cuja denominação comercial é D-AIR 3000L.

Tabela 5.5 – Características físico-químicas do DE, conforme o fabricante.

Características	
Aparência	Líquido incolor opaco
Odor	Hidrocarboneto
Densidade	0,93 g/cm ³
pH	5,5 - 7,9
Hidrossolubilidade	Insolúvel à água
Ponto de inflamação	> 93°C
Base química	
Alquenos	
Dosagem recomendada	
0,1-0,45% de D-AIR 3000L em relação ao peso de aglomerante (m.c.)	

Na Figura 5.10, percebe-se que o DE possui três picos na DTG com temperaturas em torno de 100 °C, 230 °C e 350 °C. Sua perda de massa expressiva, em torno de 63%, ocorreu até 400 °C e o resíduo calcinado a 1000 °C foi de 36,68% da massa inicial da amostra.

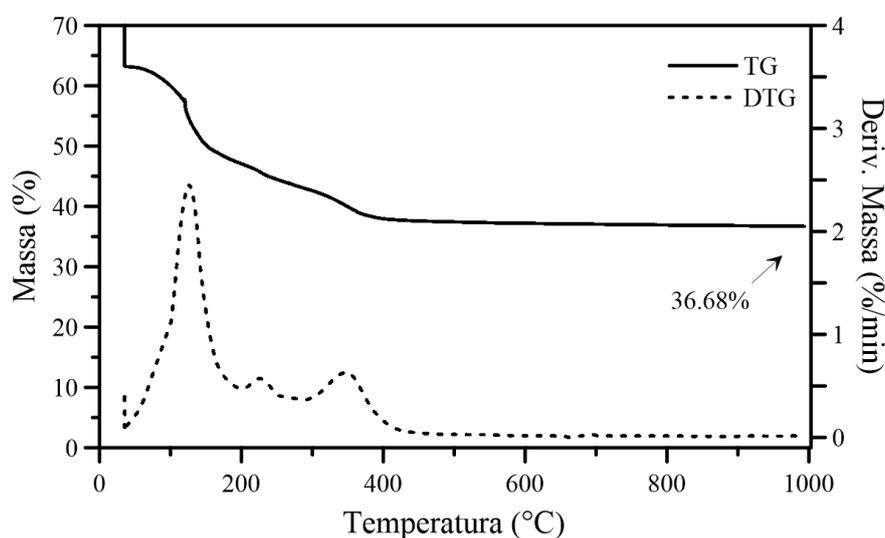


Figura 5.10 – Curvas TG/DTG do DE

5.2.4. Fibras de PP

As microfibras de polipropileno (PP) foram utilizadas nas pastas, visando o controle da abertura da fissura mecanicamente induzida. Este material consiste em filamentos

extremamente finos, obtidos por extrusão. O critério de escolha foi baseado na acessibilidade do material, por ser um material produzido e disponível comercialmente no Brasil, além do bom custo-benefício se comparado com o elevado custo de importação de outras fibras sintéticas como PVA e PE (GARCEZ, 2009).

Na Tabela 5.6 estão exibidas as características físicas, geométricas e de durabilidade do PP de acordo com o fabricante, cuja designação comercial é NeoFibra MF:

Tabela 5.6 – Características geométricas, físicas e de durabilidade do PP, conforme fabricante.

Geometria		Propriedades físicas	
Comprimento (l)	6 mm	Densidade Relativa	0,91g/cm ³
Diâmetro (d)	12 µm	Deformação na ruptura	25%
Área superficial específica	3660 cm ² /g	Ponto de fusão	160°C
Relação de aspecto (l/d)	500	Ponto de ignição	365°C
Durabilidade			
Excelente resistência alcalina e quimicamente inerte.			

Na Figura 5.11 observa-se que a perda de massa do PP ocorreu quase completamente até 500 °C, o que correspondeu ao valor de 91,5%, com um pico bem pronunciado na DTG em 450 °C. O resíduo calcinado a 1000 °C foi de 6,90% da massa inicial da amostra.

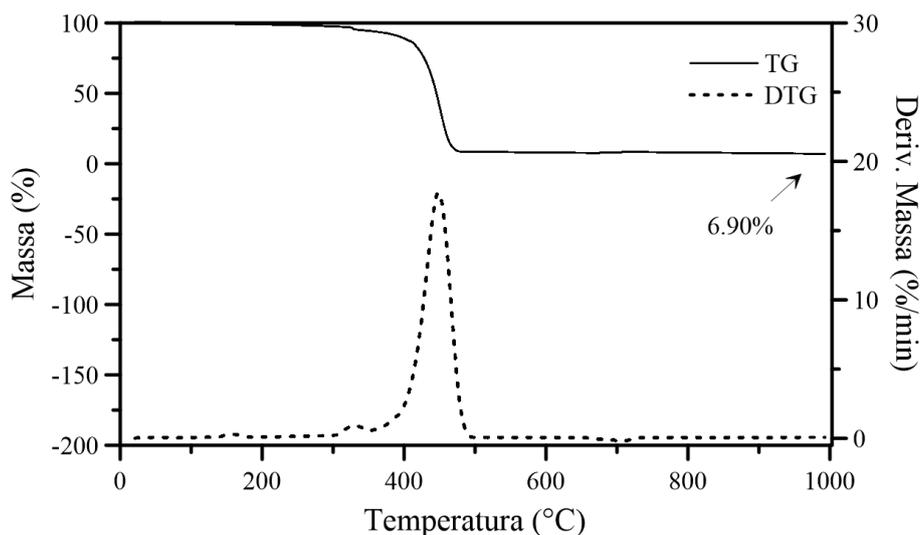


Figura 5.11 – Curvas TG/DTG do PP.

Na Tabela 5.7 estão apresentadas algumas propriedades mecânicas típicas do PP e de uma matriz cimentícia usual, segundo BENTUR, ARNON; MINDESS (2007). Nota-se que o PP apresenta consideráveis diferenças quando comparado à matriz de natureza frágil, tais como: menor módulo de elasticidade, maior resistência à tração e maior capacidade de deformação.

Tabela 5.7 – Propriedades mecânicas típicas (BENTUR, ARNON; MINDESS, 2007).

Componentes	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
PP	3,5-10	450-760	15-25
Matriz cimentícia	10-45	3-7	0,02

A ausência do grupo polar (OH^-) na estrutura molecular do PP indica ausência de força polar, isto é, baixa capacidade de atrair. A baixa polaridade resulta no fraco campo eletromagnético capaz de atrair íons Ca^{2+} , conforme ilustrado na Figura 5.12 (KODA; MIHASHI; NISHIWAKI, 2011; NISHIWAKI *et al.*, 2012).

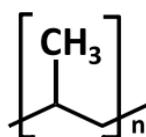


Figura 5.12 – Estrutura molecular típica do PP (KODA; MIHASHI; NISHIWAKI, 2011; NISHIWAKI *et al.*, 2012).

5.2.5. Fibras de PVA

As microfibras sintéticas de álcool polivinílico (PVA) foram importadas da Kuraray, com as seguintes características: comprimento de 8 mm, diâmetro de 39 μm , resistência à tração de 1620 MPa e densidade de 1,3 g/cm^3 .

A fibra de PVA é produzida pela polimerização do acetato de vinil para o poliacetato de vinil e tem fórmula química molecular simples $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$. Para diminuir o caráter hidrófilo, aplica-se um revestimento em sua superfície, visando a diminuição da forte aderência química fibra-matriz (OLIVEIRA, 2015).

A presença de grupos polares OH⁻ na estrutura molecular das fibras de PVA aumenta a capacidade de atrair elétrons (Figura 5.13). Portanto, a força polar dos íons hidroxilas presentes no PVA atraem os íons cálcio (Ca²⁺) do cimento e precipitam carbonato de cálcio (NISHIWAKI *et al.*, 2012).

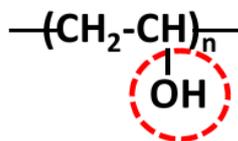


Figura 5.13 – Estrutura química da fibra de PVA (NISHIWAKI *et al.*, 2014).

5.2.6. Água e reagentes

A água utilizada no preparo das pastas foi procedente do sistema de abastecimento do Rio de Janeiro, após o processo de deionização (ou desmineralização), para eliminação de íons, restando suas substâncias orgânicas e inorgânicas sem carga elétrica, tornando-a mais adequada para esta finalidade.

A estabilização da hidratação das pastas foi realizada através da imersão de amostras em álcool isopropílico P.A. Na realização do ensaio de granulometria foi empregado álcool etílico P.A para dispersar a amostra por ser inerte quando em contato com material cimentício.

5.3. ETAPA 1

5.3.1. Definição do tipo e teor de fibra

As microfibras sintéticas e descontínuas foram adicionadas aleatoriamente nas misturas para controlar e manter a fissura na largura desejável a partir do ensaio de tração por compressão diametral (descrito no item 4.4.3.2). O tipo e teor de fibra foram definidos com base em dois critérios: (i) trabalhabilidade e (ii) controle da abertura de fissura.

Nesta fase, o objetivo foi definir o tipo e o menor teor de fibra capaz de controlar uma abertura de fissura retilínea e estável após o descarregamento da amostra. Além disso, avaliar a melhor alternativa com base na obtenção de uma fissura com abertura controlada até 100 µm e 200 µm, aliada ao menor tempo de execução do ensaio, para proporcionar a execução de várias amostras ao longo do dia.

Inicialmente, foram testadas as baixas frações volumétricas de 0,1% e 0,2% de PVA. Em seguida, avaliou-se os teores de 0,2%, 0,4% e 0,6% de PP. As velocidades de carregamento avaliadas no ensaio de indução mecânica da fissura foram 0,1, 0,25 e 0,5 $\mu\text{m/s}$. A definição do tipo, fração volumétrica e geometria das fibras foi fundamental para possibilitar o controle da abertura de fissura.

5.3.1.1. Avaliação da fibra de PVA no controle da abertura de fissura

Na Figura 5.14 estão exibidas as curvas F(N)-W(μm) com 0,1% PVA submetida a duas velocidades de carregamentos (0,1 e 0,25 $\mu\text{m/s}$) e 0,2% PVA submetida à três velocidades de carregamento (0,1; 0,25 e 0,5 $\mu\text{m/s}$).

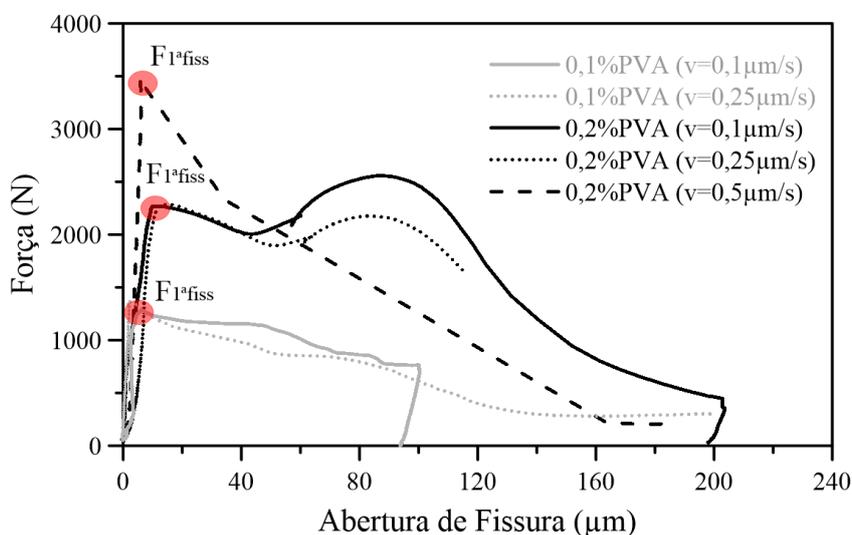


Figura 5.14 – Curva F(N)-W(μm) das pastas com 0,1% e 0,2% de PVA para as velocidades de carregamento de 0,1, 0,25 e 0,5 $\mu\text{m/s}$.

No primeiro estágio de carregamento houve o aumento da carga até a força máxima de primeira fissura ($F_{1ªfiss}$) correspondente ao ponto referente à deformação elástica (ϵ). Em geral, o segundo estágio correspondeu ao trecho de diminuição da força de pós fissuração (F_{tPF}) com a localização da abertura de fissura (W) até os valores pré-estabelecidos, este comportamento é conhecido como *strain-softening*.

Os resultados mostraram que tanto o teor de fibra quanto a velocidade de carregamento influenciaram no controle da abertura de fissura do material. O teor de 0,2% PVA com a maior velocidade de carregamento de 0,5 $\mu\text{m/s}$ apresentou uma queda muito acentuada

do F_{IPF} após a primeira fissura. Neste caso, não houve controle de abertura de fissura para $100 \mu\text{m}$.

Por outro lado, as frações volumétricas de 0,1% e 0,2% de PVA com menores velocidades de carregamento de 0,1 e $0,25 \mu\text{m/s}$ exibiram controle de fissura para as aberturas desejáveis de 100 e $200 \mu\text{m}$. Porém, as taxas de carregamento de 0,1 e $0,25 \mu\text{m/s}$ prolongaram muito a duração do ensaio, portanto, não são viáveis para a execução da indução de fissuras de várias amostras ao longo do dia. A Tabela 5.8 apresenta os resultados de duração média dos ensaios para as diferentes velocidades de carregamento.

Tabela 5.8 – Duração média dos ensaios em função da velocidade de carregamento.

Velocidade de carregamento	Duração média dos ensaios
0,1 $\mu\text{m/s}$	1 h 30 min
0,25 $\mu\text{m/s}$	30 min
0,5 $\mu\text{m/s}$	15 min

Dessa forma, optou-se pela realização dos testes em fibras de PP em virtude de sua disponibilidade no Brasil. Com base nos resultados, a taxa de carregamento de $0,1 \mu\text{m/s}$ foi desconsiderada e os teores avaliados serão considerados a partir de 0,2% V_f .

5.3.1.2. Avaliação da fibra de PP no controle da abertura de fissura

Os teores de PP estudados foram 0,2%, 0,4% e 0,6% V_f e duas velocidades de carregamento ($0,25 \mu\text{m/s}$ e $0,5 \mu\text{m/s}$). De acordo com Figura 5.15, observa-se que a abertura máxima após a primeira fissura ($W_{1^{*}fiss}$) foi em torno de $100 \mu\text{m}$ para o teor de 0,2% PP com velocidade de carregamento de $0,25 \mu\text{m/s}$. Portanto, estes parâmetros não atenderam o controle das aberturas de fissura desejável até $100 \mu\text{m}$.

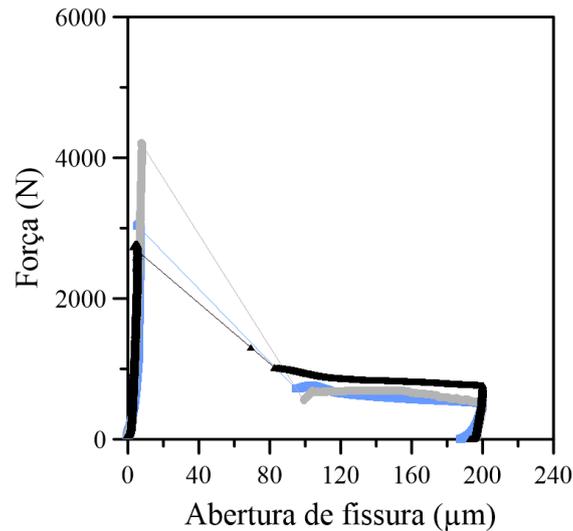


Figura 5.15 – Curva F(N)-W(μm) das pastas com 0,2% de PP para as velocidades de carregamento de 0,25 $\mu\text{m/s}$.

Segundo a Figura 5.16, as pastas com 0,4% de PP e 0,5 $\mu\text{m/s}$ de taxa de carregamento demonstraram controle de fissura compatíveis com as aberturas desejáveis.

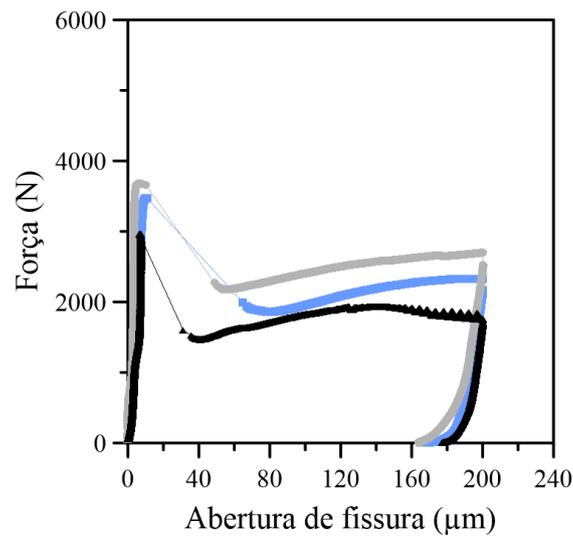


Figura 5.16 – Curva F(N)-W(μm) das pastas com 0,4% de PP para as velocidades de carregamento de 0,5 $\mu\text{m/s}$.

O teor de 0,6% PP com taxa de carregamento de 0,5 $\mu\text{m/s}$ também atendeu ao controle da abertura de fissura desejável (Figura 5.17).

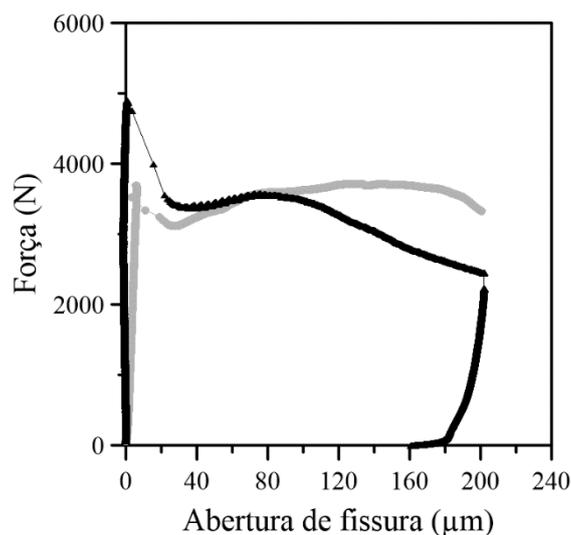


Figura 5.17 – Curva F(N)-W(μm) das pastas com 0,6% de PP para as velocidades de carregamento de 0,25 $\mu\text{m/s}$.

A fração volumétrica de 0,4% PP foi o teor ótimo definido para controlar a abertura de fissura, pois cumpriu o objetivo de controlar a abertura da fissura com a menor quantidade de fibra possível, dado elevado custo do material por volume. A velocidade de carregamento de 0,5 $\mu\text{m/s}$ foi o valor mais otimizado para o adequado controle da abertura de fissura, com tempo médio de execução em torno de 20 min por indução de fissura.

5.3.2. Dosagem das pastas com baixas dosagens de CA

Na Tabela 5.9 estão apresentados as massas específicas teóricas e os consumos das matérias-primas empregadas na dosagem das pastas produzidas para avaliação da autocicatrização com diferentes teores CA. Como já mencionado na seção 4.4.1, estas pastas têm relação água/cimento de 0,44 e 0,25% m.c. de DE. A fração volumétrica de PP empregada foi de 0,4% V_f (item 5.3.1).

Tabela 5.9 – Dosagem empregada para avaliar a autocicatrização das pastas.

Teores de CA (m.c.)	Consumo de Materiais (kg/m ³)					Massa específica teórica (kg/m ³)
	Cimento	Água	PP	DE	CA	
0%	1330,15	585,27	3,99	3,33	-	1923
0,5%	1318,46	580,12	3,96	3,30	6,59	1912
1%	1306,97	575,07	3,92	3,27	13,07	1902

Na Tabela 5.10 estão apresentados as massas específicas teóricas e os consumos das matérias-primas empregadas na dosagem das pastas produzidas para a realização dos ensaios de caracterização com diferentes teores CA e sem o emprego de PP. Como já mencionado na seção 4.4.1, estas pastas apresentam relação água/cimento de 0,44 e 0,25% m.c. de DE.

Tabela 5.10 – Dosagem empregada nos ensaios de caracterização das pastas.

Teores de CA (m.c.)	Consumo de Materiais (kg/m ³)					Massa específica teórica (kg/m ³)
	Cimento	Água	PP	DE	CA	
0%	1336,01	587,84	-	3,34	-	1927
0,5%	1324,21	582,65	-	3,31	6,62	1917
1%	1312,63	577,56	-	3,28	13,13	1907

5.3.3. Caracterização das pastas com baixas dosagens de CA

5.3.3.1. Massa específica aparente

Na Figura 5.18 é mostrada a comparação entre as massas específicas individuais teóricas e as massas específicas aparentes no estado fresco em função da dosagem de CA. Os valores correspondem à média de três determinações.

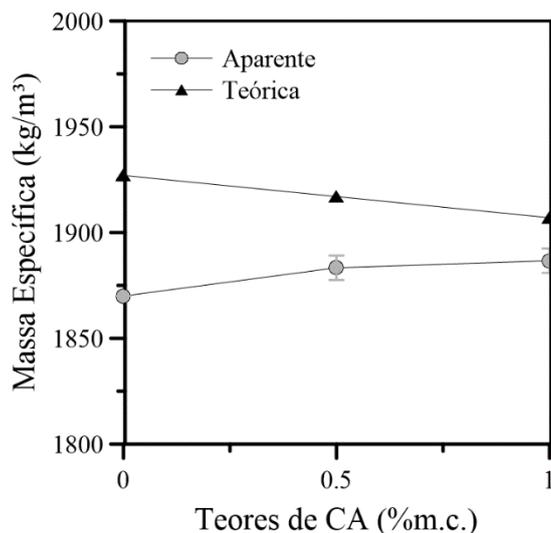


Figura 5.18 – Massas específicas das pastas em função dos teores de CA.

Como era de se esperar, as massas específicas aparentes determinadas experimentalmente são inferiores às massas específicas teóricas, em virtude do teor de ar incorporado no processo de mistura.

A presença do CA causou o aumento significativo da massa específica aparente em relação às pastas sem aditivo (ANOVA, $p < 0,05$). Conseqüentemente, o incremento do teor de CA diminuiu o teor de ar das misturas. Esta diminuição ocorreu de forma linear de acordo com a Figura 5.19. Porém, este comportamento não foi reportado pelo comitê do ACI 212.3R (2016), segundo o qual afirma que a presença de CA pode aumentar o teor de ar incorporado da mistura.

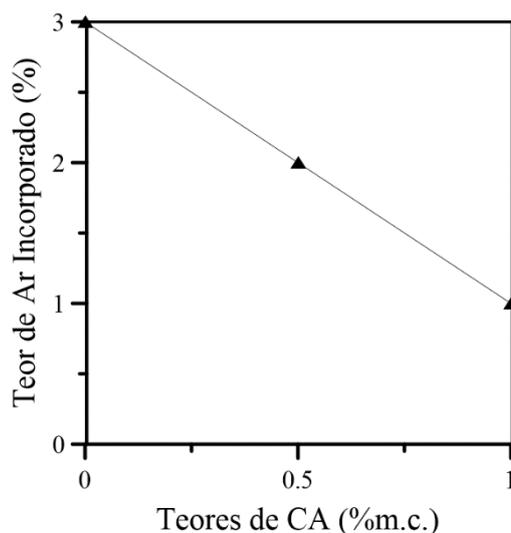


Figura 5.19 – Teor de ar incorporado das pastas em função dos teores de CA.

5.3.3.2. Sedimentação estática

Na Figura 5.20 estão apresentadas as massas específicas no estado endurecido (ME) em função dos teores de CA. A ME foi obtida a partir da determinação da média de 8 seções referentes a dois corpos de prova.

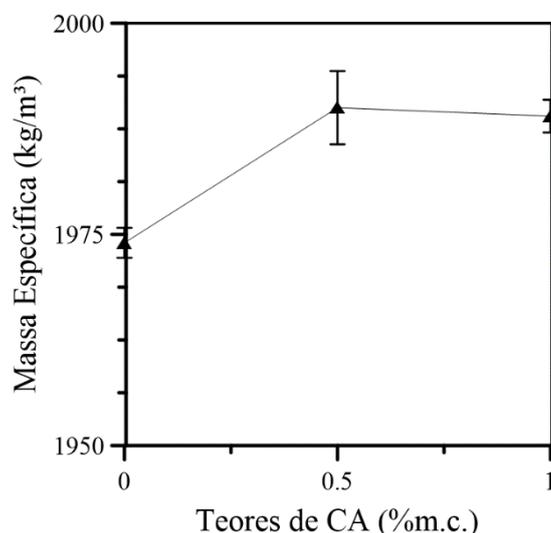


Figura 5.20 – Média das massas específicas em função dos teores de CA.

De acordo com os resultados, notou-se que não houve diferenças significativas nas massas específicas no estado endurecido entre as misturas com e sem CA, o incremento registrado não alcançou 1% (ANOVA, $p < 0,05$). JOA *et al.* (2015) também obtiveram valores de ME ligeiramente superiores em argamassas com 3% CA em relação às com 0% CA.

Como era de se esperar, os valores das massa específicas no estado endurecido foram superiores às no estado fresco (aparente), devido ao preenchimento progressivo dos capilares (SILVA, 2007).

Critério de aceitação

O critério de aceitação para avaliar a sedimentação das pastas foi baseado nas diferenças de densidades entre fundo e topo ($\Delta\rho$). Se $\Delta\rho < 60 \text{ kg/m}^3$, as pastas são consideradas estáveis, ou seja, quanto menor o valor de $\Delta\rho$ maior é a estabilidade da pasta.

Portanto, este indicador visou a aprovação de misturas com baixa heterogeneidade para a moldagem dos corpos de prova e, conseqüentemente, a obtenção de uma população

amostral com baixa dispersão no que se refere ao seu posicionamento (topo, meio e base) para a avaliação da autocatrização.

Com base na Figura 5.21, percebe-se que o incremento do teor de CA não influenciou significativamente o $\Delta\rho$, os valores variaram em torno de 60 kg/m³ (ANOVA, $p < 0,05$).

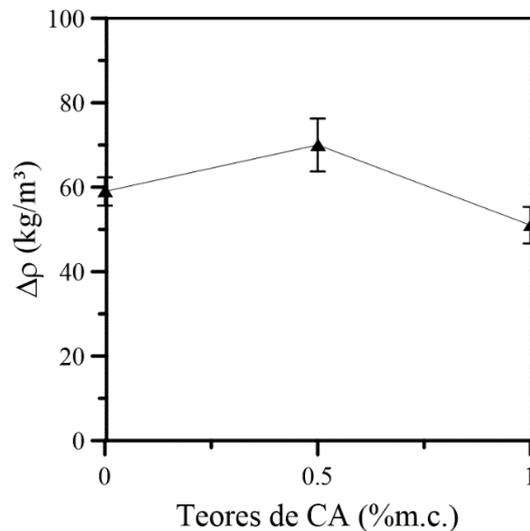


Figura 5.21 – Variação de massa específica entre topo e base das pastas com relação água/cimento 0,44.

5.3.3.3. Teor de fluido livre

Na Figura 5.22 estão expressos os teores de fluido livre das pastas em função das diferentes dosagens de CA, os resultados correspondem à média de quatro determinações.

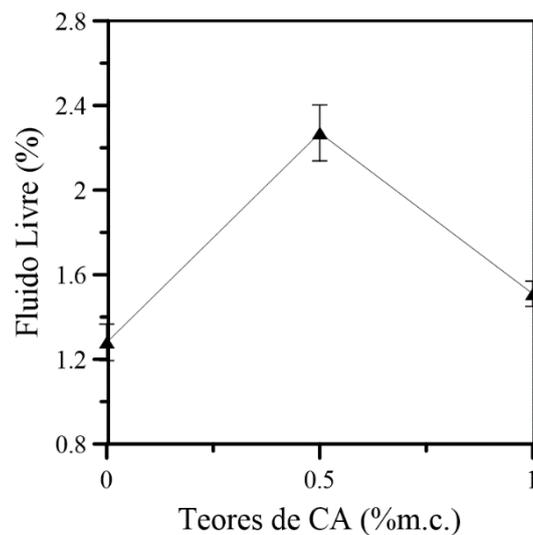


Figura 5.22 – Fluido livre das pastas em função dos teores de CA.

Os resultados demonstraram que a presença de CA implicou o aumento significativo do teor de fluido livre, com incremento de pelo menos 18% em relação às misturas sem CA (ANOVA, $p < 0,05$). Porém, todas as pastas atenderam o critério de aceitação da ABNT NBR 9831 (2006), que limita o teor máximo de fluido livre em 5,9% (Figura 5.23).

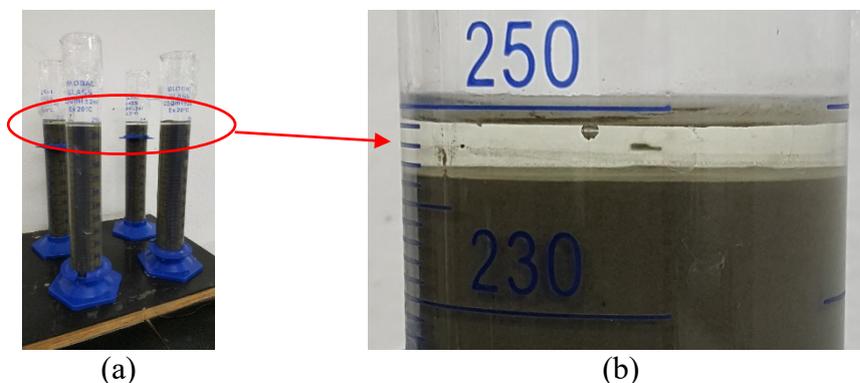


Figura 5.23 – Ensaio de fluido livre: (a) Cilindros graduados com a pasta e (b) Detalhe do rebaixamento do nível da pasta e água exsudada.

5.3.3.4. Propriedades reológicas

Na Figura 5.24 está ilustrado o comportamento do fluxo do fluido representado pelo modelo reológico de Bingham, que estabelece uma relação linear entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$). O limite de escoamento (τ_0) representa a tensão mínima aplicada para que o fluido inicie o movimento, ou seja, é o coeficiente linear da equação, enquanto a viscosidade plástica (μ_P) é o coeficiente angular da reta.

A tensão de cisalhamento em cada ponto representa a média das leituras ascendentes e descendente de 3 misturas para cada teor de CA, em função das diferentes taxas de cisalhamento.

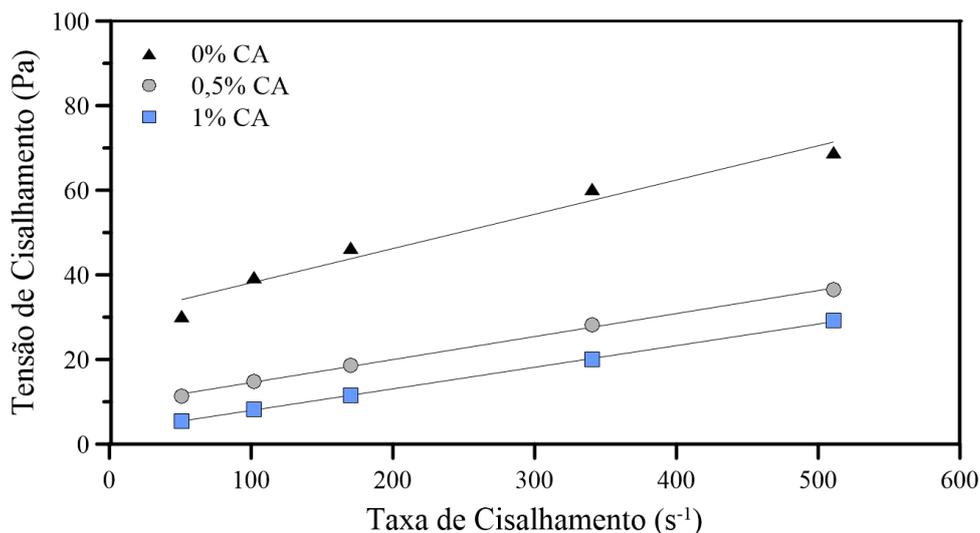


Figura 5.24 – Comportamento reológico das pastas com diferentes teores de CA.

Na Figura 5.25a-b estão apresentados os limites de escoamento e as viscosidades plásticas médias em função dos teores de CA.

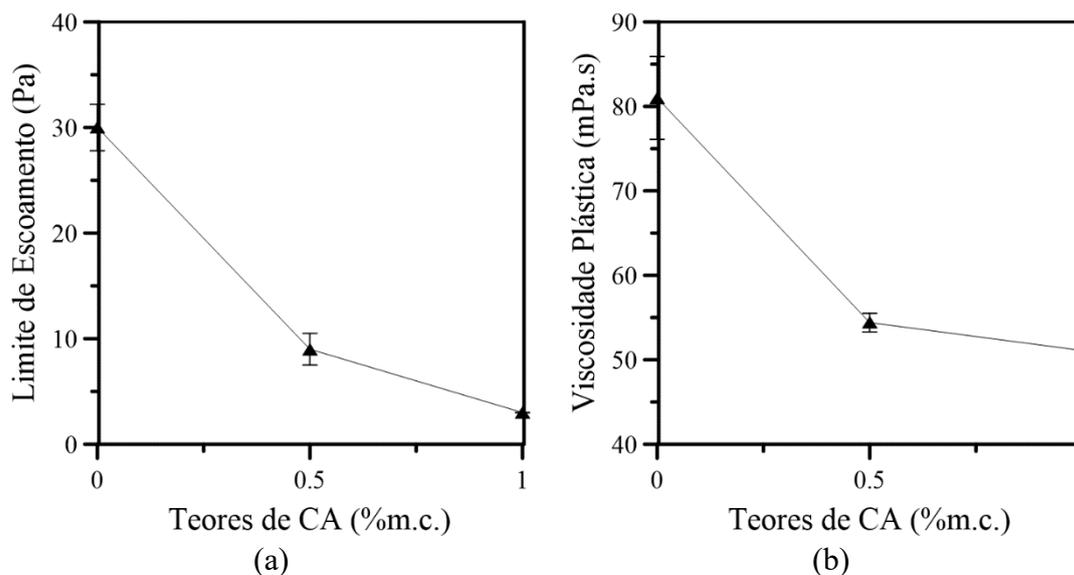


Figura 5.25 – (a) Limite de escoamento e (b) Viscosidade plástica das pastas em função do teor de CA.

Notou-se que o aumento do teor de CA provocou a diminuição significativa do limite de escoamento, sendo que a queda foi de pelo menos 70% em relação às pastas sem CA (ANOVA, $p < 0,05$). CHEUNG *et al.* (2011) atribuem a redução das propriedades reológicas das misturas ao efeito dispersante dos aditivos. Do mesmo modo, o aumento da fluidez confirma o efeito dispersante do CA, também relatados por (ACI 212.3R, 2016; HASSANI E. *et al.*, 2017). DE LARRARD (2011) esclarece que a diminuição do limite de escoamento está relacionada com a redução do atrito entre os grãos. Portanto,

o CA pode reduzir a demanda de água da mistura fresca para mesma fluidez. Segundo RIXOM; MAILVAGANAM (1999), é desejável que o CA tenha a capacidade de redução de água, pois a diminuição da porosidade está intimamente relacionada com a redução da relação água/cimento e da trabalhabilidade.

A presença do CA também reduziu significativamente a viscosidade plástica, representando uma queda superior a 30% em relação à referência (ANOVA, $p < 0,05$). No entanto, a influência do CA sobre a viscosidade plástica foi menos acentuada do que sobre o limite de escoamento. Esta tendência foi confirmada por DE LARRARD (2011), que demonstrou que a presença de aditivo pode influenciar moderadamente a viscosidade plástica e fortemente o limite de escoamento, dada sua capacidade de dispersão das partículas e lubrificação do sistema.

5.3.3.5. Velocidade pelo método ultrassônico

Na Figura 5.26 estão apresentadas as curvas do desenvolvimento da velocidade de propagação do pulso ultrassônico de pastas com diferentes teores de CA.

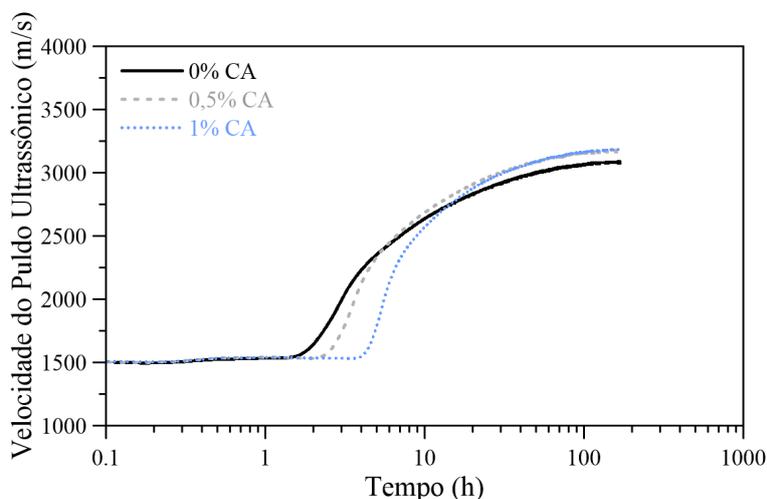


Figura 5.26 – Curvas das velocidades dos pulsos ultrassônicos de pastas com diferentes teores de CA.

No período de indução (período I), em geral, as pastas não demonstraram diferenças pronunciadas na velocidade, porém é nítido que a presença de CA prolongou o tempo de retardo e, conseqüentemente, estendeu o tempo para atingir o patamar de percolação (Pp). Este período é caracterizado pela diminuição da dissolução das fases do cimento e precipitação dos hidratos.

De acordo com os valores dos Pp apresentados na Tabela 5.11, percebe-se que o ligeiro incremento no teor de CA provocou o aumento do tempo de retardo de pelo menos 50 min em relação à referência, enquanto a dosagem de 1% CA implicou praticamente o triplo do retardo. Este efeito provocado pela adição do CA também foi reportado pelo comitê do ACI 212.3R (2016) e confirmado por MUNN; KAO; CHANG (2003) e RAMACHANDRAN (1995).

Tabela 5.11 – Valores dos patamares de percolação para diferentes teores de CA.

Teor de CA	Pp	Retardo em relação à referência
0%	1 h 50 mim	-
0,5%	2 h 40 min	50 mim
1%	4 h 20 min	2 h 31 mim

Ao fim do período de aceleração (período II) percebe-se a ascensão da velocidade das reações das misturas aditivadas. Este comportamento é firmado no período de pós-aceleração (período III), indicando claramente o aumento da taxa de hidratação e formação de hidratos exibido pelas misturas com CA até o término do ensaio.

A influência do CA no prolongamento do tempo de retardo e no aumento da precipitação de hidrato será discutido em maior profundidade nos resultados de calorimetria da seção 8.2.1.

5.3.3.6. Resistência à compressão axial

Na Figura 5.27 estão apresentados os resultados médios de resistência à compressão das pastas em função dos teores de CA. Os resultados representam a média de três corpos de prova. Em geral, todas as pastas demonstraram ruptura cônica e bipartida, sem evidências de seções cisalhadas. O modo de fratura confirma o alto grau de confiabilidade do ensaio e a baixa dispersão dos resultados.

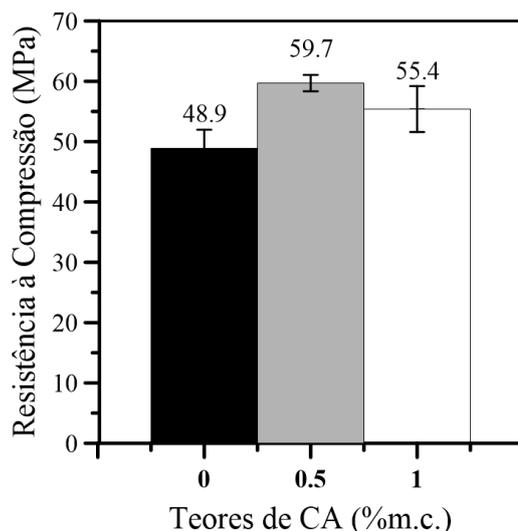


Figura 5.27 – Resistência à compressão das pastas em função dos teores de CA aos 7 dias e temperatura de cura de 60 °C.

Notou-se que as misturas aditivadas apresentaram invariavelmente resistência superior à das pastas de referência. O teor de 1% CA não demonstrou aumento considerável em relação à referência. Porém, a dosagem de 0,5% CA exibiu aumento significativo de 22% (ANOVA, $p < 0,05$).

A menor resistência apresentada pelo teor de 1% em relação ao de 0,5% CA é consequência do aumento do fluido livre e hidratação tardia do CA, aos 7 dias (seção 8.2.1). PAZDERKA; HÁJKOVÁ (2016) não observaram diferenças expressivas na resistência à compressão em concretos com 2% CA aos 28 dias, em virtude da desaceleração do endurecimento do concreto. Da mesma forma, JOA *et al.* (2015) também não observaram aumentos expressivos na resistência à compressão em argamassas com 3% CA aos 28 dias.

Os melhores resultados apresentados pelas pastas com CA corrobora com sua ação cristalizante, que resulta na modificação do C-S-H e densificação dos poros da matriz pelos produtos de hidratação (FERRARA; KRELANI; CARSANA, 2014; MUNN; KAO; CHANG, 2003, 2005; SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2013).

5.4. ETAPA 2

5.4.1. Condições de cura

A condição de cura das amostras foi realizada por imersão em água a 60 °C sem troca regular. O pH medido na solução variou em torno de 10,5.

Segundo SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS (2013), a ausência de trocas regulares da água de cura diminui levemente a capacidade de cicatrização, em relação à condição de troca regular de água. Isto porque a ausência de troca de água implica na diminuição gradual da concentração de íons carbonatos com o tempo, enquanto a troca contínua de água mantém a concentração de íons carbonatos constantes e favorece as reações de carbonatação.

É suposto que temperatura de cura a 60 °C também reduza a capacidade de cicatrização não somente pela termoativação das reações de hidratação, mas também pela remoção de íons carbonato da solução de cura. De acordo com SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS (2013) a condição de cura imersa em água da torneira fervida demonstrou menor capacidade de cicatrização, em relação à água da torneira não fervida. Este comportamento foi atribuído à remoção dos íons carbonatos causados pela água fervida e, conseqüente inibição da formação de CaCO_3 . Por outro lado, a cura em água da torneira favoreceu a presença de íons carbonatos e o selamento das fissuras.

As situações discutidas acima contribuem para a diminuição do mecanismo de cicatrização autógena por carbonatação, mesmo com o elevado valor do pH da solução de cura, que em tese aumentaria a eficiência da cicatrização, conforme discutido por EDVARSDEN (1999); JIANG; LI; YUAN (2015) e também na seção 2.3.3.

5.4.2. Medida do grau de hidratação estimado

Conforme já visto no Capítulo 4, a estimativa da idade avançada de pré-fissuração visou explorar o efeito cicatrizante do CA a longo prazo, para quantificar a recuperação em amostras com baixo potencial de cicatrização.

O grau de hidratação foi medido no tempo t correspondente a 7 dias a 60 °C sobre o tempo $t=\infty$ de 198 dias a 60 °C, conforme descrito na seção 4.5.3.5.3.2. Para essas

condições as pastas com diferentes teores de CA apresentaram graus de hidratação entre 0,80 e 0,90 (Figura 5.28).

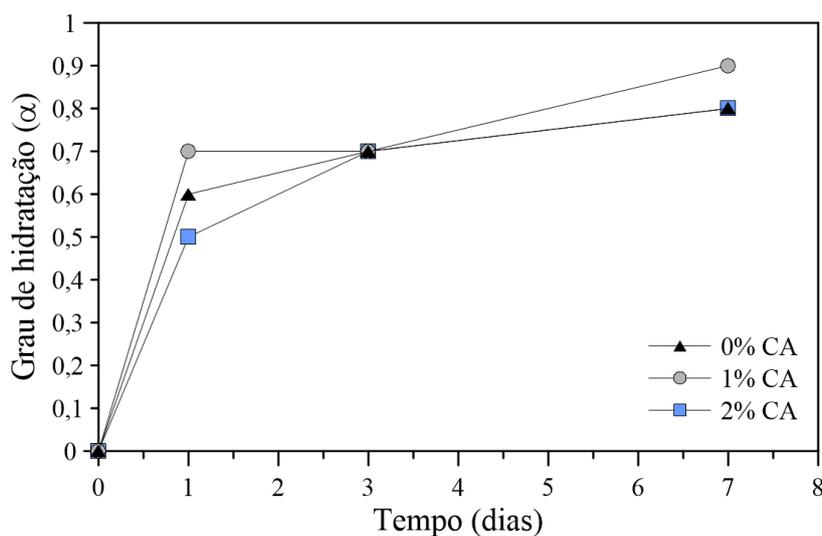


Figura 5.28 – Graus de hidratação das pastas para os diferentes teores de CA em função do tempo.

5.4.3. Confirmação da presença de antiespumante

Esta seção visou confirmar a necessidade da inclusão do DE como constituinte da dosagem das pastas para cimentação. Como um dos objetivos deste trabalho é contribuir com o entendimento da ação físico-química do CA, quanto menos matérias-primas compuserem a pasta, menor a influência de outros componentes sobre a ação do CA.

Neste sentido, foram produzidas duas pastas com 0% e 0,25% de DE, ambas com relação água/cimento de 0,44 e com 2% CA para simular a pior condição em relação à possibilidade segregação da mistura, já que a dosagem máxima de CA afeta muito a reologia das pastas (item 5.3.3.4).

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.29, a ausência do DE provocou aumento no $\Delta\rho$, conseqüentemente, diminuiu a estabilidade da pasta.

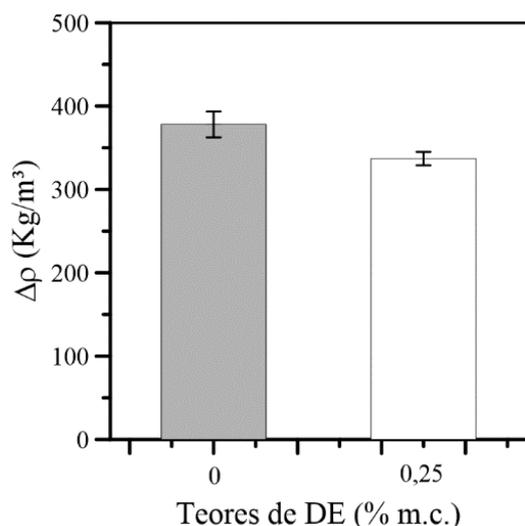


Figura 5.29 – Variação de massa específica entre topo e base das pastas com relação água/cimento 0,44: (a) sem DE (b) com DE.

Este comportamento é confirmado pela a maior incorporação de bolhas de ar nas pastas sem DE, conforme ilustrado na Figura 5.30. Logo, a presença de DE deve ser mantida na dosagem das pastas.



Figura 5.30 – Pastas com relação água/cimento 0,44: (a) sem DE e (b) com DE.

5.4.4. Ajuste da dosagem das pastas com altas dosagem de CA

Nesta etapa do programa experimental propôs-se aumentar a dosagem de CA para avaliar a possibilidade da potencialização da autocicatrização. Em virtude do incremento do teor de CA provocar o aumento considerável da fluidez da mistura, foi necessário diminuir a relação água/cimento das pastas.

O critério de aceitação definido para aprovar a nova dosagem foi o mesmo empregado na etapa 1, descrito no item 5.3.3.2. Portanto, a avaliação a estabilidade das pastas foi baseada nas diferenças de densidades entre fundo e topo ($\Delta\rho$). Se $\Delta\rho < 60 \text{ kg/m}^3$, as pastas são consideradas estáveis, ou seja, quanto menor o valor de $\Delta\rho$ maior é a estabilidade da pasta.

O objetivo principal desta fase consistiu em avaliar se o aumento do teor de 2% CA permite a produção de pastas estáveis com fibras de PP. Inicialmente, foram testados os teores 0,5%, 1%, 1,5% e 2% CA nas pastas com relação água/cimento de 0,44 da etapa 1. De acordo com a Figura 5.31, nota-se que as dosagens a partir de 1,5% CA não foram aprovadas no critério de estabilidade. Por isso, decidiu-se testar os mesmos teores de CA em pastas com relação água/cimento inferior de 0,40, visto que a elevada dosagem de CA implicou o aumento da fluidez do sistema, conseqüentemente, acentuou muito a segregação das pastas.

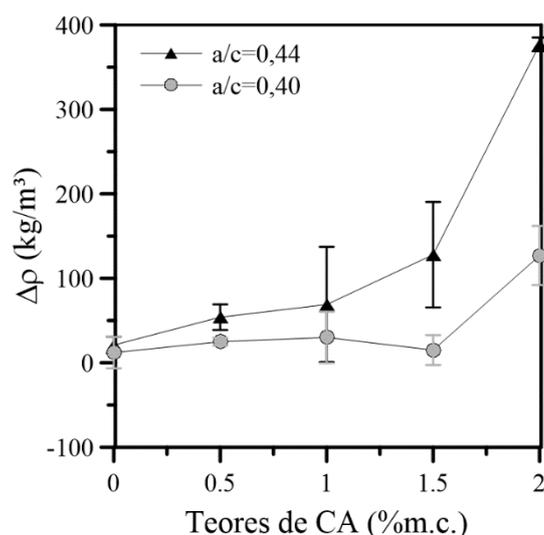


Figura 5.31 – Variação de massa específica entre topo e base das pastas com relações água/cimento 0,44 e 0,40.

Portanto, o limite máximo de CA admissível que pode ser empregado nas pastas com relação água/cimento de 0,45 é 1% CA. A partir de 1,5% CA a instabilidade das pastas aumenta. Já em relação às pastas com relação água/cimento 0,40, o limite máximo tolerável de adição da dosagem foi até 1,5% CA. Este comportamento confirmou a utilização adequada das dosagens de 0,5% e 1% de CA na etapa 1.

Em virtude das pastas com relação água/cimento 0,45 e 0,40 não terem sido aprovadas no critério de aceitação para o teor de 2% CA, decidiu-se reduzir ainda mais este fator. O princípio estabelecido foi produzir pastas com a menor relação água/cimento possível que permitisse a hidratação de todos os grãos e ao mesmo tempo possibilitasse que a inclusão de 2% CA provocasse baixo impacto na segregação da mistura.

A obtenção da relação água/cimento mínima que garantiu a hidratação de todos os grãos foi baseada nas considerações estabelecidas por MEHTA; MONTEIRO (2014). Considerando-se a densidade do cimento de $3,27 \text{ g/cm}^3$ (seção 5.2.1), chegou-se ao intervalo de variação da relação água/cimento entre 0,30 e 0,35.

Dessa forma, partiu-se para a produção das pastas com relação água/cimento de 0,30 e 0,35 (Figura 5.32). Segundo o critério visual, a pasta com relação água/cimento de 0,30 apresentou pouca trabalhabilidade, enquanto a pasta com relação água/cimento 0,35 foi muito trabalhável. Portanto, reduziu-se a relação água/cimento para 0,32, que por sua vez não apresentou trabalhabilidade. Com o incremento da relação água/cimento para 0,33, obteve-se a dosagem selecionada para avaliação no critério de estabilidade.

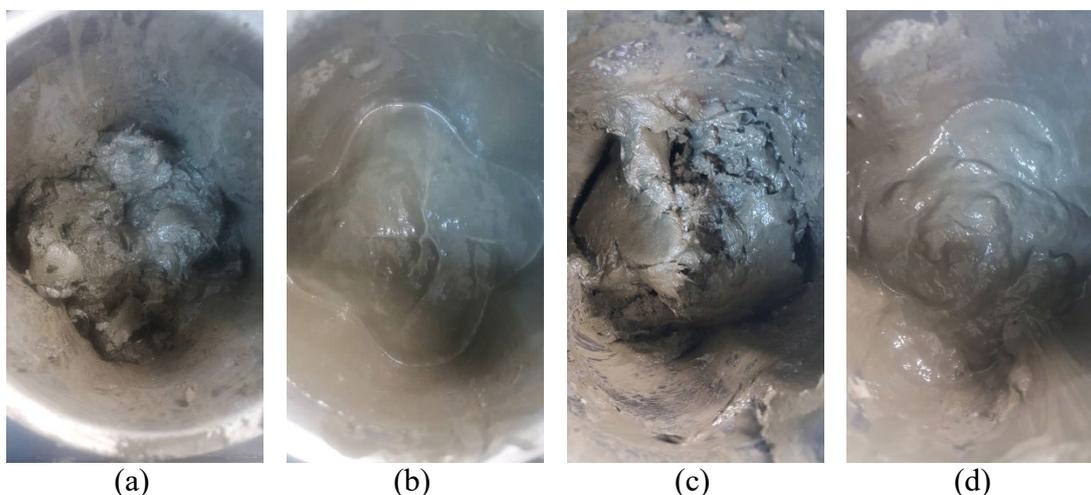


Figura 5.32 – Análise visual de produção das pastas: (a) relação água/cimento de 0,30; (b) relação água/cimento de 0,35; (c) relação água/cimento de 0,32 e (d) relação água/cimento de 0,33.

Na Figura 5.33 estão apresentados os $\Delta\rho$ em função dos teores de CA obtidos a partir da determinação da média de 3 corpos de prova. De acordo com os resultados, todas as pastas com relação água/cimento 0,33 atenderam o critério de aceitação, pois apresentam $\Delta\rho < 60 \text{ kg/m}^3$. Portanto, foram liberadas para produção e avaliação da autocicatrização.

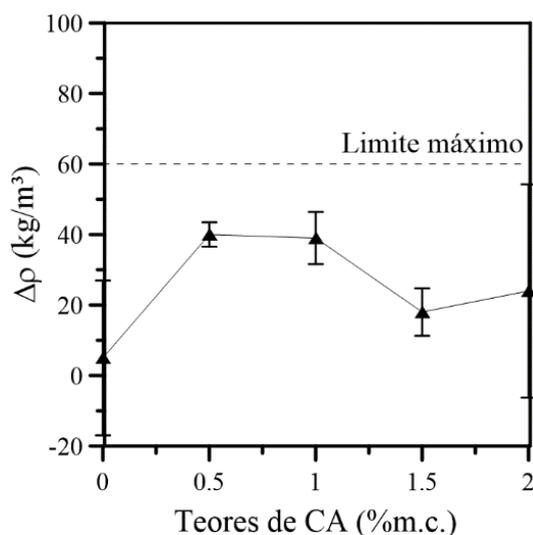


Figura 5.33 – Variação de massa específica entre topo e base das pastas com relação água/cimento 0,33.

5.4.5. Nova dosagem das pastas com altas dosagem de CA

Na Tabela 5.12 estão apresentados as massas específicas teóricas e os consumos das matérias-primas empregadas na dosagem das pastas produzidas para avaliação da autocicatrização com maiores teores CA. O ajuste da nova dosagem foi necessário em virtude do aumento do teor de CA. A relação água/cimento passou a ser 0,33 e foram mantidos o teor de 0,25% m.c. de antiespumante e a fração volumétrica de PP empregada de 0,4% V_f.

Tabela 5.12 – Nova dosagem para avaliar a autocicatrização das pastas com maiores teores de CA.

Teores de CA (m.c.)	Consumo de Materiais (kg/m ³)					Massa específica teórica (kg/m ³)
	Cimento	Água	PP	DE	CA	
0%	1558,13	514,18	4,67	3,90	0,00	2081
1%	1526,42	503,72	4,58	3,82	15,26	2054
2%	1495,97	493,67	4,49	3,74	29,92	2028

Na Tabela 5.13 estão apresentados as massas específicas teóricas e os consumos das matérias-primas empregadas na dosagem das pastas com maiores teores de CA e sem PP.

Tabela 5.13 – Nova dosagem para avaliar a autocicatrização das pastas com maiores teores de CA e sem PP.

Teores de CA (m.c.)	Consumo de Materiais (kg/m ³)					Massa específica teórica (kg/m ³)
	Cimento	Água	PP	DE	CA	
0%	1566,17	516,84	0,00	3,92	0,00	2087
1%	1549,99	511,50	0,00	3,87	7,75	2073
2%	1534,14	506,27	0,00	3,84	15,34	2060

5.5. RESUMO DO CAPÍTULO 5

As fibras de PP ($l=6$ mm e $d=12$ μm) com fração volumétrica de 0,4% V_f garantiram o controle de uma única fissura com da abertura sob carga até 100 e 200 μm . A velocidade de carregamento de 0,5 $\mu\text{m/s}$ correspondeu ao tempo otimizado para a indução da fissura.

Todas as misturas produzidas na etapa 1 foram aprovadas no critério de aceitação para avaliar a autocicatrização, sendo que o teor de 1% de CA apresentou maior estabilidade. O incremento do teor de CA aumentou significativamente a fluidez das pastas e o tempo de retardo. Todas as pastas atenderam o critério de aceitação que limita o teor máximo de fluido livre, porém a presença do CA aumentou a quantidade de água exsudada.

A presença de CA provocou o aumento da resistência à compressão e da velocidade do pulso ultrassônico. Os resultados corroboram com a diminuição do teor de ar incorporado e com a ação cristalizante do CA, que resulta na modificação do C-S-H e densificação dos poros da matriz pelos produtos de hidratação.

O aumento da dosagem de CA visou avaliar a potencialização da autocicatrização. O emprego de maiores teores implicou a redução da relação água/cimento para 0,33 das pastas produzidas na etapa 2, o tipo e a fração volumétrica de fibra de PP e teor de antiespumante foram mantidos.

*“What if I’m far from home?
Oh brother, I will hear you call
What if I lose it all?
Oh sister, I will help you out!
Oh, if the sky comes falling down, for you
There’s nothing in this world I wouldn’t do”
Avicii/A. Pournouri/S. Fakir/V. Pontare/V. Maggio*

Para meus irmãos Breno e Liane Heidemann

6. AVALIAÇÃO DA AUTOCICATRIZAÇÃO EM PASTAS COM BAIXOS TEORES DE CA: ETAPA 1

6.1. INTRODUÇÃO

O objetivo deste Capítulo é avaliar a autocicatrização em pastas com baixas dosagens de CA. Além disso, serão discutidos os critérios estabelecidos na metodologia para avaliar a autocicatrização na etapa 1, esclarecendo as decisões assertivas e as estratégias aperfeiçoadas para a realização da etapa 2. OLIVEIRA *et al.* (2018) publicaram os resultados preliminares discutidos neste Capítulo.

Em seguida, são discutidos os indicadores utilizados para avaliar o efeito da autocicatrização em pastas com baixas dosagens de CA, assim como o método de indução e a avaliação geométrica das fissuras, tendo em vista a obtenção de duas classes de aberturas de fissura.

No Capítulo 4 estão descritos em detalhes os parâmetros adotados na etapa 1, a determinação dos índices de cicatrização, as dosagens das pastas e as condições de cura/condicionamento.

6.2. VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE INDUÇÃO DA FISSURA

A indução da fissura com abertura máxima controlada pelo *clip gage* foi provocada mecanicamente pelo ensaio de tração por compressão diametral. Da Figura 6.2 até a Figura 6.12 estão ilustradas as curvas F(N)-W(μm) e as respectivas imagens das fissuras adquiridas por microscopia ótica das amostras pré-fissuradas aos 7 dias, para os diferentes teores de CA e níveis de dano.

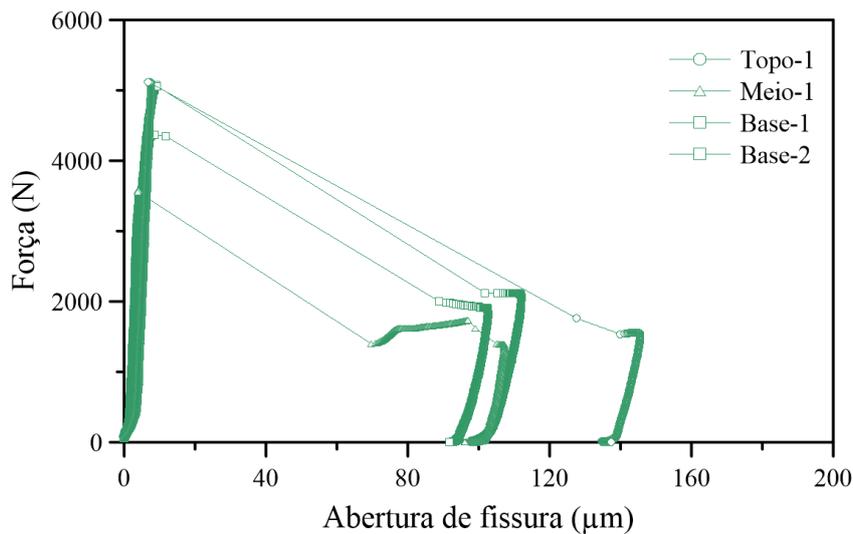


Figura 6.1 – Curvas F(N)-W(μm) das amostras pré-fissuradas com 0% CA até 100 μm

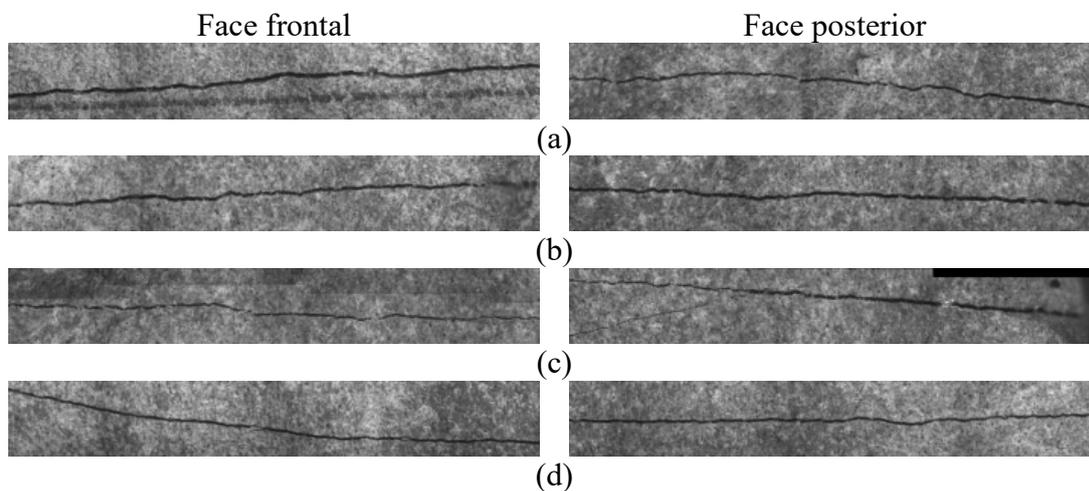


Figura 6.2 – Imagens de campo estendido das fissuras induzidas das amostras pré-fissuradas com 0% CA até 100 μm : (a) Topo-1; (b) Meio-1; (c) Base-1; e (d) Base-2.

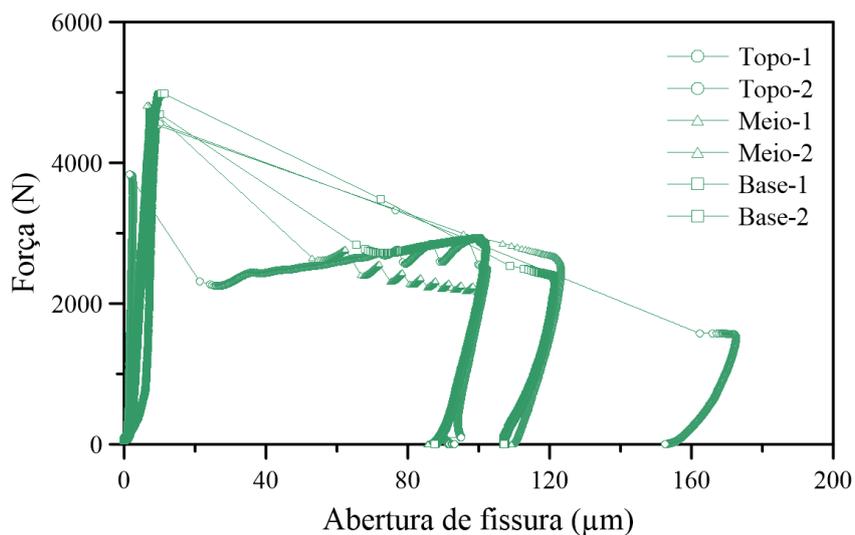


Figura 6.3 – Curvas F(N)-W(μm) das amostras pré-fissuradas com 0,5%CA até 100 μm .

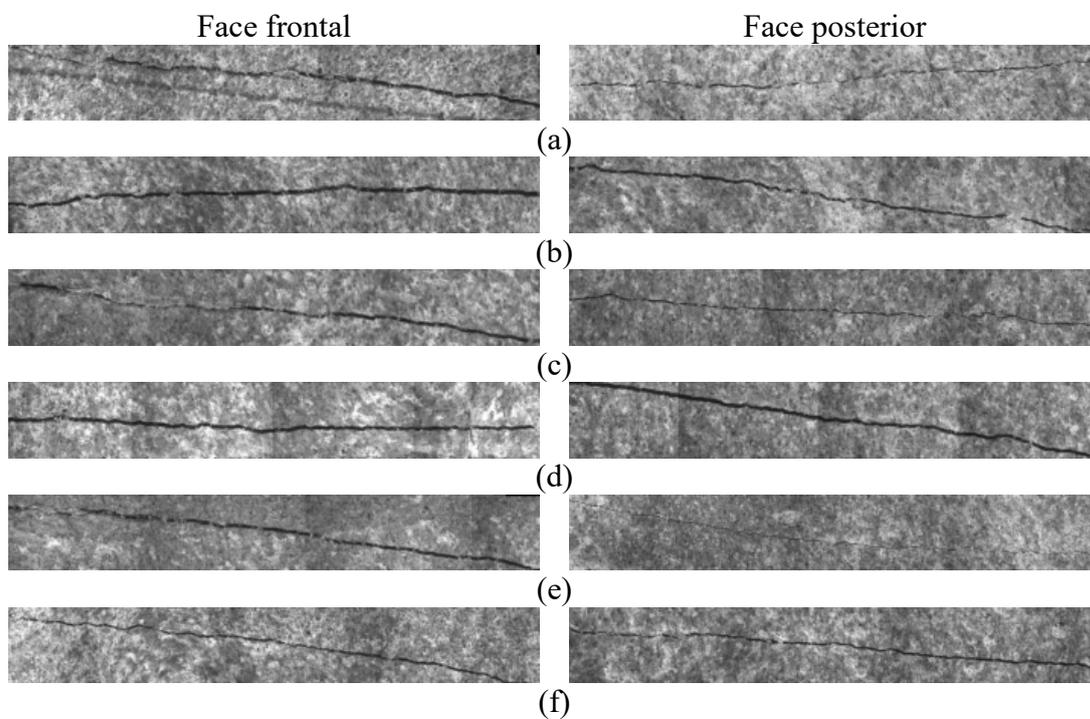


Figura 6.4 – Imagens de campo estendido das fissuras induzidas das amostras pré-fissuradas com 0,5%CA até 100 μm : (a) Topo-1; (b) Meio-1; (c) Base-1 e (d) Topo-2; (e) Meio-2 e (f) Base-2.

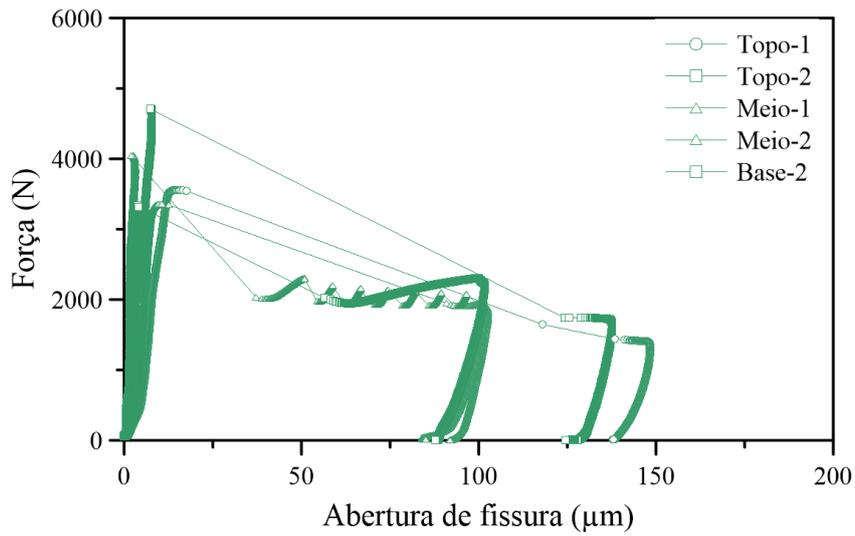


Figura 6.5 – Curvas F(N)-W(µm) das amostras pré-fissuradas com 1%CA até 100 µm.

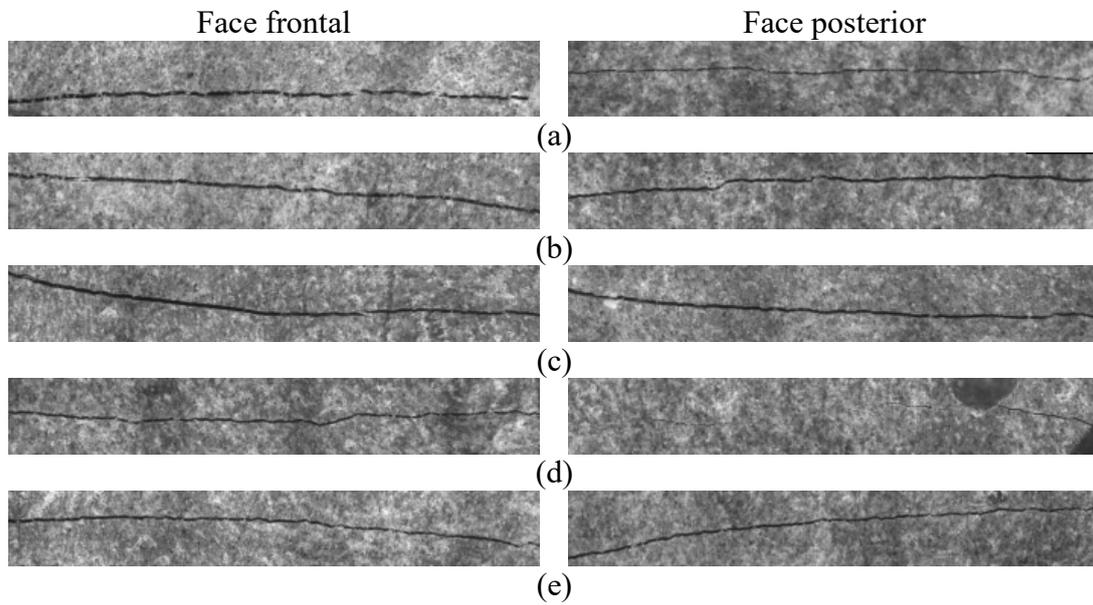


Figura 6.6 –Imagens de campo estendido das fissuras induzidas das amostras pré-fissuradas com 1% CA até 100 µm: (a) Topo-1; (b) Meio-1; (c) Topo-2; (d) Meio-2; e (e) Base-2.

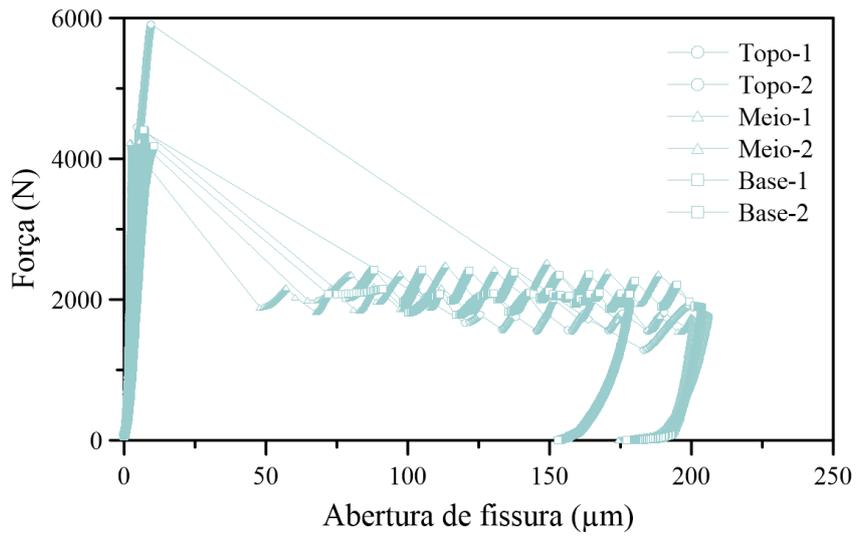


Figura 6.7 – Curvas F(N)-W(µm) das amostras pré-fissuradas com 0% CA e 200 µm.

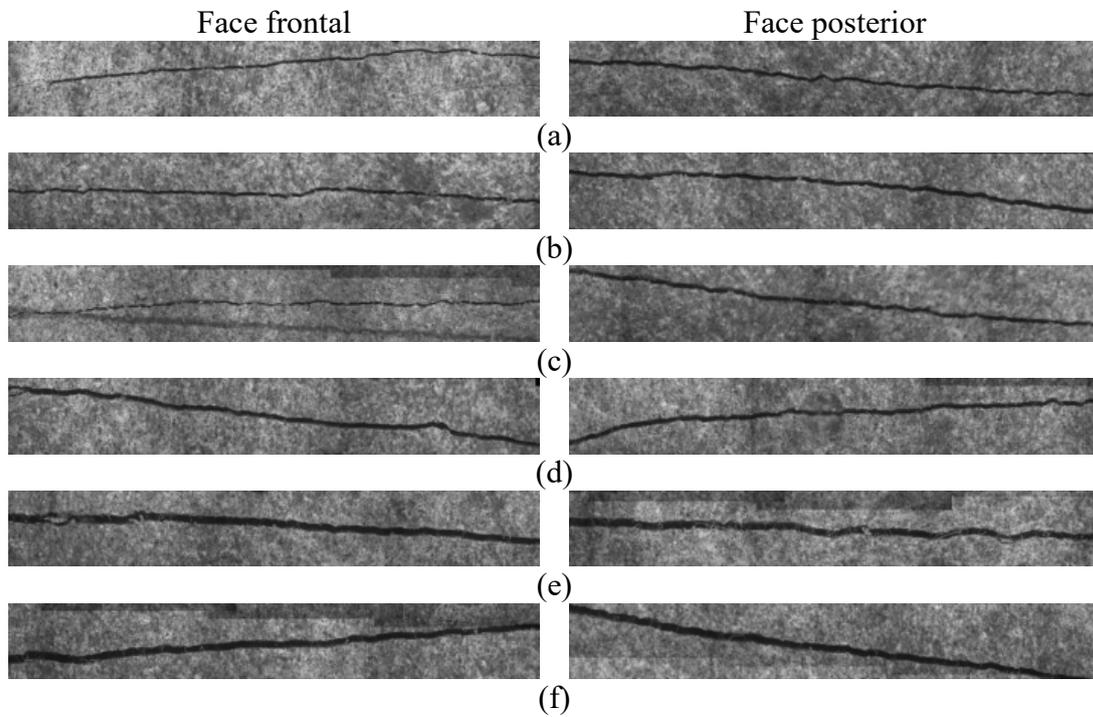


Figura 6.8 – Imagens de campo estendido das fissuras induzidas das amostras pré-fissuradas com 0% CA e 200 µm: (a) Topo-1; (b) Meio-1; (c) Base-1; (d) Topo-2; (e) Meio-2; e (f) Base-2.

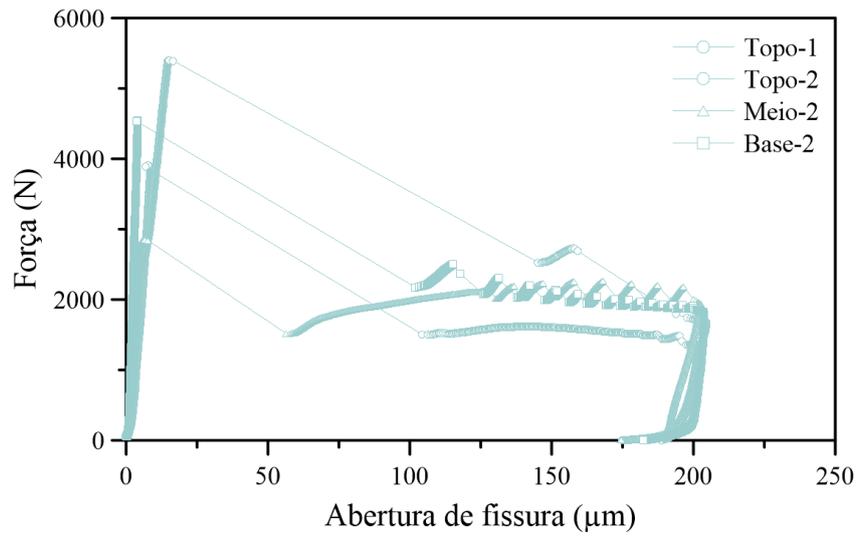


Figura 6.9 – Curvas F(N)-W(µm) das amostras pré-fissuradas com 0,5% CA até 200 µm.

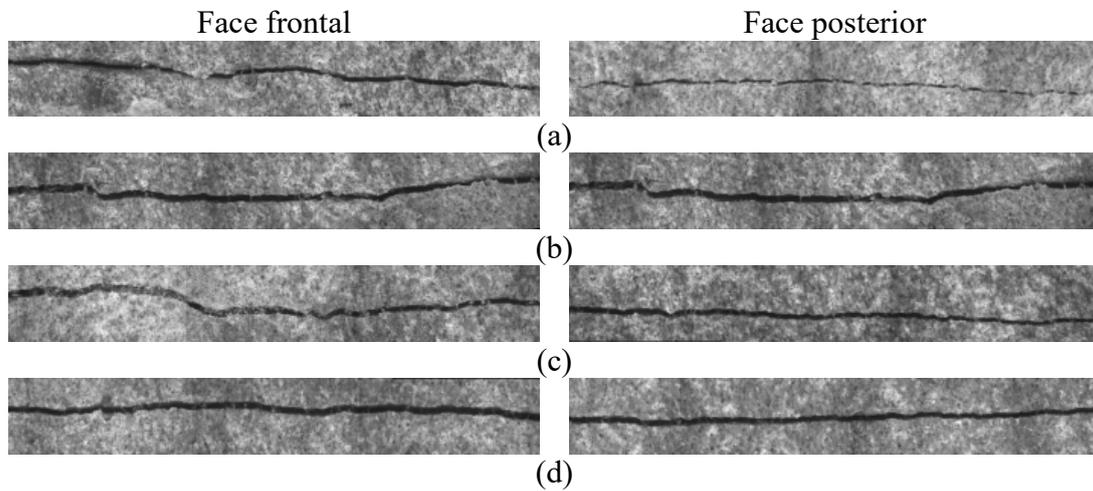


Figura 6.10 – Imagens de campo estendido das fissuras induzidas das amostras pré-fissuradas com 0,5% CA até 200 µm: (a) Topo-1; (b) Topo-2; (c) Meio-2; e (d) Base-2.

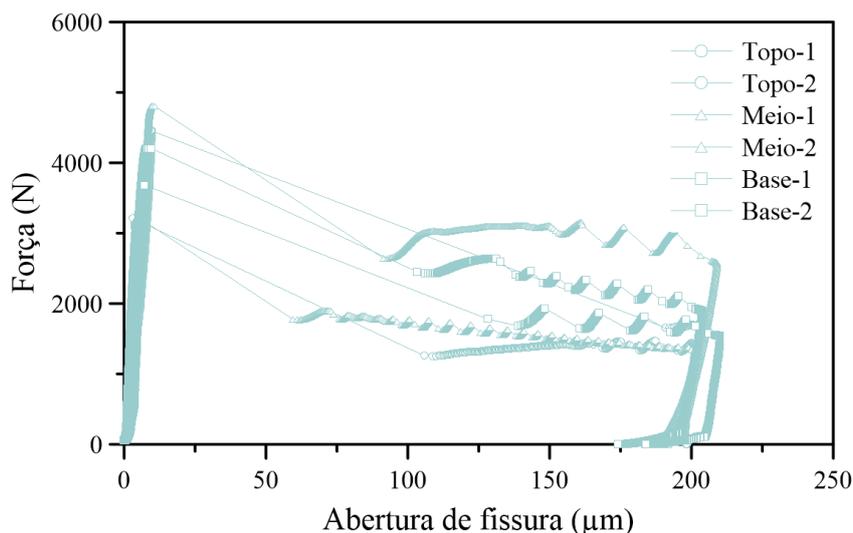


Figura 6.11 – Curvas F(N)-W(µm) das amostras pré-fissuradas com 1%CA até 200 µm.

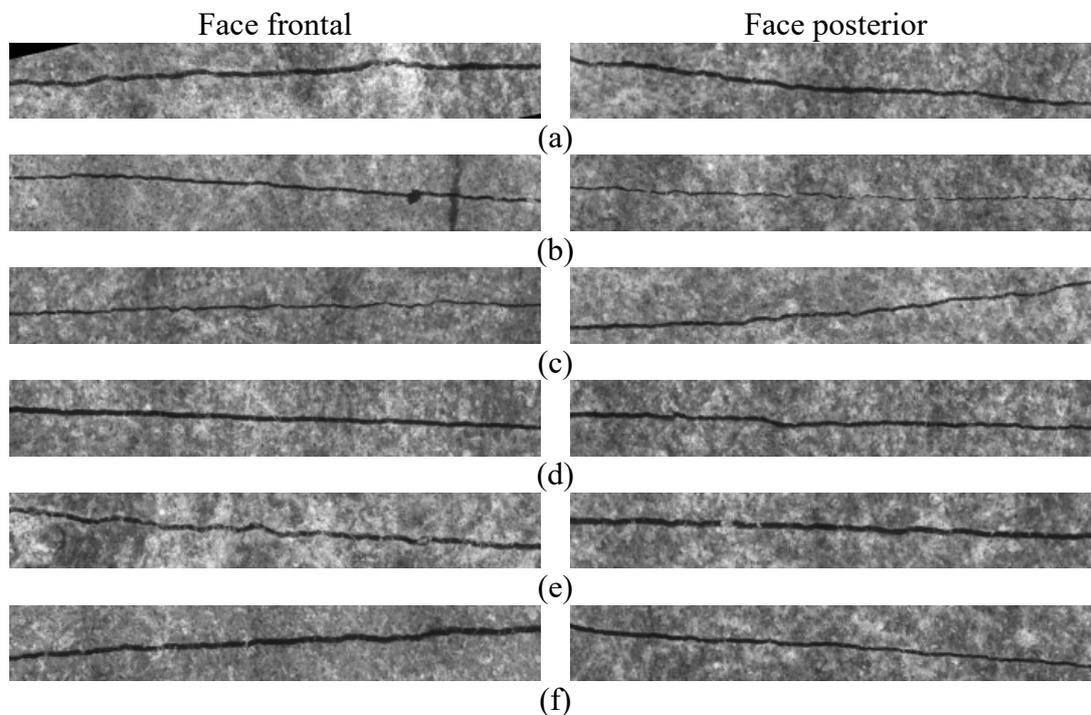


Figura 6.12 –Imagens de campo estendido das fissuras induzidas das amostras pré-fissuradas com 1%CA até 200 µm: (a) Topo-1; (b) Meio-1; (c) Base-1; (d) Topo-2; (e) Meio-2; e (f) Base-2.

Como já mencionado no item 4.4.3.2, a abertura de fissura máxima ($W_{m\acute{a}x}$) foi controlada pelo *clip gage*. Após o descarregamento completo há o fechamento parcial da fissura (W_{rec}), de forma que ao término do descarregamento a amostra apresenta uma abertura de fissura residual (W_{res}) menor que $W_{m\acute{a}x}$. Na Figura 6.13 são apresentados os valores médios do $W_{m\acute{a}x}$ e W_{res} , em função dos diferentes teores de CA e níveis de dano.

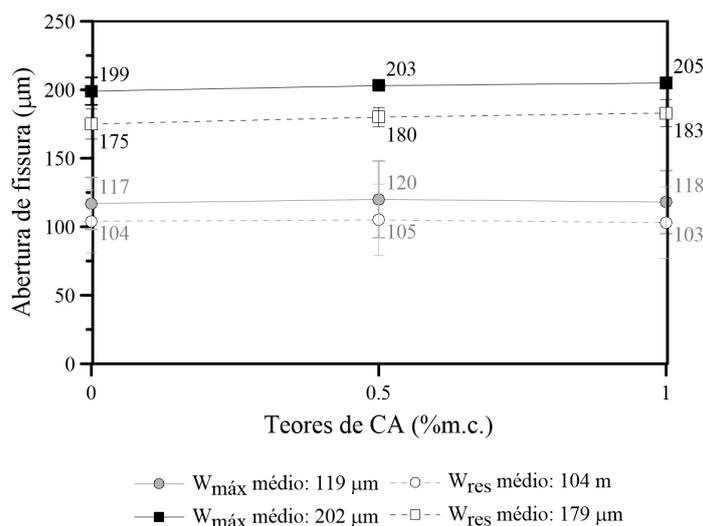


Figura 6.13 – Valores médios das aberturas de fissura máximas e residuais controladas pelo *clip gage* em função dos teores de CA e níveis de dano.

Os resultados obtidos mostram que foi mais difícil controlar a abertura de fissura para o nível de dano de 100 µm. Algumas vezes a abertura após a primeira fissura ($W_{1^{a}fiss}$) excedeu 100 µm. Porém, essas amostras não foram descartadas, o que influenciou os valores médios do $W_{máx}$ e W_{res} . Para o nível de dano de 200 µm, o controle foi mais efetivo, como se pode ver pelos dados apresentados. Não existiram diferenças significativas entre os $W_{máx}$ e os W_{res} , em função dos diferentes teores de CA para a mesma classe de abertura de fissura (ANOVA, $p < 0,05$).

Apesar da maior dispersão do $W_{máx}$ (15%) observada para o nível de dano de 100 µm, o método de indução da fissura utilizado foi considerado satisfatório, pois obteve-se duas classes de aberturas de fissura médias (119 µm e 202 µm), possibilitando o estudo da autocicatrização em dois grupos de análise distintos.

Este método garantiu que as amostras fossem categorizadas de acordo com variação do nível de dano e tivessem geometrias compatíveis para serem avaliadas por diferentes técnicas após a cicatrização, tais como avaliação mecânica e de durabilidade. Na maioria dos casos, houve a indução de uma única fissura na face frontal e posterior. Normalmente a fissura era visível em ambas as faces e não houve incidência de ramificações. Via de regra, a presença do entalhe favoreceu a propagação de uma fissura retilínea e uniforme. Portanto, a variação da abertura da fissura ao longo da seção transversal, com algumas regiões mais estreitas e outras mais largas foi considerável satisfatória.

A variação nas características geométricas da fissura está associada a inúmeros parâmetros relacionados à matriz, fibra e zona de transição (ABBAS; IQBAL KHAN, 2016). Neste caso, destaca-se especialmente a orientação aleatória das fibras de PP na matriz, porém o aprofundamento das causas referentes à propagação de mais de uma fissura ou da incidência em somente uma das faces não fazem parte do escopo desta tese (conforme seção 3.7).

6.3. AVALIAÇÃO GEOMÉTRICA DO FECHAMENTO DE FISSURA

Na Figura 6.14 está ilustrado as imagens de campo estendido do padrão da fissura induzida mecanicamente antes do condicionamento.

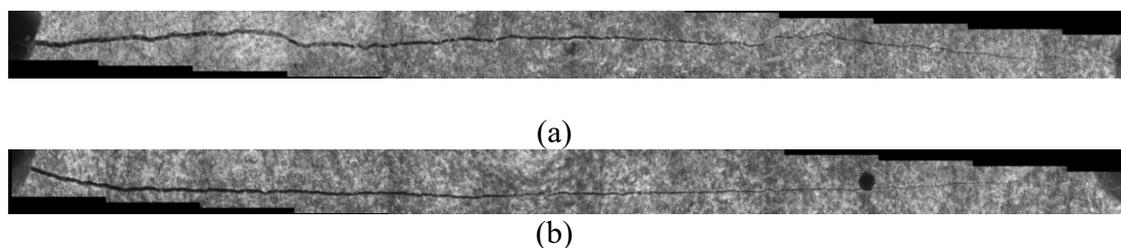


Figura 6.14 – Padrão da fissura antes do condicionamento nas faces: (a) frontal; e (b) posterior.

Na Figura 6.15, as imagens de campo estendido ilustram a cicatrização completa e parcial na face frontal e posterior da amostra, respectivamente. O objetivo da composição das imagens de campo estendido foi quantificar o fechamento da fissura discutido a seguir.

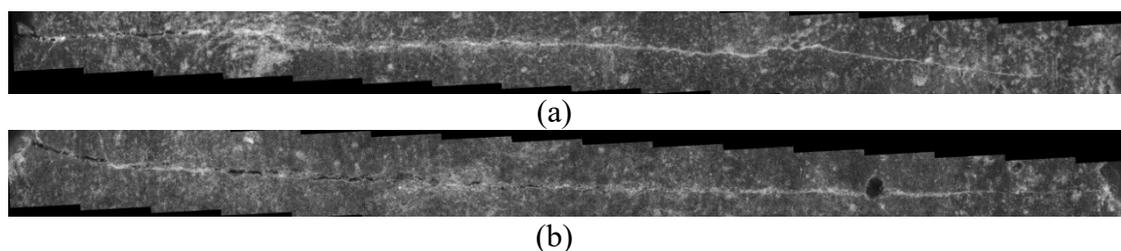


Figura 6.15 – Padrão da fissura depois do condicionamento nas faces: (a) frontal e (b) posterior.

6.3.1. Comparação entre medidas das aberturas das fissuras

Nesta seção compara-se o W_{res} medido através do clip gage posicionado no centro da amostra com o $W_{lupa i}$ obtido por microscopia ótica (média de três determinações). A

Figura 6.16 apresenta os valores médios do $W_{lupa\ i}$ e W_{res} para diferentes teores de CA e níveis de dano.

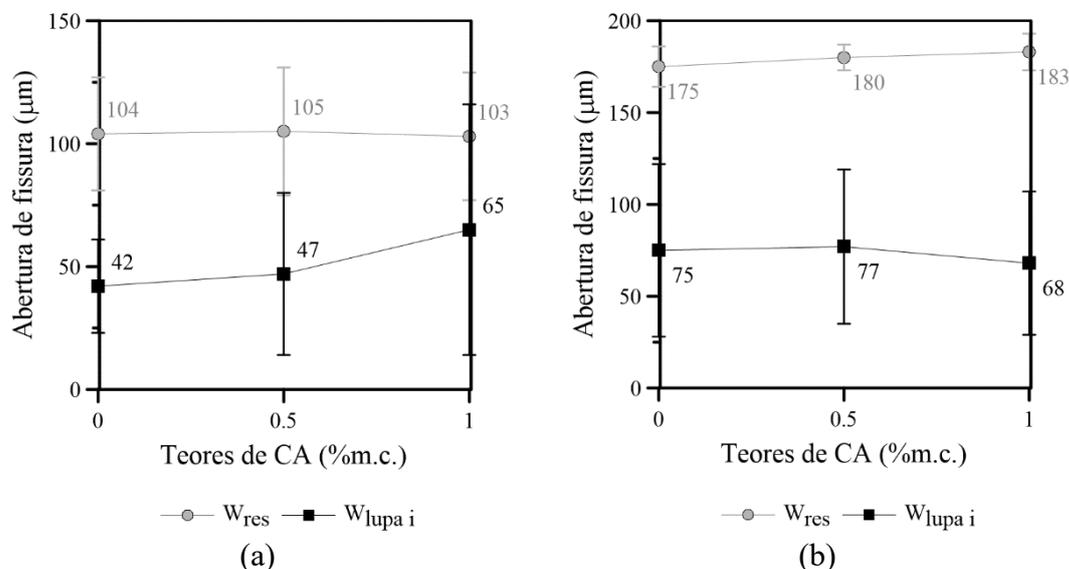


Figura 6.16 – W_{res} e $W_{lupa\ i}$ para os diferentes teores de CA e níveis de dano: (a) 100 μm; e (b) 200 μm.

Com base nos resultados apresentados nota-se que não houve boa relação entre as medidas obtidas pelas diferentes técnicas. Para o menor nível de dano, os valores médios do $W_{lupa\ i}$ e W_{res} foram 51 ± 34 μm e 104 ± 25 μm, respectivamente. Para o maior nível de dano, os valores médios foram de 73 ± 43 μm e 179 ± 9 μm, respectivamente.

Esta diferença pode ser atribuída ao fato de que o *clip gage* só mede a recuperação instantânea da fissura, enquanto a técnica de microscopia ótica mede a abertura das amostras após um fechamento parcial que ocorreu depois de 24h, ou seja, o intervalo de tempo decorrido entre a realização das técnicas de indução da fissura e de microscopia ótica.

6.3.2. Índice de fechamento de fissura após cicatrização

A cicatrização foi quantificada por meio do índice de fechamento da fissura (IFF) descrito na seção 4.4.3.5.3.1. Na Figura 6.17 estão apresentadas as médias dos IFFs em função dos diferentes teores de CA e níveis de dano.

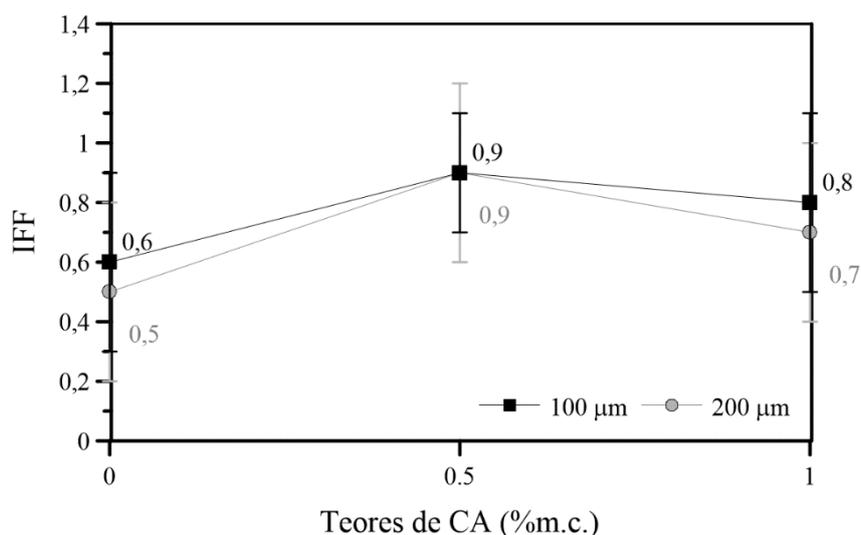


Figura 6.17 – Índice de fechamento da fissura induzidas até 100 μm e 200 μm.

Com base nos resultados, percebe-se que todas as misturas apresentaram fechamento parciais ou praticamente totais. Em geral, a presença do CA aumentou o IFF, enquanto o aumento do nível de dano não exerceu diferença considerável no IFF.

O teor de 0,5% CA apresentou os maiores IFFs correspondentes a 90% para ambos os níveis de dano. Portanto, a capacidade de fechamento das fissuras de acordo com o teor de CA foi na ordem de: 0,5% > 1% > 0% CA.

O IFF foi determinado de forma quantitativa com base na relação entre $W_{lupa f}$ e $W_{lupa i}$, porém como as medidas foram realizadas na superfície da fissura, muitas vezes o fechamento superficial não representa o comportamento na região interna da fissura, conforme observado nas micrografias da região interna da fissura (item 8.3.1).

Portanto, mesmo que a fissura esteja totalmente fechada superficialmente, o IFF não é um indicador totalmente representativo, pois é determinado a partir de informações superficiais, enquanto a fissura possui natureza tridimensional.

O limite de resolução do microscópio ótico não permite ampliações muito elevadas para a medição das aberturas das fissuras, nem possibilita a visualização da nova camada de hidrato formada.

Portanto, deve-se considerar estas implicações referentes ao emprego da técnica microscopia ótica para a caracterização das aberturas de fissuras. O processo de aquisição e tratamento das imagens é pouco eficaz e não fornece um indicador muito representativo para a avaliação da autocicatrização.

6.4. INFLUÊNCIA DA AUTOCICATRIZAÇÃO NA DURABILIDADE

6.4.1. Avaliação da permeabilidade antes e depois da cicatrização

Na Figura 6.18 estão apresentados os coeficientes de permeabilidade das amostras pré-fissuradas, cicatrizadas e de referência, para diferentes teores de CA e níveis de dano.

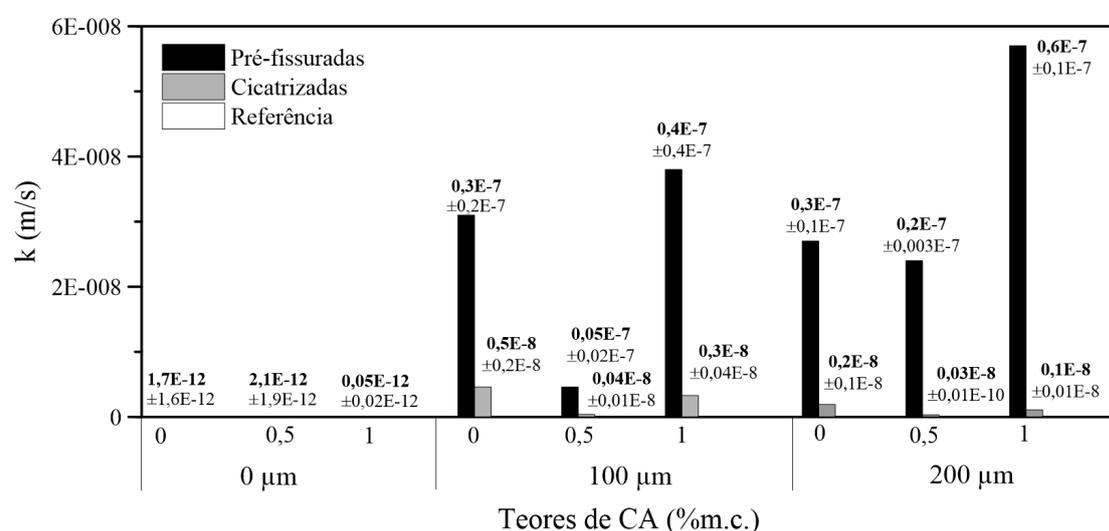


Figura 6.18 – Coeficientes de permeabilidade médios em função dos teores de CA, antes e depois do condicionamento para os níveis de dano.

De acordo com os resultados nota-se que as amostras cicatrizadas apresentaram permeabilidade inferior às pré-fissuradas e superior às de referência (íntegras). Isto significa que houve o selamento de fissura após o processo de cicatrização, porém a redução da permeabilidade das amostras cicatrizadas não alcançou o desempenho das amostras de referência.

As amostras de referência com 1% CA apresentaram o melhor desempenho, indicando a atuação do CA no refinamento de poros da matriz com a idade de cura. A influência do teor de CA e do nível de dano na redução da permeabilidade após a cicatrização será discutido e quantificado através do ISF na próxima seção.

6.4.2. Índice de selamento de fissura após cicatrização

Na Figura 6.19 estão apresentados os ISFs médios em função dos teores de CA e níveis de dano.

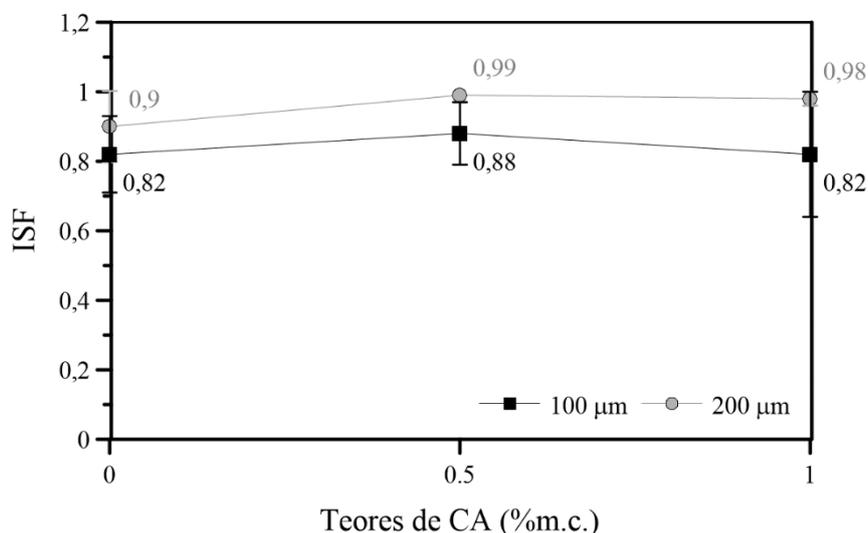


Figura 6.19 – Índice de selamento de fissura em função dos diferentes teores de CA e níveis de dano.

De acordo com os resultados, todas as amostras apresentaram desempenhos satisfatórios acima de 82% após a cicatrização. A capacidade de selamento de fissura aumentou com o aumento do nível de dano e não houve influência considerável da variação do CA no ISF.

É possível que a menor restrição de espaço para formação de produtos de cicatrização na região da fissura pode ter contribuído para o melhor desempenho das fissuras com maior nível de dano. Segundo, GAGNÉ; ARGOUGES (2012), fissuras largas (>200 μm) possuem maior disponibilidade para o suprimento de CO₂ e água, podendo agilizar a cinética de cicatrização. Na seção 7.2.2 estão discutidos os ISFs em pastas com altas dosagens de CA visando a confirmação da influência desses parâmetros.

6.5. INFLUÊNCIA DA AUTOCICATRIZAÇÃO NA RECUPERAÇÃO MECÂNICA

6.5.1. Índices de recuperação de carga após cicatrização

Nesta seção é quantificado o índice de recuperação de carga (IRC) das amostras cicatrizadas com baixas dosagens de CA em relação às pré-fissuradas, detalhado na

seção 4.4.3.5.1.1. Os valores obtidos representam apenas uma estimativa para avaliar a eficiência da cicatrização por recuperação mecânica, pois a recarga foi até o $W_{\text{máx}}$ de 100 μm ou 200 μm . Isto significa que, não é possível afirmar que as amostras cicatrizadas alcançaram a força máxima de recarga (F_{rec}). Portanto, para a etapa 2 garantiu-se que todas as amostras ultrapassassem o F_{rec} .

6.5.1.1. Amostras cicatrizadas em relação às pré-fissuradas

Na Figura 6.20 estão ilustradas as curvas $F(N)$ - $W(\mu\text{m})$ de carregamento das amostras pré-fissuradas (à esquerda) e de recarga das amostras cicatrizadas (à direita).

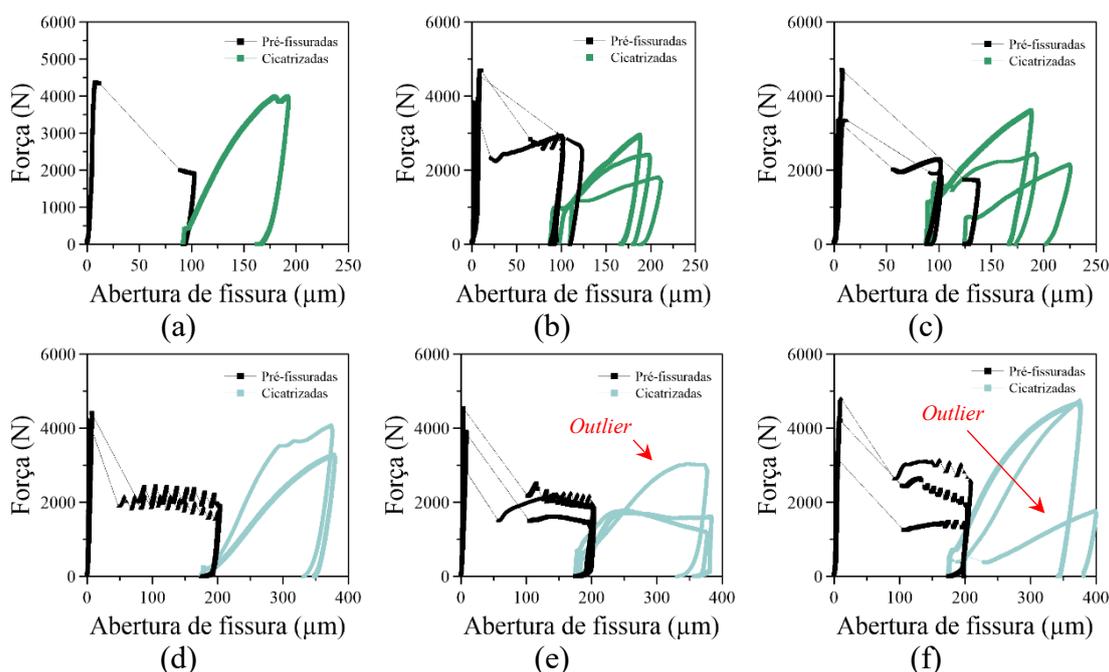


Figura 6.20 – Curvas $F(N)$ - $W(\mu\text{m})$ de carregamento das amostras pré-fissuradas (à esquerda) e de recarga das amostras cicatrizadas (à direita), com diferentes teores de CA (0%, 0,5% ou 1% m.c.) e níveis de dano (100 μm ou 200 μm): (a) 0%-100; (b) 0,5%-100; (c) 1%-100; (d) 0%-200; (e) 0,5%-200; e (f) 1%-200.

As curvas de recarga discrepantes estão identificadas acima e não foram consideradas no cálculo do IRC médio. Adotou-se o critério visual para a exclusão da curva da população amostral.

Na Figura 6.21 estão plotados os IRC em função dos teores de CA e níveis de dano.

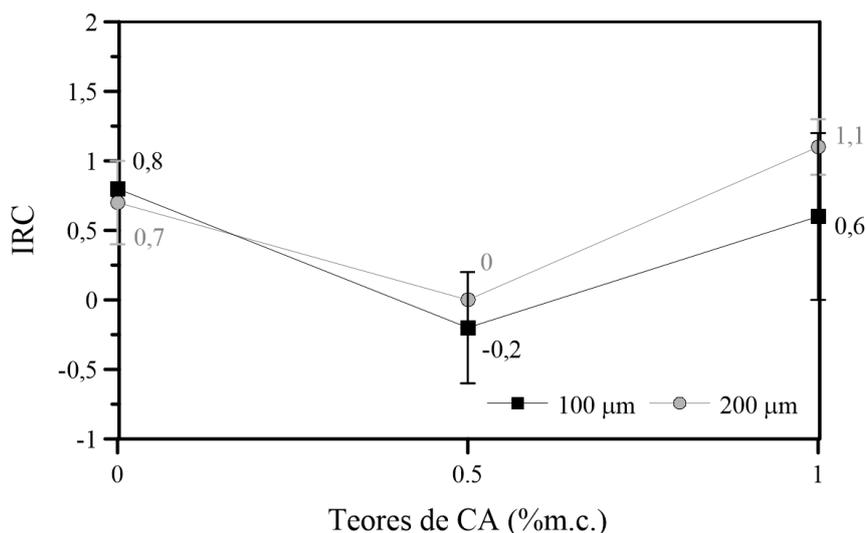


Figura 6.21 – Índice de recuperação de carga das amostras cicatrizadas em relação às pré-fissuradas, em função dos diferentes teores de CA e níveis de dano.

Em geral, os teores de 0% e 1% CA demonstraram recuperações parciais acima de 60%, enquanto o teor de 0,5% CA não exibiu recuperação mecânica. Para o maior nível de dano, nota-se que a dosagem com 1% CA demonstrou o melhor desempenho, a recuperação mecânica foi total com o aumento de 10% da capacidade de carga.

Portanto, a capacidade de recuperação de carga medida pelo IRC aumentou segundo a ordem decrescente do teor de CA: 1% > 0% > 0,5% CA. Como já dito, o valor do IRC é apenas uma estimativa, pois as amostras cicatrizadas não foram ensaiadas além de sua força máxima de recarga (F_{rec}).

Eventualmente, a população amostral sofreu redução em função do desacoplamento do *clip gage* ou do comportamento discrepante de algumas curvas de recarga, conforme critério descrito no item 6.5.1.1. Isto significa que nem sempre o IRC correspondeu ao valor médio de três determinações. Portanto, decidiu-se aumentar a população amostral para a etapa 2 do programa experimental, visando a avaliação da autocicatrização por recuperação mecânica.

6.5.1.2. Amostras cicatrizadas em relação às de referência

Na Figura 6.22 estão exibidas as curvas $F(N)$ - $W(\mu m)$ de carregamento das amostras de referência (à esquerda) e de recarga das amostras cicatrizadas (à direita). As curvas de recarga discrepantes estão identificadas. A população amostral com 0% CA foi reduzida em virtude do desacoplamento do *clip gage*.

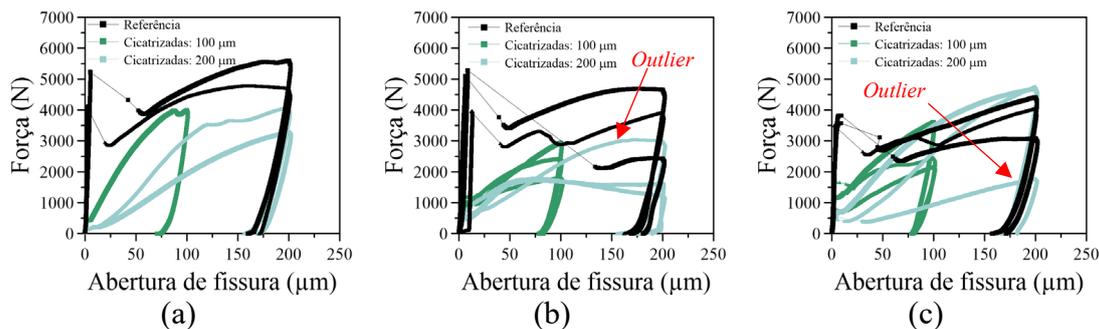


Figura 6.22 – Curvas F(N)-W(μm) de carregamento das amostras de referência (à esquerda) e de recarga das amostras cicatrizadas (à direita), com teores de: (a) 0% CA; (b) 0,5% CA; e (c) 1% CA.

Percebe-se que as amostras cicatrizadas com 1% CA submetidas ao maior nível de dano apresentaram desempenho superior aos demais teores. Na maioria dos casos o F''_{200} das amostras cicatrizadas com 1% CA foi equivalente ao da referência. Para o menor nível de dano, não foi observado uma grande variação no F''_{100} das amostras cicatrizadas em função do teor de CA. Portanto, o aumento do nível de dano aliado a presença do CA melhorou a performance mecânica.

Na Figura 6.23 estão apresentados os $F_{rec_cicat} / F_{1^{st}fiss_ref}$ em função dos teores de CA e níveis de dano.

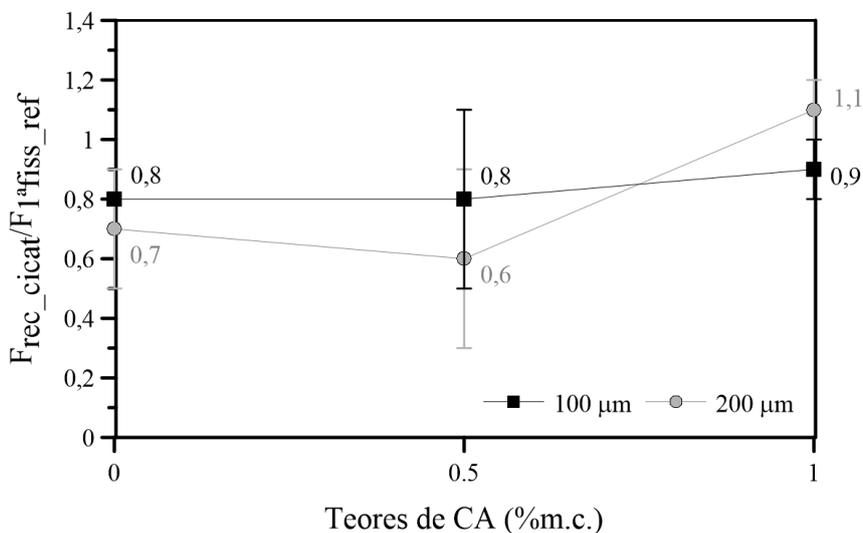


Figura 6.23 – Razão de resistência em função dos teores de CA e níveis de dano.

Em geral, as amostras submetidas ao menor nível de dano apresentaram maiores razões de resistência, sem influência expressiva da variação do teor de CA. Porém, o incremento da dosagem de 1% CA garantiu que as razões de resistência das amostras

submetidas ao maior nível de dano apresentassem desempenho superior ao menor nível de dano.

6.6. Resumo do Capítulo 6

O método de indução mecânica da fissura, através do ensaio de tração por compressão diametral foi considerado satisfatório, pois garantiu a propagação de uma única fissura retilínea e a obtenção de duas classes de aberturas de fissura distintas com baixa dispersão, para o estudo da autocicatrização.

Em geral, a presença do CA aumentou o IFF, enquanto o aumento do nível de dano não exerceu diferença considerável no IFF. Portanto, o IFF aumentou de acordo com a ordem decrescente dos teores de CA: 0,5% > 1% > 0% CA. O IFF não representa um indicador totalmente representativo, por ser determinado a partir de uma medida superficial. Portanto, a técnica por microscopia ótica foi considerada ineficiente, pois não fornece um indicador tão representativo.

As aberturas mais largas demonstraram maior capacidade de selamento de fissura, sendo presença do CA não exerceu influência considerável sobre o ISF.

O aumento do nível de dano aliado a presença do CA melhorou a performance mecânica. Portanto, a dosagem de 1% CA apresentou a maior capacidade de recuperação de carga medida pelo IRC. Porém, este índice não representa a eficiência máxima de cicatrização, pois seus valores são estimados, já que as amostras cicatrizadas não foram ensaiadas além de sua força máxima de recarga.

Com o objetivo de aumentar o potencial de cicatrização, o programa experimental da etapa 2 será executado em misturas com maiores dosagens de CA e maior idade de cicatrização, visto que a dosagem de 1% CA exibiu a melhor eficiência de autocicatrização na etapa 1, referente à recuperação mecânica.

Para maior confiabilidade dos resultados dobrou-se a população amostral, com o objetivo de aumentar a representatividade dos resultados e pela possibilidade de imprevistos durante a execução do ensaio, como o desacoplamento do *clip gage* ou a ocorrência de aberturas de fissura excessivas após a primeira fissura.

A metodologia de moldagem e corte das amostras foi mantida, pois as curvas de recarga não demonstraram comportamento preferencial em função do posicionamento das amostras (topo, meio e base). As classes de aberturas de fissuras estudadas também serão mantidas, com o objetivo de entender de forma mais clara a influência desta variável no processo de cicatrização.

A quantificação da eficiência de cicatrização será fundamentada nos índices de recuperação de carga e de selamento de fissura. Os IRCs serão determinados considerando a força máxima de recarga das amostras. Na análise mecânica será quantificado o índice de recuperação de dano (IRD) com base na determinação do módulo de deformação das amostras antes e depois da cicatrização.

A investigação dos mecanismos físico-químicos da ação do CA será aprofundada, bem como sua relação com a recuperação mecânica e de durabilidade após a cicatrização a partir de análises microestruturais. Separou-se a análise tanto na microestrutura da pasta, quanto na região da fissura. Além disso, estudou-se a influência do CA e PP na quantificação e identificação de hidratos, bem como sua influência na cinética das reações.

Finalmente, procurou-se desacoplar os efeitos entre CA e PP, afim de verificar a possibilidade de efeitos sinérgicos e entender as influências das variáveis de maneira individual, tanto através do comportamento mecânico, quanto da análise microestrutural.

*“Et j’ai crié, crié, Aline, pour qu’elle revienne
Et j’ai pleuré, pleuré, oh! J’avais trop de peine”.*
Christophe

Para meu pai José Maria de Souza

7. AVALIAÇÃO DA AUTOCICATRIZAÇÃO EM PASTAS COM ALTOS TEORES DE CA: ETAPA 2

7.1. INTRODUÇÃO

A avaliação da autocicatrização por durabilidade foi quantificada através do ensaio de permeabilidade a gás em amostras de referência e pré-fissuradas. Estudou-se o efeito da dosagem de CA e do nível de dano na permeabilidade, para a idade de cicatrização de 178 dias. A eficiência da cicatrização foi quantificada pelo índice de selamento de fissura (ISF).

Com base no ensaio de tração por compressão diametral, a apresentação e análise dos resultados mecânicos está subdividida em duas grandes partes: (i) no desempenho do comportamento mecânico das amostras pré-fissuradas e cicatrizadas; e (ii) na recuperação mecânica das amostras depois da autocicatrização.

As terminologias e determinação dos parâmetros de durabilidade e mecânicos discutidos neste Capítulo, as dosagens das misturas e os cálculos dos índices para quantificação do efeito da autocicatrização, são descritos no Capítulo 4.

7.2. INFLUÊNCIA DA AUTOCICATRIZAÇÃO NA DURABILIDADE

7.2.1. Avaliação da permeabilidade antes e depois da cicatrização

Na Figura 7.1 estão apresentados os valores médios dos coeficientes de permeabilidade das amostras de referência, das pré-fissuradas e das cicatrizadas, com diferentes teores de CA e níveis de dano.

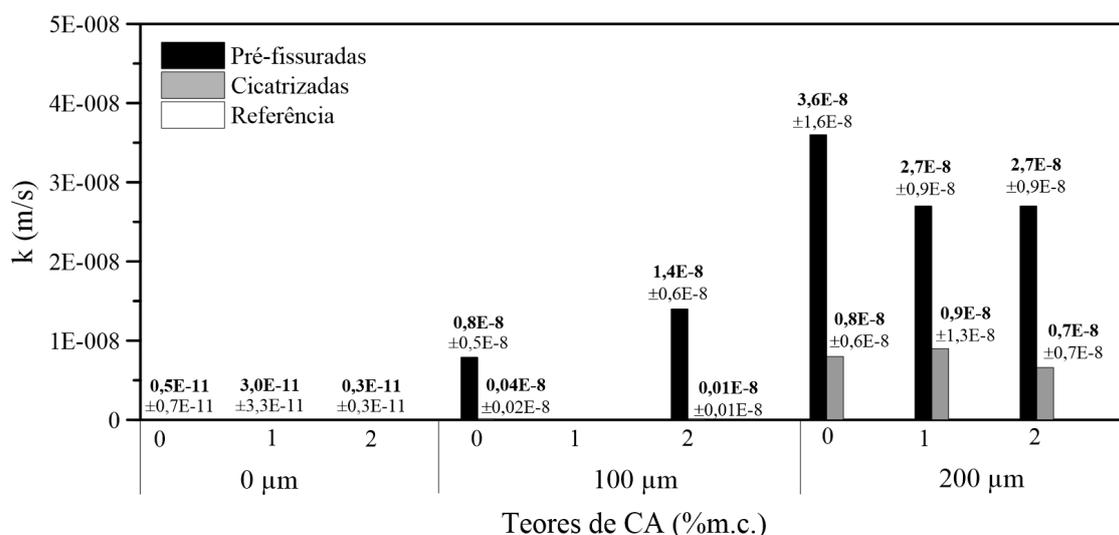


Figura 7.1 – Coeficientes de permeabilidade médios das amostras de referência, pré-fissuradas e cicatrizadas com diferentes teores de CA e níveis de dano.

Nota-se que as amostras cicatrizadas apresentaram reduções significativas na permeabilidade em relação às amostras pré-fissuradas (ANOVA, $P < 0,05$). Porém, não alcançaram o desempenho das amostras de referência.

As amostras de referência e as cicatrizadas com o teor de 2% CA apresentaram redução na permeabilidade ligeiramente superior às demais dosagens com o tempo de cura. O menor nível de dano implicou em maiores reduções na permeabilidade em relação ao maior nível de dano após a cicatrização. Maiores detalhes da influência do CA e nível de dano no selamento de fissura será discutido a seguir.

7.2.2. Índice de selamento de fissura

Na Figura 7.2 estão exibidos os valores médios dos ISFs em função dos teores de CA e níveis de dano.

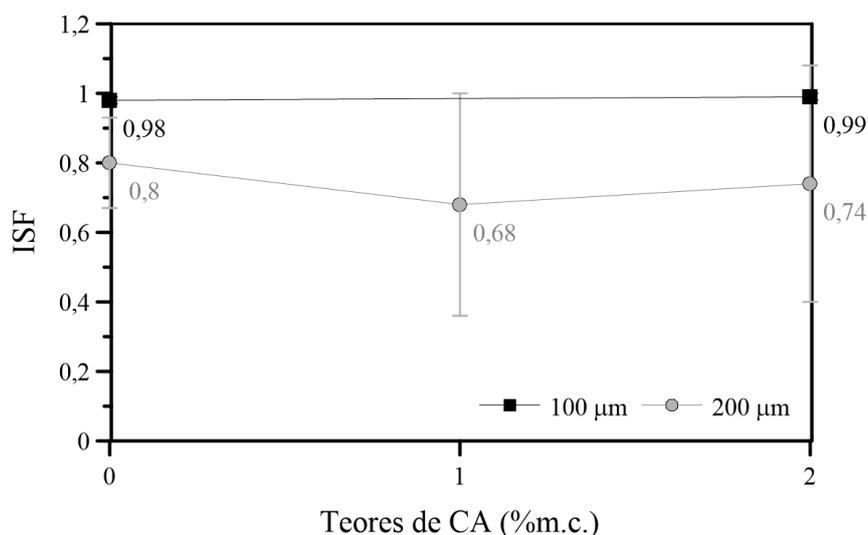


Figura 7.2 – Índice de selamento de fissura das amostras cicatrizadas com diferentes teores de CA e níveis de dano.

Os resultados mostraram que todas as amostras apresentaram boa capacidade de selamento de fissura. A variação da dosagem de CA não causou o aumento na capacidade de selamento das fissuras. Por outro lado, ROIG-FLORES *et al.* (2015b, 2016) constataram que a presença de CA melhorou a capacidade de selamento de fissura em amostras imersas em água. O mecanismo de hidratação tardia do CA, discutido em maiores detalhes no Capítulo 8, sugere que as amostras com 2% CA possuem maior potencial de selamento de fissura a longo prazo em relação à 0% CA. O aumento do nível de dano reduziu significativamente a capacidade de selamento (ANOVA, $P < 0,05$).

7.3. AVALIAÇÃO MECÂNICA

7.3.1. Desempenho mecânico das amostras curadas por 7 e 185 dias

7.3.1.1. Efeito dos teores de aditivo cristalizante e níveis de dano

7.3.1.1.1. Amostras pré-fissuradas aos 7 dias

Na Figura 7.3 estão apresentadas as curvas individuais $F(N)$ - $W(\mu m)$ das amostras pré-fissuradas aos 7 dias, para diferentes teores de CA e níveis de dano.

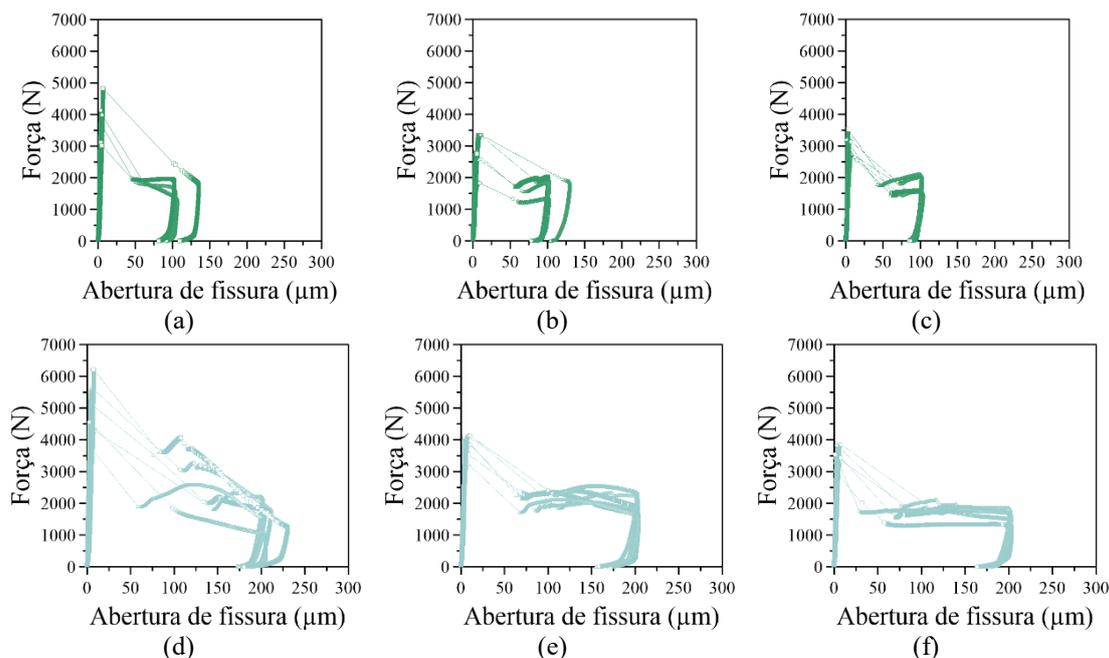


Figura 7.3 – Curvas F(N)-W(μm) das amostras pré-fissuradas aos 7 dias, para diferentes teores de CA e níveis de dano: (a) 0%CA-100; (b) 1%CA-100; (c) 2%CA-100; (d) 0%CA-200; (e) 1%CA-200; e (f) 2%CA-200.

As curvas são compostas por duas regiões distintas: elástica e pós-fissuração. Com base na resposta à tração, as amostras pertencem à categoria dos compósitos cimentícios convencionais reforçados com fibras (*Conventional FRC*) com comportamento *strain-softening*, pois apresentam diminuição ou amolecimento da resistência de tração, após a primeira fissura em relação à resistência de pós-fissuração, com localização da abertura de fissura (NAAMAN, 2007; NAAMAN; REINHARDT, 2006).

A Figura 7.4 apresenta os valores médios das forças máximas de primeira fissura ($F_{1^{a}fiss}$) e dos módulos de deformação no carregamento (E_{carr}), em função dos teores de CA.

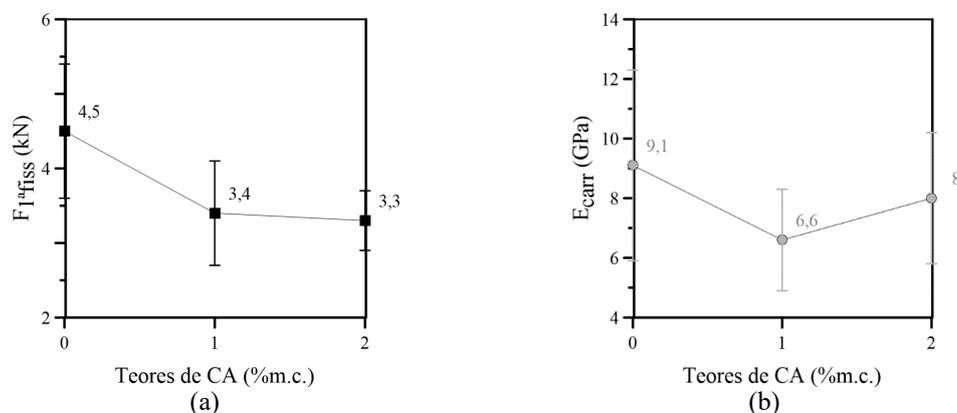


Figura 7.4 – (a) $F_{1^{a}fiss}$ (b) E_{carr} das amostras pré-fissuradas aos 7 dias em função dos teores de CA.

De acordo com a Figura 7.4a-b, as amostras com CA demonstraram $F_{1^{\text{a}}\text{fiss}}$ significativamente inferiores às sem CA, o decréscimo percentual foi em torno de 30% (ANOVA, $P < 0,05$), enquanto a variação do teor de CA não causou diferença significativa no E_{carr} (ANOVA, $P < 0,05$).

No trecho elástico, a relação entre força de tração e deformação pré-fissuração é proporcional. Segundo BENTUR, ARNON; MINDESS (2007), esta transferência elástica de tensões é o mecanismo dominante a ser considerado para prever a tensão de primeira fissura do compósito. Em geral, o aumento progressivo da tensão de cisalhamento na pré-fissuração é relacionado à adesão físico-química da fibra na matriz, assumindo-se que exista uma aderência perfeita entre os dois componentes. Segundo NAAMAN (2007), a resistência à tração da matriz controla a resistência de primeira fissura, enquanto a aderência na interface fibra-matriz domina a pós-fissuração.

Na Figura 7.5 estão indicados os valores médios das forças de pós-fissuração correspondentes aos níveis de dano 100 e 200 μm (F'_{100} e F'_{200}) para os diferentes teores de CA.

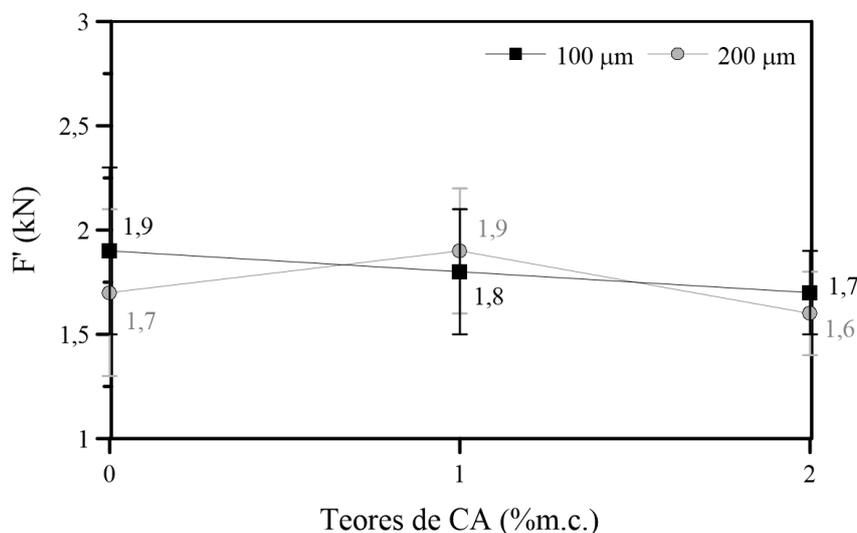


Figura 7.5 – F'_{100} e F'_{200} das amostras pré-fissuradas aos 7 dias em função dos teores de CA.

Os F'_{100} e F'_{200} não exibiram diferenças significativas em função dos teores de CA (ANOVA, $P < 0,05$). Isto significa que a baixa fração volumétrica de PP (0,4% V_f) manteve as forças de pós-fissuração para os diferentes teores de CA e níveis de dano estudados (100 e 200 μm).

É amplamente entendido que grande parte da contribuição da fibra ocorre no estágio de pós-fissuração, em que as fibras atuam através do efeito ponte na matriz fissurada. Nestes estágios, normalmente já ocorreu o descolamento da fibra e o mecanismo predominante de transferência de tensões passa a ser controlado pela tensão friccional ou tensão de cisalhamento (BENTUR, ARNON; MINDESS, 2007).

A abertura de primeira fissura ($W_{1^{\text{a}}\text{fiss}}$) é controlada predominantemente pelo PP e os valores são mostrados na Figura 7.6 a partir de populações reunidas com o mesmo teor de CA e diferentes níveis de dano.

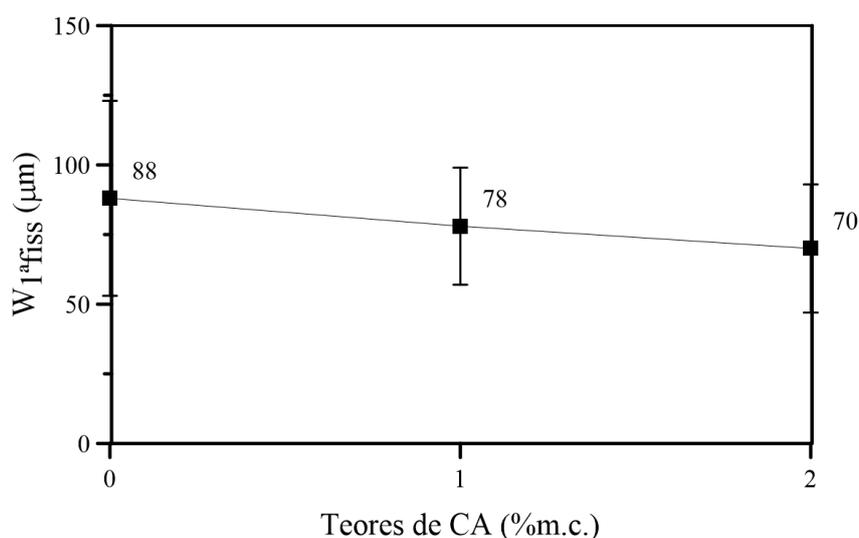


Figura 7.6 – $W_{1^{\text{a}}\text{fiss}}$ das amostras em função dos teores de CA.

De acordo com os resultados nota-se que o $W_{1^{\text{a}}\text{fiss}}$ médio foi em torno de 80 μm . As amostras pré-fissuradas sem CA apresentaram $W_{1^{\text{a}}\text{fiss}}$ ligeiramente superior às aditivadas em virtude do maior $F_{1^{\text{a}}\text{fiss}}$, pois quanto maior a resistência, mais difícil é o controle do processo de fratura.

Na Figura 7.7a-b estão apresentados os valores médios das aberturas de fissura máximas ($W_{\text{máx}}$) e residuais (W_{res}) para diferentes teores de CA e níveis de dano.

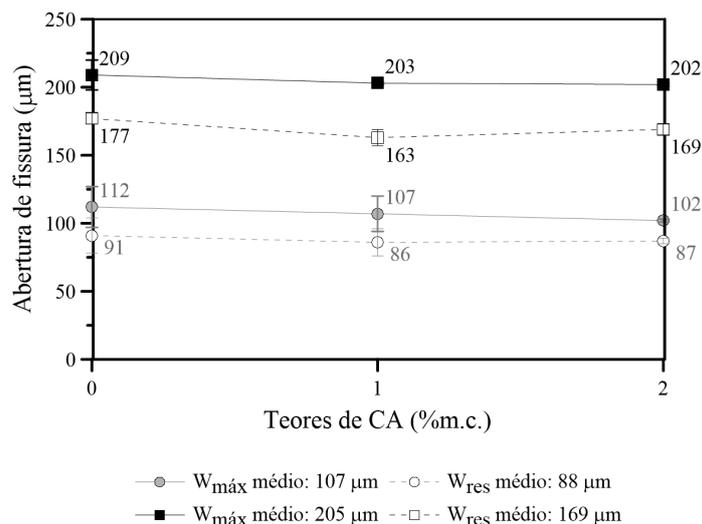


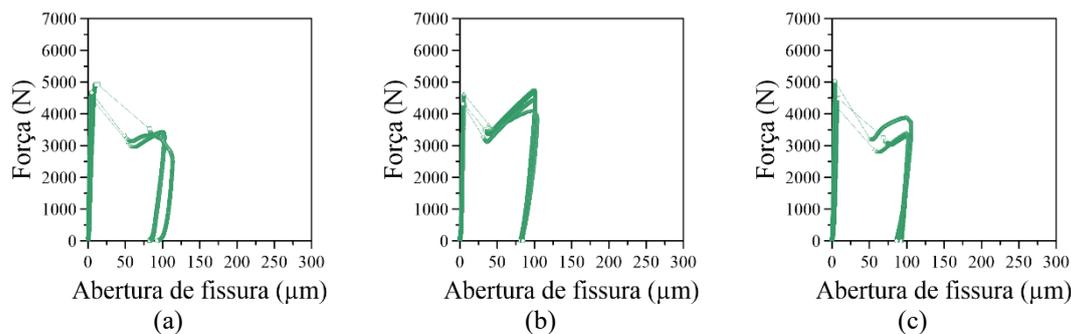
Figura 7.7 – $W_{máx}$ e W_{res} médios das amostras para diferentes teores de CA e níveis de dano.

Nota-se que todas as amostras pré-fissuradas apresentaram excelente controle da abertura de fissura. Não existiram diferenças significativas entre o $W_{máx}$ e o W_{res} em função dos diferentes teores de CA (ANOVA, $p < 0,05$). Portanto, a metodologia utilizada foi eficiente, garantindo que as amostras a serem cicatrizadas com diferentes teores de CA, apresentassem o mesmo nível de dano residual médio de 88 e 169 μm .

Os resultados demonstraram o excelente ajuste das populações amostrais referentes aos níveis de dano e atenderam a premissa deste estudo para avaliar a autocicatrização. O critério de exclusão foi estabelecido como sendo uma diferença menor que 35% entre o $W_{máx}$ desejável e o medido experimentalmente. Segundo este critério, apenas três curvas foram excluídas.

7.3.1.1.2. Amostras pré-fissuradas aos 185 dias

Na Figura 7.8 estão apresentadas as curvas individuais $F(N)$ - $W(\mu\text{m})$ das amostras pré-fissuradas aos 185 dias, para diferentes teores de CA e níveis de dano.



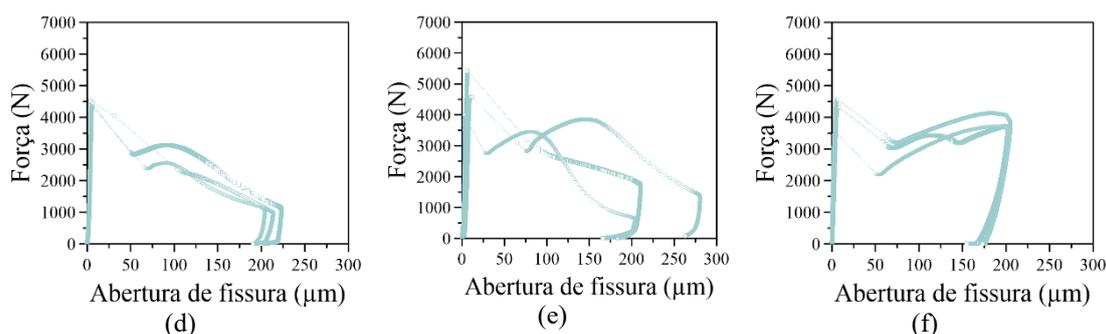


Figura 7.8 – Curvas F(N)-W(μm) das amostras pré-fissuradas aos 185 dias, para diferentes teores de CA e níveis de dano: (a) 0%CA-100; (b) 1%CA-100; (c) 2%CA-100; (d) 0%CA-200; (e) 1%CA-200; e (f) 2%CA-200.

O prolongamento da idade de cura mudou o comportamento das amostras frente à sua resposta à tração. É notável a tendência do comportamento pseudo *hardening* exibida por algumas amostras pré-fissuradas aos 185 dias (Figura 7.8). Particularmente, as curvas com 1% CA e nível de dano de 100 μm indicaram acréscimo de carga na pós-fissuração, chegando a atingir o $F_{1^{\text{a}}\text{fiss}}$. Além disso, percebe-se o rápido ganho de carga após a primeira fissura com o aumento da abertura de fissura. Com o aumento do nível de dano para 200 μm , somente as amostras com 2% CA demonstraram tendência de endurecimento na tração.

É relevante ressaltar que mesmo tendo sido empregado fibras de PP com baixo módulo de elasticidade em baixo teor (0,4% V_f), sua interação com o CA promoveu o aumento da F_{IPF} durante os 185 dias de cura. A melhoria do desempenho do compósito é inerente do fortalecimento ao interface fibra-matriz, promovida pela maior precipitação dos produtos de hidratação provenientes do CA em idades avançadas de hidratação, discutido em detalhes na seção 7.3.2.2.

Segundo a Figura 7.9, os valores médios dos $F_{1^{\text{a}}\text{fiss}}$ e E_{carr} não demonstraram um padrão de comportamento bem definido em função dos teores de CA. Além disso, não houve diferenças significativas entre as amostras na região elástica (ANOVA, $P < 0,05$).

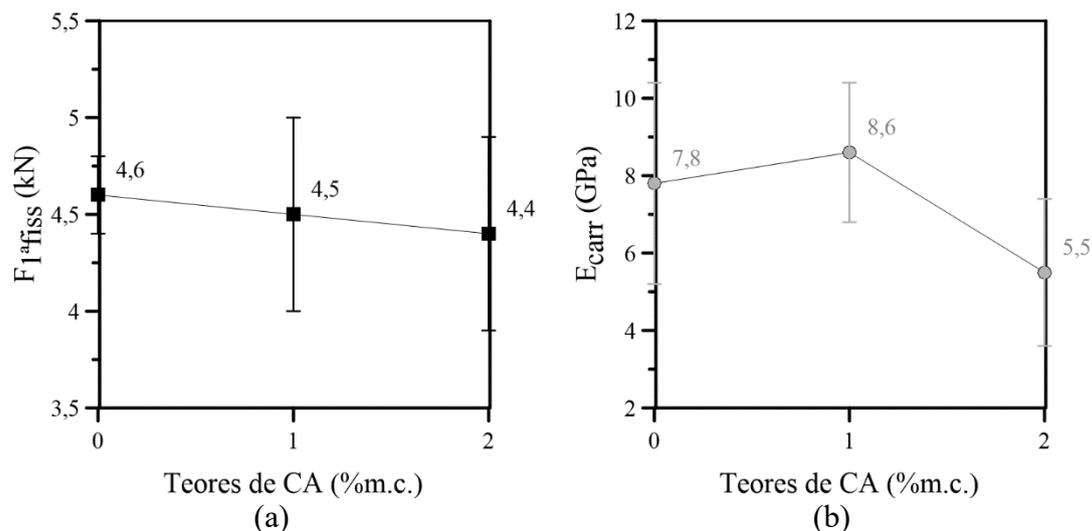


Figura 7.9 – (a) $F_{1^{fiss}}$ e (b) E_{carr} das amostras pré-fissuradas aos 185 dias em função do teor de CA.

Com base na Figura 7.10, percebe-se que a presença de CA causou desempenhos significativamente superiores no F'_{100} e F'_{200} em relação às amostras sem CA (ANOVA, $P < 0,05$).

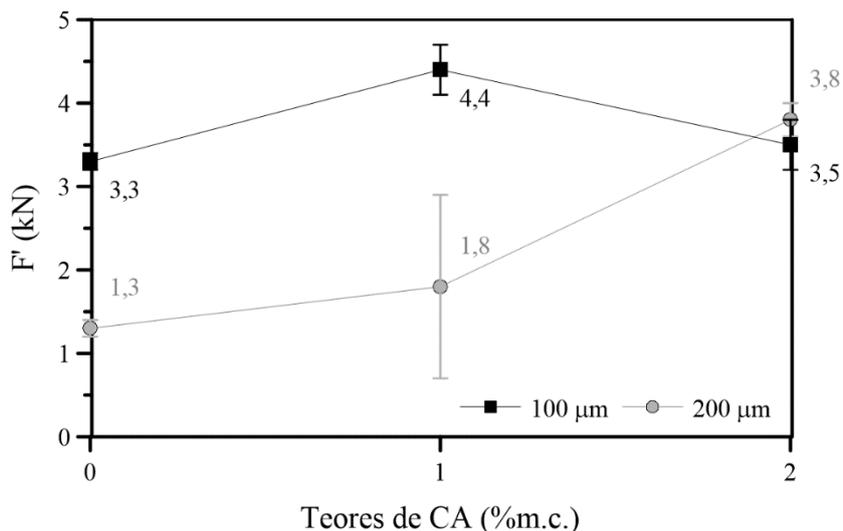


Figura 7.10 – F' das amostras aos 185 dias em função dos teores de CA e dos níveis de dano.

Como era de se esperar, o aumento do nível de dano diminuiu significativamente F'_{200} em relação ao F'_{100} , com exceção das amostras com 2% CA que apresentaram o melhor desempenho em relação às demais dosagens e superaram inclusive o F'_{100} com a mesma dosagem. (ANOVA, $P < 0,05$). A tendência de endurecimento na tração para os compósitos mesmo com baixas frações volumétricas de PP (0,4% V_f) revelou a excelente atuação do material em conjunto com o CA.

7.3.1.2. Comparação das amostras pré-fissuradas aos 7 e aos 185 dias

Na Figura 7.9 estão ilustradas as curvas $F(N)$ - $W(\mu\text{m})$ das amostras para os diferentes teores de CA, níveis de dano e idades de cura (7 e 185 dias). De modo geral, a inclinação ascendente das curvas no trecho de pós-fissuração aos 185 dias é superior do que aos 7 dias, que na maioria dos casos segue uma tendência quase retilínea.

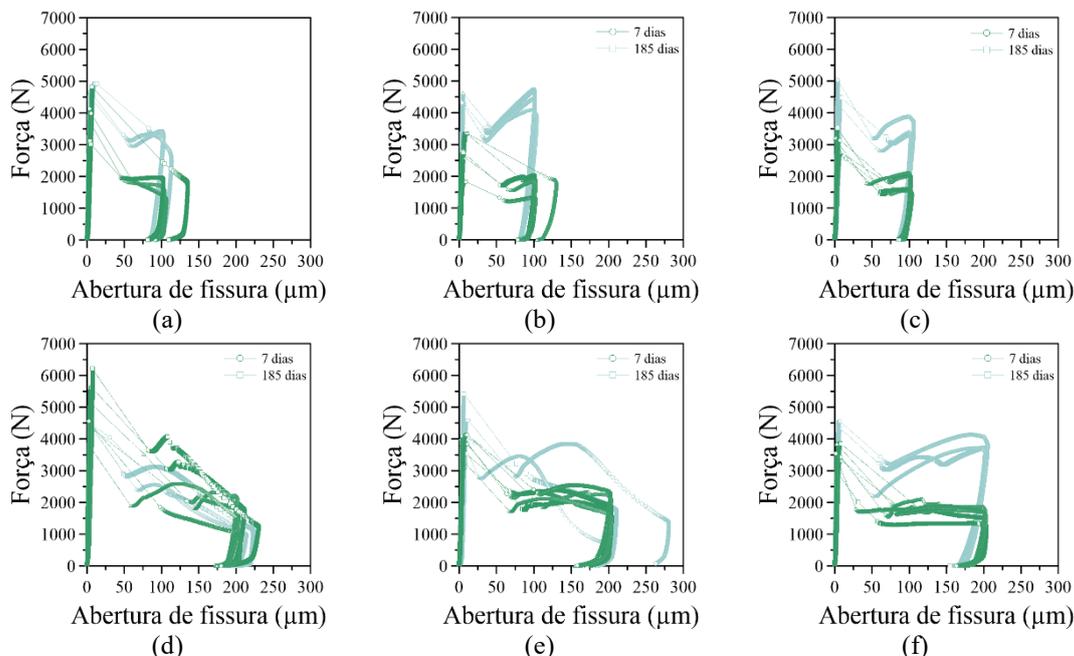


Figura 7.11 – Curvas $F(N)$ - $W(\mu\text{m})$ das amostras pré-fissuradas para diferentes teores de CA e idades de cura. Para o nível de dano de 100 μm : (a) 0%CA-100; (b) 1%CA-100; e (c) 2%CA-100. Para o nível de dano de 200 μm : (d) 0%CA-200; (e) 1%CA-200; e (f) 2%CA-200.

De acordo com a Figura 7.12a, somente as amostras pré-fissuradas com CA demonstraram desenvolvimento da $F_{1^{\text{a}}\text{fiss}}$ ao longo do tempo. Este acréscimo foi significativo e variou em torno de 35% para ambos os teores de aditivo (ANOVA, $P < 0,05$). Embora a presença do CA tenha causado menores $F_{1^{\text{a}}\text{fiss}}$ aos 7 dias, aos 185 dias os $F_{1^{\text{a}}\text{fiss}}$ equipararam-se aos valores das amostras sem CA. Segundo a Figura 7.12b, apenas a amostra com 1% CA demonstrou evolução no E_{carr} ao longo do tempo, indicando o aumento significativo de 29% (ANOVA, $P < 0,05$).

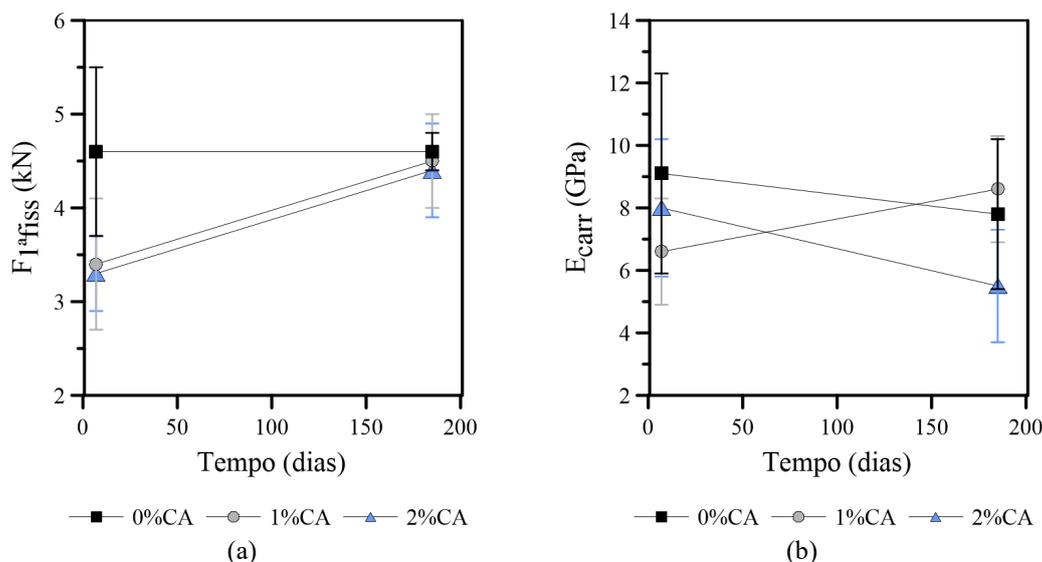


Figura 7.12 – Evolução da resistência e rigidez das amostras pré-fissuradas com diferentes teores de CA ao longo do período de 7 até 185 dias: (a) $F_{1^{fiss}}$; e (b) E_{carr} .

De acordo com a Figura 7.13a, todas as amostras demonstraram ganho do F'_{100} ao longo do tempo, sobretudo o teor de 1% CA. Os aumentos significativos foram de pelo menos 72%, alcançando até 141% para a dosagem de 1% CA (ANOVA, $P < 0,05$). De outro modo, segundo a Figura 7.13b, o F'_{200} apresentou declínio na maioria dos casos, com exceção do teor de 2% CA que exibiu progresso significativo de 136%, inclusive apresentando desenvolvimento superior ao F'_{100} (ANOVA, $P < 0,05$).

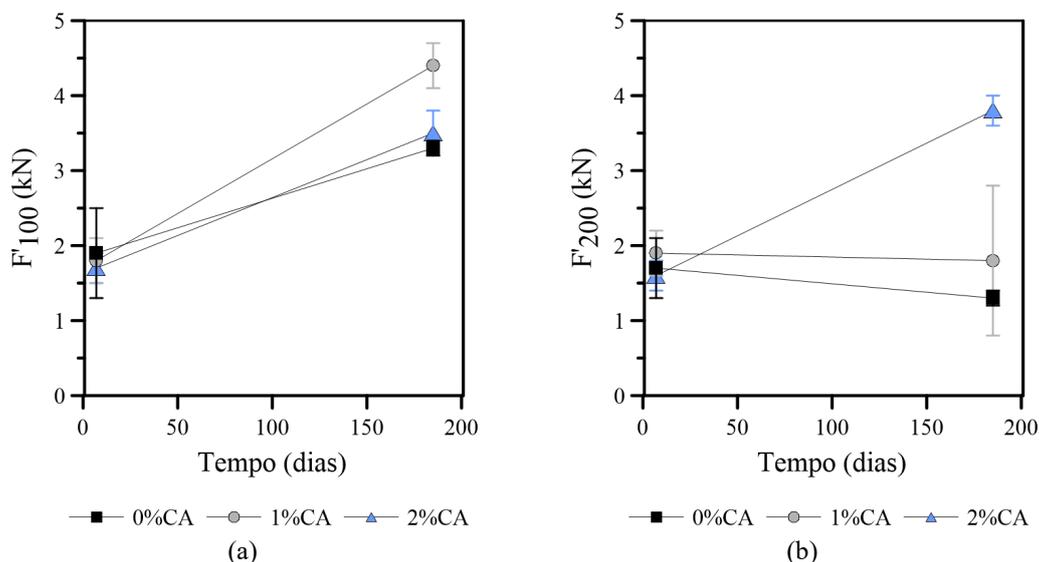


Figura 7.13 – Evolução das resistências de pós-fissuração das amostras pré-fissuradas com diferentes teores de CA ao longo do período de 7 até 185 dias: (a) F'_{100} ; e (b) F'_{200} .

No que diz respeito ao melhor desempenho mecânico ao longo do tempo, a melhor performance foi apresentada pelas amostras pré-fissuradas com 2% CA, pois apresentou maiores desenvolvimentos dos principais parâmetros mecânicos ($F_{1^{\text{a}}\text{fiss}}$, F'_{100} e F'_{200}). A atuação conjunta do teor de 2% CA com o PP garantiu que o F'_{200} fosse superior ao F'_{100} . Por outro lado, a maior queda no E_{carr} foi demonstrada por 2% CA. O teor de 1% CA também apresentou excelente desempenho para o nível de dano de 100 μm .

O efeito do CA na recristalização da microestrutura da matriz vai ao encontro do princípio de que certas inclusões asseguram maior hidratação após o período inicial de cura. Este comportamento evidencia o efeito da hidratação tardia do CA, com menor velocidade do desenvolvimento da resistência. O efeito de certas adições na melhoria da cicatrização através da hidratação a longo prazo também foi evidenciada por alguns pesquisadores AHN; KISHI, 2010; HUANG; YE, 2015; TERMKHAJORNKIT *et al.* (2009) e comprovado nas curvas calorimétricas das pastas com CA na seção 8.2.1.2.

A ótima performance deve ser atribuída ao duplo efeito do CA na pré e pós-fissuração, que configura condições promissoras para o seu emprego como estimulador da autocicatrização de fissuras. O primeiro efeito refere-se à sua contribuição na autocicatrização propriamente dita, através da recristalização interna na microestrutura da matriz e no preenchimento de poros na microestrutura. O segundo efeito é decorrente do fortalecimento da aderência na interface fibra-matriz, através da precipitação de hidratos, discutido em detalhes na seção 8.2.4 de análise microestrutural.

7.3.1.3. Razões de resistência e rigidez (cinética da pré-fissuração)

A cinética da pré-fissuração será analisada com base nas razões de resistência e rigidez aos 7 dias e aos 185 dias. Na Figura 7.14 estão apresentados os $F_{1^{\text{a}}\text{fiss_pf_7d}} / F_{1^{\text{a}}\text{fiss_pf_185d}}$ e $E_{\text{carr_pf_7d}} / E_{\text{carr_pf_185d}}$ para diferentes teores de CA e níveis de dano.

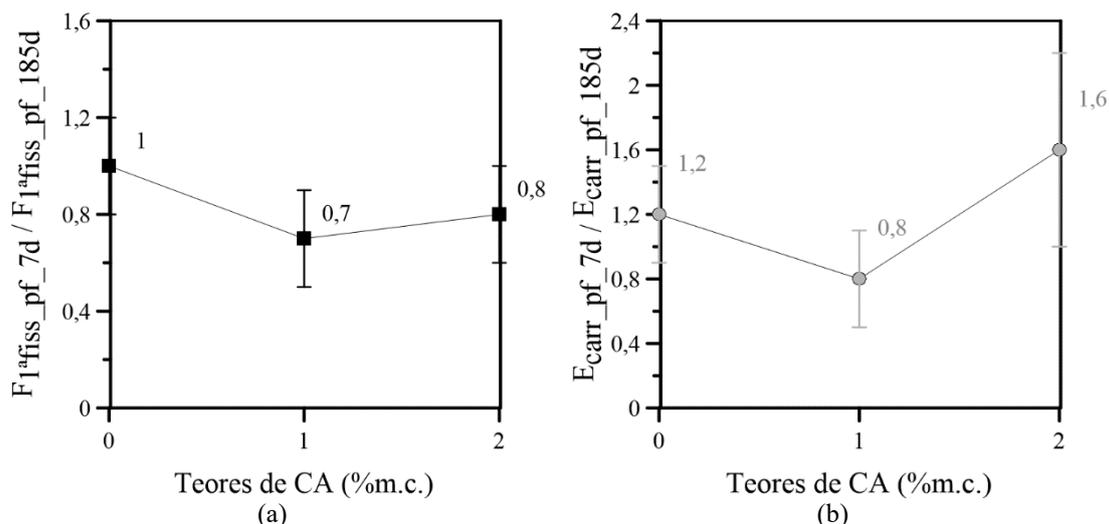


Figura 7.14 – Razões de resistência e rigidez das amostras para diferentes teores de CA e níveis de dano: (a) $F1^{fiss_pf_7d} / F1^{fiss_pf_185d}$; e (b) $E_{carr_pf_7d} / E_{carr_pf_185d}$.

De acordo com a Figura 7.14a, é possível observar que a presença de CA reduziu a cinética ($F1^{fiss_pf_7d} / F1^{fiss_pf_185d}$) e aumentou o desenvolvimento de resistência ao longo do tempo (seção 7.3.1.2). Segundo a Figura 7.14b, não foi possível perceber um padrão de comportamento bem definido entre o teor de CA e a aceleração do crescimento do E_{carr} . Porém, é perceptível que as dosagens de 0% e 2% CA apresentaram maior cinética e menor progresso de E_{carr} ao longo do tempo.

Na Figura 7.15a estão exibidas as razões de resistência dos $F'_{100_pf_7d} / F'_{100_pf_185d}$ e $F'_{200_pf_7d} / F'_{200_pf_185d}$.

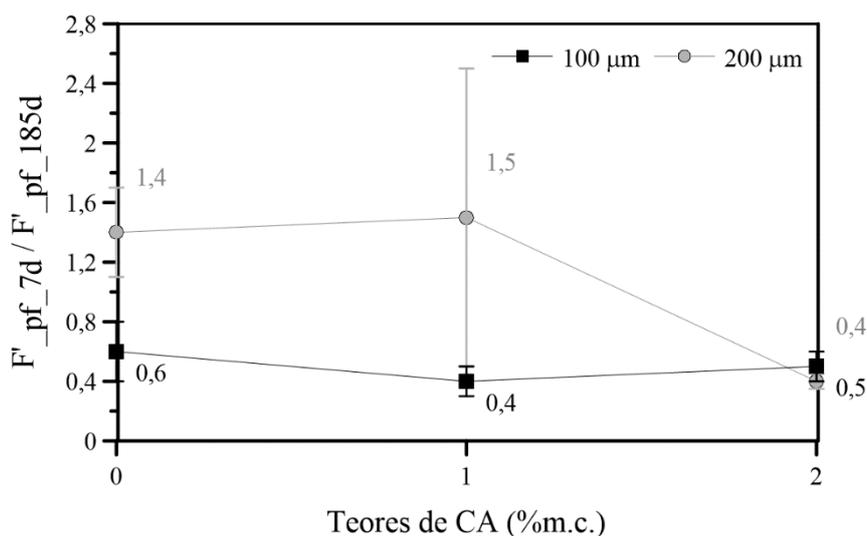


Figura 7.15 – Razões de resistência na pós-fissuração das amostras para diferentes teores de CA e níveis de dano: $F'_{100_pf_7d} / F'_{100_pf_185d}$ e $F'_{200_pf_7d} / F'_{200_pf_185d}$.

Em geral, a presença do CA reduziu a cinética do desenvolvimento da força de pós-fissuração ($F'_{100_pf_7d} / F'_{100_pf_185d}$ e $F'_{200_pf_7d} / F'_{200_pf_185d}$) e aumentou a evolução do F'_{100} e F'_{200} ao longo do tempo. Especialmente as amostras com o teor de 2% CA e maior nível de dano.

Este comportamento sugere que a menor velocidade de precipitação dos compostos, especialmente na interface fibra-matriz, resultou no arranjo microestrutural mais ordenado e sem zonas de fragilidade, implicando o aumento da força de aderência. Além disso, a maior quantidade e a qualidade dos precipitados formados na superfície da fibra associada ao intertravamento mecânico contribuiu com o ganho de tenacidade na pós-fissuração, através do aumento da aderência fibra-matriz, especialmente para as amostras com 2% CA.

7.3.2. Desempenho mecânico das amostras cicatrizadas

7.3.2.1. Curvas típicas das amostras cicatrizadas

Na Figura 7.16 está ilustrada uma curva $F(N)$ - $W(\mu m)$ típica de uma amostra cicatrizadas.

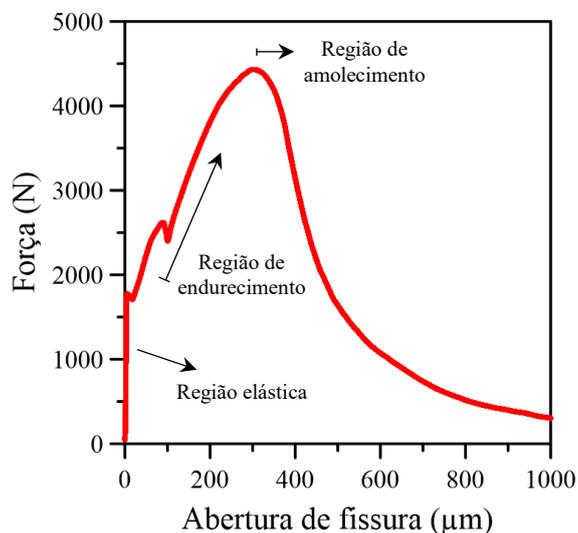


Figura 7.16 – Curva típica das amostras cicatrizadas.

As curvas são compostas por três regiões distintas: (i) elástica; (ii) inelástica com endurecimento; e (iii) amolecimento. O trecho elástico é uma região íngreme e bem definida, que é sucedido por um inelástico com endurecimento e por uma região de amolecimento que se caracteriza pelo arrancamento da fibra. Esta fratura relativamente

frágil nas curvas de recarga localizada nos estágios iniciais de carregamento corresponde à reabertura de uma fissura preexistente até a força máxima de recarga, seguida pela continuação da propagação da fissura.

GRANGER *et al.* (2007) também visualizaram este comportamento no início da recarga das amostras cicatrizadas. HILLOULIN *et al.*, (2014, 2016) observaram uma ligeira queda em amostras fissuradas em idades maduras e atribuíram ao comportamento frágil dos produtos de cicatrização, bem como a sua menor quantidade na região da fissura. NISHIWAKI *et al.* (2014) identificaram algumas curvas de recarga com comportamento pseudo *strain-hardening* de compósitos cicatrizados com microfibras de PE, com as mesmas características geométricas das fibras de PP.

Neste trabalho, as análises comparativas das forças de recarga ao final do trecho de endurecimento (F_{rec}) e na região de amolecimento correspondente ao nível de dano de 700 μm (F''_{700}) serão apresentadas a seguir.

7.3.2.2. Efeito dos teores de aditivo cristalizante e níveis de dano

As diferentes curvas F(N)-W(μm) de recarga das amostras cicatrizadas por 178 dias estão apresentadas na Figura 7.17.

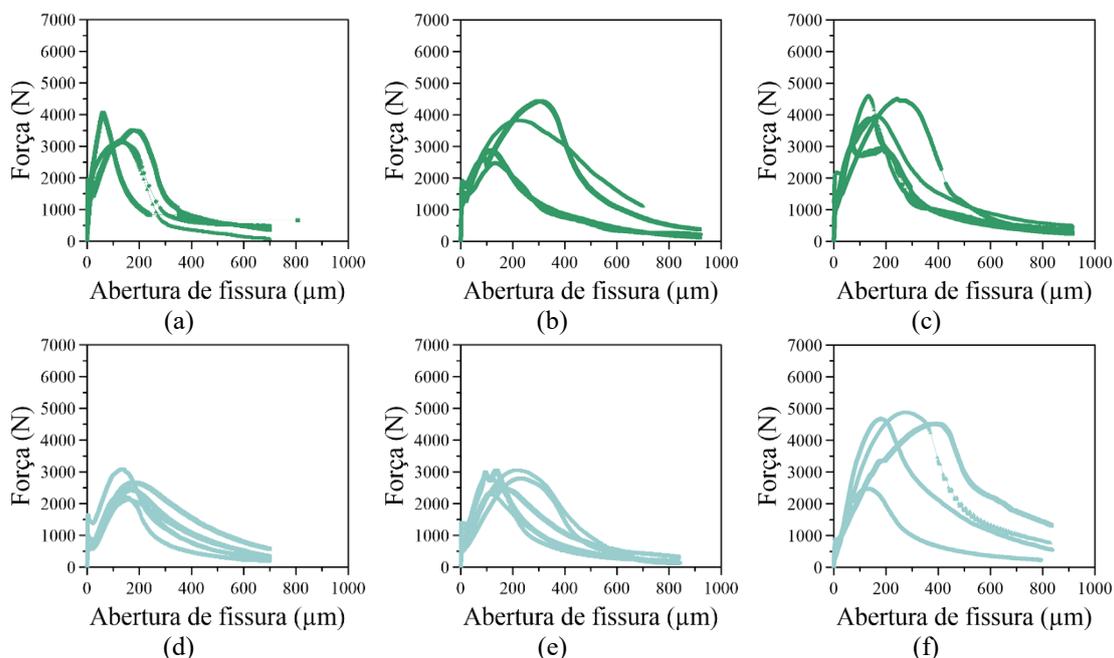


Figura 7.17 – Curvas F(N)-W(μm) das amostras cicatrizadas, para diferentes teores de CA e níveis de dano: (a) 0%CA-100; (b) 1%CA-100; (c) 2%CA-100; (d) 0%CA-200; (e) 1%CA-200; e (f) 2%CA-200.

Na Figura 7.18 estão apresentados os F_{rec} e E_{rec} médios das amostras cicatrizadas em função dos diferentes teores de CA e níveis de dano.

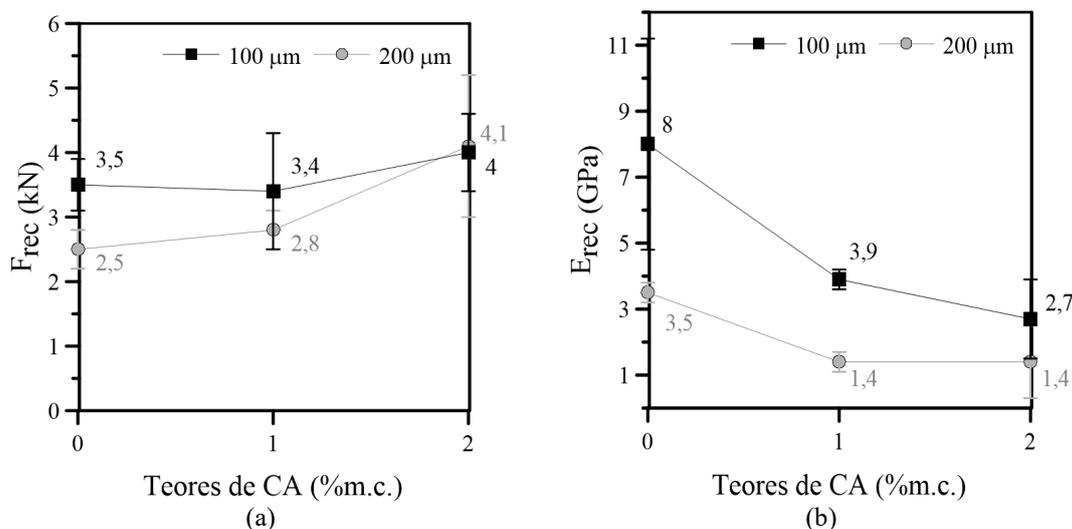


Figura 7.18 – (a) F_{rec} e (b) E_{rec} das amostras cicatrizadas em função dos teores de CA e níveis de dano.

Em geral, os resultados mostraram que o incremento da dosagem de CA aumentou o F_{rec} principalmente para o teor de CA de 2%. Esse efeito foi ainda mais expressivo para as amostras com nível de dano de 200 μm (Figura 7.18a). Os acréscimos significativos provocados por 2% CA foram de 65% e 15% em relação às amostras cicatrizadas sem CA para o maior e menor nível de dano, respectivamente (ANOVA, $P < 0,05$).

Na Figura 7.18b notou-se uma diminuição significativa do E_{rec} com o aumento da dosagem de CA (ANOVA, $P < 0,05$). As quedas máximas, apresentadas pelo teor de 2% CA em relação às amostras cicatrizadas sem CA, foram de 61% e 66%, para o maior e menor nível de dano, respectivamente. A relação entre a presença do CA e a redução do módulo de deformação será discutida na seção 7.4.1.1.

A Figura 7.19 apresenta a variação do F'_{700} para diferentes teores de CA e níveis de dano. Em geral, o aumento da dosagem de CA melhorou o F'_{700} para ambos os níveis de dano. Este comportamento foi particularmente expressivo para o teor de 2% CA que aumentou consideravelmente o F'_{700} das amostras cicatrizadas com maior nível de dano. Os incrementos no F'_{700} , apresentados pelas amostras cicatrizadas com 2% CA em relação às de 0% CA, foram de 242% e 100% para os níveis de dano de 200 μm e 100 μm , respectivamente.

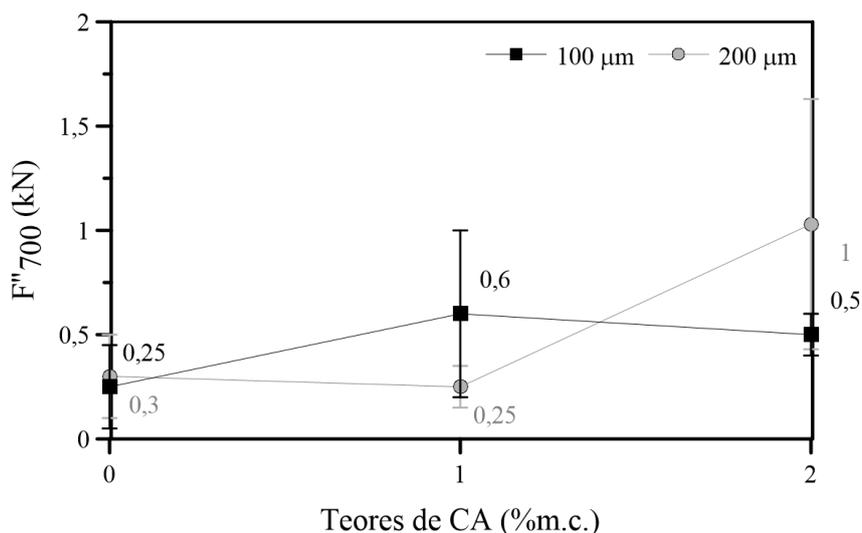


Figura 7.19 – F''_{700} das amostras cicatrizadas em função dos teores de CA e níveis de dano.

A dosagem de 2% CA aliada ao maior espaço disponível, favoreceu o preenchimento na região interna da matriz e a precipitação no entorno da fibra. Este efeito resultou maior ganho de resistência do F_{rec} no trecho inelástico de endurecimento e sobretudo maior valor de F''_{700} no amolecimento.

Como o F_{rec} e o F''_{700} são influenciados pela resistência de aderência na interface fibra-matriz, a precipitação de hidratos na elevada superfície específica da fibra ($\varnothing \approx 12 \mu\text{m}$) favoreceu o seu aumento. Segundo ABBAS; IQBAL KHAN (2016) a interação fibra-matriz é governada principalmente pela aderência friccional e em menor grau pela aderência fisico-química. Particularmente, para as fibras de PP a adesão fibra-matriz é atribuída principalmente à aderência mecânica, PAKRAVAN; JAMSHIDI; LATIFI (2012) constataram que o efeito das interações mecânicas na energia de adesão é 100 vezes superior ao efeito das interações químicas.

HOMMA; MIHASHI; NISHIWAKI (2008, 2009); MIHASHI; NISHIWAKI (2012) estudaram o efeito da autocicatrização em FRCC com fibras sintéticas. Os autores confirmaram que o efeito ponte das fibras exerce a função não apenas de controlar a abertura de fissura, mas também para atuar como núcleo para depósitos de produtos químicos. Portanto, as microfibras alcançam maior eficiência de cicatrização em virtude do grande número de pontes.

NISHIWAKI *et al.* (2012) associaram a influência das propriedades geométricas, como a rugosidade da superfície, com o aumento do potencial de cicatrização. Esta

característica implica em maior quantidade de hidratos aderidos se comparados às fibras com geometria simples. Segundo FERRARA; KRELANI; MORETTI (2016), a melhora da recuperação mecânica após a cicatrização de HPFRCCs foi atribuída ao “pré-tensionamento químico” do reforço. Este comportamento foi causado pelo efeito sinérgico entre o CA e as fibras.

O aumento da dosagem de CA atuou de forma eficaz nas três regiões da curva F(N)-W(μm): elástica; endurecimento; e amolecimento. Sugere-se que a rugosidade da superfície do PP, aliada ao aumento da quantidade e qualidade dos precipitados promovidos do teor de 2% CA, potencializou o efeito ponte responsável pelo desempenho das amostras especialmente na pós-fissuração. O uso do CA levou ao desenvolvimento de uma microestrutura mais bem formada especialmente na interface fibra-matriz, causada pela desaceleração das reações provocada pela ação do CA (seção 7.3.1.3). Estudos microestruturais mostraram o crescimento de precipitados entre os filamentos do PP nas amostras com CA, discutido em detalhes na seção 8.2.4.2.

7.3.2.3. Comparação dos parâmetros mecânicos das amostras cicatrizadas em relação ao das amostras curadas por 7 dias

Na Figura 7.20 estão apresentados a evolução do F_{rec} ao longo do período de 7 até 178 dias das amostras cicatrizadas para diferentes teores de CA e níveis de dano.

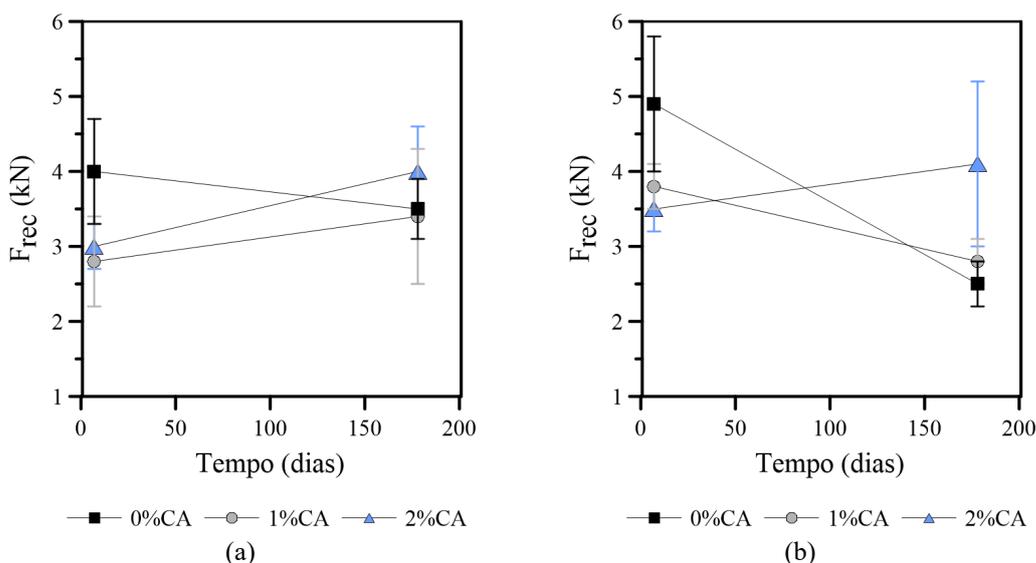


Figura 7.20 – Evolução do F_{rec} no período de 7 até 178 dias das amostras cicatrizadas, para diferentes teores de CA e níveis de dano: (a) 100 μm ; e (b) 200 μm .

A presença de CA nas amostras cicatrizadas com nível de dano de 100 μm causou o progresso do F_{rec} ao longo do tempo (Figura 7.20a). Os crescimentos foram 22% e 31% para as dosagens de 1% e 2% CA, respectivamente. Para o nível de dano de 200 μm , somente as amostras com 2% CA apresentaram desenvolvimento do F_{rec} , correspondente ao acréscimo de 18% (Figura 7.20b). Destaca-se o ótimo desempenho das amostras cicatrizadas com 2% CA em detrimento dos demais teores.

De acordo com a Figura 7.21, o E_{rec} das amostras cicatrizadas diminuiu, geralmente, de forma significativa ao longo do tempo, para ambos os níveis de dano (ANOVA, $P < 0,05$).

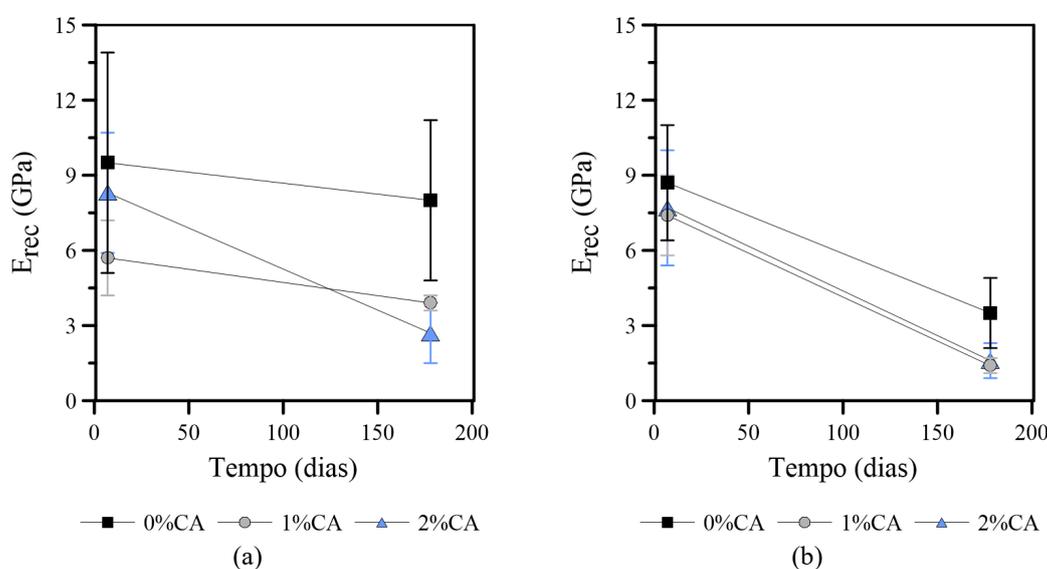


Figura 7.21 – Evolução do E_{rec} das no período de 7 até 178 dias amostras cicatrizadas, para diferentes teores de CA e níveis de dano: (a) 100 μm ; e (b) 200 μm .

O aumento do nível de dano influenciou de forma mais relevante a redução do E_{rec} do que o aumento da dosagem de CA. Desse modo, todas as amostras com maior nível de dano (200 μm) apresentaram decréscimos superiores a 60%. Enquanto para o menor nível de dano (100 μm), o decréscimo foi de pelo menos 16%. A maior redução do E_{rec} pode ser atribuída a menor quantidade de hidrato na região da fissura nas amostras com maior nível de dano (menor selamento da fissura conforme seção 7.2.2). Além disso, a presença de CA também provocou elevados decréscimos ao E_{rec} (maiores detalhes na seção 7.4.1.1).

Na Figura 7.22 estão indicados a evolução do F''_{100} e F''_{200} em função do tempo, das amostras cicatrizadas para diferentes teores de CA e níveis de dano.

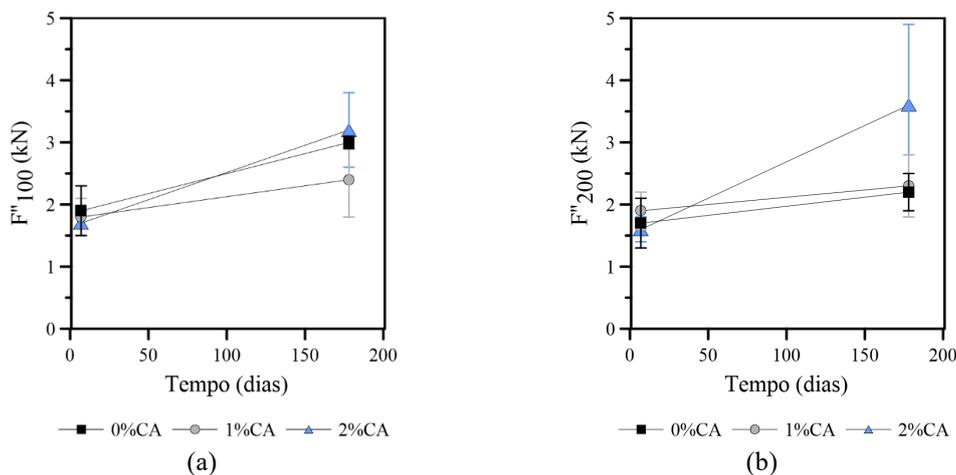


Figura 7.22 – Evolução do F''_{100} e F''_{200} no período de 7 até 178 dias das amostras cicatrizadas, para diferentes teores de CA e níveis de dano: (a) 100 μm ; e (b) 200 μm .

Todos os tipos de amostras apresentaram progresso nas forças de pós-fissuração correspondentes aos níveis de dano de 100 μm e 200 μm (F''_{100} e F''_{200}). Como era de se esperar, normalmente o maior nível de dano apresentou os menores crescimentos. Porém, a máxima dosagem de CA garantiu a evolução do F''_{100} e F''_{200} . Os crescimentos foram de 93% e 123% para os níveis de dano de 100 μm e 200 μm , respectivamente.

7.3.2.4. Razões de resistência e rigidez (cinética da cicatrização)

A cinética da cicatrização será analisada sob a perspectiva das razões de resistência e rigidez na pré-fissuração aos 7 dias e na cicatrização aos 178 dias. Na Figura 7.23 estão apresentados os $F_{1^{\text{a}}\text{fiss_pf}} / F_{\text{rec_cicat}}$ e $E_{\text{carr_pf}} / E_{\text{rec_cicat}}$ para diferentes teores de CA e níveis de dano.

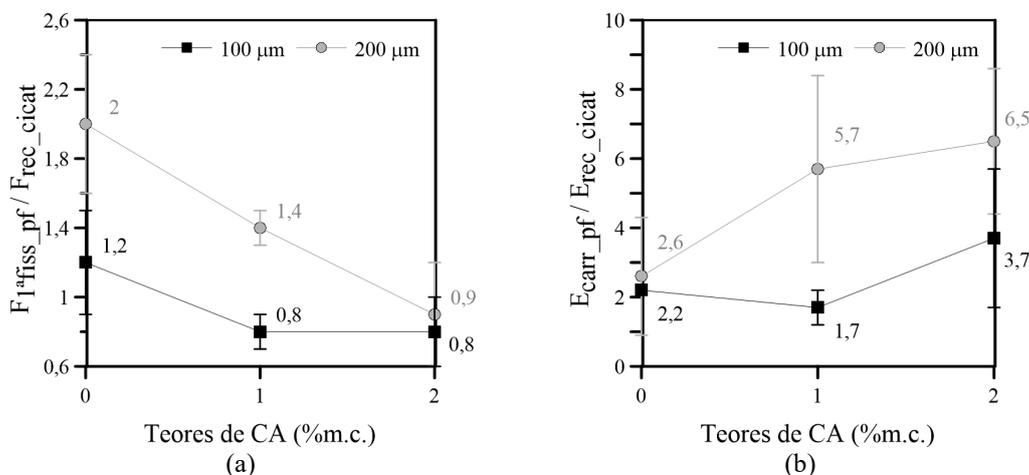


Figura 7.23 – Razões de resistência e rigidez das amostras para diferentes teores de CA e níveis de dano: (a) $F_{1^{\text{a}}\text{fiss_pf}} / F_{\text{rec_cicat}}$; e (b) $E_{\text{carr_pf}} / E_{\text{rec_cicat}}$.

A presença do CA alterou de maneira inversa a cinética do desenvolvimento da resistência e do módulo, visto que acelerou o crescimento do módulo e desacelerou o ganho de resistência. Com base na Figura 7.23a, percebe-se que a presença do CA desacelerou o ganho de resistência, sendo que o teor de 2% CA causou uma redução mais intensa na velocidade para 200 μm . Portanto, constatou-se que as amostras com CA exibiram menores cinéticas ($F_{1^{\text{a}}\text{fiss_pf}} / F_{\text{rec_cicat}}$) e maiores ganhos de resistência na cicatrização ao longo do tempo (F_{rec}).

Na Figura 7.23b os resultados mostraram que, em geral, a inclusão do CA acelerou a cinética do desenvolvimento do módulo. O incremento foi mais pronunciado para o maior nível de dano. O aumento da aceleração do desenvolvimento do módulo está intimamente relacionado com a diminuição da performance do E_{rec} ao longo do tempo, especialmente nas amostras com CA.

De acordo com a Figura 7.24 não foi possível constatar uma influência clara do efeito do CA na cinética do ganho de resistência na pós-fissuração. Porém, em geral, o aumento do nível de dano acelerou o ganho de resistência na pós-fissuração.

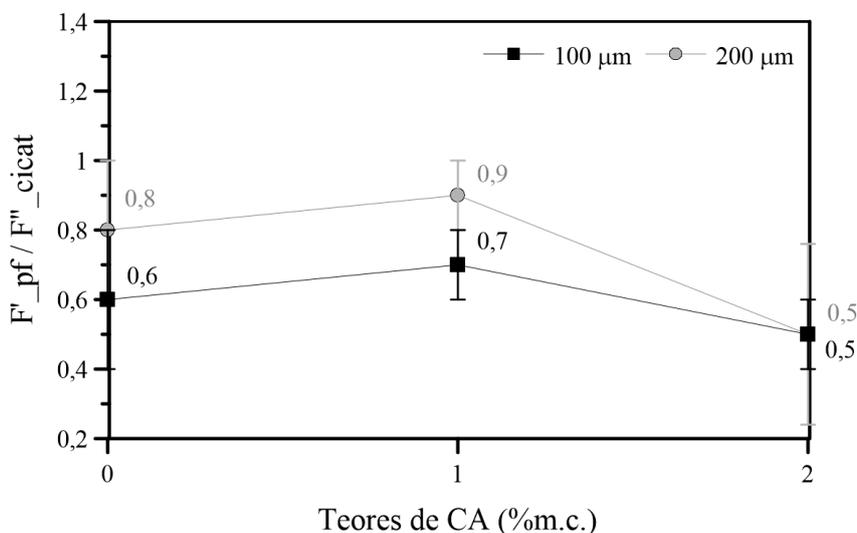


Figura 7.24 – Razões de resistência na pós-fissuração das amostras para diferentes teores de CA e níveis de dano: $F'_{100_pf} / F''_{100_cicat}$; e $F'_{200_pf} / F''_{200_cicat}$.

A desaceleração da cinética de cicatrização está relacionada com o aumento do ganho de resistência ao longo do tempo (F_{rec} e F''). Este efeito por sua vez favoreceu a formação de cristais mais estruturados e resistentes (já discutido no item 7.3.1.3).

Em geral, o aumento do nível de dano acelerou o desenvolvimento de todos os parâmetros mecânicos como: F_{rec} ; E_{rec} ; F''_{100} ; e F''_{200} . Este comportamento pode ser atribuído ao maior espaço disponível que implica menor restrição para precipitação dos produtos de hidratação, em virtude da maior facilidade de acesso dos íons na região da fissura.

Do mesmo modo, GAGNÉ; ARGOUGES (2012) observaram que fissuras largas (>200 μm) apresentaram taxas mais rápidas de cicatrização do que as fissuras finas, devido à ausência de limitação de espaço para a formação de produtos, uma vez que a abertura de fissura efetiva continua disponível para o suprimento de CO_2 e água. De outra forma, para menores níveis de dano, HILLOULIN *et al.* (2016) constataram que o processo de cicatrização é mais rápido em aberturas de 5 μm e mais lento em 10 μm . Logo, a cinética da cicatrização parece variar de acordo com a faixa de nível de dano estudado.

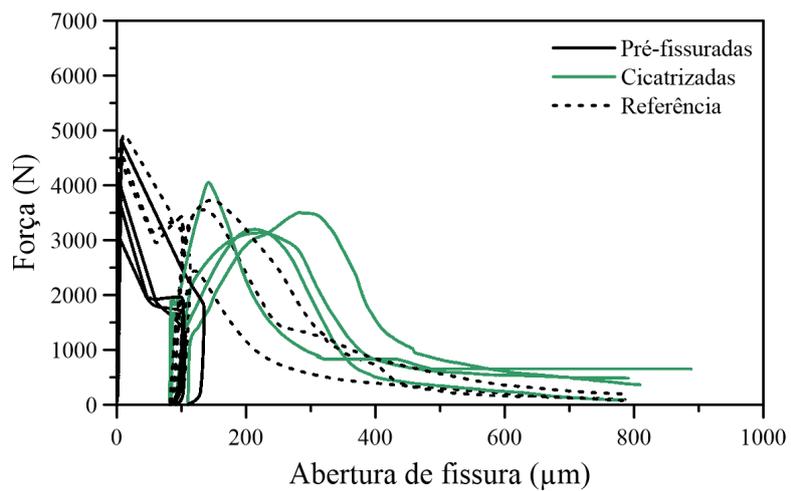
7.4. INFLUÊNCIA DA AUTOCICATRIZAÇÃO NA RECUPERAÇÃO MECÂNICA

7.4.1. Índices de recuperação mecânica após cicatrização em comparação às amostras pré-fissuradas e de referência

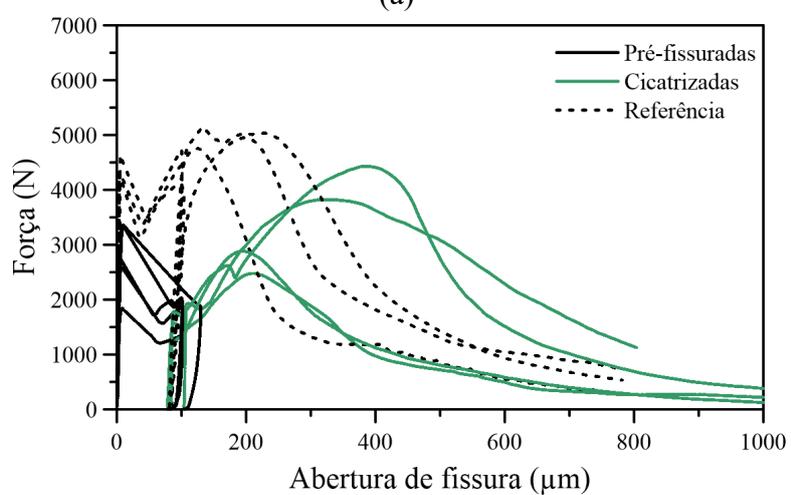
O potencial de autocicatrização em 178 dias foi quantificado comparando as curvas $F(N)$ - $W(\mu\text{m})$ de carregamento das amostras pré-fissuradas e de referência (íntegras) com as curvas de recarga das amostras cicatrizada, obtidas para diferentes teores de CA e níveis de dano. Os conceitos para determinação dos diferentes Índices de Recuperação de Carga (IRC) e Índices de Recuperação de Dano (IRD) estão descritos no Capítulo 4.

Na Figura 7.25 estão plotadas todas as curvas $F(N)$ - $W(\mu\text{m})$ sobrepostas das amostras cicatrizadas e de referência. À esquerda, estão apresentadas as curvas de carregamento das amostras pré-fissuradas (em preto). Para o nível de dano de 100 μm , estão mostradas as curvas de recarga das amostras cicatrizadas (em verde) e de referência (tracejada). Para o nível de dano de 200 μm , estão indicadas as curvas de recarga das amostras cicatrizadas (em azul) e de referência (pontilhada).

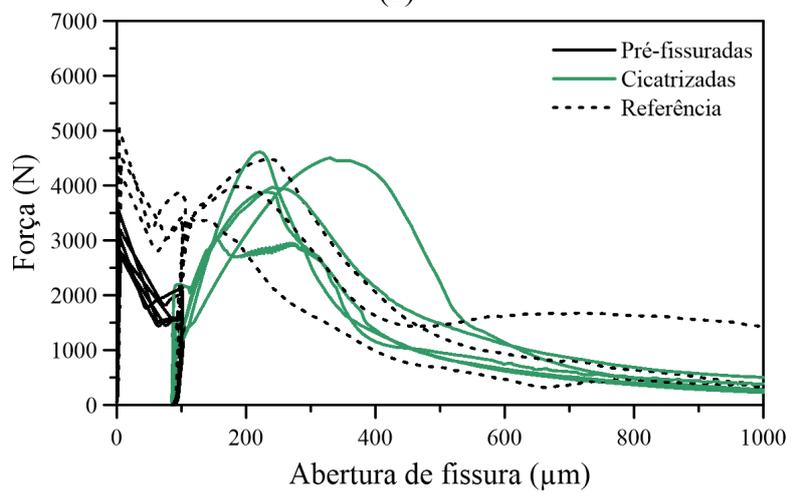
Análise dos Resultados



(a)



(b)



(c)

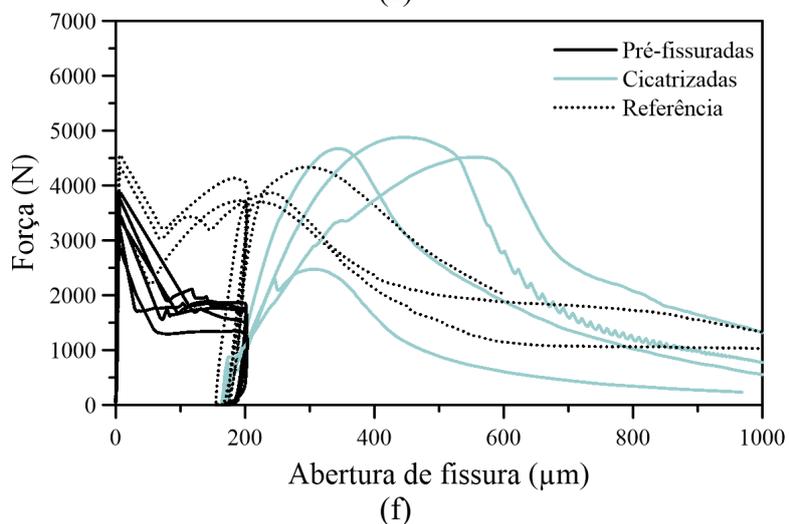
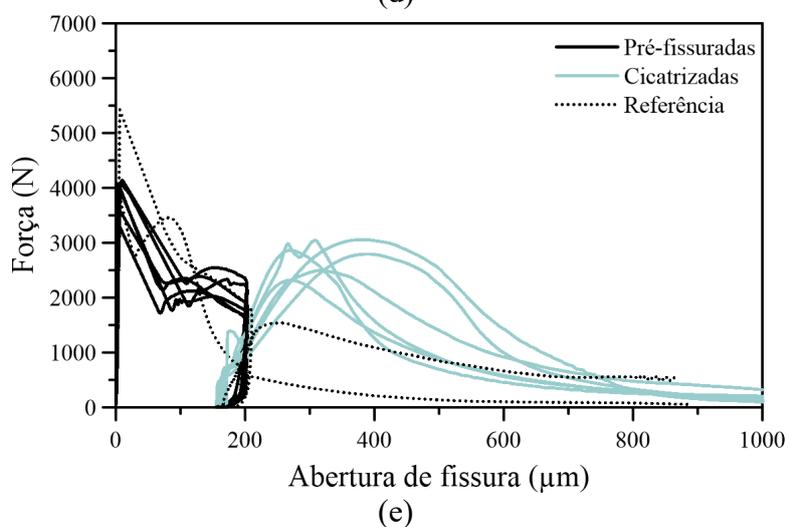
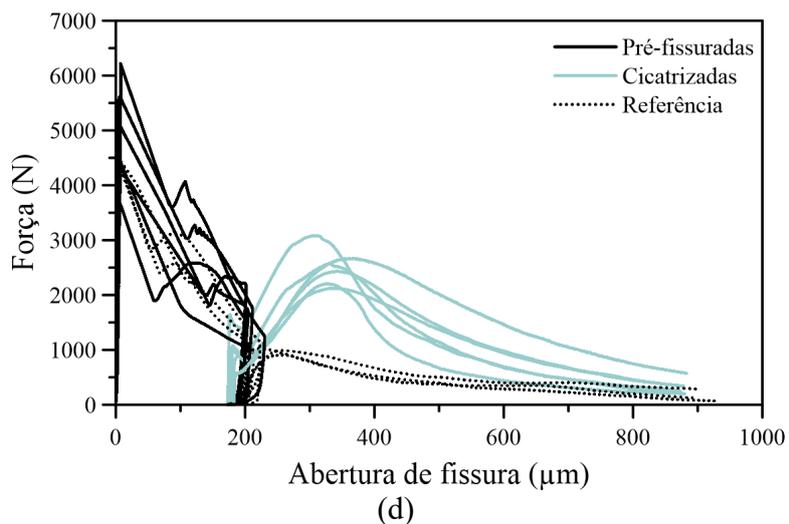


Figura 7.25 – Curvas F(N)-W(µm) de carregamento das amostras pré-fissuradas (em preto, à esquerda).

Para o nível de dano de 100 µm, recarga das amostras cicatrizadas (em verde) e de referência (tracejada): (a) 0%CA-100; (b) 1%CA-100; (c) 2%CA-100. Para o nível de dano de 200 µm, recarga das amostras cicatrizadas (em azul) e de referência (pontilhada): (d) 0%CA-200; (e) 1%CA-200; e (f) 2%CA-200.

7.4.1.1. Amostras cicatrizadas em relação às pré-fissuradas

Na Figura 7.26 estão apresentadas as curvas $F(N)$ - $W(\mu\text{m})$ de carregamento das amostras pré-fissuradas (em preto, à esquerda) e de recarga das amostras cicatrizadas com nível de dano de 100 μm (em verde, à direita) e com nível de dano de 200 μm (em azul, à direita) para diferentes teores de CA.

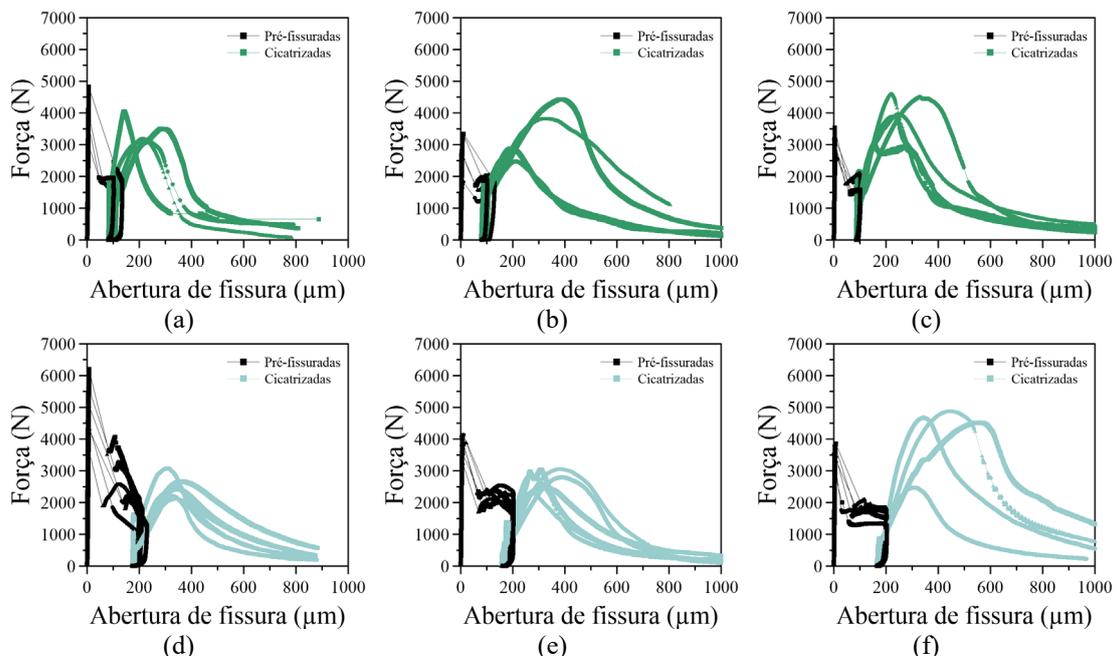


Figura 7.26 – Curvas $F(N)$ - $W(\mu\text{m})$ de carregamento das amostras pré-fissuradas (em preto, à esquerda) e de recarga das amostras cicatrizadas para diferentes teores de CA. Nível de dano de 100 μm (em verde, à direita): (a) 0%CA-100; (b) 1%CA-100; e (c) 2%CA-100. Nível de dano de 200 μm , à direita): (d) 0%CA-200; (e) 1%CA-200; e (f) 2%CA-200.

Diferentes curvas de recarga foram obtidas de acordo com o grau de recuperação. A influência do CA foi nítida nas curvas de recarga das amostras cicatrizadas tanto no aumento do F_{rec} e F''_{700} , quanto na diminuição do E_{rec} , com discutido a seguir.

Na Figura 7.27 estão apresentados o $\text{IRC}_{\text{cicat}}$ médio em função dos diferentes teores de CA e níveis de dano.

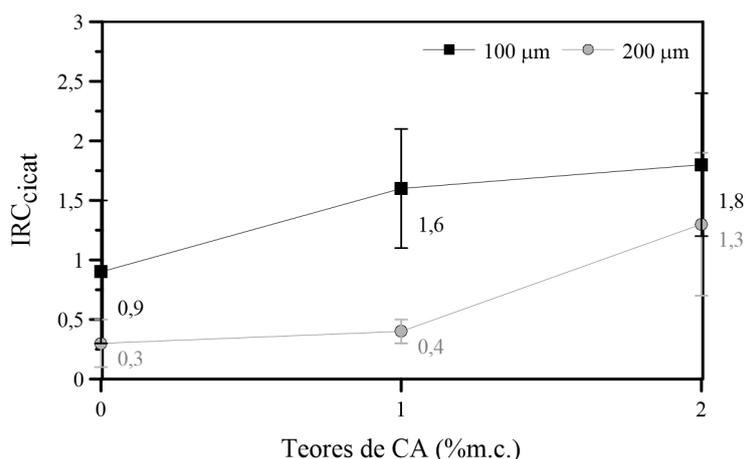


Figura 7.27 – Índice de recuperação de carga das amostras cicatrizadas em relação às pré-fissuradas para diferentes teores de CA e níveis de dano.

Invariavelmente todas as amostras cicatrizadas recuperaram a resistência após a cicatrização. É notável que o aumento do teor de CA promoveu o incremento do IRC_{cicat}. Para o nível de dano de 100 µm, as amostras aditivadas apresentaram melhores desempenhos. As recuperações alcançaram o IRC_{cicat} das amostras pré-fissuradas e ainda superaram 60% e 80% sua capacidade total para os teores de 1% e 2% CA, respectivamente. Neste caso, como o espaço disponível a ser preenchido pelos produtos de hidratação é menor, o acréscimo da resistência das amostras cicatrizadas sobre às amostras pré-fissuradas foi mais evidente.

Para o nível de dano de 200 µm, as amostras com 2% CA alcançaram o IRC_{cicat} das amostras pré-fissuradas e ainda superaram 30% da resistência na pré-fissuração, o que representa uma performance excelente. O aumento do nível de dano reduziu o IRC_{cicat} mais de 70% para as amostras com 0% e 1% CA (ANOVA, P<0,05). Porém, nas amostras com 2% CA o impacto do aumento do nível de dano representou a queda de 26% no IRC_{cicat}.

Embora o IRC_{cicat} tenha diminuído com o aumento do nível de dano, o maior nível de dano apresentou maior acréscimo de resistência em função do aumento da dosagem de CA. Desse modo, os acréscimos máximos do IRC_{cicat} apresentado pelas amostras com 2% CA em relação às com 0% CA foram de 412% e 100% para o maior e menor nível de dano, respectivamente.

O aumento do IRC_{cicat} está relacionado com a desaceleração da cinética de cicatrização ($F_{1^{\circ}fiss_pf} / F_{rec_cicat}$), provocada especialmente por 2% CA. Como já discutido, a menor

velocidade de precipitação dos compostos resultou no arranjo microestrutural mais ordenado na matriz, bem como em maior quantidade e a qualidade dos precipitados formados na superfície da fibra, implicando o aumento da recuperação mecânica após a cicatrização (itens 7.3.2.4 e 7.3.1.3).

A contribuição das fibras de PP também deve ser considerada, tendo em vista suas características geométricas (conforme seções 7.3.2.2 e 8.2.4.2). Portanto, está claro que o CA assegurou uma efetiva autocicatrização, porém seu efeito é potencializado se empregado em conjunto com as fibras de PP.

HOMMA; MIHASHI; NISHIWAKI (2009) obtiveram recuperações parciais na tração direta em FRCC com 1,5% de fibras de PE, com as mesmas características geométricas do PP empregado neste trabalho. Após 28 dias de cicatrização, eles obtiveram IRC_{cicat} entre 10% e 60%. Somente em compósitos híbridos com fibras de aço e PE com (0,75% + 0,75%) V_f , foram observadas recuperações acima de 100%.

NISHIWAKI *et al.* (2014); SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS (2013), relataram que somente fissuras abaixo de 100 μm recuperaram as propriedades mecânicas.

Na Figura 7.28 estão apresentados o IRD_{cicat} médio em função dos diferentes teores de CA e níveis de dano.

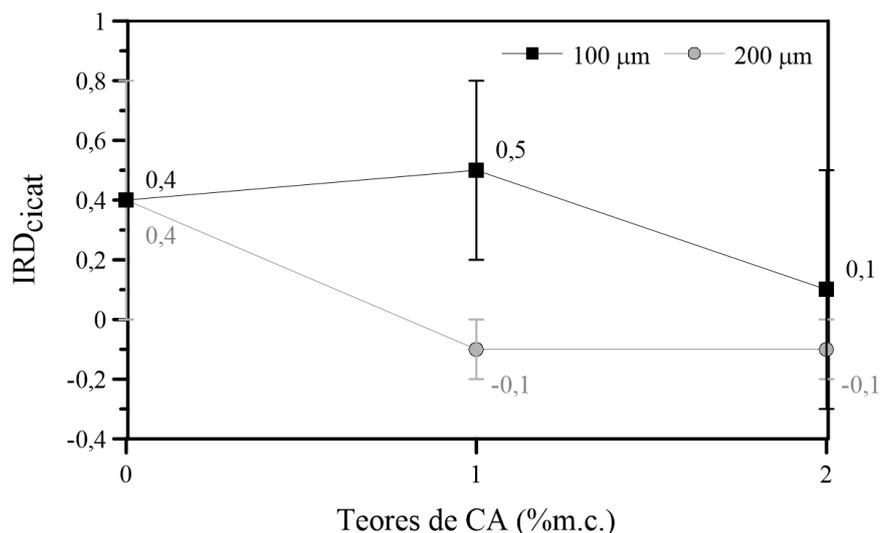


Figura 7.28 – Índice de recuperação de dano das amostras cicatrizadas em relação às pré-fissuradas para diferentes teores de CA e níveis de dano.

Para o nível de dano 100 μm , a teor de 2% CA afetou negativamente o $\text{IRD}_{\text{cicat}}$, os melhores comportamentos foram exibidos pelos teores de 0% e 1% CA, com recuperações em torno de 50%. Para as amostras com nível de dano de 200 μm , apenas a dosagem de 0% CA apresentou recuperação de 40%, enquanto as amostras aditivadas não exibiram recuperações de rigidez.

Na maioria dos casos, as amostras aditivadas apresentaram quedas consideráveis de pelo menos 84% no $\text{IRD}_{\text{cicat}}$ em relação às amostras sem CA. Além disso, a presença de CA reduziu de forma mais intensa o $\text{IRD}_{\text{cicat}}$ das amostras com maior nível de dano.

HILLOULIN *et al.* (2016) constataram a completa recuperação da rigidez em argamassas de baixa relação água/cimento de 0,35 e pré-fissuradas em 1 dia, para menores aberturas de fissura (5, 10, 20 μm), após 2 semanas de cicatrização.

As técnicas microestruturais discutidas na seção 8.3 revelaram que o principal hidrato identificado na região da fissura é o CH para todos os tipos de amostras. Portanto, a redução do módulo de deformação do material parece ter sido influenciada pela precipitação de CH com menor grau de cristalinidade estimulado pelo CA, conforme revelado pelas análises termogravimétricas (item 8.2.2.1).

BEAUDOIN (1983) relatou que o CH presente na pasta cimentícia pode se apresentar na forma amorfa, cristalina ou com elevada porosidade. O menor grau de cristalinidade do hidrato e a menor quantidade de produtos localizados na região das fissuras, especialmente com maior nível de dano, podem influenciar de forma considerável a redução do módulo de elasticidade.

7.4.1.2. Amostras de referência na recarga em relação ao carregamento

Na Figura 7.29 estão apresentadas as curvas $F(N)$ - $W(\mu\text{m})$ de carregamento e recarga das amostras de referência com nível de dano de 100 μm (tracejado) e com nível de dano de 200 μm (pontilhado) para diferentes teores de CA.

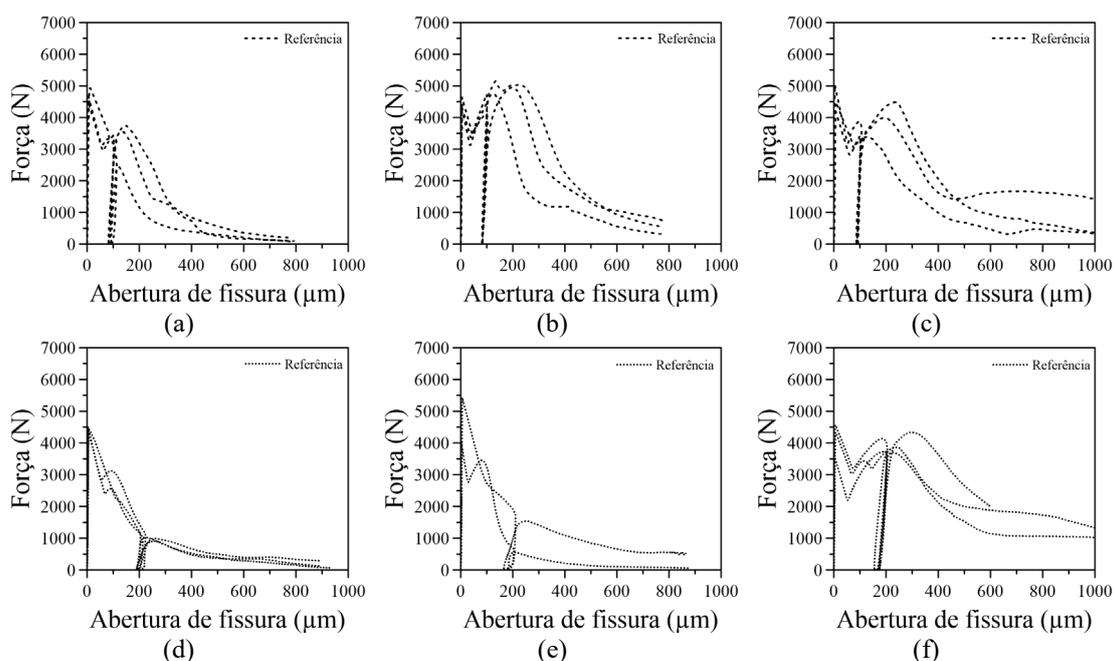


Figura 7.29 – Curvas F(N)-W(μm) de carregamento das amostras de referência. Nível de dano de 100 μm (tracejado): (a) 0%CA-100; (b) 1%CA-100; e (c) 2%CA-100. Nível de dano de 200 μm (pontilhado): (d) 0%CA-200; (e) 1%CA-200; e (f) 2%CA-200.

De acordo com as curvas de recarga das amostras de referência, percebe-se que o aumento da dosagem de CA aumentou a recuperação da resistência, principalmente com a diminuição do nível de dano.

Para o nível de dano 100 μm , as amostras recarregadas com CA mostram melhores recuperações em relação às sem aditivo. O melhor desempenho foi apresentado pelas amostras com 1% CA, que apresentaram acréscimo de carga na recarga e tendência de comportamento pseudo *hardening*, discutido no item 7.3.1.1.2.

Em geral, a dosagem de 2% CA mostrou comportamento plástico perfeito na recarga, conseguindo manter o F_{rec} para ambos os níveis de dano. O pior comportamento foi exibido por 0% CA que demonstrou a diminuição progressiva do F_{rec} para ambos os níveis de dano, indicando o comportamento *strain-softening* (seção 7.3.1.1.1).

Na Figura 7.30 estão apresentados o IRC_{ref} médio em função dos diferentes teores de CA e níveis de dano.

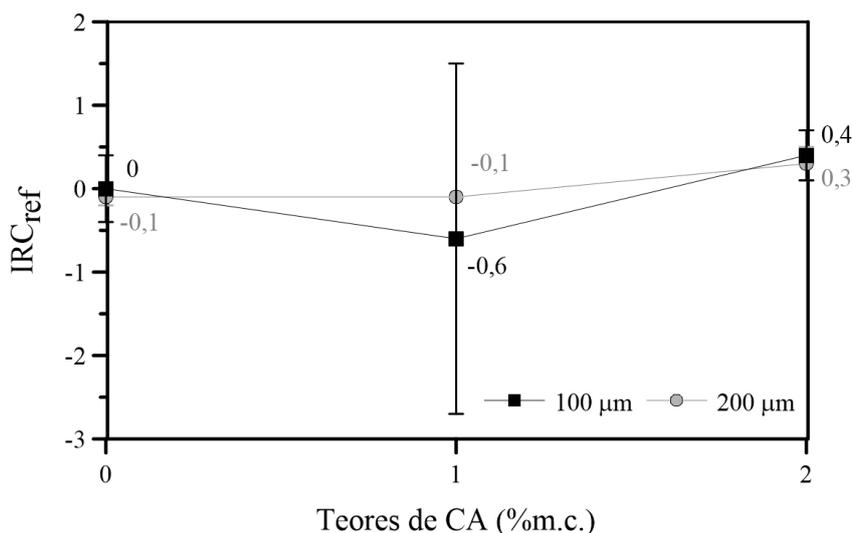
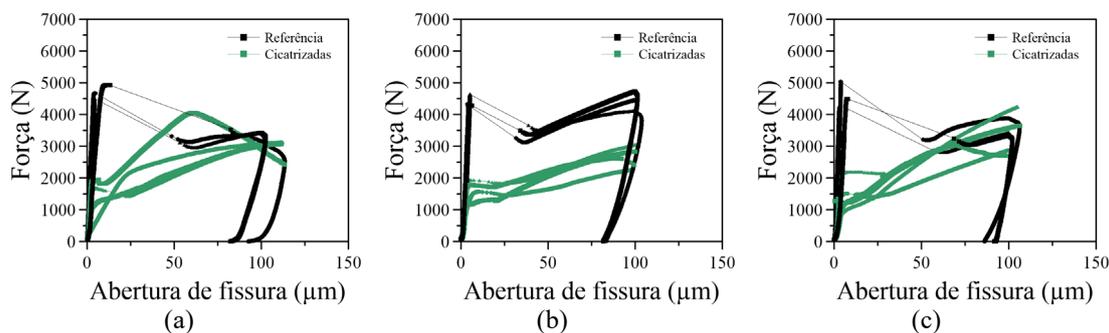


Figura 7.30 – Índice de recuperação de carga das amostras de referência em relação à referência para diferentes teores de CA e níveis de dano.

Apenas as amostras de referência com 2% CA alcançaram recuperações de pelo menos 30%, para ambos os níveis de dano. Por outro lado, os demais teores não demonstraram recuperação do IRC_{ref} . A garantia da manutenção da força de pós-fissuração, através da resistência de aderência, ocorreu devido ao fortalecimento do efeito ponte dado pela intensificação da precipitação de hidratos na interface fibra-matriz (item 7.3.2.2).

7.4.1.3. Amostras cicatrizadas em relação às de referência

A Figura 7.31 apresenta as curvas $F(N)-W(\mu m)$ de carregamento das amostras de referência (em preto) e de recarga das amostras cicatrizadas com níveis de dano de 100 μm (em verde) e 200 μm (em azul) para diferentes teores de CA.



Análise dos Resultados

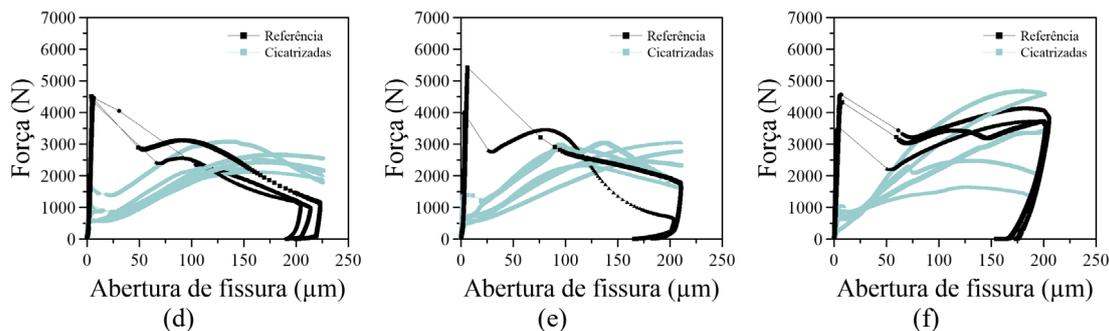


Figura 7.31 – Curvas F(N)-W(μm) de carregamento das amostras de referência (em preto) e de recarga das amostras cicatrizadas para diferentes teores de CA. Nível de dano de 100 μm (em verde): (a) 0%CA-100; (b) 1%CA-100; e (c) 2%CA-100. Nível de dano de 200 μm (em azul): (d) 0%CA-200; (e) 1%CA-200; e (f) 2%CA-200.

Para o nível de dano de 100 μm, das amostras cicatrizadas com 0% e 2% CA apresentaram melhores performances referente ao F''_{100} , alcançando o F'_{100} das amostras de referência. Para o nível de dano de 200 μm, a dosagem de 2% CA apresentou o melhor desempenho, pois o valor médio do F''_{200} superou os demais teores e não houve diferença significativa em relação ao F'_{200} das amostras de referência (ANOVA, $P < 0,05$).

Na Figura 7.32 estão apresentados os $F_{rec_cicat} / F_{1^{\circ}fiss_ref}$ em função dos teores de CA e diferentes níveis de dano.

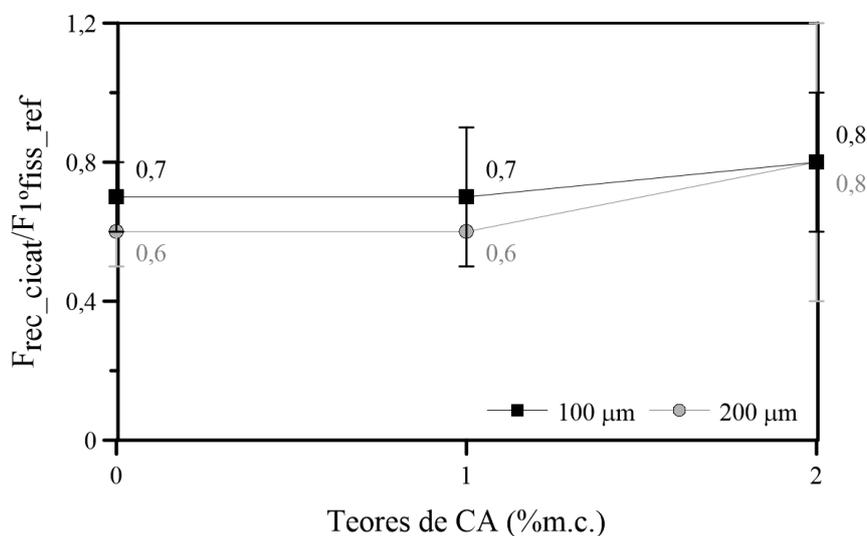


Figura 7.32 – Razão de resistência em função dos teores de CA e diferentes níveis de dano.

A presença de 2% CA favoreceu o incremento das razões de resistência, especialmente para o maior nível de dano. Os crescimentos foram de 45% e 12% para o maior e menor nível de dano, respectivamente. As forças de recarga das amostras cicatrizadas

alcançaram 80% da referência. O aumento do nível de dano não reduziu as relações de resistência de maneira significativa (ANOVA, $P < 0,05$). De outro modo, HILLOULIN *et al.* (2016) verificaram a diminuição significativa da relação $F_{rec_cicat} / F_{1^{*}fiss_ref}$ com o aumento do nível de dano, para amostras com menores níveis de dano (5 μm , 10 μm e 20 μm) após um curto período de cicatrização.

Este comportamento pode ser explicado pela influência do teor de 2% CA na redução da cinética de ganho de resistência nas amostras com maior nível de dano (item 7.3.2.4). Como já discutido, este efeito sugere a formação de uma microestrutura mais organizada, o que implicou no aumento das razões de resistência (seção 7.3.1.3).

7.5. RESUMO DO CAPÍTULO 7

Desempenho individual das amostras pré-fissuradas

A presença de 2% CA associada a idade de cura mudou o comportamento do compósito frente à sua resposta à tração. Esta ação conjunta contribuiu de forma excelente para o comportamento pseudo *hardening* das amostras, para os dois níveis de dano (100 μm e 200 μm), mesmo com baixas frações volumétricas de PP (0,4% V_f).

Em geral, a presença de CA diminuiu a cinética do ganho da resistência e aumentou o desenvolvimento da resistência da matriz ao longo do tempo. Particularmente, o teor de 2% CA apresentou o melhor desempenho mecânico ao longo do tempo e contribuiu de forma ainda mais pronunciada no estágio de pós-fissuração, inclusive para as amostras com maior nível de dano. O considerável incremento do $F_{1^{*}fiss}$, F'_{100} e F'_{200} demonstrado pelas amostras aditivadas confirma a ótima performance do CA, devido ao seu duplo efeito do CA na pré e pós-fissuração.

Desempenho individual das amostras cicatrizadas

O incremento da dosagem para 2% CA provocou acréscimos no F_{rec} e F''_{700} , especialmente para o maior nível de dano. Neste caso, a máxima dosagem de CA aliada ao maior espaço disponível favoreceu o preenchimento na região da interna da matriz e a precipitação no entorno da fibra.

Via de regra, a presença de CA garantiu o progresso do F_{rec} , F''_{100} e F''_{200} ao longo do tempo. Embora o aumento do nível de dano tenha reduzido todos os parâmetros

mecânicos, a inclusão de 2% CA garantiu que o acréscimo do F''_{200} ao longo do tempo superasse o F''_{100} . Este comportamento confirma a excelente atuação da máxima dosagem de CA principalmente nos estágios finais de carregamento. A presença de CA contribuiu para a redução do E_{rec} ao longo do tempo, principalmente para o maior nível de dano

A presença do CA alterou de maneira inversa a cinética do desenvolvimento da resistência e do módulo, visto que acelerou o crescimento do módulo e desacelerou o ganho de resistência. Portanto, ocorreu a diminuição da performance do E_{rec} e aumento do ganho de resistência ao longo do tempo.

O aumento do nível de dano acelerou o desenvolvimento de todos os parâmetros mecânicos como: F_{rec} ; E_{rec} ; F''_{100} ; e F''_{200} . Este comportamento pode ser atribuído ao maior espaço disponível que implica menor restrição para precipitação dos produtos de hidratação, em virtude da maior facilidade de acesso dos íons na região da fissura. Porém, o teor de 2% CA reduziu a velocidade de ganho de resistência do F''_{200} , o que garantiu seu excelente desempenho após a cicatrização.

Índices de recuperação mecânica

A presença do CA reduziu a capacidade de recuperação da rigidez (IRD_{cicat}), especialmente para o maior nível de dano. A redução do grau de cristalinidade do CH, confirmado por análise térmica, formado na região da fissura provocado pela presença de CA favoreceu a redução do E_{rec} ao longo do tempo. Além disso, o aumento do nível de dano provocou a redução do E_{rec} pela maior disponibilidade de espaços sem precipitação na região da fissura.

A presença de CA garantiu as maiores recuperações da capacidade de carga (IRC_{cicat}) principalmente para as amostras cicatrizadas com menor nível de dano. O IRC_{cicat} revelou que o teor de 2% CA aumentou a recuperação mecânica, principalmente para o maior nível de dano. Embora o aumento do nível de dano tenha reduzido a capacidade de recuperação de carga, a dosagem de 2% CA conseguiu diminuir a queda do IRC_{cicat} .

As amostras cicatrizadas com 2% CA alcançaram 80% da resistência da referência. Portanto, a dosagem máxima apresentou a melhor atuação tanto do IRC_{cicat} , quanto do IRC_{ref} . A ótima performance das amostras cicatrizadas deve ser atribuída ao duplo efeito do CA. O primeiro efeito refere-se à sua contribuição na autocicatrização propriamente

dita, através da recristalização interna na região da fissura e refinamento de poros na microestrutura da matriz. O segundo efeito é decorrente do fortalecimento da aderência na interface fibra-matriz, através da precipitação de hidratos.

O efeito do CA na recristalização da microestrutura da matriz é governado, principalmente, pelo mecanismo de hidratação tardia ou a longo prazo, indicado pelas curvas calorimétricas. A desaceleração da cinética de cicatrização, provocada pelo incremento do teor de CA resultou no arranjo microestrutural mais ordenado na matriz. A maior quantidade e a qualidade dos precipitados formados na superfície da fibra aumentaram o intertravamento mecânico e contribuíram com o ganho de tenacidade na pós-fissuração, principalmente para 2% CA.

A contribuição das fibras de PP na pós-fissuração através do efeito ponte foi essencial para o comportamento pós-fissuração do material. A rugosidade da superfície do PP aliada ao aumento da precipitação do teor de 2% CA, fortaleceu a ancoragem mecânica responsável pelo desempenho das amostras sobretudo na pós-fissuração. As micrografias revelaram que o crescimento dos precipitados provocou certa deformação e distanciamento entre os filamentos do PP nas amostras com CA.

A atuação das fibras como locais preferenciais para depósitos de produtos químico e a elevada superfície específica potencializaram o fortalecimento da aderência na interface fibra-matriz. Portanto, fica claro que o CA assegurou uma efetiva autocicatrização, sendo que seu efeito é potencializado se empregado em conjunto com as fibras de PP.

Índice de selamento de fissura

A permeabilidade das amostras pré-fissuradas reduziu significativamente após a cicatrização. Não foi constatada uma relação totalmente direta entre as variações nas dosagens de CA com a capacidade de selamento. O aumento do nível de dano implicou em menor capacidade de selamento. As amostras com 0% e 2% CA apresentaram maiores ISFs, especialmente para o menor nível de dano. O mecanismo de hidratação tardia do CA sugere que as amostras com 2% CA possuem maior potencial de selamento fissura a longo prazo em relação às sem CA.

8. AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL EM PASTAS COM ALTOS TEORES DE CA: ETAPA 2

8.1. INTRODUÇÃO

O objetivo deste capítulo é avaliar o efeito do aditivo cristalizante (CA) e fibras de polipropileno (PP) na hidratação. A cinética da hidratação foi medida por calorimetria isotérmica ao longo de 7 dias. Os principais hidratos formados na microestrutura da matriz cimentícia e na região da fissura foram identificados e quantificados por TG, DRX, MEV e Raman.

Cada grupo de análise contém amostras com mesmo teor de CA (0%, 1% ou 2% m.c.) e relação água/cimento 0,33. Todas as amostras foram curadas ou condicionadas termicamente a 60 °C. Maiores detalhes sobre dosagens das misturas, condições de cura e condicionamento, procedimento de execução dos ensaios microestruturais e preparo das amostras estão descritos no Capítulo 4. As denominações das abreviaturas das fases hidratadas estão descritas na lista de símbolos.

8.2. NA PASTA

8.2.1. Calorimetria isotérmica

O objetivo desta seção foi avaliar a compatibilidade cimento-cristalizante e a cinética da hidratação até 7 dias em sistemas cimentícios com e sem PP. Portanto, o ensaio de calorimetria isotérmica a 60 °C foi realizado em pastas com relação água/cimento de 0,33. A fração volumétrica de PP foi de 0% e 0,4% V_f para diferentes dosagens de CA (0%, 1% e 2% m.c).

8.2.1.1. Conceitos fundamentais

O C_3S /alita corresponde de 50 a 80% do cimento Portland e domina o desenvolvimento das propriedades, enquanto a reação do C_2S /belita ocorre significativamente depois de 10 dias. A fase aluminato causa pequeno impacto na hidratação, como o sulfato retarda a reação do C_3A , a principal reação desta fase manifesta-se pelo pico de depleção do sulfato em um cimento propriamente sulfatado depois do pico principal de liberação de calor (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015b).

Na Figura 8.1 está ilustrada uma curva calorimétrica típica de uma pasta de referência com 0% CA dividida em diferentes fases da hidratação conforme (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015b; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016; SOUZA, 2007; TAYLOR, 1990).

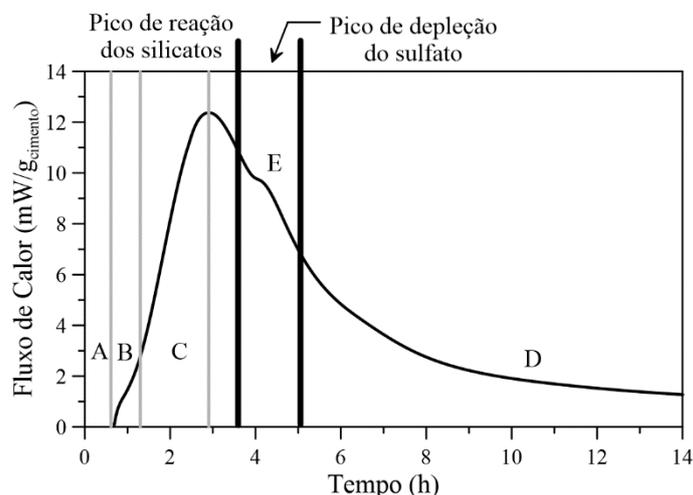


Figura 8.1 – Diferentes fases da hidratação da pasta de referência.

No período de pré-indução (A) normalmente nota-se um forte pico exotérmico causado pelo rápido ingresso de íons Ca^{2+} , K^+ , Na^+ e OH^- em altas concentrações. Vale frisar que neste experimento o período de pré-indução exibiu um pico endotérmico de absorção de calor, pois a temperatura da ampola com a amostra nas condições ambientais (23 ± 4 °C) era inferior à temperatura do ensaio (60 °C).

O curto período de indução (B) foi influenciado pela baixíssima relação água/cimento (0,33) que acelerou a cinética da hidratação, pois implica na maior concentração de íons álcalis na solução, que por sua vez agiliza a dissolução do grão anidro e a precipitação de hidratos. Além disso, a elevada temperatura de cura a 60 °C também contribuiu para

o redução deste estágio (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016). Os mecanismos que governam o período de indução, onde a taxa de hidratação reduz em poucos minutos e permanece baixa é justificada pela teoria da dissolução geoquímica contrapondo-se à teoria da camada protetora na superfície do grão de cimento responsável pela inibição da continuidade da hidratação (BULLARD; FLATT, 2010; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015a).

O pico principal de evolução de calor no período de aceleração (C) está associado a formação de C-S-H e CH (TAYLOR, 1990). A nucleação e crescimento de agulhas C-S-H ocorre primeiro de forma difusa na superfície do grão. Depois com a densificação do hidrato, a superfície do grão é completamente coberta e o crescimento passa a acontecer na parte interna do grão resultando no período desaceleração (D) (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015a).

O ressalto identificado no início do período de desaceleração depois de 4 h (E) corresponde ao pico de depleção do sulfato referente à formação de AFt, devido à renovação da dissolução do C₃A (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015a) (TAYLOR, 1990). O pico subsequente de hidratação da ferrita referente à conversão de AFt em AFm o formado posteriormente não foi visível (TAYLOR, 1990).

8.2.1.2. Comportamento calorimétrico das pastas com fibras de PP

As curvas de fluxo de calor e as curvas de calor acumulado obtidas a partir do ensaio de calorimetria isotérmica a 60 °C das pastas com 0,4% PP em função das dosagens de CA estão apresentadas na Figura 8.2a-b.

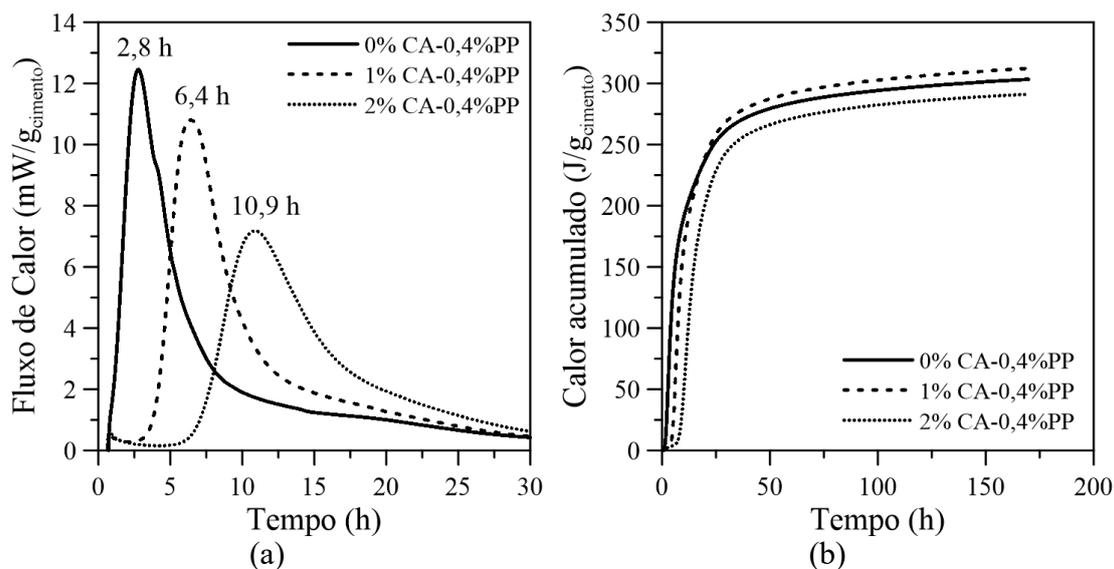


Figura 8.2 – Curvas de calorimetria isotérmica das pastas com 0,4% PP para diferentes teores de CA (0%; 1% ou 2% m.c.): (a) fluxo de calor e (b) calor de hidratação acumulado.

O incremento da dosagem de CA retardou o início da hidratação, os acréscimos no período de indução foram de 3 e 6 h para as dosagens de 1% e 2% CA em relação à pasta sem CA, respectivamente. O fluxo de calor mínimo no período de indução diminuiu com o aumento da dosagem de CA. No período de aceleração, o aumento do teor de CA por um lado diminuiu os picos máximos de liberação de calor e as taxas de reações, por outro lado estendeu a duração desta etapa, como pode ser evidenciado pela diminuição da inclinação deste trecho.

As reduções das taxas de reação foram de 30% e 70%, enquanto os prolongamentos do período de aceleração foram em torno de 1 h e 2,5 h para os teores de 1% e 2% CA em relação às pastas sem CA, respectivamente. Portanto, o incremento da dosagem de CA afetou as reações de hidratação, prologando o período de indução e diminuindo a intensidade de liberação de calor. A ação retardante do CA está em acordo com a literatura (conforme discutido na seção 2.5.6.1) e com os retardos dos tempos de pega obtidos experimentalmente a partir da determinação do patamar de percolação (ponto Pp) obtido pela velocidade do pulso ultrassônico (seção 5.3.3.5).

Outra possibilidade para o retardo de pega é que a adsorção do CA na superfície dos grãos de cimento desacelere o início da hidratação por dificultar a troca iônica na interface sólido-líquido (ZHANG *et al.*, 2015). Segundo HASSANI E. *et al.* (2017), a dispersão das partículas ou a redução de água da mistura é um efeito colateral do CA.

É desejável que o CA tenha a capacidade de redução de água, pois a diminuição da porosidade está intimamente relacionada com a redução da relação água/cimento, conseqüentemente, com a diminuição da trabalhabilidade (RIXOM; MAILVAGANAM, 1999). CHEUNG *et al.* (2011); ZHANG *et al.* (2015) associaram o retardamento e a diminuição da taxa de hidratação com o efeito de dispersão promovido por alguns aditivos. O efeito de dispersão do CA foi confirmado experimentalmente pelo aumento das propriedades reológicas das pastas aditivadas (seção 5.3.3.4).

Segundo CHEUNG *et al.* (2011); HANEHARA; YAMADA (2008), os dispersantes adsorvem nos grãos de cimento conferindo uma combinação de forças repulsivas de natureza eletrostática e/ou estérica que impede a re-aglomeração do cimento e libera a água aprisionada. Como as partículas de cimento têm tendência à floculação provocada por forças de Van der Waals, o balanço entre as forças atrativas e repulsivas tem impacto significativo na fluidez da mistura (FLATT, 2004). A força eletrostática é comprovada medindo-se o potencial zeta da suspensão diluída de cimento, pois baseia-se na formação de uma dupla camada elétrica composta pelo aditivo adsorvido à superfície de partículas de cimento e no aumento do potencial de superfície; a existência de forças estéricas foi determinada experimentalmente pela primeira vez por UCHIKAWA; HANEHARA; SAWAKI (1997).

FELDMAN; RAMACHANDRAN; SEREDA (1965) atestaram que a presença de *filler* calcário tem a capacidade de suprimir a reação do C_3A , em virtude da formação de uma camada de carboaluminato na superfície do grão de C_3A .

RAHHAL; TALERO (2005) identificaram retardamento de pega nas curvas de calorimetria isotérmica em pastas com *fillers* calcários e silicosos, sem propriedades pozolânicas. Este comportamento foi atribuído ao “efeito de diluição” do cimento promovido pelos *fillers*, ou seja, o CA pode atuar como pontos de dissipação de calor na mistura. Do mesmo modo, o prolongamento do período de aceleração pode ter tido contribuição do efeito *filler* das partículas do CA. JUENGER; SIDDIQUE (2015); LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON (2011) explicaram que o efeito físico pode aumentar o espaço disponível para a formação dos hidratos e com isto há uma “diluição” do teor de cimento.

A presença do CA por um lado retardou a hidratação do C₃S devido ao prolongamento do período de indução e por outro acelerou a hidratação do C₃A visto pela antecipação do pico de depleção do sulfato. Segundo CHEUNG *et al.* (2011), o pico de exaustão de sulfato das pastas aditivadas pode ser identificado pela queda do pico de fluxo máximo de calor.

O início precoce do pico de depleção do sulfato antes do pico principal de liberação de calor demonstrado pelas pastas com CA pode ser explicado pela interação cimento-aditivo. À medida que o CA provoca o aumento da área de superfície disponível para hidratação, a demanda por sulfato de cálcio tende a aumentar. De acordo com HANEHARA; YAMADA (2008); SANDBERG; ROBERTS (2005), os aditivos exercem impacto físico-químico especialmente na hidratação dos aluminatos, visto que o C₃A afeta a quantidade e a superfície específica dos hidratos produzidos nas idades iniciais.

A nítida diminuição do pico máximo de liberação de calor provocada pelo aumento da dosagem de CA foi compensada por curvas com inclinações mais tênues no período de desaceleração indicando que a mesma quantidade de calor foi liberada de forma mais lenta.

Notavelmente, nos estágios avançados da hidratação a máxima dosagem de CA exibiu declínio mais lento e suave na taxa de hidratação e maior liberação de calor. Este comportamento pode ser atribuído a atividade hidráulica do CA (seção 2.5.5), dada pelo aumento da formação de C-S-H e outras fases a partir do consumo do CH depois de sua intensa produção no período de aceleração (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

O efeito *filler* do CA também contribuiu para a maior liberação de calor no estágio de desaceleração, pois o aumento da área de superfície do CA pode atuar como pontos de nucleação e precipitação para os produtos de hidratação (JUENGER; SIDDIQUE, 2015; LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011; PÉRA; HUSSON; GUILHOT, 1999; RAHHAL *et al.*, 2012; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015b). Segundo GUTTERIDGE; DALZIEL (1990), o efeito *filler* melhora a qualidade da hidratação de todas as fases do clínquer, aumentando a formação de CH por massa de cimento.

Não foi possível observar o pico referente à transformação de AFt em AFm. Segundo LOTHENBACH *et al.* (2008), mesmo em pequenas quantidades, o *filler* calcário interage diretamente com o C₃A e forma monocarboaluminatos (Mc) no sistema ao invés de AFm, e, conseqüentemente, aumenta a quantidade de AFt. Esta estabilização do AFt na presença de calcita conduz ao aumento do volume total das fases sólidas, uma vez que o AFt apresenta volume relativamente grande por unidade molecular e reduz a porosidade.

De acordo com as curvas de calor acumulado por 7 dias, a variação da dosagem de CA praticamente não alterou a quantidade total de calor liberada, que atingiu certa estabilidade após 100 h.

A variação percentual do calor total liberado em função dos teores de CA não excedeu 7%. Isto significa que, embora a máxima dosagem de CA tenha exibido menor velocidade de reação, o calor total liberado foi bastante próximo aos demais teores de CA, implicando em quantidades similares de formação de hidratos a curto prazo.

As curvas de calor acumulado indicaram uma boa atuação do CA, visto que o ensaio de calorimetria não quantifica o potencial do CA para idades avançadas, mas fornece um indicador a curto prazo.

Em princípio, como o CA favorece a formação de hidratos a longo prazo, isto significa que suas reações se processam de forma muito lenta e se prolongam por muito mais tempo (DE NARDI *et al.*, 2017; FERRARA; KRELANI; MORETTI, 2016; RAHHAL *et al.*, 2012). Portanto, o mecanismo de hidratação tardia do CA mostra-se efetivo na promoção da cicatrização autógena, cujas fissuras induzidas e cicatrizadas tendem a reabrir ao serem recarregadas, demandando materiais para estimular a cicatrização ao longo do tempo. A contribuição eficaz do CA na cicatrização contínua com ciclos de fissuração/cicatrização também foram reportados por CUENCA; TEJEDOR; FERRARA (2018).

8.2.1.3. Comparação do comportamento calorimétrico das pastas com e sem PP

Esta seção visou a verificação da interação entre PP e CA na cinética da hidratação e na quantidade total de calor liberado. As curvas de fluxo de calor e calor total liberado das pastas com e sem PP, para os diferentes teores de CA estão plotadas na Figura 8.3a-b.

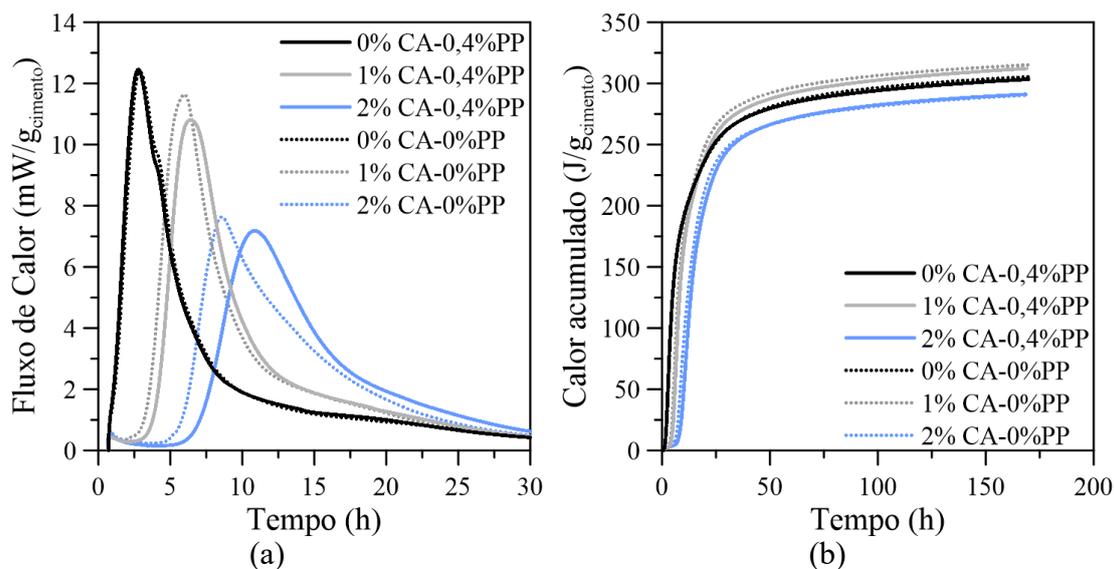


Figura 8.3 – Curvas de calorimetria isotérmica das pastas com e sem PP para 0%; 1% ou 2% CA: (a) fluxo de calor e (b) calor de hidratação acumulado.

Em geral, o padrão de comportamento das pastas com e sem PP foram semelhantes. Porém, o efeito de retardamento e o prolongamento do período de aceleração foram impactados pela presença de 0,4% PP, notavelmente quando associado a 2% CA.

A presença de PP prolongou o período de indução nas pastas aditivas em até 1h, de forma que o efeito foi intensificado com o aumento da dosagem de CA. Esta interação pode ter acontecido entre o CA e o revestimento do PP empregado para superar o caráter hidrofóbico de sua estrutura química em relação à matriz cimentícia, caso contrário ocorre a redução da aderência com o cimento e afeta negativamente sua dispersão na matriz (BENTUR, ARNON; MINDESS, 2007; BENTUR; MINDESS; VONDRAN, 1989; IKAI *et al.*, 2006). Portanto, sugere-se a adsorção do revestimento superficial do PP nas partículas de CA inibindo provisoriamente seus efeitos a curto prazo.

A diversidade de tratamentos de superfície em fibras de PP visam a melhoria da tenacidade e das propriedades mecânicas do compósito, porém as publicações não relatam as possíveis interações entre o revestimento da superfície da fibra e alguns agentes químicos da matriz ou os possíveis efeitos sobre as propriedades do estado fresco (CURRIE; GARDINER, 1989; IKAI *et al.*, 2006; LI, VICTOR C., 1990; LI; WU; CHAN, 2005; ZHANG; GOPALARATNAM; YASUDA, 2000). Vale frisar que as informações detalhadas sobre a melhoria da fabricação das fibras de PP e o método de tratamento de superfície muitas vezes não estão disponíveis na literatura científica, visto

que algumas modificações são de propriedade intelectual dos fabricantes (BENTUR, ARNON; MINDESS, 2007).

Como ilustrado na Figura 8.4a, a presença de PP também estendeu o período de aceleração, porém o efeito retardante foi mais pronunciado quando empregado em conjunto com 2% CA. O efeito da inclusão do PP na variação da taxa de reação não foi expressivo (Figura 8.4b).

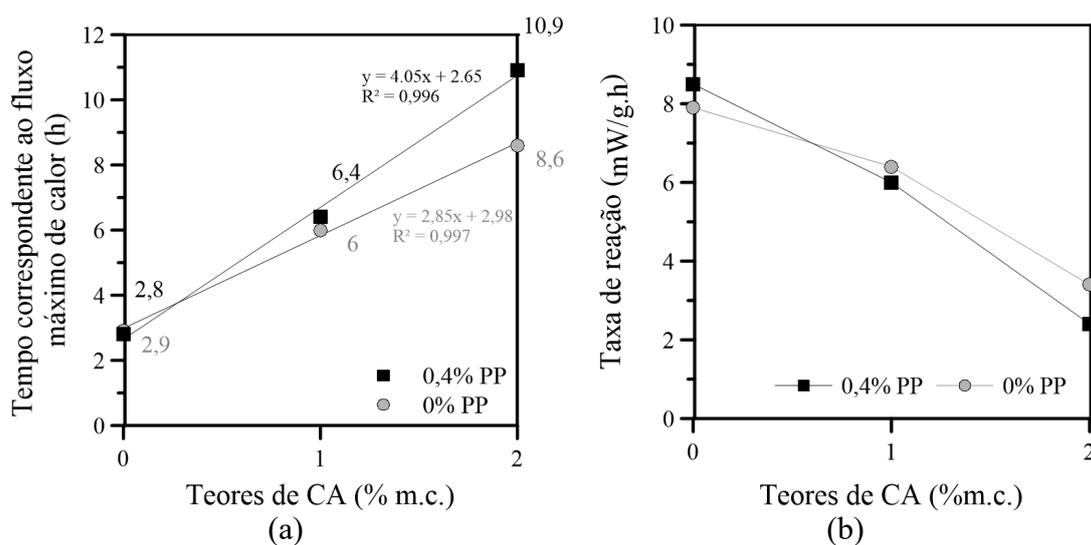


Figura 8.4 – (a) Quantificação dos tempos correspondentes ao fluxo máximo de calor e (b) Taxa de reação das pastas com e sem PP em função dos teores de CA.

Notou-se que a presença de PP retardou a cinética da hidratação das pastas com CA, sem alterar quantidade de calor acumulado aos 7 dias, para as diferentes dosagens de CA. Após 100 h, todas as pastas alcançaram praticamente a estabilidade referente ao calor acumulado. A variação percentual do calor total liberado não excedeu 8%. Está claro que o retardo foi compensado pelo alargamento das curvas de liberação de calor e pelas quedas mais tênues do trecho de desaceleração. Logo, a presença de fibra não impactou a quantidade de produtos formados nas idades iniciais para diferentes teores de CA.

A quantificação dos parâmetros extraídos do período de indução e aceleração das curvas de calorimetria e o calor total liberado estão descritos na Tabela 8.1.

Análise dos Resultados

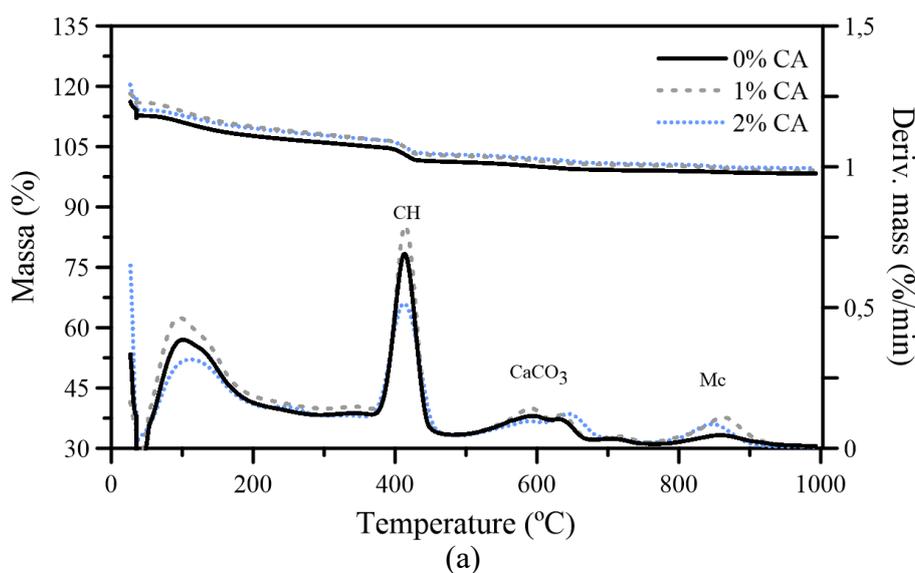
Tabela 8.1 – Parâmetros extraídos das curvas calorimétricas das pastas com e sem PP em função dos teores de CA.

Pastas	Período de Indução		Período de Aceleração			Calor total liberado aos 7 dias (J/g)	
	Duração (h)	Fluxo de calor mínimo (mW/g)	Duração (h)	Taxa de reação (mW/g.h)	Fluxo de calor máximo (mW/g)		
0,4%PP	0%CA	0,5	1,0	1,5	8,5	12,5	302
	1%CA	3,3	0,3	2,4	6,0	10,8	311
	2%CA	6,3	0,1	4,0	2,4	7,2	290
0%PP	0%CA	0,5	1,0	1,6	7,9	12,4	304
	1%CA	2,8	0,3	2,5	6,4	11,6	314
	2%CA	5,2	0,2	2,7	3,4	7,6	290

8.2.2. Termogravimetria

8.2.2.1. Identificação dos hidratos das pastas com fibras de PP

Nas Figura 8.5a-d estão apresentadas as curvas TG/DTG das pastas com 0,4% de PP, com diferentes teores de CA (0%, 1% e 2% m.c.) para as idades de 1, 3, 7 e 198 dias. As curvas de perda de massa (TG) estão normalizadas em 100% após a isoterma de 35 °C.



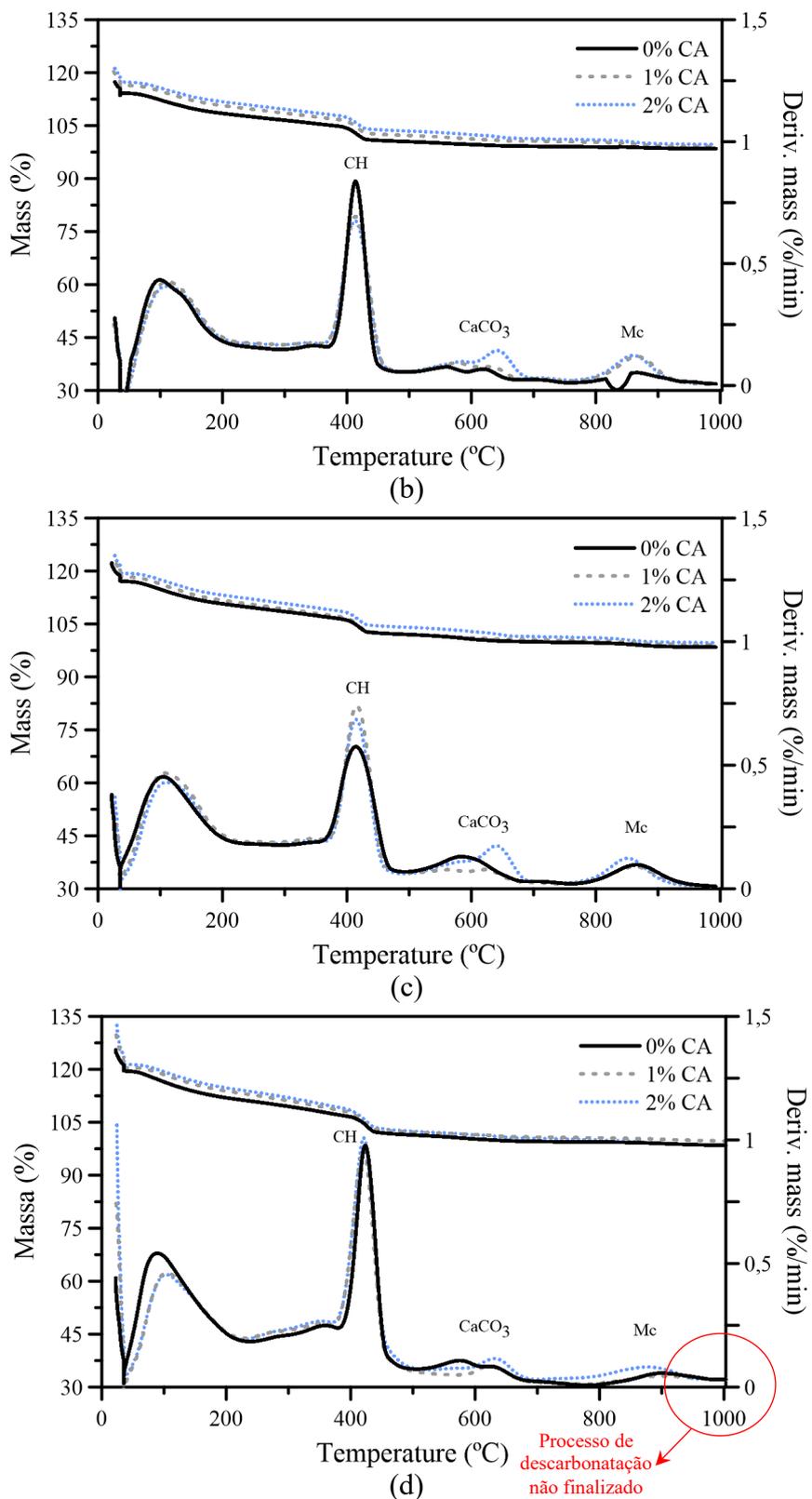


Figura 8.5 – Curvas TG/DTG das pastas com teores de 0%, 1% e 2% de CA nas idades de: (a) 1 dia, (b) 3 dias, (c) 7 dias e (d) 198 dias.

Em geral, todas as curvas apresentaram comportamentos similares, ou seja, houve a formação dos mesmos tipos de hidratos, porém em quantidades diferentes de acordo com a idade e o teor de CA, como indicado pelas variações das suas perdas de massa correspondentes a um intervalo de temperatura.

Notou-se três eventos principais de decomposição: (i) o primeiro pico endotérmico até 200 °C correspondente à desidratação de algumas fases como: gipsita, C-S-H, etringita (AFt), monossulfoaluminatos (AFm) e C_2ASH_8 (*gehlenite hydrate*); (ii) a desidroxilação do CH em torno de 415 °C; e (iii) a descarbonatação do $CaCO_3$ a partir de 500 °C. Em geral, as perdas de massa, temperaturas e aparências dos picos estão de acordo com a literatura (CHAIPANICH; NOCHAIYA, 2010; GABROVŠEK; VUK; KAUCIČ, 2006; LOTHENBACH *et al.*, 2007; RAMACHANDRAN *et al.*, 2002; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016). Entretanto, existe conflito na literatura referente ao tipo de carbonato descomposto na temperatura em torno de 900 °C, como será discutido no decorrer desta seção.

No primeiro dia de hidratação (Figura 8.5a), constatou-se que o teor de 2% CA apresentou o primeiro pico mais baixo, indicando a formação discreta de hidratos devido ao efeito de retardo do CA, comprovado nas curvas calorimétricas (seção 8.2.1) e também reportado por (MAILVAGANAM, 1995a; MUNN; KAO; CHANG, 2003).

Com o progresso da hidratação, as pastas maduras com CA exibiram um deslocamento dos primeiros picos em direção à maior temperatura, sugerindo ligações estruturais mais fortes dos produtos de hidratação, pois requerem maior quantidade de energia para serem quebradas. Logo, aos 198 dias, as temperaturas dos picos corresponderam a 105 °C e 90 °C para as pastas com e sem CA, respectivamente (Figura 8.5d). Notou-se também que o processo de descarbonatação não foi finalizado a 1000 °C, isto é, a fase não se decompôs completamente. Logo, percebeu-se nitidamente que a perda de massa na TG continua decrescendo mesmo aos 198 dias para o teor de 2% CA.

O surgimento do discreto pico endotérmico antes do CH (Figura 8.5d), ligeiramente mais pronunciado nas pastas aditivadas aos 198 dias, pode ser atribuído à desidratação de C_3AH_6 (*hydrogarnet phase*), C_3ASH_4 e MH (GABROVŠEK; VUK; KAUCIČ, 2008; GABROVŠEK; VUK; KAUCIČ, 2006; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016).

Na Figura 8.6 estão apresentadas as temperaturas de início da desidroxilação do CH em função das idades e teores de CA. Conforme já mencionado, com a evolução da hidratação notou-se o deslocamento do pico de desidroxilação em direção a maior temperatura e o intervalo de decomposição mais estreito. Este comportamento significa que o desenvolvimento de cristais de CH estão mais ordenados e estáveis, dificultando a saída de água (GABROVŠEK; VUK; KAUČIČ, 2006; WIESKAWA, 1985).

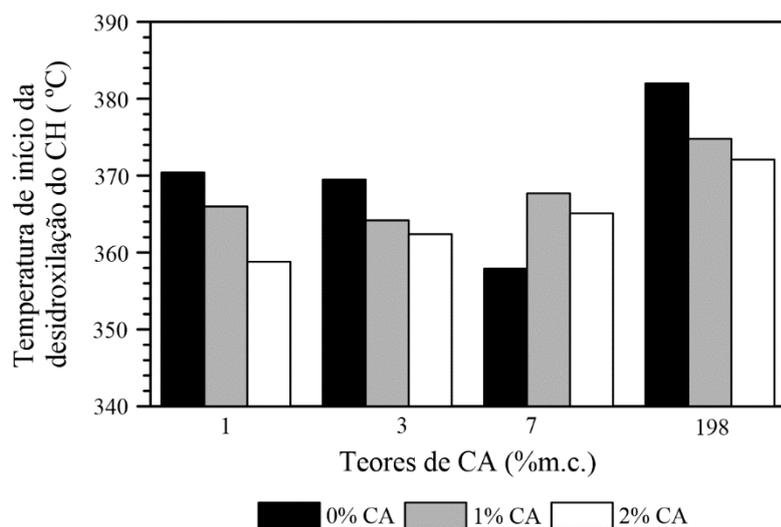


Figura 8.6 – Temperatura de início da reação de desidroxilação em função das idades e teores de CA.

Em geral, o incremento do teor de CA reduziu levemente a temperatura de início de desidroxilação, sendo que o teor de 2% CA atingiu uma redução máxima de 12 °C em relação à pasta sem aditivo. O deslocamento do pico de desidroxilação do CH em direção a menor temperatura provocado pelo CA indicou que houve uma diminuição da demanda de energia necessária para ativar a desidroxilação (ESTEVES, 2011). Aparentemente com o aumento do teor de CA houve a redução do grau de cristalinidade do CH ou seu menor grau de pureza, confirmado pela presença de carbono na estrutura do CH identificado nas micrografias (seção 8.3.1).

Como já mencionado, a partir de 500 °C ocorreu descarbonatação de algumas fases. Observou-se três faixas de temperaturas de descarbonatação: 500-600 °C; 600-700 °C e 800-1000 °C. O primeiro intervalo de temperatura correspondeu à decomposição de carbonatos de cálcio amorfos ou pobremente cristalinos. Já o segundo e o terceiro intervalos corresponderam à decomposição de carbonatos com estruturas mais cristalinas e estáveis. Não há consenso absoluto na literatura das faixas de temperatura

de decomposição dos vários polimorfos de carbonatos de cálcio, bem como do tipo de carbonato formado que se decompõe entre 800 °C e 1000 °C.

Segundo RAMACHANDRAN *et al.* (2002), alguns carbonatos podem ser detectados na faixa de 750-900 °C, o surgimento de alguns picos em temperaturas maiores é atribuído às transformações cristalinas, como calcitas com estrutura bem cristalizadas. Da mesma forma, MORANDEAU; THIÉRY; DANGLA (2014) atribuíram o pico na DTG em torno de 900 °C à presença de calcita com elevada cristalinidade. SHEN; PAN; BAO (2016) reforçaram que a decomposição do CaCO₃ se prolonga até 950 °C.

STEPKOWSKA; AVILES; BLANES (2007) sugerem que a decomposição do carbonato de cálcio em baixas temperaturas (500-800 °C) pode ser atribuída a presença de hidratos intermediários como hidróxido de carbonato de cálcio (*calcium carbonate hydroxide*).

O carbonato de cálcio apresenta três formas polimórficas cristalinas, a calcita termodinamicamente mais estável, a aragonita menos estável e a vaterita mais instável (RAHHAL *et al.*, 2012). DWECK *et al.* (2000) esclareceram que a massa de CO₂ liberada por unidade de CaCO₃ depende de sua entalpia de decomposição (ΔH), de forma que as fases amorfas têm ΔH menor do que as fases bem cristalinas.

Alguns autores sugerem que a decomposição de carbonatos amorfos pode ser atribuída à carbonatação do C-S-H. VILLAIN; THIERY; PLATRET (2007) destacaram que a decomposição do CaCO₃, decorrente da carbonatação do CH, ocorre entre 650-950 °C, enquanto a vaterita e aragonita, originadas da carbonatação do C-S-H, dissociam-se em faixas inferior (530-650 °C) e superior (530-760 °C). Segundo os pesquisadores, a diminuição da temperatura de descarbonatação do CaCO₃ resulta da degradação de alguns hidratos, porém mais particularmente do C-S-H.

BUKOWSKI; BERGER (1979) atribuíram a decomposição do CaCO₃ em baixas temperaturas (350-600 °C) ao carbonato de cálcio pouco cristalino, de forma que sua decomposição pode ser acelerada pela presença de sílica em sua estrutura ou pela decomposição prévia do C-S-H.

Segundo SAUMAN (1971) a carbonatação do C-S-H produz sílica gel e vaterita, que se transforma em calcita. Em virtude de sua menor cristalinidade, a vaterita se decompõe

em faixas mais baixas de temperatura de 500-700 °C, enquanto a calcita em temperaturas mais altas 750-950 °C, por ser mais estável.

Os resultados obtidos por GOTO *et al.* (1995) sugerem que a decomposição do carbonato amorfo pode ser atribuída também ao hidrocarbonato silicato de cálcio (*calcium silicate hydrocarbonate*) junto com carbonato de cálcio. GOTO *et al.* (1995); SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH (2016) afirmaram que a descarbonatação dos carbonatos de cálcio amorfos ocorre parcialmente entre 400-600 °C, enquanto a aragonita e vaterita recristalizam sem perda de massa para calcita em torno de 450 °C, como a calcita é a fase mais estável, sua descarbonatação ocorre acima de 600 °C.

A decomposição do Mc ($C_4A\bar{C}H_{11}$) também ocorre em etapas, onde a desidratação completa ocorre até 300 °C e a descarbonatação ocorre em torno de 650 °C (LOTHENBACH *et al.*, 2007, 2008; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016). Da mesma forma, DWECK *et al.* (2000) relacionaram o surgimento de um menor pico em torno de 640 °C, que antecede o pico principal do carbonato à descarbonatação de carboaluminatos de pastas com *filler* calcário com idades avançadas de hidratação.

Por outro lado, GABROVŠEK; VUK; KAUCIC (2008); IPAVEC (2009) atribuíram a perda de massa em torno de 900 °C a presença de Mc, obtidos sinteticamente a 80 °C pela combinação de alumina e carbonato de cálcio.

A presença de traços de carbono com diferentes teores foi evidenciada na composição dos hidratos formados nas pastas com e sem CA, através dos espectros de EDS. Portanto, a formação do Mc a partir da interação do *filler* calcário com o C_3A é fortemente possível em decorrência da hidratação do CA ou do cimento. Embora os resultados de FRX referentes ao teor de carbono e de perda ao fogo do cimento não tenham sido tão expressivos, ainda assim sugere-se fortemente a formação de Mc.

Segundo LOTHENBACH; WINNEFELD (2006), pequenas quantidades de *filler* calcário adicionadas ao cimento originam as seguintes fases estáveis: C-S-H, CH, Aft e Mc. IPAVEC *et al.* (2011) explicaram que o produto estável da hidratação a longo prazo é o Mc formado a partir do hemicarboaluminato (Hc), cuja estabilidade depende das relações \bar{C}/A e \bar{S}/A .

Diante da falta de consenso na literatura, o critério adotado para quantificar o CaCO_3 abrangeu as fases amorfas e cristalinas no intervalo de temperatura de 500-800 °C. Enquanto a perda de massa entre 800-1000 °C foi empregada para quantificar o Mc. Como a fase carbonatada em torno de 900 °C apresenta uma estabilidade térmica bastante elevada, o intuito dessa separação foi verificar se o CA estaria formando fases mais estáveis em detrimento de fases carbonatadas menos estáveis, conforme discutido na próxima seção.

A identificação de fases amorfas e cristalinas obtidas por TG estão de acordo com os tipos de hidratos identificados nos espectros de DRX, que indicaram a presença de calcita e uma região amorfa bem nítida, sem evidências de aragonita e vaterita (conforme abordado no item 8.2.3).

8.2.2.2. Quantificação dos hidratos das pastas com fibras de PP

Os teores de CH, CaCO_3 e Mc foram calculados a partir das perdas de massa obtidas das curvas TG/DTG e de suas reações de decomposição associadas a cada evento. Como já mencionado no item anterior, os intervalos de temperatura considerados foram 380-500 °C, 500-700 °C, e 800-1000 °C, respectivamente. Os teores estimados de CH, CaCO_3 e Mc foram corrigidos em relação às frações de CH hidratado e da quantidade carbonatada do cimento anidro parcialmente hidratado, respectivamente. O CH efetivamente formado é o somatório do CH livre mais o CH carbonatado. A perda de água combinada total corresponde a soma das águas perdidas associadas com a desidratação do C-S-H, AFt, AFm, CAH, C-A-S-H, CH e Mc.

Na Figura 8.7 estão ilustradas as evoluções das quantidades de CH efetivamente formados ao longo do tempo para diferentes teores de CA. Notou-se que a quantidade de CH formado aumentou com o progresso da hidratação, sendo que o efeito do CA foi bastante expressivo aos 198 dias (Figura 8.7a). Por outro lado, até 7 dias de hidratação as variações nas quantidades de CH precipitadas foram discretas em função das diferentes dosagens de CA (Figura 8.7b).

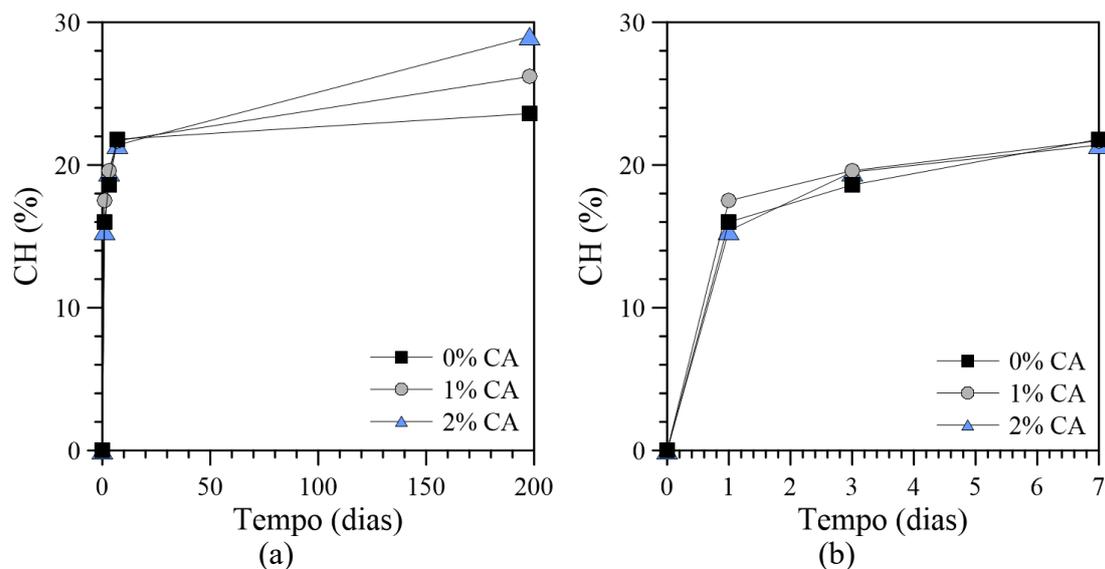


Figura 8.7 – Quantidade de CH das pastas com teores de 0%, 1% e 2% de CA em função do tempo de cura até: (a) 198 dias; e (b) 7 dias.

Após 7 dias de hidratação, as pastas aditivadas apresentaram progresso na precipitação de CH, enquanto as pastas sem aditivo demonstraram tendência de estabilização da formação de CH. Os acréscimos finais de CH formados aos 198 dias correspondem a 47%, 49% e 88% para os teores de 0%, 1% e 2% CA, respectivamente, em relação ao primeiro dia de hidratação.

Os resultados por TG revelaram que o hidrato formado em maior quantidade é o CH, especialmente nas pastas com maior teor de CA (seção 2.5.5). Este comportamento foi confirmado pelo prolongamento no período de aceleração das curvas calorimétricas das pastas aditivadas (item 8.2.1.2).

Além dos mecanismos de hidratação tardia e de carbonatação, HUANG *et al.* (2016) categorizaram também a recristalização do CH como um dos principais mecanismos mais que governam a cicatrização autógena. RAHHAL *et al.* (2012) reportaram o mecanismo físico-químico através do qual o aumento da área de superfície do CA pode atuar como agentes de nucleação e precipitação especialmente para a formação de CH. As partículas de CA, particularmente composta por *filler* calcário (calcita) assumem cargas positivas e negativas, quando dispersas em água, que funcionam como um polo de atração pelos íons Ca^{2+} e OH^- .

As quantidades de CaCO_3 formadas ao longo do tempo em função dos teores de CA estão apresentadas na Figura 8.8a-b. Notou-se uma tendência de diminuição da

quantidade de CaCO_3 formado em função do progresso da hidratação para todas as dosagens de CA a longo prazo (Figura 8.8a). Já para idades mais jovens, não foi possível estabelecer uma relação direta entre a presença de CA a evolução da formação de CaCO_3 (Figura 8.8b).

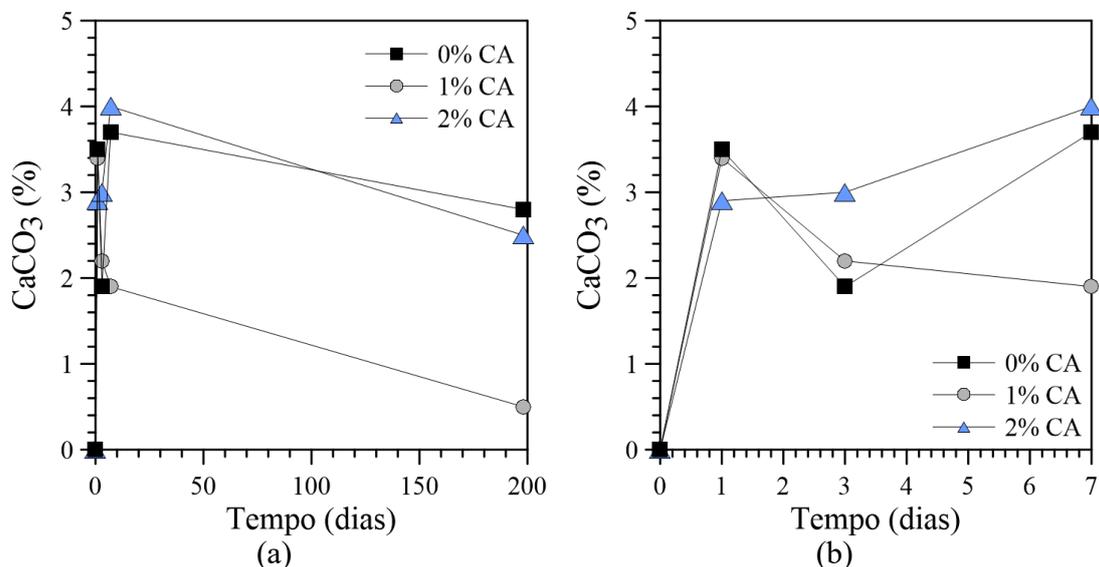


Figura 8.8 – Quantidade de CaCO_3 das pastas com teores de 0%, 1% e 2% de CA em função do tempo de cura até: (a) 198 dias; e (b) 7 dias.

Na Figura 8.9 estão mostradas as quantidades de CO_2 liberadas na descarbonatação do CaCO_3 e Mc ao longo do tempo, para os diferentes teores de CA. Na maioria dos casos houve um decréscimo de CO_2 liberado com o progresso da hidratação tanto proveniente do CaCO_3 quanto do Mc. Contudo, as quedas de CO_2 decorrentes da descarbonatação do CaCO_3 foram superiores às do Mc.

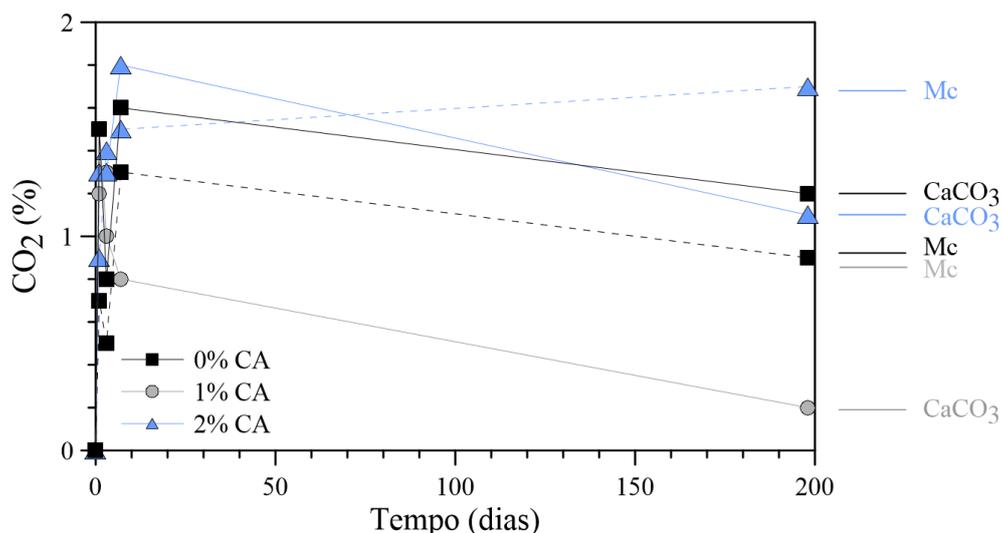


Figura 8.9 – Quantidade de CO₂ liberada da descarbonatação do CaCO₃ e do Mc.

As pastas aditivadas apresentaram o teor de CO₂ proveniente do Mc superior ao CaCO₃, diferente das pastas sem CA. Particularmente, o teor de 2% CA apresentou um comportamento atípico, visto que demonstrou ascensão e aumento da quantidade de CO₂ proveniente do Mc ao longo do tempo. Portanto, os resultados mostraram que a presença de CA tende a aumentar a formação de fases mais estáveis termicamente, neste caso do Mc frente ao CaCO₃.

LOTHENBACH *et al.* (2008) atestaram que a formação do Mc na presença de *filler* calcário estabiliza a etringita, conduzindo a redução da porosidade, em virtude do aumento do volume formado. É provável que o aumento da produção de CH exibido pelo teor de 2% CA parece estimular a formação a precipitação de outros tipos de hidratos a longo prazo, como Mc e AFt. Estas fases foram evidenciadas pelos difratogramas (seção 8.2.3).

A liberação de CO₂ procedente do Mc exibida pelas pastas sem CA pode estar relacionada com a presença de *filler* calcário no cimento, resultando na formação de monocarbonatos em substituição ao monossulfato. Segundo FELDMAN; RAMACHANDRAN; SEREDA, (1965); LOTHENBACH *et al.* (2008), mesmo em baixíssimo teor o *filler* calcário promove efeito na hidratação, pela elevada afinidade entre as fases aluminatos de cálcio e carbonatos. Na seção 2.5.5 foi discutido a formação de Mc em decorrência da presença de *filler* calcário na hidratação do cimento.

Todas as amostras foram moldadas exclusivamente para a realização deste ensaio, cumpriram as mesmas condições de cura e moagem. Não houve a utilização de solventes para estabilizar a hidratação, pois as leituras foram realizadas de forma imediata. Portanto, deve-se descartar a possibilidade de carbonatação devido às condições ambientais ou à execução do ensaio.

Os resultados mostraram que a redução da porosidade promovida pelo CA não foi causada pelo aumento da formação de CaCO_3 , porém sua presença contribui para a diminuição da porosidade. Segundo MORANDEAU; THIÉRY; DANGLA (2014) a redução da porosidade ocorre não somente pela carbonatação do CH, mas também do C-S-H. A descalcificação do C-S-H ocorre quando submetido à ambiente com CO_2 . Isto significa que os íons Ca^{2+} são removidos da estrutura do C-S-H e liberados para o poro, originando um C-S-H com volume e relação C/S menor do que o C-S-H não carbonatado, porém esta diminuição do volume é compensada pela precipitação de CaCO_3 .

MORANDEAU; THIÉRY; DANGLA (2014) alertaram sobre a dificuldade de quantificar a evolução da porosidade causada pela carbonatação do C-S-H, em virtude da estequiometria indefinida do gel de sílica, decorrente da incerteza da quantidade de água em seu interior, além do tipo de carbonato de cálcio formado (calcita, aragonita ou vaterita).

Segundo MORANDEAU; THIÉRY; DANGLA (2014) enquanto o C-S-H ainda está carbonatando, a carbonatação do CH desacelera e cessa, pois torna-se menos acessível para a carbonatação. A formação de uma camada de carbonato de cálcio sobre os cristais de CH impede sua dissolução e estabiliza o avanço da carbonatação (MORANDEAU; THIÉRY; DANGLA, 2014; SHEN; PAN; BAO, 2016).

De acordo com a Figura 8.10a, nota-se que o incremento da dosagem de CA não promoveu aumento considerável na quantidade de água total combinada para as maiores idades. Embora as diferenças não tenham sido expressivas, vale destacar que o teor de 2% CA apresentou o maior progresso ao longo do tempo e possui o maior potencial de aumento com a evolução da hidratação. Por outro lado, nas idades iniciais até 7 dias de hidratação, a máxima dosagem exibiu invariavelmente a menor quantidade de água

combinada total, o que está de acordo com o efeito retardante do CA indicado pelas curvas de fluxo de calor apresentadas na seção 8.2.1 (Figura 8.10b).

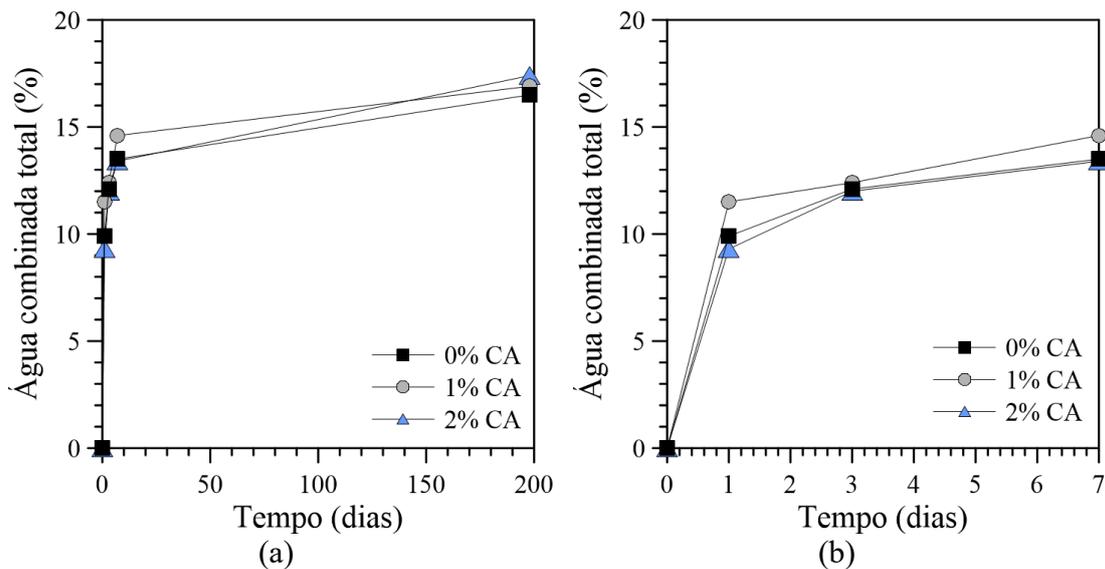


Figura 8.10 – Quantidade de água combinada total das pastas com teores de 0%, 1% e 2% de CA em função do tempo de cura até: (a) 198 dias e (b) 7 dias.

Na Figura 8.11 estão apresentados os teores estimados de CH, Mc, CaCO₃, e água combinada total aos 198 dias de hidratação. As quantidades de CH variaram entre 24% a 29%, exibindo progresso com o incremento do teor de CA. O teor de água combinada total foi em torno de 17% para todos os tipos de mistura. Enquanto, o teor de CaCO₃ oscilou abaixo de 3%. Por fim, a quantidade de Mc formada foi 12%, com exceção da dosagem de 2% CA que apresentou 22%.

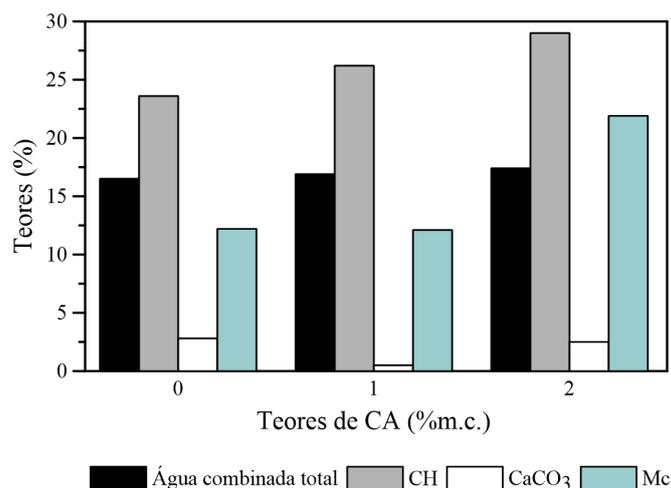


Figura 8.11 – Quantificação do CH, CaCO₃, Mc e C-S-H das pastas com diferentes teores CA curadas por 198 dias.

Os resultados de TG obtidos por HUANG; YE; DAMIDOT (2013) também indicaram maior quantidade de CH formado como produtos de cicatrização, portanto, suas perdas de massa foram de 78%, 17% e 5% correspondentes ao CH, C-S-H, e CaCO_3 respectivamente. ZIZKOVA *et al.* (2018) também constataram por DTA que a presença de 1,5% CA em compósitos com PP aumentou a quantidade de CH em relação à referência.

Portanto, percebeu-se a estabilidade da quantidade de água combinada total mesmo com o aumento do CA, revelando que sua atividade pozolânica e efeito de nucleação não foram consideráveis até 198 dias. Este comportamento vai ao encontro dos baixos teores de SiO_2 e Al_2O_3 presentes no CA de acordo com os resultados de FRX (seção 5.2.2).

Além disso, o aumento da quantidade de CH efetivamente formado em função do incremento do teor de CA mostrou que a quantidade excedente de CH não foi consumida pelas reações pozolânica do CA. Este comportamento confirmou o mecanismo de hidratação tardia do CA a longo prazo, conforme discutido em detalhes na seção 2.5.5.

A relação de dependência entre as reações do CA e o tempo é controlada não apenas pelo suprimento de CH que acontece depois das reações de hidratação do cimento, mas também pelo aumento do refinamento da microestrutura que tende a diminuir a taxa e a duração das reações. Portanto, como o CA diminui a permeabilidade da matriz, é compreensível que a hidratação aconteça em velocidade muito baixa em virtude desses dois fatores (ESTEVEES, 2011).

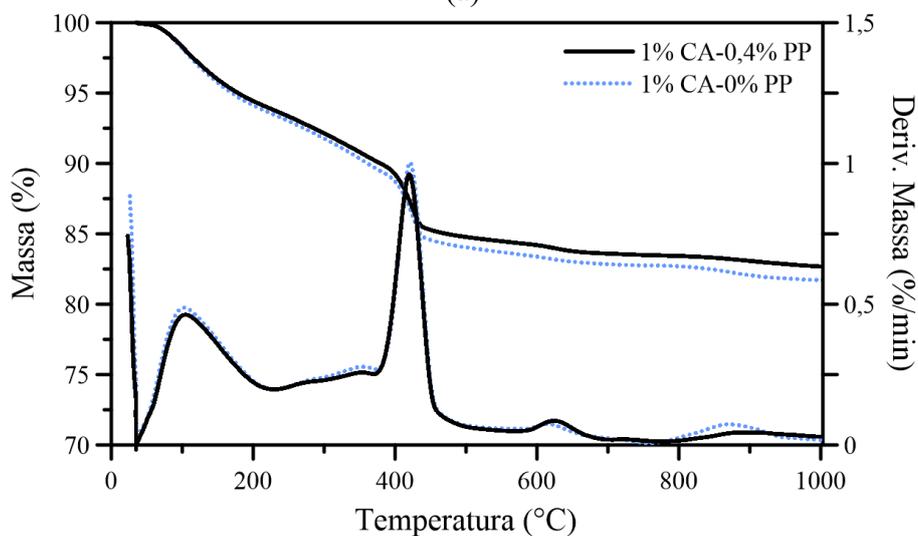
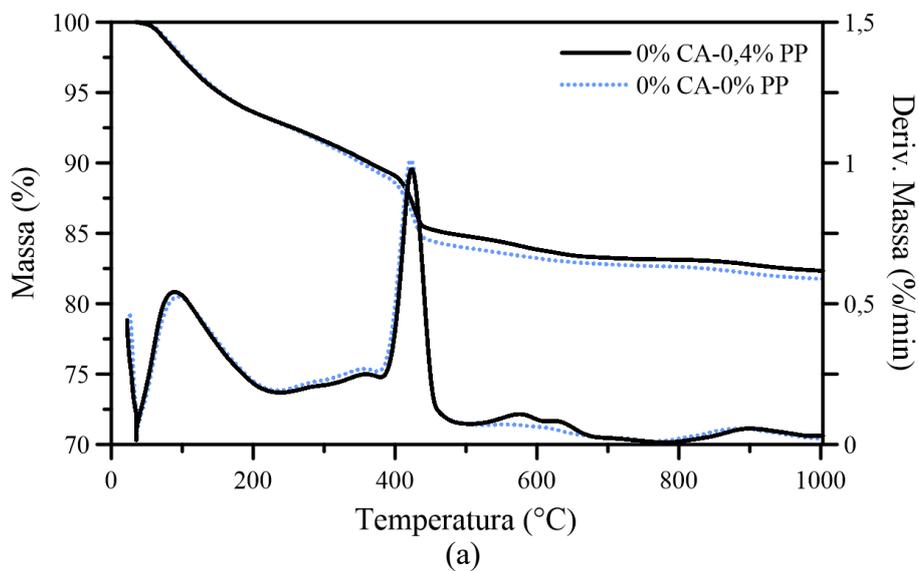
Neste sentido, PAZDERKA (2016); PAZDERKA; HÁJKOVÁ (2016); REITERMAN; PAZDERKA (2016) acrescentam que a reação do CA só acontece quando o poro atinge certo nível de umidade. Porém, na ausência de umidade os “ativos químicos” do CA ficam em estado de dormência prontos para serem reativados quando em contato com a água novamente. Portanto, a facilidade de acesso da água vai depender do grau de refinamento da estrutura de poro, conseqüentemente, implicar no mecanismo de hidratação tardia do CA.

Como já discutido, todas as pastas apresentaram teor de CaCO_3 inferior a 3%, indicando que o CaCO_3 não foi o principal produto proveniente da ação do CA. Por outro lado, particularmente, para as pastas com 2% CA notou-se o acréscimo pronunciado de Mc com o decréscimo do teor de CaCO_3 com o avanço da hidratação.

Este comportamento indicou o aumento da formação de Mc com elevada estabilidade térmica, em detrimento de CaCO_3 menos estáveis. Vale frisar ainda, que a descarbonatação do Mc foi incompleta à 1000 °C, ou seja, não foi possível medir toda quantidade de Mc formada aos 198 dias. Além disso, percebeu-se nitidamente para o teor de 2% CA que a perda de massa na TG continua aumentando mesmo aos 198 dias.

8.2.2.3. Comparação das pastas com e sem PP

Na Figura 8.12a-c estão apresentadas as curvas típicas TG/DTG das pastas com 0% e 0,4% PP aos 198 dias para os diferentes teores de CA. Como a natureza química dos produtos de hidratação formados são as mesmas em ambos os sistemas cimentícios, logo o objetivo desta seção foi comparar quantitativamente os hidratos formados nas pastas com e sem PP, afim de avaliar a possibilidade de efeito sinérgico entre PP e CA.



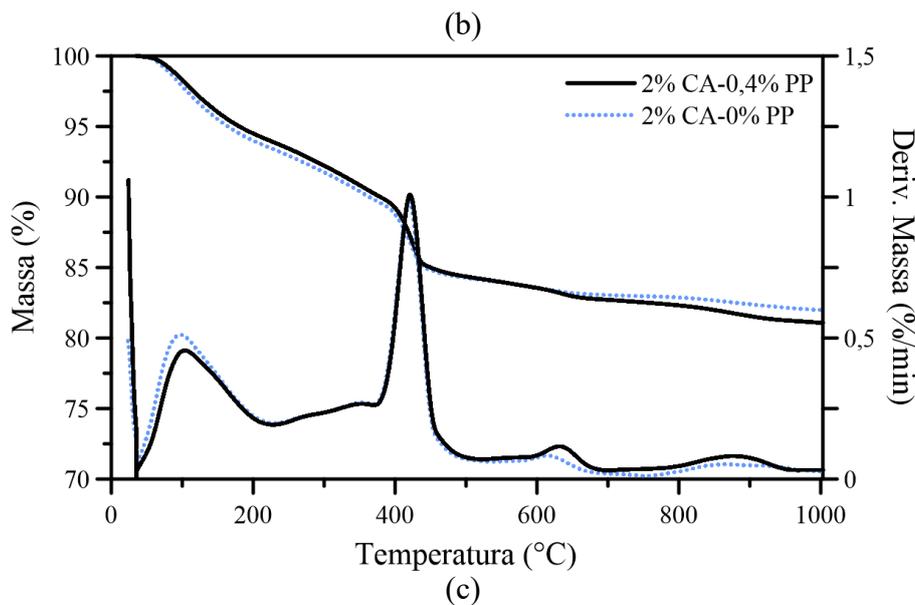


Figura 8.12 – Curvas TG/DTG das pastas com e sem PP na idade de 198 dias com teores de: (a) 0%, (b) 1% e (c) 2% de CA.

De acordo com a Figura 8.13, é notável o incremento da quantidade de CH efetivamente formado com a evolução da hidratação em ambos os tipos de pastas.

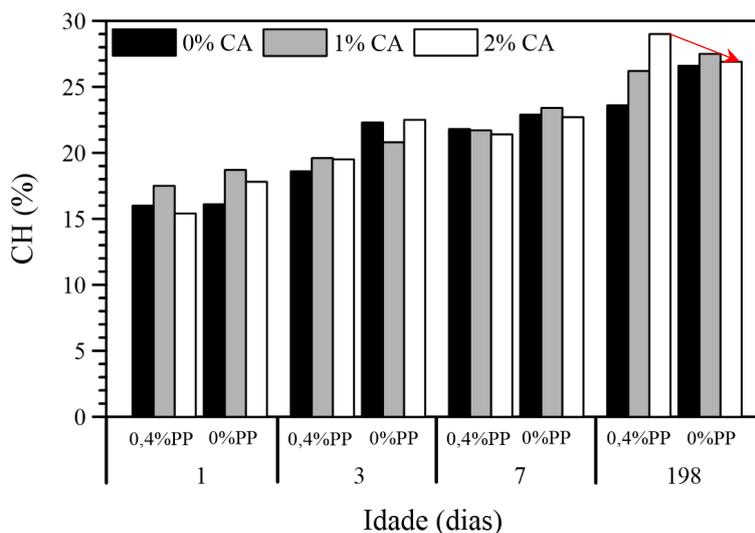


Figura 8.13 – Quantidade de CH formado ao longo do tempo das pastas com e sem PP em função dos teores de CA.

Via de regra, as pastas fibrosas apresentaram quantidades de CH inferiores às pastas sem PP para todos os teores de CA, exceto para dosagem de 2% CA aos 198 dias. Portanto, notou-se o efeito sinérgico entre a máxima dosagem de CA e a inclusão de PP no aumento da produção de CH. Logo, a pasta fibrosa com 2% CA exibiu o acréscimo de 8% no teor de CH em relação à pasta sem PP, enquanto os teores de 1% e 0% CA

apresentaram os decréscimos de 5% e 11%, respectivamente. Diante disso, o aumento o progresso da hidratação associado ao emprego da dosagem máxima de CA em conjunto com as fibras de PP potencializam a formação de CH.

Na Figura 8.14 estão apresentadas as quantidades de CaCO_3 ao longo do tempo das pastas com e sem PP para diferentes teores de CA. Notou-se que a inclusão das fibras de PP associada a dosagem de 2% CA potencializou a formação de CaCO_3 . Este comportamento foi claramente identificado em todas as idades exceto em 1 dia, devido ao retardo considerável particularmente quando a dosagem de 2% CA foi empregada junto com as fibras de PP, conforme demonstrado pelas curvas calorimétricas e discutido na seção 8.2.1.3.

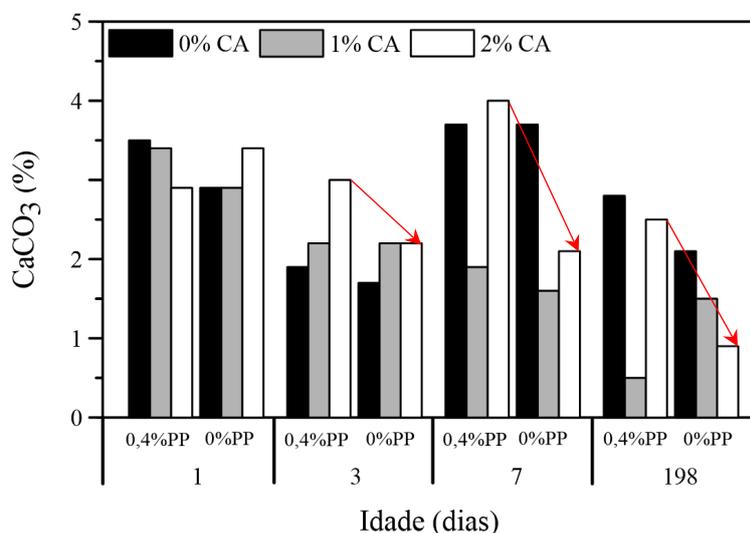


Figura 8.14 – Quantidade de CaCO_3 formado ao longo do tempo das pastas com e sem PP em função dos teores de CA.

Em geral, confirmou-se que a presença de CA causou o aumento do teor de Mc nas pastas com e sem PP (Figura 8.15). Novamente, é bastante nítido o efeito sinérgico de 2% CA e PP na produção do Mc.

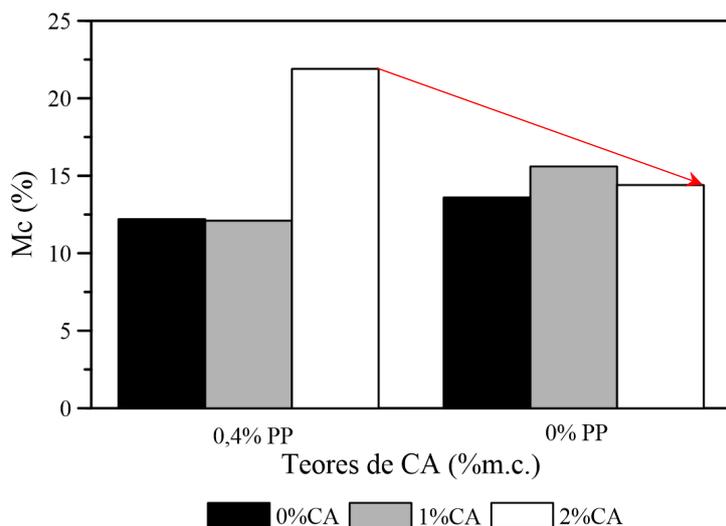
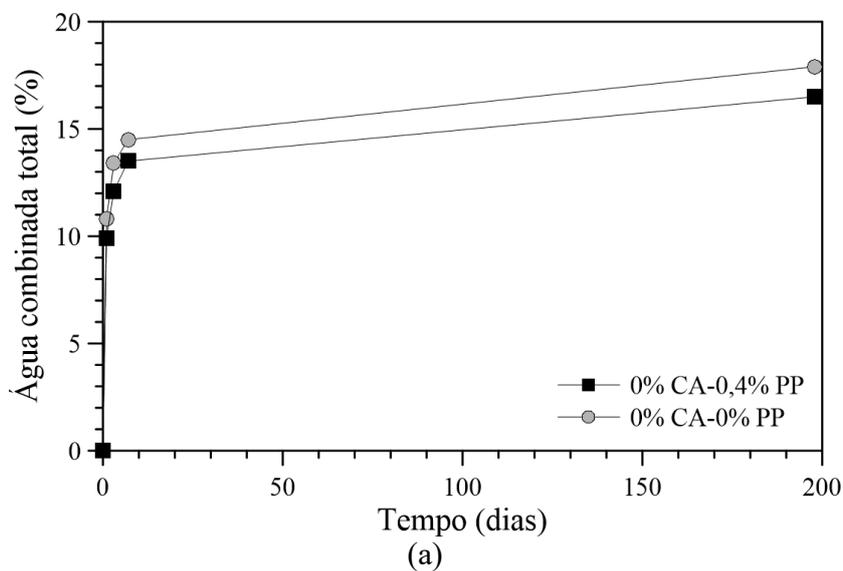


Figura 8.15 – Quantidade de Mc formado ao longo do tempo das pastas com e sem PP em função dos teores de CA.

Segundo a Figura 8.16, constatou-se que as pastas fibrosas apresentaram quantidade de água total combinada inferior às pastas sem PP, as reduções foram em torno de 6%. Porém a presença de 2% CA nas pastas fibrosas modificaram este comportamento, de maneira que ambos os tipos de pastas alcançaram praticamente a mesma quantidade de água total combinada aos 198 dias.



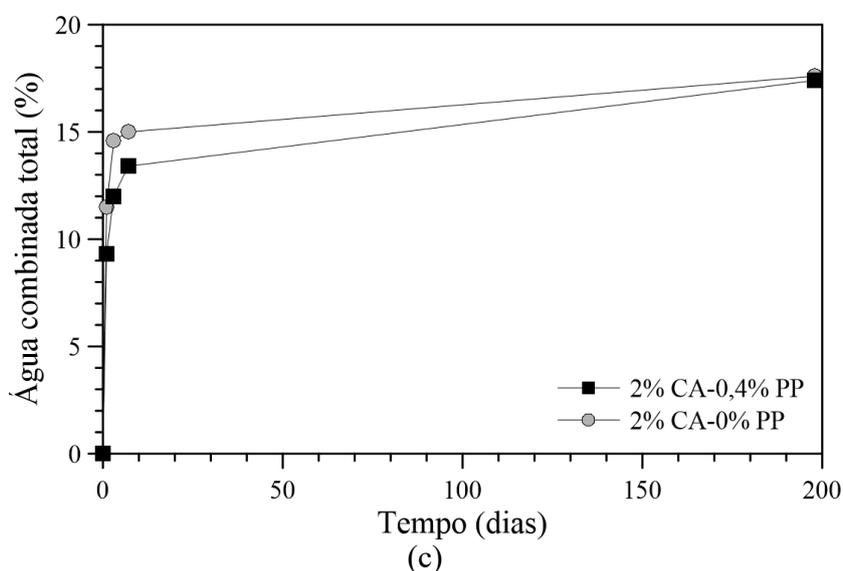
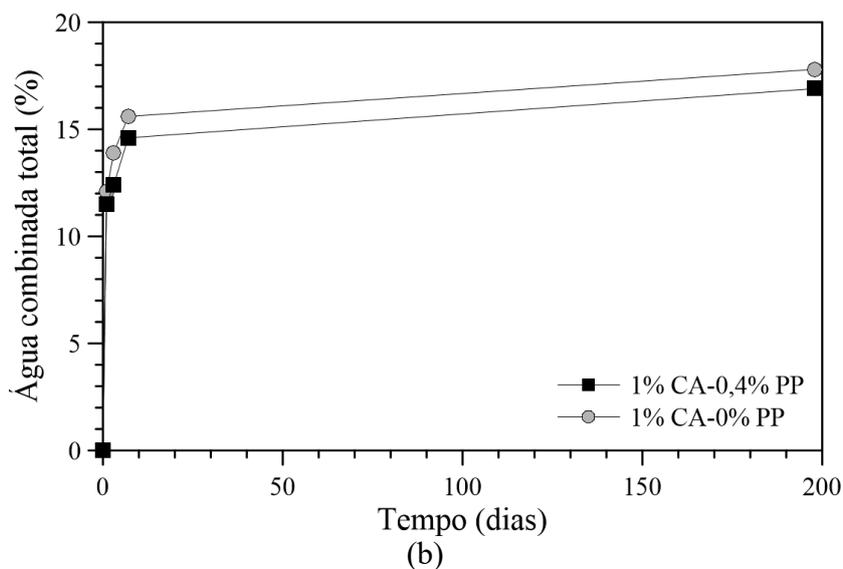


Figura 8.16 – Quantidade de água combinada total das pastas com e sem PP em função do tempo de cura para teores de: (a) 0%, (b) 1% e (c) 2% de CA.

Em geral, a presença de PP reduziu a quantidade de produtos formados nas idades avaliadas. Porém, quando as fibras foram empregadas com 2% CA percebeu-se o aumento da produção dos compostos.

Em princípio a presença de PP não estimula a formação de CH, conseqüentemente, não aumenta a precipitação de CaCO_3 ou Mc, devido à ausência de grupo hidroxila em sua estrutura molecular (OH^-), presente em outros tipos de fibras sintéticas (itens 5.2.4e 5.2.5). Portanto, os grupos metilo ($-\text{CH}_3$) do PP arranjados em sua estrutura molecular garantem baixa polaridade, em virtude do compartilhamento uniforme dos elétrons de

carbono com os hidrogênio e a baixa diferença de eletronegatividade entre os átomos (NISHIWAKI *et al.*, 2012).

Por outro lado, a máxima dosagem de CA aliada a presença do PP inverteu este quadro, de forma que a precipitação de CH, CaCO₃ e Mc foram estimuladas. É possível que este comportamento tenha acontecido devido a interação entre o revestimento das fibras de PP e o CA. As fibras de PP são submetidas a tratamentos de superfície para melhorar sua molhabilidade, a fim de superar a natureza hidrofóbica do PP em relação à matriz cimentícia (BENTUR; MINDESS; VONDRAN, 1989; FAHMY; LOVATA, 1987; ZHANG; GOPALARATNAM; YASUDA, 2000). Atualmente, estão disponíveis comercialmente fibras de PP com propriedades físicas e químicas modificadas, capazes de promover um reforço mais efetivo. Estas fibras de PP são tratadas para melhorar seu caráter hidrofóbico e afinidade com a matriz cimentícia, possuir durabilidade compatível com o cimento e melhorar a aderência na região fibra-matriz (GARCEZ, 2009; IKAI *et al.*, 2006; PAKRAVAN; JAMSHIDI; LATIFI, 2012).

8.2.3. Difração de raios X

Na Figura 8.17 são apresentados difratogramas típicos obtidos para as pastas com 0,4% PP, curadas por 198 dias, com diferentes teores de CA. A alteração das dosagens de CA (0%, 1% e 2% m.c.), das idades de hidratação (3, 7 e 198 dias) e dos teores de PP (0% e 0,4% V_f) não causou mudança dos compostos observados nos difratogramas. No APÊNDICE A estão plotados os demais difratogramas das pastas com e sem PP, com diferentes dosagens de CA e idades de hidratação.

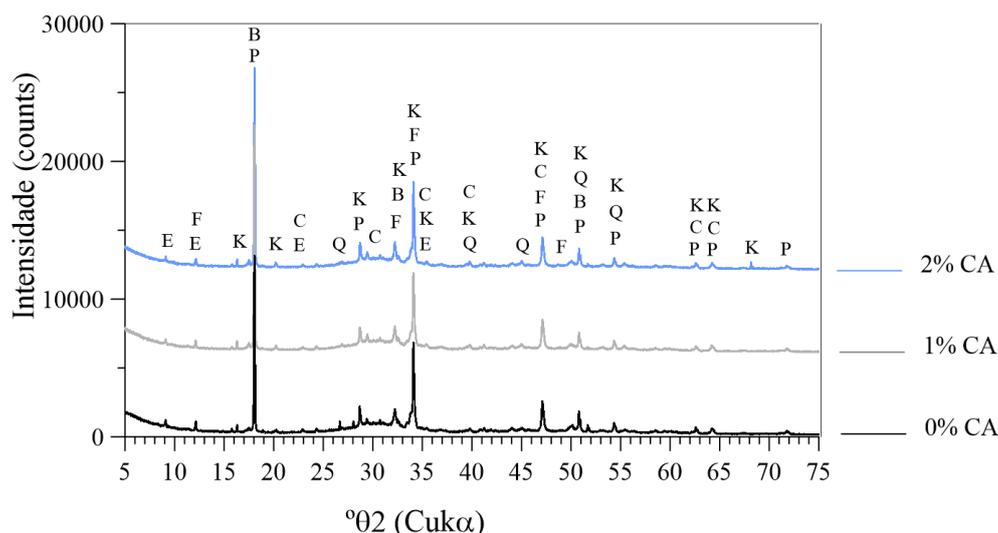


Figura 8.17 – Difratomogramas típicos das pastas com 0,4% PP, curadas por 198 dias, com diferentes teores de CA (0%, 1% e 2% m.c.). (P: Portlandita, E: Etringita, F: Ferrita, B: Belita, C: Calcita, Q: Quartzo, K: C-A-S-H).

Os principais compostos encontrados nos difratogramas foram CH, AFt, calcita e katoita (C-A-S-H), além de quartzo e dos compostos do cimento como C_2S e C_4AF . Estes resultados estão de acordo com os obtidos por análise térmica que indicaram os mesmos compostos formados em função da variação da dosagem de CA (item 8.2.2).

Além da presença de CH e quartzo, os espectros Raman também confirmaram a presença C_2S e C_4AF , compostos do cimento com hidratação mais lenta, discutidos na seção 8.3.2. Mesmo após um ano de hidratação, as principais fases anidras do cimento detectadas por LOTHENBACH *et al.* (2008) também foram belita e ferrita, além de calcita em pastas com e sem *filler* calcário.

DWECK *et al.* (2000) identificaram especialmente CH e calcita em pastas com relação água/cimento 0,50 produzidas com cimento contendo *filler* calcário, o posicionamento dos picos foi coincidente com os resultados aqui obtidos. Da mesma forma, a identificação de calcita obtida por GOTO *et al.* (1995); MORANDEAU; THIÉRY; DANGLA (2014) foram muito coerentes com os difratogramas obtidos.

Para as condições de ensaio adotadas, não foram identificados picos intensos de Mc, de acordo com a localização dos picos reportados por LOTHENBACH *et al.* (2007). LOTHENBACH *et al.* (2008) asseguram que em virtude das fases AFm, que abrangem os hemi e monocarbonatos, possuem baixa cristalinidade e variações em sua composição, podem haver mudanças na posição e intensidade dos picos.

De outra forma, GABROVŠEK; VUK; KAUCIC (2008) reportaram reflexões intensas de I_{100} ($11,669^\circ 2\theta$) e I_{90} ($23,481^\circ 2\theta$) de monocarbonato sintetizado. Assim, como não há consenso na literatura a respeito da decomposição de monocarbonato a 900°C por TG, os resultados mostrados pelos difratogramas não são conclusivos, pois não se pode descartar a possibilidade de que seu espectro tenha ficado sobreposto a outras fases hidratadas do cimento por não possuir picos tão intensos.

A detecção de AFt nos difratogramas reforça a possibilidade da presença de Mc, pois de acordo com LOTHENBACH *et al.* (2008), sua presença estabiliza indiretamente a fase AFt, contribuindo para a redução da porosidade.

A Figura 8.18 representa uma aproximação do eixo y da Figura 8.17, para destacar a região amorfa evidenciada entre $25\text{-}38^\circ 2\theta$, que pode ser atribuída ao C-S-H pouco cristalino. Conforme discutido na seção 8.2.2.1, é possível que o C-S-H esteja parcialmente carbonatado, devido à presença do *filler* calcário na composição do CA. As micrografias cujos espectros de EDS confirmam a presença de carbono misturado na microestrutura do material (item 8.3.1).

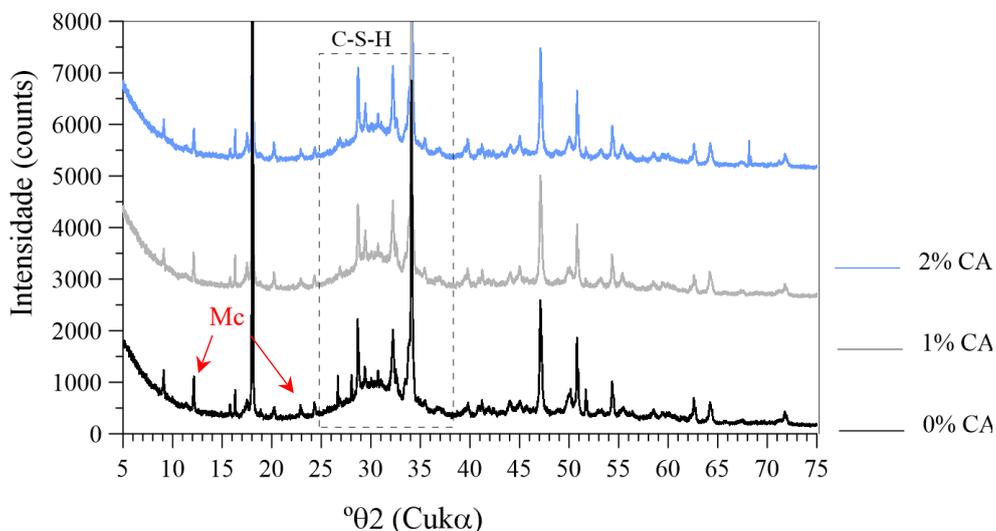


Figura 8.18 – Detalhe dos difratogramas das pastas com diferentes dosagens de CA.

8.2.4. Microscopia eletrônica de varredura

O objetivo desta seção foi analisar qualitativamente a atuação do CA no refinamento de poros da matriz e a precipitação de hidratos na superfície da fibra de polipropileno (PP). Portanto, o ensaio de MEV com EDS acoplado foi realizado na região da matriz

cimentícia de seções polidas, enquanto a avaliação da superfície da fibra foi realizada em amostras fraturadas. As pastas possuem relação água/cimento de 0,33 com 0,4% PP e diferentes dosagens de CA (0%, 1% e 2% m.c.).

8.2.4.1. Matriz

De acordo com as micrografias das seções polidas, percebeu-se que as amostras com CA exibiram alguns poros de ar aprisionado completamente preenchidos na região interna da matriz, enquanto as pastas sem CA não demonstraram este comportamento (Figura 8.19a-b). Como já abordado na seção 2.5.5, este efeito confirma o mecanismo de ação dos aditivos cristalizantes, que além de cicatrizar as fissuras, densificam a microestrutura da matriz.

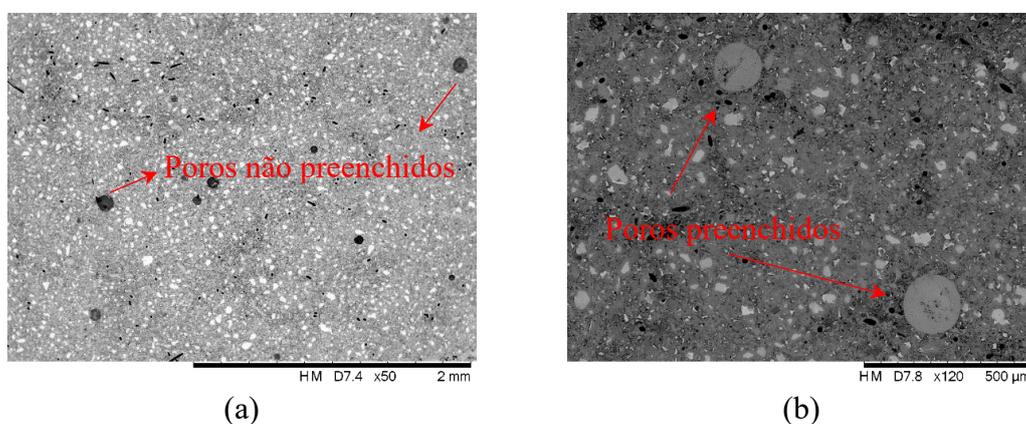
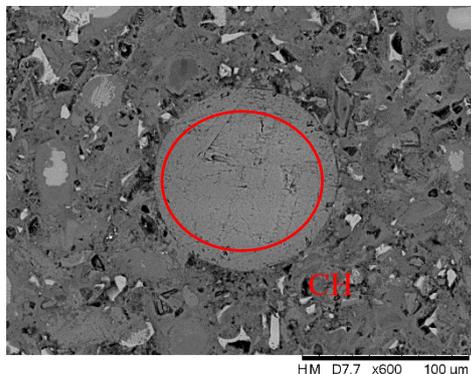


Figura 8.19 – Micrografias das seções polidas (imagens de elétrons retroespalhados): (a) magnificação de 50X para 0% CA e (b) magnificação de 120X para 2% CA.

A habilidade de cicatrização do CA depende de pelo menos dois fatores relacionados com o tempo: a disponibilidade de espaço e a presença de componentes essenciais para as reações, como CA e CH. Segundo TERMKHAJORNKIT *et al.* (2009), a precipitação preferencial dos hidratos ocorre nos meso e macroporos, se os volumes forem muito pequenos a hidratação pode parar. Ainda segundo estes autores, mesmo que o CH seja carbonatado, para períodos muito longos de hidratação, enquanto houver CA, a capacidade de cicatrização pode ser ativada pelo fornecimento de CH na solução.

A ação do CA no refinamento de poros da microestrutura é largamente reconhecida (item 2.5). Porém, esta pesquisa revelou que uma das contribuições do CA é o aumento da quantidade de hidratos formados a longo prazo.

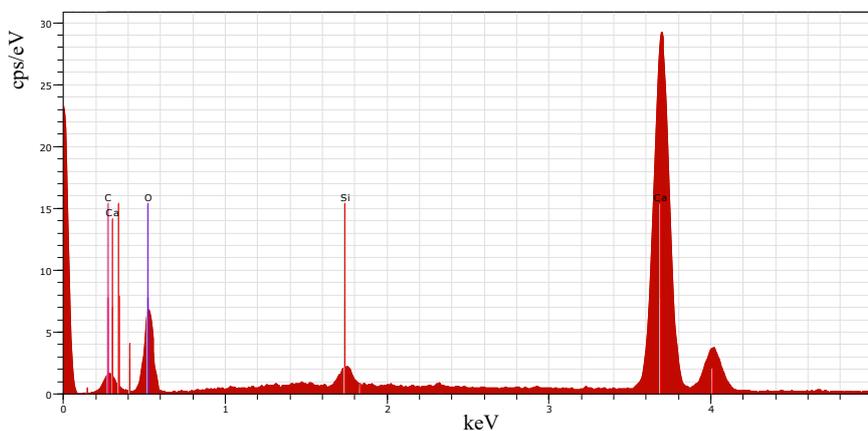
A microanálise por EDS indicou que o produto precipitado na região interna dos poros foi normalmente o CH com traços de carbono (Figura 8.20a-c). Novamente, vale destacar que o preenchimento completo dos poros só foi observado nas amostras com CA.



(a)

Elementos	Átomo (%)
O	63,00
Ca	30,00
C	7,00

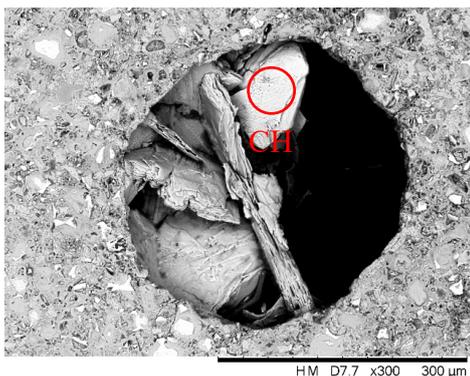
(b)



(c)

Figura 8.20 – (a) Micrografia da seção polida (imagem de elétrons retroespalhados) com magnificação de 600X; (b) quantificação dos elementos encontrados no poro preenchido indicado em (a); e (c) espectro de EDS do poro preenchido indicado em (a), típico para 1% e 2% CA.

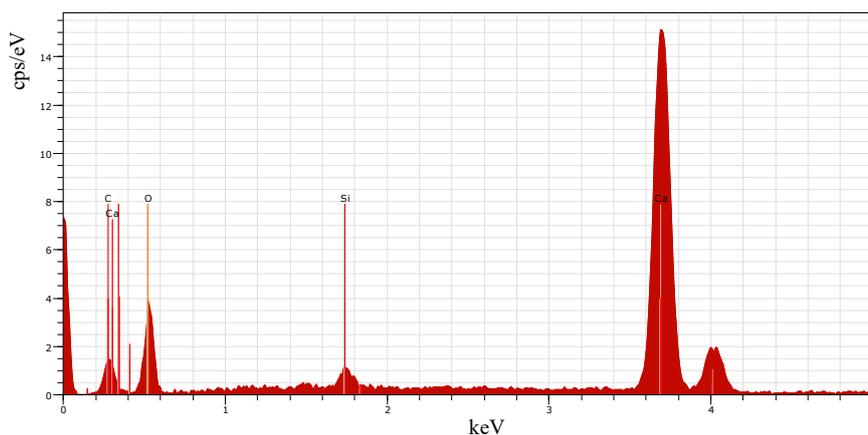
Poros parcialmente preenchidos foram observados em amostras produzidas com todos os teores de CA. A Figura 8.21a-c apresenta uma microanálise por EDS de uma partícula dentro de um poro parcialmente preenchido, possivelmente composta por CH com traços de carbono.



Elementos	Átomo (%)
O	58,20
Ca	27,91
C	12,84
Si	1,05

(b)

(a)

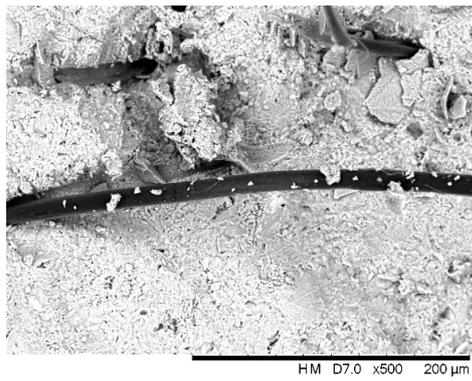


(c)

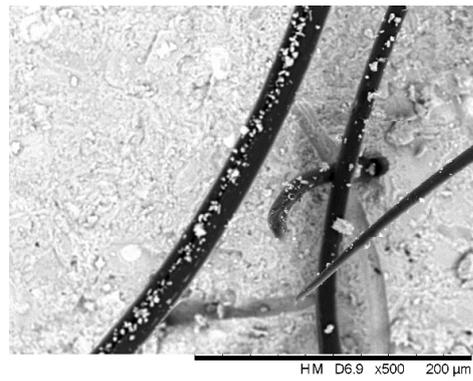
Figura 8.21 – (a) Micrografia da seção polida (imagem de elétrons retroespalhados) com magnificação de 300X; (b) quantificação dos elementos encontrados na partícula indicada em (a); e (c) espectro de EDS da partícula indicada em (a), típico para todos os teores de CA.

8.2.4.2. Reforço

A análise qualitativa das micrografias, imagens de elétrons secundários com magnificação de 500X, indicou o aumento na quantidade de cristais precipitados na superfície da fibra de PP com o incremento da dosagem de CA (Figura 8.22a-b). Este efeito corrobora a eficácia dos tratamentos superficiais para melhorar a capacidade de nucleação e precipitação na superfície do PP visando a diminuição de seu caráter hidrofóbico e o aumento do contato íntimo com a matriz de cimento (BENTUR, ARNON; MINDESS, 2007; IKAI *et al.*, 2006).



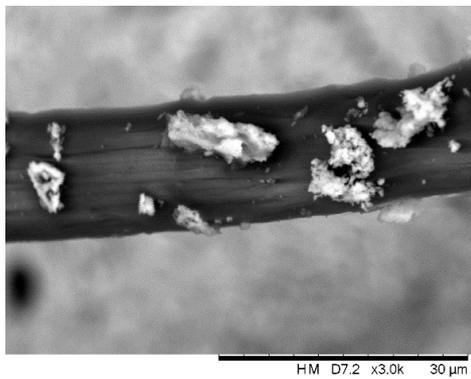
(a)



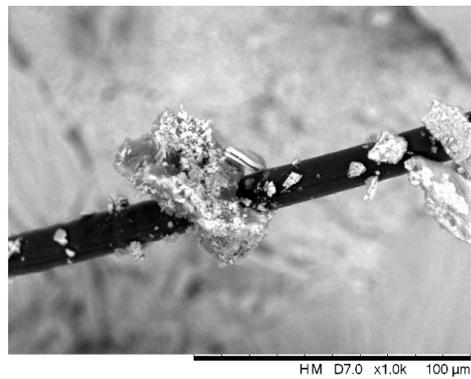
(b)

Figura 8.22 – Imagens de elétrons secundários de produtos precipitados na superfície das fibras de PP:
(a) 0% CA e (b) 2% CA.

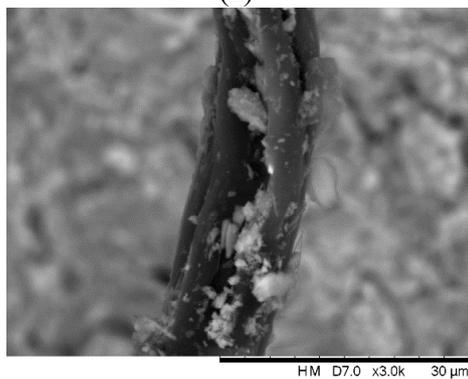
Na Figura 8.23a-f são mostrados em maior detalhe produtos precipitados na superfície das fibras de PP.



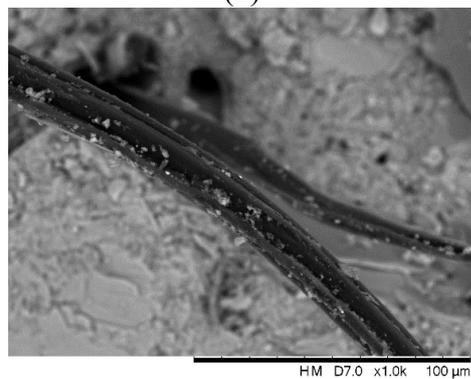
(a)



(b)



(c)



(d)

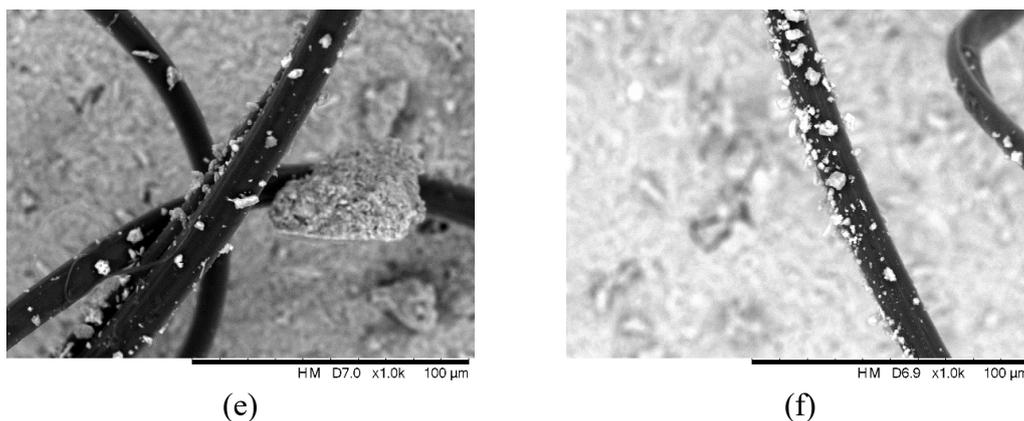


Figura 8.23 – Imagens de elétrons secundários mostrando em detalhe produtos precipitados na superfície das fibras de PP: (a) e (b) 0% CA; (c) e (d) 1% CA; e (e) e (f) 2% CA.

PAKRAVAN; JAMSHIDI; LATIFI (2012), constataram que o efeito das interações mecânicas (fricção e intertravamento) na energia de adesão é 100 vezes superior ao efeito das interações químicas das fibras de PP.

NISHIWAKI *et al.* (2012) reportaram que o PP não possui tendência de precipitação intensa de hidratos em sua superfície em virtude da fraca de força polar dada pela ausência do grupo funcional hidroxila (OH^-) em sua estrutura molecular, como já visto na seção 8.2.1.2. Contudo, pode-se observar claramente nas micrografias a precipitação de produtos sobre a fibra, ou seja, possivelmente o PP atua como uma superfície para nucleação preferencial dos materiais cimentícios, contribuindo para os mecanismos de transferência de tensões químicos e, principalmente, mecânicos. Este efeito e a maior quantidade de produtos na superfície do PP fortaleceram sua ancoragem mecânica e contribuíram com o ganho de tenacidade na pós-fissuração, sobretudo, pelas pastas com 2% CA através do aumento da aderência fibra-matriz, discutido na análise mecânica do Capítulo 7.

8.3. NA FISSURA

8.3.1. Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 8.24a-c, são mostradas imagens que apresentam uma visão geral da região da fissura ao longo da seção transversal polida dos corpos de prova, com nível de dano de 100 μm , para os diferentes teores de CA. As imagens de campo estendido foram obtidas

através da junção de imagens de elétrons retroespalhados de campos parcialmente sobrepostos.

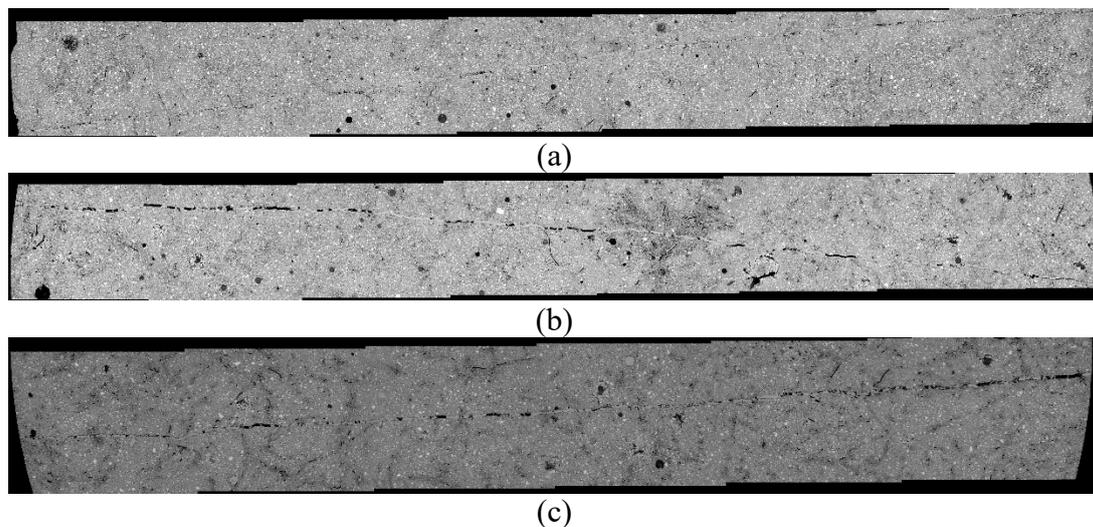
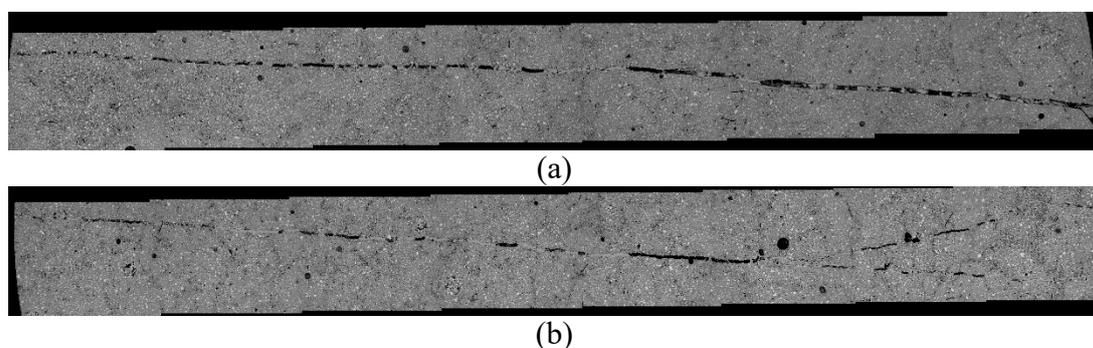


Figura 8.24 – Imagens de campo estendido da seção transversal polida, mostrando os produtos de cicatrização ao longo da fissura em corpos de prova com nível de dano de 100 μm e 178 dias de hidratação: (a) 0% CA; (b) 1% CA e (c) 2% CA.

Para as condições do ensaio e de preparo da amostra (item 4.5.3.5.3.4), a dosagem de 0% CA exibiu o maior grau de preenchimento da fissura com produtos de hidratação aos 178 dias. No entanto, vale ressaltar que estas imagens fornecem apenas uma indicação qualitativa do selamento na região interna, pois representa um único plano de corte da amostra.

O grau de preenchimento com produtos de cicatrização demonstrado pelas amostras com nível de dano de 200 μm (Figura 8.25) foi inferior às de 100 μm (Figura 8.24). Mais uma vez, ressalta-se que essas imagens representam apenas uma estimativa qualitativa do selamento das fissuras. A Figura 8.25c mostra a formação de hidratos tanto nos espaços da fissura, quanto nos poros da matriz, como visto na seção 8.2.4.1.

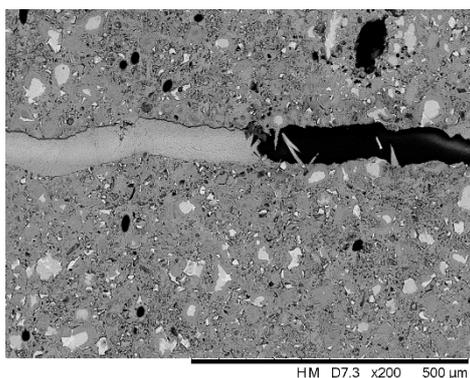




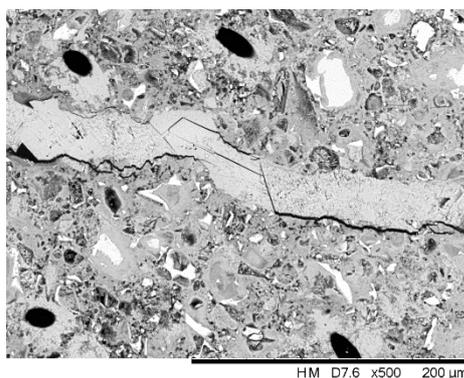
(c)

Figura 8.25 – Imagens de campo estendido da seção transversal polida, mostrando os produtos de cicatrização ao longo da fissura em corpos de prova com nível de dano de 200 μm e 178 dias de hidratação: (a) 0% CA; (b) 1% CA e (c) 2% CA.

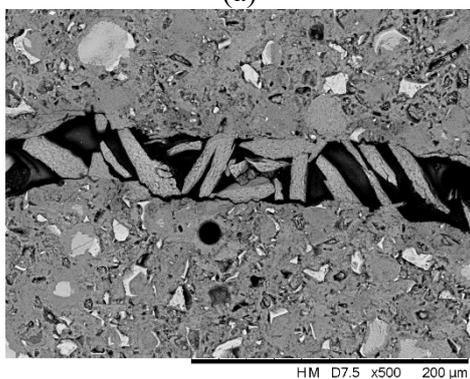
Na Figura 8.26a-d estão ilustrados diferentes graus de preenchimento com produtos de cicatrização na região da fissura.



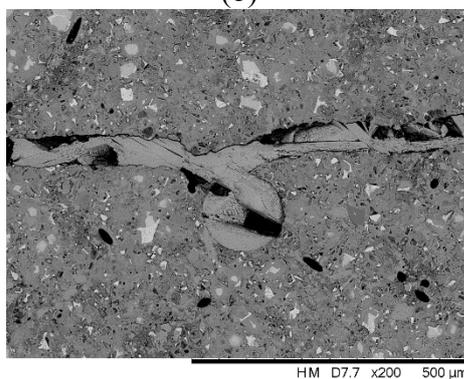
(a)



(b)



(c)



(d)

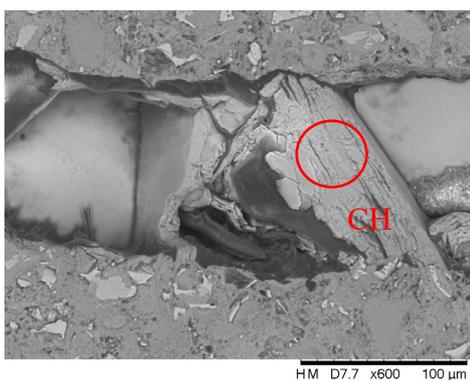
Figura 8.26 – Micrografias (imagens de elétrons retroespalhados) mostrando os diferentes graus de preenchimento da região interna da fissura: (a) região preenchida à metade; (b) região totalmente preenchida; (c) região parcialmente preenchida; (d) preenchimento parcial da fissura e poro.

Notou-se que independentemente da variação da dosagem de CA ou do nível de dano (100 μm ou 200 μm), as amostras apresentaram regiões parcialmente ou totalmente preenchidas com produtos de cicatrização na região da fissura e com formação de pontes relativamente espaçadas Figura 8.26a-d.

De acordo com a Figura 8.26c observou-se que o sentido de crescimento dos hidratos na região da fissura foi da periferia para o centro, enquanto que as micrografias obtidas por QIAN *et al.* (2009) demonstraram uma concentração de crescimento de hidratos ao longo da região periférica da fissura antes de sua propagação para a região central.

O preenchimento parcial das fissuras apenas no entorno das fibras de PP em FRCCs também foi observado por KODA; MIHASHI; NISHIWAKI, 2011; NISHIWAKI *et al.* (2012). O maior espaçamento entre os precipitados na superfície da fissura foi atribuído à fraca força intermolecular das fibras de PP, provocada pela ausência dos íons hidroxilas (OH^-). Segundo estes autores a baixa polaridade resulta no fraco campo eletromagnético capaz de atrair os íons Ca^{2+} , conforme sua constituição química discutida na seção 5.2.4.

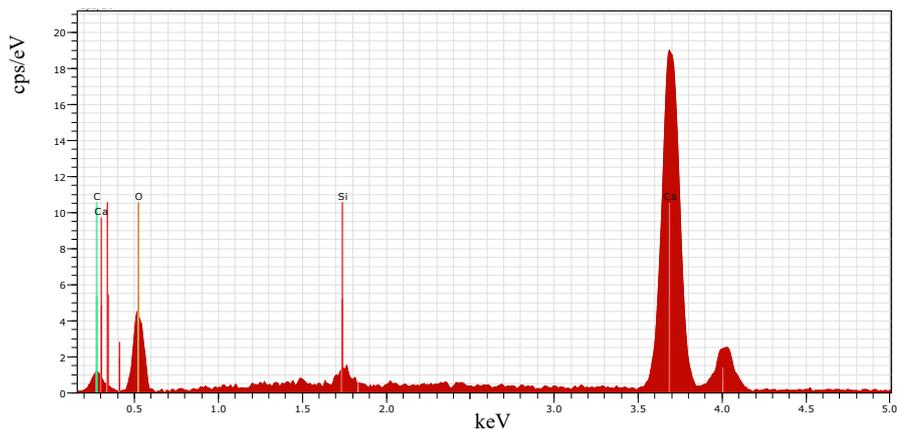
Nas Figura 8.28 até Figura 8.31 estão apresentas a micrografia da seção polida, bem como as quantidades dos elementos identificados acima de 1% e espectro de EDS. Em geral, os produtos de cicatrização não variaram em função da abertura de fissura, nem do teor de CA. Microanálises por EDS revelaram que o produto da cicatrização das fissuras visualizado com maior frequência foi o CH. Também foram identificados C_4AF e SiO_2 . Vale mencionar que todos os hidratos formados e grãos anidros apresentaram traços de carbono em quantidades variadas. Não foi estabelecida uma relação entre a dosagem de CA e o teor de carbono. A incidência de carbono é oriunda da presença de *filler* calcário, especialmente na composição do CA (item 5.2.2). Não se descarta também uma pequena contaminação do MEV.



(a)

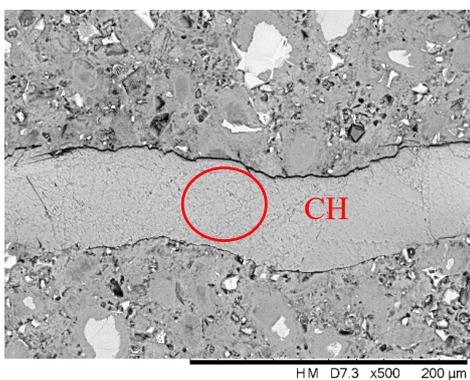
Elementos	Átomo (%)
O	55,82
Ca	25,64
C	18,54

(b)



(c)

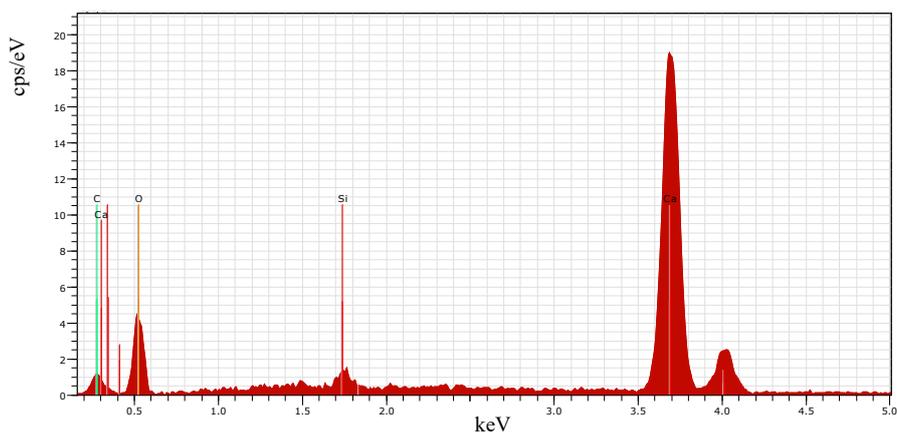
Figura 8.27 – (a) Micrografia da seção polida (imagem de elétrons retroespalhados) com magnificação de 600X; (b) quantificação dos elementos encontrados na região indicada em (a); e (c) espectro de EDS da região indicada em (a) para 0% de CA.



(a)

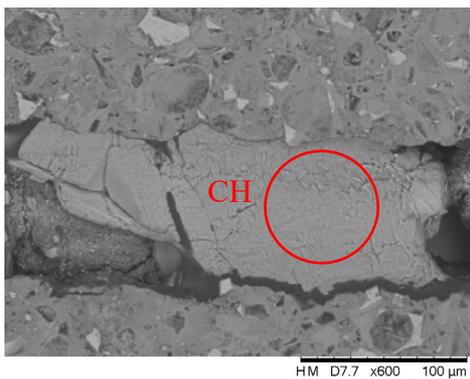
Elementos	Átomo (%)
O	62,65
Ca	29,47
C	7,87

(b)



(c)

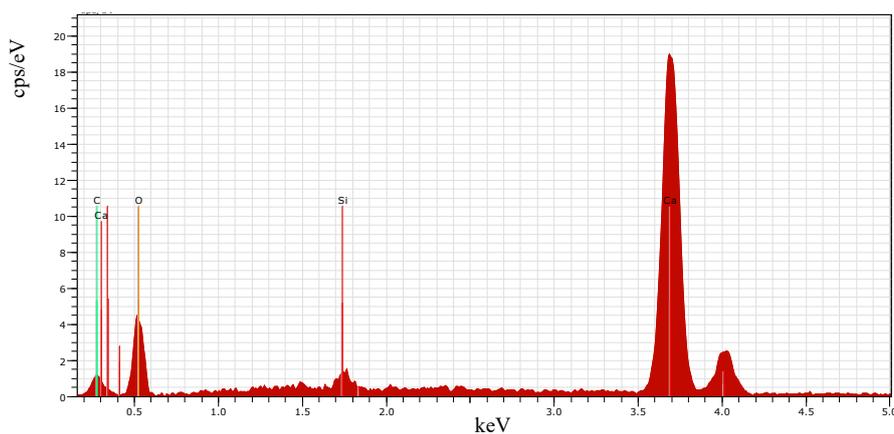
Figura 8.28 – (a) Micrografia da seção polida (imagem de elétrons retroespalhados) com magnificação de 600X; (b) quantificação dos elementos encontrados na região indicada em (a); e (c) espectro de EDS da região indicada em (a) para 1% de CA.



(a)

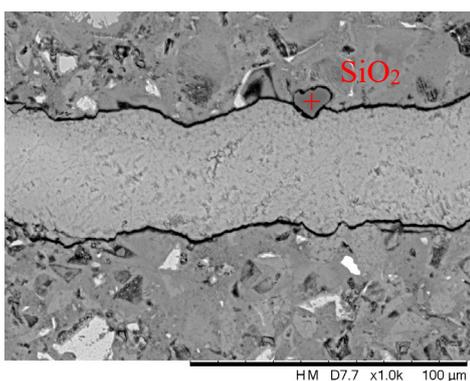
Elementos	Átomo (%)
O	58,77
Ca	29,49
C	11,74

(b)



(c)

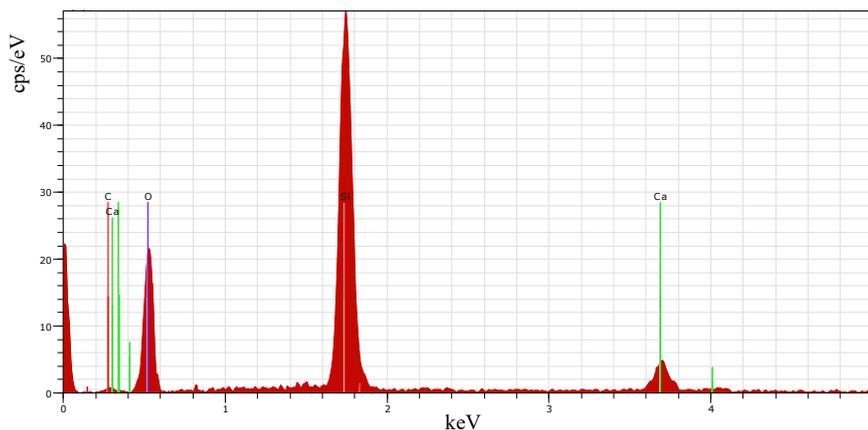
Figura 8.29 – (a) Micrografia da seção polida (imagem de elétrons retroespalhados) com magnificação de 600X; (b) quantificação dos elementos encontrados na região indicada em (a); e (c) espectro de EDS da região indicada em (a) para 2% de CA.



(a)

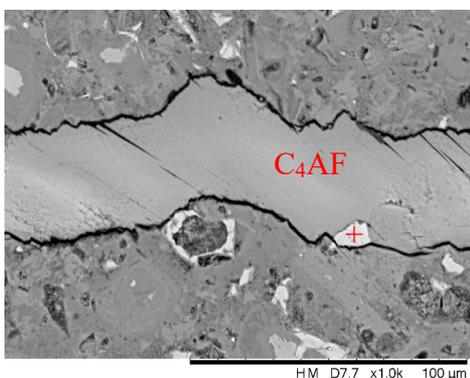
Elementos	Átomo (%)
O	63,56
Si	25,72
C	6,89
Ca	3,83

(b)



(c)

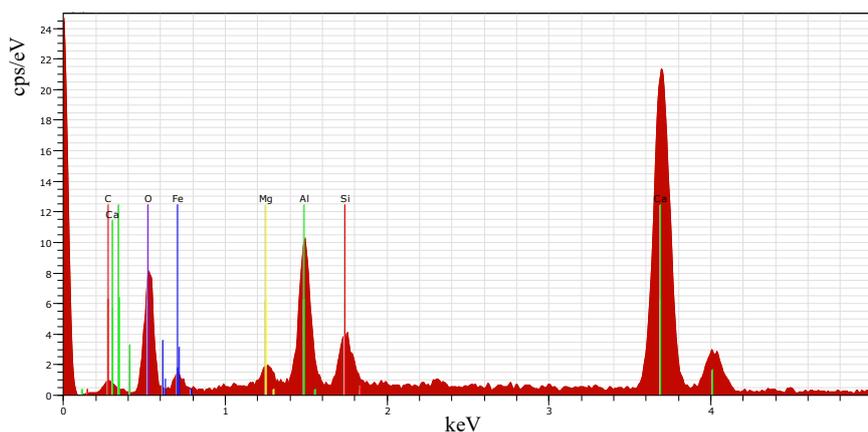
Figura 8.30 – (a) Micrografia da seção polida (imagem de elétrons retroespalhados) com magnificação de 500X; (b) quantificação dos elementos encontrados na região indicada em (a); e (c) espectro de EDS da região indicada em (a), típico para todos os teores de CA.



(a)

Elementos	Átomo (%)
O	58,04
Ca	22,32
Fe	5,95
C	5,90
Al	5,71
Si	2,08

(b)



(c)

Figura 8.31 – (a) Micrografia da seção polida (imagem de elétrons retroespalhados) com magnificação de 500X; (b) quantificação dos elementos encontrados na região indicada em (a); e (c) espectro de EDS da região indicada em (a), típico para todos os teores de CA.

HILLOULIN *et al.* (2016); HUANG; YE; DAMIDOT (2013) identificaram principalmente CH e C-S-H por MEV/EDS. Por outro lado, C-S-H e CaCO₃ foram os principais produtos de cicatrização identificados por CUENCA; TEJEDOR; FERRARA (2018); JIANG; LI; YUAN (2015); KAN *et al.* (2010).

Em geral, os resultados identificados na região da fissura por MEV/EDS estão de acordo com os resultados de TG na microestrutura da pasta (seção 8.2.2.2) e com os obtidos por espectroscopia Raman na região da fissura (seção 8.3.2).

Na Figura 8.32a-b está ilustrado o acoplamento físico-químico entre o novo produto da cicatrização formado e a matriz cimentícia pré-existente. Os produtos com forma acicular remetem a presença de fases AFt identificadas por Raman (item 8.3.2) e também reportadas por CUENCA; TEJEDOR; FERRARA (2018); FERRARA; KRELANI; CARSANA (2014); JACOBSEN; MARCHAND; HORNAIN, 1995; SISOMPHON; COPUROGLU (2011) na região da fissura.

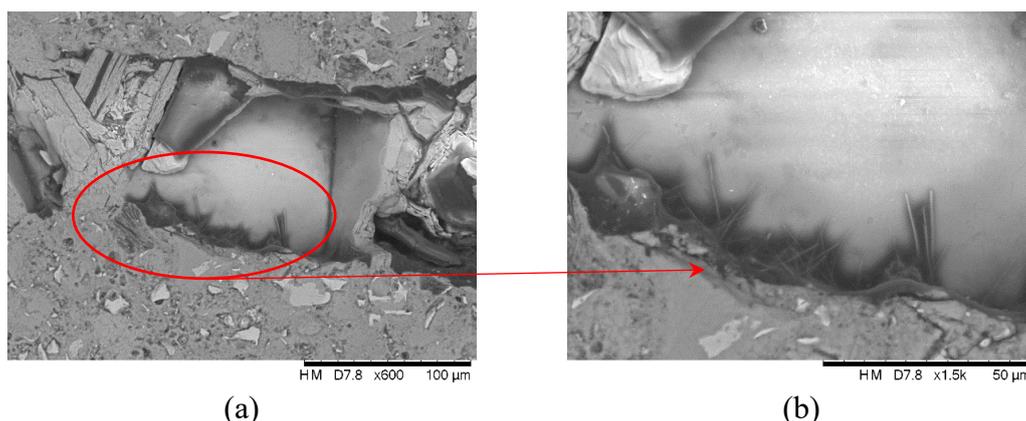


Figura 8.32 – Micrografia da seção polida (imagem de elétrons retroespalhados) mostrando produtos de cicatrização na matriz cimentícias: (a) magnificação de 600X; e (b) magnificação de 1500X.

8.3.2. Espectroscopia Raman

O ensaio de microespectrometria Raman foi realizado com o objetivo de identificar os tipos de hidratos localizados nas regiões das fissuras. Como o tipo de hidrato não variou em função da abertura de fissura, a análise foi conduzida em função da variação da dosagem de CA (0%, 1% e 2% m.c.).

Na Figura 8.33a-c, são apresentados os espectros Raman das fissuras das amostras para os diferentes teores de CA.

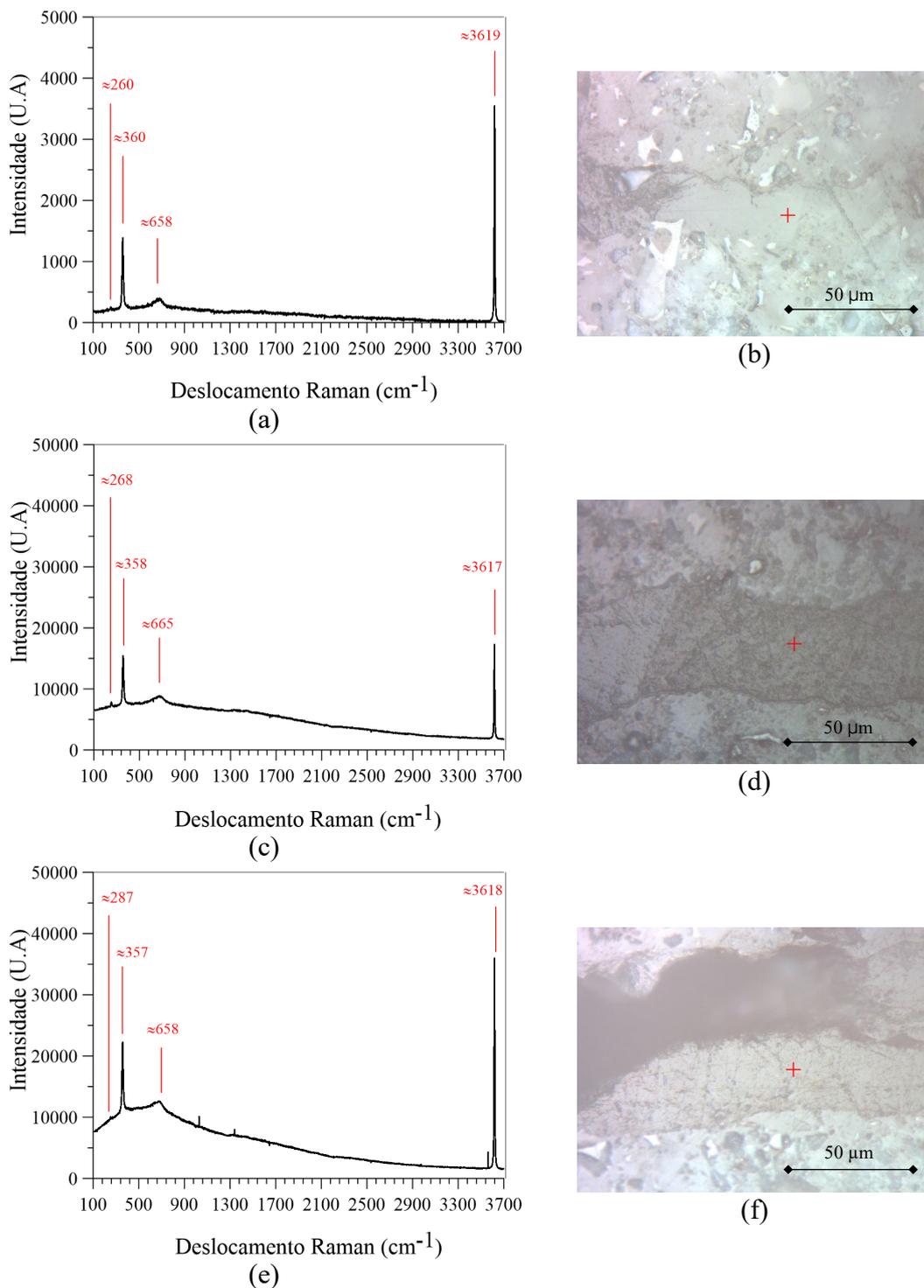


Figura 8.33 – Espectro Raman do CH identificado nas fissuras das amostras com: (a) 0% CA; (c) 1% CA; e (e) 2% CA. Micrografia da região da fissura: (b) 0% CA; (d) 1% CA; e (f) 2% CA.

A fase predominantemente observada na região da fissura foi o CH, independentemente da dosagem de CA empregada (Figura 8.33a-c). Os espectros típicos obtidos experimentalmente estão em concordância com o espectro característico de CH documentado na literatura, que possui uma banda de maior intensidade de 3617 cm^{-1} e

três de menores intensidades 675, 357 e 254 cm^{-1} , cada banda corresponde a um modo de vibração da ligação OH (BLACK, 2009; HIGL; KÖHLER; LINDÉN, 2016; SCHMIDA; DARIZ, 2014). Notou-se pequena fluorescência e ligeiro ruído para a amostra com 2% de CA (Figura 8.33c), porém não invalidou a identificação do hidrato.

Na Figura 8.34a-b estão apresentados os espectros de grãos anidros identificados nas fissuras com o nível de dano de 200 μm , com 0% e 1% CA, conforme detalhado a seguir.

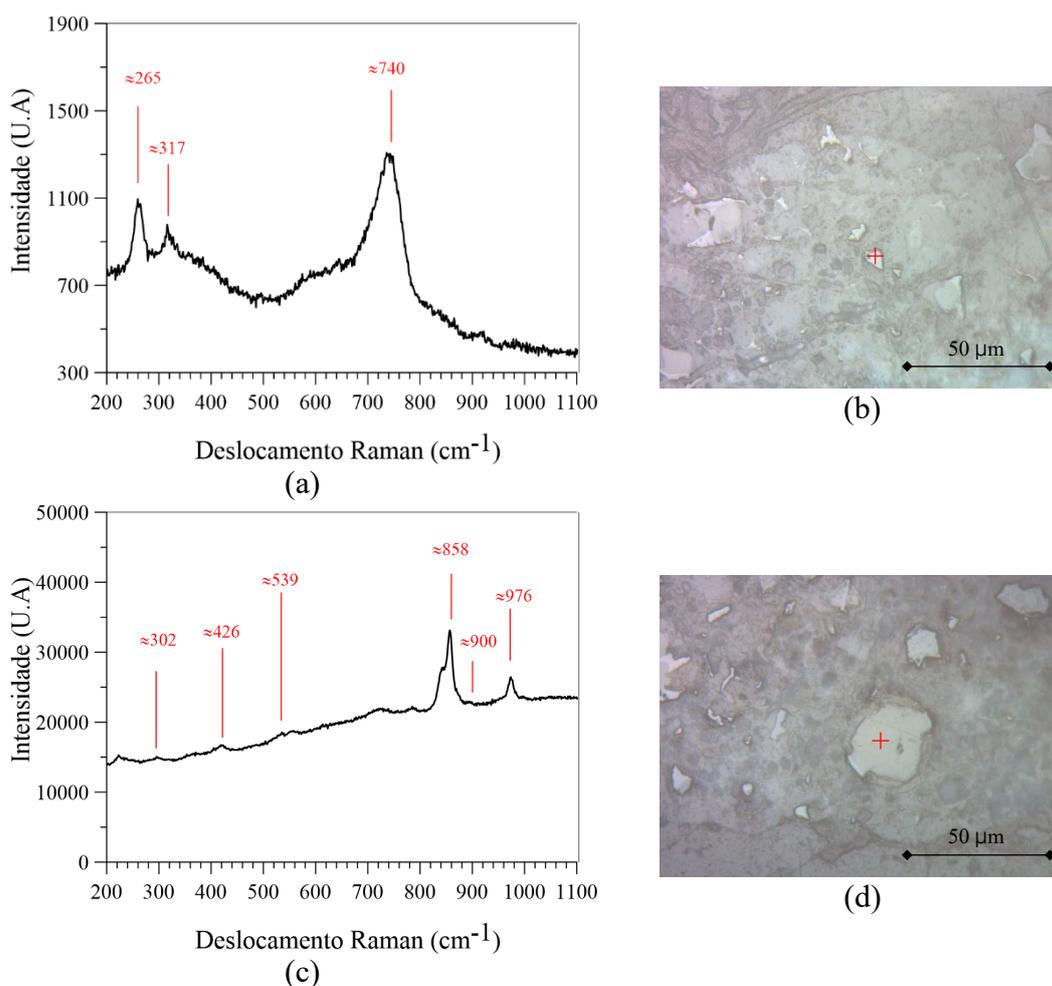


Figura 8.34 – Espectro Raman do (a) C_4AF e (c) $\beta\text{-C}_2\text{S}$ identificados nas fissuras das amostras com 0% CA e 1% CA, respectivamente. Micrografia da região da fissura: (b) 0% CA; e (d) 1% CA.

A dosagem de 0% CA indicou a presença de C_4AF no espectro Raman dominado pela banda 740 cm^{-1} e duas bandas mais discretas de 317 e 265 cm^{-1} (Figura 8.34a). O aspecto e o posicionamento das bandas estão de acordo com os resultados reportados por BLACK *et al.* (2006); BLACK (2009); RICHARDSON *et al.* (2010); TORRÉNS-MARTÍN; FERNÁNDEZ-CARRASCO; MARTÍNEZ-RAMÍREZ (2013).

Segundo a Figura 8.34b, para 1% CA foi identificada a presença de β -C₂S cujo pico principal correspondeu a 858 cm⁻¹, com um ressaltado mais fraco de 900 cm⁻¹ em anexo, seguido por um pico mais intenso de 976 cm⁻¹ e picos secundários de 539, 426 e 302 cm⁻¹, relatados por BLACK (2009); KIEFER; MAZZOLINI; STODDART (2007).

Em princípio, como o C₄AF e o β -C₂S são compostos menos reativos do clínquer, ou seja, são fases mais estáveis termodinamicamente, é compreensível que haja vestígios de grãos anidros remanescentes mesmo após 6 meses de cicatrização a 60 °C de cura térmica (HIGL; KÖHLER; LINDÉN, 2016).

Na Figura 8.35 está ilustrado um espectro Raman típico de uma região da fissura contendo diferentes fases. Este tipo de espectro também foi obtido para as dosagens de 1% e 2% CA (APÊNDICE A). Embora as amostras com CA tenham apresentado certa fluorescência, exibindo alteração parcial na forma do pico, as posições das bandas foram mantidas e são coincidentes com as relatadas na literatura.

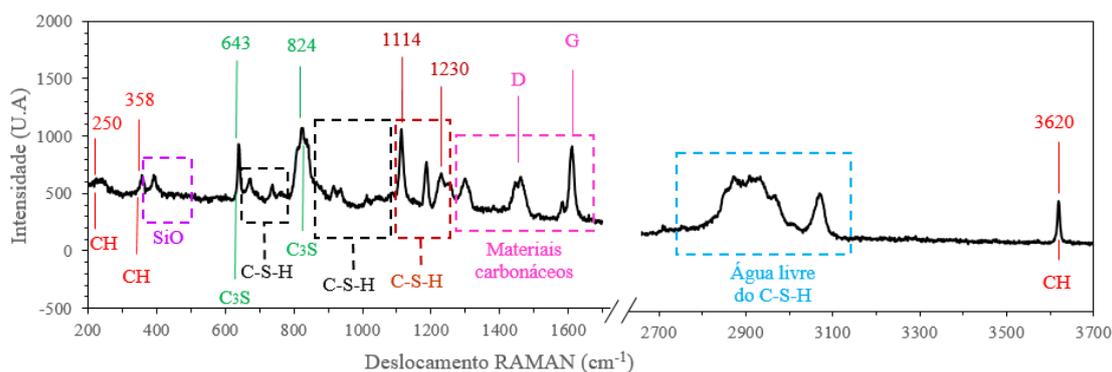


Figura 8.35 – Espectro Raman típico de várias fases localizadas na fissura das amostras com 0% CA.

A presença de C-S-H predomina com algumas fases misturadas em sua estrutura. O espectro Raman do C-S-H tende a ser fraco em virtude de sua natureza pouco cristalina. Sua presença foi identificada nos intervalos entre 600 a 800 cm⁻¹ e 900 a 1100 cm⁻¹, com pico ligeiramente mais acentuado em 675 cm⁻¹, devido à presença de grupos Si₂O₇ com pontes de Si-O-Si (BLACK, 2009; HIGL; KÖHLER; LINDÉN, 2016; KIRKPARTICK *et al.*, 1997; MARTINEZ-RAMIREZ; FRÍAS; DOMINGO, 2006; RICHARDSON *et al.*, 2010; YUE; WANG; BAI, 2018).

Na região compreendida entre 1100 e 1230 cm^{-1} admite-se a presença de C-S-H com maior relação C/S, este deslocamento da banda varia com o grau de polimerização⁴ do silicato, resultando em mudanças em seu modo de vibração (BLACK, 2009; GARBEV *et al.*, 2007). As bandas posicionadas em 250, 358 e 3620 cm^{-1} indicam a presença de CH intimamente misturado ao C-S-H.

No intervalo entre 385 e 530 cm^{-1} admite-se a incidência de sílica anidra e amorfa (SiO_2), com pico proeminente em 394 cm^{-1} devido à ligação Si-O-Si. Segundo YUE; WANG; BAI (2018) pode ocorrer certa variação no deslocamento da banda de acordo com o grau de cristalinidade e tamanho das partículas de sílica. BLACK (2009) relata que a areia tem banda característica mais intensa em 464 cm^{-1} .

Adicionalmente, sugere-se a presença de alita pela indicação do pico largo e intenso localizado em 824 cm^{-1} e do pico secundário em 643 cm^{-1} (BLACK, 2009; HIGL; KÖHLER; LINDÉN, 2016; YUE; WANG; BAI, 2018).

A ocorrência de materiais carbonáceos foi identificada na região entre 1330 e 1610 cm^{-1} , também relatada por YUE; WANG; BAI (2018). O espectro Raman característico do carbono possui dois picos principais conhecidos como banda G e D localizadas em 1610 e 1460 cm^{-1} , respectivamente (BATISTON, 2012; BLACK, 2009).

Por fim, a ampla banda Raman compreendida na região entre 2800 e 3100 cm^{-1} pode ser atribuída as vibrações das ligações OH das moléculas de água do C-S-H, a intensidade do pico está associada com a variação da relação C/S do C-S-H, pois a presença do cálcio pode provocar maior desordem nas ligações da água, consequentemente, diminuir a intensidade do pico (GARBEV *et al.*, 2007).

Vale ressaltar que não foi identificada nenhuma das formas polimórficas cristalizadas do carbonato de cálcio (calcita, vaterita e aragonita) como produto de cicatrização das fissuras nos espectros Raman. A influência das condições de cura na inibição da precipitação de CaCO_3 estão discutidas na seção 5.4.1.

Vale frisar que a técnica por microespectroscopia Raman, não é amplamente empregada para identificação dos produtos de cicatrização na região da fissura. O único registro

⁴ Grau de polimerização é o número de unidades estruturais repetidas de uma macromolécula.

reportado na literatura por FERRARA *et al.* (2018) referente ao emprego desta técnica foi realizado por HOMMA; MIHASHI; NISHIWAKI (2009), que identificaram a presença de CaCO₃.

8.4. RESUMO DO CAPÍTULO 8

A variação da dosagem de CA retardou a cinética das reações de hidratação, porém não influenciou consideravelmente a quantidade total de calor liberada ao longo de 7 dias. As pastas com CA liberaram a mesma quantidade de calor, porém de forma mais lenta. Este comportamento confirma o mecanismo de ação do CA, cujo princípio é a formação de hidratos muito lentamente, em que as reações se processam por muito mais tempo.

Com o progresso da hidratação, verificou-se que o CH foi o hidrato formado em maior quantidade, com o incremento do teor de CA e o progresso da hidratação. As quantidades de CH variaram entre 24 a 29%. A quantidade de água combinada total foi em torno de 17% para todos os tipos de mistura, enquanto o teor de CaCO₃ foi abaixo de 3%. A quantidade de Mc formada foi 12%, com exceção da dosagem de 2% CA que apresentou 22%.

O aumento do teor de CA indicou que houve a diminuição da demanda de energia necessária para ativar a desidroxilação do CH. Em princípio, a redução da temperatura de início da desidroxilação do CH está relacionada com seu menor grau de cristalinidade ou pureza.

O aumento da formação de CH pode ser atribuído ao mecanismo físico-químico através do qual o aumento da área de superfície e a natureza química do CA, particularmente composta por *filler* calcário, pode atuar como agentes de nucleação e precipitação especialmente para a formação de CH.

O aumento da produção de CH com baixo grau de cristalinidade exibido pelo aumento da dosagem de CA estimula a formação de Mc com elevada estabilidade térmica, em detrimento de CaCO₃ menos estáveis a longo prazo. Vale frisar que não foi possível medir toda quantidade de Mc formada aos 198 dias a 60 °C, pois a descarbonatação do Mc não foi completa a 1000 °C.

A estabilização da quantidade de água total combinada, em função do progresso da hidratação e do incremento do teor de CA, mostrou que a quantidade excedente de CH

não foi consumida pelas reações pozolânicas do CA, corroborando com o mecanismo de hidratação tardia do CA muito a longo prazo.

A relação de dependência entre as reações do CA e o tempo é controlada pelo suprimento de CH que acontece depois das reações de hidratação do cimento e pelo aumento do refinamento da microestrutura que tende a diminuir a taxa e a duração das reações. A reação do CA só acontece quando o poro atinge certo nível de umidade e a facilidade de acesso da água vai depender do grau de refinamento da estrutura de poro.

Os principais mecanismos de ação do CA foram a hidratação tardia, a recristalização do CH e a conversão de CaCO_3 com menor estabilidade para Mc com maior estabilidade térmica. O mecanismo de hidratação tardia do CA mostra-se efetivo na promoção da cicatrização autógena, demandando a formação de hidratos para estimular a cicatrização ao longo do tempo.

Geralmente, o tipo de produto de cicatrização não variou em função da abertura de fissura, nem da dosagem de CA. Os resultados revelaram que a fase predominantemente observada na região da fissura foi CH. Observou-se também a presença de C-S-H carbonatado, SiO_2 , alita, materiais carbonáceos, além de C_4AF e C_2S .

Não foi observada a precipitação de CaCO_3 de forma relevante. Porém, a presença de traços de carbono em diferentes quantidades foi evidenciada na composição dos hidratos formados. É provável que a temperatura de cura e ausência de troca da água tenha reduzido o potencial de cicatrização autógena pelo mecanismo de carbonatação. Portanto, mesmo com o elevado valor do pH da solução de cura, a precipitação de CaCO_3 não foi o principal produto identificado na região da fissura.

Via de regra, as pastas com PP não impactaram de forma relevante a produção de hidratos. Porém, notou-se o efeito sinérgico entre a inclusão do PP e 2% CA no aumento da produção de CH, CaCO_3 e Mc, com a evolução da hidratação.

A atuação do CA demonstrou eficácia tanto na cicatrização das fissuras, quanto na densificação da microestrutura interna da matriz. Porém esta pesquisa também mostrou a contribuição do CA no fortalecimento da interface fibra-matriz na pós-fissuração. O fortalecimento da ancoragem mecânica do PP foi decorrente do aumento da quantidade e qualidade dos precipitados sobre a superfície do PP.

*"Yes, there were times, I'm sure you knew
When I bit off more than I could chew
But through it all, when there was doubt
I ate it up, and spit it out
I faced it all, and I stood tall
And did it my way".*
Frank Sinatra

Para a espiritualidade

9. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho visou avaliar o potencial do CA como estimulador de cicatrização autógena de fissuras. O programa experimental consistiu em duas etapas. A primeira etapa investigou a eficiência no CA em baixas dosagens e contribuiu com o estabelecimento da metodologia para avaliar o efeito da autocicatrização. A segunda etapa analisou o incremento do teor do CA na autocicatrização, com base em indicadores de recuperação mecânica e de durabilidade. Em paralelo foram realizadas investigações microestruturais com ênfase na determinação da cinética, identificação e quantificação dos produtos de hidratação formados.

A principal contribuição desta tese foi correlacionar as técnicas microestruturais com técnicas macroestruturais, de forma a compreender de maneira mais consciente a relação entre a natureza dos produtos de cicatrização das fissuras e a recuperação do desempenho do material cicatrizado, promovido pelo emprego do CA. Dessa forma, este trabalho não ficou limitado somente a identificação e quantificação dos efeitos do CA na restauração das propriedades originais do material cicatrizado, mas também esclareceu o modo de ação do CA na estimulação da cicatrização autógena.

A intensificação da nucleação e precipitação de CH, pelo efeito químico e físico do CA, favoreceu a estabilização de fases com elevada estabilidade térmica na região da fissura. A desaceleração das reações de hidratação causada pelo CA resultou numa microestrutura mais bem formada especialmente na interface fibra-matriz. A hidratação tardia do CA torna este produto adequado para sua utilização como promotor de cicatrização autógena de fissuras. Portanto, o mecanismo de hidratação a longo prazo garante a precipitação e cristalização contínua de produtos na região da fissura ao longo do tempo. Para as condições de ensaio obteve-se as seguintes conclusões:

9.1. Desenvolvimento e caracterização das pastas

- dentre as dosagens avaliadas (0%, 0,5% e 1% CA), o teor de 1% CA apresentou a maior estabilidade para as pastas com relação água/cimento 0,44;
- o tipo de fibra definido para produzir as pastas foi de polipropileno (PP) com fração volumétrica de 0,4% ($l = 6 \text{ mm}$ e $d = 12 \text{ }\mu\text{m}$). Estas características permitiram controlar e manter as aberturas de fissura mecanicamente induzidas até 100 e 200 μm ;
- a velocidade de carregamento de 0,5 $\mu\text{m/s}$ correspondeu ao tempo mais otimizado de execução do ensaio e permitiu induzir uma única fissura retilínea;
- o incremento do teor de CA provocou o aumento da fluidez, do tempo de retardo, da resistência à compressão e reduziu o teor de ar incorporado;
- a avaliação do efeito da maior dosagem de CA implicou a redução da relação água/cimento para 0,33.

9.2. Avaliação da autocicatrização em pastas com baixos teores de CA

- o método de indução mecânica da fissura, através do ensaio de tração por compressão diametral foi considerado satisfatório, pois garantiu a propagação de uma única fissura retilínea e duas classes de aberturas de fissura;
- a dosagem de 1% CA apresentou a maior capacidade de recuperação de carga medida pelo IRC, para as amostras submetidas ao maior nível de dano;
- a capacidade de selamento de fissura medida pelo ISF não foi influenciada pela variação do teor de CA, sendo que as amostras com maior nível de dano demonstraram melhor desempenho;
- o IFF não representou um indicador totalmente representativo, por ser determinado a partir da medida superficial das fissuras;
- a técnica por microscopia ótica foi considerada ineficiente, pois não fornece um indicador representativo. Além disso, a resolução do microscópio não é compatível para a realização de análises abaixo da escala micrométrica.

9.3. Avaliação da autocicatrização em pastas com altos teores de CA

- todas as amostras pré-fissuradas indicaram redução significativa da permeabilidade após a cicatrização;
- não foi constatada influência da presença de CA na capacidade de selamento de fissuras. O aumento do nível de dano reduziu o ISF;
- As amostras com 0% e 2% CA apresentaram maiores ISFs, especialmente para o menor nível de dano. O mecanismo de hidratação tardia do CA sugere que as amostras com 2% CA possuem maior potencial de selamento fissura a longo prazo em relação às amostras sem CA;
- A presença do CA reduziu o IRD_{cicat} , principalmente nas amostras com maior nível de dano. A produção de CH com menor grau de cristalinidade causada pelo CA, aliada ao maior espaço disponível na região da fissura reduziram o módulo de deformação.
- O teor de 2% CA apresentou melhores índices de recuperação mecânica estudados (IRC_{cicat} e IRC_{ref});
- A presença de CA garantiu as maiores recuperações da capacidade de carga (IRC_{cicat}) principalmente para as amostras cicatrizadas com menor nível de dano;
- O IRC_{cicat} revelou que o teor de 2% CA aumentou a recuperação mecânica, principalmente para o maior nível de dano;
- O aumento do nível de dano tenha reduzido a capacidade de recuperação de carga, porém a dosagem de 2% CA combateu com maior eficácia a redução do IRC_{cicat} ;
- A excelente atuação de 2% CA além de assegurar a recuperação completa da resistência, ainda superou a resistência original em até 80% e 30% para o menor e maior nível de dano, respectivamente;
- O teor de 2% CA apresentou melhor IRC_{ref} , os valores foram equivalentes para ambos os níveis de dano;
- As amostras cicatrizadas com 2% CA alcançaram 80% da resistência da referência, o maior crescimento foi para as amostras com maior nível de dano.

A ótima recuperação das amostras deve ser atribuída ao duplo efeito do CA. O primeiro efeito refere-se à sua contribuição na autocicatrização propriamente dita, através da

recristalização interna na região da fissura e refinamento de poros na microestrutura da matriz. O segundo efeito é decorrente do fortalecimento da aderência na interface fibra-matriz, através da precipitação de hidratos.

A desaceleração da cinética de cicatrização, provocada pelo incremento do teor de CA, aumentou recuperação mecânica após a cicatrização. A menor velocidade de precipitação dos compostos resultou no arranjo microestrutural mais ordenado na matriz, bem como em maior quantidade e a qualidade dos precipitados formados na superfície da fibra. Estes resultados confirmam o mecanismo de hidratação tardia ou a longo prazo do CA.

A contribuição das fibras de PP através do efeito ponte também deve ser considerada. A rugosidade da superfície do PP aliada ao aumento da precipitação do teor de 2% CA, fortaleceu a ancoragem mecânica responsável pelo desempenho das amostras sobretudo na pós-fissuração. A atuação das fibras como locais preferenciais para depósitos de produtos químico e a elevada superfície específica potencializaram o fortalecimento da aderência na interface fibra-matriz. Portanto, está claro que o CA assegurou uma efetiva autocicatrização, sendo que o seu efeito é potencializado se empregado em conjunto com as fibras de PP.

9.4. Avaliação microestrutural em pastas com altas dosagens de CA

- os principais mecanismos de ação do CA na estimulação da cicatrização autógena foram a hidratação tardia, a recristalização do CH e a conversão de CaCO_3 com menor estabilidade para Mc com maior estabilidade térmica;
- as curvas calorimétricas revelaram que as pastas com CA liberaram a mesma quantidade de calor ao longo de 7 dias, porém de forma mais lenta. Este comportamento confirmou o mecanismo de hidratação tardia do CA através da formação de hidratos de forma muito lenta, em que as reações se processam por um tempo muito superior;
- A desaceleração das reações sugere a formação de hidratos mais estruturados e com maior qualidade na região interna da matriz e na região da fissura;

- a potencialização da formação de hidratos pelo CA foi atribuída à sua ação físico-químico, em que o CA pode atuar como ponto de nucleação e precipitação especialmente para a formação de CH;
- os resultados de TG revelaram que o CH foi o produto formado em maior quantidade com o progresso da hidratação. O incremento da dosagem de CA provocou o aumento do teor de CH e Mc, porém não alterou de maneira considerável a quantidade de água total combinada e CaCO₃ formados;
- a produção do CH produzido variou entre 24% a 29%, a do C-S-H foi em torno de 17% e a do CaCO₃ foi inferior a 3%. O Mc formado foi em torno de 12%, com exceção da dosagem de 2% CA que apresentou 22%;
- o aumento da formação de CH pode ser atribuído ao mecanismo físico-químico através do qual o aumento da área de superfície e a natureza química do CA, particularmente composta por *filler* calcário, pode atuar como agentes de nucleação e precipitação especialmente para a formação de CH;
- o incremento do teor de CA indicou que houve o aumento do retardo das reações de hidratação e a diminuição da demanda de energia necessária para ativar a desidroxilação do CH. Em princípio, a redução da temperatura de início da desidroxilação do CH é provocada por seu menor grau de cristalinidade ou pureza;
- O aumento da produção de CH com baixo grau de cristalinidade exibido pelo aumento da dosagem de CA parece estimular a precipitação de outros tipos de hidratos a longo prazo, como monocarboaluminatos com elevada estabilidade térmica (Mc), em detrimento de carbonatos menos estáveis (CaCO₃);
- a presença de CA também aumentou a formação de fases mais estáveis termicamente, neste caso do Mc em detrimento do CaCO₃. Vale ressaltar que não foi possível medir a quantidade total de Mc formada aos 198 dias, pois a descarbonatação do Mc não foi completa a 1000 °C;
- a estabilização da quantidade de água combinada total, em função do progresso da hidratação e do incremento do teor de CA, mostrou que a quantidade excedente de CH não foi consumida pelas reações pozolânicas, corroborando assim com o mecanismo de hidratação tardia do CA muito a longo prazo;

- as reações do CA são dependentes do tempo pois são controladas pelo suprimento de CH, que acontece depois das reações de hidratação do cimento, e pelo aumento do refinamento da microestrutura que tende a diminuir a taxa e a duração das reações. Logo, a reação do CA só acontece quando o poro atinge certo nível de umidade e a facilidade de acesso da água vai depender do grau de refinamento da estrutura de poro;
- o tipo de produto de cicatrização identificado na região da fissura não variou em função da sua abertura, nem da dosagem de CA. Os espectros de EDS e Raman revelaram que o CH foi fase predominantemente observada na região da fissura;
- em geral, identificou-se a presença de SiO_2 , alita, materiais carbonáceos, além de grãos anidros menos reativos, como C_4AF e C_2S , na região da fissura. Não foi observada a precipitação de CaCO_3 de forma relevante, porém foi evidenciada a presença de traços de carbono em diferentes quantidades na composição dos hidratos formados. É provável que a temperatura de cura e ausência de troca da água tenha reduzido o potencial de cicatrização autógena pelo mecanismo de carbonatação;
- a presença de fibra não impactou a quantidade de produtos formados nas idades iniciais. Sugere-se que o fortalecimento da ancoragem mecânica do PP foi decorrente não somente do aumento da precipitação na superfície do PP, como também da deformação entre os filamentos do PP provocados pelo crescimento dos produtos da hidratação. Este efeito contribuiu com o ganho de tenacidade na pós-fissuração, principalmente, apresentado pelas pastas com 2% CA através do aumento da aderência fibra-matriz.

As micrografias revelaram que o CA atuou tanto no preenchidos na região interna da matriz quanto na cicatrização das fissuras. Porém, esta pesquisa mostrou que a contribuição do CA foi primordial no fortalecimento da interface fibra-matriz na pós-fissuração. O mecanismo de hidratação tardia do CA mostra-se efetivo na promoção da cicatrização autógena, demandando hidratos para estimular a cicatrização ao longo do tempo.

9.5. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Um dos principais desafios atuais é tornar as tecnologias autocicatrizáveis aplicáveis às situações reais. Portanto, a previsão da vida útil em termos quantitativos do material autocicatrizável oferece um vasto campo a ser explorado e requer o desenvolvimento de trabalhos experimentais associados com simulações numéricas.

A realização de estudos considerando a repetibilidade e o estado de tensões impostas nas fissuras são linhas a serem exploradas, pois contribuem para a investigação do processo em condições de exposição mais próximas da realidade. Portanto, sugere-se a realização de ciclos de fissuração/cicatrização da fissura nas amostras, considerando as ações provocadas por variações de carregamento e/ou temperatura.

O estado de tensões impostas através das fissuras visa simular as condições de serviço reais experimentadas pelas estruturas pela ação dos carregamentos. Assim, propõe-se verificar o impacto de tensões impostas na cicatrização da fissura com base na recuperação do desempenho mecânico do material cimentício com CA.

Sugere-se também avaliar o efeito do CA na estimulação da cicatrização autógena, considerando a influência de variáveis das condições ambientais do pré-sal, tais como: a adição de sal na formulação das dosagens das pastas; a exposição a ambientes com hidrocarbonetos ou elevada concentração de CO₂; e a aplicação de elevadas pressões nos processos de cura e condicionamento.

Destaca-se também a necessidade de correlações mais conscientes entre a natureza e as propriedades dos produtos da cicatrização com a recuperação do desempenho do material após a cicatrização. Logo, o emprego de micro ou nanoindentação constitui uma análise importante para caracterizar as propriedades dos produtos de cicatrização na região da fissura.

Do mesmo modo, é interessante a realização de análises microestruturais mais quantitativas, de forma a refinar ainda mais as investigações sobre a natureza dos produtos de cicatrização. Neste caso, recomenda-se o emprego de DRX quantitativo pelo método de Rietveld para separar as quantidades de fases amorfas e cristalinas na região da fissura.

O aprofundamento das causas do efeito sinérgico entre fibras e elevados teores de CA merece investigações mais profundas. Portanto, o aumento da população amostral para a realização de análises por MEV/EDS aumentam a fundamentação dos produtos formados na superfície das fibras. A execução de ensaios de *pullout* é aconselhável para obter informações quantitativas a respeito das modificações físico-químicas na interface fibra-matriz promovida pelo CA.

É interessante aprofundar pesquisas de forma a relacionar os índices de cicatrização com as características geométricas da fissura em três dimensões. Portanto, o emprego de técnicas para caracterizar as fissuras por microtomografia computadorizada de raios X é um recurso com vasto campo a ser explorado.

Publicações obtidas deste trabalho

Aline de S. Oliveira, Romildo D. Toledo Filho, Eduardo de M. R. Fairbairn, Otávio da F. M. Gomes. 2018. *Self-healing of cement slurry for oil wells containing crystalline admixture: early results*. SynerCrete'18 International Conference on Interdisciplinary Approaches for Cement-based Materials and Structural Concrete, Funchal, Madeira Island, Portugal.

Aline de Souza Oliveira
Aditivos Cristalizantes na Autocicatrização
© Maio 2019
e-mail: alineferret@gmail.com

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. DAMGAARD JENSEN; CHATTERJI, S. RILEM TC 122-MLC: Micro-cracking and lifetime performance of concrete-State of the art report on micro-cracking and lifetime of concrete - Part 1. **Materials and Structures**, v. 29, n. 2, p. 3–8, 1996.

ABBAS, Y. M.; IQBAL KHAN, M. Fiber–Matrix Interactions in Fiber-Reinforced Concrete: A Review. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 41, n. 4, p. 1183–1198, 2016.

ABNT NBR 11768. **Aditivos químicos para concreto de cimento Portland - Requisitos**, 2011.

ABNT NBR 12041. **Argamassa de alta resistência mecânica para pisos — Determinação da resistência à compressão simples e tração por compressão diametral**, 2012.

ABNT NBR 5738. **Concreto — Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova**, 2015.

ABNT NBR 5739. **Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos**, 2007.

ABNT NBR 6118. **Projeto de estruturas de concreto - Procedimento**, 2014.

ABNT NBR 9831. **Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos - Requisitos e métodos de ensaio**, 2006.

ABNT NBR NM 18. **Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo**, 2012.

ACI 212.3R. **Report on Chemical Admixtures for Concrete**. Farmington Hills: ACI Committee 212, 2016.

AHN, T.-H.; KISHI, T. Crack Self-healing Behavior of Cementitious Composites Incorporating Various Mineral Admixtures. **Journal of Advanced Concrete**

Technology, v. 8, n. 2, p. 171–186, 2010.

ALAHMAND, S. . *et al.* Effect of crack opening on carbon dioxide penetration in cracked mortar samples. **Materials and Structures - RILEM**, v. 42, p. 559–566, 2009.

ALDEA, B. C. *et al.* Extent of healing of cracked normal strength concrete. **ASCE Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 12, n. February, p. 92–96, 2000.

ALDEA, C.; SHAH, S.; KARR, A. EFFECT OF CRACKING ON WATER AND CHLORIDE PERMEABILITY OF CONCRETE. **ASCE Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 11, n. August, p. 181–187, 1999.

ALI, M. *et al.* The Use of Self-Healing Cement to Ensure Long-Term Zonal Isolation for HPHT Wells Subject to Hydraulic Fracturing Operations in Pakistan. **International Petroleum Technology Conference**, 2009.

ALVES, I. *et al.* Pre-Salt Santos Basin — Well Construction Learning Curve Acceleration. **Offshore Technology Conference**, n. May, p. 1–12, 2009.

ANP. **Participação do pré-sal na produção nacional de óleo e gás é recorde.** Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/noticias/anp-e-p/4886-partic>>. Acesso em: 11 jan. 2019a.

ANP. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural.** Brasília: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/publicacoes/boletins-anp/2395-boletim-mensal-da-producao-de-petroleo-e-gas-natural>>.

API-RP-10B-2. **Recommended Practice for Testing Well Cements**, 2007.

API-S-10A. **Specification for Cements and Materials for Well Cementing industries — Cements and materials for well**, 2011.

AZEVEDO, C. T. *et al.* Challenges Faced to Execute Hydraulic Fracturing in Brazilian Pre-Salt. **44th US Rock Mechanics Symposium**, p. 1–11, 2010.

BARLET-GOUÉDARD, V. *et al.* Mitigation strategies for the risk of CO₂ migration through wellbores. **IADC/SPE 98924**, v. 21–23, n. February, p. 1–17, 2006.

BATISTON, E. R. **Incorporação de nanotubos de carbono em matriz de cimento portland**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

BEAUDOIN, J. J. Comparison of mechanical properties of compacted calcium hydroxide and portland cement paste systems. **Cement and Concrete Research**, v. 13, n. 3, p. 319–324, 1983.

BEDARD, C.; MAILVAGANAM, N. P. The Use of Chemical Admixtures in Concrete. Part II: Admixture-Admixture Compatibility and Practical Problems Claude. **Journal of Performance of Constructed Facilities**, v. 20, p. 2–5, 2006.

BELTRÃO, R. L. C. *et al.* Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-Salt Cluster , Santos Basin , Brazil. **Offshore Technology**, p. 11, 2009.

BENTUR, ARNON; MINDESS, S. **Fibre Reinforced Cementitious Composites**. Second ed. New York: Taylor & Francis, 2007.

BENTUR, A.; MINDESS, S.; VONDRAN, G. Bonding in polypropylene fibre reinforced concretes. **International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, v. 11, n. 3, p. 153–158, 1989.

BERODIER, E.; SCRIVENER, K. Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H. **Journal American Ceramic Society**, v. 97, n. May, p. 3764–3773, 2014.

BIPARVA, A.; YUERS, K. **Integral Crystalline Waterproofing Technology**. Disponível em: <<https://www.slideshare.net/KrytonIntl/integral-crystalline-waterproofing-technology>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

BLACK, L. *et al.* Hydration of tricalcium aluminate (C3A) in the presence and absence of gypsum - Studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 13, p. 1263–1272, 2006.

BLACK, L. Raman spectroscopy of cementitious materials. In: J. YARWOOD; DOUTHWAITE, R. E.; S. B. DUCKETT (Eds.). . **Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds - Techniques, Materials and**

Applications. First ed. Cambridge: RSC Publishing, 2009. v. 40p. 449.

BOHUS, S.; DROCHYTKA, R. Cement Based Material with Crystal-Growth Ability under Long Term Aggressive Medium Impact. **Applied Mechanics and Materials**, v. 166–169, n. May, p. 1773–1778, 2012.

BORG, R. P. *et al.* Crack sealing capacity in chloride-rich environments of mortars containing different cement substitutes and crystalline admixtures. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**, v. 7, n. 3, p. 141–159, 2018.

BOURAS, H. *et al.* Responsive cementing material prevents annular leaks in gas wells. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, v. 7, n. 2007, p. 4816–4825, 2008.

BREUGEL, K. VAN. Self-Healing Material Concepts As Solution for Aging Self-Healing Material Concepts As Solution for Aging. **37th Conference on Our world in concrete & structures: 29 - 31 August 2012, Singapore**, v. 29–31, 2012.

BROWNING, R. *et al.* Effectiveness of Self-Healing Cement Additives Based on Test Methodology Using Simulated Cement Sheath Cracks. **SPE program committee**, 2012.

BUKOWSKI, J. M.; BERGER, R. L. Reactivity and strength development of CO₂ activated non-hydraulic calcium silicates. **Cement and Concrete Research**, v. 9, n. September, p. 57–68, 1979.

BULLARD, J. W.; FLATT, R. J. New insights into the effect of calcium hydroxide precipitation on the kinetics of tricalcium silicate hydration. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 7, p. 1894–1903, 2010.

CABRERA, J. G.; LYNSDALE, C. J. A new gas permeameter for measuring the permeability of mortar and concrete. **Magazine of Concrete Research**, v. 40, n. 144, p. 177–182, 1988.

CAMPOS, G. *et al.* **Curso básico sobre cimentação primária**. Rio de Janeiro: Petrobras, 2002.

CAMPOS, G. *et al.* Salt-Tolerant Cement Systems to Mitigate Gelling Effect Effect of NaCl Concentration. 2014a.

CAMPOS, G. *et al.* **PROCELAB – Procedimentos e Métodos de Laboratório destinados à Cimentação de Poços Petrolíferos.** Rio de Janeiro Petrobras/Schlumberger/Halliburton/BJ Service, 2014b.

CAPPELLESSO, V. G. *et al.* Use of crystalline waterproofing to reduce capillary porosity in concrete. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 1, n. 1, p. 9, 2016.

CAVANAGH, P. *et al.* New cementing technology eliminates remediation, reduces risk, and lowers well costs in the deep foothills of Western Alberta. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 43, n. 6, p. 45–51, 2004.

CAVANAGH, P. *et al.* Self-Healing Cement — Novel Technology To Achieve Leak-Free Wells. **SPE/IADC Drilling Conference**, v. 20–22, p. 1–13, 2007.

CHAIPANICH, A.; NOCHAIYA, T. Thermal analysis and microstructure of Portland cement-fly ash-silica fume pastes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 99, n. 2, p. 487–493, 2010.

CHEARY, R. W.; COELHO, A. Fundamental parameters approach to x-ray line-profile fitting. **Journal of Applied Crystallography**, v. 25, p. 109–121, 1992.

CHEN, H.; QIAN, C.; HUANG, H. Self-healing cementitious materials based on bacteria and nutrients immobilized respectively. **Construction and Building Materials**, v. 126, n. September, p. 297–303, 2016.

CHEUNG, J. *et al.* Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1289–1309, 2011.

CHOINSKA, M. *et al.* Effects and interactions of temperature and stress-level related damage on permeability of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 1, p. 79–88, 2007.

COST ACTION CA 15202 SARCOS. Memorandum of Understanding for the Implementation of the COST Action "Self-healing As Preventive Repair of Concrete Structures). p. 15, 2016.

CUENCA, E.; FERRARA, L. Self-healing capacity of fiber reinforced cementitious

composites. State of the art and perspectives. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 21, n. 7, p. 2777–2789, 2017.

CUENCA, E.; TEJEDOR, A.; FERRARA, L. A methodology to assess crack-sealing effectiveness of crystalline admixtures under repeated cracking-healing cycles. **Construction and Building Materials**, v. 179, n. May, p. 619–632, 2018.

CURRIE, B.; GARDINER, T. Bond between polypropylene fibres and cement matrix. **International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, v. 11, n. 1, p. 3–9, 1989.

DAOU, F. *et al.* CO₂ -Resistant and Self-Healing Cement: Prior Art and New Concept Validation. **International Petroleum Technology Conference**, 2014.

DARBE, R.; PEWITT, K.; KARCHER, J. Dynamic test evaluates the effectiveness of self-healing cement systems in the downhole environment. **SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference and Exhibition**, p. 625–633, 2009.

DE BELIE, N. *et al.* A Review of Self-Healing Concrete for Damage Management of Structures. **Advanced Materials Interfaces**, v. 1800074, p. 1–28, 2018.

DE LARRARD, F. **Concrete mixture proportioning: A scientific approach**. Taylor & F ed. New York: E. & F.N. Spon, 2011. v. 9

DE NARDI, C. *et al.* Effectiveness of crystalline admixtures and lime/cement coated granules in engineered self-healing capacity of lime mortars. **Materials and Structures**, v. 50, n. 4, p. 191, 2017.

DE ROOIJ, M. *et al.* RILEM TC 221-SHC: Self-Healing Phenomena in Cement-Based Materials. **Springer**, v. 1, p. 242, 2013.

DI PRISCO, M.; FERRARA, L.; LAMPERTI, M. G. L. Double edge wedge splitting (DEWS): an indirect tension test to identify post-cracking behaviour of fibre reinforced cementitious composites. **Materials and Structures**, v. 46, n. 11, p. 1893–1918, 2013.

DRY, C. Matrix cracking repair and filling using active and passive modes for smart timed release of chemicals from fibers into cement matrices. **Smart Materials and**

Structures, v. 3, p. 118–123, 1994.

DWECK, J. *et al.* Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. **Thermochimica Acta**, v. 346, n. 1–2, p. 105–113, 2000.

DWECK, J. Qualitative and quantitative characterization of Brazilian natural and organophilic clays by thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 1, p. 129–135, 2008.

DWECK, J. *et al.* Thermogravimetry on calcined mass basis - Hydrated cement phases and pozzolanic activity quantitative analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 1, p. 85–89, 2009.

DWECK, J. *et al.* Importance of quantitative thermogravimetry on initial cement mass basis to evaluate the hydration of cement pastes and mortars. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 113, n. 3, p. 1481–1490, 2013.

EDVARSDEN, C. Water Permeability and Autogenous Healing of Cracks in Concrete. **ACI Materials Journal**, v. 96-M56, p. 448–454, 1999.

EN 934-2. **Admixtures for concrete, mortar and grout — Part 2: Concrete admixtures — Definitions, requirements, conformity, marking and labelling**, 2001.

ESTEVEZ, L. P. On the hydration of water-entrained cement-silica systems: Combined SEM, XRD and thermal analysis in cement pastes. **Thermochimica Acta**, v. 518, p. 27–35, 2011.

FAHMY, M. F.; LOVATA, N. L. Chemical Treatments of Polypropylene Fiber Surfaces Used in Fiber Reinforced Concretes. **Transportation Research Record D 1226**, v. 1, n. 2, p. 31–35, 1987.

FELDMAN, R. .; RAMACHANDRAN, V. S.; SEREDA, P. J. Influence of CaCO₃ on the Hydration of 3CaO·Al₂O₃. **Journal of American Ceramic Society**, v. 48, n. No. 1, p. 25–30, 1965.

FERRARA, L. *et al.* **Effect of natural fibres on the self-healing capacity of high performance fibre reinforced cementitious**. SHCC - 3rd International RILEM

Conference on Strain Hardening Cementitious Composites, 03 - 05 November 2014, Dordrecht, The Netherlands. **Anais...2014**

FERRARA, L. **Crystalline Admixtures in Cementitious Composites : From Porosity Reducers To Catalysts of Self Healing**. Application of Superabsorbent Polymers and Other New Admixtures in Concrete Construction, V. Mechtcherine, C. Schroeﬂ (eds.), RILEM Publications S.A.R.L., Proceedings PRO 95, 2014. **Anais...2014**

FERRARA, L. *et al.* Self healing of cement based materials engineered through crystalline admixtures: Experimental results from a multinational university network. **American Concrete Institute, ACI Special Publication**, v. 2015–Janua, n. SP 305, p. 13.1-13.10, 2015.

FERRARA, L. *et al.* Effects of autogenous healing on the recovery of mechanical performance of High Performance Fibre Reinforced Cementitious Composites (HPFRCCs): Part 1. **Cement and Concrete Composites**, v. 83, p. 76–100, 2017.

FERRARA, L. *et al.* Experimental characterization of the self-healing capacity of cement based materials and its effects on the material performance: A state of the art report by COST Action SARCOS WG2. **Construction and Building Materials**, v. 167, n. January, p. 115–142, 2018.

FERRARA, L.; KRELANI, V. A Fracture Testing Based Approach To Assess the Self Healing Capacity of Cementitious Composites. **VIII International Conference on Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures**, p. 10, 2010.

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, 2014.

FERRARA, L.; KRELANI, V.; MORETTI, F. On the use of crystalline admixtures in cement based construction materials: from porosity reducers to promoters of self healing. **Smart Materials and Structures**, v. 25, p. 1–17, 2016.

FIB SPECIAL ACTIVITY GROUP 5. fib Bulletin 55: Model Code 2010. **fib Special Activity Group 5**, v. 1, n. 3, p. 292, 2010.

FLATT, R. J. Dispersion forces in cement suspensions. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 399–408, 2004.

FORMIGLI FILHO, J.; PINTO, A.; ALMEIDA, A. Santos Basin's Pre-Salt Reservoirs Development—The Way Ahead. **Offshore Technology Conference**, n. May, p. 4–7, 2009.

FRAGA, C. T. C. *et al.* Challenges and Solutions To Develop Brazilian Pre-Salt Deepwater Fields. **21st World Petroleum Congress**, v. 2, n. Figure 1, 2014.

GABROVŠEK, R.; VUK, T.; KAUCIC, V. The Preparation and Thermal Behavior of Calcium Monocarboaluminate. **Acta Chimica Slovenica**, v. 55, p. 942–950, 2008.

GABROVŠEK, R.; VUK, T.; KAUČIČ, V. Evaluation of the hydration of Portland cement containing various carbonates by means of thermal analysis. **Acta Chimica Slovenica**, v. 53, n. 2, p. 159–165, 2006.

GAGNÉ, R.; ARGOUGES, M. A study of the natural self-healing of mortars using air-flow measurements. **Materials and Structures**, v. 45, n. 11, p. 1625–1638, 2012.

GARBEV, K. *et al.* Structural features of C-S-H(I) and its carbonation in air-A Raman spectroscopic study. Part I: Fresh phases. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 3, p. 900–907, 2007.

GARCEZ, E. O. **Investigação do Comportamento de Engineered Cementitious Composites Reforçados com Fibras de Polipropileno como Material para Recapeamento de Pavimentos**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

GOMES, O. **PlatinaPIEZO25: Sistema de aquisição automática de imagens, imagens mosaico e autofocus para microscópio ótico Zeiss AxioImager**, 2011.

GOMEZ, J.; PASSOS, A.; MELO, A. Cement Zonal Isolation To Control Salt and Co₂ in Brazilian Ultra Deep Water Presalt Well of Santos Basin. **Spe Brasil Offshore Conference (Rio De Janeiro, Brasil, 6/14-17/2011) Proceedings**, n. 201143, 2011.

GOODWIN, K. J.; CROOK, R. J. Cement Sheath Stress Failure. **SPE Drilling**

Engineering, v. 7, n. December, p. 291–296, 1992.

GOTO, S. *et al.* Calcium Silicate Carbonation Products. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 11, p. 2867–2872, 1995.

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.

GUPTA, S.; PANG, S. D.; KUA, H. W. Autonomous healing in concrete by bio-based healing agents – A review. **Construction and Building Materials**, v. 146, p. 419–428, 2017.

GUTTERIDGE, A. W.; DALZIEL, J. A. Filler cement: The effect of the secondary component on the hydration of Portland cement - Part I: A fine non-hydraulic filler. **Cement and Concrete Research**, v. 20, p. 778–782, 1990.

HANEHARA, S.; YAMADA, K. Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 8, p. 1159–1165, 1999.

HANEHARA, S.; YAMADA, K. Rheology and early age properties of cement systems. **Cement and Concrete Research**, v. 21, p. 175–195, 2008.

HANS BEUSHAUSEN *et al.* **RILEM TC 230-DUC: Performance-Based Specifications and Control of Concrete Durability**. South Africa: RILEM TC 230-PSC, 2015.

HASSANI E., M. *et al.* Influence of permeability-reducing admixtures on water penetration in concrete. **ACI Materials Journal**, v. 114, n. 6, p. 1–12, 2017.

HEARN, N. Comparison of water and propan-2-ol permeability in mortar specimens. **Advances in Cement Research**, v. 8, n. 30, p. 81–86, 1996.

HEARN, N. Self-sealing, autogenous healing and continued hydration: What is the difference? **Materials and Structures**, v. 31, n. 8, p. 563–567, 1998.

HEARN, N.; MORLEY, C. Self-sealing property of concrete - Experimental evidence. **Materials and structures**, v. 30, n. September, p. 404–411, 1997.

HEIDE, N. TER; SCHLANGEN, E. SELF HEALING OF EARLY AGE CRACKS IN CONCRETE. **Proceedings of the First International Conference on Self Healing Materials**, v. 18–20, n. Abril, p. 1–12, 2007.

HEWLETT, P. *et al.* **LEA'S Chemistry of Cement and Concrete**. fourth ed. Oxford: Elsevier Science & Technology Books, 2004. v. 58

HIGL, J.; KÖHLER, M.; LINDÉN, M. Confocal Raman microscopy as a non-destructive tool to study microstructure of hydrating cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 88, p. 136–143, 2016.

HILLOULIN, B. *et al.* Modelling of autogenous healing in ultra high performance concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 61–62, p. 64–70, 2014.

HILLOULIN, B. *et al.* Design of polymeric capsules for self-healing concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 298–307, 2015.

HILLOULIN, B. *et al.* Mechanical regains due to self-healing in cementitious materials: Experimental measurements and micro-mechanical model. **Cement and Concrete Research**, v. 80, p. 21–32, 2016.

HOMMA; MIHASHI; NISHIWAKI. Experimental study of the self-healing capability of fibre reinforced cementitious composites. **Seventh Intl. RILEM Symp. on Fibre Reinforced Concrete: Design and Applications**, 2008.

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

HOOTON, R. D.; BICKLEY, J. A. Design for durability: The key to improving concrete sustainability. **Construction and Building Materials**, v. 67, n. 9, p. 422–430, set. 2014.

HUANG, H. *et al.* Self-healing in cementitious materials: Materials, methods and service conditions. **Materials and Design**, v. 92, p. 499–511, 2016.

HUANG, H.; YE, G. Self-healing of cracks in cement paste affected by additional Ca²⁺ ions in the healing agent. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v. 26, n. 3, p. 309–320, 2015.

HUANG, H.; YE, G.; DAMIDOT, D. Characterization and quantification of self-healing behaviors of microcracks due to further hydration in cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 52, p. 71–81, 2013.

IGARASHI; KUNIEDA; NISHIWAKI. Committee Report: JCI-TC075B - Technical Committee on Autogenous Healing in Cementitious Materials. **Japan Concrete Institute**, p. 91–102, 2009.

IKAI, S. *et al.* Asbestos-free Technology with New High Tenacity PP - Polypropylene Fibers in Air-Cured Hatschek Process. **10th Int. Inorganic-Bonded Fiber Composites Conference**, v. 1, n. November, p. 33–48, 2006.

IPAVEC, A. **Vpliv dodatka finih delcev apnenca na hidratacijo Portland cementsa**. Ljubljana: Univerza v Ljubljani, 2009.

IPAVEC, A. *et al.* Carboaluminate Phases Formation During the Hydration of Calcite-Containing Portland Cement. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, p. 1238–1242, 2011.

JACOBSEN, S.; MARCHAND, J.; HORNAIN, H. Sem observations of the microstructure of frost deteriorated and self-healed concretes. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 8, p. 1781–1790, 1995.

JANDHYALA, S. *et al.* Cement sheath integrity in fast creeping salts: Effect of well operations. **Society of Petroleum Engineers - SPE Offshore Europe Conference and Exhibition, OE 2013**, n. September, p. 668–677, 2013.

JAROENRATANAPIROM, D.; SAHAMITMONGKOL, R. Effects of Different Mineral Additives and Cracking Ages on Self-Healing Performance of Mortar. **Annual Concrete Conference 6, Thailand Concrete Association**, p. 551–556, 2010.

JAROENRATANAPIROM, D.; SAHAMITMONGKOL, R. Self-crack closing ability of

mortar with different additives. **Journal of Metals, Materials and Minerals**, v. 21, n. 1, p. 9–17, 2011.

JIANG, Z. *et al.* Self-healing of cracks in concrete with various crystalline mineral additives in underground environment. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 29, n. 5, p. 938–944, 4 out. 2014.

JIANG, Z.; LI, W.; YUAN, Z. Influence of mineral additives and environmental conditions on the self-healing capabilities of cementitious materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 57, p. 116–127, 2015.

JOA, B. W. *et al.* Effect of incorporation of self healing admixture (SHA) on physical and mechanical properties of mortars. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 16, p. s138–s143, 2015.

JOLICOEUR, C.; MARC-ANDRE SIMARD. Chemical Admixture-Cement Interactions: Phenomenology and Physico-chemical Concepts. **Cement and Concrete Composites**, v. 20, p. 87–101, 1998.

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, 2010.

JONKERS, H. M.; SCHLANGEN, E. Crack Repair By Concrete-Immobilized Bacteria. **Proceedings of the First International Conference on Self Healing Materials 18-20 April 2007, Noordwijk aan Zee, The Netherlands**, n. April, p. 1–7, 2007.

JONKERS, H. M.; THIJSSSEN, A. **Bacteria Mediated of Concrete Structures**. 2nd International Symposium on Service Life Design for Infrastructure 4-6 October 2010, Delft, The Netherlands. **Anais...**2010

JUENGER, M. C. G.; SIDDIQUE, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 71–80, 2015.

KAN, L. *et al.* Self-Healing Characterization of Engineered Cementitious Composites (ECC). **ACI Materials Journal**, n. November-December, p. 617–624, 2010.

KARYNE FERREIRA DOS SANTOS. **Auto-cicatrização de compósito cimentício de alta resistência contendo polímero superabsorvente**. Brasília: Universidade de Brasília, 2018.

KERMANI, A. Permeability of stressed concrete. **Building Research & Information**, v. 19, n. 6, p. 360–366, 1991.

KIEFER, W.; MAZZOLINI, A. P.; STODDART, P. R. Hydration and carbonation of monoclinic C2Sand C3S studied by Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, n. April, p. 1538–1553, 2007.

KIM, D. J.; KANG, S. H.; AHN, T. H. Mechanical Characterization of High-Performance Steel-Fiber Reinforced Cement Composites with Self-Healing Effect. **Materials**, v. 7, n. 1, p. 508–526, 2014.

KIRKPARTICK, R. J. *et al.* Raman spectroscopy of C-S-H, tobermorite, and jennite. **Advanced Cement Based Materials**, v. 5, n. 3–4, p. 93–99, 1997.

KISHI, T. *et al.* Self-Healing Behaviour By Cementitious Recrystallization of Cracked Concrete. **First International Conference on Self Healing Materials**, n. April, p. 1–10, 2007.

KODA, M.; MIHASHI, H.; NISHIWAKI, T. Self-healing capability of fiber reinforced cementitious composites. **International RILEM Conference on Advances in Construction Materials Through Science and Engineering**, n. 1, p. 537–544, 2011.

LE ROY-DELAGE, S. *et al.* New cement systems for durable zonal isolation. **The 2000 IADC/SPE Drilling Conference**, v. 52, n. 8, p. 32–33, 2000.

LE ROY-DELAGE, S. *et al.* **Patent Application Publication US 2007/0137528 A1**, 2007a.

LE ROY-DELAGE, S. *et al.* **Patent Application Publication US 2007/0204765 A1**, 2007b.

LE ROY-DELAGE, S. *et al.* Self-Healing Cement System - A Step Forward in Reducing Long-Term Environmental Impact. **IADC/SPE Drilling Conference and Exhibition**,

2010.

LE ROY-DELAGE, S.; MARTIN-AL-KHATIB, L. US **2013/0146286 A1**, 2013.

LE ROY-DELAGE, S.; MARTIN, L. Patent Application Publication US 2014/8800656 B2. v. 2, n. 12, 2014.

LEE, H.; WONG, H.; BUENFELD, N. Potential of superabsorbent polymer for self-sealing cracks in concrete. **Advances in Applied Ceramics**, v. 109, n. 5, p. 296–302, 2010.

LI, VICTOR C., S. B. Effect of inclining angle, bundling and surface treatment on syntetic fibre pull-out from a cement matriz. **Composites**, v. 21, n. 2, p. 132–140, 1990.

LI, V. C.; WU, H.-C.; CHAN, Y.-W. Effect of Plasma Treatment of Polyethylene Fibers on Interface and Cementitious Composite Properties. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 3, p. 700–704, 2005.

LI, W. *et al.* Recent Advances in Intrinsic Self-Healing Cementitious Materials. **Advanced Materials**, v. 30, n. 17, p. 9, abr. 2018.

LITEANU, E.; SPIERS, C. Fracture healing and transport properties of wellbore cement in the presence of supercritical CO₂. **Chemical Geology**, v. 281, n. 3–4, p. 195–210, 2011.

LIU, H. *et al.* Influence of microcrack self-healing behavior on the permeability of Engineered Cementitious Composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 82, p. 14–22, 2017.

LOTHENBACH, B. *et al.* Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 4, p. 483–491, 2007.

LOTHENBACH, B. *et al.* Influence of limestone on the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 38, p. 848–860, 2008.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious

materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1244–1256, 2011.

LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F. Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 2, p. 209–226, 2006.

LUCAS, S. S. *et al.* Study of quantification methods in self-healing ceramics, polymers and concrete: A route towards standardization. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v. 27, n. 19, p. 2577–2598, 2016.

LV, Z.; CHEN, D. Overview of recent work on self-healing in cementitious materials. **Materiales De Construcción**, v. 64, n. 316, p. 1–12, 2014.

MA, H.; QIAN, S.; ZHANG, Z. Effect of self-healing on water permeability and mechanical property of Medium-Early-Strength Engineered Cementitious Composites. **Construction and Building Materials**, v. 68, p. 92–101, 2014.

MAES, M.; VAN TITTELBOOM, K.; DE BELIE, N. The efficiency of self-healing cementitious materials by means of encapsulated polyurethane in chloride containing environments. **Construction and Building Materials**, v. 71, p. 528–537, 2014.

MAILVAGANAM, N. P. Admixtures for Repair and Restoration of Concrete. In: RAMACHANDRAM, V. S. (Ed.). . **Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science, and Technologies**. Second ed. Ottawa: Elsevier, 1995a. p. 843–865.

MAILVAGANAM, N. P. Miscellaneous Admixtures. In: RAMACHANDRAM, V. S. (Ed.). . **Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science, and Technology**. Second ed. Ottawa: Elsevier, 1995b. p. 986–994.

MANGADLAO, J. D.; CAO, P.; ADVINCULA, R. C. Smart cements and cement additives for oil and gas operations. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 129, n. April 2010, p. 63–76, 2015.

MARIANO, A. M.; SANTOS, M. R. Revisão da Literatura: Apresentação de uma Abordagem Integradora. **AEDEM International Conference**, n. September, p. 427–443, 2017.

MARTINEZ-RAMIREZ, S.; FRÍAS, M.; DOMINGO, C. Micro-Raman spectroscopy in

white portland cement hydration: Long-term study at room temperature. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 37, n. 5, p. 555–561, 2006.

MARTINS, A. *et al.* Tools for Predicting and Avoiding Gas Migration After Casing Cementing in Brazilian Fields. **Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference**, p. 1–8, 1997.

MARTINS, A. L. *et al.* Integrated cementing hydraulics design for massive salt zones. **SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference Proceedings**, v. 1, n. April, p. 93–101, 2012.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. Segunda ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

MIGNON, A. *et al.* Crack mitigation in concrete: Superabsorbent polymers as key to success? **Materials**, v. 10, n. 3, 2017.

MIHASHI, H.; NISHIWAKI, T. Development of Engineered Self-Healing and Self-Repairing Concrete - State-of-the-Art Report. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 10, n. 5, p. 170–184, 2012.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Boletim anual de exploração e produção de petróleo e gás natural - 2017**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2018.

MIRANDA, C. *et al.* New Design of High-Performance Cement Systems for Zonal Isolation: Influence on Porosity, Rheological Parameters and Chemical and Mechanical Resistance. **Proceedings of SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference**, 2010.

MIRANDA, C. R. **Pastas de cimento de alta compacidade para poços de petróleo- Processo de formulação, propriedades reológicas, resistência mecânica e química**. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2008.

MORANDEAU, A.; THIÉRY, M.; DANGLA, P. Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. **Cement and Concrete Research**, v. 56, n. November, p. 153–170, 2014.

MORONI, N. *et al.* Overcoming the Weak Link in Cemented Hydraulic Isolation. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, n. 1–13, 2007.

MUELLER, D.; BRANNON, H.; BRAY, W. **United States Patent US 7647970 B2**, 2010.

MUNN, R.; CHANG, Z.; KAO, G. Performance of Australian Commercial Concretes Modified with a permeability reducing admixture. **22nd Biennial Conference of the Concrete Institute of Australia (Concrete 05)**, 2005.

MUNN, R.; KAO, G.; CHANG, Z. Performance and compatability of permeability reducing and other chemical admixtures in australian concretes. **ACI-CANMET_Berlin**, 2003.

MUNN, R.; KAO, G.; CHANG, Z. Durability Performance of Australian Commercial Concrete Modified with Permeability Reducing Admixture. **22th Biennial Conference - CONCRETE 05**, 2005.

NAAMAN, A. E. Tensile strain-hardening FRC composites: Historical evolution since the 1960. In: GROSSE, C. U. (Ed.). **Advances in Construction Materials 2007**. First ed. Berlin: Springer International Publishing, 2007. p. 764.

NAAMAN, A. E.; REINHARDT, H. W. Proposed classification of HPFRC composites based on their tensile response. **Materials and Structures**, v. 39, n. 5, p. 547–555, 2006.

NAGATAKI, S.; GOMI, H. Expansive admixtures (mainly ettringite). **Cement and Concrete Composites**, v. 20, p. 163–170, 1998.

NEVILLE, A. Autogenous healing: a concrete miracle? **Concrete International**, v. 24, n. 11, p. 76–82, 2002.

NISHIWAKI, T. *et al.* Experimental Study on Self-Healing Capability of FRCC Using Different Types of Synthetic Fibers. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 10, n. 6, p. 195–206, 2012.

NISHIWAKI, T. *et al.* Self-healing capability of fiber-reinforced cementitious composites for recovery of watertightness and mechanical properties. **Materials**, v. 7, n.

3, p. 2141–2154, 2014.

OLIVEIRA, A. *et al.* **Self-Healing of Cement Slurry for Oil Wells Containing Crystalline Admixture : Early Results**. SynerCrete'18 International Conference on Interdisciplinary Approaches for Cement-based Materials and Structural Concrete. **Anais...2018**

OLIVEIRA, A. M. DE. **Fluência a altas temperaturas, aderência fibra-matriz e comportamento mecânico sob ações higrotérmicas de compósitos cimentícios reforçados com fibras de PVA**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

PAKRAVAN, H. R.; JAMSHIDI, M.; LATIFI, M. Adhesion of polypropylene fiber to cement matrix. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 26, n. 10–11, p. 1383–1393, 2012.

PALIN, D.; WIKTOR, V.; JONKERS, H. M. Autogenous healing of marine exposed concrete: Characterization and quantification through visual crack closure. **Cement and Concrete Research**, v. 73, p. 17–24, 2015.

PARCEVAUX, P. A.; SAULT, P. H. Cement Shrinkage and Elasticity: A New Approach for a Good Zonal Isolation. **Proceedings of SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in Houston**, p. 12, 1984.

PARKS, J. *et al.* Effects of Bulk Water Chemistry on Autogenous Healing of Concrete. **ASCE Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 22, n. May, p. 515–524, 2010.

PAZDERKA, J. Concrete with Crystalline Admixture for Ventilated Tunnel Against Moisture. **Key Engineering Materials**, v. 677, n. 1, p. 108–113, 2016.

PAZDERKA, J.; HÁJKOVÁ, E. Crystalline Admixtures and Their Effect on Selected Properties of Concrete. **Acta Polytechnica**, v. 56, n. 4, p. 291, 2016.

PÉRA, J.; HUSSON, S.; GUILHOT, B. Influence of finely ground limestone on cement hydration. **Cement and Concrete Composites**, v. 21, p. 99–105, 1999.

PETROBRAS. **Fatos e Dados**. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/fatos-e>

dados>. Acesso em: 15 dez. 2016a.

PETROBRAS. **Plano Estratégico - Plano de Negócios e Gestão 2017- 2021**, 2016b.

PICANDET, V.; KHELIDJ, A.; BELLEGOU, H. Crack effects on gas and water permeability of concretes. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 6, p. 537–547, 2009.

PINHEIRO, R. S. *et al.* Well Construction Challenges in the Pre-Salt Development Projects. **Offshore Technology Conference**, v. 4–7, n. May, p. 1–13, 2015.

PINTO, H. .; BRAGA, A. .; GOUVEA, P. Well Integrity Monitoring: Challenges and Perspectives. **Offshore Technology Conference**, v. 29–31, n. October, p. 1–6, 2013.

PIZARRO, J. O. D. S. A.; BRANCO, C. C. M. Challenges in implementing an EOR project in the Pre-Salt province in deep offshore Brasil. **Society of Petroleum Engineers - SPE**, v. 2, p. 954–966, 2012.

POIATE, E. J. *et al.* Well Design for Drilling Through Thick Evaporite Layers in Santos Basin- Brazil. **IADC/SPE Drilling Conference , 21-23 February 2006, Miami, Florida, USA**, v. SPE 99161, p. 16, 2006.

PREIBISCH, S.; SAALFELD, S.; TOMANCAK, P. Globally optimal stitching of tiled 3D microscopic image acquisitions. **Bioinformatics**, v. 25, n. 11, p. 1463–1465, 2009.

PRISCO, M.; LAMPERTI, M. G. L.; LAPOLLA, S. Double-edge wedge splitting test: preliminary results. **Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures (FraMCoS-7)**, p. 1579–1586, 2010.

QIAN, S. *et al.* Self-healing behavior of strain hardening cementitious composites incorporating local waste materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 9, p. 613–621, 2009.

RAHHAL, V. *et al.* Role of the filler on Portland cement hydration at early ages. **Construction and Building Materials**, v. 27, p. 82–90, 2012.

RAHHAL, V.; TALERO, R. Early hydration of portland cement with crystalline mineral

additions. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1285–1291, 2005.

RAMACHANDRAN, V. S. *et al.* **Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials**. First ed. New York: Noyes Publications, 2002.

RAMACHANDRAN, V. S.; ZHANG, C. M. Dependence of Fineness of Calcium Carbonate on the Hydration Behavior of Tricalcium Silicate. **Durability of Building Materials**, v. 4, p. 45–66, 1986.

RAMM, W.; BISCOPING, M. Autogenous healing and reinforcement corrosion of water-penetrated separation cracks in reinforced concrete. **Nuclear Engineering and Design**, v. 179, n. 2, p. 191–200, 1998.

REDDY, B.; LIANG, F.; FITZGERALD, R. Self-Healing Cements that Heal without Dependence on Fluid Contact. **SPE International Symposium on Oilfield Chemistry**, n. April, p. 20–22, 2009.

REDDY, B.; LIANG, F.; FITZGERALD, R. Self-healing cements that heal without dependence on fluid contact: A laboratory study. **SPE International Symposium on Oilfield Chemistry**, v. 25, n. 3, p. 20–22, 2010.

REINHARDT, H. W.; JOOSS, M. Permeability and self-healing of cracked concrete as a function of temperature and crack width. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 7, p. 981–985, 2003.

REITERMAN, P.; PAZDERKA, J. Crystalline Coating and Its Influence on the Water Transport in Concrete. **Advances in Civil Engineering**, v. 2016, p. 1–8, 2016.

RICHARDSON, I. G. *et al.* Characterisation of cement hydrate phases by TEM, NMR and Raman spectroscopy. **Advances in Cement Research**, v. 22, n. 4, p. 233–248, 2010.

RIXOM, R.; MAILVAGANAM, N. **Chemical Admixtures for Concrete**. Third ed. London: E. & F.N. Spon, 1999.

ROCHA, C. A. A. **Influência da pressão e temperatura de cura e da adição de NaCl e KCl no comportamento de pastas para cimentação de poços de petróleo**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2015.

ROIG-FLORES, M. *et al.* Self-Healing Capability of Concrete Containing Crystalline Admixtures In Different Exposure Conditions. **Concrete – Innovation and Design, fib Symposium, Copenhagen**, n. May, p. 2013–2017, 2015a.

ROIG-FLORES, M. *et al.* Self-healing capability of concrete with crystalline admixtures in different environments. **Construction and Building Materials**, v. 86, p. 1–11, jul. 2015b.

ROIG-FLORES, M. *et al.* Effect of crystalline admixtures on the self-healing capability of early-age concrete studied by means of permeability and crack closing tests. **Construction and Building Materials**, v. 114, p. 447–457, 2016.

ROTH, J. *et al.* Innovative hydraulic isolation material preserves well integrity. **SPE/IADC Drilling Conference, Proceedings**, v. 2, p. 1033–1046, 2008.

ROY-DELAGE, S. LE *et al.* New cement systems for durable zonal isolation. **The 2000 IADC/SPE Drilling Conference**, v. 52, n. 8, p. 32–33, 2000.

ROZIÈRES, J.; FERRIÈRE, R. Foamed-Cement Characterization Under Downhole Conditions and Its Impact on Job Design. **SPE Production Engineering**, n. August, p. 297–304, 1991.

SANDBERG, P.; ROBERTS, L. Cement-admixture interactions related to aluminate control. **Journal of ASTM International**, v. 2, n. 6, p. 2–14, 2005.

SAUMAN, Z. Carbonization of porous concrete and its main binding components. **Cement and Concrete Research**, v. I, p. 645–662, 1971.

SCHINDELIN, J. *et al.* Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. **Nature Methods**, v. 9, n. 7, p. 676–682, 2012.

SCHMIDA, T.; DARIZ, P. Shedding light onto the spectra of lime: Raman and luminescence bands of CaO, Ca(OH)₂ and CaCO₃. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 46, n. 1, p. 141–146, 2014.

SCRIVENER, K. L. .; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38–56, 2015a.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38–56, 2015b.

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. First ed. New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2016.

SHEN, Q.; PAN, G.; BAO, B. Influence of CSH carbonation on the porosity of cement paste. **Magazine of Concrete Research**, v. 68, n. 10, p. 504–514, 2016.

SILVA, E. F. **Variações dimensionais em concretos de alto desempenho contendo aditivo redutor de retração**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2007.

SILVA, E. F. *et al.* Case study of permeability-reducing admixture use in anti-flotation slabs: building in Brasilia, Brazil. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 2, n. 1, p. 1–9, 2017.

SIMÃO, C. A. *et al.* Cementing in Front of Soluble Salt Zones. **SPE Deepwater Drilling and Completions Conference.**, p. 1–21, 2012.

SIQUEIRA, I. S. DE. **Influência da adição de polpas celulósicas de pinho e eucalipto na hidratação e comportamento mecânico de pastas de cimento**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2014.

SISOMPHON, K.; COPUROGLU, O. Self healing mortars by using different cementitious materials. **In Proceedings of International Conference on advances in construction materials through science and engineering, Hong Kong, China**, n. 2007, p. 5–7, 2011.

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

SISOMPHON, K.; COPUROGLU, O.; KOENDERS, E. Effect of exposure conditions on self healing behavior of strain hardening cementitious composites incorporating

various cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 42, p. 217–224, 2013.

SISOMPHON, K.; COPUROGLU, O.; KOENDERS, E. A. B. Self crack healing of strain hardening cementitious composite incorporating expansive agent and crystalline additive. **Concrete - Proceedings of Concrete Solutions, 4th International Conference on Concrete Repair**, p. 307–312, 2020.

SMITH, A. *et al.* Correlation between hydration mechanism and ultrasonic measurements in an aluminous cement: Effect of setting time and temperature on the early hydration. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 12, p. 1947–1958, 2002.

SNOECK, D. *et al.* Visualization of water penetration in cementitious materials with superabsorbent polymers by means of neutron radiography. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. May, p. 1113–1121, 2012.

SNOECK, D. *et al.* Self-healing cementitious materials by the combination of microfibres and superabsorbent polymers. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v. 25, n. 1, p. 13–24, 2014.

SNOECK, D. **Self-Healing and microstructure of cementitious materials with microfibres and superabsorbent polymers**. Ghent: Ghent University, 2015.

SNOECK, D.; DE BELIE, N. Repeated Autogenous Healing in Strain-Hardening Cementitious Composites by Using Superabsorbent Polymers. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 25, n. October, p. 864–870, 2016.

SOUZA, A. F. **Otimização Do Uso De Aditivo Estabilizador De Hidratação Do Cimento Em Água De Lavagem Dos Caminhões-Betoneira Para Produção De Concreto**. Florinópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

STEPKOWSKA, E. T.; AVILES, M. A.; BLANES, J. M. Gradual transformation of Ca(OH)₂ into CaCO₃ on cement hydration. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 1, p. 189–198, 2007.

SWEATMAN, R. E. *et al.* Effective Zonal Isolation for CO₂ Sequestration Wells. **2009**

SPE International Conference on CO₂ Capture, Storage and Utilization, n. November, p. 1–15, 2009.

SWEATMAN, R.; FAUL, R.; BALLEW, C. New Solutions for Subsalt-Well Lost Circulation and Optimized Primary Cementing. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, 1999.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. First ed. London: Academic Press, 1990.

TERMKHAJORNKIT, P. *et al.* Self-healing ability of fly ash-cement systems. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 3, p. 195–203, 2009.

TORRÉNS-MARTÍN, D.; FERNÁNDEZ-CARRASCO, L.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. Hydration of calcium aluminates and calcium sulfoaluminate studied by Raman spectroscopy. **Cement and Concrete Research**, v. 47, p. 43–50, 2013.

TZIVILOGLOU, E. *et al.* Bacteria-based self-healing concrete to increase liquid tightness of cracks. **Construction and Building Materials**, v. 122, p. 118–125, 2016.

UCHIKAWA, H.; HANEHARA, S.; SAWAKI, D. The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 1, p. 37–50, 1997.

UETA, E. *et al.* Swellable Packer Technology Resolves Water Production Problem — Case History in Campos Basin , Brazil. v. 20, 2008.

VAN TITTELBOOM, K. *et al.* Use of bacteria to repair cracks in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 1, p. 157–166, 2010.

VAN TITTELBOOM, K. *et al.* Self-healing efficiency of cementitious materials containing tubular capsules filled with healing agent. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 4, p. 497–505, 2011.

VAN TITTELBOOM, K. *et al.* Influence of mix composition on the extent of autogenous crack healing by continued hydration or calcium carbonate formation. **Construction and Building Materials**, v. 37, p. 349–359, 2012.

VAN TITTELBOOM, K. *et al.* Most recent advances in the field of self-healing cementitious materials. **ICSHM**, p. 406–413, 2013.

VAN TITTELBOOM, K. *et al.* Comparison of different approaches for self-healing concrete in a large-scale lab test. **Construction and Building Materials**, v. 107, p. 125–137, 2016.

VAN TITTELBOOM, K.; DE BELIE, N. Self-healing in Cementitious Materials—A Review. **Materials**, v. 6, n. 6, p. 2182–2217, 2013.

VIJAY, K.; MURMU, M.; DEO, S. V. Bacteria based self healing concrete – A review. **Construction and Building Materials**, v. 152, p. 1008–1014, 2017.

VILLAIN, G.; THIERY, M.; PLATRET, G. Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 1182–1192, 2007.

VORKINN, P. B.; SCHLUMBERGER, D.; SANDERS, G. S. Cement slurry qualification, field mixing, and quality assurance procedures for coiled-tubing squeeze operations in Prudhoe bay, Alaska. **Society of Petroleum Engineers**, v. 26–28, n. 5, p. 595–602, 1993.

WANG, K. *et al.* Permeability study of cracked concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 3, p. 381–393, 1997.

WIESKAWA, N.-W. The tricalcium silicate hydration - Calcium_hydroxide determination. **Thermochimica Acta**, v. 93, p. 565–568, 1985.

WIKTOR, V.; JONKERS, H. M. **Self-healing of Cracks in Bacterial Concrete**. 2nd International Symposium on Service Life Design for Infrastructure 4-6 October 2010, Delft, The Netherlands. **Anais...**2010

WIKTOR, V.; JONKERS, H. M. Quantification of crack-healing in novel bacteria-based self-healing concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 7, p. 763–770, 2011.

XING, F. *et al.* **RILEM TC SHE: Self-Healing concrete – Its efficiency and evaluation**. Disponível em: <<https://www.rilem.net/groupe/she-self-healing-concrete->

its-efficiency-and-evaluation-345>. Acesso em: 13 jan. 2019.

YANG, Y. *et al.* Autogenous healing of engineered cementitious composites under wet-dry cycles. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 5, p. 382–390, 2009.

YANG, Y.; YANG, E. H.; LI, V. C. Autogenous healing of engineered cementitious composites at early age. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 2, p. 176–183, 2011.

YAO, Y.; WANG, L.; WITTMANN, F. H. **RILEM REP 043: Publications on Durability of Reinforced Concrete Structures under Combined Mechanical Loads and Environmental Actions: An Annotated Bibliography**. Beijing: RILEM, 2013.

YILDIRIM, G. *et al.* Influence of cracking and healing on the gas permeability of cementitious composites. **Construction and Building Materials**, v. 85, p. 217–226, 2015.

YODMALAI, D. *et al.* Carbonation resistance of concrete with crystalline material coating. **Magazine of Concrete Research**, v. 63, n. 8, p. 573–582, 2011.

YUE, Y.; WANG, J. J.; BAI, Y. Tracing the status of silica fume in cementitious materials with Raman microscope. **Construction and Building Materials**, v. 159, p. 610–616, 2018.

ZHANG, C.; GOPALARATNAM, V. S.; YASUDA, H. K. Plasma Treatment of Polymeric Fibers for Improved Performance in Cement Matrices. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, n. 14, p. 1985–1996, 2000.

ZHANG, J. *et al.* Early hydration and setting of oil well cement. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 7, p. 1023–1033, 2010.

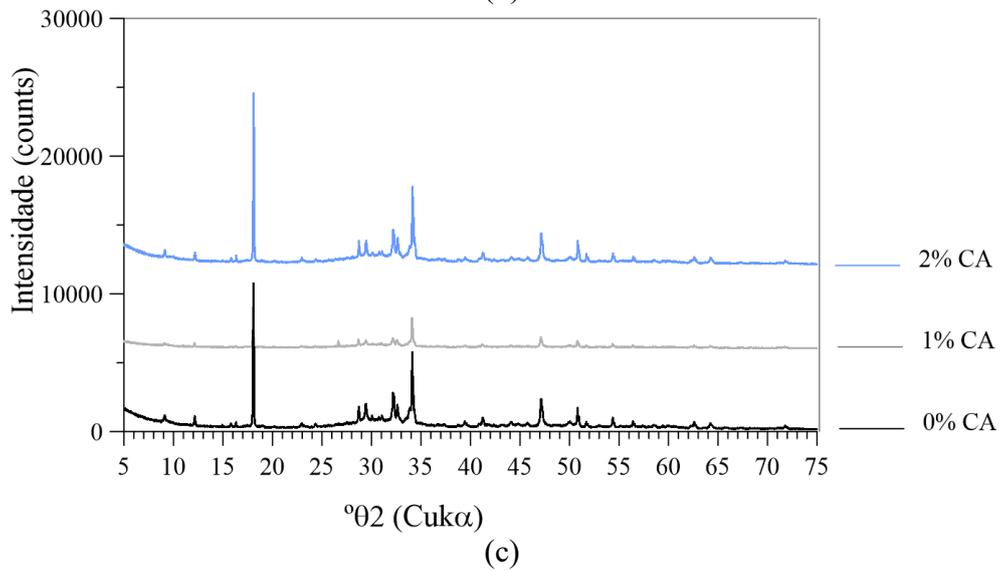
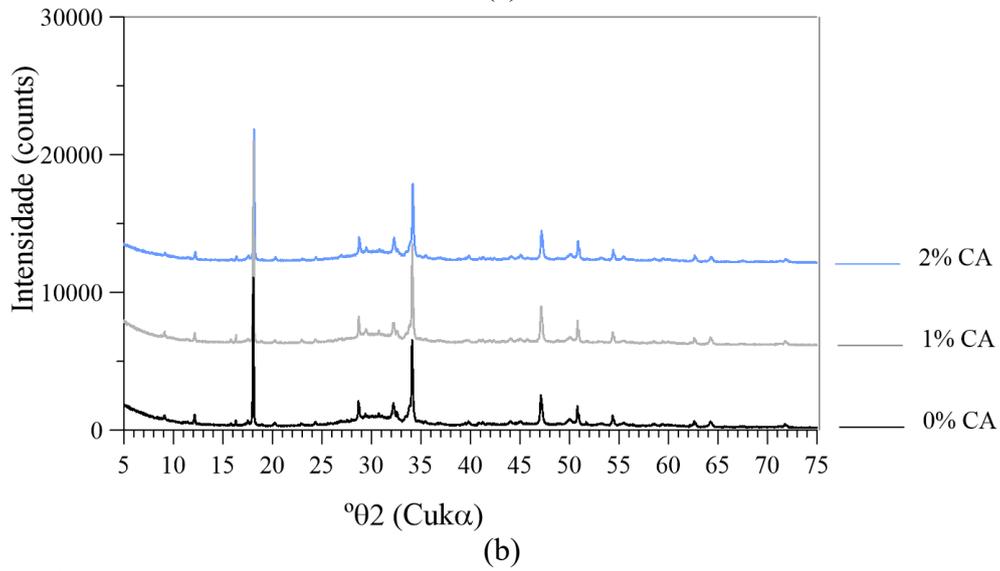
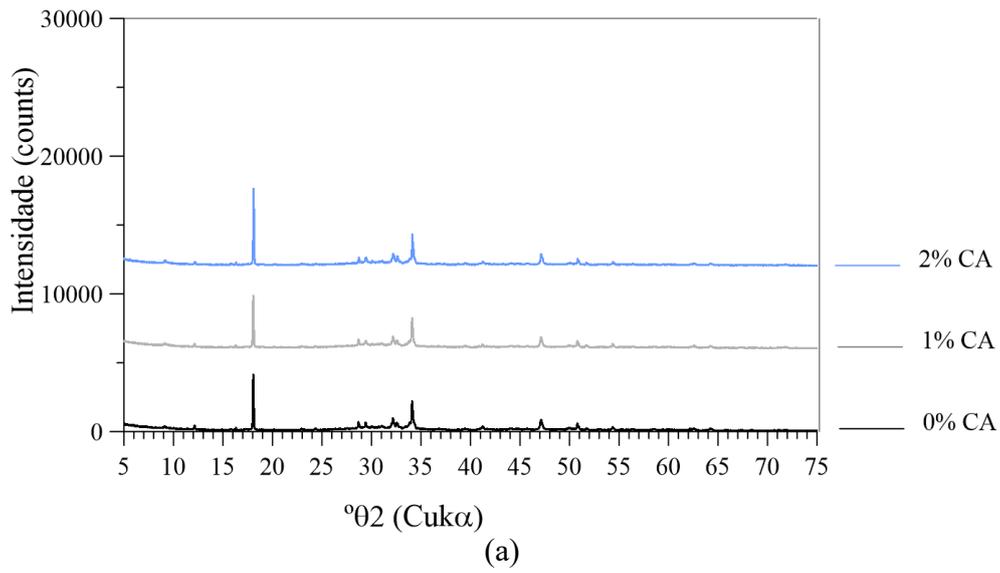
ZHANG, J.; QIN, L.; LI, Z. Hydration monitoring of cement-based materials with resistivity and ultrasonic methods. **Materials and Structures**, v. 42, n. 1, p. 15–24, 2009.

ZHANG, Y. R. *et al.* Effects of the charge characteristics of polycarboxylate superplasticizers on the adsorption and the retardation in cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 67, p. 184–196, 2015.

ZHOU, C.; LI, K.; PANG, X. Geometry of crack network and its impact on transport properties of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 9, p. 1261–1272, 2012.

ZIZKOVA, N. *et al.* Mortars with crystalline additive in aggressive environments. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 385, p. 6, 2018.

APÊNDICE A – Resultados do Capítulo 8



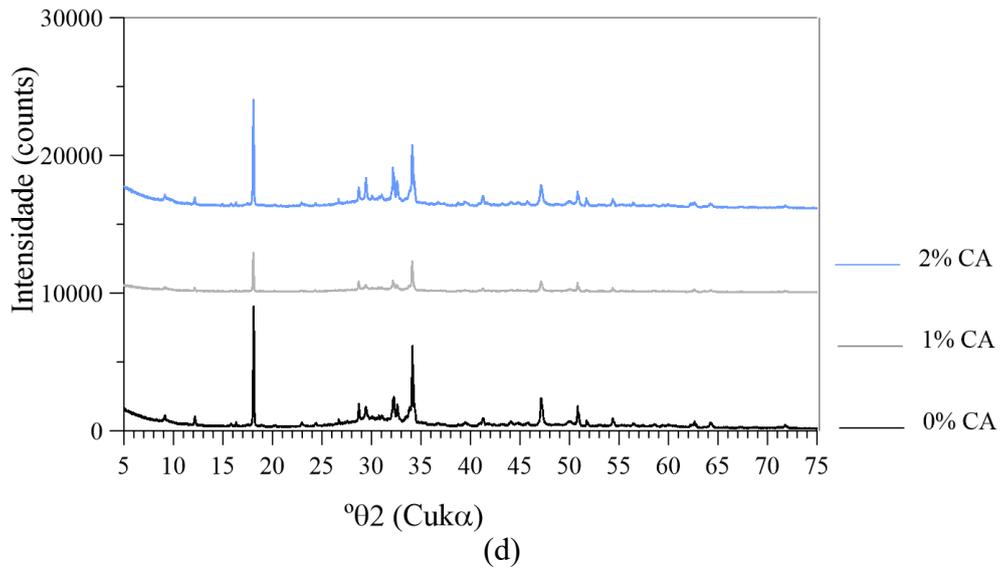


Figura A.1 – Difratomogramas das pastas com 0% PP nas idades de: (a) 3 dias; e (b) 198 dias. Difratomogramas das pastas com 0,4% PP nas idades de: (c) 3 dias; e (d) 7 dias.

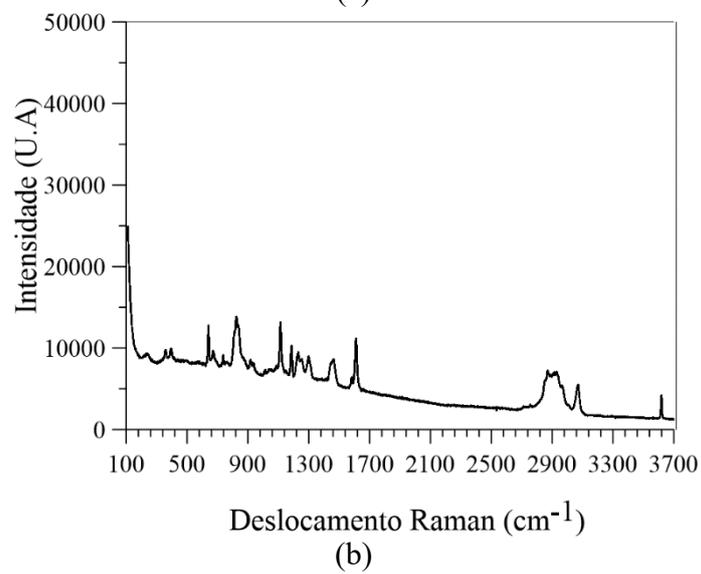
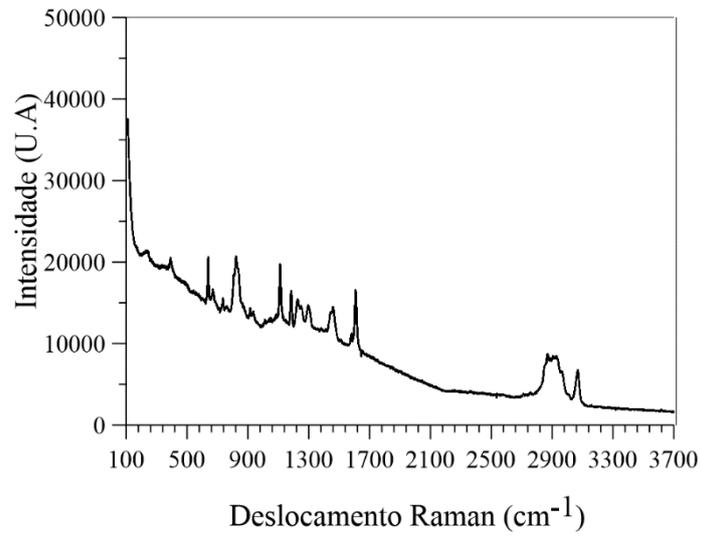


Figura A.2 – Espectro Raman de várias fases localizadas na fissura das amostras com: (a) 1% CA; e (b) 2% CA.