



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA INDUSTRIAL – PEI

MESTRADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

ANA CAROLINE MALTA MASCARENHAS

AVALIAÇÃO DA AUTOCICATRIZAÇÃO DE
MATERIAIS CIMENTÍCIOS CONTENDO DIFERENTES
CONCENTRAÇÕES DE SILICATO DE SÓDIO
INCORPORADO EM MICROCÁPSULAS
BIOPOLIMÉRICAS



SALVADOR-BA

2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL – PEI

MESTRADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

ANA CAROLINE MALTA MASCARENHAS

**AVALIAÇÃO DA AUTOCICATRIZAÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS
CONTENDO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES SILICATO DE SÓDIO
INCORPORADOS EM MICROCÁPSULAS BIOPOLIMÉRICAS**

SALVADOR-BA

2024

ANA CAROLINE MALTA MASCARENHAS

**AVALIAÇÃO DA AUTOCICATRIZAÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS
CONTENDO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES SILICATO DE SÓDIO
INCORPORADOS EM MICROCÁPSULAS BIOPOLIMÉRICAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Industrial.

Área de concentração:

Desenvolvimento sustentável de processos e produtos.

Orientadores:

Profa. Dra. Elaine Christine de Magalhães Cabral Albuquerque

Prof. Dr. Jardel Pereira Gonçalves

SALVADOR-BA

2024

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Bernadete
Sinay Neves, Escola Politécnica – UFBA.

M395 Mascarenhas, Ana Caroline Malta.

Avaliação da autocicatrização de materiais cimentícios contendo diferentes concentrações de silicato de sódio incorporado em microcápsulas biopoliméricas / Ana Caroline Malta Mascarenhas. – Salvador, 2024.

195f.: il. color.

Orientadora: Profa. Dra. Elaine Christine Magalhães Cabral Albuquerque.

Coorientador: Prof. Dr. Jardel Pereira Gonçalves.

Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, 2024.

1. Cimento Portland. 2. Fissuras - autocicatrização. 3. Goma arábica. 4. Gelatina. I. Albuquerque, Elaine Christine Magalhães Cabral. II. Gonçalves, Jardel Pereira. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDD: 666.94

AVALIAÇÃO DA AUTOCICATRIZAÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS CONTENDO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SILICATO DE SÓDIO INCORPORADO EM MICROCÁPSULAS BIOPOLIMÉRICAS

ANA CAROLINE MALTA MASCARENHAS

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

Examinada por:

Documento assinado digitalmente
 ELAINE CHRISTINE DE MAGALHAES CABRAL ALE
Data: 26/09/2024 17:42:43-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Elaine Christine de Magalhães Cabral Albuquerque
Doutora em Engenharia Química – UNICAMP, Brasil, 2005.

Documento assinado digitalmente
 JARDEL PEREIRA GONCALVES
Data: 19/11/2024 12:49:29-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Jardel Pereira Gonçalves
Doutor em Engenharia Civil – UFRJ, Brasil, 2005.

Documento assinado digitalmente
 ANTONIO EDUARDO BEZERRA CABRAL
Data: 16/12/2024 11:56:45-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Antônio Eduardo Bezerra Cabral
Doutor em Ciências em Engenharia Ambiental – EESC/USP, Brasil, 2007.



Dr^a. Lívia Ribeiro de Souza
Doutora em Engenharia na University of Cambridge, Reino Unido, 2017.

Salvador, BA - BRASIL
Setembro 2024

*Para meu filho, Joaquim.
Tudo por você e para você, meu pequeno.*

AGRADECIMENTOS

Em minhas conquistas pessoais, para além do notável esforço individual, estão entrelaçadas uma série significativa de contribuições, apoios, sugestões, comentários e críticas provenientes de diversas pessoas. Nesse sentido, expresso minha gratidão a todos que, de diferentes maneiras, colaboraram para a concretização deste sonho.

Inicialmente, expresso meu agradecimento a Deus, fonte de bondade e amor, por me fornecer força e por não permitir que o desânimo minasse minha determinação de triunfar. Agradeço à intercessão de Nossa Senhora Aparecida, a quem recorro constantemente. Agradeço ainda ao meu anjo da guarda, cuja presença protetora e apoio silencioso foram fontes de força e inspiração ao longo desta jornada acadêmica.

À minha família por todo incentivo e apoio, mas especialmente aos meus pais, Carlos e Luciana, por serem grandes exemplos de resiliência e por permitir que eu fosse o que eu quisesse ser, dando-me liberdade de escolher meus próprios caminhos e sendo grandes incentivadores. Agradeço ao meu esposo, Laércio, pelo companheirismo, pela paciência, pelo apoio e por aguentar firme os meus pequenos surtos achando que não daria conta. Agradeço aos meus enteados, Lucas e Mariana (especialmente à Mari), pelo apoio e cuidado com Joaquim enquanto precisei me ausentar para tornar esta pesquisa concreta.

À Universidade Federal da Bahia, especialmente à Escola Politécnica, pelo ensino de qualidade e por apoiar à pesquisa e o desenvolvimento. Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial (PEI) e todos que fazem esse programa dar tão certo e ser tão bem-conceituado. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), por impulsionar a ciência e a inovação no Brasil. Este trabalho foi realizado com apoio da CAPES – Código de Financiamento 001.

Gostaria também de expressar minha profunda gratidão à minha orientadora, Elaine, por sua orientação excepcional ao longo desta jornada acadêmica. Sua dedicação, sabedoria e apoio foram fundamentais para o sucesso do meu trabalho de pesquisa, enriquecendo não apenas o aspecto acadêmico, mas também

contribuindo significativamente para meu crescimento pessoal e profissional. Suas orientações críticas, *insights* valiosos e inspiração constante foram elementos-chave para superar desafios e alcançar os objetivos propostos. Agradeço sinceramente por ter uma mentora tão dedicada e inspiradora, que desempenhou um papel fundamental no meu desenvolvimento acadêmico e profissional.

Agradeço ao meu coorientador, Jardel, por me tirar da minha zona de conforto, me fazendo atingir além do que eu imaginaria alcançar. Suas indagações, sugestões e críticas foram importantes para que este trabalho tenha sido tão bem elaborado. Foi uma honra fazer ser orientada por um profissional tão dedicado e atencioso.

À Erica, super parceira de laboratório, por abrir novos horizontes, proporcionar uma perspectiva diferente da vida e mostrar que nunca é tarde para realizar sonhos. Erica, você não faz ideia da importância que você tem neste trabalho. Você me fez pensar fora da caixa e entender que sempre podemos fazer mais e melhor. Obrigada por ser minha parceira de aventuras no laboratório e por estar comigo, mesmo nos feriados, rompendo corpos de prova. Obrigada por todo conhecimento compartilhado, não apenas no âmbito acadêmico. Aprendi muito com você e te admiro muito!

À Valdinei, técnico do Laboratório de Processos de Tecnologia (PROTEC) por sua ajuda indispensável para realização das análises das microcápsulas, pelas dicas com os experimentos e pelo incentivo constante. Ao professor Paulo Cesar, do Centro de Tecnologia de Argamassa (CETA), por disponibilizar seu laboratório para realização dos ensaios de resistência à compressão e por sua gentileza e educação. Paulo, você tem um coração gigante!

À Carina Soares, do Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) do Instituto Federal da Bahia (IFBA), por disponibilizar seu tempo e seu laboratório para realização da metalização das amostras. Ao professor Marcus Vinicius, do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LAMUME), pela disponibilização do laboratório para as análises por MEV e EDS. Aos técnicos, Tenilson e Elias, que realizam as análises e me ajudaram a compreender os resultados, além de se mostrarem cuidadosos e disponíveis a ajudar.

Ao professor Marcos Fábio, que com apoio do professor Fernando, conseguiu realizar no CIEnAm (Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente), as análises das microcápsulas no DSC aos 45 minutos do segundo tempo. Marcos Fábio, sou grata pela sua amizade fora das fronteiras da Universidade e por saber que posso sempre contar contigo. Ao professor Raildo Fiuza, do Instituto de Química, por ter contribuído na realização da análise do MEV, fornecendo o porta amostra para melhor preparação das amostras.

À Ana Rita, Samile, Luana e Bruna, do grupo de pesquisa LabCim (Laboratório de Cimentação), pelo apoio na preparação dos corpos de prova e na realização de alguns experimentos relacionados à Engenharia Civil. Agradeço especialmente à Samile pela paciência, cuidado e ensinamentos. Sua ajuda com o planejamento dos experimentos e interpretação dos resultados foram cruciais. À Thiago, aluno de Iniciação Científica, por toda generosidade e apoio durante a produção das microcápsulas.

À Mariana Battistini, da CRODA do Brasil, que forneceu diversos tensoativos para seleção experimental e que foram fundamentais para eficácia da produção bem-sucedida de microcápsulas biopoliméricas estáveis. À Roberta, técnica do Laboratório de Polímeros e Bioprocessos (LPB), pelo apoio com as vidrarias e organização do laboratório.

Ao LPB, ao PROTEC, ao CIEnAm, ao CETA, ao LabCim, ao LAMUME e ao EOR LAB agradeço por disponibilizar toda infraestrutura necessária para realização dos ensaios realizados nesta pesquisa.

Sinto-me extremamente grata e afortunada por ter tido a oportunidade de contar com todos vocês ao longo da minha trajetória acadêmica. Obrigada por fazerem parte deste capítulo tão significativo da minha vida. Espero retribuir à sociedade por todo conhecimento adquirido.

*“Educação não transforma o mundo. Educação muda as pessoas.
Pessoas transformam o mundo.”*

Paulo Freire

“É justo que muito custe o que muito vale!”

Santa Teresa d'Ávila

RESUMO

O concreto de cimento Portland, essencial na construção civil, enfrenta desafios consideráveis em termos de durabilidade, resistência e custos de reparação. Além disso, a produção de cimento, um processo de alto consumo energético, contribui significativamente para as emissões de CO₂. A fissuração da matriz cimentícia é uma das principais causas de deterioração, afetando diretamente a segurança e a durabilidade das estruturas, aumentando os custos de manutenção e a demanda por cimento. Capacitar a matriz cimentícia para a autocicatrização de fissuras pode reduzir esses custos e as emissões de gases do efeito estufa. Este estudo foca na autocicatrização autônoma, utilizando 16% (v/v) de microcápsulas biopoliméricas de gelatina e goma arábica com diferentes concentrações (0%, 10% e 20% m/v) de silicato de sódio como agente cicatrizante (MC.A, MC.SS10 e MC.SS20). A eficácia dessas microcápsulas foi avaliada em uma matriz cimentícia de cimento Portland composto com pozolana (CP II-Z-32), analisando seu impacto nas propriedades físicas e mecânicas da matriz nos estados fresco e endurecido. Além das pastas com microcápsulas, foram testadas uma pasta de referência (REF) composta apenas por água e cimento, e uma pasta com solução de silicato de sódio 1% (SS), disperso livremente na matriz cimentícia. A análise óptica revelou que as microcápsulas têm morfologia esférica, validando a eficácia do processo de produção adotado. As curvas de distribuição de tamanho indicaram que a amostra MC.A tem partículas menores, com um diâmetro médio D[4;3] de 40,5 µm, enquanto MC.SS10 tem 75,0 µm. Por sua vez a amostra MC.SS20 possui partículas consideravelmente maiores, com um diâmetro médio de 194,0 µm. A análise por MEV-EDS confirmou a presença do silicato de sódio no núcleo das microcápsulas MC.SS10 e MC.SS20. A caracterização da matriz cimentícia abrangeu ensaios de reologia, calorimetria isotérmica, resistência à compressão axial, determinação da absorção de água e índice de vazios, além da análise microestrutural por MEV-EDS. O ensaio de reologia demonstrou que a presença das microcápsulas, com exceção à amostra MC.SS20, reduziu a trabalhabilidade da pasta, tornando-a mais viscosa em comparação à pasta REF. A análise por calorimetria mostrou que a incorporação de microcápsulas nas pastas de cimento resultou em uma redução do fluxo máximo de calor em 54%, 17% e 16%, respectivamente, para as amostras MC.A, MC.SS10 e MC.SS20 em comparação com a amostra REF. Por meio do ensaio de resistência à compressão verificou-se que não houve diferenças significativas no ganho de resistência das amostras MC.SS10, MC.SS20 e SS em comparação com a amostra REF. As pastas das amostras SS, MC.SS10 e MC.SS20 apresentam aumentos de 6,6%, 14,0% e 22,9%, respectivamente, na absorção de água em comparação com a amostra REF. Por sua vez, a amostra MC.A apresentou uma redução de 12,14% na absorção em relação à referência. Finalmente, por meio da análise microestrutural por MEV-EDS foi possível observar uma distribuição heterogênea dos produtos de hidratação nas pastas produzidas. Os resultados obtidos reforçam a viabilidade e eficácia do uso das microcápsulas contendo silicato de sódio como veículos de aditivos benéficos para aprimorar o desempenho do cimento, especialmente no que se refere à autocicatrização e à resistência à compressão nas fases iniciais.

Palavras-Chave: Cimento; Autocicatrização Autônoma; Fissuras; Coacervação Complexa; Goma Arábica; Gelatina.

ABSTRACT

Portland cement concrete, essential in civil construction, faces significant challenges in terms of durability, strength, and repair costs. Additionally, cement production, an energy-intensive process, significantly contributes to CO₂ emissions. Cracking of the cementitious matrix is one of the leading causes of deterioration, directly affecting the safety and durability of structures and increasing maintenance costs and demand for cement. Enabling the cementitious matrix to self-heal cracks can reduce these costs and greenhouse gas emissions. This study focuses on autonomous self-healing using 16% (v/v) biopolymeric microcapsules made of gelatin and gum arabic with different concentrations (0%, 10%, and 20% w/v) of sodium silicate as a healing agent (MC.A, MC.SS10, and MC.SS20). The effectiveness of these microcapsules was evaluated in a Portland cement matrix with pozzolan (CP II-Z-32), analyzing their impact on the physical and mechanical properties of the matrix in both fresh and hardened states. In addition to the microcapsule-containing pastes, a reference paste (REF) consisting only of water and cement and a paste with a 1% sodium silicate solution (SS), freely dispersed in the cementitious matrix, were tested. Optical analysis revealed that the microcapsules had a spherical morphology, validating the effectiveness of the adopted production process. Size distribution curves indicated that the MC.A sample had smaller particles, with an average diameter $D_{[4;3]}$ of 40.5 μm , while the MC.SS10 sample had 75.0 μm . The MC.SS20 sample had considerably larger particles, with an average diameter of 194.0 μm . SEM-EDS analysis confirmed sodium silicate's presence in the MC.SS10 and MC.SS20 microcapsules cores. The characterization of the cementitious matrix included rheology tests, isothermal calorimetry, axial compressive strength tests, water absorption determination, void index measurements, and microstructural analysis by SEM-EDS. The rheology test showed the presence of microcapsules, except in the MC.SS20 sample reduced the paste's workability, making it more dense than the REF paste. Calorimetry analysis showed that incorporating microcapsules into cement pastes reduced the maximum heat flow by 54%, 17%, and 16% for the MC.A, MC.SS10, and MC.SS20 samples, respectively, compared to the REF sample. The compressive strength test showed no significant differences in strength gain between the MC.SS10, MC.SS20 and SS samples compared to the REF. The water absorption of the SS, MC.SS10, and MC.SS20 samples increased by 6.6%, 14.0%, and 22.9%, respectively, compared to the REF sample, while the MC.A sample showed a reduction of 12.14% compared to the reference. Finally, SEM-EDS microstructural analysis revealed a heterogeneous distribution of hydration products in the pastes produced. The results reinforce the viability and effectiveness of using sodium silicate-containing microcapsules as carriers for beneficial additives to enhance cement performance, particularly regarding self-healing and early-stage compressive strength.

Keywords: Cement; Autonomous Self-healing; Fissures; Complex Coacervation; Arabic Gum; Gelatin.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: MAPEAMENTO GLOBAL DAS PUBLICAÇÕES CORRELACIONANDO O GRAU DE COLABORAÇÃO, NÚMERO DE CITAÇÕES E NÚMERO DE PUBLICAÇÕES	27
FIGURA 2: EVOLUÇÃO DO CALOR DE HIDRATAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND	38
FIGURA 3: ESQUEMA DO PRINCÍPIO DA AUTOCICATRIZAÇÃO DA MATRIZ CIMENTÍCIA APÓS APARECIMENTO DA FISSURA	42
FIGURA 4: MECANISMOS DE AUTOCICATRIZAÇÃO AUTÓGENA.....	43
FIGURA 5: ABORDAGENS DE AUTOCICATRIZAÇÃO AUTÔNOMA	46
FIGURA 6: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MECANISMO DE AUTOCICATRIZAÇÃO AUTÔNOMA COM USO DE PSA	47
FIGURA 7: ABORDAGEM DE AUTOCICATRIZAÇÃO AUTÔNOMA DE SISTEMA VASCULAR: DE CANAL ÚNICO (A) E CANAL MÚLTIPLO (B).....	48
FIGURA 8: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MECANISMO DE AUTOCICATRIZAÇÃO AUTÔNOMA BASEADA EM CÁPSULAS	49
FIGURA 9: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA MORFOLOGIA DE DIFERENTES TIPOS DE MICROPARTÍCULAS: A) MATRIZ; B) MONONUCLEAR REGULAR; C) MONONUCLEAR IRREGULAR; D) POLINUCLEAR REVESTIDO; E) MICROCÁPSULA COM PAREDE DUPLA; F) POLINUCLEAR; G) AGRUPAMENTO DE MICROPARTÍCULAS; H) MICROPARTÍCULA COM ATIVO ADSORVIDO À PARECE POLIMÉRICA.....	50
FIGURA 10: ESQUEMA DO PROCESSO DE CO-EXTRUSÃO	56
FIGURA 11: INTERAÇÕES ELETROSTÁTICAS ENTRE GELATINA CATIONIZADA E GOMA ARÁBICA	59
FIGURA 12: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE MICROENCAPSULAÇÃO POR COACERVAÇÃO COMPLEXA.	59
FIGURA 13: FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO DA FASE INTERNA (EMULSÃO PRIMÁRIA)	70
FIGURA 14: FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO DA FASE EXTERNA	71
FIGURA 15: FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO DA EMULSÃO FINAL	72
FIGURA 16: MICROSCÓPIO ÓPTICO LEICA DM400	74
FIGURA 17: ANALISADOR DE TAMANHO DE PARTÍCULA, MODELO MASTERSIZER 3000, MALVERN PANALYTICAL	75
FIGURA 18: MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA ACOPLADO AO ESPECTROSCÓPIO POR DISPERSÃO DE ELÉTRONS (MEV-EDS), MODELO JSM-6610LV, FABRICADO PELA JEOL.....	76
FIGURA 19: METALIZADORA, MODELO Q150R ES, FABRICADA PELA QUORUM	76
FIGURA 20: MATERIAIS ORGANIZADOS, PESADOS E IDENTIFICADOS PARA PRODUÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO	77
FIGURA 21: MISTURADOR HAMILTON BEACH.....	79
FIGURA 22: CORPOS DE PROVA PRODUZIDOS: A) ALTURA DO CP; B) DIÂMETRO DO CP; C) CPs ARMAZENADOS EM CURA SUBMERSA EM ÁGUA.....	80
FIGURA 23: VISCOSÍMETRO DE CILINDROS COAXIAIS DA CHANDLER ENGINEERING	81
FIGURA 24: CALORÍMETRO ISOTÉRMICO TAM AIR	82
FIGURA 25: PRENSA PAVITEST HD-20T	84
FIGURA 26: IMAGENS DAS MICROCÁPSULAS POLIMÉRICAS EM MICROSCÓPIO ÓPTICO: A) AMOSTRA MC.A; B) AMOSTRA MC.SS10; C) AMOSTRA MC.SS20; D) OBTIDA POR KANELLOPOULOS ET AL. (2017); E) OBTIDA POR SHADDEL ET AL. (2018).....	88
FIGURA 27: DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO (POR VOLUME) AMOSTRA MC.A. IMAGEM GERADA ATRAVÉS DO SOFTWARE MALVERN PANALYTICAL.....	89

FIGURA 28: DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO (POR VOLUME) AMOSTRA MC.SS10. IMAGEM GERADA ATRAVÉS DO SOFTWARE MALVERN PANALYTICAL.....	89
FIGURA 29: DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO (POR VOLUME) AMOSTRA MC.SS20. IMAGEM GERADA ATRAVÉS DO SOFTWARE MALVERN PANALYTICAL.....	90
FIGURA 30: IMAGEM POR MEV DA AMOSTRA MC.A: A) PARTÍCULA POLINUCLEADA ESFÉRICA (500X); B) PARTÍCULA POLINUCLEADA COM CONTOIRNO IRREGULAR (500X).	92
FIGURA 31: MEV E EDS DA AMOSTRA MC.A: A) IMAGEM POR MEV COM INDICAÇÃO DO NÚCLEO E CASCA DA MICROCÁPSULA; B) ESPECTRO POR ENERGIA DISPERSIVA DA CASCA; C) ESPECTRO POR ENERGIA DISPERSIVA DO NÚCLEO.	93
FIGURA 32: MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA SUPERFÍCIE DAS MICROCÁPSULAS MC.A OBTIDO POR EDS	94
FIGURA 33: IMAGEM POR MEV DA AMOSTRA MC.SS10: A) PARTÍCULA ROMPIDA COM CONTOIRNO IRREGULAR; B) PARTÍCULA INTACTA COM CONTOIRNO IRREGULAR.....	94
FIGURA 34: MEV E EDS DA AMOSTRA MC.SS10: A) IMAGEM POR MEV COM INDICAÇÃO DO NÚCLEO E CASCA DA MICROCÁPSULA; B) ESPECTRO POR ENERGIA DISPERSIVA DO NÚCLEO; C) ESPECTRO POR ENERGIA DISPERSIVA DA CASCA.....	95
FIGURA 35: MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA SUPERFÍCIE DAS MICROCÁPSULAS MC.SS10 OBTIDO POR EDS	96
FIGURA 36: IMAGEM POR MEV DA AMOSTRA MC.SS20: A) PARTÍCULA ROMPIDA COM CONTOIRNO REGULAR; B) AGLOMERADO DE PARTÍCULAS INTACTAS	97
FIGURA 37: MEV E EDS DA AMOSTRA MC.SS20: A) IMAGEM POR MEV COM INDICAÇÃO DO NÚCLEO E CASCA DA MICROCÁPSULA; B) ESPECTRO POR ENERGIA DISPERSIVA DA CASCA; C) ESPECTRO POR ENERGIA DISPERSIVA DO NÚCLEO.	97
FIGURA 38: MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA SUPERFÍCIE DAS MICROCÁPSULAS MC.SS20 OBTIDO POR EDS	98
FIGURA 39: CURVAS DE FLUXO DAS PASTAS DE CIMENTOS PRODUZIDAS	99
FIGURA 40: TENSÃO DE ESCOAMENTO (A) E VISCOSIDADE PLÁSTICA (B) DE CADA PASTA DE CIMENTO PRODUZIDO	100
FIGURA 41: CURVAS DE FLUXO DE CALOR EM FUNÇÃO DO TEMPO (A) E CURVAS DO CALOR ACUMULADO EM FUNÇÃO DO TEMPO (B)	103
FIGURA 42: EVOLUÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL MÉDIA AO LONGO DO TEMPO PARA OS CORPOS DE PROVA DE CONTROLE DE CADA PASTA PRODUZIDA, COM BARRAS DE ERRO BASEADAS NO DESVIO PADRÃO.....	107
FIGURA 43: CENÁRIO I - RESISTÊNCIA MÉDIA DE CADA AMOSTRA PRÉ FISSURADA AOS 7 DIAS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CICATRIZAÇÃO EM COMPARAÇÃO COM AS AMOSTRAS DE CONTROLE, COM BARRAS DE ERRO BASEADAS NO DESVIO PADRÃO: A) PASTA REF; B) PASTA SS; C) PASTA MC.A; D) PASTA MC.SS10; E) PASTA MC.SS20.....	110
FIGURA 44: CENÁRIO II - RESISTÊNCIA MÉDIA DE CADA AMOSTRA PRÉ FISSURADA AOS 28 DIAS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CICATRIZAÇÃO EM COMPARAÇÃO COM AS AMOSTRAS DE CONTROLE COM BARRAS DE ERRO BASEADAS NO DESVIO PADRÃO: A) PASTA REF; B) PASTA SS; C) PASTA MC.A; D) PASTA MC.SS10; E) PASTA MC.SS20	111
FIGURA 45: RESISTÊNCIA DAS AMOSTRAS PRÉ FISSURADAS AOS 7 DIAS.....	112
FIGURA 46: RESISTÊNCIA DAS AMOSTRAS PRÉ FISSURADAS AOS 28 DIAS	113
FIGURA 47: RESULTADOS DO ENSAIO DE ABSORÇÃO (A) E ÍNDICE DE VAZIOS (B)	115
FIGURA 48: REPRESENTAÇÃO DIAGRAMÁTICA DA MATRIZ DA PASTA DE CIMENTO.....	117

FIGURA 49: IMAGEM OBTIDA POR MEV E ESPECTRO DE ENERGIA OBTIDO POR EDS DA PASTA REF	118
FIGURA 50: IMAGEM OBTIDA POR MEV E ESPECTRO DE ENERGIA OBTIDO POR EDS DA PASTA SS.....	118
FIGURA 51: IMAGEM OBTIDA POR MEV E ESPECTRO DE ENERGIA OBTIDO POR EDS DA PASTA MC.A.....	119
FIGURA 52: IMAGEM OBTIDA POR MEV E ESPECTRO DE ENERGIA OBTIDO POR EDS DA PASTA MC.SS10.	119
FIGURA 53: IMAGEM OBTIDA POR MEV E ESPECTRO DE ENERGIA OBTIDO POR EDS DA PASTA MC.SS20.	120
FIGURA A - 1: METODOLOGIA DA PESQUISA CIENTOMÉTRICA.....	139
FIGURA A - 2: EVOLUÇÃO ANUAL DO NÚMERO DE PUBLICAÇÕES	143
FIGURA A - 3: MAPEAMENTO GLOBAL DAS PUBLICAÇÕES CORRELACIONANDO O GRAU DE COLABORAÇÃO, NÚMERO DE CITAÇÕES E NÚMERO DE PUBLICAÇÕES	145
FIGURA A - 4: DISTRIBUIÇÃO DE DOCUMENTOS POR AUTOR	146
FIGURA A - 5: PRINCIPAIS CONEXÕES ENTRE OS AUTORES.....	147
FIGURA A - 6: REDE DE COCORRÊNCIA DE PALAVRAS-CHAVE DEFINIDAS PELOS AUTORES	150
FIGURA B - 1: FLUXOGRAMA GERAL DO PROCESSO INICIAL PARA PRODUÇÃO DAS MICROCÁPSULAS	152
FIGURA B - 2: FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO INICIAL DA EMULSÃO PRIMÁRIA (FASE INTERNA).....	153
FIGURA B - 3: FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO INICIAL DA FASE EXTERNA	154
FIGURA B - 4: FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO INICIAL DA UNIÃO DAS FASES	154
FIGURA B - 5: IMAGEM DA MICROSCOPIA ÓPTICA DAS MICROCÁPSULAS COM ASPECTO INDESEJADO E MORFOLOGIA IRREGULAR: A) SOBRENADANTE DA EMULSÃO; B) FUNDO DA EMULSÃO. BARRA DE ESCALA DE 500 MM DE COMPRIMENTO.....	155
FIGURA B - 6: IMAGEM DA MICROSCOPIA ÓPTICA DAS MICROCÁPSULAS OBTIDAS SEGUINDO METODOLOGIA ADAPTADA DE SANTOS (2020) E KANELLOPOULOS ET AL. (2017): A) SOBRENADANTE DA EMULSÃO; B) FUNDO DA EMULSÃO. BARRA DE ESCALA DE 200 MM DE COMPRIMENTO.....	156
FIGURA B - 7: DESESTABILIZAÇÃO DA EMULSÃO PRIMÁRIA AO UTILIZAR SOLUÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO 40%	157
FIGURA B - 8: FORMAÇÃO DE GEL NA AMOSTRA: A) AMOSTRA LOGO APÓS RETIRADA DA GELADEIRA; B) AMOSTRA FINAL APÓS ADIÇÃO DO GLUTARALDEÍDO, AGITAÇÃO POR 12-14H E FILTRAÇÃO.	158
FIGURA B - 9: EMULSÃO DE MICROCÁPSULAS PRODUZIDA: A) ANTES DOS AJUSTES EXPERIMENTAIS; B) DEPOIS DOS AJUSTES EXPERIMENTAIS	159
FIGURA B - 10: HASTE ACRÍLICA PROJETADA PARA PRODUÇÃO DAS MICROCÁPSULAS	162
FIGURA B - 11: EMULSÃO DE MICROCÁPSULAS RETICULADAS COM NATTP.....	163
FIGURA B - 12: MICROCÁPSULAS AGLOMERADAS NA FASE SOBRENADANTE DA EMULSÃO FINAL.....	164

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: COMPOSIÇÕES DAS PASTAS PREPARADAS	78
TABELA 2: PARÂMETROS OBTIDOS NA ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO.....	90
TABELA 3: PARÂMETROS OBTIDOS NO ENSAIO DE CALORIMETRIA ISOTÉRMICA.....	103
TABELA 4: COMPARAÇÃO ESTATÍSTICA ENTRE A RESISTÊNCIA DAS AMOSTRAS DE CONTROLE E AS AMOSTRAS PRÉ FISSURADAS	112
TABELA C - 1: PARÂMETROS REOLÓGICOS DA PASTA DE CIMENTO REF	165
TABELA C - 2: PARÂMETROS REOLÓGICOS DA PASTA DE CIMENTO SS.....	165
TABELA C - 3: PARÂMETROS REOLÓGICOS DA PASTA DE CIMENTO MC.A	166
TABELA C - 4: PARÂMETROS REOLÓGICOS DA PASTA DE CIMENTO MC.SS10	166
TABELA C - 5: PARÂMETROS REOLÓGICOS DA PASTA DE CIMENTO MC.SS20	167
TABELA D - 1: DADOS EXPERIMENTAIS BRUTOS DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL: CARGA MÁXIMA APLICADA E RESISTÊNCIA CALCULADA DOS CPs DE CONTROLE EM CADA IDADE ENSAIADA	168
TABELA D - 2: DADOS EXPERIMENTAIS BRUTOS DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL: CARGA MÁXIMA APLICADA E RESISTÊNCIA CALCULADA DOS CPs PRÉ FISSURADOS A 7 DIAS, EM CADA IDADE ENSAIADA.....	170
TABELA D - 3: DADOS EXPERIMENTAIS BRUTOS DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL: CARGA MÁXIMA APLICADA E RESISTÊNCIA CALCULADA DOS CPs PRÉ FISSURADOS AOS 28 DIAS, EM CADA IDADE ENSAIADA.....	171
TABELA E - 1: DADOS DE RESISTÊNCIAS DAS AMOSTRAS DE CONTROLE, EM DIFERENTES IDADES, UTILIZADOS NA ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	172
TABELA E - 2: ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS DADOS OBTIDOS DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL DOS CPs DE CONTROLE EM DIFERENTES IDADES.....	173
TABELA E - 3: ANOVA DE MEDIDAS REPETIDAS: DADOS OBTIDOS DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL DOS CPs DE CONTROLE EM DIFERENTES IDADES.....	174
TABELA E - 4: RESULTADO TESTE TUKEY: DADOS OBTIDOS DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL DOS CPs DE CONTROLE EM DIFERENTES IDADES	175
TABELA F - 1: DADOS DE RESISTÊNCIAS DAS AMOSTRAS DE CONTROLE E AMOSTRAS PRÉ-FISSURADAS AOS 7 DIAS (CENÁRIO I), EM DIFERENTES TEMPOS DE CICATRIZAÇÃO, UTILIZADOS NA ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	177

TABELA F - 2: DADOS DE RESISTÊNCIAS DAS AMOSTRAS DE CONTROLE E AMOSTRAS PRÉ-FISSURADAS AOS 28 DIAS (CENÁRIO II), EM DIFERENTES TEMPOS DE CICATRIZAÇÃO, UTILIZADOS NA ANÁLISE ESTATÍSTICA.	178
TABELA F - 3: ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS DADOS OBTIDOS DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL DOS CPs DE CONTROLE E DOS CPs PRÉ FISSURADOS A 7 DIAS, EM DIFERENTES TEMPOS DE CICATRIZAÇÃO.	179
TABELA F - 4: ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS DADOS OBTIDOS DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL DOS CPs DE CONTROLE E DOS CPs PRÉ FISSURADOS AOS 28 DIAS, EM DIFERENTES TEMPOS DE CICATRIZAÇÃO.	180
TABELA F - 5: ANOVA DE MEDIDAS REPETIDAS: DADOS OBTIDOS DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL DOS CPs DE CONTROLE EM COMPARAÇÃO COM OS CPs PRÉ FISSURADOS A 7 DIAS, EM DIFERENTES TEMPOS DE CICATRIZAÇÃO.....	182
TABELA F - 6: ANOVA DE MEDIDAS REPETIDAS: DADOS OBTIDOS DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL DOS CPs DE CONTROLE EM COMPARAÇÃO COM OS CPs PRÉ FISSURADOS AOS 28 DIAS, EM DIFERENTES TEMPOS DE CICATRIZAÇÃO.....	182
TABELA F - 7: RESULTADO DO TESTE TUKEY: DADOS OBTIDOS DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL DOS CPs REF DE CONTROLE EM COMPARAÇÃO COM OS CPs REF PRÉ FISSURADOS A 7 DIAS, EM DIFERENTES TEMPOS DE CICATRIZAÇÃO.....	184
TABELA F - 8: RESULTADO DO TESTE TUKEY: DADOS OBTIDOS DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL DOS CPs SS DE CONTROLE EM COMPARAÇÃO COM OS CPs SS PRÉ FISSURADOS A 7 DIAS, EM DIFERENTES TEMPOS DE CICATRIZAÇÃO.....	185
TABELA F - 9: RESULTADO DO TESTE TUKEY: DADOS OBTIDOS DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL DOS CPs MC.A DE CONTROLE EM COMPARAÇÃO COM OS CPs MC.A PRÉ FISSURADOS A 7 DIAS, EM DIFERENTES TEMPOS DE CICATRIZAÇÃO.....	186
TABELA F - 10: RESULTADO DO TESTE TUKEY: DADOS OBTIDOS DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL DOS CPs MC.SS10 DE CONTROLE EM COMPARAÇÃO COM OS CPs MC.SS10 PRÉ FISSURADOS A 7 DIAS, EM DIFERENTES TEMPOS DE CICATRIZAÇÃO.....	187
TABELA F - 11: RESULTADO DO TESTE TUKEY: DADOS OBTIDOS DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL DOS CPs MC.SS20 DE CONTROLE EM COMPARAÇÃO COM OS CPs MC.SS20 PRÉ FISSURADOS A 7 DIAS, EM DIFERENTES TEMPOS DE CICATRIZAÇÃO.....	188
TABELA F - 12: RESULTADO DO TESTE TUKEY: DADOS OBTIDOS DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL DOS CPs REF DE CONTROLE EM COMPARAÇÃO COM OS CPs REF PRÉ FISSURADOS AOS 28 DIAS, EM DIFERENTES TEMPOS DE CICATRIZAÇÃO.....	189
TABELA F - 13: RESULTADO DO TESTE TUKEY: DADOS OBTIDOS DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL DOS CPs SS DE CONTROLE EM COMPARAÇÃO COM OS CPs SS PRÉ FISSURADOS AOS 28 DIAS, EM DIFERENTES TEMPOS DE CICATRIZAÇÃO.....	190
TABELA F - 14: RESULTADO DO TESTE TUKEY: DADOS OBTIDOS DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL DOS CPs MC.A DE CONTROLE EM COMPARAÇÃO COM OS CPs MC.A PRÉ FISSURADOS AOS 28 DIAS, EM DIFERENTES TEMPOS DE CICATRIZAÇÃO.....	191
TABELA F - 15: RESULTADO DO TESTE TUKEY: DADOS OBTIDOS DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL DOS CPs MC.SS10 DE CONTROLE EM COMPARAÇÃO COM OS CPs MC.SS10 PRÉ FISSURADOS AOS 28 DIAS, EM DIFERENTES TEMPOS DE CICATRIZAÇÃO.....	192
TABELA F - 16: RESULTADO DO TESTE TUKEY: DADOS OBTIDOS DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL DOS CPs MC.SS20 DE CONTROLE EM COMPARAÇÃO COM OS CPs MC.SS20 PRÉ FISSURADOS AOS 28 DIAS, EM DIFERENTES TEMPOS DE CICATRIZAÇÃO.....	193

TABELA G - 1: MASSA DOS CORPOS DE PROVA SECOS (M_s).....	194
TABELA G - 2: MASSA DOS CORPOS DE PROVA MEDIDAS EM BALANÇA HIDROSTÁTICA (M_i).....	194
TABELA G - 3: MASSA DOS CORPOS DE PROVA SATURADOS (M_{SAT}).....	195

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1: NOTAÇÃO QUÍMICA DO CIMENTO	32
QUADRO 2: PRINCIPAIS COMPONENTES DO CLÍNQUER.....	33
QUADRO 3: PRINCIPAIS PRODUTOS RESULTANTES DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO.....	35
QUADRO 4: ENTALPIA DE HIDRATAÇÃO DOS COMPONENTES PUROS DO CLÍNQUER.....	37
QUADRO 5: LIMITE PARA ABERTURA MÁXIMA CARACTERÍSTICA DA FISSURA EM FUNÇÃO DA CLASSE DE AGRESSIVIDADE AMBIENTAL (CAA).....	40
QUADRO 6: FLUXOGRAMA COM METODOLOGIA DA PESQUISA	67
QUADRO A - 1: TERMOS DE BUSCA CATEGORIZADOS	140
QUADRO A - 2: RANKING DOS 5 PERIÓDICOS COM MAIOR NÚMERO DE ARTIGOS PUBLICADOS SOBRE O TEMA EM ANÁLISE	148
QUADRO A - 3: FATOR DE IMPACTO DOS PERIÓDICOS ANALISADOS	148

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials Standards</i> (Sociedade Americana de Padrões de Testes e Materiais)
AFt	"alumina, óxido férrico, tri-substituído" ou (Al ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃ - tri) Representa um grupo de hidratos de aluminato de cálcio
AFm	"alumina, óxido férrico, monossubstituída", ou ferrita aluminada monossubstituída, ou (Al ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃ - mono)
CAA	Classe de Agressividade Ambiental
CETA	Centro Tecnológico da Argamassa (Laboratório de Concreto)
CIEnAm	Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente
CPs	Corpos de Prova
CP II-Z	Cimento Portland composto com pozolana
DRM	Desvio relativo máximo
EOR LAB	Enhanced Oil Recovery Laboratory
EUA	Estados Unidos da América
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Elétrons
FCC	<i>Food Chemical Codex</i> (Código de Produtos Químicos Alimentícios)
HLB	<i>Hydrophilic-Lipophilic Balance</i> (Equilíbrio Hidrofílico-Lipofílico)
IFBA	Instituto Federal da Bahia
LabCim	Laboratório de Cimentação
LAMUME	Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica
LCM	Laboratório de Caracterização de Materiais
LPB	Laboratório de Polímeros e Bioprocessos
MC.A	Microcápsulas com água no núcleo ou pasta de cimento ou corpo de prova contendo microcápsulas com água no núcleo
MC.SS10	Microcápsulas com solução de silicato de sódio 10% no núcleo ou pasta de cimento ou corpo de prova contendo microcápsulas com solução de silicato de sódio 10% no núcleo
MC.SS20	Microcápsulas com solução de silicato de sódio 20% no núcleo ou pasta de cimento ou corpo de prova contendo microcápsulas com solução de silicato de sódio 20% no núcleo
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NaTTP	Tripolifosfato de Sódio
NBR	Norma Brasileira
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
PROTEC	Laboratório de Processos de Tecnologia
PSA	Polímeros Super Absorventes

REF	Pasta de cimento ou corpo de prova de referência
RILEM	Reunião Internacional de Laboratórios e Especialistas em Materiais, Sistemas de Construção e Obras
SPAN 20	Surfactante Laurato de Sorbitano
SPAN 80	Surfactante Monooleato de Sorbitano
SS	Pasta de cimento ou corpo de prova contendo solução de silicato de sódio 1%
UFBA	Universidade Federal da Bahia
USP	<i>United States Pharmacopeia Convention</i> (Convenção Farmacêutica dos Estados Unidos)
a/c	Relação água/cimento
m/m	Relação massa/massa
m/v	Relação massa/volume
o/w	<i>Oil-in-water</i> (óleo em água)
v/v	Relação volume/volume
w/o	<i>Water-in-oil</i> (água em óleo)

Grandezas

A_{bs}	Absorção de água por imersão
I_v	Índice de vazios
m_i	Massa do corpo de prova medida em balança hidrostática
m_{sat}	Massa saturada do corpo de prova
m_s	Massa do corpo de prova seco
T	Tensão de cisalhamento
T_0	Limite de escoamento
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
μ_p	Viscosidade plástica

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	24
1.1.	JUSTIFICATIVA DA PESQUISA	26
1.2.	ESTRUTURA DA PESQUISA	29
2.	OBJETIVOS	30
2.1.	OBJETIVO GERAL	30
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	30
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	31
3.1.	MATERIAIS CIMENTÍCIOS	31
3.1.1.	<i>A Química Genérica do Cimento Portland</i>	32
3.1.2.	<i>Hidratação do Cimento Portland</i>	34
3.1.3.	<i>Fissuras e Autocicatrização</i>	39
3.2.	ABORDAGENS DE AUTOCICATRIZAÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS	42
3.2.1.	<i>Autocicatrização Autógena</i>	42
3.2.2.	<i>Autocicatrização Autônoma</i>	45
3.2.2.1.	<i>Autocicatrização autônoma intrínseca</i>	46
3.2.2.2.	<i>Autocicatrização autônoma com sistema vascular</i>	47
3.2.2.3.	<i>Autocicatrização autônoma com cápsulas</i>	48
3.3.	MICROENCAPSULAÇÃO	49
3.3.1.	<i>Microcápsulas Poliméricas</i>	50
3.3.2.	<i>Polímeros Naturais</i>	52
3.3.2.1.	<i>Gelatina</i>	53
3.3.2.2.	<i>Goma arábica</i>	54
3.3.3.	<i>Síntese das Microcápsulas</i>	54
3.3.3.1.	<i>Métodos físicos</i>	55
3.3.3.2.	<i>Métodos químicos</i>	56
3.3.3.3.	<i>Métodos físico-químicos</i>	57
3.3.4.	<i>Coacervação Complexa</i>	58
3.3.4.1.	<i>Fatores que influenciam o processo de coacervação complexa</i>	61
3.3.4.2.	<i>Papel dos agentes reticulantes na coacervação complexa</i>	62
3.4.	SILICATO DE SÓDIO COMO AGENTE CICATRIZANTE	63
4.	METODOLOGIA DA PESQUISA	67
4.1.	MICROCÁPSULAS BIOPOLIMÉRICAS	68
4.1.1.	<i>Materiais</i>	68
4.1.2.	<i>Produção das Microcápsulas Biopoliméricas</i>	68
4.1.3.	<i>Caracterização das Microcápsulas Biopoliméricas</i>	74
4.1.3.1.	<i>Morfologia por Microscopia Óptica</i>	74
4.1.3.2.	<i>Distribuição de Tamanho das Partículas</i>	74
4.1.3.3.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (MEV-EDS)</i>	75
4.2.	MATRIZ CIMENTÍCIA ADITIVADA COM MICROCÁPSULAS	77
4.2.1.	<i>Materiais</i>	77
4.2.2.	<i>Produção da Pasta de Cimento e dos Corpos de Prova</i>	77
4.2.2.1.	<i>Formulação da Pasta</i>	77

4.2.2.2. <i>Produção da Pasta</i>	78
4.2.2.3. <i>Moldagem, Desmoldagem e Cura dos Corpos de Prova</i>	79
4.2.3. Caracterização da Matriz Cimentícia	80
4.2.3.1. <i>Reologia da Pasta de Cimento</i>	80
4.2.3.2. <i>Calorimetria de Condução Isotérmica</i>	81
4.2.3.3. <i>Resistência à Compressão Axial das Pastas</i>	83
4.2.3.4. <i>Determinação da Absorção de Água por Imersão e Índice de Vazios das Pastas</i> .85	
4.2.3.5. <i>Microestrutura da Pasta de Cimento Hidratada: Análise MEV-EDS</i>	86
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MICROCAPSULAS BIOPOLIMÉRICAS	87
5.1.1. <i>Morfologia por Microscopia Óptica</i>	87
5.1.2. <i>Distribuição de Tamanho das Partículas</i>	89
5.1.3. <i>Morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (MEV-EDS)</i>	91
5.2. CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ CIMENTÍCIA	99
5.2.1. <i>Reologia da Pasta de Cimento</i>	99
5.2.2. <i>Calorimetria de Condução Isotérmica</i>	102
5.2.3. <i>Resistência à Compressão Axial</i>	106
5.2.4. <i>Determinação da Absorção de Água e Índice de Vazios</i>	114
5.2.5. <i>Microestrutura da Pasta de Cimento Hidratada: Análise MEV-EDS</i>	116
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	123
6.1. CONCLUSÃO	123
6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	126
7. PRODUÇÕES CIENTÍFICAS RESULTANTES DESTE TRABALHO	128
APÊNDICE A - ANÁLISE CIENTOMÉTRICA	139
APÊNDICE B - EVOLUÇÃO EXPERIMENTAL PARA PRODUÇÃO DAS MICROCAPSULAS BIOPOLIMÉRICAS	
152	
APÊNDICE C - DADOS EXPERIMENTAIS DO ENSAIO DE REOLOGIA DA PASTAS DE CIMENTOS ...	165
APÊNDICE D - DADOS EXPERIMENTAIS DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL DAS PASTAS DE CIMENTO	168
APÊNDICE E - ANÁLISE DE VARIÂNCIA E TESTE TUKEY DAS AMOSTRAS DE CONTROLE	172
APÊNDICE F - ANÁLISE DE VARIÂNCIA E TESTE TUKEY DAS AMOSTRAS PRÉ-FISSURADAS	177
APÊNDICE G - DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NO ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA E ÍNDICE DE VAZIOS	194

1. INTRODUÇÃO

Embora não seja um dos mais recentes materiais de construção de estruturas, o concreto de cimento Portland tem significativa importância na construção civil e pode ser conceituado como uma das mais interessantes descobertas da história do desenvolvimento da humanidade e sua qualidade de vida (HELENE; ANDRADE, 2007). Mesmo sendo, depois da água, o material mais consumido pelo Homem (IBRACON, 2009), o concreto pode estar suscetível a uma série de problemas que impactam na sua durabilidade e resistência.

Estes problemas precisam ser reparados visando evitar danos às construções e até mesmo acidentes graves. Estima-se que cerca de 40% a 60% do orçamento de construção europeu seja dedicado à reparação e manutenção de estruturas existentes, sendo uma grande proporção delas estruturas de concreto (DE ROOIJ et al., 2013). Nos Estados Unidos, por exemplo, os gastos anuais destinados ao reparo, proteção e reforço das estruturas de concreto estão situados entre US\$18 bilhões e US\$21 bilhões. (GIANNAROS et al., 2016).

Outro ponto importante refere-se à produção do cimento, que é um processo que requer um gasto energético alto, principalmente durante a calcinação das matérias-primas. Isso implica dizer que a indústria de cimento contribui efetivamente com a produção antropogênica global de CO₂. Estima-se que as emissões de dióxido de carbono associadas exclusivamente à produção de cimento representem cerca de 5% do total de emissões globais de CO₂ (GIANNAROS et al., 2016). Portanto, melhorar a durabilidade das infraestruturas de concreto, emerge como uma maneira de mitigar o impacto ambiental gerado por sua fabricação (RIBEIRO DE SOUZA, 2017).

No entanto, muitas vezes é difícil conhecer as origens e as causas das manifestações patológicas, visto que as causas físicas (como fissuração, erosão, abrasão, entre outros) podem agravar as causas químicas (como degradação por sulfato, corrosão, entre outros). De acordo com Mehta e Monteiro (2014), os efeitos físicos e químicos são intimamente relacionados e podem influenciar na redução da vida útil das estruturas de concreto. A fissuração, por exemplo, é uma das principais causas físicas de deterioração que afeta a segurança e estanqueidade dos

elementos, servindo de caminho preferencial para entrada de agentes agressivos na matriz cimentícia.

Giannaros, Kanellopoulos e Al-Tabbaa (2016), citam técnicas de impermeabilização da superfície das estruturas de concreto que podem ajudar na proteção contra a ação de substâncias agressivas que podem entrar através das fissuras. Por exemplo, essas técnicas incluem a aplicação de revestimentos impermeáveis na superfície e a utilização de aço revestido com epóxi. Todavia, estas técnicas não resolvem o problema contínuo de fissuração e apresentam significativas limitações, não sendo capazes de recuperar as fissuras internamente e necessitando de acionamento humano.

Considerando esta problemática e sabendo a possibilidade de que ocorram fissuras em locais de difícil acesso onde seja impossível a aplicação de tecnologias convencionais de reparo de danos, surge a necessidade de desenvolver novas técnicas e materiais. A pesquisadora Carolyn M. Dry, em 1994, foi a primeira a propor a introdução intencional das propriedades autocicatrizantes do concreto (VAN TITTELBOOM; DE BELIE, 2013).

No entanto, somente a partir de 2001, quando o pesquisador Scott R. White e colaboradores publicaram na revista *Nature* um artigo abordando a autocicatrização em materiais poliméricos que a pesquisa sobre materiais com propriedades autocicatrizantes começou a atrair atenção (VAN TITTELBOOM; DE BELIE, 2013). Em 2005, a RILEM (*Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux, systèmes de construction et ouvrages*)¹ inaugurou o comitê técnico 221-SHC: *Self-healing phenomena in cement-based materials*² para estudar os fenômenos de autocicatrização em materiais de base cimentícia, e a partir dele, propôs algumas definições importantes (CAPPELLESSO, 2018).

A RILEM estabeleceu a autocicatrização como qualquer processo efetivado pelo próprio material que envolva recuperação e aperfeiçoamento de seu desempenho após uma ação externa que o tenha reduzido (DE ROOIJ et al., 2011). Posteriormente, a autocicatrização foi dividida em dois tipos: autógena e autônoma, conforme explicado na fundamentação teórica deste trabalho (Capítulo 3). Desde

¹ Reunião Internacional de Laboratórios e Especialistas em Materiais, Sistemas de Construção e Obras

² Fenômenos de autocicatrização em materiais de base cimentícia

então, diversos estudos vêm sendo elaborados visando fornecer conhecimento e adequadas explicações sobre os fenômenos de autocicatrização em materiais de base cimentícia.

1.1. JUSTIFICATIVA DA PESQUISA

A abordagem de autocicatrização surge como uma perspectiva promissora para estender a vida útil de estruturas de concreto, oferecendo materiais que possuem a capacidade intrínseca de reparar danos causados por diversos mecanismos de deterioração, como fissuras, sem a necessidade de detecção ou intervenção manual. O termo *self-healing concrete* é comumente utilizado para descrever esses materiais cimentícios com capacidade autorreparadora (CAPPELLESSO, 2018).

A análise cientométrica realizada (Apêndice A) revelou que, apesar dos avanços já alcançados, ainda há um vasto campo de conhecimento a ser explorado e aprofundado sobre esse fenômeno da autocicatrização em materiais cimentícios. Isso tem motivado um crescimento contínuo na pesquisa relacionada a esse fenômeno, com destaque para o desenvolvimento de novas tecnologias que podem ser integradas à matriz cimentícia para facilitar o processo de autocicatrização.

Assim, além de contribuir para a segurança estrutural das edificações, a adoção desses materiais pode estender significativamente sua vida útil, reduzindo a necessidade de despesas excessivas com manutenção preventiva e corretiva. Além disso, a utilização desses materiais promove uma maior sustentabilidade ambiental, uma vez que reduz a demanda por novos materiais e recursos.

Este trabalho desempenha um papel fundamental no avanço dos produtos que aprimoram a capacidade de autocicatrização da matriz cimentícia. Para este estudo, optou-se pela abordagem de autocicatrização autônoma, com foco na produção e caracterização de microcápsulas biopoliméricas à base de gelatina-goma arábica, incorporando diferentes concentrações de silicato de sódio como agente cicatrizante. A eficácia dessas microcápsulas quando integradas aos materiais cimentícios foi analisada para avaliar sua contribuição à capacidade de autocicatrização.

No entanto, conforme pode ser visto na Figura 1, o Brasil não se destaca, nem mesmo entre os 10 primeiros países em termos de publicações e citações. Portanto, considerando o notável impacto técnico, econômico e ambiental deste tema, é

evidente a necessidade de estudá-lo. Além disso, os principais países que se destacam nesse ramo (China, EUA e Bélgica) apresentam um clima totalmente diferente do clima brasileiro. Assim, conduzir pesquisas para avaliar a eficácia das microcápsulas biopoliméricas em materiais cimentícios, levando em consideração o clima tropical do Brasil, representa um avanço significativo na área.

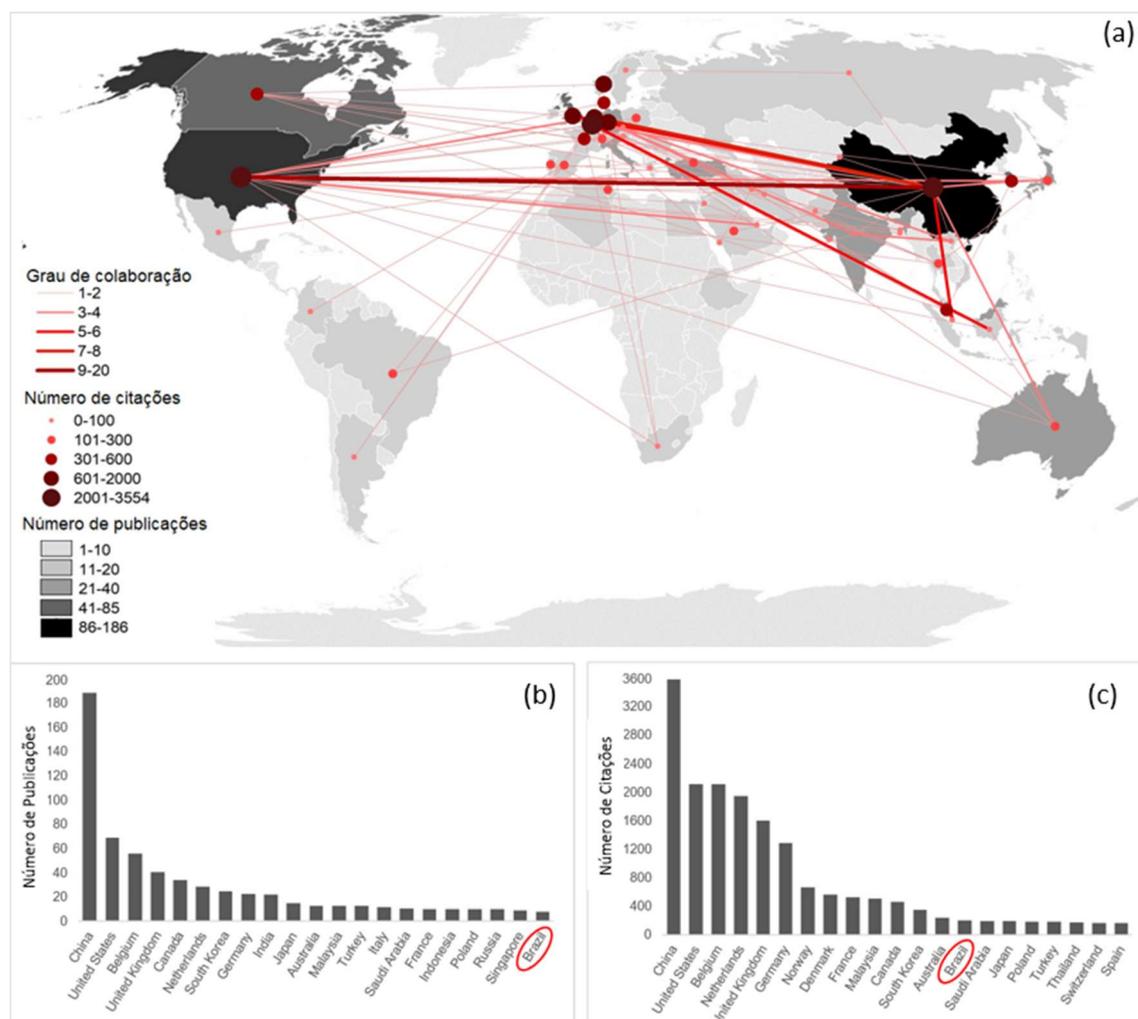


Figura 1: Mapeamento global das publicações correlacionando o grau de colaboração, número de citações e número de publicações

Fonte: Elaborado pelo próprio autor através da Análise Cientométrica disponível no Apêndice A

Os estudos sobre a autocicatrização de materiais cimentícios com a utilização de microcápsulas poliméricas contendo silicato de sódio como agente cicatrizante começaram neste grupo de pesquisa em 2019, com o trabalho de Luiza Passos, que adaptou a metodologia de Kanellopoulos et al. (2017). Sem informações exatas sobre as quantidades de materiais, Passos estimou essas proporções por tentativa e erro e não analisou a estabilidade das emulsões, nem indicou a concentração de

silicato de sódio utilizada. Ela utilizou o cimento CP V-ARI-RS e incorporou 0%, 5% e 10% de microcápsulas à matriz cimentícia. Em 2020, Daniele Santos deu continuidade ao trabalho, encapsulando silicato de sódio a 2,5% (m/v) e inserindo 0% e 2,67% de microcápsulas no cimento. Porém, por se tratar de trabalhos de conclusão de curso (TCC), não houve tempo suficiente para um estudo mais aprofundado das variáveis do processo, o que justifica a simplicidade das análises realizadas.

Posteriormente, em seu mestrado, Erica Magnago deu continuidade ao estudo iniciado por Passos (2019) e Santos (2020). No mesmo ano, iniciei este trabalho de mestrado e, em conjunto com Magnago, conduzimos uma série de ensaios para determinar as quantidades adequadas de reagentes para a produção das microcápsulas, estudando a estabilidade das emulsões formadas e testando tensoativos para melhorar a resistência e estabilidade das microcápsulas. O detalhamento dessa produção está explanado no Apêndice B deste trabalho.

Após obter microcápsulas semelhantes às produzidas por Kanellopoulos et al. (2017), Magnago prosseguiu sua pesquisa, testando microcápsulas com solução de silicato de sódio a 20% (m/v) em pastas de cimento CP III-40 RS. Utilizando corpos de prova cilíndricos e prismáticos, ela avaliou o impacto dessas microcápsulas nas propriedades frescas e endurecidas da matriz cimentícia, incorporando 4% e 16% de microcápsulas em relação à massa do cimento.

Neste trabalho, foco principalmente na produção das microcápsulas, variando as concentrações de silicato de sódio encapsulado para avaliar sua influência nas propriedades frescas e endurecidas das pastas. Além disso, testei a substituição do agente reticulante tóxico, utilizado por Kanellopoulos e pelos estudos anteriores do grupo, por um agente reticulante não tóxico, confirmando sua eficácia. Produzi microcápsulas com 10%, 20% e 40% de solução de silicato de sódio; no entanto, as microcápsulas de 40% apresentaram instabilidade e não foram utilizadas na etapa de inserção na matriz cimentícia. Para este estudo, utilizei o cimento Portland composto com pozolana (CP II-Z-32), por se tratar de um cimento comumente utilizado na construção civil no Brasil, sendo uma escolha relevante para simular condições práticas de uso e ampliar a aplicabilidade dos resultados, além de garantir

um desempenho adequado na análise da eficiência das microcápsulas nas pastas de cimento.

1.2. ESTRUTURA DA PESQUISA

A estrutura desta dissertação compreende 8 (oito) capítulos distintos: um prólogo que introduz e justifica a pesquisa, seguido pelo capítulo contendo os objetivos geral e específicos do trabalho. O terceiro capítulo disponibiliza a fundamentação teórica, essencial para a compreensão do trabalho. Os materiais utilizados e a metodologia empregada são devidamente esclarecidos no quarto capítulo, enquanto os resultados obtidos e suas discussões são abordados no quinto capítulo. As conclusões e sugestões para trabalhos futuros encontram-se, respectivamente, no sexto e sétimo capítulo. O oitavo capítulo reúne as produções científicas resultantes deste trabalho. Por fim, após as referências bibliográficas, encontram-se os apêndices, que fornecem informações complementares e detalhamentos que sustentam e enriquecem a pesquisa apresentada

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficácia da autocicatrização autônoma de fissuras em materiais cimentícios por meio da incorporação de microcápsulas poliméricas, as quais contêm diferentes concentrações de silicato de sódio.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir e caracterizar as microcápsulas biopoliméricas encapsulando diferentes concentrações de silicato de sódio;
- Produzir pastas de cimento e corpos de prova com adição das microcápsulas e caracterizá-los quanto as propriedades físicas e mecânicas, comparando-os com uma pasta de referência;

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo traz a contextualização indispensável para a compreensão desta pesquisa, ao mesmo tempo que estabelece as bases da metodologia empregada. Na seção 3.1 são abordados os materiais cimentícios, a composição química genérica do cimento Portland e suas reações de hidratação. Além disso, uma breve explanação das diretrizes das normas brasileiras relacionadas às fissuras nesses materiais é apresentada. Na seção 3.2, são delineados os dois enfoques principais de autocicatrização adotados em materiais cimentícios: a autocicatrização autógena e a autocicatrização autônoma.

Dado que a abordagem de autocicatrização autônoma baseada em cápsulas foi a opção escolhida para este estudo, uma investigação mais aprofundada sobre a microencapsulação é apresentada na seção 3.3. Nesse contexto, são explorados os conceitos subjacentes à encapsulação, incluindo as características das microcápsulas poliméricas, uma visão sobre os principais biopolímeros empregados e uma explanação sobre os métodos de síntese das microcápsulas.

Além disso, considerando que as microcápsulas foram produzidas utilizando a técnica de coacervação complexa, a seção 3.3 também destaca os fatores que influenciam tal processo e o papel desempenhado pelos agentes reticulantes. Por fim, na seção 3.4 discute-se os requisitos essenciais para a seleção adequada dos agentes de cura a serem incorporados nas microcápsulas, finalizando assim a abordagem panorâmica desse capítulo.

3.1. MATERIAIS CIMENTÍCIOS

A descoberta do cimento Portland no final do século XIX e seu uso intensivo no século XX o transformaram no material mais consumido pelo homem, depois da água, e revolucionaram a arte de projetar e construir estruturas (HELENE; ANDRADE, 2007). Assim como em outros países do mundo, no Brasil, o concreto tem grande relevância, sendo o principal e mais consumido material de construção.

A principal razão por trás da popularidade do cimento é seu baixo custo, mas ele também possui excelentes propriedades mecânicas e de durabilidade. Trata-se de

um material moldável, geralmente disponível, acessível e que pode ser projetado para satisfazer a maioria das especificações de desempenho (RIBEIRO DE SOUZA, 2017). Dada a sua larga utilização, ele pode ser utilizado em diversos ambientes, estando sujeito a situações distintas e, de acordo com a composição, desempenhar eficiência diferenciada a cada circunstância (CAPPELLESSO, 2018).

3.1.1. A Química Genérica do Cimento Portland

De maneira geral, o cimento Portland é uma mistura em pó de óxidos minerais com propriedades aglutinantes que tem a capacidade de se endurecer sob ação da água. É constituído de clínquer e adições, sendo o clínquer formado principalmente por óxidos de cálcio, silício, alumínio e ferro (HARRISSON, 2019).

É comum na fabricação de cimento usar um sistema de escrita abreviada para representar estes óxidos e simplificar a referência às principais fases do clínquer nas suas formas puras. No Quadro 1 são apresentadas algumas notações indispensáveis para o entendimento da composição química do cimento.

Quadro 1: Notação química do cimento

Notação	Óxido	Nomenclatura
S	SiO ₂	Óxido de silício
A	Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
F	Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro
C	CaO	Óxido de cálcio
\bar{S}	SO ₃	Óxido de enxofre
H	H ₂ O	Água

Fonte: Adaptado de HARRISSON (2019)

No entanto, conforme sinalizado por Harrison (2019), é importante que se saiba que esta notação assume que todos os elementos estão presentes no cimento na forma óxidos e estes representam as valências particulares dos elementos. Isso significa que, a menos que especificado de outra forma, o óxido de ferro, por exemplo, é considerado Fe₂O₃ e não o óxido de estado de oxidação inferior FeO ou outros estados de oxidação.

Existem quatro componentes principais do clínquer de cimento, os quais estão apresentados no Quadro 2 na sua forma pura. Eles são cristalinos e fornecem as principais características físicas e mecânicas do cimento que será fabricado.

Quadro 2: Principais componentes do clínquer

Nome da Fase	Notação	Composição Química	Descrição Química	Composição do Óxido
Alita	C ₃ S	Ca ₃ SiO ₅	Silicato Tricálcico	3CaO.SiO ₂
Belita	C ₂ S	Ca ₂ SiO ₄	Silicato Dicálcico	2CaO.SiO ₂
Celita	C ₃ A	Ca ₃ Al ₂ O ₆	Aluminato Tricálcico	3CaO.Al ₂ O ₃
Ferrita	C ₄ AF	2(Ca ₂ AlFeO ₅)	Ferroaluminato Tetracálcico	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃

Fonte: Adaptado de HARRISSON (2019)

A alita, ou o silicato tricálcico (C₃S), é o principal componente da maioria dos clínqueres de cimento Portland, compreendendo 40% a 70% em massa do clínquer. Esta fase pode apresentar até 4% de impuras, no entanto, quando pura contém cerca de 73,7% de CaO e 26,3% de SiO₂ (GOBBO, 2003). As propriedades hidráulicas e mecânicas do material cimentício dependem majoritariamente dela, o que implica dizer que a alita é a principal responsável pela resistência inicial do cimento endurecido (SOUSA, 2018).

A belita, ou o silicato dicálcico (C₂S), é o segundo componente em maior proporção no clínquer, constituindo 15% a 30% em massa do clínquer (DE PAULA, 2009). Por apresentar taxa de hidratação mais lenta, a belita também desempenha papel importante na resistência mecânica do cimento, só que, por sua vez, em idades mais avançadas (após 28 dias). Esta fase pode apresentar de 4% a 6% de impurezas ou de óxidos substituintes, como por exemplo Al₂O₃ e Fe₂O₃ (GOBBO, 2003).

Os espaços entre os cristais de alita e belita são preenchidos pela chamada fase intersticial, constituída pelas fases do aluminato tricálcico ou celita (C₃A) e pela fase do ferroaluminato tetracálcico ou ferrita (C₄AF) (DE PAULA, 2009). De acordo com Gobbo (2003), estas fases também ocorrem em proporções variáveis no clínquer, sendo que a celita pode constituir até 10% em massa do clínquer e a ferrita entre

10% e 12%. A celita é a fase mais reativa, dominando a reação de hidratação durante as primeiras horas. Já a ferrita reage menos rapidamente, mas tem importante papel na resistência química do cimento, retardando sua corrosão (SOUZA, 2018 apud TAYLOR, 1998).

Contudo, o cimento Portland não é constituído apenas de clínquer, existindo as adições minerais que são responsáveis por determinar algumas propriedades específicas para cada tipo de cimento Portland existente no mercado. A gipsita (sulfato de cálcio hidratado ou anidro), por exemplo, é a principal adição inserida no cimento e seu uso é obrigatório, pois a sua função básica é aumentar o tempo de pega, isto é, a perda de plasticidade do clínquer quando em contato com a água. Caso a gipsita não fosse inserida no cimento, o clínquer endureceria quase instantaneamente ao reagir com a água e isto tornaria inviável o uso do cimento em construções (SENNFF et al., 2005).

Harrison (2019) ressalta que é importante se inserir outras fontes na matéria prima secundária necessária para a formação do clínquer, como é o caso da areia de quartzo (utilizada para aumentar a proporção de sílica), as cinzas volantes (utilizadas como opção na substituição da argila natural) e as escórias de alto forno (potenciais fornecedores de matéria-prima, proporcionando economia na emissão de CO₂ para a atmosfera).

3.1.2. Hidratação do Cimento Portland

O processo de hidratação se refere à ocorrência de reações simultâneas dos compostos anidros do cimento com a água. Estes compostos não se hidratam na mesma velocidade, pois a cinética do processo de hidratação depende de alguns fatores como, por exemplo, a quantidade de cada composto presente no clínquer, sua granulometria e a quantidade de água na mistura (relação água/cimento) (JOHANSEN et al., 2019).

As propriedades de cada uma das fases do cimento estão intrinsecamente ligadas à maneira como reagem com a água, resultando na formação das fases hidratadas que conferem resistência ao concreto. O Quadro 3 ilustra os principais produtos gerados a partir das reações primárias de hidratação do cimento. É válido mencionar que essas reações são de natureza complexa, o que torna inviável a

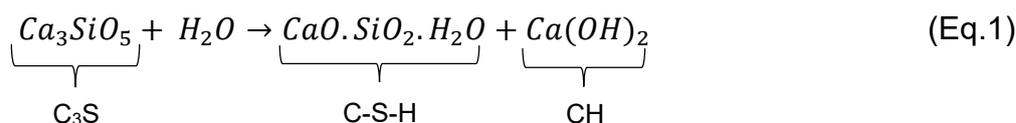
apresentação das equações estequiométricas exatas. Portanto, as reações de hidratação que serão abordadas neste estudo não estão balanceadas, servindo apenas de guia para entendimento.

Quadro 3: Principais produtos resultantes da hidratação do cimento

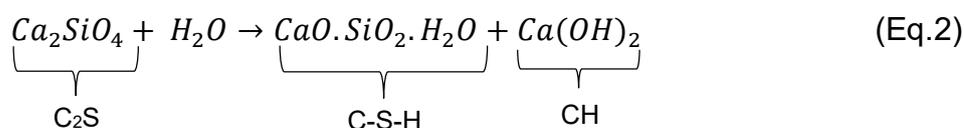
Nome Químico	Notação	Composição
Silicato de Cálcio Hidratado (<i>Tobermorita</i>)	C-S-H	2CaO.SiO ₂ .H ₂ O
Hidróxido de Cálcio (<i>Portlandita</i>)	CH	Ca(OH) ₂
Sulfoaluminato de Cálcio Hidratado (<i>Etringita primária e Monossulfato</i>)	C-A-S-H	6(CaO).(Al ₂ O ₃).3(SO ₄).32(H ₂ O) 4(CaO).(Al ₂ O ₃).18(H ₂ O)

Fonte: Autor

O silicato de cálcio hidratado e a Portlandita são resultantes da hidratação do C₃S e C₂S. A reação da alita (C₃S) com água libera grande calor de hidratação e se inicia em poucas horas, acarretando um tempo de pega lento e endurecimento rápido. Além disso, no C₃S há excesso de CaO disponível, por isso, quando em contato com água, além de formar C-S-H, o CaO extra reage com a água originando hidróxido de cálcio (CH) (HARRISSON, 2019), conforme Equação 1.

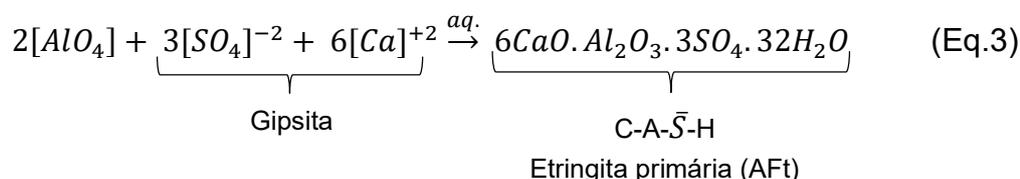


A belita (C₂S) reage mais lentamente (após dias), apresentando pega e endurecimento lento, liberando pouco calor de hidratação. De acordo com Harrison (2019), em geral, a proporção de CaO para SiO₂ no C-S-H é próxima à do C₂S do clínquer de cimento e, como resultado, a hidratação do C₂S produz majoritariamente o C-S-H e uma quantidade menor de portlandita, conforme Equação 2.



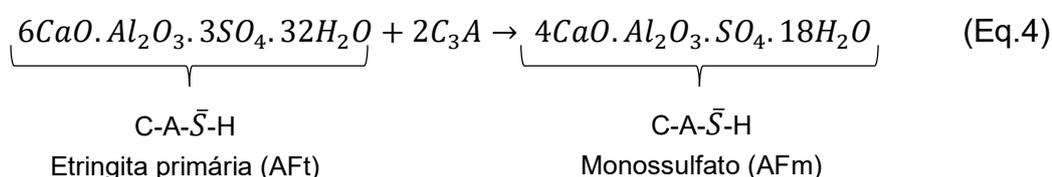
A celita (C_3A), por sua vez, reage de forma muito rápida e resulta em uma pega instantânea da pasta, com liberação de grande quantidade de calor de hidratação e endurecimento lento. Já a ferrita (C_4AF), inicia a reação de hidratação em alguns minutos após o amassamento, apresentando pega rápida, mas não instantânea. Ela desenvolve pequena resistência inicial e final e libera pouco calor de hidratação (ANDRADE NETO et al., 2021). Estas reações não podem ser revertidas, o que tornaria o concreto inaplicável (HARRISSON, 2019).

No entanto, a presença da gipsita (adição obrigatória no cimento Portland) modifica a reação de hidratação dos aluminatos, pois o sulfato de cálcio reage com eles formando um mineral chamado de *Etringita*, o qual cristaliza na forma de pequenas agulhas cilíndricas na sua superfície formando uma barreira que reduz sua velocidade de hidratação (SEFFF et al., 2005), conforme Equação 3. Caso não houvesse a adição obrigatória da gipsita haveria impedimento para a moldagem completa da massa pois a hidratação seria muito rápida (ANDRADE NETO et al., 2021).



A *Etringita* pode ser referida como AFt, onde o t indica três moles de sulfato de cálcio. Para Harrison (2019), o ferro geralmente não é uma parte importante da fase quando encontrado em produtos de hidratação do cimento, mas a descrição de AFt abrange várias composições que podem incluir óxido de ferro. Enquanto os aluminatos, água e sulfatos estiverem disponíveis, a AFt continua a se formar.

Quando todo sulfato é consumido (momento chamado “depleção de sulfato”), a concentração dos aluminatos se eleva novamente pela renovação da hidratação do C_3A e o AFt pode se redissolver e se reformar como uma fase com apenas um mol de sulfato de cálcio conhecido como AFm, no qual o m indica o único mol de sulfato de cálcio (HARRISSON, 2019), conforme Equação 4. Ou seja, a etringita torna-se instável e é aos poucos convertida em monossulfato de cálcio.



O calor de hidratação liberado na hidratação completa de um cimento é aproximadamente uma proporção dos calores liberados na hidratação dos constituintes individuais do clínquer do cimento (BEAUDOIN; ODLER, 2019). Portanto, é seguro afirmar que diferentes tipos de cimento, liberarão diferentes quantidades de calor. No Quadro 4 são apresentados os valores de entalpia da hidratação completa dos componentes puros do clínquer.

Quadro 4: Entalpia de hidratação dos componentes puros do clínquer

Fase Inicial	Produto da Reação	Entalpia de Hidratação Completa	
		kJ/kg	kJ/mol
$C_3S (+ H)$	$C-S-H + CH$	520	118
$C_2S (+ H)$	$C-S-H + CH$	260	45
$C_3A (+ CH + H)$	C_4AH_{19}	1160	314
$C_3A (+ H)$	C_3AH_6	910	245
$C_3A (+ C\bar{S}H_2 + H)$	$C_4A\bar{S}H_{12} (AFm)$	1140	309
$C_3A (+ C\bar{S}H_2 + H)$	$C_4A\bar{S}_3H_{32} (AFt)$	1670	452
$C_4AF (+ CH + H)$	$C_3(A,F)H_6$	420	203

Fonte: Adaptado de BEAUDOIN; ODLER (2019)

A fim de tornar o entendimento do mecanismo de hidratação do cimento mais didático, ele costuma ser dividido em cinco etapas: (I) estágio inicial, (II) período de indução ou dormência, (III) período de aceleração, (IV) período de desaceleração e (V) estágio final ou de hidratação lenta (QUARCIONI, 2008). A Figura 2 mostra a curva do fluxo de calor para um cimento Portland típico.

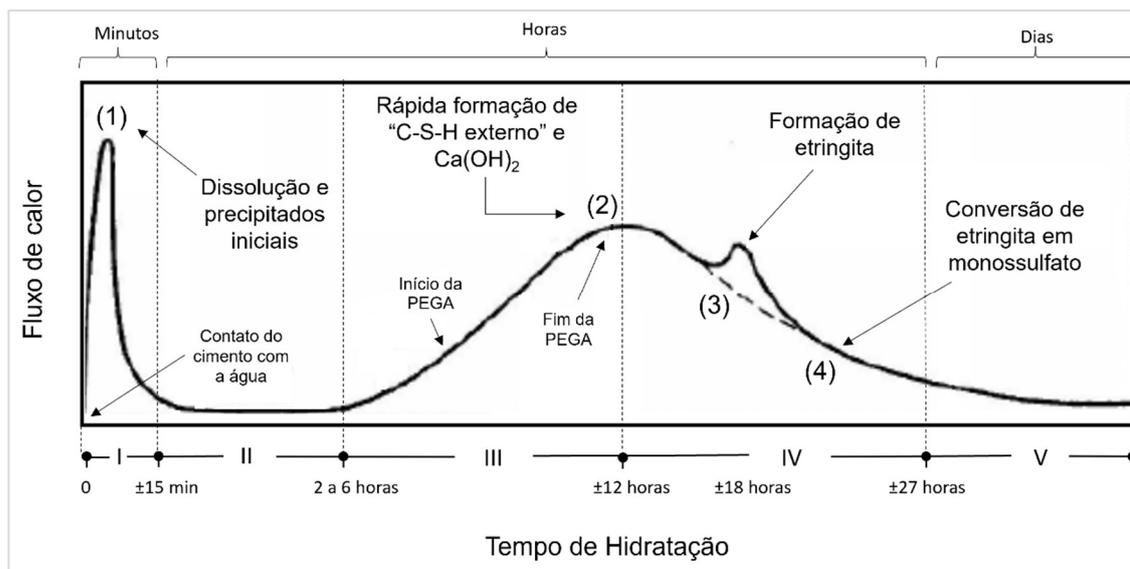


Figura 2: Evolução do calor de hidratação de pastas de cimento Portland

Fonte: Adaptado de QUARCIONI (2008) e BEAUDOIN; ODLER (2019)

Por meio da Figura 2, é possível perceber que no estágio inicial (I) ocorre uma intensa liberação de calor, alcançando o máximo em poucos minutos devido à rápida hidratação inicial do C_3S e C_3A . De acordo com Beaudoin e Odler (2019), essa rápida reação inicial é retardada devido à deposição de uma camada de produtos da hidratação na superfície do grão do cimento, formando uma barreira entre o material não hidratado e a solução aquosa. Nesta etapa, chamada período de dormência (II), a hidratação de todos os minerais do clínquer ocorre muito lentamente.

Em poucas horas, o progresso da hidratação acelera novamente principalmente devido à hidratação do C_3S e à formação da fase de C-S-H e portlandita (CH). Durante o período de aceleração (III) ocorre o fenômeno da pega, momento em que a pasta de cimento perde sua plasticidade, evidenciando o endurecimento que é provocado pelas reações de hidratação dos sulfatos (SOUSA, 2018), discutidas anteriormente. Este estágio finaliza com o aparecimento do segundo pico da curva, o qual acontece quando os silicatos atingem a taxa máxima de hidratação que, por sua vez, corresponde ao máximo de calor liberado (QUARCIONI, 2008).

Em seguida (fase IV) ocorre a redução gradativa na concentração de íons em solução em decorrência da precipitação de hidratos sobre os grãos ainda anidros, dificultando sua solubilização (QUARCIONI, 2008). Como consequência, ocorre a redução gradual da taxa de evolução do calor e as reações continuam lentamente sendo controladas por difusão iônica. Na maioria, mas não em todos os cimentos,

ainda neste estágio, pode ser observado no ramo descendente do pico principal, um ombro ou pequeno pico associado a uma nova formação de etringita, devido à indisponibilidade da gipsita no sistema (BEAUDOIN; ODLER, 2019).

No final do período de desaceleração ocorre a conversão da etringita (AFt) em monossulfato (AFm) e, de acordo com Beaudoin e Odler (2019), em alguns tipos de cimentos, neste momento também pode ser possível observar um pequeno ombro na curva. No estágio final (fase V), a hidratação continua lentamente por vários dias, em um processo muito mais prolongado do que nas etapas anteriores. Esse processo ocorre através do chamado mecanismo topoquímico, em que as reações ocorrem diretamente na superfície dos componentes anidros sem entrarem na solução (LYRA, 2010). Beaudoin e Odler (2019) afirmam que, havendo uma proporção inicial de água/cimento suficientemente alta, o processo de hidratação progride até que todo o cimento original seja consumido. No entanto, eles ressaltam que o resíduo de partículas de cimento maiores pode persistir mesmo em pastas maduras. Por outro lado, havendo baixa relação a/c, a reação pode parar na presença de quantidades significativas de material não reagido, devido à falta de água.

3.1.3. Fissuras e Autocicatrização

A fissuração é uma das principais causas físicas de deterioração que afeta a segurança das estruturas e estanqueidade da matriz cimentícia, servindo de caminho preferencial para entrada de agentes agressivos. De acordo com a NBR 6118 (ABNT, 2014), “a fissuração em elementos estruturais de concreto armado é inevitável, devido à grande variabilidade [das tensões aplicadas] e à baixa resistência do concreto à tração”.

No entanto, a ocorrência de fissuras nas estruturas de concreto nem sempre leva a mecanismos de degradação significativos. Por outro lado, conforme indicado por Passos (2019), esse fenômeno é um bom indicativo das anomalias impostas ao concreto, sendo, muitas vezes, o ponto de partida das manifestações patológicas.

Quanto maiores a extensão, abertura e profundidade da fissura, mais grave ela se torna, deixando a superfície do concreto mais exposta à entrada de água e agentes agressivos. Sendo assim, a fim de obter bom desempenho das estruturas,

combinado com a aceitabilidade sensorial dos usuários, a NBR 6118 (ABNT, 2014) apresenta valores limites para a abertura máxima característica das fissuras (w_k) como função da classe de agressividade ambiental (CAA), conforme apresentado no Quadro 5.

Quadro 5: Limite para abertura máxima característica da fissura em função da classe de agressividade ambiental (CAA)

	CAA I	CAA II	CAA III	CAA IV
Concreto armado	$w_k \leq 0,4 \text{ mm}$	$w_k \leq 0,3 \text{ mm}$	$w_k \leq 0,3 \text{ mm}$	$w_k \leq 0,2 \text{ mm}$
Concreto protendido (protensão parcial)	$w_k \leq 0,2 \text{ mm}$	$w_k \leq 0,2 \text{ mm}$	Não admite fissura	Não admite fissura

Fonte: Adaptada de NBR 6118 (ABNT, 2014)

Os limites para abertura da fissura estabelecidos para estruturas com armaduras ativas (concreto protendido) são mais restritos e a depender da classe de agressividade ambiental, as fissuras não são sequer admitidas. Isso porque, nestas estruturas, as armaduras ativas exercem maior responsabilidade na solidez estrutural que as armaduras passivas.

De acordo com a NBR 6118 (ABNT, 2014), desde que sejam respeitados os limites apresentados no Quadro 5, em estruturas projetadas, construídas adequadamente e submetidas às cargas previstas em normas técnicas, a presença de fissuras não implica em perda de durabilidade ou perda de segurança quanto aos estados-limites últimos. Entretanto, a norma ressalta que, caso as fissuras estejam diretamente ligadas a funcionalidade da estrutura ou cause algum tipo de desconforto psicológico aos usuários, devem ser adotados limites mais severos para a abertura destas.

Sendo assim, fissuras dentro dos cenários explicitados anteriormente ou que apresentem aberturas superiores aos valores limites estabelecidos normativamente, representando perigo à estabilidade da estrutura, precisam ser reparadas. Conforme comentado anteriormente, Giannaros, Kanellopoulos e Al-Tabbaa (2016), citam técnicas de impermeabilização da superfície das estruturas de concreto que podem ajudar na proteção contra a ação de substâncias agressivas que podem entrar através das fissuras.

Convencionalmente são utilizados enchimentos sintéticos, como resinas ou grout, para preencher manualmente a abertura formada pela fissura. Todavia, esta técnica não resolve o problema contínuo de fissuração e apresenta significativas limitações pois necessitam de intervenção humana e não são capazes de recuperar as fissuras internamente ou até mesmo aquelas que podem ocorrer em locais de difícil acesso. Além disso, altos custos estão associados à reparação destas fissuras. Ao se considerar os gastos com interrupções e atrasos durante a manutenção, estes custos podem ser ainda maiores.

Em seu livro intitulado *Self Healing Materials*³, Van Der Zwaag (2007), apresenta dois princípios que podem ser utilizados como forma de superar a limitação associada à formação de fissuras: prevenção de danos e gestão de danos. A prevenção de danos está ligada à criação de materiais mais resistentes à formação de fissuras, enquanto a gestão de danos está relacionada à noção de que o aparecimento das fissuras é uma função do tempo e que isto não se tornará um problema desde que seja mitigada por um processo autônomo de remoção ou cicatrização do dano gerado (VAN DER ZWAAG, 2007).

Considerando esta problemática e sabendo que é alta a possibilidade de que ocorram fissuras em locais de difícil acesso onde seja impossível a aplicação de tecnologias convencionais de reparo de danos, surge a necessidade de desenvolver novas técnicas e materiais. A pesquisadora Carolyn M. Dry, em 1994, foi a primeira a propor a introdução intencional das propriedades autocicatrizantes do concreto (VAN TITTELBOOM; DE BELIE, 2013). Desde então, diversos estudos vêm sendo elaborados visando fornecer conhecimento e adequadas explicações sobre os fenômenos de autocicatrização em materiais de base cimentícia.

A abordagem de autocicatrização pode ser uma solução promissora para estender a vida útil de estruturas de concreto, por impregnar materiais com capacidade integrada para reparar danos devido a algum mecanismo de deterioração que gere fissuras, sem a necessidade de detecção destas ou qualquer tipo de intervenção manual. Na Figura 3 é possível perceber esquematicamente o princípio da autocicatrização da matriz cimentícia após aparecimento da fissura.

³ Materiais Autocicatrizantes

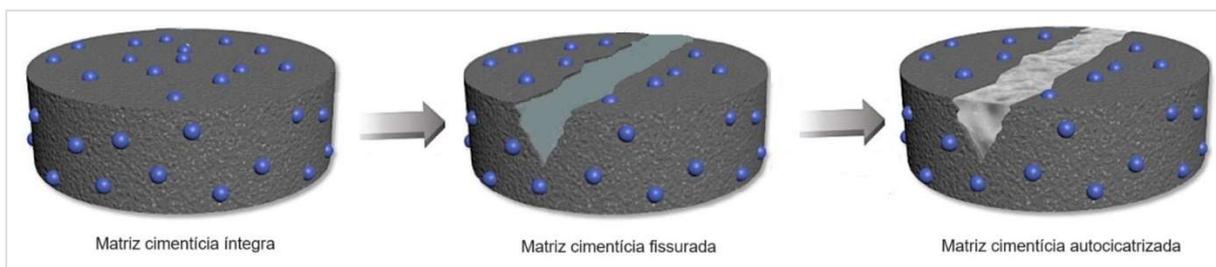


Figura 3: Esquema do princípio da autocicatrização da matriz cimentícia após aparecimento da fissura

Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2022)

Desde 2005, com a criação do comitê técnico 221-SHC da RILEM, diversas técnicas estão sendo investigadas a fim de desenvolver novas tecnologias ou aprimorar as tecnologias existentes buscando concretos capazes de se autorreparar após o surgimento das fissuras. Estas técnicas estão divididas em dois grupos: autocicatrização autógena e autocicatrização autônoma, as quais serão detalhadas na seção a seguir.

3.2. ABORDAGENS DE AUTOCICATRIZAÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS

Classificar os mecanismos de autocicatrização, diante de todas as terminologias que existem na literatura, não é tão simples. De maneira geral, os materiais autocicatrizantes, podem ser materiais com capacidade interna autógena para reparar danos ou com ajuda mínima de algum estímulo externo desenvolvendo reparação de maneira autônoma (DE ROOIJ et al., 2013). A seguir a distinção entre ambos.

3.2.1. Autocicatrização Autógena

A autocicatrização autógena é um mecanismo natural no qual a capacidade de autocicatrização é resultante de uma combinação de processos físicos, químicos e mecânicos que ocorrem no próprio concreto, conforme Figura 4.

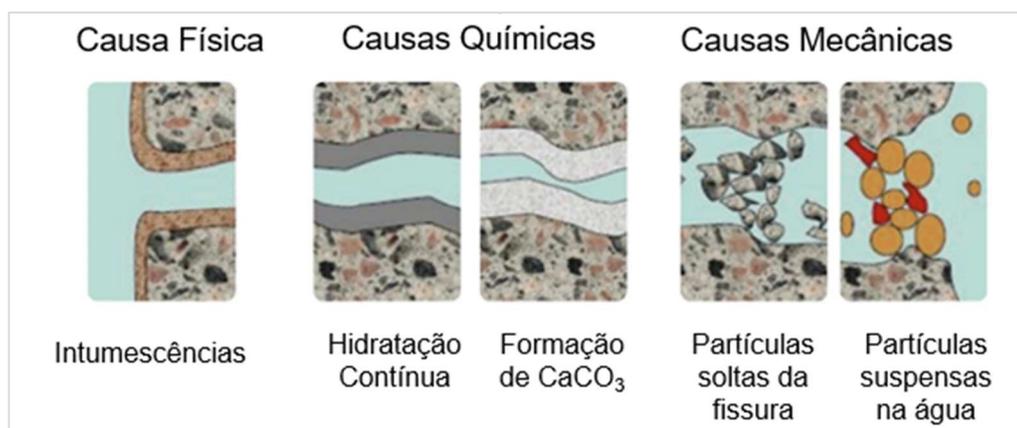


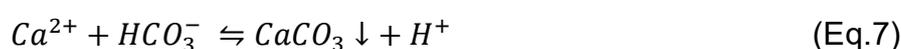
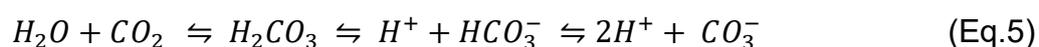
Figura 4: Mecanismos de autocicatrização autóloga

Fonte: Adaptado de DE ROOIJ et al. (2013)

A autocicatrização autóloga física é influenciada por processos de intumescência, que se refere à expansão de certos materiais quando entram em contato com a água, preenchendo as fissuras. No processo mecânico, a cicatrização acontece devido à presença de partículas soltas da própria fissura e/ou devido à presença de partículas suspensas na água. De Rooij et al. (2013) ressaltam, no entanto, que estes efeitos mecânicos apresentam pouca influência para a autocicatrização, mas estando atrelados às causas químicas ou física, podem ser importantes para o processo autocicatrização autóloga.

Já o processo químico pode acontecer por meio de dois mecanismos. O primeiro, chamado hidratação contínua, se refere a reação entre partículas anidras de cimento presentes na matriz cimentícia e água. Como resultado dessa reação são formados produtos hidratados que preenchem a fissura. O segundo mecanismo, chamado formação de CaCO₃, também é resultado da reação do hidróxido de cálcio, presente na matriz hidratada de cimento, com dióxido de carbono formando cristais de carbonato de cálcio (CaCO₃) que preenchem a fissura.

Nas equações 5, 6 e 7 é possível observar como ocorrem as reações referente ao mecanismo químico:



A eficiência da autocicatrização autógena depende da composição da matriz cimentícia. Embora o tipo de cimento seja considerado um fator menos importante, é o teor de clínquer que determina o fornecimento de íons de cálcio e, conseqüentemente, a capacidade da matriz de precipitar carbonato de cálcio para preencher a fissura (LITINA; AL-TABBAA, 2020).

Outro fator relevante para este método, segundo Litina e Al-Tabbaa (2020), é a relação água/cimento. Como dito anteriormente, uma baixa relação a/c com maior teor de aglutinante permite que os grãos de cimento não hidratados possam facilmente desenvolver novos produtos de silicato de cálcio hidratado (CSH) em longas idades, como resultado da hidratação contínua. Além disso, em alguns casos, uma proporção menor de água na mistura pode implicar em concretos menos fissurados e menos porosos, que poderão ser mais facilmente selados com os produtos da hidratação residual (BIANCHIN, 2018 apud NA et al., 2012).

Da mesma forma, a idade do concreto é essencial no que diz respeito ao mecanismo de cicatrização, pois o concreto em idades mais recentes contém mais partículas aglutinantes não hidratadas, capazes de desenvolver novos cristais de CSH, ao contrário do concreto em idades mais avançadas, no qual o carbonato de cálcio é o principal contribuinte para o fechamento de fissuras. Portanto, o aumento da idade do concreto pode significar um menor potencial de autocicatrização das fissuras, uma vez que o grau de hidratação será maior.

Entretanto, conforme sinalizado por Bianchin (2018), a hidratação se estabiliza a longo prazo, o que implica dizer que nessas idades, pouco importa o momento em que as fissuras ocorrem, visto que a disponibilidade de partículas anidras não diminui tão rapidamente. Sendo assim, é possível notar que o fenômeno da autocicatrização autógena está fortemente correlacionado à disponibilidade de cimento não hidratado e de outros materiais complementares para continuidade da hidratação.

Além disso, Litina e Al-Tabbaa (2020) ressaltam que esses mecanismos de autocicatrização autógenos são eficientes apenas para pequenas rachaduras que variam de 10 a 200 μm e funcionam apenas na presença de água exterior. Vale salientar, que a largura máxima de fissura que pode ser fechada por cicatrização autógena varia substancialmente de acordo com os autores, no entanto, sabe-se que quanto mais estreitas forem as fissuras, maior a probabilidade de serem

completamente seladas. Sendo assim, é possível perceber que a autocicatrização autógena é um fenômeno difícil de ser previsto e controlado.

As pesquisas relacionadas a este tipo de autocicatrização são fundamentadas em conhecimentos que já estão bastante difundidos. Em resumo, os trabalhos nesta temática buscam entender os processos de hidratação contínua de materiais anidros residuais do cimento ou a carbonatação do concreto, e como estes processos possibilitam o preenchimento das fissuras em ambientes com a presença de umidade (BIANCHIN, 2018).

3.2.2. Autocicatrização Autônoma

Conhecendo-se as limitações da autocicatrização autógena, diferentes sistemas de cura para aumentar e se beneficiar desse comportamento foram apresentados nos últimos anos. Nestes casos, fala-se em autocicatrização autônoma, na qual, de acordo com Cappellesso (2018), a matriz cimentícia é desenvolvida a fim de ter propriedades autocicatrizantes, seja pela adição de elementos que reagem quimicamente com a matriz ou por elementos que reagem com a matriz somente após o dano, pela liberação de um produto específico para este fim, ambos inseridos na matriz no momento da sua produção. Este método tem sido mais estudado por ser uma opção com boas perspectivas de aprimoramento quanto à criação de um concreto com capacidade autocicatrizante.

Na autocicatrização autônoma há três grupos de abordagens relatadas para obtenção do concreto com propriedades de autocicatrização, que se diferenciam entre si pelo mecanismo do agente cicatrizante utilizado, conforme Figura 5. Estas abordagens costumam ocorrer de modo complementar, visto que a cicatrização autógena também deverá ocorrer em muitas dessas situações.

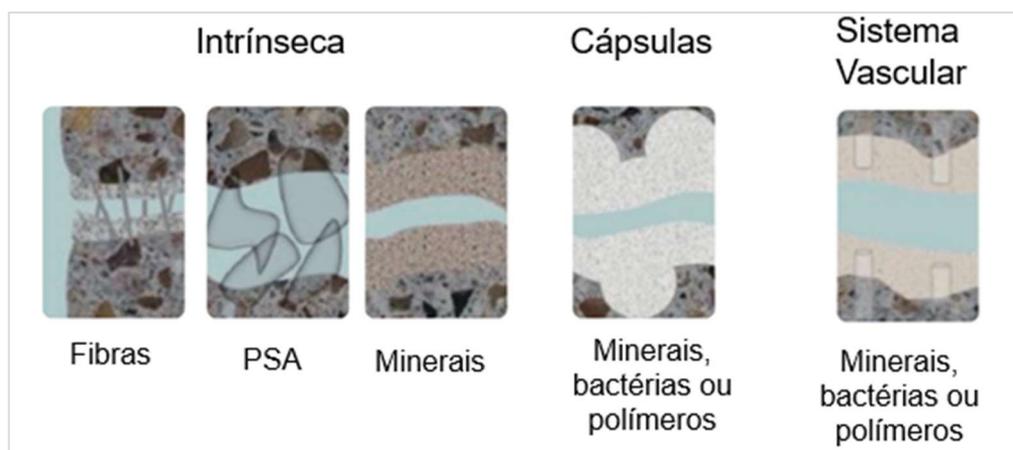


Figura 5: Abordagens de autocicatrização autônoma

Fonte: Adaptado de DE ROOIJ et al. (2013)

A seguir as explicações sobre cada abordagem.

3.2.2.1. Autocicatrização autônoma intrínseca

O mecanismo de autocicatrização autônoma com abordagem intrínseca é como uma espécie de autocicatrização autógena aprimorada, visto que objetiva aumentar a eficiência dos processos de hidratação e cristalização de partículas do cimento por meio do fornecimento de água e limitação do diâmetro das fissuras formadas (DE BELIE et al., 2018). No entanto, como conta com materiais que não estariam presentes na matriz cimentícia originalmente, trata-se, de fato, de uma abordagem autônoma (RIBEIRO DE SOUZA, 2017). Estes materiais podem ser fibras, polímeros superabsorventes (PSA) ou minerais adicionados na mistura durante a fabricação da pasta de cimento.

As fibras auxiliam na redução da espessura das fissuras formadas garantindo que estas estejam dentro dos limites necessários para que a autocicatrização autógena ocorra de maneira eficaz. Os polímeros superabsorventes, de acordo Van Tittelboom e De Belie (2013), são polímeros reticulados que podem absorver uma quantidade grande de água e inchar substancialmente para formar um gel insolúvel. Como sua capacidade de intumescimento depende da alcalinidade e da concentração iônica da solução, quando adicionados ao concreto fresco, os PSA's mostram um inchaço reduzido devido à alta alcalinidade do concreto.

Durante a hidratação do cimento, os PSA's liberam a água absorvida, reduzindo seu tamanho e criando pequenos poros na estrutura. Quando ocorrem fissuras no

concreto, elas tendem a se propagar através desses poros, e a entrada de umidade pelas fissuras faz com que os PSA's inchem novamente. Se o líquido externo tiver baixa concentração iônica, conforme Figura 6, os PSA's incharão mais do que na solução de poros do concreto, expandindo-se para além dos poros e bloqueando diretamente a fissura física. Durante os períodos de seca, os PSA's liberam seu conteúdo de água novamente, estimulando a cura autógena (VAN TITTELBOOM; DE BELIE, 2013).

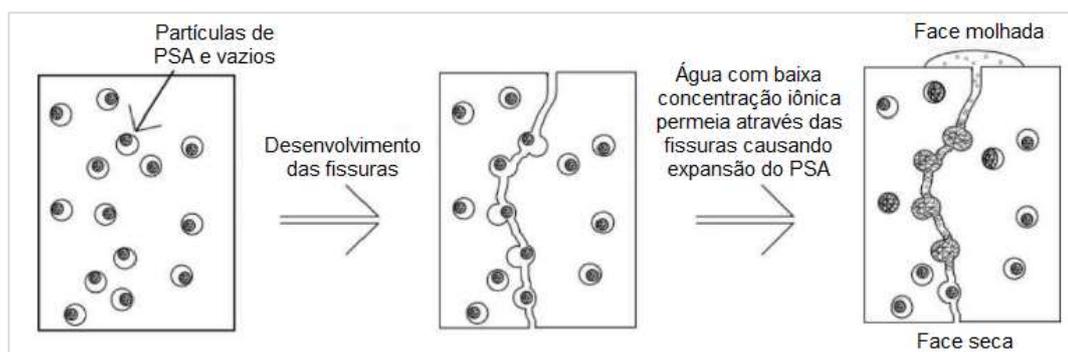


Figura 6: Representação esquemática do mecanismo de autocicatrização autônoma com uso de PSA

Fonte: BIANCHIN (2018) apud LEE et al. (2010)

Por sua vez, misturas minerais também são capazes de expandir, inchar e promover cristalização na superfície da fissura quando em contato com água. No entanto, a principal desvantagem da utilização destas diz respeito à sua reatividade, visto que, como são sensíveis à água, elas começam a reagir quando são adicionadas à mistura do concreto e conseqüente acabam sendo consumidas antes do surgimento das fissuras (PASSOS (2019) apud AHN E KISHI (2010)).

3.2.2.2. Autocicatrização autônoma com sistema vascular

Na autocicatrização autônoma com abordagem vascular, uma rede de tubos ocos conecta o interior e o exterior da estrutura de concreto, através da qual o agente cicatrizante é transportado até o local onde houver a fissura. Van Tittelboom e De Belie (2013) afirmam que quando esta abordagem é usada em combinação com um agente cicatrizante de um componente, um sistema vascular de canal único é aplicado (Figura 7A), enquanto um sistema de canal múltiplo é usado em combinação com um agente cicatrizante de múltiplos componentes (Figura 7B).

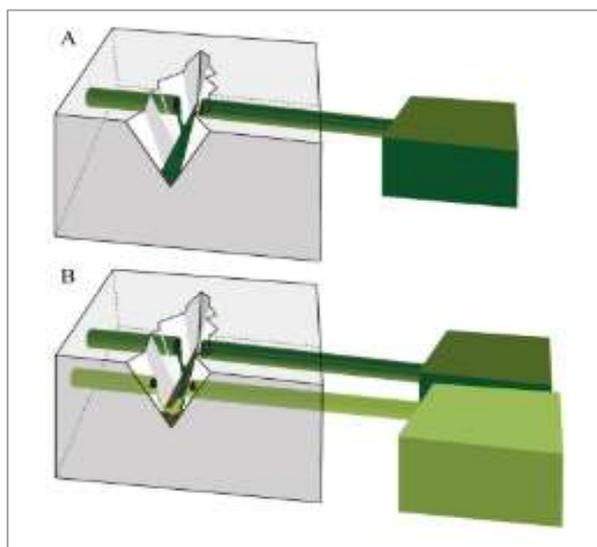


Figura 7: Abordagem de autocicatrização autônoma de sistema vascular: de canal único (A) e canal múltiplo (B)

Fonte: VAN TITTELBOOM E DE BELIE (2013)

De acordo com Dry (2011), foram desenvolvidas diversas maneiras para criar esse sistema de canais dentro do concreto, dentre elas, inserir tubos capilares fortes o suficiente para resistir aos processos de mistura, lançamento e adensamento, porém frágeis o bastante para fraturar quando ocorrer a fissura e liberar o agente cicatrizante. A autocicatrização por sistemas vasculares é uma técnica bastante versátil graças às inúmeras possibilidades de formação da rede de tubos, além de ser o único método que permite o reabastecimento do agente cicatrizante após a execução da peça de concreto. Entretanto, Huang, Ye e Shui (2014), afirmam que ainda é um desafio desenvolver grandes estruturas de concreto com um sistema que inicie a cicatrização sem a necessidade de interferência humana e sem que interfira negativamente nas suas propriedades mecânicas.

3.2.2.3. Autocicatrização autônoma com cápsulas

A autocicatrização baseada em cápsulas é o método autônomo mais promissor em materiais cimentícios (BEGLARIGALE et al., 2018). Geralmente, as pesquisas nessa área têm foco no uso de microcápsulas, que diz respeito ao processo de captura de partículas micronômicas ou gotículas de líquidos em uma casca inerte, cuja finalidade é proteger e isolar o material interno de interações indesejáveis ou desnecessárias com o ambiente externo. O principal desafio dessa abordagem está justamente no processo de encapsulamento para proteger o agente cicatrizante

dessas interações indesejáveis e ainda assim ser capaz de liberá-lo quando for oportuno (DE BELIE et al., 2018).

O princípio de autocicatrização por meio da microencapsulação consiste na incorporação homogênea de microcápsulas na matriz hospedeira durante a fabricação que desencadeiam a liberação de seus compostos cicatrizantes após a formação de fissuras, com a ruptura de sua casca (Figura 8). As interações químicas entre o(s) material(is) do núcleo liberado(s) e a matriz circundante cicatriza a fissura, restaurando parcial ou totalmente as propriedades do material. Tal sistema não requer gatilho externo, não apresenta nenhuma restrição à cicatrização autógena e pode lidar com múltiplas fissuras simultâneas, oferecendo maior flexibilidade para aplicações de campo e incorporação direta dos materiais de reparo onipresentes (LITINA; AL-TABBAA, 2020).

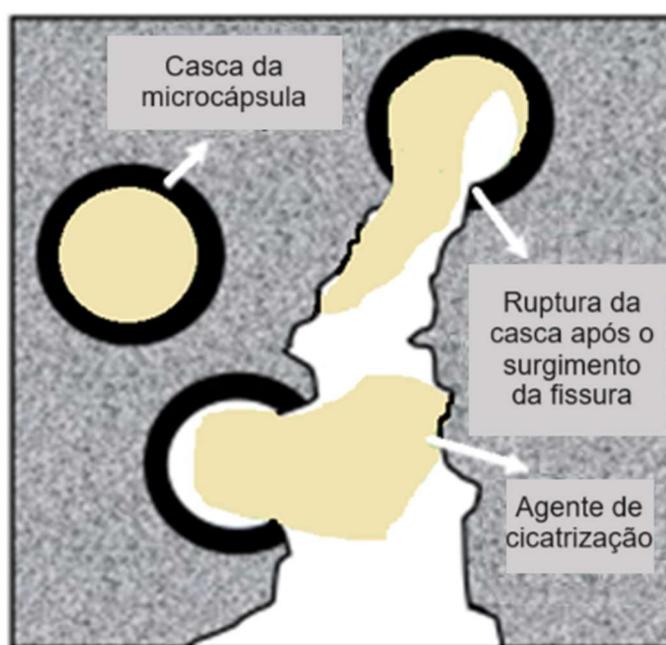


Figura 8: Representação esquemática do mecanismo de autocicatrização autônoma baseada em cápsulas

Fonte: Adaptado de RAJCZAKOWSKA et al., 2019

3.3. MICROENCAPSULAÇÃO

A microencapsulação se refere ao processo no qual um material de dimensões microscópicas, denominado ativo, é envolvido em outro material ou sistema de revestimento. Esta técnica vem sendo estudada e empregada há décadas em diversas áreas industriais. A microencapsulação desperta interesse devido à sua

versatilidade e capacidade de criar materiais com alto valor agregado (DE SOUZA E CASTRO, 2020), encontrando inúmeras aplicações nos setores alimentícios, agrícola, de cosméticos, de pigmentos, entre outros (SUAVE et al., 2006).

Por meio do encapsulamento é possível criar uma barreira física que proteja o ativo do meio externo, permitindo, na maioria das vezes, que ocorra sua liberação de maneira controlada. Esta técnica possibilita também a modificação e melhoria das propriedades do ativo encapsulado, mascara sabor e odor, evita a perda de compostos voláteis (CARVALHO et al., 2016), viabiliza economia do princípio ativo, possibilita maior estabilidade física e diminuição de reatividade (DE SOUZA E CASTRO, 2020).

3.3.1. Microcápsulas Poliméricas

A morfologia das microcápsulas depende dos materiais utilizados e do método de síntese empregado (NUNES et al., 2015). A Figura 9 ilustra uma representação esquemática dos principais modelos de micropartículas.

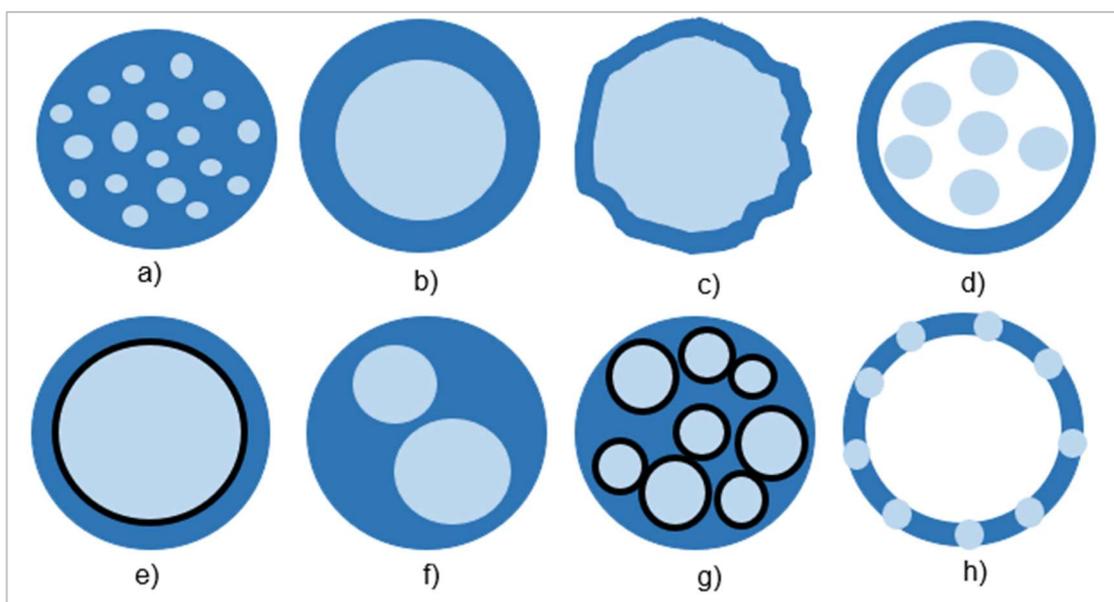


Figura 9: Representação esquemática da morfologia de diferentes tipos de micropartículas: a) matriz; b) mononuclear regular; c) mononuclear irregular; d) polinuclear revestido; e) microcápsula com parede dupla; f) polinuclear; g) agrupamento de micropartículas; h) micropartícula com ativo adsorvido à parede polimérica

Fonte: Adaptado de SCHAFFAZICK et al. (2003); NUNES et al. (2015).

O revestimento da microcápsula – também denominado parede, membrana, invólucro ou casca – é tipicamente composto de matrizes de polímeros sintéticos ou naturais devido à sua capacidade de formar uma película. Ele irá determinar a estabilidade das microcápsulas e a eficiência do processo de liberação controlada (ROSSI, 2022). A escolha do revestimento dependerá das propriedades físicas e químicas do núcleo, do processo utilizado para síntese das microcápsulas e da aplicação final destas. Além disso, é imprescindível que o revestimento não reaja e nem seja solúvel com núcleo (VELLOSO (2008) apud JACKSON, LEE, (1991)).

Algumas características do revestimento como estrutura química, espessura, tamanho, porosidade e solubilidade determinam a permeabilidade e a difusividade do ativo encapsulado através deste (VELLOSO, 2008). Para ser considerado um bom material de revestimento, é importante que possua: boa propriedade emulsificante e de formação de filme; baixa viscosidade, mesmo em altas concentrações; baixa higroscopicidade e boas propriedades de secagem; estabilidade e boa proteção ao ativo (VELLOSO, 2008 apud RÉ, 1998).

Muitos polímeros, sintéticos e naturais, apresentam as características necessárias para serem utilizados na microencapsulação. Os polímeros naturais, por sua vez, apresentam diversas vantagens frente aos sintéticos, como a alta biocompatibilidade e não-toxicidade, e sua utilização como matéria-prima para manufatura de materiais vem se destacando em muitas áreas, inclusive na encapsulação (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Kanellopoulos et al. (2017) utilizaram gelatina e goma arábica, polímeros naturais, na produção de microcápsulas biopoliméricas contendo silicato de sódio no núcleo. As microcápsulas produzidas foram incorporadas na matriz cimentícia durante a produção do concreto e se mostraram eficientes na cura das fissuras, por meio do fenômeno de autocicatrização autônoma baseada em cápsulas. Os autores mostraram também que este revestimento de polímeros naturais permitiu que as microcápsulas sobrevivessem aos ciclos de secagem e reidratação e preservou sua integridade estrutural quando expostas a soluções altamente alcalinas que simulam o pH ambiente do concreto.

3.3.2. Polímeros Naturais

Polímeros são macromoléculas formadas por unidades menores, denominadas monômeros, que são conectados por ligações covalentes. Os monômeros se referem as unidades repetitivas na cadeia polimérica. Os polímeros podem ser sintetizados a partir da reação de polimerização que ocorre quando, sob determinadas condições, os monômeros envolvidos possuem sítios reativos disponíveis para se conectar com outras moléculas (DE SOUZA E CASTRO, 2020 apud RUDIN E CHOI, 2013). Dentre os polímeros de origem natural ou renovável podem ser citados os polissacarídeos (goma arábica, amidos, celuloses, açúcares, quitosana, entre outros), lipídeos (parafina, óleos e gorduras, glicerídeos, entre outros) e proteínas (gelatina, caseína, glúten, colágeno, entre outros) (SUAVE et al., 2006).

Como relatado anteriormente, os polímeros naturais apresentam muitas vantagens frente aos polímeros sintéticos, além de reforçar a crescente e necessária tendência para utilização de materiais sustentáveis e *eco-friendly*⁴. Os polímeros naturais realizam o ciclo completo de degradação e não se acumulam no meio ambiente, o que implica em menor investimento na gestão dos resíduos (DE SOUZA E CASTRO, 2020). Eles são obtidos diretamente da natureza, sendo formados durante o ciclo de crescimento de organismos vivos, cuja síntese costuma envolver reações de condensação catalisadas por enzimas, resultando no crescimento da cadeia molecular (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Polímeros naturais não tóxicos, biocompatíveis e biodegradáveis são denominados biopolímeros. De acordo com Franchetti e Marconato (2006), a biodegradação é definida como a ação de microrganismos que provocam uma modificação química ou física no material sob determinadas condições de calor, luz, umidade, oxigênio e concentração de nutrientes e minerais. Devido à crescente preocupação ambiental atrelada ao uso de materiais poliméricos sintéticos que são provenientes de fontes fósseis, o interesse na utilização de biopolímeros está cada vez maior.

⁴ Amigável ao meio ambiente

Entretanto, a aplicabilidade desses materiais ainda é limitada, pois comumente as propriedades mecânicas dos produtos apresentam desempenho inferior quando comparados aos materiais provenientes de matéria-prima de origem fóssil. Isso implica na necessidade de os polímeros naturais passarem por modificações apropriadas para que superem essa limitação e possam ser utilizados em diferentes aplicações (DE CASTRO E SOUZA, 2020 apud REDDY et al., 2015). Para obter as microcápsulas adequadas para a utilização a qual será destinada, é importante atentar para a composição e características dos biopolímeros que serão utilizados para recobrimento. Diferentes materiais são utilizados na produção de microcápsulas, como gelatina, goma arábica, pectina, derivados de celulose etc. Proteínas e polissacarídeos são biopolímeros de carga oposta, muito utilizados para formar uma casca complexa no encapsulamento de ingredientes alimentares (TIMILSENA et al., 2019). Entre eles, o sistema mais utilizado para microencapsulação é formado pelo par polimérico gelatina/goma arábica.

3.3.2.1. *Gelatina*

A gelatina se refere a uma mistura de proteínas hidrossolúveis obtidas a partir da hidrólise ácida ou alcalina do colágeno. As proteínas são uma classe de polímeros naturais biodegradáveis formadas por cadeias lineares de monômeros resultantes de reações entre aminoácidos que se conectam através de ligações peptídicas. As proteínas são essenciais em plantas e animais, pois desempenha inúmeros papéis de extrema importância para os processos biológicos (NELSON; COX, 2014).

Existe uma grande variedade de proteínas na natureza e muitas delas possuem propriedades que as tornam adequadas para diferentes aplicações, tais como farmacêuticas, alimentícias, industriais e biomédicas. Graças à sua natureza anfifílica⁵, as proteínas se tornam importantes para o encapsulamento de materiais lipossolúveis, como vitaminas, por exemplo. Além disso, suas propriedades emulsificantes contribuem para criação de uma barreira protetiva que previne a coalescência das gotas, mantendo estabilidade de emulsões (GUPTA; NAYAK, 2015).

⁵ Composto químico que possui, na sua composição, uma parte hidrofílica (solúvel em água) e outra hidrofóbica (não solúvel em água).

A gelatina se destaca entre as proteínas de uso comercial. Suas propriedades físico-químicas dependerão do método de hidrólise empregado. A gelatina do tipo A é resultante do processo de hidrólise ácida do colágeno e apresenta ponto isoelétrico em pH 8-9 e baixo grau de reticulação. Já a gelatina do tipo B é resultante da hidrólise alcalina do colágeno e apresenta ponto isoelétrico em pH 4,8-5,5 e alto grau de reticulação, o que torna necessário um tempo maior para o pré-tratamento (DE SOUZA E CASTRO, 2020).

3.3.2.2. *Goma arábica*

A goma arábica, também conhecida por goma acácia, é definida como o exsudato gomoso obtido do tronco e ramos da *Acácia Senegal* ou de outras espécies (RÉ, 1998). Atualmente, o termo goma é utilizado para polissacarídeos e seus derivados, que formam soluções viscosas ou dispersões, quando hidratados em água fria ou quente. A goma arábica é composta quimicamente por uma combinação de sais de cálcio, magnésio, potássio, oligômeros e polissacarídeos ramificados que contém arabinose, galactose, ramnose e ácidos urônicos, além de uma pequena fração glico-protéica (QUINTANILHA, 2015).

Ré (1998) afirma que a fração proteica da goma é responsável pelas suas propriedades de emulsificação, pois atua como interface entre o óleo e a água. Enquanto as propriedades de formação de filme vêm da sua fração arabinogalactana. A baixa viscosidade e, conseqüentemente, a alta solubilidade dessa porção provavelmente são responsáveis pelo filme barreira que se forma após a evaporação da água durante a secagem. Entretanto, apesar de sua capacidade de emulsificação e boa retenção de voláteis para encapsulamento, seu alto custo, disponibilidade limitada e as impurezas associadas a ela pode se tornar um impeditivo ao uso da goma arábica.

3.3.3. **Síntese das Microcápsulas**

Existem diversos métodos e agentes encapsulantes que podem ser utilizados para síntese das microcápsulas, sendo que uma boa escolha deste pode aumentar a estabilidade e efetividade do princípio ativo. Estes métodos comumente são divididos em três categorias: físicos, químicos e físico-químicos. A escolha do método depende das propriedades dos materiais de parede e do agente cicatrizante,

do tamanho e morfologia da microcápsula desejada e da aplicação a qual ela será submetida (KANELLOPOULOS et al., 2017).

3.3.3.1. Métodos físicos

Com os métodos físicos, a síntese das microcápsulas é resultado de um processo físico (evaporação) ou de uma ação mecânica (revestimento ou secagem). Dentre as técnicas existentes, destacam-se: *spray drying*, evaporação ou extração por solvente, extrusão e co-extrusão.

a) *Spray drying*

Na técnica de *spray drying* (secagem por pulverização) uma solução de alimentação, que consiste na mistura do material do núcleo e do material de revestimento, é atomizada e formada em uma nevoa dentro de uma câmara, na qual aplica-se o ar quente para transformar a nevoa em pó (CHOUDHURY et al., 2021). Essa desidratação causada pela secagem forma uma superfície endurecida que encapsula do material do núcleo.

Trata-se de uma técnica simples, versátil, de fácil escalonamento e de baixo custo. No entanto, apresenta algumas desvantagens, como o alto gasto energético e o uso de solventes. De acordo com Ghosh (2006), quando bem-sucedida, esta técnica resulta em microcápsulas com uma distribuição uniforme de tamanhos, entretanto, aglomerados e partículas não encapsulados já foram relatados na literatura.

b) Evaporação ou extração por solvente

Na técnica de evaporação ou extração por solvente, inicialmente o polímero é dissolvido em um solvente volátil e o ativo é disperso ou solubilizado. Em seguida, a fase orgânica é adicionada na fase aquosa e há formação de uma emulsão. Finalmente, o solvente é removido por evaporação e ocorre a formação das partículas sólidas que são recuperadas e secas (GONÇALVES, S. C., 2013). Esta é considerada uma técnica simples, no entanto a sua produtividade é baixa e o custo para remoção do solvente é elevado, o que dificulta seu uso em escala industrial (JAMEKHORSHID et al., 2014).

c) Extrusão e co-extrusão

No processo de extrusão, o ativo e o material encapsulante são misturados e então passam pela extrusão – tubo fino ou seringa – formando gotas que são solidificadas em cápsulas em um banho de solidificação. Segundo Fangmeier et al. (2019), esta técnica apresenta a vantagem de não necessitar de solventes e temperaturas extremas, porém está limitado quanto ao escalonamento do processo, visto que a formação das partículas ocorre lentamente.

A tecnologia da co-extrusão é semelhante, mas usando um sistema de bico concêntrico. As cápsulas são produzidas usando tecnologias vibracionais, conforme Figura 10, para quebrar o jato de líquido laminar em gotas de tamanho igual que são coletadas no final do processo (SILVA, M. P. et al., 2018). Nestas técnicas, o líquido externo se endurece quando a gotícula é formada, originando a membrana da cápsula. Trata-se de um processo simples e pouco custoso, mas ainda está em estágio inicial de desenvolvimento.

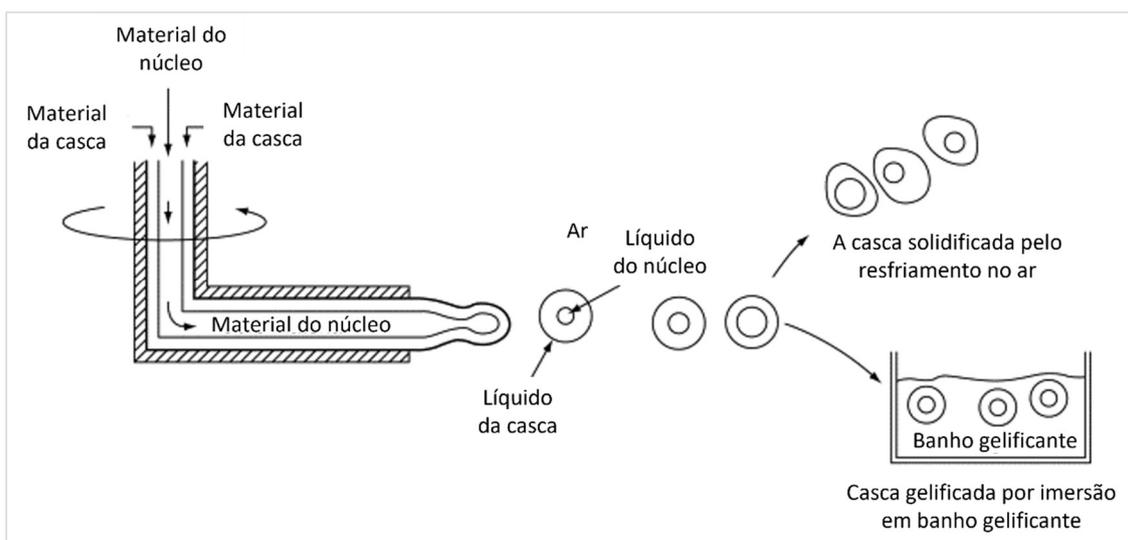


Figura 10: Esquema do processo de co-extrusão

Fonte: Adaptado de Bhupathraaj et al. (2020)

3.3.3.2. Métodos químicos

As técnicas de microencapsulação química se baseiam nas interações químicas entre os materiais que são utilizados para síntese destas. Nesta classificação destacam-se a polimerização interfacial e a polimerização *in situ*.

a) Polimerização interfacial

Na polimerização interfacial, a formação da parede da microcápsula é resultado de uma polimerização rápida de monômeros hidrofílicos e lipofílicos⁶ na interface de uma emulsão óleo em água estabilizada com um emulsificante (JAMEKHORSHID et al., 2014). O ativo fica contido na fase aquosa, que é emulsificada em uma fase orgânica com um surfactante. Algumas vantagens dessa técnica são: fácil escalonamento, possibilidade de controlar o tamanho da partícula, alta eficiência de encapsulação, reações rápidas e simplicidade. Entretanto, pode ser difícil fazer a purificação do polímero formado (RAZOLA-DÍAZ et al., 2021).

b) Polimerização *in situ*

Na polimerização *in situ*, o composto ativo é dissolvido no monômero ou na solução do monômero, para que a encapsulação na rede polimérica ocorra durante a reação de polimerização, em uma única etapa (SILVA, C. et al., 2003). Desta forma, ao invés de a polimerização ocorrer na interface do material do núcleo, ela ocorre na fase contínua. Nesta técnica, o material da membrana é disperso em uma fase contínua e a membrana é formada *in situ*, cercando as gotículas da emulsão. Trata-se de um método comumente utilizado na comunidade científica para síntese das microcápsulas por se tratar de um processo simples e que não requer tecnologia de alto nível.

Estes métodos químicos são muito populares e amplamente utilizados por terem sucesso e serem eficazes na produção de microcápsulas com diâmetros menores que 100 microns. No entanto, apresentam algumas desvantagens como a utilização de solventes muito fortes, os quais são necessários a fim de manter as condições extremas de pH indispensáveis para a utilização de catalisadores de polimerização.

3.3.3.3. Métodos físico-químicos

Os métodos físico-químicos baseiam-se na formação da parede da microcápsula com polímeros pré-formados naturais ou sintéticos. Dentre as técnicas existentes nesse método, destacam-se a gelificação ionotrópica e a coacervação complexa.

⁶ Substâncias ou moléculas que têm afinidade com lipídios (gorduras e óleos)

A gelificação ionotrópica é uma técnica de encapsulamento simples e rápida, baseada na capacidade dos polieletrólitos de reticular na presença de contra-íons multivalentes como Ca^{+2} , Al^{+3} , Ba^{+2} para formar hidrogéis (JAMEKHORSHID et al., 2014 apud YEO et al. 2001). A reticulação física é o resultado da troca iônica entre o polieletrólito (sais e também polímeros carregados positiva ou negativamente) e o polímero estrutural, que geralmente está disperso na fase aquosa (KANELLOPOULOS et al., 2017). Esta técnica ainda não foi investigada para produção de microcápsulas para uso em construção e aplicações estruturais e apresenta algumas desvantagens, como por exemplo, o fato de que os hidrogéis produzidos são geralmente muito porosos e permeáveis.

Por sua vez, a técnica de coacervação complexa se destaca frente às demais devido à sua simplicidade, versatilidade, maior controle do tamanho das partículas, alta eficiência de encapsulação (SILVA, T. M. DA et al., 2015), pela possibilidade de utilizar biopolímeros, condições moderadas de temperatura e ausência de solventes orgânicos (MAGGIOLI, 2014).

Com base no que foi discutido até agora e na escolha desta técnica para a síntese das microcápsulas utilizadas neste estudo, a próxima subseção fornecerá uma visão mais detalhada da coacervação complexa, juntamente com informações relevantes relacionadas a essa técnica.

3.3.4. Coacervação Complexa

Trata-se do processo durante o qual são formados aglomerados de moléculas (chamados de coacervados) resultante da separação de fase em uma solução polimérica inicialmente homogênea. O coacervado é formado quando dois polímeros de cargas opostas em solução aquosa interagem formando uma nova fase líquida de coacervados macromoleculares, que formará o revestimento da microcápsula (PASSOS, 2019). Na Figura 11 é possível observar como ocorre as interações eletrostáticas entre a gelatina cationizada e a goma arábica, os quais são formam um par polissacarídeo-proteína cujas interações têm sido bastante estudadas nos últimos anos (SARIKA et al., 2015).

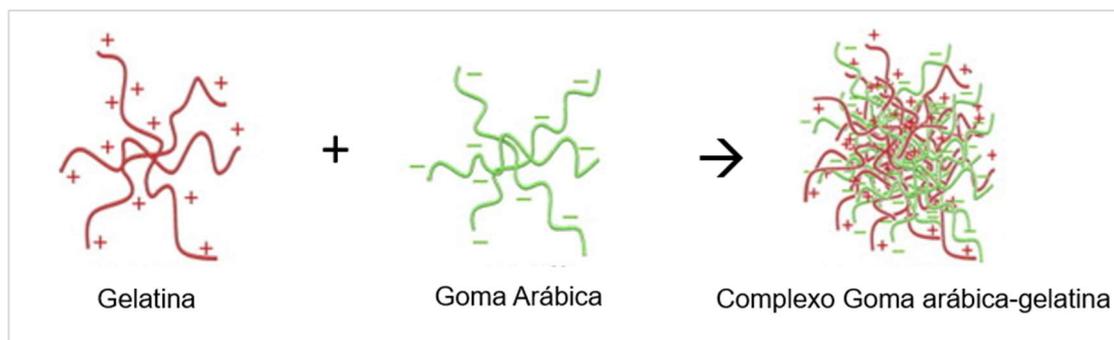


Figura 11: Interações eletrostáticas entre gelatina cationizada e goma arábica

Fonte: Food Hydrocolloids, V.49, 2015, p.176-182

A técnica de coacervação complexa é realizada em etapas, conforme esquematizado na Figura 12. Inicialmente ocorre a preparação da emulsão através da dispersão do material do núcleo em uma solução aquosa polimérica aniônica. Em sequência, ocorre a deposição do material de revestimento nas partículas do núcleo, adicionando a segunda solução aquosa polimérica catiônica, seguida da adição de sal ou alterando o pH, a temperatura ou a diluição do meio. Finalmente ocorre a estabilização das microcápsulas por reticulação, dessolvatação ou tratamento térmico (JAMEKHORSHID et al., 2014).

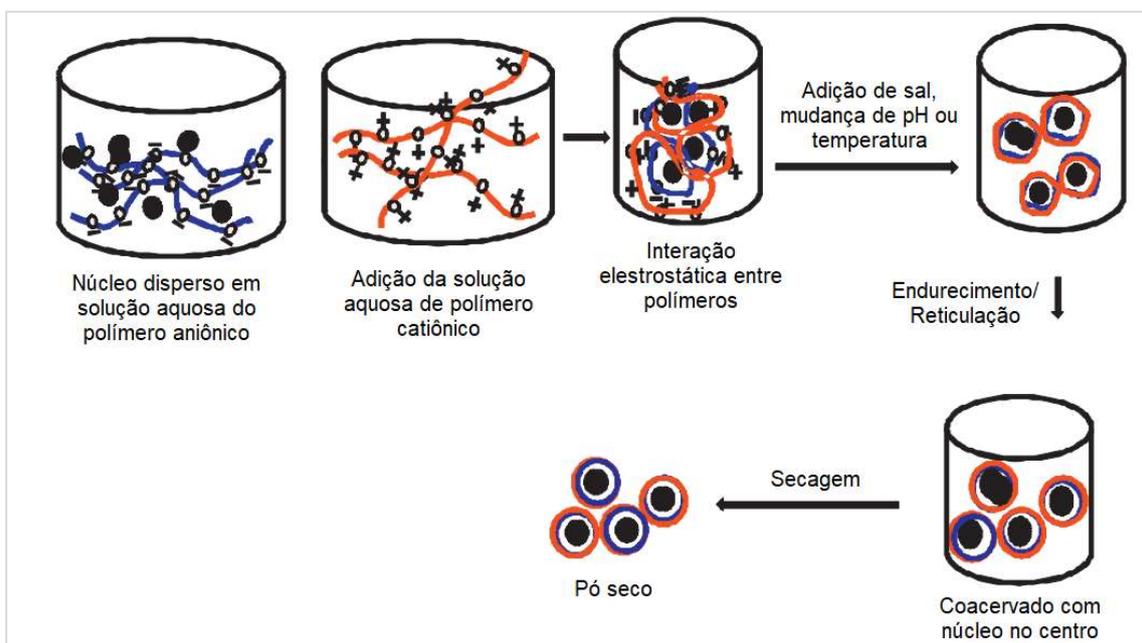


Figura 12: Representação esquemática do processo de microencapsulação por coacervação complexa.

Fonte: Adaptado de TIMILSENA, et al. (2019)

A formação do coacervado é principalmente devida às interações eletrostáticas, que dependem do grau de ionização dos polímeros, e, conseqüentemente, do pH. Isso significa que a carga líquida do sistema, que é influenciada pela estequiometria, pelos parâmetros estruturais dos polímeros e pelas condições do meio, como temperatura, pH e força iônica, tem um impacto direto na técnica de coacervação (TIMILSENA et al., 2019). Portanto, os biopolímeros comumente utilizados para a coacervação são aqueles que apresentam propriedades coloidais hidrofílicas, solubilidade em meio aquoso e densidade de cargas adequadas, tais como gelatina, alginato, gomas e pectinas, entre outros (MAGGIOLI, 2014).

A microencapsulação por coacervação complexa é uma das mais importantes aplicações industriais das propriedades interfaciais de interação entre proteínas e polissacarídeos (MAGGIOLI, 2014). Miere et al. (2019) e Kumar et al. (2021) utilizaram esta técnica para encapsular ativos farmacêuticos utilizando polímeros naturais.

Miere et al. (2019) encapsulou, em alginato, extratos de plantas da família Caryophyllaceae, que possuem propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias, carminativas, anticancerígenas, antibacterianas, antifúngicas, antivirais e, mais recentemente, a capacidade de inibir a carboxilação intestinal e reduzir a obesidade por mecanismos complexos (MIERE et al., 2019). Já Kumar et al. (2021) encapsulou em quitosana-alginato a insulina, que é o primeiro biofarmacêutico indicado para a hiperglicemia não regulada. O objetivo dos autores era desenvolver uma forma de administrar insulina sem a necessidade de injeções, seja intravenosa ou subcutânea. Isso porque a entrega oral de peptídeos e proteínas tem sido desafiadora devido à degradação causada por enzimas, baixa permeabilidade epitelial e instabilidade no ambiente ácido do estômago (KUMAR et al., 2021).

Por sua vez, Liu et al. (2010) usaram a coacervação para encapsular e estabilizar de óleo de linhaça, uma fonte rica de ácidos graxos ômega-3. Esta técnica foi empregada devido à dificuldade de incorporar o óleo em alimentos devido à sua incompatibilidade com o ambiente aquoso e sua propensão à oxidação. Gelatina e goma arábica, os dois polímeros de cargas opostas, foram usados como materiais de parede e a deposição desses materiais de revestimento ao redor do núcleo foi iniciada pela alteração do pH do meio. No entanto, os autores perceberam que o uso

desse método é limitado, pois funciona melhor apenas dentro de uma determinada faixa de pH e com certas soluções eletrolíticas e coloidais (LIU et al., 2010). Portanto, compreender os fatores que influenciam nesta técnica é fundamental para uma melhor eficiência de encapsulação.

3.3.4.1. Fatores que influenciam o processo de coacervação complexa

O controle da estrutura e estabilidade dos coacervados e do material encapsulado se deve principalmente as interações eletrostáticas entre os biopolímeros. Reduzir a energia eletrostática livre do sistema de reação, resultante da interação entre íons de carga opostas, é a principal força motriz para a coacervação (TIMILSENA et al., 2019). Com a otimização dos parâmetros que envolvem este fenômeno, a atração entre os íons pode ser mais forte, diminuindo a energia do sistema (ALEXANDRE et al., 2021 apud KAYITMAZER, 2017) e gerando os coacervados.

Parâmetros externos como pH, força iônica, razão de mistura dos biopolímeros e sua concentração total desempenham um papel importante na coacervação complexa. Entretanto, alguns outros parâmetros como a temperatura, a taxa de agitação, a densidade de carga, o peso molecular e a flexibilidade do biopolímero também influenciam a formação do complexo (SCHMITT; TURGEON, 2011).

Schmitt et al. (2009) descrevem em detalhes a influência destes parâmetros para diversos pares de proteínas/polissacarídeos. Para os autores, o pH é o fator mais importante no controle da energia eletrostática livre do sistema, pois regulará diretamente o grau de ionização dos grupos amino e carboxila dos dois biopolímeros. Além disso, os autores salientam que, como a maioria dos polissacarídeos naturais que potencialmente podem formar complexos com proteínas são aniônicos, o pH de equivalência elétrica – valor de pH para o qual o número de cargas de sinais contrários transportadas pelas duas macromoléculas é máximo e equivalente, acarretando em uma intensidade da atração eletrostática entre os dois biopolímeros mais alta – geralmente é encontrado abaixo do pH isoelétrico da proteína (SCHMITT et al., 2009).

Isso acontece porque em geral, as proteínas apresentam carga negativa acima do seu ponto isoelétrico, mas tornam-se carregadas positivamente quando o pH da

solução cai abaixo do seu ponto isoelétrico devido a protonação de grupos amino (SCHMITT; TURGEON, 2011). Portanto, a faixa de pH ideal para o maior grau de coacervação dependerá dos biopolímeros utilizados.

3.3.4.2. *Papel dos agentes reticulantes na coacervação complexa*

Sabendo-se das limitações da coacervação complexa, a estabilização das microcápsulas produzidas por esta técnica ocorre frequentemente por meio da reticulação química. Os agentes reticulantes são adicionados para ajudar a formar uma rede tridimensional (ALEXANDRE et al., 2021) e não solúvel que é formada devido a sua reação com os grupos funcionais dos biopolímeros. Esta rede fortalece a parede da microcápsula aumentando sua resistência e estabilidade, além de facilitar o processo de secagem (TIMILSENA et al., 2019). A reticulação também auxilia na liberação controlada do ativo presente na microcápsula (GULÃO, 2018).

Tradicionalmente, reticuladores químicos como formaldeído, glutaraldeído, gioxal, di-isocianato, epícloridrina e poliaminas têm sido utilizados e costumam apresentar elevada eficiência na estabilização de microcápsulas baseadas em proteínas (TIMILSENA et al., 2019). Em seu trabalho Kanellopoulos et al. (2017) demonstrou que suas microcápsulas de gelatina/goma arábica reticuladas com o glutaraldeído não tiveram a integridade estrutural da casca afetada nos ciclos de desidratação/reidratação e se mantiveram estáveis quando expostas a soluções alcalinas fortes que imitam o ambiente alcalino do concreto.

Entretanto, estes agentes reticulantes, embora sejam altamente eficientes na estabilização de microcápsulas, apresentam aplicação limitada devido à sua elevada toxicidade. Por esta razão, reticuladores não tóxicos e favoráveis ao meio ambiente vem sendo investigados como substitutos aos agentes reticulantes tradicionais.

Dong et al. (2008) produziram microcápsulas multinucleares esféricas de goma arábica-gelatina contendo óleo de hortelã-pimenta através da coacervação complexa e utilizaram a transglutaminase, um reticulador enzimático, em substituição ao formaldeído. Os autores realizaram a otimização dos parâmetros de reticulação e relataram que a transglutaminase apresenta uma eficácia de endurecimento de microcápsulas semelhante ao formaldeído. Prata et al. (2008) utilizaram a transglutaminase em substituição ao glutaraldeído. Os autores perceberam que a

reticulação com o glutaraldeído foi mais eficiente, mas demonstraram a eficiência da transglutaminase ao verificarem a integridade das micropartículas reticuladas de gelatina-goma arábica após incubação no meio aquoso com surfactantes. A principal desvantagem no uso da transglutaminase está relacionado ao seu alto custo, que reduz sua utilização em escala industrial (ALEXANDRE et al., 2021).

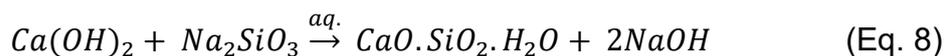
Outro reticulador notável utilizado atualmente é o tripolifosfato de sódio (NaTPP), que é um poliânion multivalente não tóxico. Ele interage através de forças eletrostáticas com os grupos amino carregados positivamente da proteína formando ligações iônicas intermoleculares ou redes reticuladas (BUTSTRAEN; SALAÜN, 2014). Gonçalves (2016) mostrou que as partículas de gelatina-goma arábica coacervadas e reticuladas com o NaTPP mostrou-se tão eficientes no controle de liberação do ativo quanto as partículas reticuladas com glutaraldeído.

Por sua vez, Butstraen e Salaün (2014) caracterizaram microcápsulas de goma arábica-quitosana, produzidas através da coacervação complexa e reticuladas com o NaTPP, contendo no núcleo uma mistura de triglicerídeos. Os autores investigaram a influência de diferentes parâmetros no processo que afetam a formação de uma emulsão estável e a formação da casca. A partir da análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) confirmou-se a efetivação da reticulação, evidenciando a eficiência deste reticulante.

3.4. SILICATO DE SÓDIO COMO AGENTE CICATRIZANTE

O silicato de sódio (Na_2SiO_3) tem se destacado como um agente cicatrizante inovador em materiais cimentícios, abrindo caminho para avanços significativos na área de construção e engenharia civil. Este composto químico demonstra notáveis propriedades de endurecimento e cicatrização em pastas de cimento, concretos e argamassas.

O mecanismo de ação do silicato de sódio como agente cicatrizante está intrinsecamente relacionado à sua capacidade de reagir com a portlandita, conforme observado por Giannaros, Kanellopoulos e Al-Tabbaa (2016). Essa reação resulta na formação do gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), conforme representado na Equação 8. Esse processo desempenha um papel fundamental no endurecimento da pasta e no desenvolvimento de sua resistência.



Litina e Al-Tabbaa (2020) confirmaram o potencial cicatrizante de microcápsulas contendo silicato de sódio sob diferentes regimes de fissurações e investigaram o efeito desses aditivos tanto nas propriedades frescas quanto nas propriedades endurecidas. Elas reforçaram que a incorporação de agentes cicatrizantes à base de minerais é bastante compatível para uso em aplicações cimentícias, ratificando que o silicato de sódio se destaca entre estes. Pois, além de apresentar boa compatibilidade com os materiais à base de cimento, verificou-se que ele melhora consideravelmente a eficiência de autocicatrização em termos de largura da fissura e redução de profundidade. No entanto, as autoras verificaram que houve perda no ganho de resistência à compressão na maioria dos corpos de prova que tiveram microcápsulas incorporadas, chegando a 67% de perda aos 28 dias de cura.

Por sua vez, Irico et al. (2017) decidiram investigar o efeito de soluções silicato de sódio adicionado livremente na matriz cimentícia para identificação de agentes cicatrizantes acessíveis e capazes de promover autocicatrização autônoma de fissuras. Eles demonstraram que o corpo de prova que contém o silicato de sódio como aditivos tem impacto positivo na resistência à compressão em comparação ao concreto que não contém silicato de sódio. Adicionalmente, através das técnicas de Difração de Raios-X e Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido, os autores verificaram que o silicato de sódio não reage apenas com $Ca(OH)_2$, mas também com as fases AFt/AFm e fases C_3S/C_2S não reagidas desenvolvendo C-S-H e C-A-S-H.

Pacheco e colaboradores (2022) também utilizaram o silicato de sódio como agente cicatrizante. Os autores realizaram a avaliação do concreto autocicatrizante através do encapsulamento de silicato de sódio em perlita e argila expandidas. Eles verificaram, através dos ensaios realizados com os corpos de prova, que não apenas havia atividade de cura na matriz, mas também que ela tinha uma alta probabilidade de ocorrer. E, ao comparar os dois tipos de agregado, determinaram que a perlita expandida foi mais eficiente na absorção de silicato de sódio, de modo que mais material estava disponível para reagir com o hidróxido de cálcio e produzir C-S-H.

Giannaros, Kanellopoulos e Al-Tabbaa (2016), por outro lado, utilizaram microcápsulas contendo silicato de sódio como agente cicatrizante, destinadas ao desenvolvimento de pastas de cimento para avaliação de sua capacidade autocicatrizante. Os resultados demonstraram que o silicato de sódio atendia aos requisitos necessários para ser utilizado como agente cicatrizante. Além disso, de acordo com os autores, minerais à base de sílica são altamente compatíveis com materiais cimentícios. Embora tenham observado uma diminuição no crescimento da resistência à compressão, foi constatado que, em apenas 7 dias, a permeabilidade das amostras contendo 4% de microcápsulas diminuiu em até 45% quando comparadas a amostras sem adição de microcápsulas.

Ainda em 2016, Kanellopoulos, Giannaros e Al-Tabbaa conduziram um novo estudo utilizando microcápsulas contendo silicato de sódio incorporadas em argamassas. Essas microcápsulas foram adicionadas em diferentes frações volumétricas, variando de 4% a 32% em relação ao volume de cimento. Eles investigaram o efeito das microcápsulas nas propriedades frescas, mecânicas e de autocicatrização. Os resultados revelaram que ao aumentar a fração volumétrica de microcápsulas adicionada na argamassa, houve uma redução de 27% nas propriedades mecânicas, mas também houve melhoria significativamente maior no potencial de autocicatrização. Ao combinar todos os resultados obtidos, eles concluíram que a adição de 16% de fração volumétrica de microcápsulas era a mais apropriada, apresentando um desempenho ideal.

Nos trabalhos de 2016, os autores não forneceram detalhes específicos sobre o processo de síntese das microcápsulas utilizadas. Foi somente em seu trabalho de 2017 que Kanellopoulos e seus colaboradores apresentaram informações mais abrangentes sobre a síntese dessas microcápsulas. Embora tenham esquematizado, de maneira didática, o procedimento experimental, que envolveu a coacervação complexa, eles não disponibilizaram quantidades ou proporções exatas dos materiais necessários em cada etapa da metodologia.

A exploração dessa técnica para produção desse tipo de microcápsula tem bastante potencial no campo dos materiais autocicatrizantes, no entanto, é relevante observar que a atual literatura científica não oferece procedimentos bem definidos. Além disso, a literatura não apresenta estudos que investiguem a relação entre a

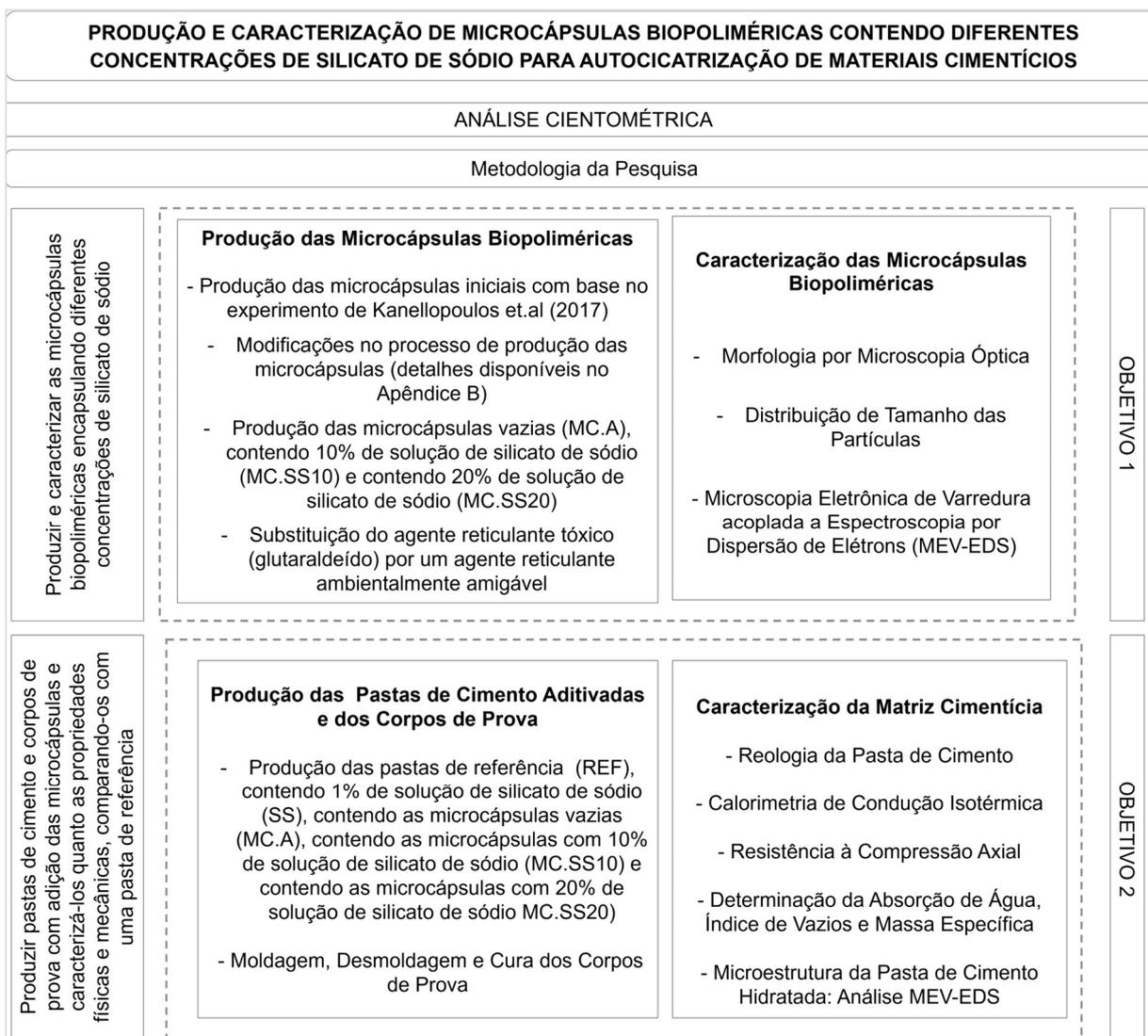
concentração do agente cicatrizante e as propriedades frescas, mecânicas e de autocicatrização de materiais cimentícios, nem oferece análises detalhadas das características das microcápsulas biopoliméricas à base de gelatina e goma arábica com silicato de sódio em seu interior. Essas lacunas representam áreas de pesquisa promissoras para futuros estudos no campo de materiais autocicatrizantes.

Diante do exposto, este trabalho apresenta detalhadamente como foram realizados os experimentos prévios para determinar as concentrações dos materiais e condições ideais do processo para produção das microcápsulas, utilizando diferentes teores do agente cicatrizante, via coacervação complexa. Além disso, buscando-se tornar esta produção ainda mais *ecofriendly*, além da utilização de biopolímeros, realizou-se a substituição do glutaraldeído – agente reticulante tóxico utilizado por Kanellopoulos et al. (2017) – pelo tripolifosfato de sódio (NaTPP), que além de não ser tóxico, teve eficácia comprovada por outros autores na reticulação de microcápsulas biopoliméricas. As microcápsulas foram caracterizadas e inseridas na matriz cimentícia para produção de pastas de cimento, as quais foram submetidas a ensaios para caracterização de suas propriedades físicas e mecânicas no estado fresco e endurecido.

4. METODOLOGIA DA PESQUISA

Neste capítulo, são apresentados os materiais e o método de pesquisa adotados para produzir e caracterizar as microcápsulas biopoliméricas, as pastas de cimento e os corpos de prova. O Quadro 6 apresenta o fluxograma que resume a metodologia adotada.

Quadro 6: Fluxograma com Metodologia da Pesquisa



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

A primeira fase da pesquisa compreende o **Objetivo Específico 1**, que se concentra na produção e caracterização das microcápsulas biopoliméricas, encapsulando diferentes concentrações de silicato de sódio (0%, 10% e 20%). Esta etapa é detalhada na subseção 4.1 a seguir. A etapa subsequente aborda o **Objetivo Específico 2**, que envolve a incorporação das microcápsulas nas pastas de cimento

e na produção de corpos de prova, seguida pela avaliação de suas propriedades físicas e mecânicas (ensaios de reologia, calorimetria isotérmica, resistência à compressão axial, determinação da absorção de água e índice de vazios, além da análise microestrutural por MEV-EDS) em comparação com uma amostra de referência. Mais informações sobre essa etapa podem ser encontradas na subseção 4.2.

4.1. MICROCÁPSULAS BIOPOLIMÉRICAS

4.1.1. Materiais

Para produção das microcápsulas utilizou-se silicato de sódio puro e goma arábica em pó puro adquiridos da empresa Êxodo Científica Química Fina Indústria e Comércio Ltda. A gelatina em pó tipo B (Bloom 160) foi adquirido da Gelvitta Proteínas e Suplementos Alimentares, enquanto a gelatina em pó tipo B (Bloom 250) foi da marca Gelco e envasada pela LBN Indústria e Comércio de Alimentos.

O óleo mineral USP com 100% de pureza foi adquirido na empresa Palácio das Artes e Essências. O oleato de sorbitano (SPAN 80), utilizado como emulsificante lipofílico, foi cedido pela empresa Croda do Brasil Ltda. O tripolifosfato de sódio FCC (NaTTP) foi adquirido na empresa Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda. O hidróxido de sódio e ácido acético foram adquiridos pela empresa Sigma-Aldrich.

4.1.2. Produção das Microcápsulas Biopoliméricas

O processo de produção das microcápsulas (realizado no LPB), através da técnica de coacervação complexa, foi adaptado a partir do trabalho de Kanellopoulos et al. (2017). No entanto, uma vez que os autores não forneceram informações sobre as quantidades utilizadas de cada material, foi necessário realizar experimentos prévios para determinar as proporções adequadas entre os materiais, visando garantir a formação de microcápsulas estáveis e com tamanhos uniformes. Os detalhes desses experimentos estão descritos no Apêndice B.

Após conseguir produzir microcápsulas semelhantes às desenvolvidas por Kanellopoulos et al. (2017), foram introduzidas algumas modificações no processo de síntese. Com o objetivo de tornar a produção mais ecologicamente sustentável, optou-se por substituir o agente reticulante tóxico utilizado por Kanellopoulos et al.

(glutaraldeído), pelo tripolifosfato de sódio (NaTTP), um agente reticulante não tóxico.

Adicionalmente, um emulsificante lipofílico foi adicionado à fase oleosa, resultando em uma emulsão água em óleo (w/o) mais estável e, por conseguinte, microcápsulas mais estáveis. Kanellopoulos et al. (2017) empregaram a gelatina como emulsificante, argumentando que a adoção de outros emulsificantes químicos (como SPANS/TWEENS) prejudicaria a devida deposição do coacervado. Entretanto, neste estudo, além da utilização da gelatina na fase aquosa, constatou-se que a inclusão do SPAN 80, na fase oleosa contribuiu para a estabilização da fase interna.

Assim, a síntese das microcápsulas foi conduzida em um processo de três etapas, conforme detalhado a seguir:

a) *Preparação da Fase Interna*: A fase interna refere-se à emulsão primária w/o resultante da junção do óleo mineral com o silicato de sódio e os seus respectivos emulsificantes, gelatina e SPAN 80. A fase interna também é denominada de núcleo da microcápsula. O processo de produção da fase interna está descrito no fluxograma da Figura 13.

Conforme indicado na Figura 13, para a produção da fase interna, as soluções de silicato de sódio e gelatina (bloom 160) são preparadas separadamente. Posteriormente, uma alíquota de 22,5 mL da solução de silicato é gotejada lentamente, sob agitação magnética, em 7,5 mL da solução de gelatina (bloom 160), ambas em banho maria a 35°C.

Em seguida, 1,53g do SPAN 80 foi adicionado em 60 mL de óleo mineral sob agitação mecânica a 300 rpm durante 3 min. A solução resultante de gelatina com silicato de sódio é então gotejada lentamente nesta solução oleosa, sob agitação mecânica a 1300 rpm. Nesta etapa do processo, a gelatina (bloom 160) e o SPAN 80 atuam como emulsificantes, reduzindo a tensão superficial entre o óleo e a água, permitindo que estas substâncias se misturem e formem uma emulsão estável.

É relevante destacar que, conforme observado por Kanellopoulos et al. (2017), a posição e o ângulo do agitador são parâmetros importantes durante a produção da fase interna. Ao operar o agitador em um ângulo de 15° em relação ao eixo vertical,

é possível criar uma área de alto cisalhamento entre as paredes do béquer e o agitador, resultando em um melhor controle sobre o tamanho das partículas.

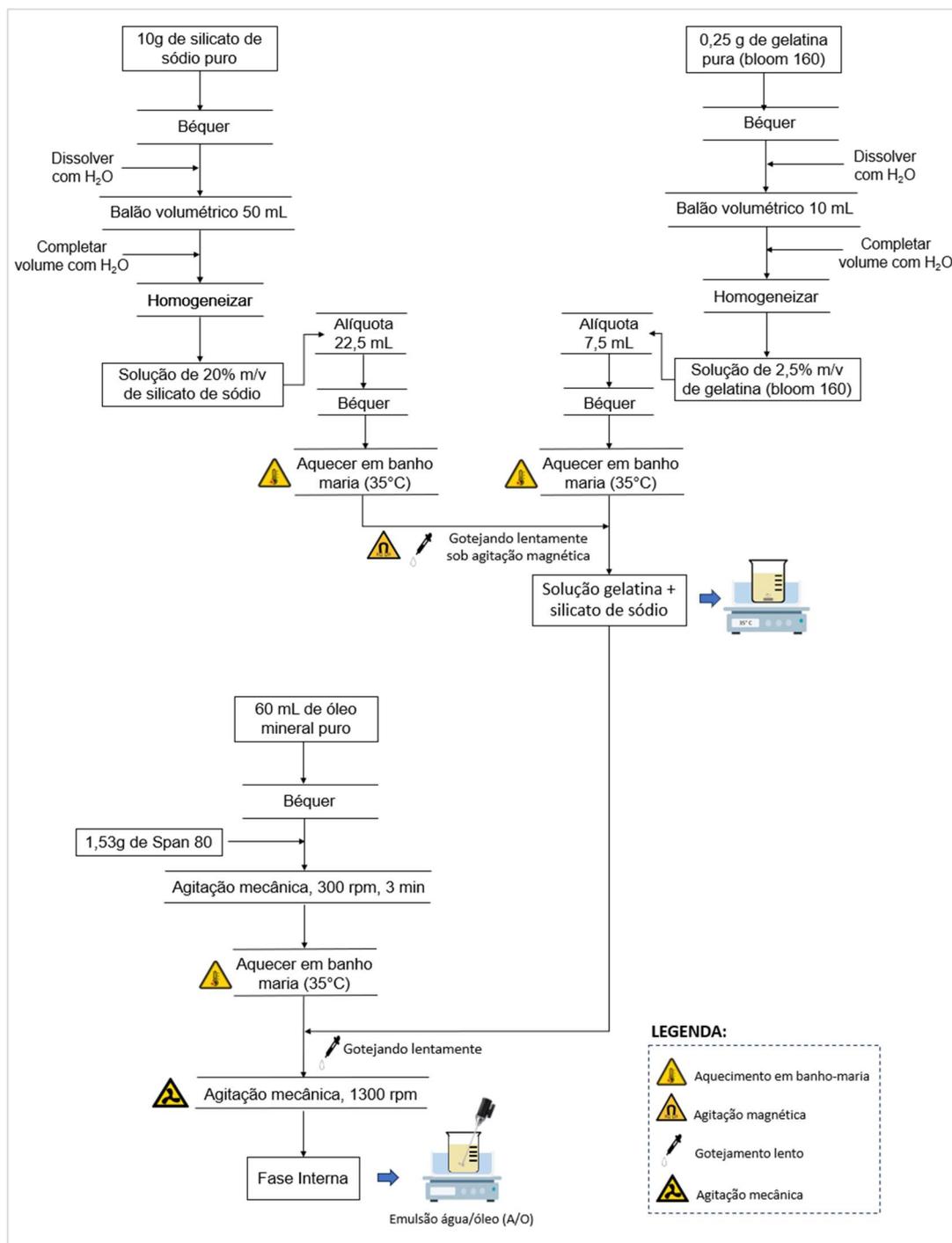


Figura 13: Fluxograma da produção da Fase Interna (emulsão primária)

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Além disso, assegurar a estabilidade desta emulsão é fundamental para garantir a eficácia, qualidade e durabilidade das microcápsulas a serem produzidas. Para

avaliar esta estabilidade, é possível realizar um teste de emulsão, no qual uma pequena amostra da fase interna é gotejada em uma quantidade de água deionizada. Se a gota permanecer intacta e coesa, significa que a emulsão w/o (água em óleo) foi alcançada. Por outro lado, se a gota se dispersar na fase aquosa, isso indica que a emulsão foi invertida, resultando em uma emulsão o/w (óleo em água), o que, por sua vez, poderia levar a um encapsulamento defeituoso.

b) *Preparação da Fase Externa:* A fase externa se refere à casca da microcápsula, formada pelo coacervado de gelatina e goma arábica. Na Figura 14, observa-se o fluxograma do processo de produção da fase externa.

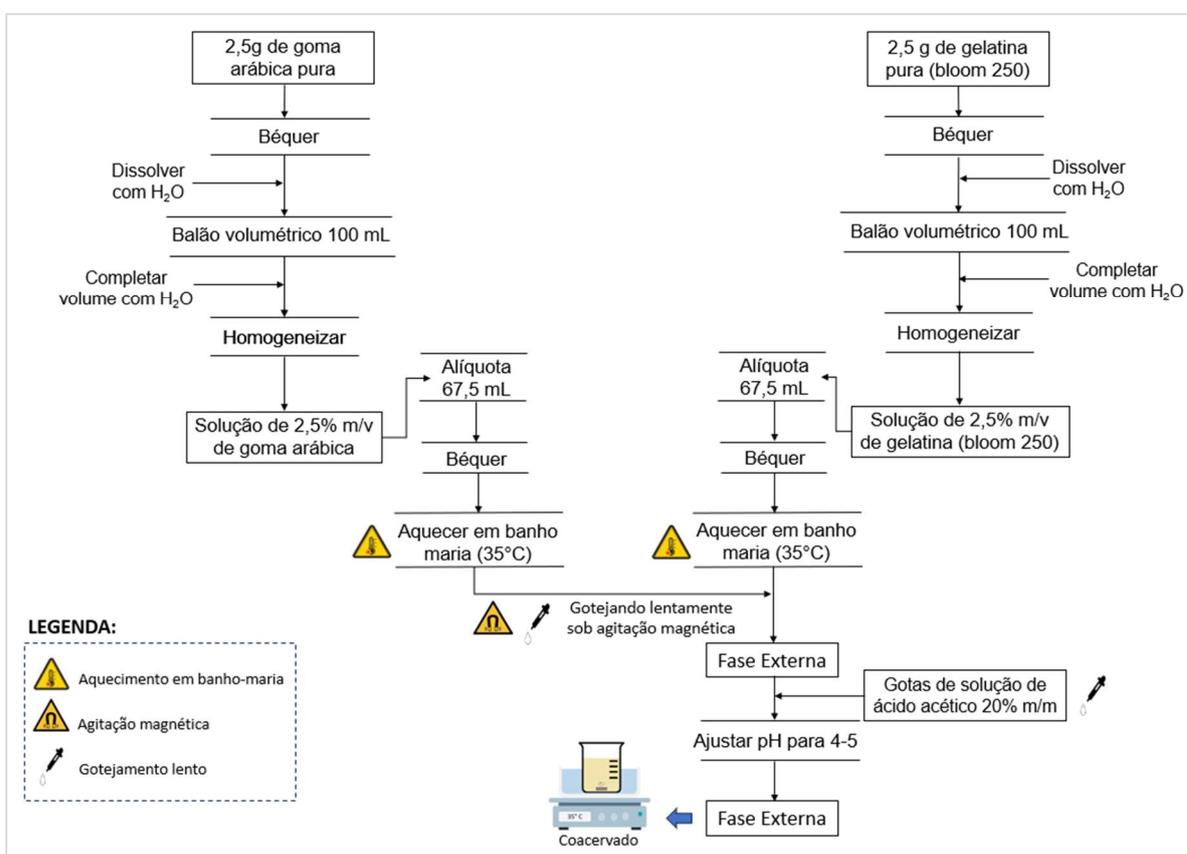


Figura 14: Fluxograma da produção da Fase Externa

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Nesta etapa as soluções de gelatina (bloom 250) e goma arábica também foram preparadas separadamente. Em sequência, uma quantidade de 67,5 mL da solução de goma arábica foi adicionada lentamente, sob agitação magnética, ao mesmo volume da solução de gelatina (bloom 250), ambos mantidos em banho maria a 35°C.

Na solução resultante, adicionou-se algumas gotas de uma solução de ácido acético 20% (m/m) até que o pH atingisse a faixa de 4-5. A adição de ácido provoca alterações localizadas na opacidade da solução, à medida que a carga do polímero de gelatina muda para catiônica. Nesse ponto, a fase coacervada começa a se formar devido à interação eletrostática entre a goma arábica aniônica e a gelatina catiônica.

c) *Preparação da Emulsão Final:* Nesta etapa, a fase interna é encapsula pela fase externa, formando a emulsão final que contém as microcápsulas poliméricas desejadas, conforme fluxograma apresentado na Figura 15.

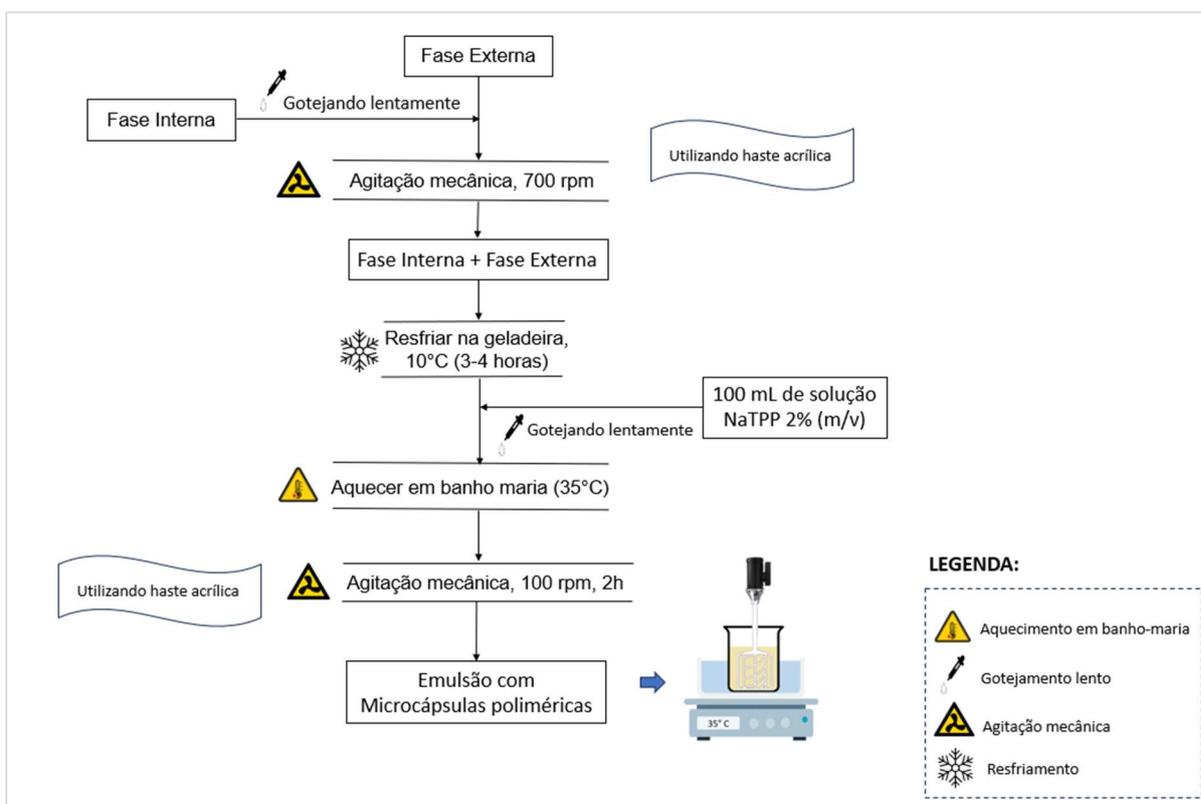


Figura 15: Fluxograma da produção da emulsão final

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

A fase interna é adicionada à fase externa de forma gradual por gotejamento, enquanto é mantida uma agitação mecânica a 700 rpm. Esse processo é conduzido utilizando uma haste acrílica (apresentada no Apêndice B) conectada ao agitador mecânico da IKA-RW 20, o qual foi empregado neste estudo. O uso desta haste permite homogeneizar a solução de maneira uniforme, evitando a formação de turbulência ou cisalhamento.

Em seguida, a emulsão resultante é refrigerada por um período de 3 a 4 horas, até atingir 10°C. À medida que essa mistura é resfriada, a solubilidade da fase de coacervado diminui e a viscosidade da solução da fase externa aumenta. Consequentemente, o complexo coacervado começa a se depositar na interface das gotículas de óleo e da fase aquosa remanescente, até que uma parede ou casca continua fosse formada.

Finalmente, quando a temperatura de 10°C é alcançada, 100 mL de uma solução de tripolifosfato de sódio (NaTTP) 2% (m/v) é adicionado sob agitação a 700 rpm usando a haste acrílica. Essa adição visa a reticulação dos grupos de amina primária nos grupos de lisina no polímero de gelatina. A emulsão final é então submetida a um banho maria a 35°C e mantida sob agitação durante 2 horas, acelerando qualquer reticulação não tenha reagido completamente e resultando em uma membrana coacervada mais coesa em torno das gotículas da fase interna.

Após a conclusão da produção e um período de repouso subsequente, observa-se que a emulsão de microcápsulas se torna bifásica. No entanto, conforme detalhado e justificado no Apêndice B, ao se referir às microcápsulas utilizadas neste estudo, está-se fazendo referência à emulsão bifásica homogeneizada de microcápsulas.

Este procedimento refere-se à fabricação de microcápsulas que contêm uma solução de silicato de sódio a 20% (m/v) no núcleo, referidas como MC.SS20. Paralelamente, foram produzidas da mesma maneira as microcápsulas com núcleos contendo solução de silicato de sódio a 10% (m/v) e as microcápsulas cujos núcleos consistem exclusivamente de água, identificadas, respectivamente, como MC.SS10 e MC.A.

Vale ressaltar que a microcápsula MC.A foi produzida para avaliar a influência da microcápsula vazia nas propriedades da matriz cimentícia, enquanto as microcápsulas MC.SS10 e MC.SS20 foram produzidas para avaliar se a concentração do agente cicatrizante realmente é o fator determinante para eficiência da autocicatrização, conforme demonstrado por Huang e Ye (2011).

4.1.3. Caracterização das Microcápsulas Biopoliméricas

4.1.3.1. Morfologia por Microscopia Óptica

Para avaliar a morfologia das microcápsulas sintetizadas utilizou-se o microscópio óptico LEICA DM4000 (Figura 16) com diferentes ampliações. As emulsões contendo as microcápsulas foram gotejadas individualmente sobre lamínulas de vidro e em seguida observada no equipamento através do software LEICA LAS. Esta análise foi realizada no PROTEC na Escola Politécnica da UFBA.



Figura 16: Microscópio óptico LEICA DM400

Fonte: Fabricante

4.1.3.2. Distribuição de Tamanho das Partículas

Para avaliar as dimensões médias das partículas e a sua distribuição de tamanho, empregou-se a técnica de difração a laser, utilizando o equipamento Mastersizer 3000 (Figura 17), fabricado pela Malvern Panalytical. Esta análise foi realizada no EOR LAB, no CIEnAm.

Os parâmetros de interesse, obtidos por meio do software da Malvern Panalytical, incluem o D[4:3] (diâmetro de uma esfera com o mesmo volume da partícula analisada) e os diâmetros Dv 10, 50 e 90, que representam os valores abaixo dos quais se encontra, respectivamente, 10, 50 e 90% do volume das partículas. Este equipamento é capaz de registrar tamanhos de 0,01 a 3500 μm .



Figura 17: Analisador de tamanho de partícula, modelo Mastersizer 3000, Malvern Panalytical

Fonte: Fabricante

Para analisar a dispersão do tamanho das partículas, é possível determinar o *span* (Equação 8), que mensura a distância entre o Dv_{10} e o Dv_{90} , normalizando-o pelo valor médio Dv_{50} . Um valor maior de *span* reflete uma distribuição mais ampla de tamanho das partículas na amostra.

$$span = \frac{DV_{90} - DV_{10}}{DV_{50}} \quad (\text{Eq.8})$$

4.1.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (MEV-EDS)

Com o propósito de examinar detalhadamente a morfologia e a estrutura superficial das amostras e realizar a análise qualitativa da sua composição elementar, empregou-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (MEV-EDS), utilizando o equipamento JSM-6610LV (Figura 18), fabricado pela JEOL, com uma tensão de aceleração de 15 kV. Esta análise foi realizada no LAMUME na UFBA.

O procedimento de preparação das amostras incluiu uma fase de secagem realizada em uma estufa a 85°C sob vácuo controlado, seguida por uma etapa de revestimento metálico com ouro utilizando a metalizadora Quorum, modelo Q150R ES, conforme ilustrado na Figura 19. O revestimento metálico com ouro foi realizado no LCM no IFBA.

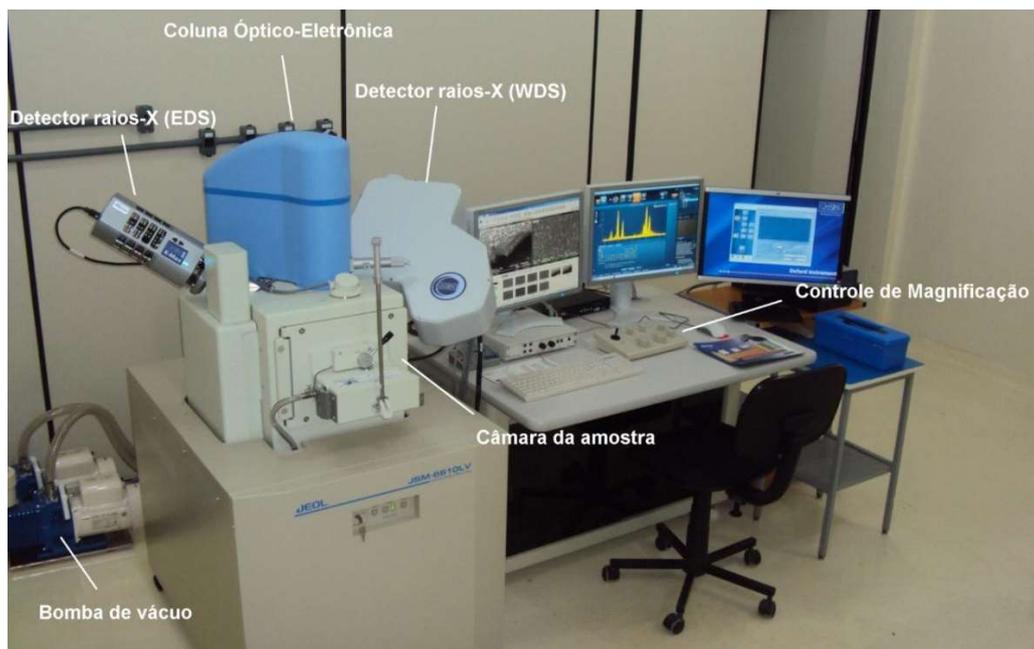


Figura 18: Microscópio Eletrônico de Varredura acoplado ao Espectroscópio por Dispersão de Elétrons (MEV-EDS), modelo JSM-6610LV, fabricado pela JEOL

Fonte: <http://lamume.ufba.br/>



Figura 19: Metalizadora, modelo Q150R ES, fabricada pela Quorum

Fonte: Autor

4.2. MATRIZ CIMENTÍCIA ADITIVADA COM MICROCÁPSULAS

4.2.1. Materiais

Para produção das pastas de cimento foi utilizado água deionizada, as microcápsulas produzidas (MC.A, MC.SS10 e MC.SS20), solução de silicato de sódio 1% (m/v) e cimento Portland composto com pozolana (CP II-Z-32) da marca Poty, fabricado pela Votorantim Cimentos. No dia anterior à produção, todos os materiais foram organizados, pesados e identificados (Figura 20). Eles foram mantidos em temperatura constante de 21°C no LabCim até o final da produção.



Figura 20: Materiais organizados, pesados e identificados para produção das pastas de cimento

Fonte: Autor

4.2.2. Produção da Pasta de Cimento e dos Corpos de Prova

4.2.2.1. Formulação da Pasta

Após a produção dos três diferentes tipos de microcápsulas, foram elaboradas três pastas de cimento incorporando cada uma delas em frações volumétricas de 16% em relação ao volume do cimento. Essa fração volumétrica de 16% foi escolhida com base no trabalho de Kanellopoulos, Giannaros e Al-Tabbaa (2016). Além disso, foi criada uma pasta de referência, composta apenas por cimento e água, bem como outra pasta que continha uma solução de silicato de sódio não encapsulado, permitindo a análise do comportamento deste composto quando livre na pasta de cimento.

As formulações exatas das 5 pastas ensaiadas estão apresentadas na Tabela 1. As quantidades indicadas correspondem a um volume de pasta preparada de 424 cm³, necessária para realização dos ensaios executados neste trabalho. Todas as

formulações das pastas foram preparadas seguindo a razão de água/cimento de 1/0,5 (m/m) em relação ao peso do cimento, mas foi reduzida a quantidade de água em volume igual a 80%, 70% e 60% do volume calculado para as amostras contendo MC.A, MC.SS10 e MC.SS20, respectivamente. Essa redução e a variação foram aplicados para manter constante a quantidade de água trazida pela fase aquosa das microcápsulas. Como utilizou-se o mesmo volume de microcápsulas, quanto maior o teor de sólidos nelas, menos água foi abatida em comparação a amostra REF.

A pasta de referência, denominada REF, é composta unicamente por cimento e água. A pasta designada como SS consiste na mistura de cimento e água, com adição de 31,1g de silicato de sódio, equivalente a 1% do peso da água. A pasta MC.A é constituída por cimento, água e microcápsulas com água no núcleo em substituição à solução de silicato de sódio. Por sua vez, as pastas MC.SS10 e MC.SS20 consistem em cimento, água e microcápsulas que contêm, respectivamente, 10% e 20% (m/v) de solução de silicato de sódio no núcleo.

Tabela 1: Composições das pastas preparadas

Pasta	Composição	Cimento (kg/m ³)	Água (kg/m ³)	Microcápsula (kg/m ³)	Silicato de Sódio (kg/m ³)
REF	Cimento + Água	1221,91	610,86	-	-
SS	Cimento + Água + Silicato de sódio	1183,32	595,69	-	59,59
MC.A	Cimento + Microcápsula com água	1183,32	465,41	157,74	-
MC.SS10	Cimento + Microcápsula com solução silicato de sódio 10%	1164,92	473,72	155,28	-
MC.SS20	Cimento + Microcápsula com solução silicato de sódio 20%	1147,08	481,78	152,91	-

4.2.2.2. Produção da Pasta

Para efetuar a mistura dos materiais e formar as pastas de cimento, utilizou-se o misturador *Hamilton Beach*, do LabCim, apresentado na Figura 21. Inicialmente, foi adicionado ao copo do misturador todos os materiais líquidos e, em seguida,

adicionou-se o cimento. A programação da agitação mecânica consistiu em 2 ciclos de rotação na velocidade I do misturador por 60 segundos com uma mistura manual de 15 segundos antes de cada ciclo.



Figura 21: Misturador Hamilton Beach

Fonte: Autor

4.2.2.3. *Moldagem, Desmoldagem e Cura dos Corpos de Prova*

Imediatamente após o preparo das pastas de cimento, o processo de moldagem dos corpos de prova teve início seguindo uma abordagem sistemática. Formas cilíndricas de acrílico, com dimensões de 3,5 cm de altura e 2 cm de diâmetro, foram escolhidas para servir como moldes. O procedimento seguiu com o preenchimento das formas com as pastas de cimento, garantindo nivelamento adequado. Para assegurar a compactação ideal das pastas e evitar bolhas de ar, procedeu-se ao adensamento manual por meio de 20 batidas em cada forma, realizadas sobre uma superfície plana.

Posteriormente, as formas, identificadas e separadas por tipo de pasta, foram cobertas e mantidas em ambiente úmido por um período de 24 horas. Após esse intervalo, os corpos de prova foram desmoldados com bastante cuidado evitando-se qualquer tipo de impacto nele. Em seguida, os corpos de prova foram submetidos a um processo de cura submersa em água até a realização dos subsequentes testes de avaliação mecânica e propriedades físicas das amostras.

Foram produzidos 80 corpos de prova (CPs) de cada tipo de pasta. Após desmoldagem foi necessário lixar a base de alguns CPs que não apresentavam uma superfície devidamente plana, provavelmente devido perda de água presente no material durante o processo de secagem. Esta etapa assegurou que todos os CPs tivessem dimensões uniformes, aproximadamente 3,30 cm de altura e 1,80 cm de diâmetro, como ilustrado na Figura 22.

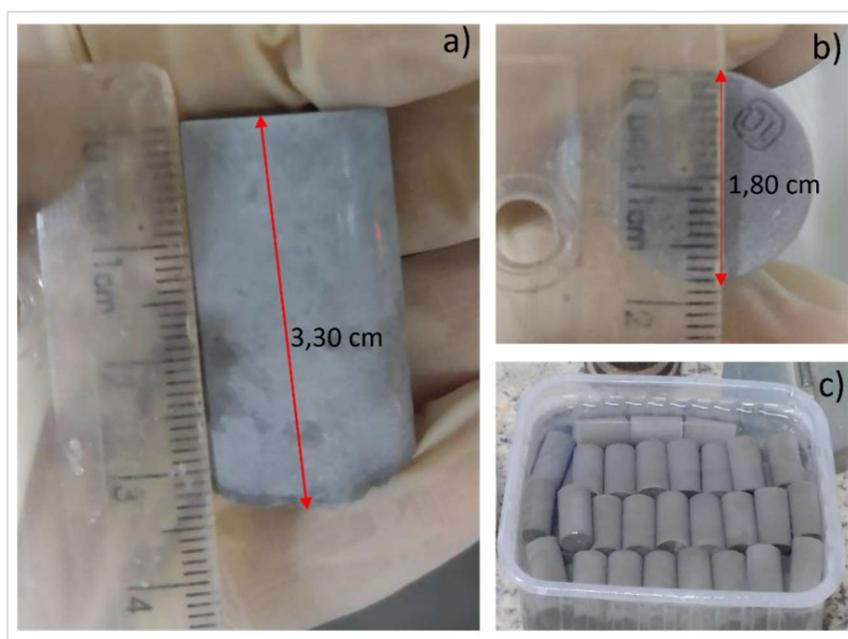


Figura 22: Corpos de prova produzidos: a) altura do CP; b) diâmetro do CP; c) CPs armazenados em cura submersa em água

Fonte: Autor

4.2.3. Caracterização da Matriz Cimentícia

4.2.3.1. Reologia da Pasta de Cimento

As propriedades reológicas do cimento Portland composto com pozolana (CP-II-Z32) utilizado nesta pesquisa foram determinadas de acordo com o modelo reológico de Bingham e realizada no LabCim. Seguindo as recomendações prescritas na ABNT NBR 9831, os ensaios foram realizados em um viscosímetro de cilindros coaxiais de leituras diretas, na temperatura de 21 °C, da empresa Chandler Engineering, modelo 3530, conforme Figura 23.



Figura 23: Viscosímetro de cilindros coaxiais da Chandler Engineering

Fonte: Autor

No estado fresco, as pastas de cimento se comportam como fluidos binghamianos, onde percebe-se que há uma relação linear entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento. O padrão de comportamento dos fluidos binghamianos, evidenciado pela presença de um limite de escoamento e uma relação linear entre taxa e tensão de cisalhamento, pode ser descrito por meio do modelo de Bingham, conforme expresso na Equação 11.

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \gamma \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde τ é a tensão de cisalhamento, τ_0 é o limite de escoamento, μ_p é a viscosidade plástica e γ é a taxa de cisalhamento.

4.2.3.2. Calorimetria de Condução Isotérmica

Utilizando um calorímetro de condução isotérmica *TAM Air* (Figura 24), composto por oito canais com controle de temperatura e fabricado pela *TA Instruments*, foi possível quantificar o calor liberado no processo de hidratação de cada uma das pastas de cimento preparadas. Embora esse equipamento tenha um termostato, para minimizar os efeitos da temperatura ambiente nas medições de calor dentro dos

canais, o LabCim foi previamente mantido a uma temperatura constante de 21°C em conformidade com a norma americana ASTM C1679.



Figura 24: Calorímetro isotérmico TAM Air

Fonte: Autor

Tal como nos procedimentos mencionados anteriormente, logo após o preparo das pastas, elas foram imediatamente colocadas em ampolas previamente identificadas e pesadas. Estas ampolas, contendo as amostras de pasta de cimento, foram cuidadosamente inseridas na câmara tipo A de um dos canais do equipamento. O tempo entre o primeiro contato do cimento com os materiais líquidos (água e/ou solução de microcápsulas) e a introdução da pasta na ampola foi de aproximadamente 5 minutos. Simultaneamente, uma amostra de referência, composta por pó de quartzo inerte, foi colocada na câmara tipo B do equipamento. Esse arranjo possibilitou a comparação da amostra de pasta de cimento com a amostra de referência que não produz calor.

O ensaio foi realizado sob condições isotérmicas a 20°C pelo período de 100 horas. Durante o processo de hidratação das pastas de cimento, ocorrem reações termoquímicas que liberam calor. Esse calor é registrado pelo equipamento através do software *Cement Analysis*, permitindo a análise das propriedades de endurecimento da pasta de cimento, incluindo as fases cristalinas formadas ao longo do processo de hidratação. Este método fornece informações valiosas sobre a cinética de hidratação, reatividade e desenvolvimento das pastas de cimento, contribuindo para a compreensão de suas características e comportamento térmico.

Os valores de calor acumulado da hidratação foram calculados por integração no software *Origin*, com a exclusão dos primeiros 25 minutos de medição. É importante notar que as medições começaram aproximadamente após 5 min do contato inicial dos cimentos com a água. Portanto, os valores de calor acumulado foram determinados a partir dos primeiros 30 minutos de hidratação. Essa abordagem foi adotada para garantir a precisão das medições e a representatividade dos resultados ao longo do processo de hidratação das pastas.

Por sua vez, os valores relacionados ao tempo de pega foram obtidos por meio da derivada da curva do fluxo de calor, onde o valor máximo da primeira derivada corresponde ao início de pega e o tempo em que a primeira derivada é zero, indica o momento em que a maior taxa de hidratação é alcançada, representando o momento de fim de pega. Essas derivadas foram calculadas no software *Origin*, e os valores foram posteriormente organizados em ordem decrescente no *Excel* para identificar os valores de maior e de menor intensidade.

4.2.3.3. *Resistência à Compressão Axial das Pastas*

O ensaio de resistência à compressão axial é um procedimento fundamental para avaliar a capacidade de um corpo de prova suportar cargas de compressão. Baseado na norma ABNT NBR 7215, esse ensaio tem como objetivo determinar a força máxima que a amostra de cimento pode resistir antes de ocorrer sua ruptura, o que fornece informações importantes sobre a sua qualidade e desempenho estrutural.

Este ensaio foi conduzido com o objetivo de analisar o impacto das microcápsulas biopoliméricas, que contêm solução de silicato de sódio no núcleo, na integridade da matriz cimentícia, especificamente em termos de resistência à compressão axial. Como mencionado anteriormente, além da pasta de referência, composta exclusivamente por cimento e água, foram formuladas pastas adicionais, incluindo uma com a presença de silicato de sódio livre na matriz cimentícia e outra contendo microcápsulas biopoliméricas com água no núcleo.

Ao longo das idades de 7, 14, 21, 28, 35, 42 e 56 dias, a contar da data de moldagem, cinco corpos de prova de cada formulação foram submetidos à ruptura. Este processo envolveu a aplicação de uma carga gradual e uniforme, equivalente a

500N/s, registrando-se, em seguida, a carga máxima suportada por cada corpo de prova. A ruptura foi conduzida em conformidade com as tolerâncias de tempo preconizadas pela norma ABNT NBR 7215. Utilizou-se a Prensa Universal Hidráulica Servo Controlada HD-20T, da Pavitest, fabricada pela Contenco, conforme apresentado na Figura 25. O equipamento, pertencente ao laboratório CETA, estava devidamente calibrado e o ensaio foi controlado por meio do software Pavitest Argamassa 2.D7-0.



Figura 25: Prensa Universal Hidráulica Servo Controlada HD-20T, da Pavitest.

Fonte: Autor

Adicionalmente, visando investigar o efeito da idade de fissuração na eficácia das microcápsulas para autocicatrização autônoma e compreender o impacto do período de cicatrização no desempenho dos CPs, foram estabelecidos dois cenários distintos. No Cenário I, a pré-fissuração dos CPs foi realizada aos 7 dias de idade, considerando o momento em que as fissuras frequentemente ocorrem devido a carregamentos precoces, como a retirada de escoramentos ou a aplicação de cargas em concretos ainda em estágio inicial, conforme indicado por Bianchin (2018). Já no Cenário II, a decisão estratégica foi postergar a fissuração para os 28 dias, alinhando-se ao desenvolvimento mais avançado do concreto e proporcionando uma análise mais profunda sobre o efeito tardio das microcápsulas na capacidade de autocicatrização.

A carga de pré-fissuração foi estabelecida em 60% da carga máxima média suportada pelos CPs nas idades indicadas (7 e 28 dias). Dezoito CPs de cada grupo amostral foram pré-fissurados em cada cenário e subsequentemente rompidos aos 7, 14 e 28 dias de cicatrização, ou seja, após fissurados. Desta forma, no Cenário I, 6 CPs de cada grupo foram rompidos aos 14, 21 e 35 dias de idade, enquanto no Cenário II, a ruptura ocorreu aos 35, 42 e 56 dias de idade, a partir da data de moldagem. A determinação da resistência à compressão axial consistiu no cálculo obtido pela divisão da carga máxima suportada por cada CP pela área da seção transversal correspondente.

4.2.3.4. Determinação da Absorção de Água por Imersão e Índice de Vazios das Pastas

Para determinação da absorção de água e índice de vazio foram moldados 6 corpos de prova para cada grupo de amostra. O ensaio foi realizado 201 dias após a moldagem dos CPs e seguiu as diretrizes da norma ABNT NBR 9778. Este ensaio foi realizado no CETA e visa determinar a quantidade máxima de água que um corpo de prova pode absorver, tornando viável a compreensão de suas propriedades físicas e sua adequação para diferentes aplicações.

O procedimento inicia com a secagem dos CPs em estufa a uma temperatura constante de (105 ± 5) °C durante 72 horas. Após a secagem, os CPs são resfriados em dessecador e suas massas são registradas como massa da amostra seca (m_s). Em seguida, os CPs são imersos em água destilada à temperatura de (23 ± 2) °C por mais 72 horas. Completada a etapa de saturação em água, os CPs são colocados em um recipiente cheio de água e levados à ebulição por um período de 5 horas, mantendo-se constante o volume da água.

Tendo-se finalizado o período de ebulição, a água é deixada resfriando naturalmente até temperatura de (23 ± 2) °C e neste momento registra-se a massa dos CPs com auxílio de uma balança hidrostática (m_i). Em seguida, os CPs são retirados da água, enxutos levemente com um pano úmido e novamente pesado a fim de registrar sua massa saturada (m_{sat}).

Com base nas massas registradas de cada corpo de prova, é possível calcular a absorção de água por imersão (A_{bs}) e o índice de vazios (I_v), conforme determinado na ABNT NBR 9778.

4.2.3.5. *Microestrutura da Pasta de Cimento Hidratada: Análise MEV-EDS*

Após a preparação das pastas de cimento, uma pequena quantidade de cada amostra foi acondicionada em sacos *ziplock* e armazenada em um dessecador por 24 horas para secagem. Posteriormente, quando as pastas atingiram a fase de endurecimento, moldaram-se em placas retangulares ligeiramente uniformes. Estas placas foram mantidas em cura submersa até a data do ensaio.

Ao atingirem 62 dias de idade, as pastas endurecidas foram cuidadosamente rompidas em fragmentos pequenos, selecionados de maneira a representar cada amostra e conter características relevantes para a análise. Cada fragmento, devidamente seco e identificado, foi fixado em suportes circulares de alumínio, específicos para o equipamento, com o uso de fita adesiva de carbono de dupla face.

Em seguida, uma fina camada de ouro foi aplicada sobre a superfície rompida dos fragmentos selecionados, tornando as amostras condutoras de elétrons e permitindo sua análise. Os equipamentos utilizados para a metalização das amostras e análise por MEV-EDS já foram apresentados na subseção 4.2.3.3. Esse processo de análise foi conduzido com uma tensão de aceleração de 15 kV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos na caracterização das microcápsulas biopoliméricas, das pastas de cimento e dos corpos de prova. Este é o ponto em que a pesquisa se torna tangível, fornecendo *insights* valiosos sobre as propriedades e comportamentos dos materiais estudados.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MICROCÁPSULAS BIOPOLIMÉRICAS

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos na caracterização das microcápsulas produzidas conforme detalhado no item 4.1.3.

5.1.1. Morfologia por Microscopia Óptica

Os três tipos de microcápsulas biopoliméricas produzidos foram submetidos a uma análise de morfologia por meio de microscopia óptica. As Figura 26(a), 26(b) e 26(c) mostram a forma esférica das microcápsulas produzidas. É possível notar que, embora a maioria das microcápsulas apresentasse um diâmetro aparente em torno de 80 μm , também havia microcápsulas consideravelmente menores e outras significativamente maiores do que esse valor. A maioria das microcápsulas são mononucleares mas é possível notar que algumas se apresentam polinucleares (conforme ilustrado na Figura 9).

Observou-se que as microcápsulas obtidas neste estudo são semelhantes às aquelas sintetizadas por Kanellopoulos et al. (2017) usando a mesma técnica de síntese. Além disso, Shaddel et al. (2018) também produziram microcápsulas polinucleadas (semelhantes às microcápsulas MC.A e MC.SS20) empregando gelatina e goma arábica como materiais de casca e usando a técnica de coacervação complexa. As Figuras 26(d) e 26(e) exibem as microcápsulas obtidas pelos autores mencionados.

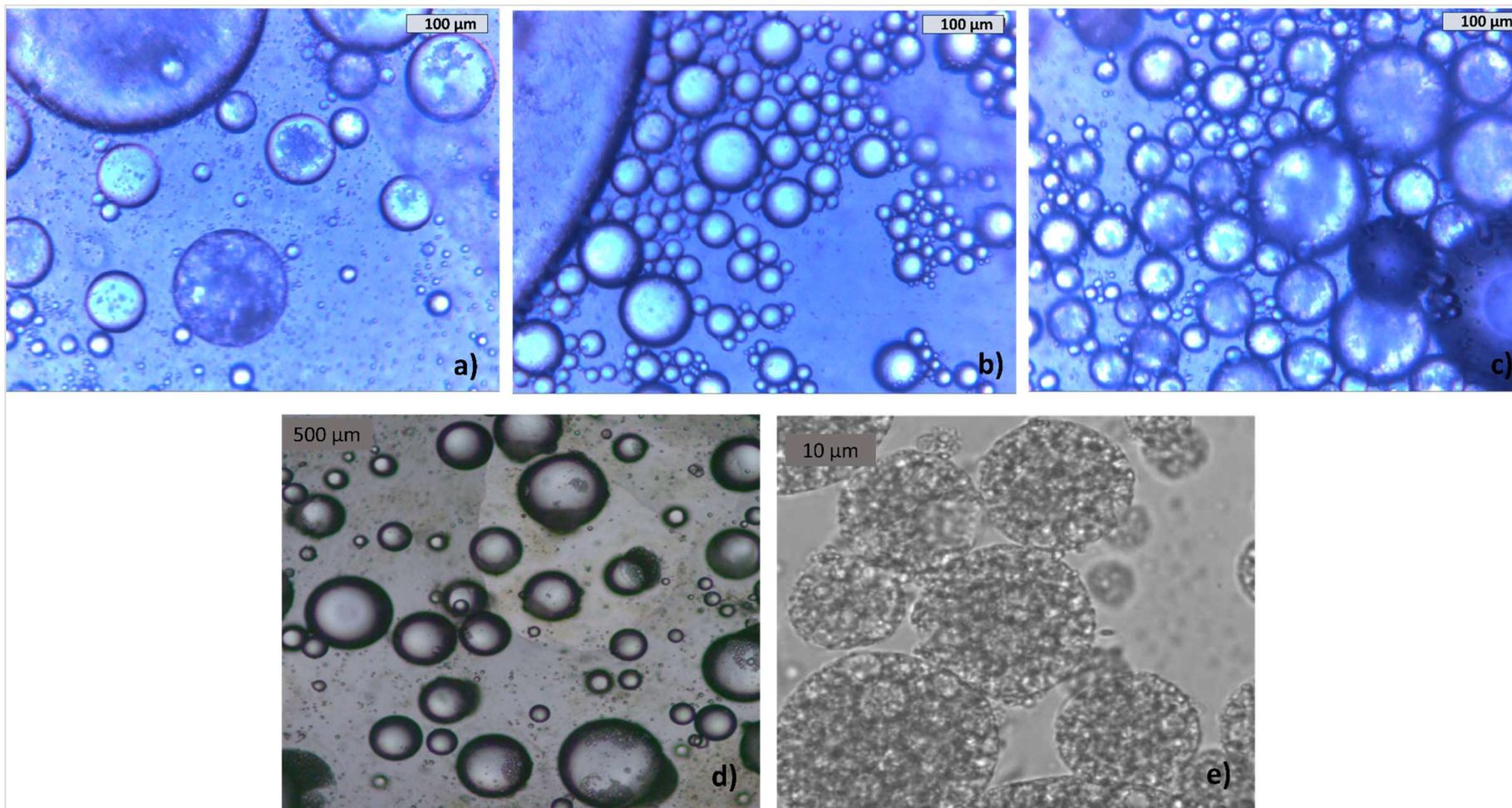


Figura 26: Imagens das microcápsulas poliméricas em microscópio óptico: a) amostra MC.A; b) amostra MC.SS10; c) amostra MC.SS20; d) obtida por Kanellopoulos et al. (2017); e) obtida por Shaddel et al. (2018).

Fonte: Autor (a, b e c); Kanellopoulos et al. (2017) (d) e Shaddel et al. (2018) (e)

5.1.2. Distribuição de Tamanho das Partículas

Os três tipos de microcápsulas biopoliméricas produzidas passaram por análise para investigar a distribuição de tamanho das partículas, realizando um total de 6 medições para cada tipo. Nas Figuras 27, 28 e 29 são apresentadas as curvas que ilustram a distribuição de tamanhos das partículas nas amostras MC.A, MC.SS10 e MC.SS20, respectivamente.

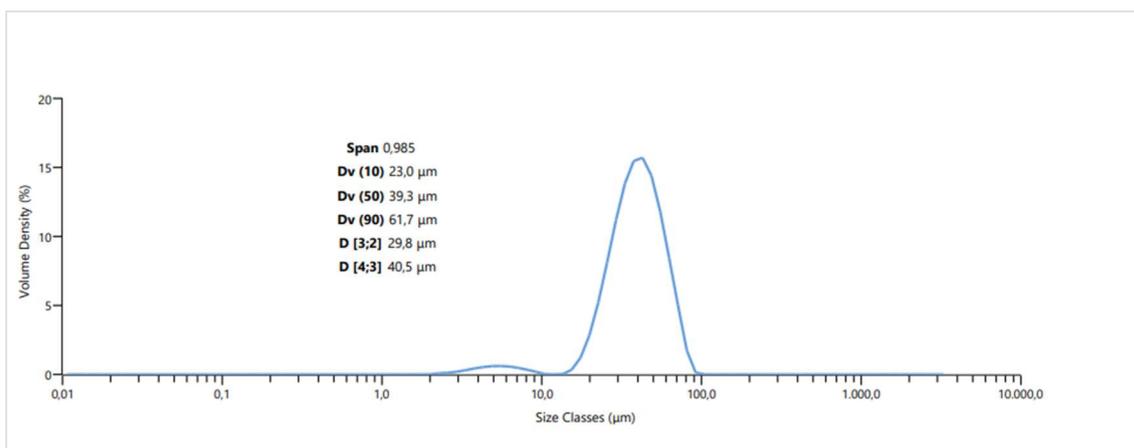


Figura 27: Distribuição de tamanho (por volume) amostra MC.A. Imagem gerada através do Software Malvern Panalytical.

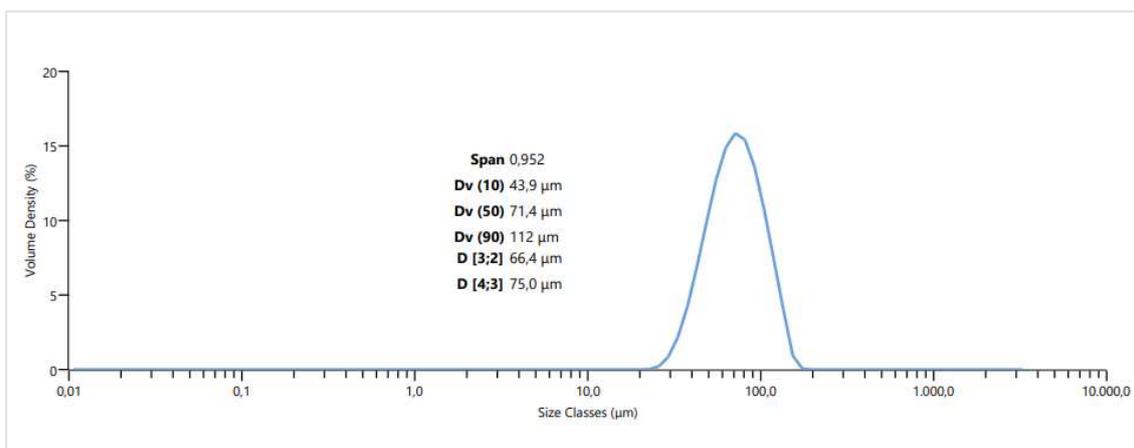


Figura 28: Distribuição de tamanho (por volume) amostra MC.SS10. Imagem gerada através do Software Malvern Panalytical.

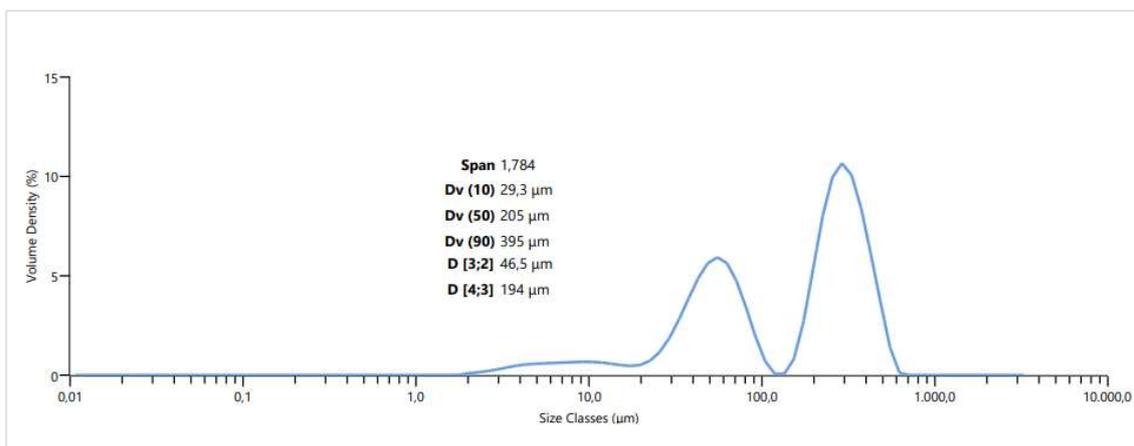


Figura 29: Distribuição de tamanho (por volume) amostra MC.SS20. Imagem gerada através do Software Malvern Panalytical.

As amostras exibiram uma distribuição de tamanhos normal, onde as amostras MC.A e MC.SS10 demonstraram ser unimodais, indicando uma produção consistente e homogênea de partículas. No entanto, a amostra MC.SS20 apresentou uma distribuição bimodal, sugerindo a presença de duas populações de partículas, o que aponta para uma menor homogeneidade da formulação.

Para facilitar a comparação e análise dos resultados, a Tabela 2 resume os principais parâmetros obtidos nesta análise para cada uma das amostras.

Tabela 2: Parâmetros obtidos na análise de distribuição de tamanho

Amostra	Dv (10) (µm)	Dv (50) (µm)	Dv (90) (µm)	D [4;3] (µm)	span
MC.A	23,0	39,3	61,7	40,5	0,985
MC.SS10	43,9	71,4	112,0	75,0	0,952
MC.SS20	29,3	205,0	395,0	194,0	1,784

Os resultados revelam que as amostras MC.A e MC.SS10 são mais homogêneas quanto ao tamanho das partículas, com uma distribuição mais estreita e partículas menores. A amostra MC.A possui um diâmetro médio D[4;3] menor (40,5 µm) em comparação com a amostra MC.SS10 (75,0 µm), indicando a presença de partículas menores na MC.A. Quanto ao span, uma medida da

largura da distribuição, eles são praticamente iguais nas amostras MC.SS10 (0,952) e MC.A (0,985).

Por outro lado, a amostra MC.SS20 exibe uma heterogeneidade maior, com partículas consideravelmente maiores em sua composição, apresentando um diâmetro médio $D[4;3]$ significativamente maior (194,0 μm) em relação às outras amostras. O span também é consideravelmente maior na MC.SS20 (1,784), indicando uma distribuição mais ampla de tamanhos de partículas e menor homogeneidade em comparação com as amostras MC.A e MC.SS10.

O aumento do tamanho das microcápsulas com a maior concentração de silicato de sódio pode ser explicado pela maior hidratação dos íons de silicato, que faz com que as microcápsulas inchem ou intumescam mais. Isso pode ser explicado devido à natureza hidrofílica do silicato de sódio, que absorve mais água, aumentando o volume do núcleo da microcápsula. Além disso, a maior força iônica pode levar a uma repulsão eletrostática entre as moléculas de silicato, contribuindo para a formação de microcápsulas maiores.

5.1.3. Morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (MEV-EDS)

A análise morfológica das microcápsulas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou uma série de observações significativas. Primeiramente, foi notada a presença de partículas com superfícies irregulares e, adicionalmente, foi observado que algumas cápsulas estavam rompidas. Estas ocorrências podem ser atribuídas ao processo de secagem necessário para a preparação das amostras para esta análise, o que, em alguns casos, resultou em alterações morfológicas e ruptura das microcápsulas.

Vale destacar que, quando as microcápsulas foram observadas em solução aquosa sob um microscópio óptico (como abordado no item 5.1.1), apresentavam uma morfologia esférica distintamente definida. Além disso, é plausível considerar que a tensão de aceleração do feixe de elétrons aplicada durante a análise pode também ter contribuído para a ruptura das cápsulas.

A análise por MEV da amostra MC.A confirmou a presença de microcápsulas polinucleadas (Figuras 30(a) e 30(b)), corroborando as observações feitas previamente com o microscópio óptico (Figura 26(a)).

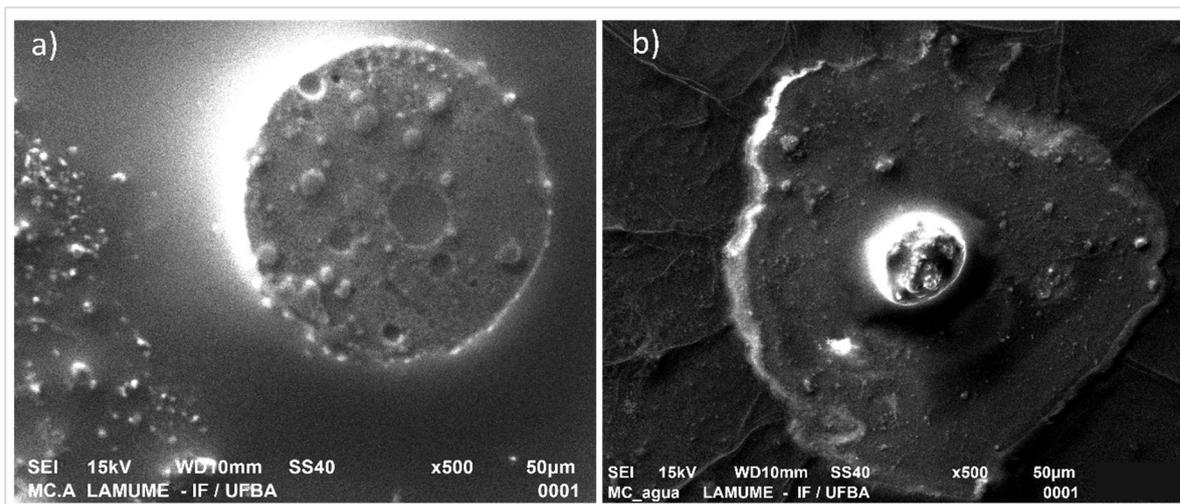


Figura 30: Imagem por MEV da amostra MC.A: a) partícula polinucleada esférica; b) partícula polinucleada com contorno irregular.

Ao ampliar a imagem capturada por MEV, torna-se evidente a presença de microcápsulas tanto intactas quanto rompidas (Figura 31(a)). Com base nisso, uma decisão foi tomada para analisar a composição elementar da casca, usando uma microcápsula intacta, e do núcleo, usando uma microcápsula rompida. Os espectros de energia, como apresentados nas Figuras 31(b) e 31(c), mostram a intensidade relativa dos picos de cada elemento encontrado, correspondendo à casca e ao núcleo, respectivamente, da microcápsula da amostra MC.A.

Ambos os espectros indicam a predominância do carbono (C) e oxigênio (O), o que é esperado, visto que esses elementos são fundamentais na composição da maioria dos materiais utilizados. Registrou-se também a presença de sódio (Na) e fósforo (P) na casca, o que confirma a eficiência do reticulante, que é o tripolifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$). No núcleo da microcápsula, não foram detectados outros elementos além de carbono e oxigênio, uma vez que esse tipo de microcápsula é composto por água envolvida por óleo mineral.

É relevante notar que, uma vez que as microcápsulas foram colocadas em lâminas de vidro para secagem e posteriormente fixadas em suportes de metal

durante a análise, é razoável supor que a detecção leve de silício (Si) e cálcio (Ca) na amostra MC.A tenha sido influenciada pelo vidro.

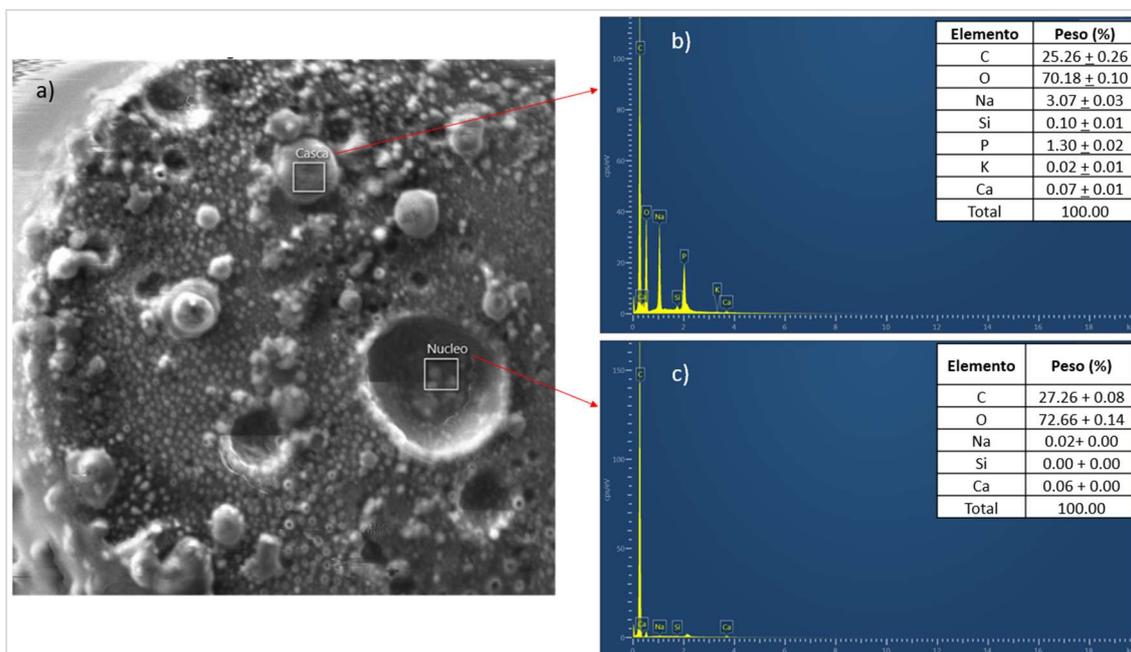


Figura 31: MEV e EDS da amostra MC.A: a) imagem por MEV com indicação do núcleo e casca da microcápsula; b) espectro por energia dispersiva da casca; c) espectro por energia dispersiva do núcleo.

Outra abordagem para identificar os elementos constituintes da amostra envolveu a obtenção de mapas de distribuição dos elementos químicos também por meio da técnica EDS na superfície da amostra MC.A (Figura 32). Nesses mapas, as concentrações dos elementos são representadas por cores, onde cores mais intensas indicam maiores concentrações do elemento em questão.

Conforme evidenciado nos espectros de energia, os mapas de distribuição dos elementos químicos destacam a presença predominante de carbono e oxigênio, juntamente com os demais elementos previamente discutidos. Além disso, observa-se a presença de ouro (Au), que foi usado como revestimento nas microcápsulas, viabilizando a realização da análise.

Ao analisar a amostra MC.SS10, também foi observado um número de microcápsulas rompidas (Figura 33(a)) e intactas (Figura 33(b)), todas com contornos irregulares.

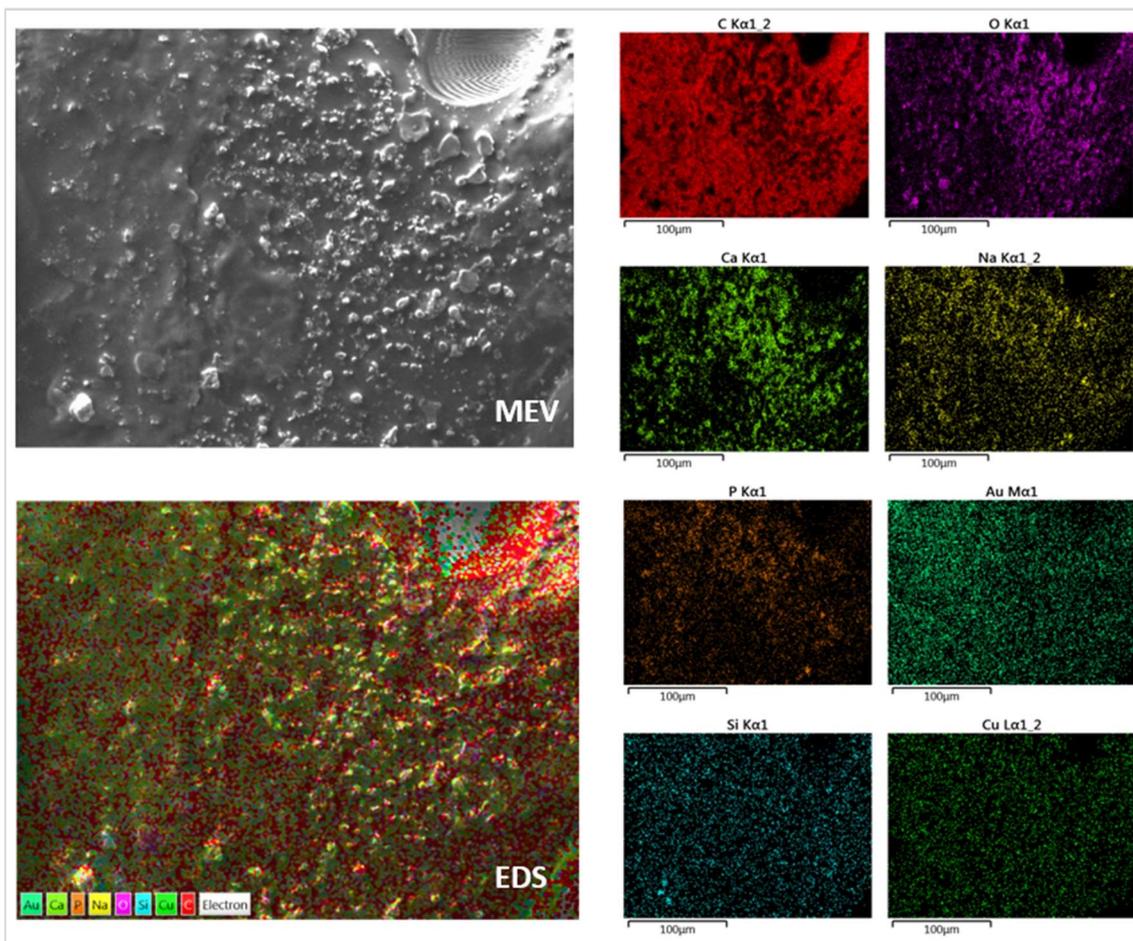


Figura 32: Mapa de distribuição dos elementos químicos na superfície das microcápsulas MC.A obtido por EDS

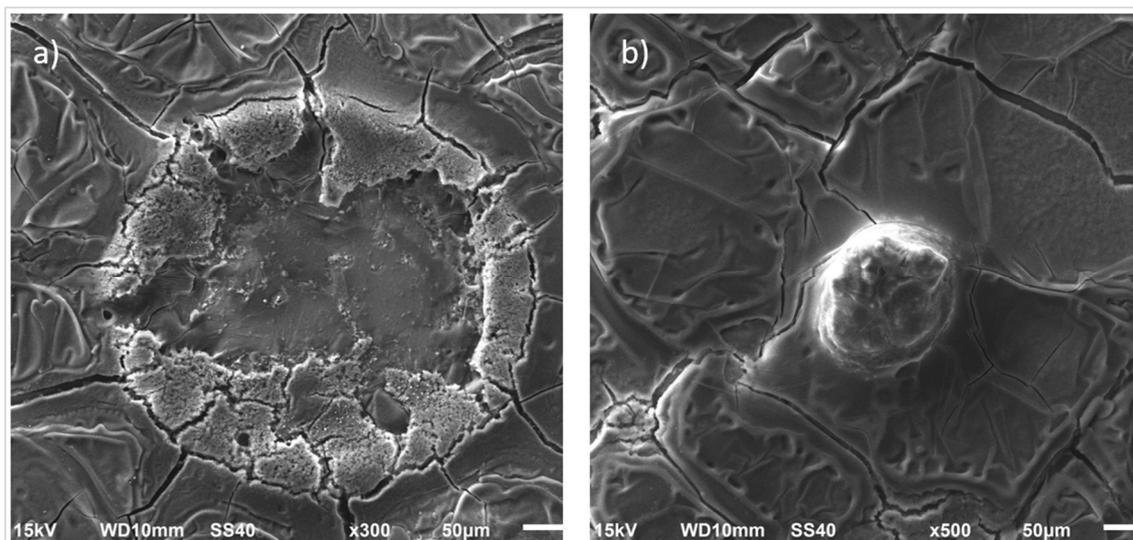


Figura 33: Imagem por MEV da amostra MC.SS10: a) partícula rompida com contorno irregular; b) partícula intacta com contorno irregular

Para a análise da composição elementar, selecionou-se duas regiões, conforme indicado na Figura 34(a), representando a casca e o núcleo da

microcápsula. Os espectros de energia correspondentes a essas áreas, apresentados nas Figuras 34(b) e 34(c), destacam a intensidade relativa dos picos de cada elemento encontrado.

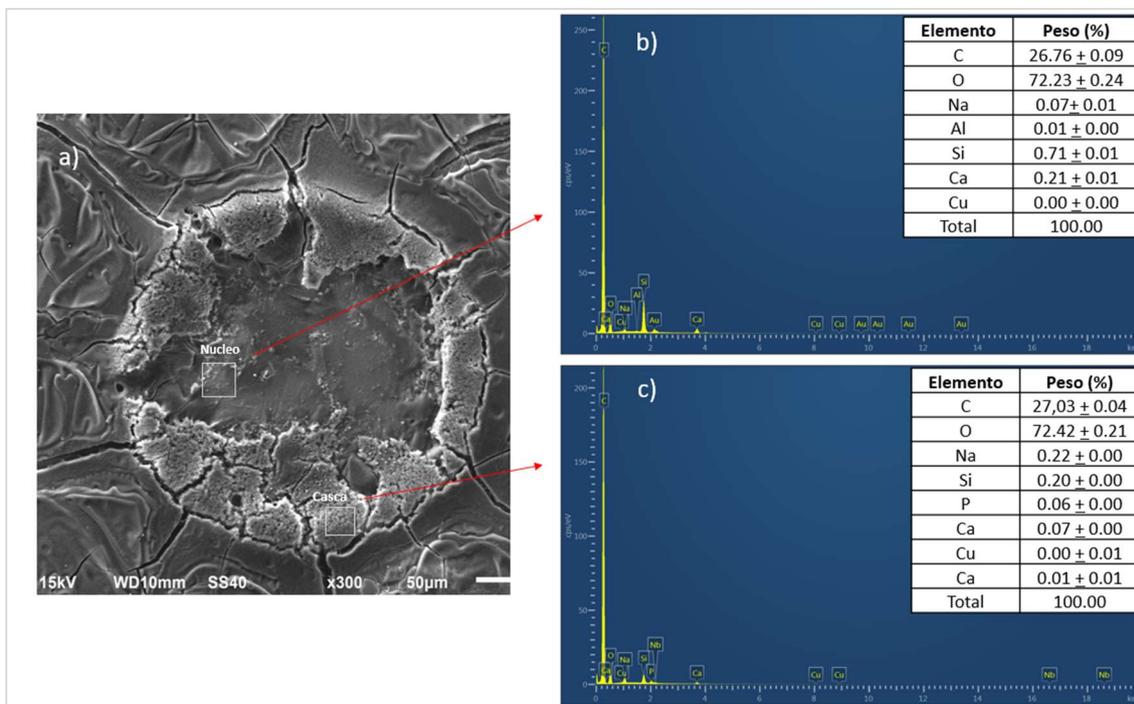


Figura 34: MEV e EDS da amostra MC.SS10: a) imagem por MEV com indicação do núcleo e casca da microcápsula; b) espectro por energia dispersiva do núcleo; c) espectro por energia dispersiva da casca.

Como esperado, a presença do silicato de sódio nas microcápsulas ficou evidente, especialmente ao analisar o espectro obtido na Figura 34(b), que se refere ao núcleo da partícula, composto por uma solução de silicato de sódio a 10% envolvida por óleo mineral. A partir da análise da Figura 34(c), verifica-se que também há a presença do silicato de sódio na casca. Sugere-se que o silicato pode ter ficado aderido à casca durante a síntese da amostra ou após a ruptura da microcápsula, devido ao processo de secagem ou à incidência do feixe de elétrons durante a análise, conforme já discutido anteriormente.

Os mapas de distribuição dos elementos químicos da amostra MC.SS10 (Figura 35), obtidos através da técnica EDS, facilitam a identificação das concentrações de carbono (C) e oxigênio (O) em toda a superfície da amostra, assim como destacam a presença marcante de sódio (Na) e fósforo (P) na casca das partículas, assim como foi visto na amostra MC.A. Além disso, eles mostram

claramente o silício (Si) aderido à parede da microcápsula, com áreas de alta intensidade no núcleo.

Ao examinar o mapa de distribuição do elemento ouro (Au), conforme ilustrado na Figura 35, pode-se fazer uma inferência razoável de que a ruptura da microcápsula analisada, muito provavelmente, ocorreu devido à incidência do feixe de elétrons do equipamento. Essa conclusão é respaldada pelo fato de que não se identificou a presença de ouro na área exposta do núcleo da partícula.

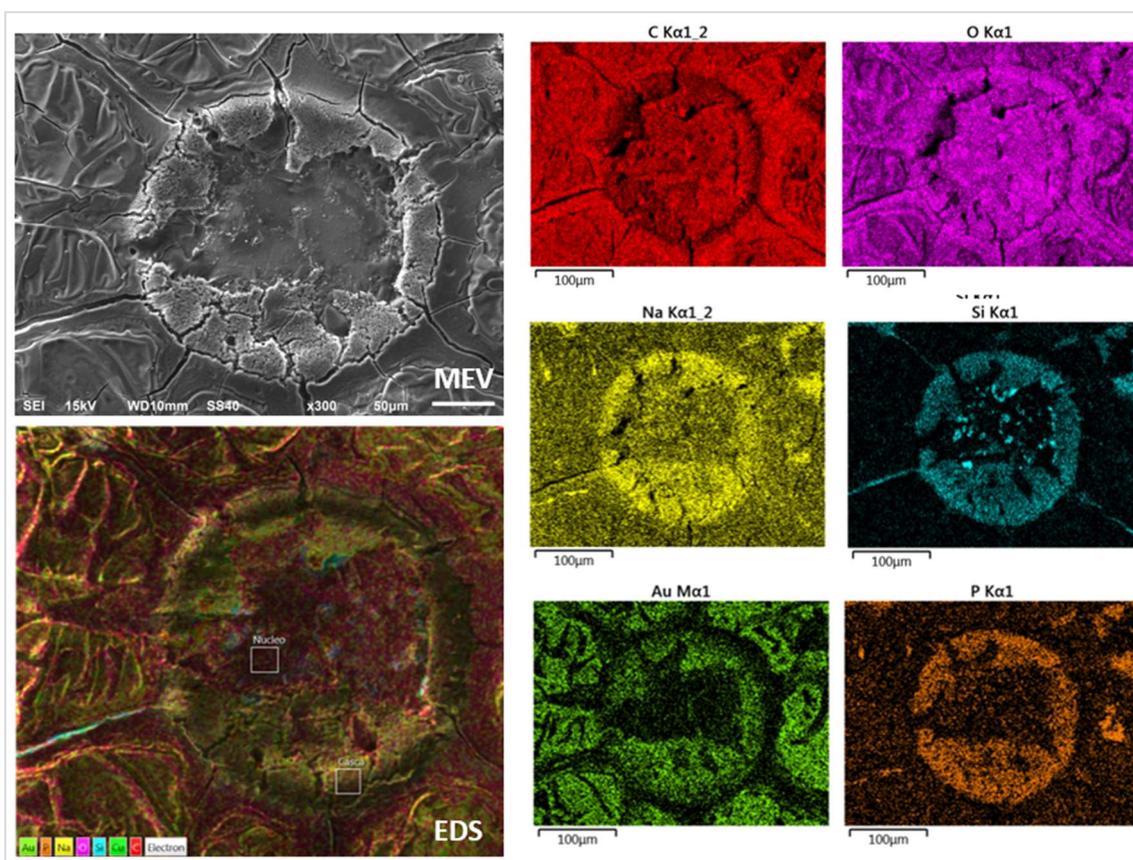


Figura 35: Mapa de distribuição dos elementos químicos na superfície das microcápsulas MC.SS10 obtido por EDS

Da mesma forma, na análise da amostra MC.SS20, houve a observação de microcápsulas intactas e algumas rompidas (Figura 36(a)), bem como a presença de algumas partículas com morfologia esférica bem definida (Figura 36(b)), o que a diferencia das amostras anteriores.

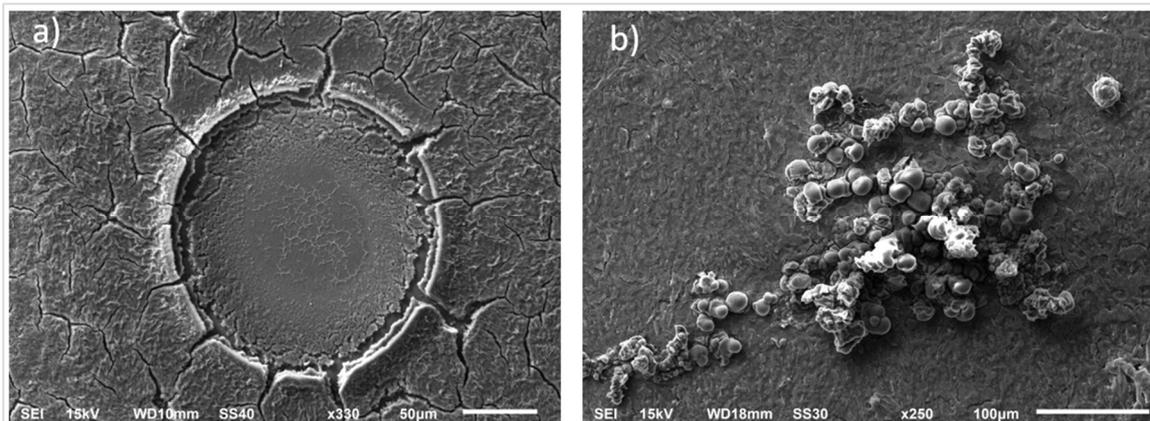


Figura 36: Imagem por MEV da amostra MC.SS20: a) partícula rompida com contorno regular; b) aglomerado de partículas intactas

Durante a análise da amostra MC.SS20, da mesma forma que nas amostras anteriores, foram selecionadas duas áreas representativas: uma para a casca e outra para o núcleo da partícula, conforme ilustrado na Figura 37(a). Isso possibilitou a análise da composição elementar da amostra, como evidenciado nos espectros de energia nas Figuras 37(b) e 37(c). Estes espectros representam a intensidade relativa dos picos de cada elemento encontrado, correspondendo à casca e ao núcleo da microcápsula da amostra MC.SS20.

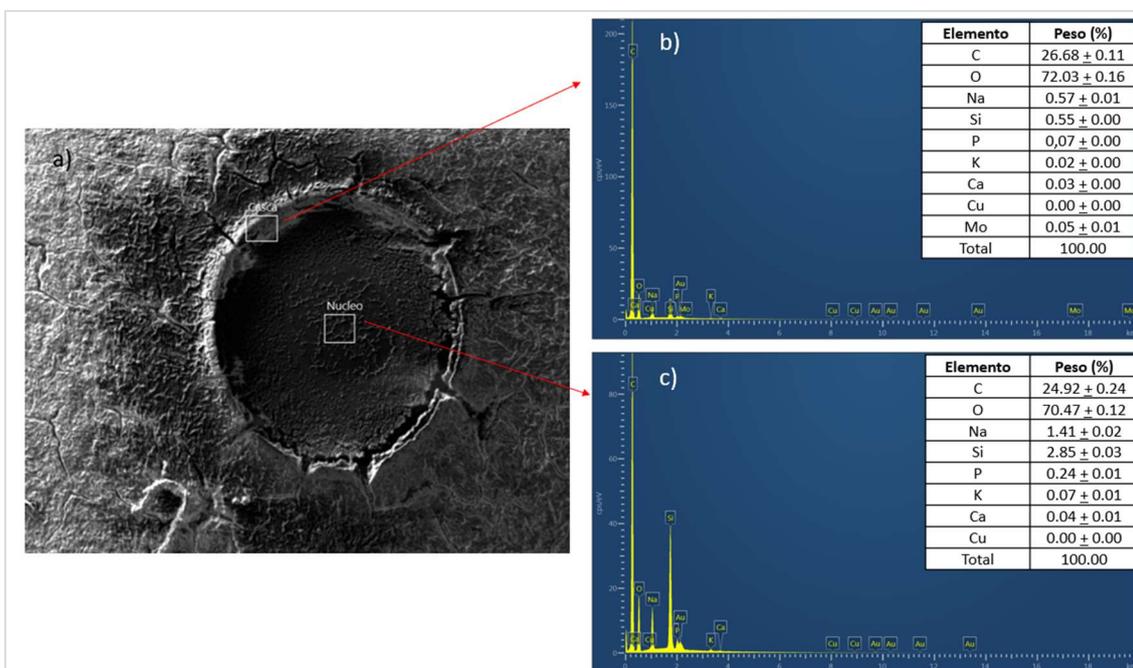


Figura 37: MEV e EDS da amostra MC.SS20: a) imagem por MEV com indicação do núcleo e casca da microcápsula; b) espectro por energia dispersiva da casca; c) espectro por energia dispersiva do núcleo.

Conforme previsto, o pico relativo ao silício era mais proeminente, uma vez que o núcleo dessa microcápsula era composto por uma solução de silicato de sódio a 20% envolvida por óleo mineral. Notavelmente, ao contrário da amostra MC.SS10, não se observou a presença de silício na casca desta amostra. Esse aspecto torna-se ainda mais evidente ao examinar o mapa de distribuição dos elementos químicos, como ilustrado na Figura 38, onde é possível perceber que o silício está inteiramente concentrado no núcleo da amostra.

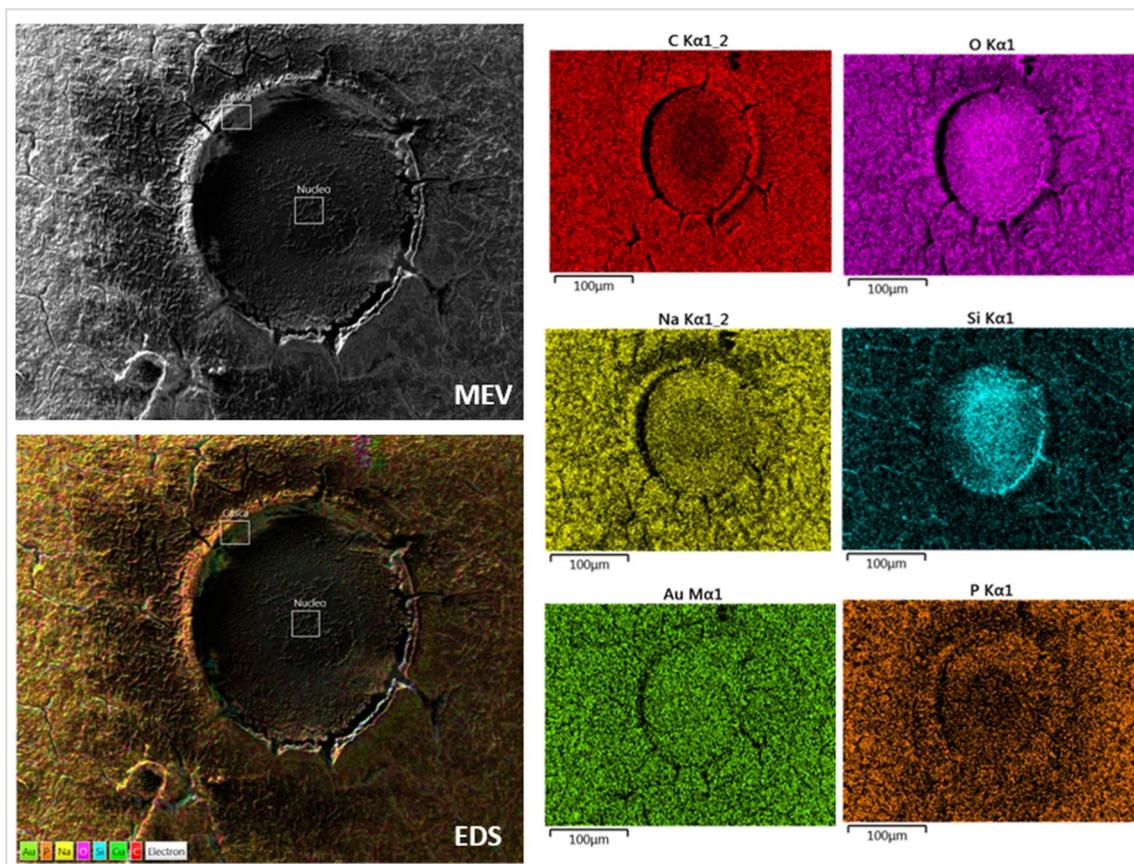


Figura 38: Mapa de distribuição dos elementos químicos na superfície das microcápsulas MC.SS20 obtido por EDS

Adicionalmente, observando o mapa de distribuição do elemento ouro (Au) nesta amostra, é evidente que esse elemento está presente em toda a sua superfície. Essa observação sugere que a ruptura da amostra ocorreu durante o processo de secagem, uma vez que a aplicação da camada de ouro nas amostras ocorre apenas após essa etapa.

Em resumo, a caracterização das microcápsulas biopoliméricas forneceu informações valiosas sobre sua morfologia, distribuição de tamanho e

composição, destacando aspectos importantes para compreender sua eficácia e potenciais aplicações em materiais cimentícios autocicatrizantes.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ CIMENTÍCIA

Neste item serão apresentados os resultados obtidos para a caracterização da matriz cimentícia das pastas produzidas conforme detalhado na subseção 4.2.3.

5.2.1. Reologia da Pasta de Cimento

Os resultados do ensaio de reologia, dados pelo gráfico entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), estão apresentados na Figura 39. Informações detalhadas derivadas desse ensaio podem ser encontradas no Apêndice C.

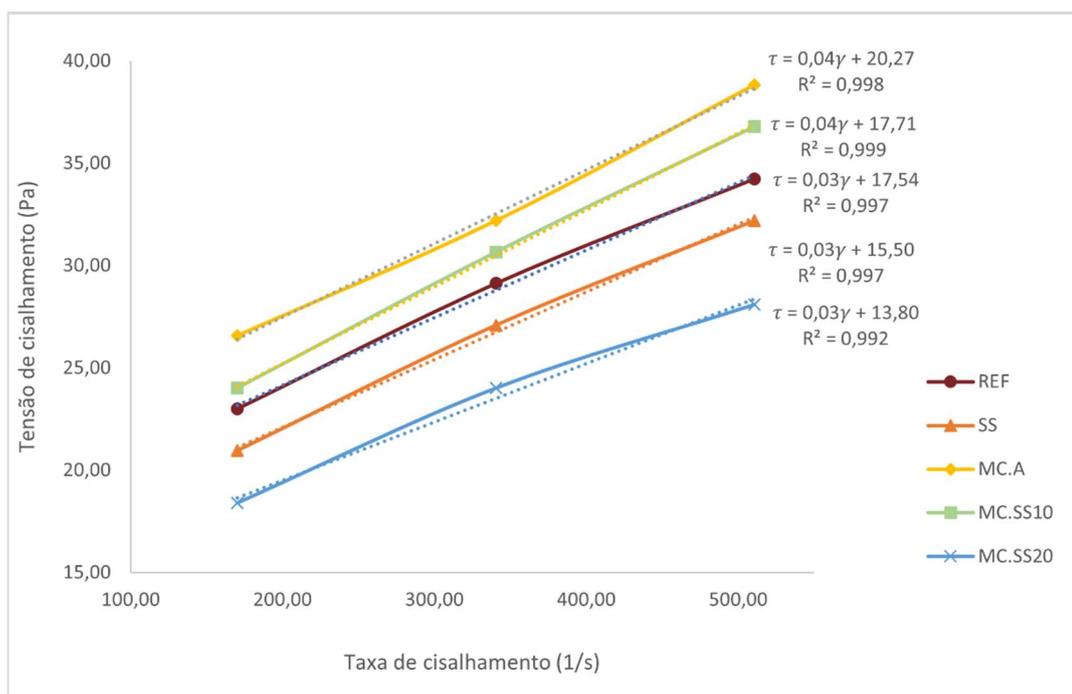


Figura 39: Curvas de fluxo das pastas de cimentos produzidas

Os valores correspondentes a tensão de escoamento e à viscosidade plástica de cada pasta de cimento produzida foram representados graficamente na Figura 40.

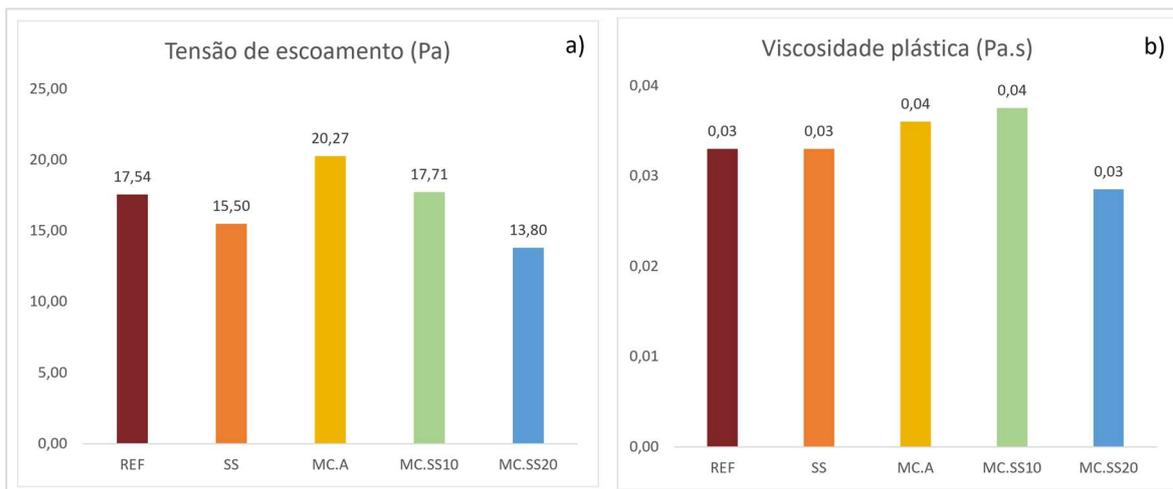


Figura 40: Tensão de escoamento (a) e viscosidade plástica (b) de cada pasta de cimento produzido

As pastas MC.A e MC.SS10 apresentam tensões de escoamento mais elevadas, atingindo 20,27 Pa e 17,71 Pa, respectivamente, o que representa um aumento de 15,6% e 0,97% em comparação ao valor da pasta de referência (REF). A tensão de escoamento refere-se à força necessária para iniciar o movimento de um fluido; ou seja, uma maior tensão de escoamento indica uma maior resistência inicial ao escoamento. Após o início do movimento, o comportamento do fluido em relação ao fluxo é descrito pela sua viscosidade aparente, que mede a resistência contínua ao movimento. Portanto, as pastas MC.A e MC.SS10 são classificadas como tendo uma maior viscosidade aparente, resultando em uma menor fluidez em comparação com a pasta de controle.

Por outro lado, as pastas SS e MC.SS20 revelam tensões de escoamento mais baixas, registrando valores de 13,80 Pa e 15,50 Pa, respectivamente. Isso corresponde a uma redução de 21,32% e 11,63% em comparação com a pasta REF. Essa caracterização as posiciona como as pastas de maior fluidez e menor viscosidade aparente em relação à pasta de controle.

Giannaros, Kanellopoulos e Al-Tabbaa (2016) observaram que a adição de microcápsulas aumenta a viscosidade da pasta de cimento. Esse efeito se deve à capacidade das microcápsulas de absorver água do sistema, o que, por sua vez, reduz a trabalhabilidade da pasta. As microcápsulas são compostas por

biopolímeros com a capacidade de entumecer (inchar), resultando na remoção de água do sistema e impactando negativamente na fluidez da pasta.

Este fenômeno foi particularmente observado nas pastas MC.A e MC.SS10, enquanto não foi evidenciado na pasta MC.SS20. Os experimentos indicaram que as microcápsulas com uma solução de silicato de sódio a 20% foram menos estáveis do que aquelas com uma solução de silicato de sódio a 10%. Isso se deve à interferência da força iônica presente no silicato de sódio na interação entre o biopolímero, o complexo formado pela gelatina e a goma arábica, e o agente reticulante (NaTPP), enfraquecendo as ligações responsáveis pela coesão da cápsula biopolimérica.

Como mencionado anteriormente, os agentes reticulantes são adicionados para promover a formação de uma rede tridimensional (ALEXANDRE et al., 2021) não solúvel, reforçando a parede da microcápsula e aumentando sua estabilidade. Portanto, o silicato de sódio, que se dissocia em meio aquoso, interfere nessa estabilidade, supostamente resultando em uma casca menos coesa na MC.SS20 em comparação com a MC.SS10.

Considerando que a coacervação complexa envolve a interação entre dois polímeros de cargas opostas, podemos inferir que a presença de um núcleo com carga pode prejudicar essa interação eletrostática, levando à ausência ou a uma ocorrência fraca da coacervação complexa. Em outras palavras, a interação eletrostática entre a goma arábica, a gelatina e o NaTTP não ocorre conforme o esperado.

Portanto, o comportamento reológico da pasta MC.SS20 foi semelhante ao da pasta SS, que não continha o silicato de sódio encapsulado. Isso sugere que na MC.SS20 pode haver uma menor quantidade de silicato encapsulado ou que o silicato possa estar aderido à parede da microcápsula, tornando-o mais disponível para reagir com a matriz cimentícia.

A influência exata do silicato livre na matriz cimentícia sobre sua trabalhabilidade não está completamente esclarecida. No entanto, Provis e Deventer (2019) confirmaram que o silicato de sódio atua como um plastificante em pastas de cimento à base de BFS (escória de alto forno). E, por sua vez,

Lone et al. (2015 apud Fonseca, 2020) demonstraram que o silicato de sódio aumenta o fator de compactação, melhorando a trabalhabilidade do concreto. Estes resultados corroboram com as observações feitas neste estudo.

Portanto, os resultados indicaram que a adição das microcápsulas, que continham água e uma solução de silicato de sódio a 10% no núcleo, resultou em um aumento da viscosidade nas pastas MC.A e MC.SS10. No entanto, foi observado que a presença de um núcleo carregado pode comprometer a interação eletrostática entre os polímeros, afetando a coacervação complexa. Conseqüentemente, a pasta MC.SS20 mostrou um comportamento reológico semelhante ao da pasta SS, com uma viscosidade inferior em comparação com a amostra de referência.

5.2.2. Calorimetria de Condução Isotérmica

Em um ensaio de calorimetria de condução isotérmica em pastas de cimento, várias informações relacionadas à taxa de hidratação e à liberação de calor durante o processo de endurecimento do cimento são obtidas. Esses dados desempenham um papel fundamental na compreensão da cinética de hidratação do cimento e em suas propriedades finais.

Após o tratamento e a normalização dos dados obtidos na calorimetria, foram geradas as curvas de fluxo de calor e as curvas de calor acumulado (Figura 41) nas primeiras 72 horas de hidratação.

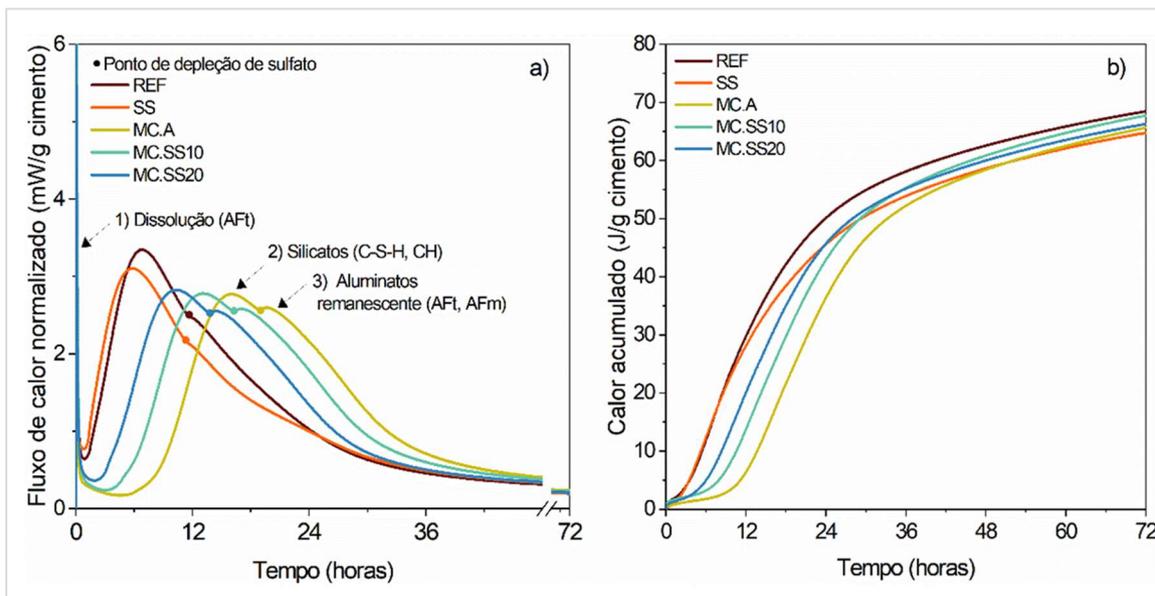


Figura 41: Curvas de fluxo de calor em função do tempo (a) e curvas do calor acumulado em função do tempo (b)

Os principais eventos associados à hidratação que podem ser identificados por esta técnica são indicados na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros obtidos no ensaio de calorimetria isotérmica

Parâmetros	REF	SS	MC.A	MC.SS10	MC.SS20
Início da pega (h)	3,33	1,38	11,41	4,78	6,05
Final da pega(h)	6,77	5,81	16,00	13,09	10,33
Intervalo de Tempo de pega (h)	3,44	4,43	4,59	8,31	4,28
Duração do período de indução (h)	1,03	0,35	7,86	5,19	2,97
Duração do período de aceleração (h)	5,42	4,90	7,88	7,61	7,08
Fluxo máximo de calor (mW/g)	3,34	3,10	1,55	2,78	2,82
Ponto de depleção do sulfato (h)	11,84	11,77	19,23	16,60	14,12
Calor de hidratação em 12 h (J/g)	29,72	28,10	6,36	13,74	20,07
Calor de hidratação em 24 h (J/g)	50,12	45,60	36,44	42,92	45,72
Calor de hidratação em 48 h (J/g)	62,56	58,63	58,42	60,84	59,99
Calor de hidratação em 72 h (J/ g cimento)	68,46	64,76	65,65	67,73	66,28

Calor de hidratação em 100 h (J/ g cimento)	72,66	68,91	70,59	72,43	70,62
---	-------	-------	-------	-------	-------

Ao analisar a Figura 41(a), é notável que as curvas obtidas seguem um padrão similar ao apresentado na Figura 1, que ilustra o processo de hidratação de uma pasta de cimento Portland convencional. Importante notar que, como observado na Tabela 3, a pasta de referência (REF) demonstrou um comportamento em relação ao início e término da pega que está em conformidade com a norma estabelecida pela NBR 16697. Essa norma, que estipula as condições requeridas para o cimento Portland composto (CP II), especifica que o início da pega deve ocorrer dentro de um intervalo mínimo de 1 hora e o término da pega em até 10 horas.

A pasta SS exibiu um perfil da curva de fluxo de calor bastante semelhante à pasta REF, mas com uma taxa máxima de liberação de calor ligeiramente menor (redução de 7,18%). Ao estudar os efeitos aditivos aceleradores à base de silicatos na hidratação do cimento Portland comum, Witzleben (2020) também verificou que a adição de silicato de sódio reduz o calor de hidratação da pasta nas primeiras 24h. Além disso, a pasta SS demonstrou uma leve antecipação das reações de hidratação em comparação com a amostra de referência. Isso implica dizer que a presença do silicato de sódio reduziu o tempo de início da pega em 58,56%.

Um curto período de indução em uma pasta de cimento pode ter algumas implicações. Por um lado, ele proporciona menos tempo para manuseio da pasta, pois o início mais rápido da hidratação leva ao início mais rápido da pega, reduzindo o tempo disponível para a mistura e moldagem do cimento. Isso pode ser benéfico em aplicações que requerem endurecimento rápido, como em climas frios, mas pode ser desafiador em projetos que exigem maior manuseio da pasta.

Os resultados de Ba et al. (2020, apud Fonseca, 2020), que investigaram o uso do silicato de sódio em cimentos de oxissulfato de magnésio (MOS), corroboram com os achados deste ensaio e do estudo de reologia. Eles demonstraram que um aumento da quantidade de silicato reduziu consistentemente o tempo de pega inicial da pasta de cimento MOS devido à

reação endotérmica acelerada durante a hidratação. Estes resultados foram semelhantes aos observados na pasta SS neste experimento. Portanto, essa consistência reforça as conclusões obtidas.

A incorporação de 16% (v/v) de microcápsulas nas pastas de cimento, incluindo aquelas com água no núcleo, resultou em uma redução do fluxo máximo de calor em 54%, 17% e 16%, respectivamente, para as amostras MC.A, MC.SS10 e MC.SS20. As microcápsulas agem como partículas inertes que interrompem a continuidade da matriz cimentícia, diminuindo a densidade reacional do sistema. Com menos material cimentício disponível para reagir, a quantidade total de calor gerado durante a hidratação diminui, contribuindo para uma menor liberação de calor e evitando fissuras térmicas em grandes volumes de concreto (MAGNAGO et al., 2022a).

Além disso, as pastas contendo microcápsulas apresentaram um aumento significativo no período de indução, o que significa que as reações de hidratação e o início da pega foram retardados. Na pasta MC.A, por exemplo, a retomada das reações ocorre quase duas vezes mais tarde em comparação com as pastas MC.SS10 e MC.SS20. Esse prolongamento do período de indução pode ser explicado pelo efeito das microcápsulas, que, ao atuar como partículas inertes, reduzem a densidade reacional do sistema, resultando em um início mais lento das reações de hidratação. É essencial verificar se o tempo final de pega de cada pasta está dentro dos limites normativos.

As pastas MC.A e MC.SS10 apresentam um tempo final de pega muito acima do limite estabelecido pela NBR 16697, sendo estes iguais a 16,00 e 13,09 horas, respectivamente, indicando que estão fora dos padrões exigidos pela norma. Um tempo de pega mais longo do que o estipulado pelas normas para pastas de cimento pode ter impactos diversos na construção.

Outra análise obtida através da Figura 41(a) se refere a identificação do ponto de depleção do sulfato. Em alguns tipos de cimento, o pico de hidratação principal pode ser seguido por um "ombro" associado à depleção de sulfatos, indicando a formação de etringita secundária (BEAUDOIN; ODLER, 2019). As microcápsulas também contribuíram para identificar melhor o ponto de depleção de sulfato, e o tempo em que ocorreu essa depleção foi maior em comparação

com as amostras REF e SS. Essa depleção significa que foi possível evitar a competição entre as reações do C_3A e do C_3S , favorecendo a reação do C_3S que é a responsável por conferir maior resistência ao material.

Na Figura 41(b), é apresentada a evolução do calor acumulado para as pastas produzidas. A amostra MC.A apresentou uma redução significativa no calor acumulado em todos os tempos, evidenciando que sua ação retarda o processo de hidratação do cimento. Da mesma forma, as amostras MC.SS10 e MC.SS20 também retardam o processo, embora a redução do calor acumulado tenha sido menos acentuada em relação à amostra de referência. No entanto, após 48 horas, o calor acumulado de todas as pastas, com ou sem microcápsulas, já estava muito próximo ao da pasta de referência, como também pode ser observado na Tabela 3.

Portanto, o estudo de calorimetria em pastas de cimento revelou que a adição de silicato de sódio reduziu a taxa máxima de liberação de calor e antecipou o início da pega. A incorporação de microcápsulas reduziu significativamente o calor liberado, tornando as pastas adequadas para aplicações em estruturas de concreto volumosas. No entanto, algumas pastas apresentaram tempos finais de pega acima do limite estabelecido pela norma, o que pode trazer desafios na construção. A análise também identificou melhor o ponto de depleção de sulfato, indicando a formação de etringita secundária, o que contribui para a resistência do material.

5.2.3. Resistência à Compressão Axial

Conforme detalhado no item 4.2.3.3, inicialmente avaliou-se a resistência dos CPs aditivados comparando-os com os CPs de referência. Em seguida avaliou-se a influência do tempo de cicatrização e da idade de pré-fissuração na autocicatrização dos CPs produzidos. Os dados brutos resultantes deste ensaio estão disponíveis no Apêndice D.

5.2.3.1. Análise da Resistência dos Corpos de Prova Aditivados

Com o propósito de avaliar o impacto das microcápsulas biopoliméricas contendo silicato de sódio na resistência dos corpos de prova quando incorporadas à matriz cimentícia, conduziu-se uma análise estatística por meio

da técnica de Análise de Variância (ANOVA), seguida do teste Tukey, utilizando o software Jamovi. Essa análise, realizada com um intervalo de confiança de 95%, revela-se particularmente útil para identificar variações entre os grupos. Os detalhes sobre a execução da ANOVA e do teste Tukey estão disponíveis no Apêndice E.

A fim de facilitar a interpretação e visualização dos resultados obtidos através do teste Tukey, é possível plotar as médias marginais estimadas de cada grupo de amostra em função das idades ensaiadas (Figura 42).

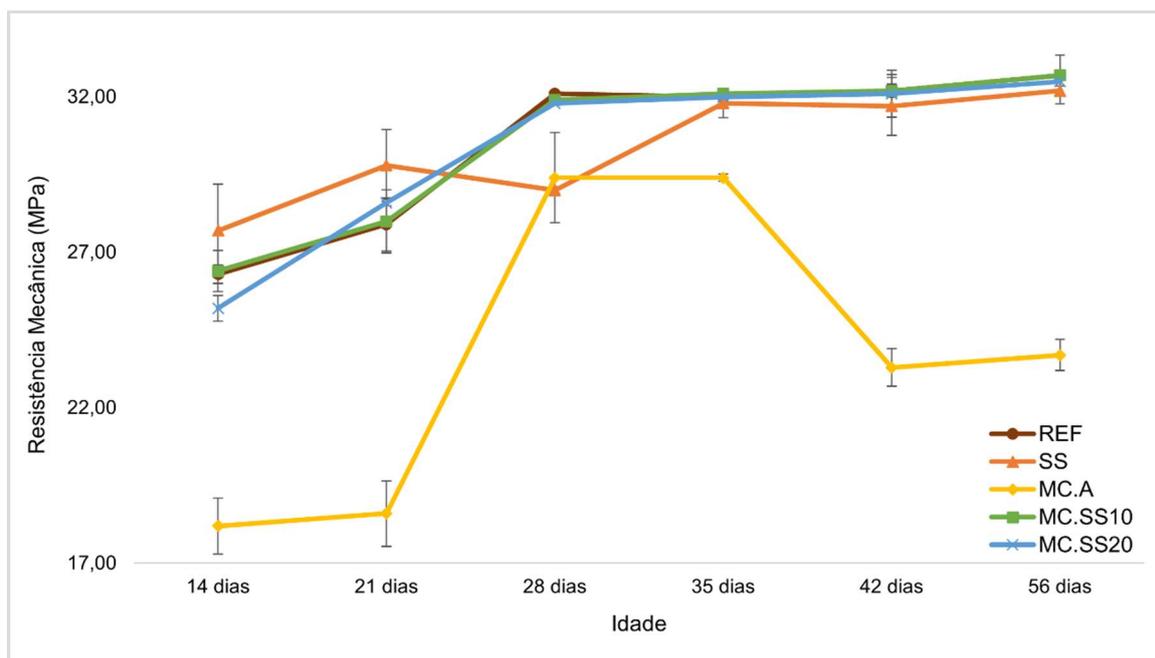


Figura 42: Evolução da resistência à compressão axial média ao longo do tempo para os corpos de prova de controle de cada pasta produzida, com barras de erro baseadas no desvio padrão.

Os resultados revelam que, ao longo das idades ensaiadas, os grupos REF, SS, MC.SS10 e MC.SS20 apresentaram resistência com diferença entre elas não significativas estatisticamente. No entanto, exceção feita à idade de 28 dias, a amostra MC.A demonstrou resistência inferior, sendo estatisticamente distinta das demais. Esses dados indicam que a presença das microcápsulas vazias exerce um impacto negativo na resistência mecânica dos corpos de prova.

A análise dos resultados evidenciou que a presença das microcápsulas com solução de silicato de sódio nos grupos MC.SS10 e MC.SS20 não comprometeu a integridade dos corpos de prova. De fato, essas amostras demonstraram

resistência semelhante à pasta de referência, indicando que a incorporação dessas microcápsulas não apenas não prejudicou, mas contribuiu positivamente para as propriedades mecânicas da matriz cimentícia.

De maneira oposta, Litina e Al-Tabbaa (2020) verificaram que houve perda na resistência à compressão na maioria dos corpos de prova que tiveram microcápsulas incorporadas, chegando a 67% de perda aos 28 dias de cura. Giannaros, Kanellopoulos e Al-Tabbaa (2016) também observaram uma diminuição no crescimento da resistência à compressão nos corpos de prova incorporados com microcápsulas contendo silicato de sódio. Portanto, os resultados obtidos neste ensaio destacam a viabilidade e a eficácia do uso das microcápsulas produzidas neste trabalho como veículos de aditivos benéficos para aprimorar o desempenho do cimento.

Além disso, a norma NBR 16697 estabelece critérios de resistência à compressão axial para o cimento Portland composto CP II-Z-32, estipulando um valor mínimo de 20 MPa aos 7 dias e 32 MPa aos 28 dias. Com exceção da pasta MC.A aos 7 dias, todas as demais pastas atendem satisfatoriamente aos requisitos normativos.

5.2.3.2. Análise da Integridade dos Corpos de Prova Aditivados

Conforme detalhado no item 4.2.3.3, dois cenários distintos foram estabelecidos para examinar o efeito da idade de fissuração na eficácia das microcápsulas para autocicatrização autônoma e compreender a influência do período de cicatrização no desempenho dos CPs. No Cenário I, a pré-fissuração foi realizada aos 7 dias de idade, enquanto no Cenário II, essa etapa ocorreu aos 28 dias. Essa estratégia permitiu uma avaliação em tempos específicos de cicatrização, abrangendo 7, 14 e 28 dias.

Em cada cenário, procedeu-se à comparação entre os CPs pré-fissurados e os CPs de controle de cada grupo de amostra, levando em consideração os tempos de cicatrização adotados. Dessa forma, o CP pré-fissurado aos 7 dias, ao ser rompido na idade de 14 dias (correspondendo a 7 dias de cicatrização), foi confrontado com o CP de controle rompido aos 7 dias (correspondendo a 7 dias de cura), e assim sucessivamente.

Os dados provenientes deste ensaio foram utilizados para conduzir análises estatísticas por meio dos testes ANOVA e Tukey, utilizando o software Jamovi. Os resultados completos dessas análises estão disponíveis no Apêndice F. As Figuras 43 e 44 apresentam as médias de resistência para cada tipo de amostra em relação aos períodos de cicatrização estabelecidos, permitindo a comparação entre amostras pré-fissuradas e amostras de controle, correspondentes aos Cenários I e II, respectivamente.

A análise e interpretação das Figuras 43 e 44, devem ser conduzidas em conjunto com os resultados do teste Tukey, os quais estão detalhados no Apêndice F. Uma síntese dessa análise encontra-se na Tabela 4, que proporciona, com base nos resultados da análise estatística, uma comparação entre a resistência das amostras de controle e das amostras pré-fissuradas aos 7 e 28 dias.

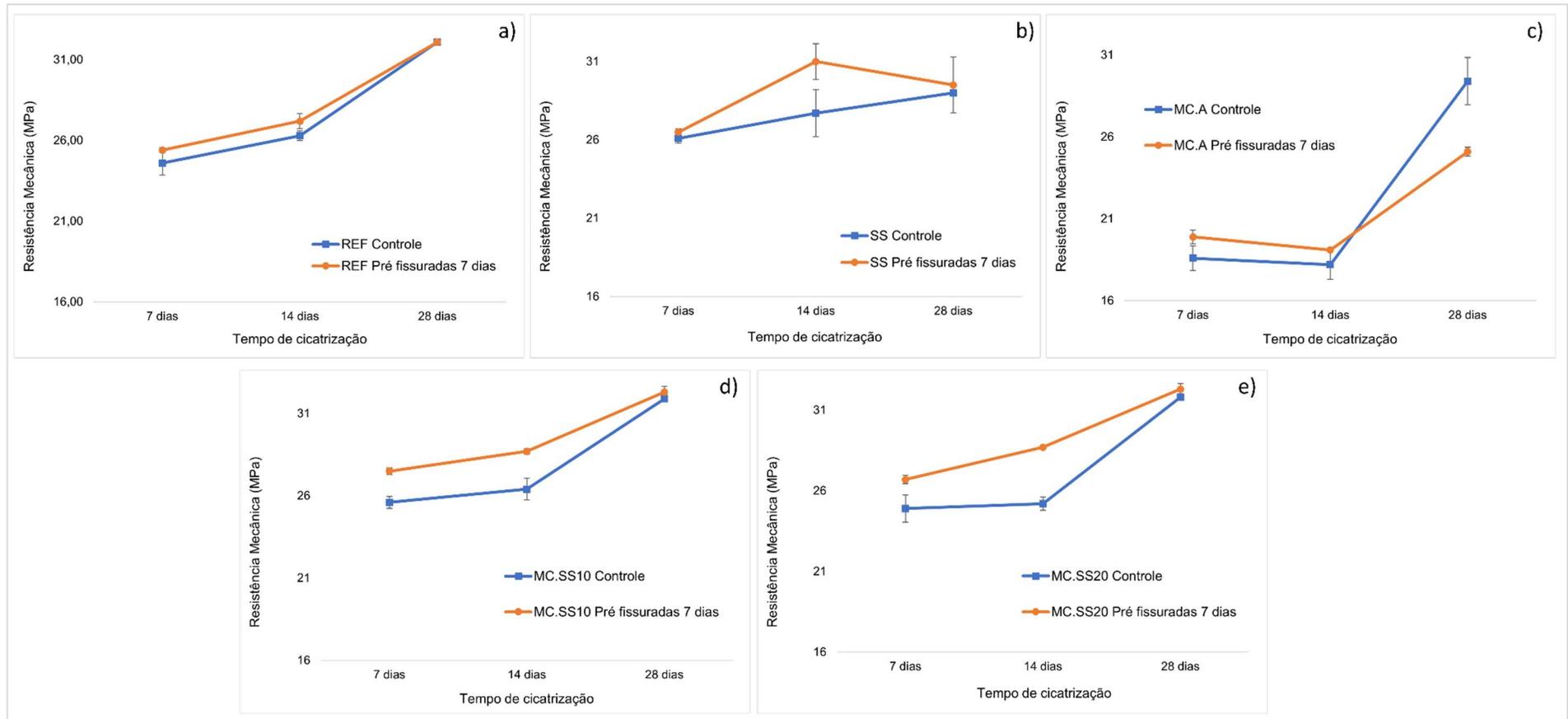


Figura 43: Cenário I - Resistência média de cada amostra pré fissurada aos 7 dias em função do tempo de cicatrização em comparação com as amostras de controle, com barras de erro baseadas no desvio padrão: a) pasta REF; b) pasta SS; c) pasta MC.A; d) pasta MC.SS10; e) pasta MC.SS20

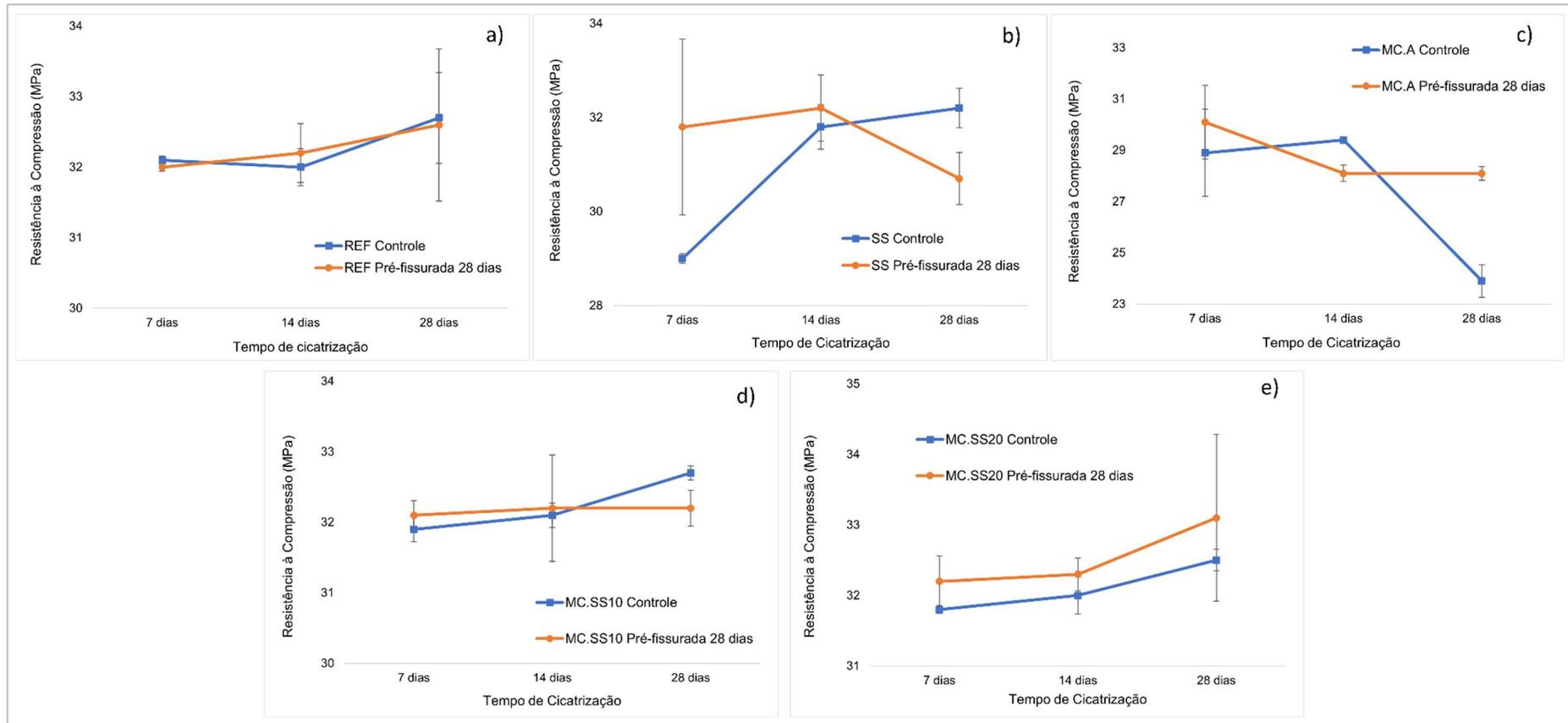


Figura 44: Cenário II - Resistência média de cada amostra pré fissurada aos 28 dias em função do tempo de cicatrização em comparação com as amostras de controle com barras de erro baseadas no desvio padrão: a) pasta REF; b) pasta SS; c) pasta MC.A; d) pasta MC.SS10; e) pasta MC.SS20

Tabela 4: Comparação estatística entre a resistência das amostras de controle e as amostras pré fissuradas

Tempo de cicatrização	Cenário I (Pré fissuração aos 7 dias)			Cenário II (Pré fissuração aos 28 dias)		
	7 dias	14 dias	28 dias	7 dias	14 dias	28 dias
REF	$R_C = R_{Pf}$	$R_C = R_{Pf}$	$R_C = R_{Pf}$	$R_C = R_{Pf}$	$R_C = R_{Pf}$	$R_C = R_{Pf}$
SS	$R_C = R_{Pf}$	$R_C = R_{Pf}$	$R_C = R_{Pf}$	$R_C = R_{Pf}$	$R_C = R_{Pf}$	$R_C = R_{Pf}$
MC.A	$R_C = R_{Pf}$	$R_C = R_{Pf}$	$R_C > R_{Pf}$	$R_C = R_{Pf}$	$R_C > R_{Pf}$	$R_{Pf} > R_C$
MC.SS10	$R_{Pf} > R_C$	$R_{Pf} > R_C$	$R_C = R_{Pf}$	$R_C = R_{Pf}$	$R_C = R_{Pf}$	$R_C = R_{Pf}$
MC.SS20	$R_C = R_{Pf}$	$R_{Pf} > R_C$	$R_C = R_{Pf}$	$R_C = R_{Pf}$	$R_C = R_{Pf}$	$R_C = R_{Pf}$

R_C = resistência da amostra controle; R_{Pf} = resistência da amostra pré fissurada

Fonte: Autor

Adicionalmente, nas Figuras 45 e 46, exibe-se as curvas referente a resistência das amostras pré fissuradas ao 7 e 28 dias, respectivamente.

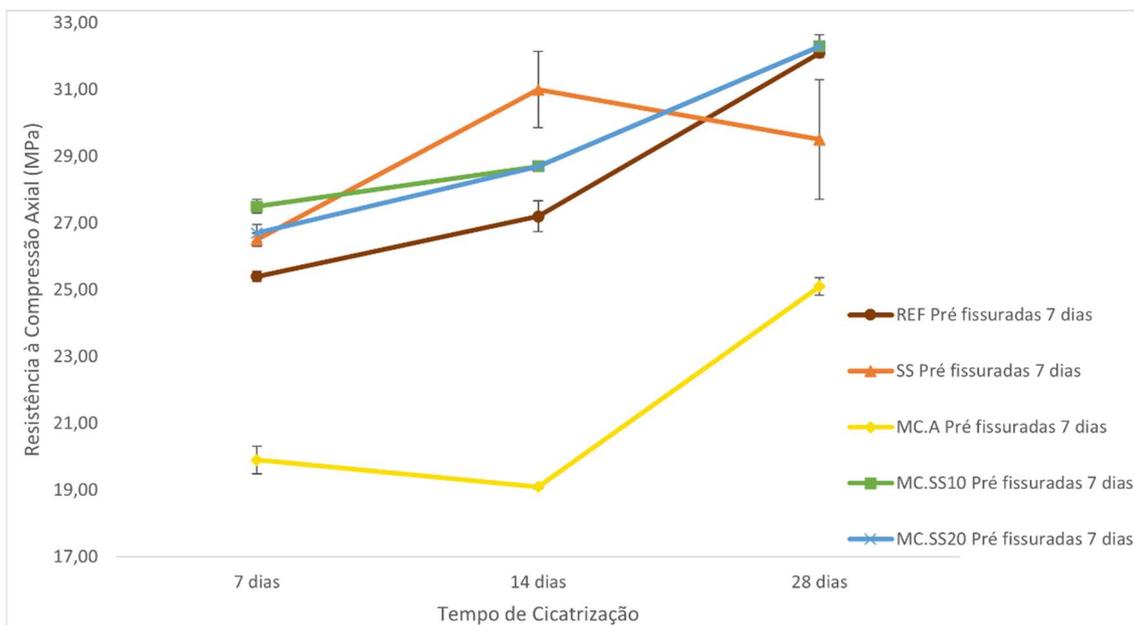


Figura 45: Resistência das amostras pré fissuradas aos 7 dias

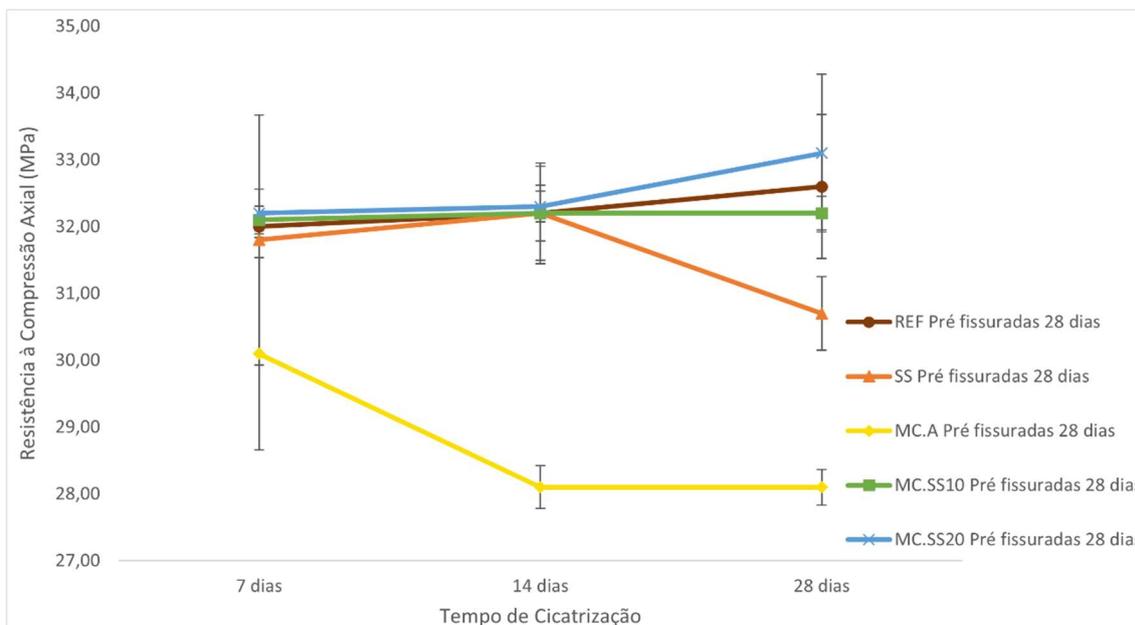


Figura 46: Resistência das amostras pré fissuradas aos 28 dias

Ao analisar a Tabela 4, observa-se que não há diferença estatisticamente significativa entre as amostras de controle e as amostras pré-fissuradas do grupo REF. Isso sugere que a matriz cimentícia, por meio do processo de autocicatrização autógena, consegue recuperar sua resistência de maneira eficaz.

No caso do grupo SS, não há diferença significativa na resistência entre os corpos de prova de controle e os pré-fissurados. No entanto, ao examinar as Figuras 45 e 46, observa-se que as amostras do grupo SS apresentam uma resistência superior as amostras do grupo REF quando pré-fissurado aos 7 dias nas idades iniciais. No entanto, em idades mais avançadas, e quando pré-fissurado aos 28 dias, as diferenças não são significativas em relação ao grupo REF nas primeiras idades e inferior nas idades mais avançadas. Isso sugere que a presença livre do silicato de sódio na matriz cimentícia pode ser benéfica principalmente nas fases iniciais, especialmente quando ocorre a pré-fissuração nesse estágio inicial, mas não em períodos mais tardios.

A análise do grupo MC.A indica que as diferenças não são significativas entre as amostras de controle e as pré-fissuradas nos dois cenários nas idades iniciais. No entanto, com 28 dias de cicatrização no cenário I e com 14 dias de cicatrização no cenário II, a amostra pré-fissurada mostra resistência inferior à

amostra de controle. Somente aos 28 dias de cicatrização no cenário II, os corpos de prova pré-fissurados conseguem atingir resistência maior que os de controle. No entanto, em todos os cenários, a amostra MC.A apresentou resistência significativamente inferior às amostras do grupo REF, conforme Figuras 45 e 46, com exceção ao tempo de cicatrização de 7 dias no cenário II, em que foram estatisticamente iguais.

Ao contrário do observado por Huang e Ye (2011), que associaram um aumento na eficiência de recuperação à concentração crescente da solução de silicato de sódio, as amostras MC.SS10 e MC.SS20 exibiram comportamentos semelhantes. Nos estágios iniciais (até 14 dias de cicatrização), as amostras pré-fissuradas aos 7 dias demonstraram aumentos de resistência estatisticamente superiores em comparação com as amostras de controle. Entretanto, as amostras pré-fissuradas aos 28 dias apresentaram resistências cujas diferenças não são significativas às amostras de controle. Ao compará-las com o grupo REF nos cenários I e II, observa-se, por meio das Figuras 45 e 46, que essas amostras, quando pré-fissuradas aos 7 dias, revelaram resistência superior ao grupo REF nas fases iniciais, mas uma resistência equivalente nas etapas posteriores. Por outro lado, quando pré-fissuradas aos 28 dias, apresentaram resistência estatisticamente equivalentes às amostras REF em todos os períodos analisados.

Essas observações confirmam o potencial cicatrizante de microcápsulas contendo silicato de sódio, conforme observado por Litina e Al-Tabbaa (2020) e ressaltam a importância das microcápsulas no contexto da resistência dos materiais de construção. Embora seu impacto seja mais pronunciado nas fases iniciais e quando a fissura ocorre inicialmente, elas contribuem para um processo de recuperação de resistência mais eficiente em comparação com sistemas que não as incluem. Isso é valioso para aplicações que requerem tempos de pega e resistências controladas, particularmente nas etapas iniciais do processo de endurecimento.

5.2.4. Determinação da Absorção de Água e Índice de Vazios

O ensaio para determinação da absorção de água e índice de vazios dos CPs produzidos foram realizados com base nas diretrizes da norma ABNT NBR

9778. Os resultados desse ensaio foram calculados com base nas massas médias obtidas durante as análises, as quais estão disponíveis no Apêndice G. A Figura 47 facilita a visualização e interpretação dos resultados.

No planejamento inicial deste ensaio, estava previsto o uso de seis corpos de prova para cada grupo de amostras. No entanto, durante a desmoldagem, alguns CPs precisaram ser descartados devido a defeitos, possivelmente relacionados a uma má moldagem. Como resultado, alguns grupos não foram ensaiados com a quantidade planejada. Os grupos REF e MC.SS10 ficaram quatro CPs e o grupo SS com apenas dois CPs. Por isso, não foi possível realizar uma análise de variância dos dados obtidos neste ensaio.

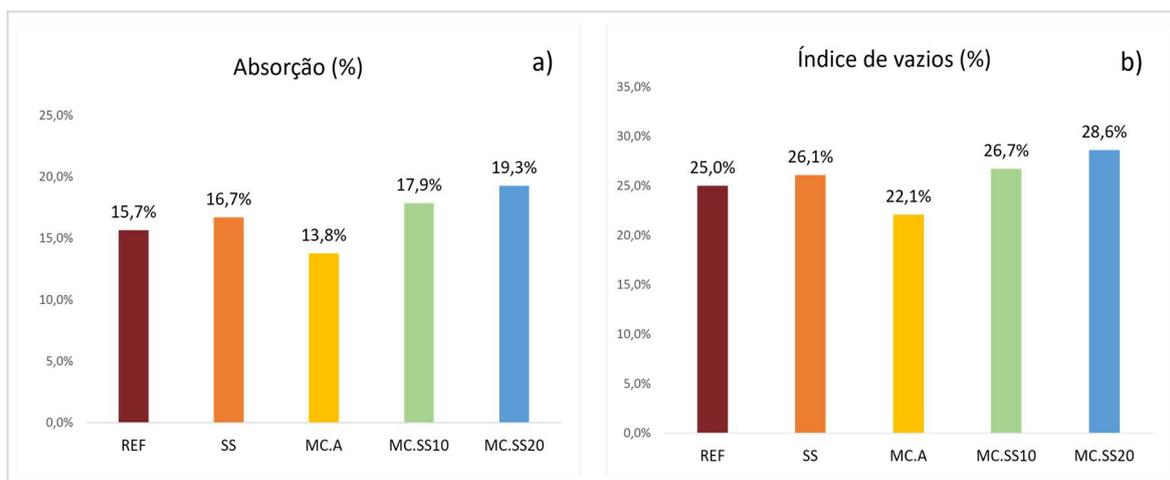


Figura 47: Resultados do ensaio de absorção (a) e índice de vazios (b)

A absorção de água por imersão é o processo pelo qual a água é conduzida para os poros permeáveis de um corpo poroso, buscando preenchê-los. O índice de vazios, por sua vez, representa a relação entre o volume de poros permeáveis e o volume total da amostra.

Portanto, um aumento no índice de vazios geralmente está associado a um aumento na absorção de água, indicando maior espaço vazio disponível para a penetração da água no material poroso. Neste ensaio, confirma-se essa tendência. Os grupos de corpos de prova com maiores índices de vazios demonstram maior absorção de água. Especificamente, as amostras SS, MC.SS10 e MC.SS20 apresentam aumentos de 6,6%, 14,0% e 22,9%, respectivamente, na absorção de água em comparação com a amostra REF.

Quando há um aumento na absorção de um corpo poroso, normalmente espera-se uma redução em sua resistência. No entanto, conforme destacado no item 5.2.3.1, ao longo das diferentes idades ensaiadas, os grupos REF, SS, MC.SS10 e MC.SS20 apresentaram resistências estatisticamente equivalentes. Isso sugere que o aumento na absorção de água pode estar relacionado a uma distribuição do volume de poros, resultando em uma proporção aumentada da escala de poros acessível à água. Essa distribuição pode ter refinado a estrutura de poros, reduzindo o acesso da água aos poros maiores, que desempenham um papel determinante na resistência do material.

Por sua vez, a amostra MC.A apresentou uma redução de 12,14% na absorção em relação à referência. No entanto, apesar de ter absorvido menos água em comparação com a amostra REF, a amostra MC.A demonstrou ganho de resistência inferior comparativamente aos CPs de referência. Essa menor absorção de água, provavelmente se deve ao fato de os CPs já estarem com seus espaços vazios preenchidos com água, visto as microcápsulas inseridas nessa matriz tinham água no núcleo.

5.2.5. Microestrutura da Pasta de Cimento Hidratada: Análise MEV-EDS

A análise MEV-EDS foi realizada para estudar a influência da solução de silicato de sódio livre (pasta SS), da microcápsula com água no núcleo (pasta MC.A) e das soluções de silicato de sódio 10% e 20% microencapsulado (pastas MC.SS10 e MC.SS20) na microestrutura da pasta de cimento hidratada em comparação com uma pasta de referência composta por cimento e água (pasta REF).

Conforme Mehta e Monteiro (2008), poucos minutos após a hidratação do cimento, cristais aciculares de etringita (AFt) começam a surgir. Em poucas horas, cristais prismáticos de CH e cristais fibrosos de C-S-H ocupam os espaços anteriormente preenchidos por partículas de cimento em dissolução e água. Após alguns dias, dependendo da relação alumina-sulfato do cimento, a etringita pode tornar-se instável e decompor-se, formando monossulfato (AFm), com uma estrutura em placa hexagonal. Aos 62 dias de idade, durante a realização do ensaio, as pastas analisadas já teriam desenvolvido todas as estruturas

possíveis. A Figura 48 traz a representação diagramática da matriz da pasta de cimento.

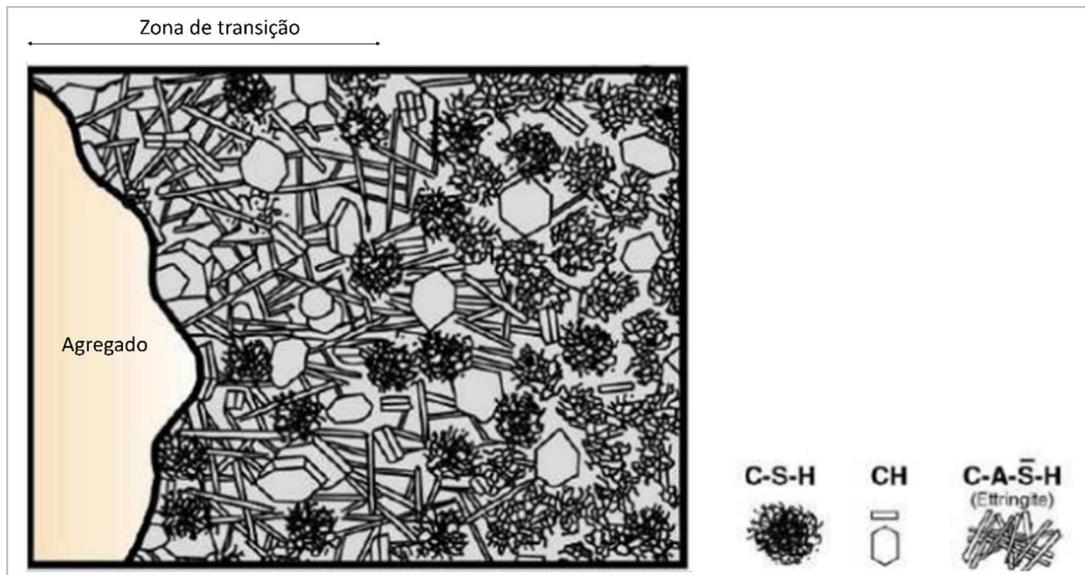


Figura 48: Representação diagramática da matriz da pasta de cimento

Fonte: Adaptado de MEHTA; MONTEIRO (2008)

As Figuras 49, 50, 51, 52 e 53 apresentam, respectivamente, as imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies fraturadas da pasta de cimento endurecidas REF, SS, MC.A, MC.SS10 e MC.SS20, acompanhadas por seus respectivos espectros de energia dispersiva (EDS).

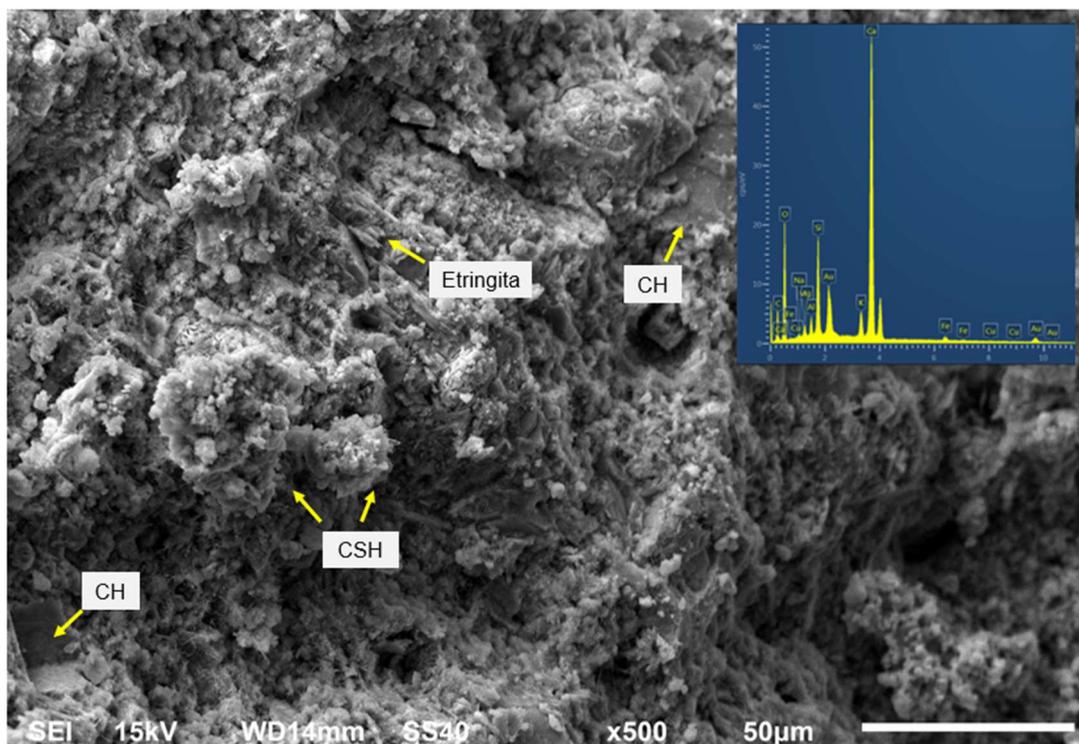


Figura 49: Imagem obtida por MEV e espectro de energia obtido por EDS da pasta REF

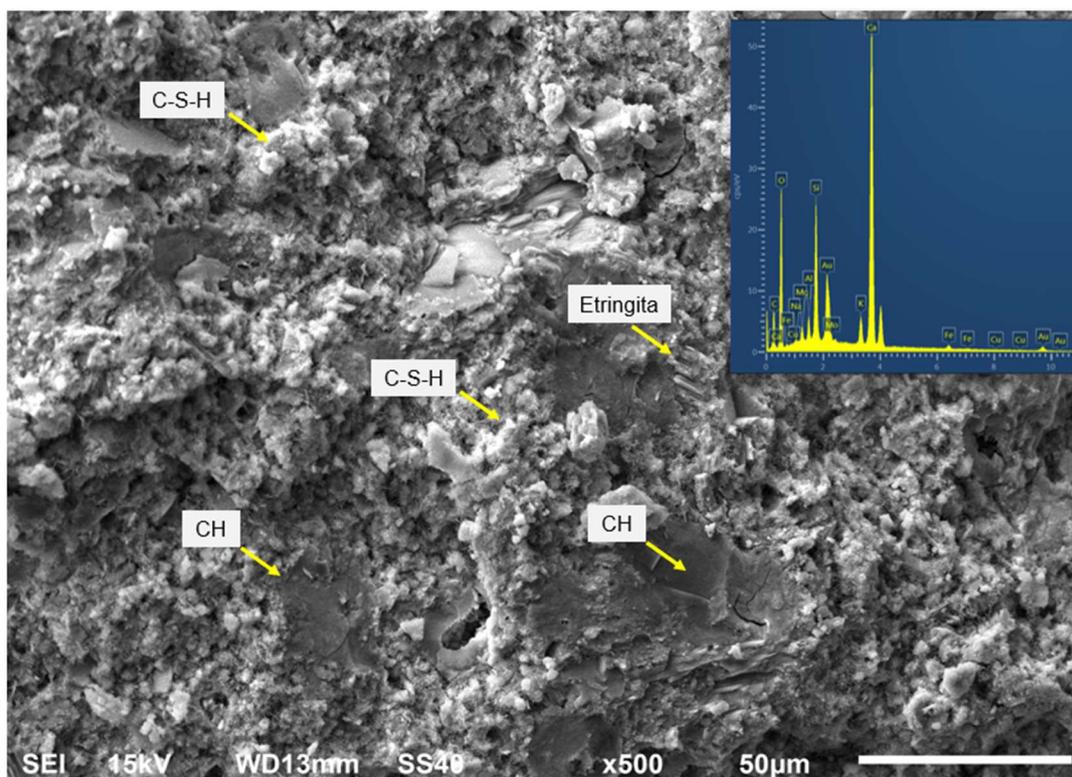


Figura 50: Imagem obtida por MEV e espectro de energia obtido por EDS da pasta SS

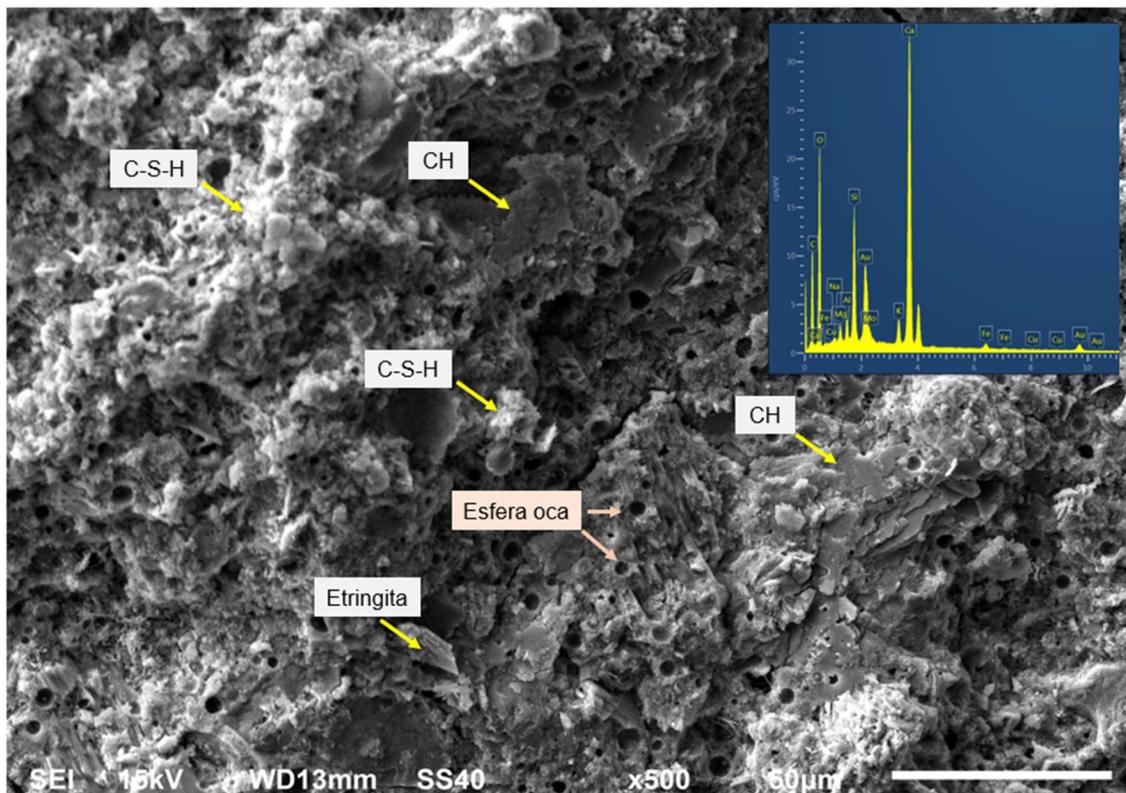


Figura 51: Imagem obtida por MEV e espectro de energia obtido por EDS da pasta MC.A

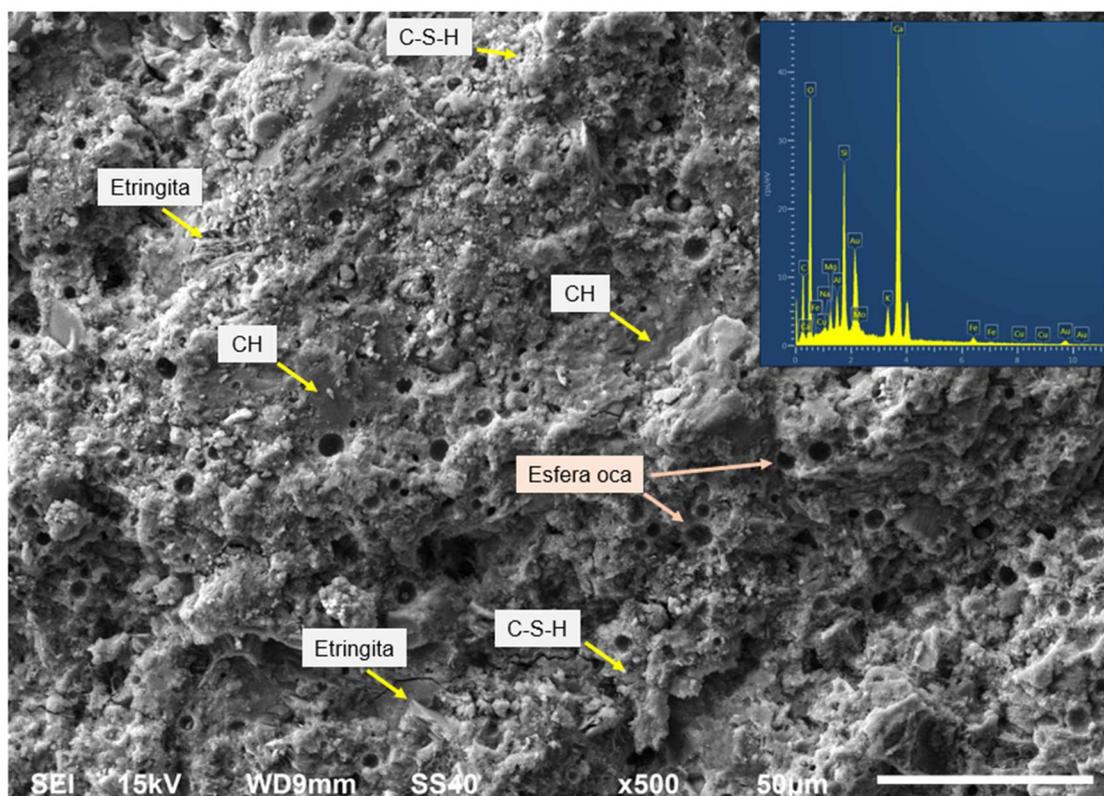


Figura 52: Imagem obtida por MEV e espectro de energia obtido por EDS da pasta MC.SS10

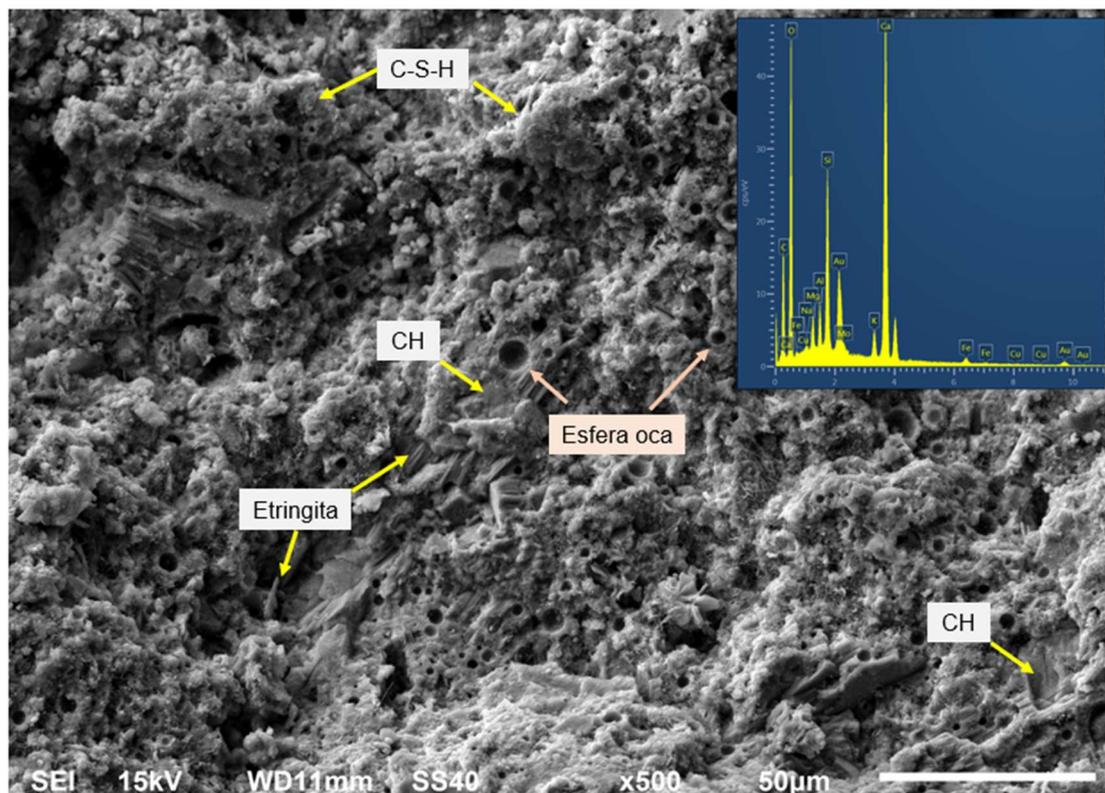


Figura 53: Imagem obtida por MEV e espectro de energia obtido por EDS da pasta MC.SS20

Na Figura 49 observa-se uma distribuição heterogênea dos produtos de hidratação. São identificáveis cristais aciculares ou prismas alongados que sugerem a possível presença de etringita, cristais prismáticos indicativos de hidróxido de cálcio (CH) e o provável gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), conforme descrito por Mehta e Monteiro (2008). O C-S-H é reconhecido por sua estrutura curta e aspecto esponjoso (CILLI et al., 2019), caracterizado por pequenos grânulos interconectados.

Sob análise visual, torna-se evidente que o C-S-H predomina na pasta, sustentando as conclusões discutidas no item 5.2.3 sobre a resistência à compressão da pasta REF. Essa resistência é, em grande parte, atribuída a este produto de hidratação, uma vez que as estruturas de C-S-H, devido à sua elevada área superficial, formam agregados fortemente unidos por forças de *Van der Waals* e demonstram uma notável capacidade de ligação (CASCUDO et al., 2018). Além disso, por meio do espectro de energia da pasta, pode-se verificar a presença dos elementos constituintes das fases hidratadas do cimento Portland, tais como cálcio (Ca), oxigênio (O), silício (Si), alumínio (Al) e outros.

Na pasta SS, como ilustrado na Figura 50, destaca-se principalmente a presença de estruturas que se sugere serem de portlandita (CH) e C-S-H. Além disso, observam-se algumas microfissuras, as quais não estavam presentes na pasta REF. Contudo, com base na análise visual, é desafiador chegar a conclusões definitivas sobre o impacto direto da adição da solução de silicato de sódio na matriz cimentícia. Por outro lado, ao examinar o espectro de energia da pasta SS, observa-se um aumento na intensidade do pico do oxigênio. Isso provavelmente se deve à formação de produtos da reação entre o silicato de sódio e o hidróxido de sódio.

Por sua vez, ao analisar as imagens MEV das pastas com as microcápsulas (Figuras 51 a 53), facilmente nota-se a presença de pequenas esferas ocas por toda a extensão das amostras. Conforme observado por Kanellopoulos et al. (2016), os produtos de hidratação da matriz criaram uma série de “hastes de conexão” que travam mecanicamente as microcápsulas em posição. As Figuras 51, 52 e 53 mostram a notável dispersão uniforme das microcápsulas dentro da pasta. Beglarigale et al (2018), também identificaram por meio do MEV microcápsulas fraturadas embutidas na matriz da pasta de cimento e notaram a evidente resistência na ligação interfacial entre a casca das microcápsulas e a matriz.

É relevante destacar que a ocorrência dessas cavidades ocas é resultado do desempenho eficaz das microcápsulas no momento da fratura, uma vez que a área sob análise foi fraturada de maneira a permitir a observação interna das pastas. Esse comportamento promove a liberação dos agentes de cicatrização das microcápsulas (BEGLARIGALE et al., 2018).

Em todas as pastas que continham as microcápsulas (MC.A, MC.SS10 e MC.SS20), foi identificada a presença de estruturas equivalentes aos produtos de hidratação, principalmente do C-S-H, tanto através da análise topográfica das imagens de MEV quanto pela avaliação dos espectros de energia obtidos por EDS. Conforme observado por Kanellopoulos et al. (2016), isso indica que a hidratação nas proximidades e ao redor da casca polimérica não foi afetada e, portanto, não ocorreram interações desfavoráveis.

Além disso, é notável que, da mesma forma que no espectro de energia da pasta SS, nos espectros das pastas MC.SS10 e MC.SS20, houve um aumento significativo na intensidade do pico de oxigênio. Vale destacar que na pasta com a solução de silicato de sódio 20% no núcleo das microcápsulas, o pico de oxigênio foi ainda mais pronunciado em comparação à pasta contendo a solução de 10%, como era esperado.

Já o espectro de energia da pasta MC.A se mostrou bastante semelhante ao da pasta REF, à exceção do pico de carbono, que demonstrou semelhanças com os espectros das pastas contendo microcápsulas. Esse comportamento se deve à influência dos materiais que compõem as microcápsulas na pasta MC.A.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1. CONCLUSÃO

a) Com relação à Etapa 1: Produção e Caracterização das Microcápsulas:

Com base nos resultados obtidos na caracterização das microcápsulas produzidas, é possível ter conclusões significativas. A análise da morfologia por microscopia óptica revelou que os três tipos de microcápsulas biopoliméricas apresentam uma forma esférica distinta, com diâmetros aparentes em torno de 80 μm , embora com variações notáveis. Apesar de a maioria das microcápsulas produzidas se apresentarem mononucleadas, verificou-se também a presença de algumas polinucleadas. As imagens obtidas evidenciam similaridades entre as microcápsulas deste estudo e aquelas produzidas por Kanellopoulos et al. (2017) e por Shaddel et al. (2018), ambos utilizando a mesma técnica de síntese e material da casca.

A distribuição de tamanho das partículas indicou que as amostras MC.A e MC.SS10 são unimodais e mais homogêneas, apresentando D [4;3] de 40,5 μm e 75,0 μm , respectivamente. Por outro lado, a amostra MC.SS20 revelou uma distribuição bimodal, com D [4;3] de 194,0 μm , indicando a presença de duas populações de partículas e uma menor homogeneidade na formulação.

A análise elementar por EDS evidenciou a predominância de carbono e oxigênio, elementos esperados na composição dos materiais, além da presença de elementos específicos, como sódio e fósforo, na casca das microcápsulas, validando a eficácia do NaTTP como agente reticulante. Nas amostras MC.SS10 e MC.SS20, foi constatada a presença de silicato de sódio, especialmente no núcleo, corroborando a eficácia do processo de produção/encapsulação empregado.

b) Com Relação à Etapa 2: Uso das Microcápsulas em Pastas de Cimento:

Diante dos resultados obtidos nos ensaios de reologia, calorimetria, resistência à compressão axial, determinação da absorção de água e índice de

vazios, bem como por meio da análise da microestrutura da pasta de cimento hidratada por meio da análise MEV-EDS, é possível concluir que a incorporação de microcápsulas contendo silicato de sódio apresenta impactos significativos nas propriedades mecânicas e estruturais da matriz cimentícia.

A análise da reologia revelou que as pastas de cimento, no estado fresco, apresentam comportamento semelhante ao de fluidos binghamianos. Esse comportamento foi evidenciado pelas curvas de fluxo e viscosidade, destacando diferenças significativas entre as pastas, especialmente aquelas contendo microcápsulas. Observou-se que a adição de microcápsulas, conforme esperado, aumenta a viscosidade da pasta de cimento. As pastas MC.A e MC.SS10 apresentaram um aumento de 15,6% e 0,97% na viscosidade em comparação com a pasta REF.

Tal comportamento não foi observado na pasta MC.SS20, a qual apresentou comportamento semelhante à pasta SS, cuja viscosidade reduziu, respectivamente, em 21,32% e 11,63% em comparação com a pasta REF. Supõe-se que na MC.SS20 haja uma menor quantidade de silicato encapsulado (o que deixaria mais silicato livre em solução aquosa) ou que o silicato possa estar aderido à parede da microcápsula, tornando-o mais disponível para reagir com a matriz cimentícia.

Na análise da calorimetria de condução isotérmica, observou-se que as curvas de fluxo de calor obtidas seguem o modelo padrão de uma pasta de cimento Portland convencional. Como esperado, a pasta REF apresentou tempo de início e término da pega dentro dos limites estabelecidos pela NBR 16697. A adição de 16% (v/v) de microcápsulas nas pastas de cimento, incluindo aquelas com água no núcleo, resultou em uma redução do fluxo máximo de calor. Esse efeito torna as pastas adequadas para aplicações em estruturas que demandam menor calor de hidratação. No entanto, essa adição também prolongou o período de indução e, no caso das pastas MC.A e MC.SS10, levou a tempos finais de pega superiores aos limites normativos da NBR 16697, demandando considerações adicionais para aplicação prática. Por outro lado, a presença das microcápsulas contribuiu para identificar melhor o ponto de depleção de sulfato, indicando que foi possível evitar a competição entre as reações do C_3A e do C_3S ,

favorecendo a reação do C_3S que é a responsável por conferir maior resistência ao material.

No que diz respeito à resistência à compressão, observou-se que a presença das microcápsulas vazias (MC.A) exerce um impacto negativo, enquanto a adição de microcápsulas com solução de silicato de sódio (MC.SS10 e MC.SS20) contribuiu positivamente para as propriedades mecânicas da matriz cimentícia. Isso é particularmente relevante quando comparado a estudos anteriores que indicaram perdas significativas de resistência em corpos de prova contendo microcápsulas. Destaca-se que o desempenho positivo das microcápsulas foi mais evidente nas fases iniciais, destacando sua eficácia, principalmente quando a fissuração ocorre nos estágios iniciais do processo de endurecimento.

A análise dos cenários de pré-fissuração revelou que, em geral, as microcápsulas desempenham um papel crucial na autocicatrização autônoma da matriz cimentícia. A resistência das amostras pré-fissuradas, especialmente aquelas com microcápsulas contendo silicato de sódio, mostrou-se comparável e, em alguns casos, superior às amostras de controle. Embora seu impacto seja mais pronunciado nas fases iniciais e quando a fissura ocorre inicialmente, elas contribuem para um processo de recuperação de resistência mais eficiente em comparação com sistemas que não as incluem. Esse comportamento destaca o potencial cicatrizante das microcápsulas, oferecendo uma solução eficiente para a recuperação de resistência em corpos de prova pré-fissurados.

Os resultados da absorção de água e índice de vazios indicaram um aumento na absorção associado a maiores índices de vazios nas amostras com microcápsulas contendo silicato de sódio e na amostra contendo silicato de sódio livre. Especificamente, as amostras SS, MC.SS10 e MC.SS20 apresentam aumentos de 6,6%, 14,0% e 22,9%, respectivamente, na absorção de água em comparação com a amostra REF. No entanto, esse aumento na absorção não se traduziu em uma redução significativa na resistência, sugerindo que os poros responsáveis pela absorção eram predominantemente pequenos, não afetando a proporção de poros maiores essenciais para a resistência.

A análise MEV-EDS foi crucial para investigar o impacto das diferentes adições nas pastas de cimento hidratadas em comparação com a amostra de referência. Os resultados revelaram uma microestrutura dominada por produtos de hidratação, como etringita (AFt), hidróxido de cálcio (CH) e gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), corroborando com as observações de Mehta e Monteiro (2008). Na pasta SS, identificou-se a presença de portlandita (CH) e C-S-H, além de microfissuras, enquanto nas pastas com microcápsulas observou-se uma dispersão uniforme dessas estruturas, indicando um eficiente travamento mecânico. Esses resultados contribuem para uma compreensão mais abrangente do comportamento das pastas de cimento em relação à sua microestrutura e às adições estudadas.

Em suma, os resultados obtidos reforçam a viabilidade e eficácia do uso de microcápsulas contendo silicato de sódio como veículos de aditivos benéficos para aprimorar o desempenho do cimento, especialmente em termos de aut cicatrização e resistência à compressão. Essas descobertas representam contribuições valiosas para o avanço da tecnologia de materiais de construção, oferecendo alternativas promissoras para o desenvolvimento de concretos mais duráveis e resilientes.

6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados destacam a importância de compreender a interação entre os componentes da matriz cimentícia, especialmente quando são introduzidos aditivos como as microcápsulas. A influência variável do silicato de sódio nas pastas destaca a complexidade desses sistemas e a necessidade de análises detalhadas para otimizar suas propriedades e desempenho. Portanto, as conclusões deste estudo fornecem *insights* valiosos para a formulação e aplicação de pastas de cimento com microcápsulas, contribuindo para o avanço no desenvolvimento de materiais de construção mais eficientes e sustentáveis.

a) Em relação a Etapa 1, sugere-se:

- Testar novas combinações de tensoativos para avaliar a possibilidade

de encapsular concentrações mais altas de silicato de sódio;

- Realizar um estudo de estabilidade testando diferentes concentrações do reticulante NaTTP;
- Calcular o rendimento das microcápsulas produzidas e quantificar o teor de silicato de sódio encapsulado;
- Verificar técnicas de secagem das microcápsulas que mantenha sua integridade;
- Realizar outras técnicas de caracterização das microcápsulas como DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) e FTIR (*Fourier-transform infrared spectroscopy*).

b) Em relação a Etapa 2, sugere-se:

- Fixar a proporção de microcápsulas para avaliar a influência da relação a/c utilizando o mesmo tipo de cimento Portland;
- Fixar a proporção de microcápsulas para avaliar a influência tipo de cimento Portland;
- Avaliar a influência de diferentes concentrações de microcápsulas inseridas na pasta de cimento;
- Avaliar a influência das microcápsulas em argamassas e concretos;
- Realizar outros ensaios com a matriz cimentícia como: resistência à tração na flexão, absorção de água por capilaridade, método de Kantro, permeabilidade ao ar, penetração de cloretos e penetração de sulfatos;
- Realizar um acompanhamento da evolução do fechamento das fissuras após a fissuração dos CPs.

7. PRODUÇÕES CIENTÍFICAS RESULTANTES DESTE TRABALHO

7.1. TRABALHOS PUBLICADOS

- ***Production of Biopolymeric Microcapsules containing Sodium Silicate for Self-Healing in Cementitious Materials.*** 3rd International Conference on Civil Engineering Fundamentals and Applications (ICCEFA'22). Virtual Conference, 2022. DOI:10.11159/iccefa22.138. Disponível em:
https://avestia.com/ICCEFA2022_Proceedings/files/paper/ICCEFA_138.pdf
(MASCARENHAS et al., 2022)
- ***Análise Calorimétrica de Materiais Cimentícios Autocicatrizantes Contendo Concentrações Variadas de Silicato de Sódio em Microcápsulas Biopoliméricas.*** Anais do 24^o Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ). Salvador-BA, 2023. Disponível em:
<https://proceedings.science/cobeq-2023/trabalhos/analise-calorimetrica-de-materiais-cimenticios-autocicatrizantes-contendo-concen?lang=pt-br>
(MASCARENHAS et al., 2023)
- ***Analysis of Hydration Heat in Cement Pastes with Addition of Sodium Silicate Microcapsules by Isothermal Calorimetry.*** 3rd International Conference on Civil Engineering Fundamentals and Applications (ICCEFA'22). Virtual Conference, 2022. DOI:10.11159/iccefa22.139. Disponível em:
https://avestia.com/ICCEFA2022_Proceedings/files/paper/ICCEFA_139.pdf
(MAGNAGO et al., 2022a)
- ***Avaliação da Autocicatrização de Materiais Cimentícios Contendo Silicato de Sódio Incorporado em Micropartículas Poliméricas.*** 24^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (24^o CBECiMat). Água de Lindóia-SP, 2022.

Disponível em:

<https://www.cbecimat.com.br/anais/PDF/IVn13-001.pdf>

(MAGNAGO et al., 2022b)

7.2. CERTIFICADO “BEST PAPER AWARD”

O artigo intitulado “**Production of Biopolymeric Microcapsules containing Sodium Silicate for Self-Healing in Cementitious Materials**” (“Produção de Microcápsulas Biopoliméricas contendo Silicato de Sódio para Autocicatrização de Materiais Cimentícios”) publicado e apresentado na 3ª Conferência Internacional sobre Fundamentos e Aplicações da Engenharia Civil (3rd International Conference on Civil Engineering Fundamentals and Applications (ICCEFA’22)) foi reconhecido como o melhor artigo do congresso, recebendo o certificado “Prêmio de Melhor Artigo”, dentre os dois artigos premiados.



7.3. TRABALHO A PUBLICAR

- O artigo intitulado “*Biopolymeric Microcapsules Containing Different Concentrations of Sodium Silicate as Admixture in Cement Pastes for Autonomous Self-Healing*” reúne todos os resultados obtidos neste

trabalho. Preferencialmente ele será publicado no periódico *Construction Building Materials*.

7.4. PRODUÇÕES RESULTANTES DE TRABALHOS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DE ALUNOS DE GRADUAÇÃO

- **Autocicatrização de fissuras em produtos cimentícios com o uso de microcápsulas de silicato de sódio.** Congresso da Universidade Federal da Bahia (Congresso UFBA 75 anos). Salvador-BA, 2021.
Disponível em:
https://congresso75anos.ufba.br/wp-content/uploads/2021/11/congresso-ufba-75anos_caderno-resumos.pdf, pag. 336.
(PRATES et al., 2021)
- **Produção de Microcápsulas Contendo Silicato de Sódio Visando Autocicatrização de Materiais Cimentícios.** XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Maringá-PR, 2022.
Disponível em:
<https://even3.blob.core.windows.net/anais/547979.pdf>
(PRATES et al., 2022)
- **Produção de microcápsulas contendo silicato de sódio visando autocicatrização de materiais cimentícios.** Congresso da Universidade Federal da Bahia (Congresso UFBA 2023). Salvador-BA, 2023.
Disponível em:
https://proext.ufba.br/sites/proext.ufba.br/files/congresso-ufba-2023.1_caderno-resumos_miolo.pdf, pag. 329.
(PRATES et al., 2023)
- **Influência do teor de silicato de sódio na produção de microcápsulas poliméricas para aplicação em materiais cimentícios.** Congresso da Universidade Federal da Bahia (Congresso UFBA 2023). Salvador-BA, 2023.
Disponível em:
https://proext.ufba.br/sites/proext.ufba.br/files/congresso-ufba-2023.1_caderno-resumos_miolo.pdf, pag. 327.
(SANTOS et al., 2023)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11578: Cimento Portland composto**. Rio de Janeiro: ABNT, 1991. 5 p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697: Cimento Portland - Requisitos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2018. 12 p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6118: Projeto de estruturas de concreto - Procedimento**. Rio de Janeiro: ABNT, 2014. 238 p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2019. 12 p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica**. Rio de Janeiro: ABNT, 2005. 4 p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9831: Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos - Requisitos e métodos de ensaio**. Rio de Janeiro: ABNT, 2006. 36 p.
- ALEXANDRE, J. D. B.; BARROSO, T. L. C. T.; FURTADO, R. F. Microencapsulamento de óleos fixos e voláteis por coacervação complexa: uma revisão. *Research Gate*, 2021.
- ALGHAMRI, R.; KANELLOPOULOS, A.; AL-TABBAA, A. Impregnation and encapsulation of lightweight aggregates for self-healing concrete. *Construction and Building Materials*, v. 124, p. 910–921, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.143>
- ANDRADE NETO, J. da S.; DE LA TORRE, A. G.; KIRCHHEIM, A. P. Effects of sulfates on the hydration of Portland cement – A review. *Construction and Building Materials*, v. 279, p. 17, 2021.
- BEAUDOIN, J.; ODLER, I. Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 5. ed., United Kingdom: Elsevier Ltd., 2019. cap. 5, p. 157–250.
- BEGLARIGALE, A.; SEKI, Y.; DEMIR, N. Y.; YAZICI, H. Sodium silicate/polyurethane microcapsules used for self-healing in cementitious materials: Monomer optimization, characterization, and fracture behavior. *Constr Build Mater.*, v. 162, p. 57–64, 2018.
- BHUPATHYRAAJ, M.; AHUJA, A.; DEORI, G.; ALI, H. A.; BALUSHI, H. S. A. AI. CURRENT TRENDS IN PHARMACEUTICAL MICROENCAPSULATION TECHNOLOGIES : A REVIEW. v. 7, n. 10, p. 687–692, 2020.
- BIANCHIN, F. H. *Avaliação da Autocicatrização em Concretos Produzidos com Aditivo Cristalizante e Fissurados nas Primeiras Idades*. 2018. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/188442>

BIOCHEMIAL LTDA., D. Os Tipos De Gomas E Suas Aplicações Na Indústria. ***Aditivos & Ingredientes***, p. 30–40, 2015.

BUTSTRAEN, C.; SALAÜN, F. Preparation of microcapsules by complex coacervation of gum Arabic and chitosan. ***Carbohydrate Polymers***, v. 99, p. 608–616, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.006>

CAPPELLESSO, V. G. ***Avaliação da autocicatrização de fissuras em concretos com diferentes cimentos***. 2018. 295 p. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura. Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, 2018.

CAPPELLESSO, V. G.; VAN MULLEM, T.; GRUYAERT, E.; VAN TITTELBOOM, K.; DE BELIE, N. Bacteria-based self-healing concrete exposed to frost salt scaling. ***Cement and Concrete Composites***, p. 105016, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.105016>

CAPPELLESSO, V. G.; VAN MULLEM, T.; GRUYAERT, E.; VAN TITTELBOOM, K.; DE BELIE, N. Self-healing bacterial concrete exposed to freezing and thawing associated with chlorides. ***Proceedings Resilient Materials 4 Life 2020 (RM4L2020)***, n. September, p. 241–246, 2021.

CARVALHO, I. T.; ESTEVINHO, B. N.; SANTOS, L. Application of microencapsulated essential oils in cosmetic and personal healthcare products - A review. ***International Journal of Cosmetic Science***, v. 38, n. 2, p. 109–119, 2016.

CASCUDO, O.; FERNANDES, J. H. A.; DOS SANTOS, T. O.; CARASEK, H. Contribuição à caracterização nanoestrutural de pastas de cimento por meio da técnica de Microscopia de Força Atômica. ***Revista Materia***, v. 23, n. 1, , 2018.

CHOUDHURY, N.; MEGHWAL, M.; DAS, K. Microencapsulation: An overview on concepts, methods, properties and applications in foods. ***Food Frontiers***, v. 2, n. 4, p. 426–442, 2021.

CILLI, S. L.; SILVA, H. C.; FILHO, A. W.; DE MOURA, M. R.; AOUADA, F. A. Otimização de metodologia de obtenção de pastas cimentícias contendo hidrogéis. ***Journal of Experimental Techniques and Instrumentation***, v. 2, n. 1, p. 1–9, 2019.

DALTIN, D. ***Tensoativos: Química, propriedades e aplicações***. São Paulo: Blucher, 2011. 330 p.

DE BELIE, N.; GRUYAERT, E.; AL-TABBAA, A.; ANTONACI, P.; BAERA, C.; BAJARE, D.; DARQUENNES, A.; DAVIES, R.; FERRARA, L.; JEFFERSON, T.; LITINA, C.; MILJEVIC, B.; OTLEWSKA, A.; RANOGAJEC, J.; ROIG-FLORES, M.; PAINE, K.; LUKOWSKI, P.; SERNA, P.; TULLIANI, J. M.; VUCETIC, S.; WANG, J.; JONKERS, H. M. A Review of Self-Healing Concrete for Damage Management of Structures. ***Advanced Materials Interfaces***, v. 5, n. 17, , 2018.

DE PAULA, L. G. ***Análise Termoeconômica do Processo de Produção de Cimento Portland com Co-processamento de Misturas de Resíduos***. 2009. 179 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais, 2009. Disponível em: <https://repositorio.unifei.edu.br/jspui/handle/123456789/1589>

DE ROOIJ, M.; TITTELBOOM, K. V.; DE BELIE, N.; SCHLANGEN, E. **Self-Healing Phenomena in Cement-Based Materials**. V 11, New York: Dordrecht: Springer Netherlands, 2013.

DE ROOIJ, M.; VAN TITTELBOOM, K.; DE BELIE, N.; SCHLANGEN, E. **Self-healing phenomena in cement-based materials: State-of-the-Art Report of RILEM Technical Committee 221-SHC: Self-Healing Phenomena in Cement-Based Materials**. [S.l.]: Springer Dordrecht, 2011.

DE SOUZA E CASTRO, N. L. **ENCAPSULAMENTO DE ATIVOS HIDROFÍLICOS EM MICROPARTÍCULAS DE AMIDO**. [S.l: s.n.], 2020.

DONG, Z. J.; XIA, S. Q.; HUA, S.; HAYAT, K.; ZHANG, X. M.; XU, S. Y. Optimization of cross-linking parameters during production of transglutaminase-hardened spherical multinuclear microcapsules by complex coacervation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 63, n. 1, p. 41–47, 2008.

DRY, C. In-Service Repair of Highway Bridges and Pavements by Internal Time-Release Repair Chemicals. **Innovations Deserving Exploratory Analysis Programs**, 2001.

FANGMEIER, M.; LEHN, D. N.; MACIEL, M. J.; VOLKEN DE SOUZA, C. F. Encapsulation of Bioactive Ingredients by Extrusion with Vibrating Technology: Advantages and Challenges. **Food and Bioprocess Technology**, v. 12, n. 9, p. 1472–1486, 2019.

FONSECA, J. M. M. Da. **ESTUDO DA ADIÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO ALCALINO EM COMPONENTES CIMENTÍCIOS**. 2020. 121 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2021., 2020.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811–816, 2006.

GHOSH, S. K. Functional Coatings and Microencapsulation: A General Perspective. **Functional Coatings: By Polymer Microencapsulation**, p. 1–28, 2006.

GIANNAROS, P.; KANELLOPOULOS, A.; AL-TABBAA, A. Sealing of cracks in cement using microencapsulated sodium silicate. **Smart Materials and Structures**, v. 25, n. 8, p. 12, 2016.

GOBBO, L. de A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld**. 2003. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

GOMES, F. P. **Curso De Estatística Experimental**. 13ª, São Paulo: Liv. Nobel S.A, 1990. 467 p.

GONÇALVES, N. D. **Encapsulação de óleo essencial de tomilho e avaliação como potencial ingrediente funcional tecnológico**. 2016. 90 p. Dissertação (Mestrado em Ciências da Nutrição e do Esporte e Metabolismo) - Unicamp, 2016.

GONÇALVES, S. C. Poder e civilização no Brasil Imperial. A monarquia na

perspectiva da história das ideias. *Diálogos Latinoamericanos*, n. 20, p. 48–71, 2013.

GULÃO, E. da S. **MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE GENGIBRE (*Zingiber officinale Roscoe*) POR COACERVAÇÃO COMPLEXA**. 2018. 164 p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro., 2018.

GUPTA, P.; NAYAK, K. K. Characteristics of protein-based biopolymer and its application. *Polymer Engineering & Science*, v. 55, n. 3, p. 485–498, 2015.

HARRISSON, A. M. Constitution and Specification of Portland Cement. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 5. ed., United Kingdom: Elsevier Ltd., 2019. cap. 4, p. 87–155.

HELENE, P.; ANDRADE, T. **Concreto de Cimento Portland - Materiais de Construção Civil e Princípios de ciência e Engenharia Civil dos Materiais - Volume 2**. [S.l.: s.n.], 2007. 970–1005 p.

HILLOULIN, B.; TITTELBOOM, K. Van; GRUYAERT, E.; BELIE, N. De; LOUKILI, A. Design of polymeric capsules for self-healing concrete. *Cement & Concrete Composites*, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.09.022>

HONÓRIO, H. M. **Canal Pesquisa - ANOVA 2 critérios de medidas repetidas à jato! (JAMOVI) [Video]**. YouTube. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=FSxjm8voAGA&t=952s>. Acesso em: 10 nov. 2023.

HUANG, H.; YE, G. Application of sodium silicate solution as self-healing agent in cementitious materials. *International RILEM Conference on Advances in Construction Materials Through Science and Engineering*, p. 530–536, 2011.

HUANG, H.; YE, G.; SHUI, Z. Feasibility of self-healing in cementitious materials – By using capsules or a vascular system? *Construction and Building Materials*, 2014.

IBRACON. Concreto: Material Construtivo Mais Consumido No Mundo. *Revista Concreto & Construções - Instituto Brasileiro de Concreto (IBRACON)*, v. XXXVII, n. 53, p. 77, 2009.

IRICO, S.; BOVIO, A. G.; PAUL, G.; BOCCALERI, E.; GASTALDI, D.; MARCHESE, L.; BUZZI, L.; CANONICO, F. A solid-state NMR and X-ray powder diffraction investigation of the binding mechanism for self-healing cementitious materials design: The assessment of the reactivity of sodium silicate based systems. *Cement and Concrete Composites*, v. 76, p. 57–63, 2017.

JAMEKHORSHID, A.; SADRAMELI, S. M.; FARID, M. A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 31, p. 531–542, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.033>

JOHANSEN, V.; EIRIKSSON, A. O.; THEISEN, K. Manufacture of Portland Cements. *Cements Research Progress*. 5. ed., [S.l.]: Elsevier Ltd., 2019. p. 31–

56.

KANELLOPOULOS, A.; GIANNAROS, P.; AL-TABBAA, A. The effect of varying volume fraction of microcapsules on fresh , mechanical and self-healing properties of mortars. **Construction and Building Materials**, v. 122, p. 577–593, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.119>

KANELLOPOULOS, A.; GIANNAROS, P.; PALMER, D.; KERR, A.; AL-TABBAA, A. Polymeric microcapsules with switchable mechanical properties for self-healing concrete: synthesis, characterisation and proof of concept. **Smart Mater Struct.**, v. 26, n. 4, p. 15, 2017.

KUMAR, A. .; THAKUR, P. .; KUMAR, A. In Vitro Evaluation of Insulin Release from Chitosan-Alginate Macrobeads. **J. Pharm. Innov.**, p. 1–9, 2021.

LITINA, C.; AL-TABBAA, A. First generation microcapsule-based self-healing cementitious construction repair materials. **Constr Build Mater.**, v. 255, p. 14, 2020.

LIU, S.; LOW, N. H.; NICKERSON, M. T. Entrapment of flaxseed oil within gelatin-gum Arabic capsules. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 87, n. 7, p. 809–815, 2010.

LYRA, J. S. **Estudo da Influência de Policarboxilato Comercial na Hidratação, Reologia e Físico-Química de Superfície do Cimento**. 2010. 99 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2010., 2010.

MAGGIOLI, M. F. **Retenção de óleo de café verde em complexos coacervados de proteínas concentradas do soro de leite ou soja e goma arábica**. 2014. 95 p. Universidade Federal de Goiás, 2014.

MAGNAGO, E. M.; MASCARENHAS, A. C. M.; GONÇALVES, J. P.; CABRAL-ALBUQUERQUE, E. C. M. Analysis of Hydration Heat in Cement Pastes with Addition of Sodium Silicate Microcapsules by Isothermal Calorimetry. **Proceedings of the 3rd International Conference on Civil Engineering Fundamentals and Applications (ICCEFA'22)**, v. 48, n. 139, p. 4, 2022. a.

MAGNAGO, E. M.; MASCARENHAS, A. C. M.; GONÇALVES, J. P.; CABRAL-ALBUQUERQUE, E. C. M. Avaliação da autocicatrização de materiais cimentícios contendo silicato de sódio incorporado em micropartículas poliméricas. **24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (24º CBECiMat)**, p. 1–7, 2022. b. Disponível em: <https://www.cbecimat.com.br/anais/PDF/IVn13-001.pdf>

MASCARENHAS, A. C. M.; MAGNAGO, E. M.; GONÇALVES, J. P.; CABRAL-ALBUQUERQUE, E. C. M. Production of Biopolymeric Microcapsules containing Sodium Silicate for Self-Healing in Cementitious Materials. **Proceedings of the 3rd International Conference on Civil Engineering Fundamentals and Applications (ICCEFA'22)**, n. 138, , 2022.

MASCARENHAS, A. C. M.; MATOS, S. R. C.; GONÇALVES, J. P.; CABRAL-ALBUQUERQUE, E. C. M. Análise calorimétrica de materiais cimentícios autocicatrizantes contendo concentrações variadas de silicato de sódio em microcápsulas biopoliméricas. p. 1–6, 2023.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedade e Materiais**. 2ª edição, [S.l.]: IBRACON, 2014. 751 p.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 3ª, São Paulo: IBRACON, 2008.

MIERE, F.; TEUSDEA, A. C. .; LASLO, V. .; FRITEA, L. .; MOLDOVAN, L. .; COSTEA, T. .; UIVAROŞAN, D. .; VICAS, S. I. .; PALLAG, A. Natural Polymeric Beads for Encapsulation of *Stellaria media* Extract with Antioxidant Properties. **Mater. Plast.**, v. 56, p. 671–679, 2019.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica de Lehninger**. 6th. ed., Porto Alegre: Artmed, 2014.

NUNES, G. L.; DA SILVA, T. M.; HOLKEM, A. T.; SCHLEY, V.; DE MENEZES, C. R. Microencapsulação de culturas probióticas : princípios do método de spray drying. **Ciência e Natura**, v. 37, n. Ed. Especial-Nano e Microencapsulação de compostos bioativos e probióticos em alimentos, p. 132–141, 2015.

PACHECO, F.; BOSCAINI, C. H.; GAUTO, T. N.; MÜLLER, V.; EHRENBRING, H. Z.; MODOLO, R. C. E.; TUTIKIAN, B. F. Evaluation of concrete self-healing by encapsulated sodium metasilicate in perlite and expanded clay. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 16, n. 2, p. 1–14, 2023.

PASSOS, L. D. **AUTOCICATRIZAÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS COM APLICAÇÃO DE MICROCÁPSULAS CONTENDO SILICATO DE SÓDIO**. 2019. Federal da Bahia, 2019.

PEREIRA, V.; SANTOS, J.; LEITE, F.; ESCÓRCIO, P. Using BIM to improve building energy efficiency – A scientometric and systematic review. **Energy and Buildings**, v. 250, , 2021.

PRATA, A. S.; ZANIN, M. H. A.; RÉ, M. I.; GROSSO, C. R. F. Release properties of chemical and enzymatic crosslinked gelatin-gum Arabic microparticles containing a fluorescent probe plus vetiver essential oil. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 67, n. 2, p. 171–178, 2008.

PRATES, T. G. M.; MASCARENHAS, A. C. M.; GONÇALVES, J. P.; CABRAL-ALBUQUERQUE, E. C. M. Autocicatrização de fissuras em produtos cimentícios com o uso de microcápsulas de silicato de sódio. In: CONGRESSO DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA (CONGRESSO UFBA 75 ANOS)., 2021, Salvador. p. 336.

PRATES, T. G. M.; MASCARENHAS, A. C. M.; MAGNANO, E. M.; GONÇALVES, J. P.; CABRAL-ALBUQUERQUE, E. C. M. Produção de Microcápsulas Contendo Silicato de Sódio Visando Autocicatrização de Materiais Cimentícios. **XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, 2022.

PROVIS, J. L.; DEVENTER, J. S. J. Van. Geopolymers and Other Alkali-Activated Materials. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. [S.l: s.n.], 2019. p. 779–805.

QUARCIONI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento portland: estudo em pasta**. 2008. 172 p. Tese

(Doutorado em Engenharia de Construção Civil e Urbana). São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008., 2008.

QUINTANILHA, R. C. **A UTILIZAÇÃO DE GOMA ARÁBICA COMO AGENTE ESTABILIZANTE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLI(ANILINA)**. 2015. 1–146 p. Universidade Federal do Paraná, 2015.

RAZOLA-DÍAZ, M. del C.; GUERRA-HERNÁNDEZ, E. J.; GARCÍA-VILLANOVA, B.; VERARDO, V. Recent developments in extraction and encapsulation techniques of orange essential oil. **Food chemistry**, v. v.354, , 2021.

RÉ, M. I. Microencapsulation by spray drying. **Drying Technology: An International Journal**, v. 16, n. 6, p. 1195–1236, 1998.

RIBEIRO DE SOUZA, L. Design and synthesis of microcapsules using microfluidics for autonomic self-healing in cementitious materials. n. July, p. 1–203, 2017. Disponível em: <https://aspace.repository.cam.ac.uk/handle/1810/269746>

ROSSI, W. S. **Síntese, Caracterização E Aplicações De Microcápsulas De Óleo Essencial De Laranja (Citrus Sinensis) Em Tecidos 100 % Algodão**. 2022. 250 p. Tese. (Doutorado em Engenharia Têxtil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2022.

SANTOS, T. B.; MAGNANO, E. M.; MASCARENHAS, A. C. M.; GONÇALVES, J. P.; CABRAL-ALBUQUERQUE, E. C. M. Influência do teor de silicato de sódio na produção de microcápsulas poliméricas para aplicação em materiais cimentícios. **Congresso da Universidade Federal da Bahia (Congresso UFBA 2023)**, 2023.

SARIKA, P. R.; PAVITHRAN, A.; JAMES, N. R. Cationized gelatin/gum arabic polyelectrolyte complex: Study of electrostatic interactions. **Food Hydrocolloids**, v. 49, p. 176–182, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.02.039>

SCHMITT, C.; ABERKANE, L.; SANCHEZ, C. **Handbook of hydrocolloids**. 2nd. ed., [S.l.]: Woodhead Publishing Limited, 2009. 420-76 p.

SCHMITT, C.; TURGEON, S. L. Protein/polysaccharide complexes and coacervates in food systems. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 167, n. 1–2, p. 63–70, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2010.10.001>

SEFF, L.; FOLGUERAS, M. V.; HOTZA, D. Hidratação do cimento CP V ARI-RS: Influência da água nas reações de hidratação. In: 49° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2005, São Pedro, SP. p. 12.

SHADDEL, R.; HESARI, J.; AZADMARD-DAMIRCHI, S.; HAMISHEHKAR, H.; FATHI-ACHACHLOUEI, B.; HUANG, Q. Use of gelatin and gum Arabic for encapsulation of black raspberry anthocyanins by complex coacervation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 1800–1810, 2018.

SILVA, C.; RIBEIRO, A.; FERREIRA, D.; VEIGA, F. Administração oral de peptídeos e proteínas: II. Aplicação de métodos de microencapsulação. **Revista**

Brasileira de Ciências Farmacêuticas, v. 39, n. 1, p. 1–20, 2003.

SILVA, T. M. Da; RODRIGUES, L. Z.; NUNES, G. L.; CODEVILLA, F.; BONA, C.; MENEZES, C. R. De. Encapsulação de compostos bioativos por coacervação complexa. **Ciência e Natura**, v. 37, p. 56–64, 2015.

SILVA, M. P.; TULINI, F. L.; MARTINS, E.; PENNING, M.; FÁVARO-TRINDADE, C. S.; PONCELET, D. Comparison of extrusion and co-extrusion encapsulation techniques to protect *Lactobacillus acidophilus* LA3 in simulated gastrointestinal fluids. **Lwt**, v. 89, n. October 2017, p. 392–399, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.11.008>

SOUSA, A. R. O. De. **Levantamento teórico do efeito da adição de materiais pozolânicos em sistemas de pastas de cimento para poços de petróleo**. 2018. 51 p. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Feral da Paraíba, 2018.

SUAVE, J.; DALL'AGNOL, E. C.; PEZZIN, A. P. T.; SILVA, D. A. K.; MEIER, M. M.; SOLDI, V. Microencapsulação: Inovação em diferentes áreas. **Revista Saúde e Ambiente / Health and Environment Journal**, v. 7, n. 2, p. 12–20, 2006.

TIMILSENA, Y. P.; AKANBI, T. O.; KHALID, N.; ADHIKARI, B.; BARROW, C. J. Complex coacervation: Principles, mechanisms and applications in microencapsulation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, p. 1276–1286, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.144>

VAN DER ZWAAG, S. **Self Healing Material - An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science**. [S.l.]: Springer, 2007.

VAN TITTELBOOM, K.; DE BELIE, N. Self-healing in cementitious materials - a review. **Materials**, v. 6, n. 6, p. 2182–2217, 2013.

VELLOSO, F. T. **Desenvolvimento e caracterização de microcápsulas de alginato / quitosana contendo ácido retinóico e óleo de babaçu**. [S.l.: s.n.], 2008.

WITZLEBEN, S. T. Acceleration of Portland cement with lithium, sodium and potassium silicates and hydroxides. **Materials Chemistry and Physics**, v. 243, , 2020.

ZHANG, C.; LIU, R.; CHEN, M.; LI, X.; ZHU, Z.; YAN, J. Effects of independently designed and prepared self-healing granules on self-healing efficiency for cement cracks. **Construction and Building Materials**, v. 347, n. 128626, , 2022.

APÊNDICE A - Análise Cientométrica

A.1. METODOLOGIA

Com o objetivo de enriquecer a análise do cenário atual no âmbito da autocicatrização de materiais cimentícios empregando microcápsulas poliméricas, foi empregada uma abordagem metodológica dividida em três fases, conforme esquematizado na Figura A-1 e detalhado a seguir.

A seleção da base de dados *SciVerse Scopus* foi embasada na sua extensividade enquanto a maior plataforma de resumos e citações de literatura científica revisada por pares. Além disso, sua disponibilidade de ferramentas inteligentes que facilitam análises bibliométricas também justificou sua escolha.

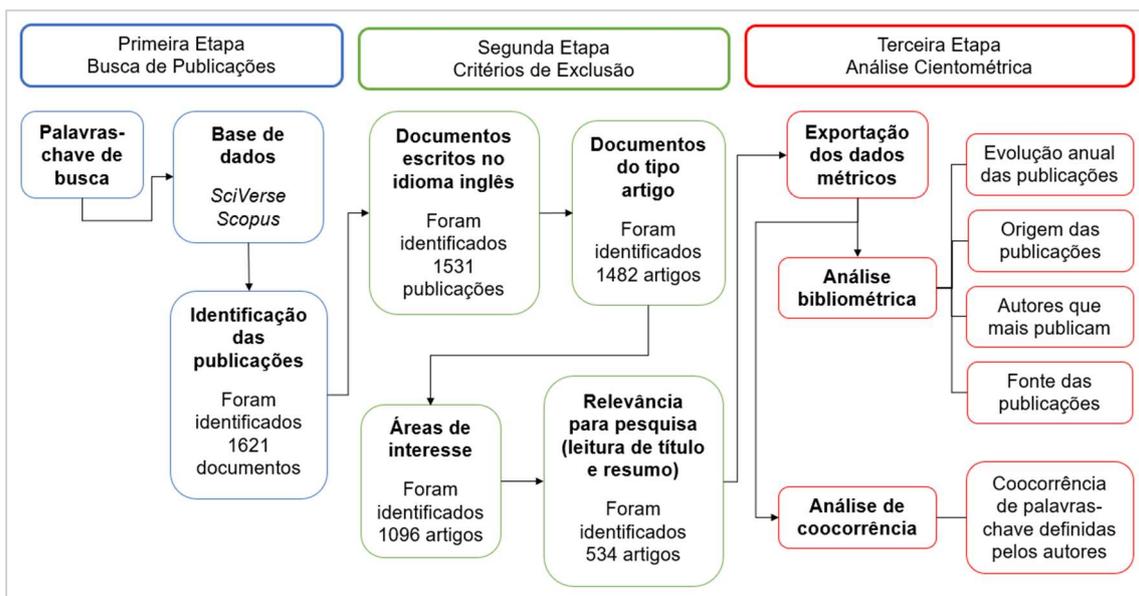


Figura A - 1: Metodologia da Pesquisa Cientométrica

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

➤ Primeira Etapa: Busca de Publicações

Após identificar os principais autores que se dedicam a este tema, foi realizado um levantamento das palavras-chave empregadas em seus artigos disponíveis na Scopus. Através de uma busca utilizando esses termos, foi possível descobrir outros autores e grupos de pesquisa na mesma área de conhecimento, bem como identificar outras palavras-chave frequentemente utilizadas por eles.

A partir dessa investigação preliminar, foram identificados 47 termos que apresentam recorrência significativa nos principais trabalhos publicados. Estes termos foram organizados em quatro categorias, conforme apresentado no Quadro A-1. A categoria (H) engloba 18 termos relacionados à autocicatrização. A categoria (R) compreende 7 termos ligados à reparação. As categorias (C) e (E), ambas com 11 termos, abarcam, respectivamente, as palavras associadas aos materiais cimentícios e à encapsulação ou microencapsulação polimérica.

Quadro A - 1: Termos de busca categorizados

Categoria	Termos de busca
H	Self-healing OR "Self-healing systems" OR "Self-healing materials" OR "Self-healing properties" OR "Self-healing kinetics" OR "Self-healing technologies" OR "Self-healing cement" OR "Self-healing performance" OR "Self-healing applications" OR "Self-healing concrete" OR "Self-healing of cracks" OR "Autonomous healing" OR "Healed concrete" OR "Healing agents" OR "Self-healed concrete" OR "Autonomous self-healing" OR "Self-healing mechanism" OR "Crack-healing"
R	"Repair system" OR "Repair agents" OR "Repair materials" OR "Repair efficiencies" OR "Self-repairing" OR "Crack repair" OR "Self-repair"
C	Concrete OR Cement OR "Cementitious systems" OR "Concrete repair" OR "Cementitious materials" OR "Cementitious matrices" OR "Cementitious composites" OR "Concrete matrix" OR "Concrete cracks" OR "Cement paste" OR "Reinforced concrete" OR "Cracked concretes" OR "Concrete additives"
E	Encapsulation OR Microcapsules OR Microencapsulation OR "Polymeric encapsulation" OR Microstructure OR "Polymeric microcapsules" OR "Encapsulation process" OR Capsules OR "Polymeric capsules" OR Polymers OR "Polymer precursors"

Após a definição desses termos de busca, a seleção dos artigos foi conduzida no campo "*Article title, Abstract, Keywords*" da base de dados Scopus, com o intuito de abranger o máximo de informações disponíveis. Na sintaxe da busca, os termos das categorias H e R foram conectados pelo operador "OR" e combinados com as demais categorias por meio do operador "AND". Essa abordagem visou incluir somente os artigos que tratam de autocicatrização ou reparo de materiais cimentícios e que necessariamente empregam a encapsulação como método de reparação.

Este levantamento foi conduzido primeiramente em março de 2021 para embasar este estudo e posteriormente repetido em junho de 2023, com o intuito de atualizar a base de informações. Esse processo resultou na identificação de um total de 1621 documentos.

➤ Segunda Etapa: Critérios de exclusão

Quanto aos critérios de exclusão, eles foram aplicados em quatro etapas distintas. A partir dos 1621 documentos inicialmente identificados, a primeira etapa envolveu a seleção exclusiva daqueles escritos em língua inglesa, os quais correspondiam a aproximadamente 94,4% do total. Posteriormente, dos 1531 documentos remanescentes, optou-se pela inclusão apenas daqueles classificados como artigos, representando cerca de 96,8% do total. Como resultado, 1482 artigos foram retidos para compor a amostra.

O Scopus exibiu as principais áreas de estudo (campos disciplinares) que mais contribuíram para este conjunto de dados. No entanto, com o objetivo de conferir um enfoque mais técnico e afinado com o campo de estudo desta pesquisa, foram selecionadas cinco áreas: Engenharia, Ciências dos Materiais, Química, Engenharia Química e Ciências do Meio Ambiente. Essas áreas, em conjunto, totalizaram 1096 artigos. Outros campos disciplinares foram considerados fora do escopo, uma vez que abrangiam assuntos que não se alinhavam com o foco da investigação.

Na quarta e última etapa, consistiu na revisão dos títulos e resumos. O número final de artigos destinados às análises consolidadas ficou estabelecido em 534. Destes, os principais foram utilizados para embasar a fundamentação teórica.

➤ Terceira Etapa: Análise Cientométrica

Diversas categorias de dados bibliométricos quantificáveis, tais como a evolução das publicações por ano e a distribuição dessas publicações por países, foram submetidas a análises utilizando métodos fundamentados em estatística. Os dados métricos foram exportados para o Microsoft Excel, onde foram processados e transformados em gráficos, proporcionando uma melhor interpretação dessas informações. Adicionalmente, foram conduzidas análises

de coocorrência e coautoria com o auxílio do VOSviewer, uma ferramenta de software com capacidade para construir redes bibliométricas que facilitam esse tipo específico de análise. Essas avaliações encontram-se estreitamente entrelaçadas com o conceito de análise cientométrica, conforme discutido por Pereira et al. (2021). A partir das relações identificadas no VOSviewer, recorreu-se ao software Origin para traçar os níveis de colaboração entre países e quantificar o número de citações que cada um recebeu.

A.2. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Diversas propriedades bibliométricas foram examinadas em relação a todos os trabalhos reunidos, com o objetivo de destacar o panorama e a evolução do conhecimento em torno da autocicatrização de fissuras em materiais cimentícios aditivados com microcápsulas poliméricas contendo um agente cicatrizante.

A.2.1. Evolução Anual das Publicações

A Figura A-2 ilustra a evolução anual do número de publicações. O primeiro estudo sobre autocicatrização de materiais cimentícios por meio da incorporação de microcápsulas poliméricas data de 1981. Contudo, foi somente a partir de 2010 que o interesse dos pesquisadores no tema demonstrou um crescimento notável, evidenciado pelo aumento substancial das publicações a partir desse período. O auge de publicações ocorreu em 2022, totalizando 70 artigos. Consequentemente, é seguro afirmar que o tópico investigado neste estudo continua a atrair grande interesse na comunidade científica contemporânea

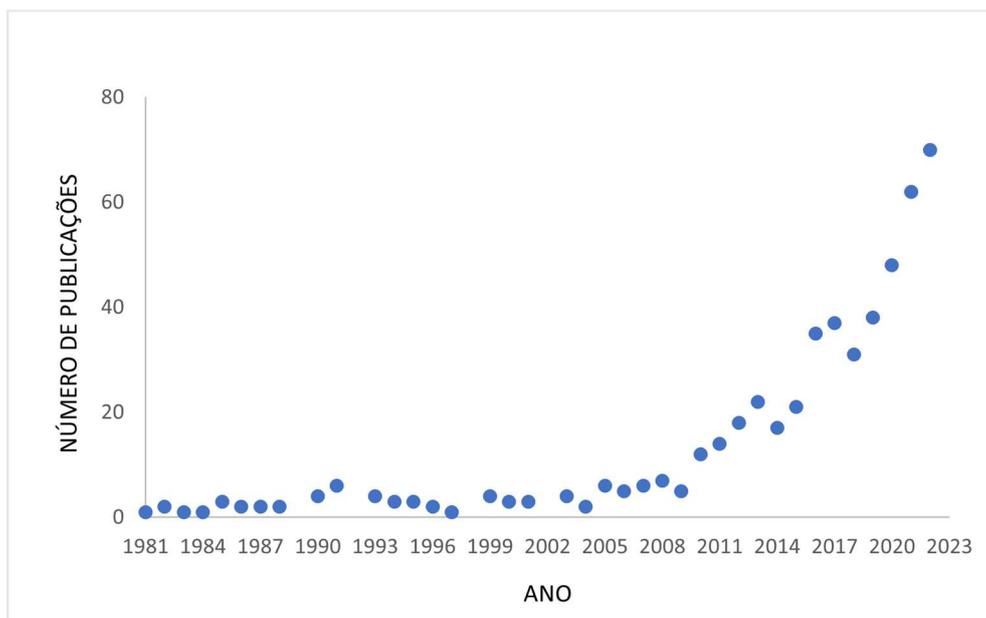


Figura A - 2: Evolução anual do número de publicações

Fonte: Adaptado da Scopus (2023)

A.2.2. Origem das Publicações

Nesta análise, foi decidido associar a cada publicação o país representado pela instituição de seu primeiro autor. Com base nessa abordagem, foram identificados 53 países com registros de publicações. Como ilustrado na Figura A-3, a China lidera em número de publicações e citações, seguida pelos Estados Unidos da América e pela Bélgica.

Os dados do Relatório de Ciência da UNESCO de 2021 destacam um notável crescimento nos investimentos globais em Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) entre 2014 e 2018. Durante esse período, ocorreu um aumento de 19,2% nesses investimentos, superando o crescimento da economia global. Um destaque significativo é que quase metade desse crescimento (44%) foi impulsionada pela China, evidenciando o compromisso do país com a pesquisa científica e a inovação.

Os Estados Unidos também desempenharam um papel importante nesse contexto, contribuindo com 19,4% para o aumento global das despesas em pesquisa. A União Europeia é outra participante substancial, com uma contribuição de 11% para o crescimento global das despesas em P&D. Esses

investimentos ressaltam a importância que essas regiões atribuem à pesquisa científica e ao desenvolvimento tecnológico.

Por outro lado, a UNESCO resalta que 80% dos países investem menos de 1% do PIB em P&D, o que pode resultar em um crescimento mais rápido da comunidade de pesquisadores em relação à alocação de recursos correspondente, gerando um financiamento limitado por pesquisador.

O Brasil, por exemplo, destinou apenas 1,26% (equivalente a 0,02 trilhão de dólares) do seu PIB para P&D. Essa alocação reflete nas posições do país, que ocupa a 21^a e a 14^a posição em número de publicações e citações, respectivamente, conforme as Figuras A-3 (b) e A-3 (c) indicam. Portanto, dado o notável impacto técnico, econômico e ambiental desse tema, é evidente a necessidade de aumentar os investimentos em pesquisa e desenvolvimento nessa área.

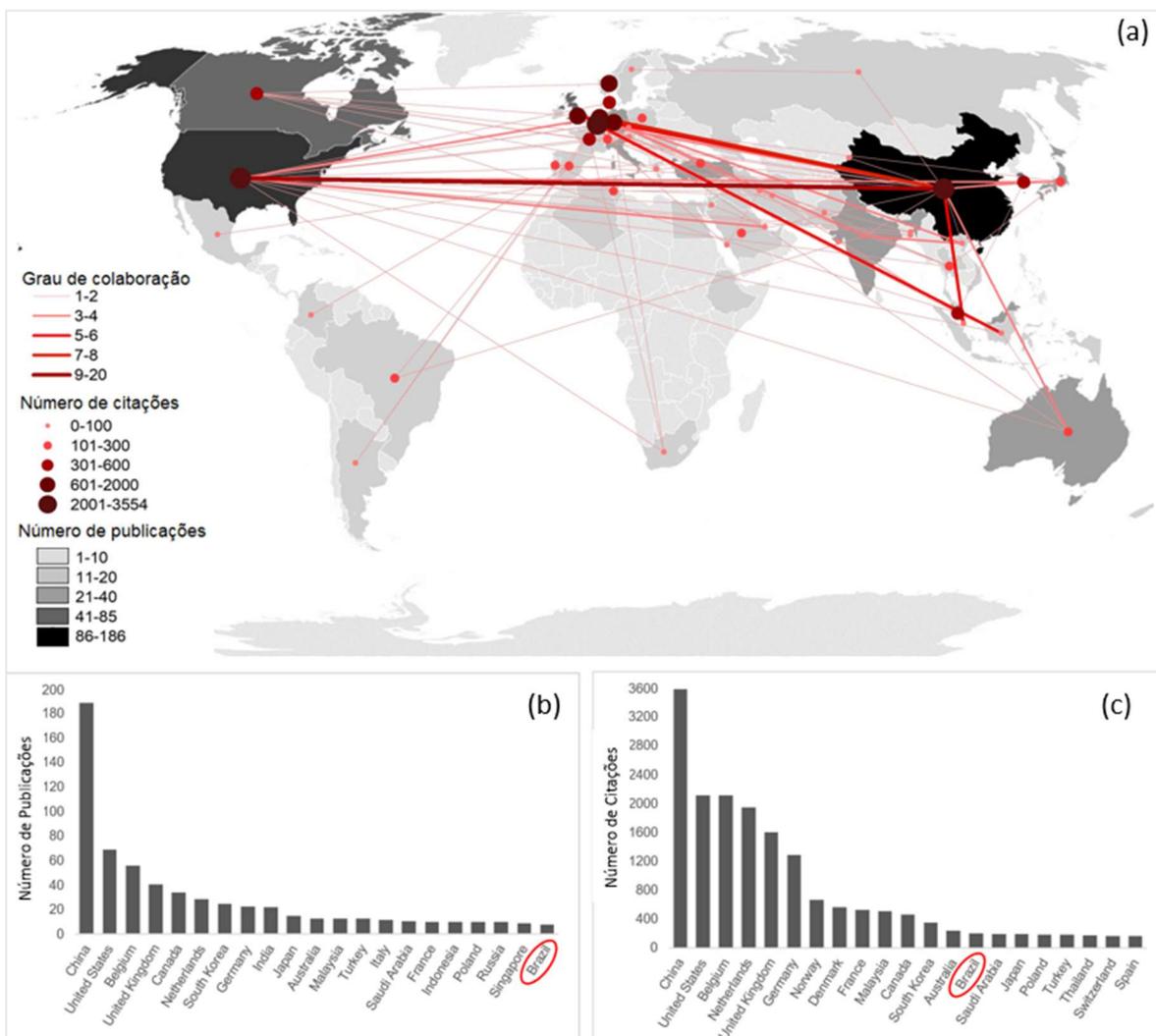


Figura A - 3: Mapeamento global das publicações correlacionando o grau de colaboração, número de citações e número de publicações

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

A.2.3. Distribuição de Documentos por Autor

Numerosos autores contribuíram com reflexões significativas sobre o tópico em análise. A Figura A-4 ilustra o *ranking* dos 10 autores mais proeminentes em termos de publicações nos artigos selecionados. Destaca-se a autora N. De Belie, afiliada à Universidade de Gent, localizada na Bélgica, como a principal figura, liderando os demais na quantidade de publicações relacionadas à autocicatrização de materiais cimentícios por meio da incorporação de microcápsulas poliméricas.

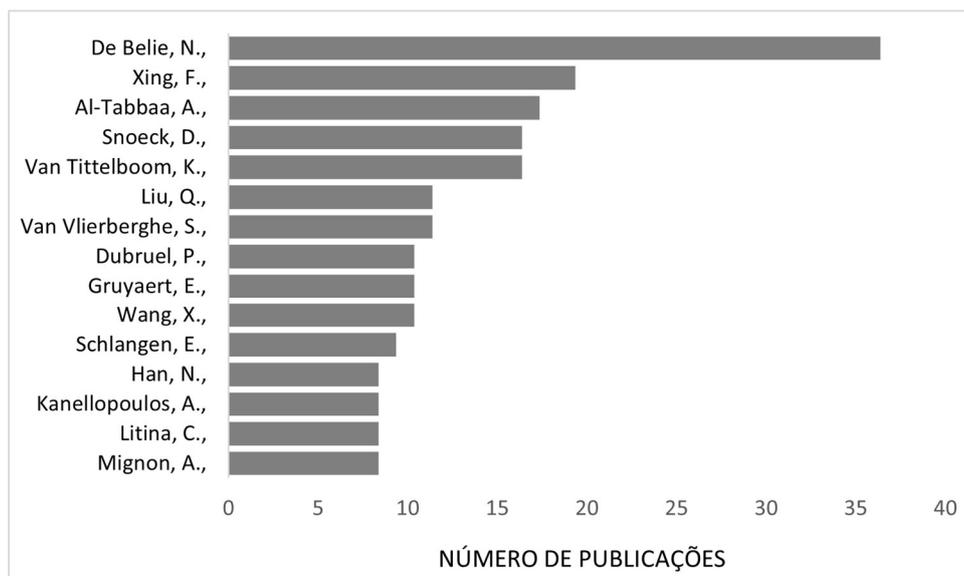


Figura A - 4: Distribuição de documentos por autor

Fonte: Adaptado da Scopus (2023)

Uma análise adicional de relevância, concernente aos autores dos artigos selecionados, envolve a investigação das suas redes de colaboração. A Figura A-5 ilustra as principais conexões entre os autores, evidenciadas pelas linhas que os interligam. É perceptível que os graus de colaboração entre eles são expressos por essas conexões. Nota-se igualmente que os agrupamentos de autores representados em amarelo, vermelho e azul são os mais proeminentes tanto em número de publicações quanto em citações, corroborando as conclusões anteriores baseadas na Figura A-3. Adicionalmente, ao se examinar mais a fundo a origem dos autores destes agrupamentos, verifica-se que, em grande parte, são da China e da Bélgica.

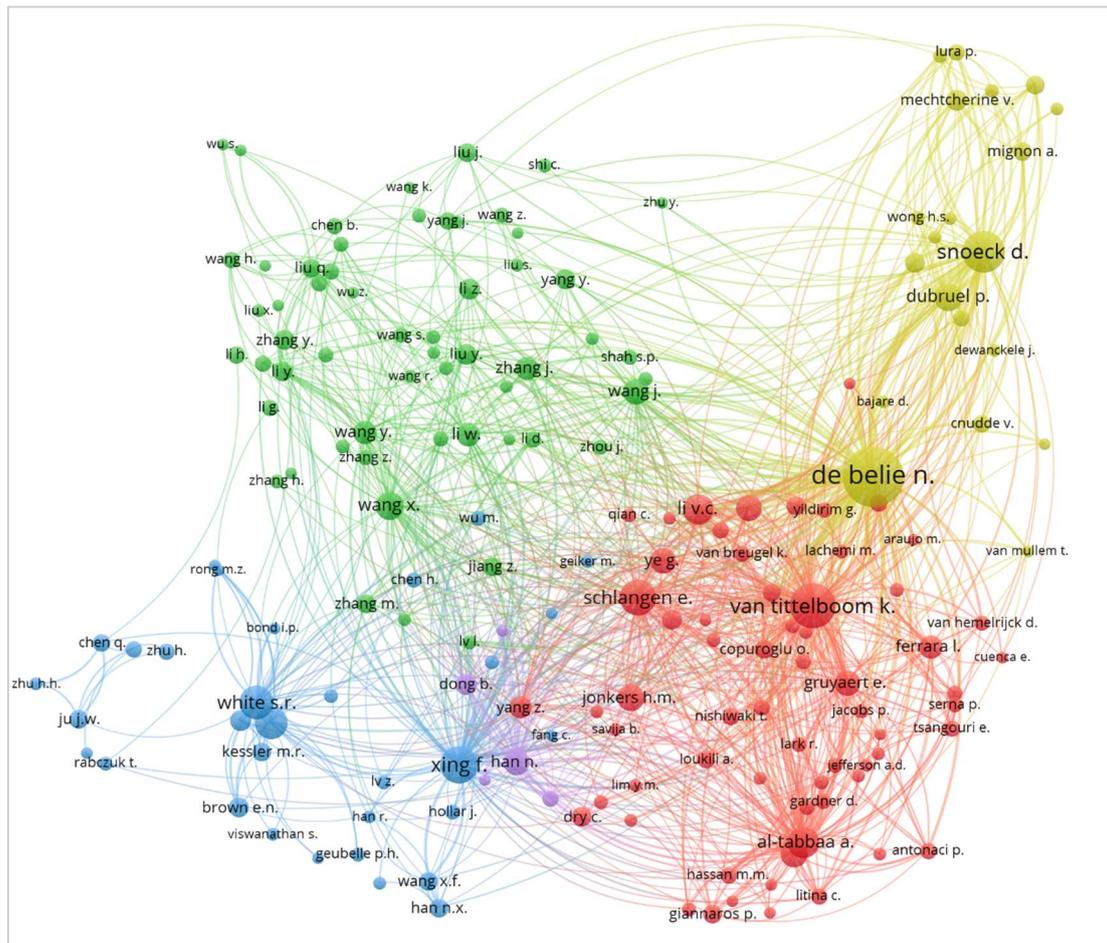


Figura A - 5: Principais conexões entre os autores

Fonte: Elaborado pelo próprio autor em software VOS Viewer

A.2.4. Fonte das Publicações

A análise da fonte das publicações em uma pesquisa cientométrica assegura a qualidade e confiabilidade dos dados obtidos. Além disso, a identificação das principais fontes de publicações proporciona uma visão abrangente das tendências e colaborações presentes no campo de estudo. Isso permite não apenas entender as correntes predominantes de pensamento e investigação, mas também traçar a interconexão entre os pesquisadores e suas contribuições. Da mesma forma, a avaliação das fontes permite a mensuração do impacto acadêmico, determinando quais periódicos têm maior visibilidade e influência no cenário científico.

Sendo assim, em relação à fonte das publicações, os artigos selecionados para esta análise foram veiculados em um conjunto de 120 periódicos distintos.

Desta forma, com intuito de evitar uma análise excessivamente ampla, optou-se por concentrar a atenção nos cinco periódicos que se destacaram pelo maior número de documentos publicados, como demonstrado no Quadro A-2.

Quadro A - 2: Ranking dos 5 periódicos com maior número de artigos publicados sobre o tema em análise

Ordem	Periódico	Nº de artigos publicados
1	Construction and Building Materials	103
2	Cement and Concrete Composites	36
3	Advanced Materials Research	15
4	Journal of Materials in Civil Engineering	12
5	Cement And Concrete Research	10

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

A avaliação da relevância e influência de periódicos científicos desempenha um papel importante na escolha de veículos de publicação para pesquisas acadêmicas. Uma das métricas amplamente utilizadas para esta finalidade é o Fator de Impacto, que oferece uma medida quantitativa da frequência com que os artigos de um periódico são citados em outros trabalhos.

Nesse contexto, ao analisar os Fatores de Impacto dos periódicos, podem ser extraídas informações valiosas sobre a proeminência e influência destas publicações. Portanto, no Quadro A-3, reuniu-se os Fatores de Impacto dos periódicos examinados. Esses valores foram obtidos no site “*Research.com*”, que oferece uma variedade de métricas para avaliação de diferentes periódicos, entre outras funcionalidades.

Quadro A - 3: Fator de Impacto dos Periódicos analisados

Periódico	Fator de Impacto
Advanced Materials Research	32.086
Cement And Concrete Research	11.958
Construction and Building Materials	7.693
Journal of Materials in Civil Engineering	3.651
Cement and Concrete Composites	9.93

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Analisando os Fatores de Impacto dos periódicos selecionados, percebemos padrões reveladores sobre a influência e prestígio de cada um. O "Advanced Materials Research" destaca-se com um Fator de Impacto impressionante de 32.086. Esse valor sugere uma alta taxa de citações dos artigos publicados, indicando sua influência considerável na área. De maneira similar, o "Cement and Concrete Research" também assume uma posição de destaque com um Fator de Impacto de 11.958, refletindo sua considerável contribuição ao cenário acadêmico. O "Construction and Building Materials" possui um Fator de Impacto de 7.693, evidenciando seu papel central no campo.

Por outro lado, o "Journal of Materials in Civil Engineering" apresenta um Fator de Impacto de 3.651, posicionando-o como um periódico com influência moderada, mas ainda relevante no contexto acadêmico. Enquanto isso, o "Cement and Concrete Composites" possui um Fator de Impacto de 9.93, muito abaixo dos demais, o que sugere uma taxa de citações baixa. No entanto, é importante ressaltar que um Fator de Impacto mais baixo não implica que os trabalhos publicados nesse periódico sejam irrelevantes, mas pode indicar trabalhos de menor visibilidade ou alcance.

Esse indicador fornece uma visão importante ao pesquisador, auxiliando-o na escolha do periódico mais apropriado para publicar suas pesquisas e considerar a exposição que seu trabalho pode receber. No entanto, é importante lembrar que essa métrica não é a única a ser considerada. Outros fatores, como o escopo da revista, o público-alvo, o tempo de revisão e a presença em bases de dados relevantes, também desempenham papéis essenciais.

A.2.5. Coocorrência de Palavras-Chave Definidas Pelos Autores

As palavras-chave definidas pelos autores em seus trabalhos foram identificadas e utilizadas como entrada no software *VOSviewer*, resultando na criação de uma rede de coocorrência de palavras-chave. A representação visual dessa rede, apresentada na Figura A-6, traduz o número de ocorrências de cada palavra-chave por meio do tamanho do nó, enquanto a espessura das conexões entre as palavras reflete o grau de coocorrência entre elas. A análise dessa rede permite uma compreensão mais precisa dos objetivos da produção científica no período em análise.

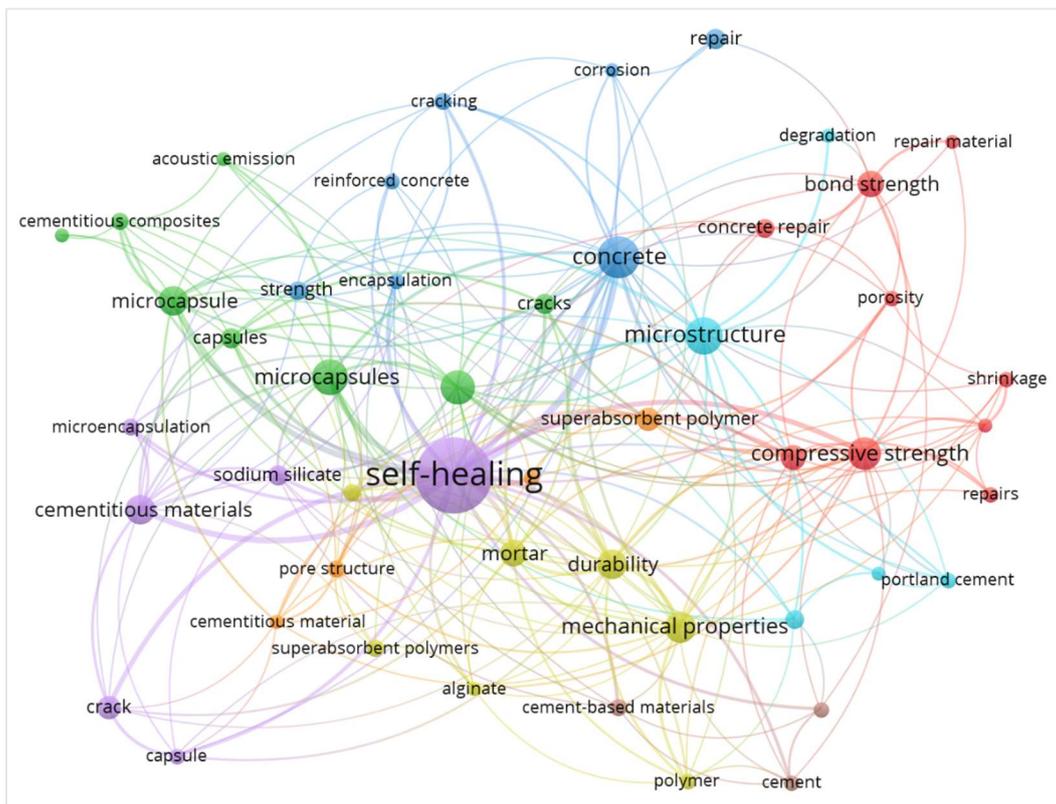


Figura A - 6: Rede de coocorrência de palavras-chave definidas pelos autores

Fonte: Elaborado pelo próprio autor em VOS Viewer

Observa-se claramente que a expressão mais prevalente entre os autores é "*self-healing*", e esta está notavelmente interligada com palavras-chave como "*concrete*", "*microcapsules*", "*cementitious materials*" e "*encapsulation*". De fato, essa conexão é forte o suficiente para estender-se a quase todas as outras palavras presentes na rede, conferindo ao termo "*self-healing*" uma posição central.

Da mesma forma, podem ser identificadas palavras-chave secundárias que, de maneira significativa, representam áreas de estudo de destaque e contribuem para a identificação de lacunas de conhecimento. Essas palavras-chave secundárias também abordam tópicos essenciais identificados e examinados na Seção 3 (fundamentação teórica) do presente estudo.

Um exemplo notável é a palavra-chave "*sodium silicate*", a qual está associada aos termos principais. O silicato de sódio, quando empregado como agente cicatrizante, demonstra resultados notáveis na cicatrização de fissuras

em materiais cimentícios. Contudo, destaca-se que apenas 2,43% dos trabalhos incluídos nesta pesquisa adotaram essa abordagem específica de autocicatrização. Essa descoberta, além de reforçar a importância da atual pesquisa, que pode servir de guia valioso para investigações futuras, direciona esforços para um campo que comprovadamente tem grande potencial.

APÊNDICE B - Evolução Experimental para Produção das Microcápsulas Biopoliméricas

Os primeiros experimentos deste trabalho foram planejados baseando-se no procedimento descrito por Kanellopoulos et al. (2017), que produziu microcápsulas com solução de silicato de sódio no núcleo através da técnica de coacervação complexa em um sistema de emulsão dupla, óleo em água. Os autores resumiram o procedimento através da Figura B-1 a seguir.

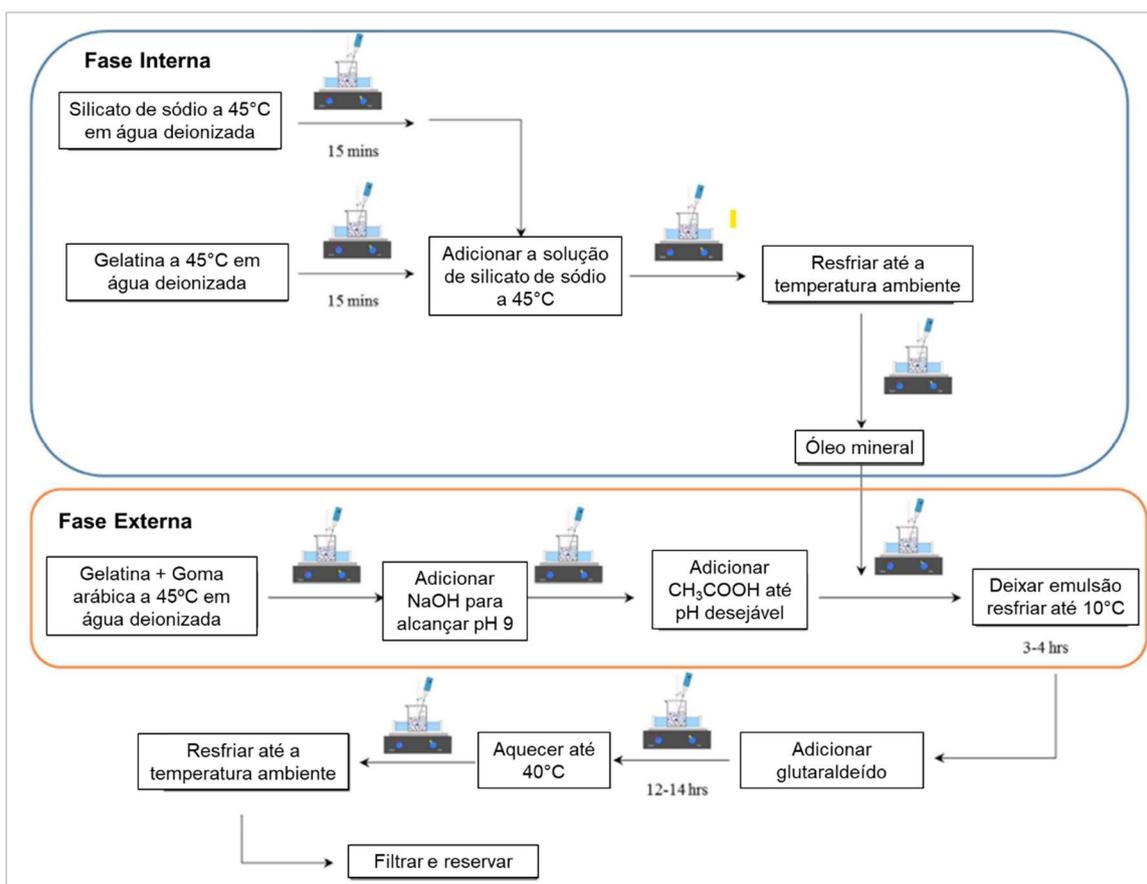


Figura B - 1: Fluxograma geral do processo inicial para produção das microcápsulas

Fonte: Traduzido de Kanellopoulos et al. (2017)

O primeiro desafio na reprodução da síntese destas microcápsulas envolveu a determinação das quantidades exatas de cada reagente a serem empregadas. Essa dificuldade surgiu devido à ausência de informações sobre as quantidades utilizadas por Kanellopoulos e seus colaboradores. Para contornar essa lacuna, foram adotadas as quantidades propostas no trabalho de conclusão de curso de Santos (2020), que faz parte do mesmo grupo de pesquisa da autora deste

estudo. Essas quantidades e o passo a passo do procedimento experimental inicialmente realizados estão descritas nas Figuras B-2, B-3 e B-4.

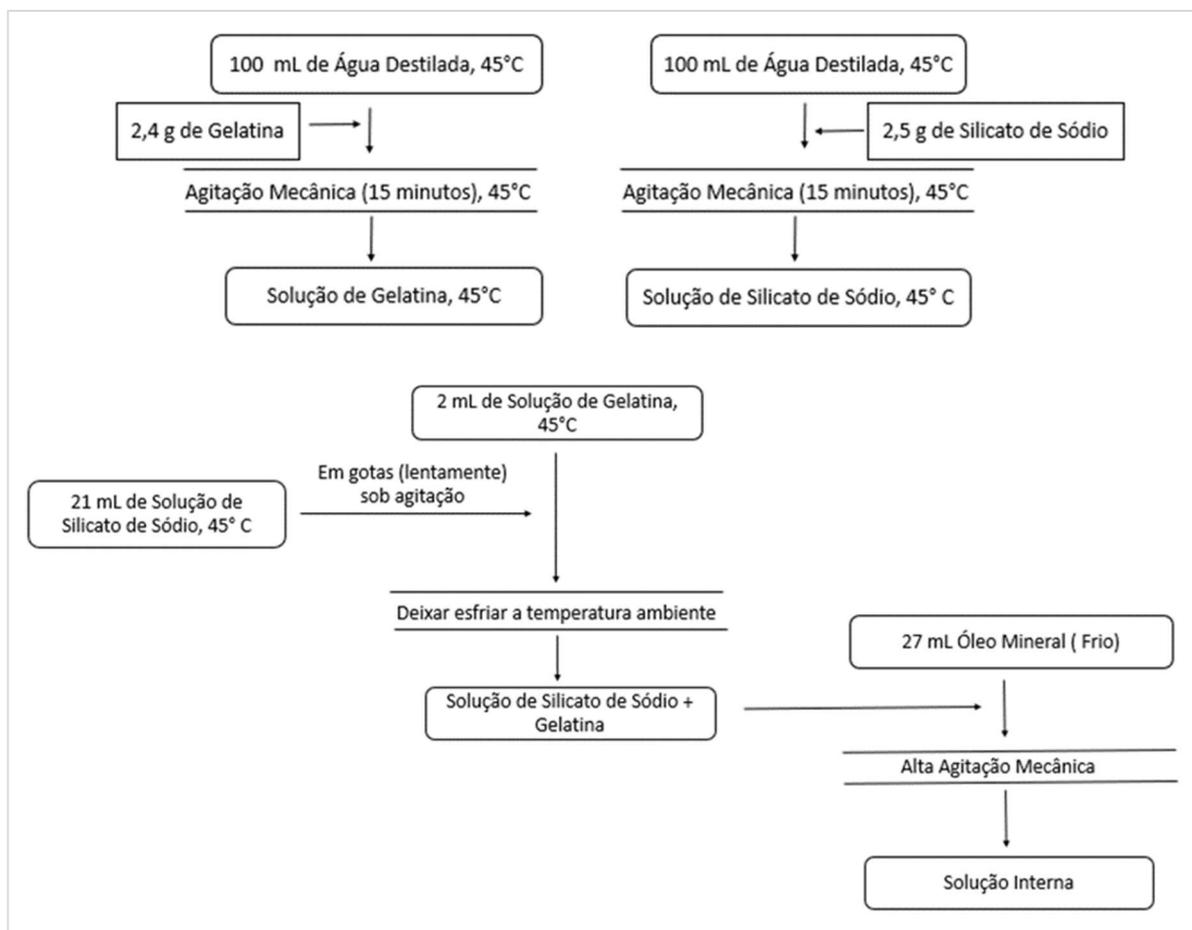


Figura B - 2: Fluxograma da produção inicial da emulsão primária (fase interna)

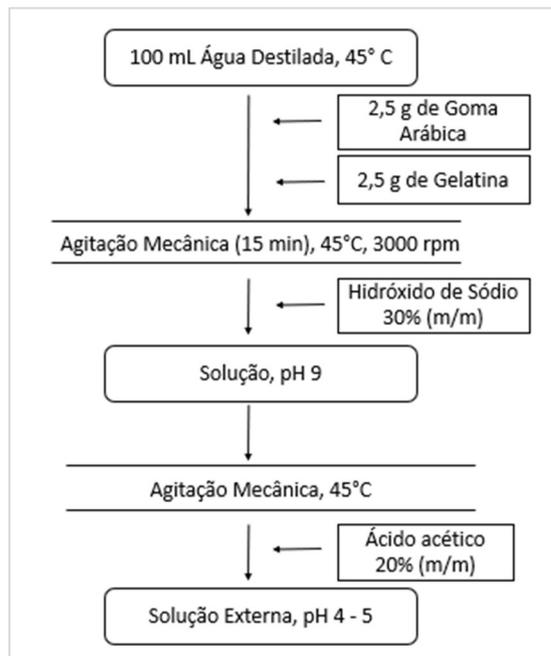


Figura B - 3: Fluxograma da produção inicial da fase externa

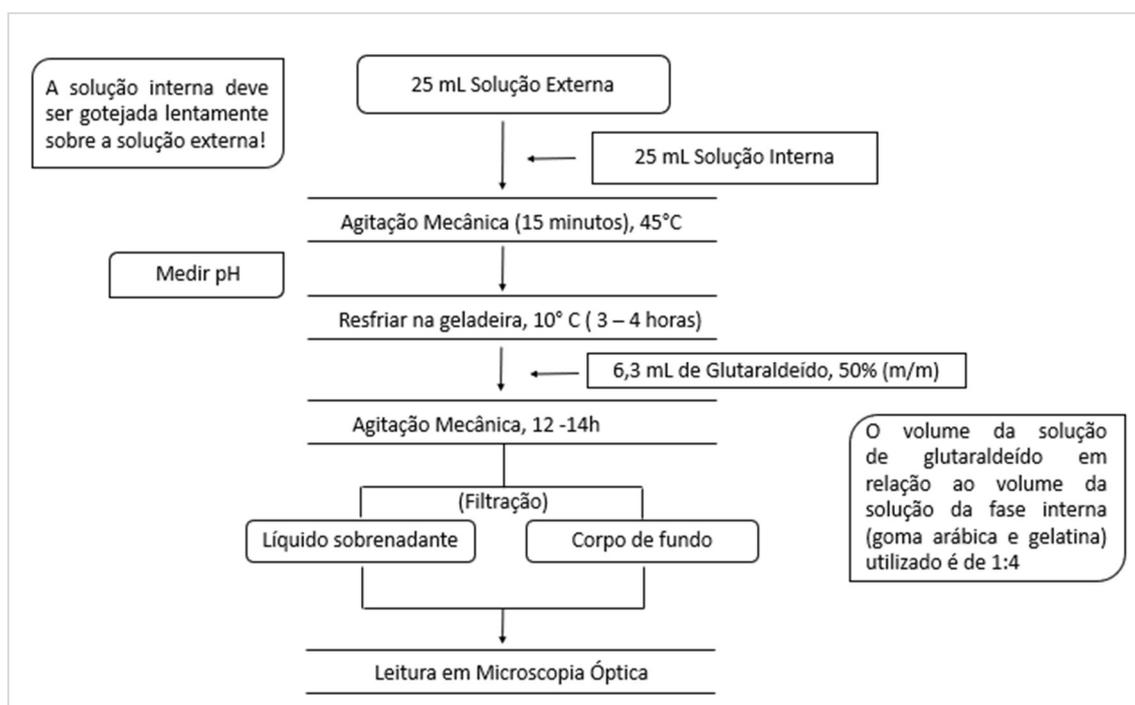


Figura B - 4: Fluxograma da produção inicial da união das fases

Nestes primeiros experimentos utilizou-se a gelatina Dr. Oetker comercializada em supermercados e o óleo mineral 100% puro da União Química Farmacêutica Nacional S/A. O glutaraldeído 50% (m/m) foi adquirido

pela empresa Sigma-Aldrich. Os demais reagentes utilizados já foram apresentados na seção 4.1.1.

Como evidenciado pelo fluxograma relacionado à união das fases, adotou-se a proporção 1:1 entre a fase interna e a fase externa no processo. Alinhando-se com a metodologia descrita por Kanellopoulos et al. (2017), optou-se por utilizar o banho maria para aquecer todas as soluções a 45°C. Além disso, a haste do agitador mecânico foi posicionada com uma inclinação de 15° em relação à vertical, aumentando a área de contato entre a haste e as paredes do béquer.

Vale ressaltar que inicialmente surgiram questionamentos quanto à necessidade do uso do banho-maria para aquecer as soluções. No entanto, como demonstrado na Figura B-5, as microcápsulas produzidas sem o devido aquecimento não apresentaram a morfologia esperada e exibiram características incomuns. Esse resultado enfatiza a importância do aquecimento uniforme no processo de produção, visto que afeta diretamente a qualidade e a morfologia das microcápsulas obtidas.

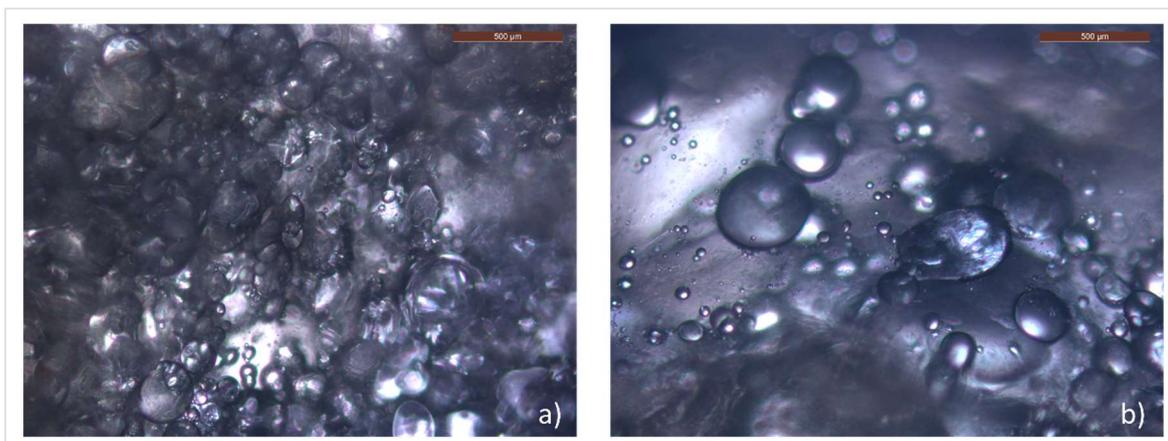


Figura B - 5: Imagem da microscopia óptica das microcápsulas com aspecto indesejado e morfologia irregular: a) sobrenadante da emulsão; b) fundo da emulsão. Barra de escala de 500 µm de comprimento.

Após a implementação dos ajustes mencionados e a rigorosa observância do procedimento delineado nas Figuras B-2, B-3 e B-4, foi possível obter as microcápsulas apresentadas na Figura B-6.

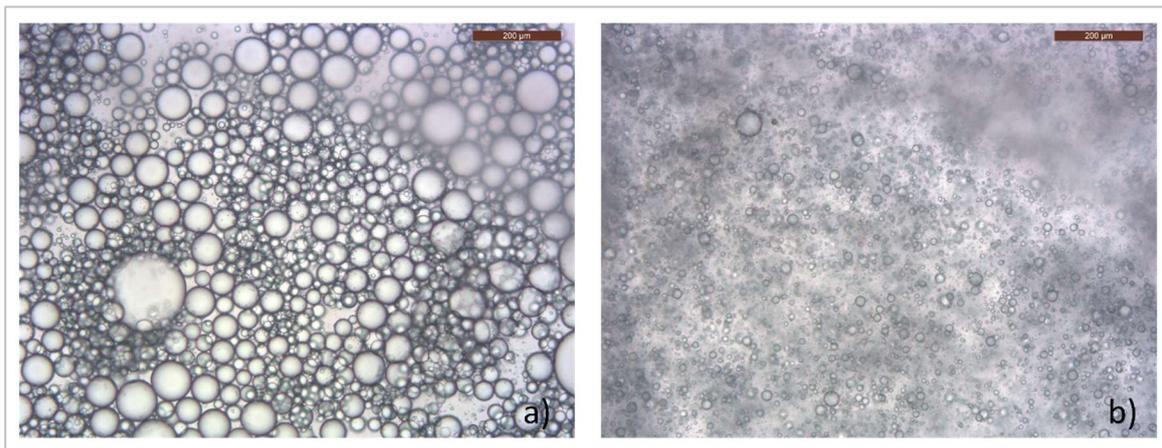


Figura B - 6: Imagem da microscopia óptica das microcápsulas obtidas seguindo metodologia adaptada de Santos (2020) e Kanellopoulos et al. (2017): a) sobrenadante da emulsão; b) fundo da emulsão. Barra de escala de 200 µm de comprimento

Verifica-se que a fase sobrenadante da emulsão apresenta microcápsulas de maior dimensão, enquanto o corpo de fundo exhibe partículas de escala significativamente menor, atingindo a ordem de nanômetros. No entanto, é notável que ambas as fases revelam cápsulas com uma morfologia esférica bem definida.

Após a reprodução bem-sucedida do procedimento inicialmente proposto por Kanellopoulos et al. (2017), utilizando as quantidades sugeridas por Santos (2020) e encapsulando uma solução de silicato de sódio com concentração de 2,5%, decidiu-se adotar a concentração de 40% de silicato de sódio, conforme empregada por Kanellopoulos et al. (2017). Essa escolha visa explorar os efeitos dessa concentração mais elevada de silicato de sódio no processo, em busca de resultados que contribuam para o desenvolvimento da técnica.

No decorrer do processo de síntese, foram realizadas observações minuciosas que ofereceram insights cruciais. Desde o início do gotejamento da fase externa na fase interna, tornou-se evidente a desestabilização da emulsão primária, resultando em sua clara separação em duas fases distintas, conforme visto na Figura B-7, o que pode comprometer o encapsulamento adequado.

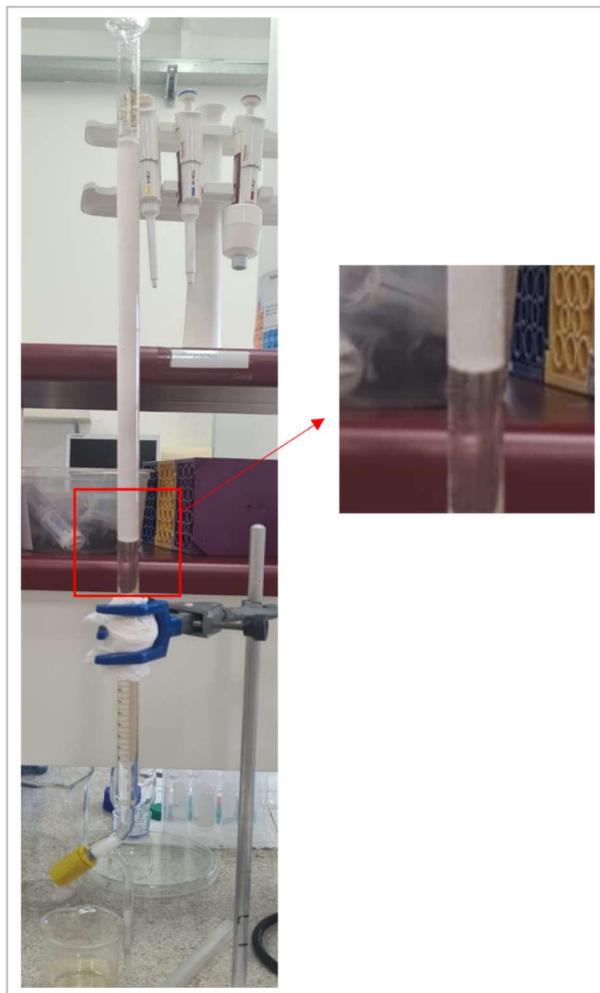


Figura B - 7: Desestabilização da emulsão primária ao utilizar solução de silicato de sódio 40%

Outra observação relevante diz respeito à mudança na coloração da solução de gelatina com goma arábica, durante a preparação da solução da fase externa, caracterizada por um notável escurecimento, além da presença de partículas suspensas na mistura que não solubilizavam. Adicionalmente, verificou-se que, após o processo de resfriamento, surgiram géis nas proximidades das paredes do béquer, sugerindo, muito provavelmente, uma falta de uniformidade no resfriamento (Figura B-8).

Conforme destacado por Kanellopoulos et al. (2017), um processo de resfriamento excessivamente rápido faz com que a fase coacervada se enrole em torno das gotículas de emulsão de maneira descontrolada, resultando em formação desigual da parede e, possivelmente, em cápsulas permeáveis. Por outro lado, um resfriamento excessivamente lento pode permitir a infiltração do

material ativo na fase aquosa remanescente, perturbar o pH e prejudicar o processo de coacervação e formação da parede.

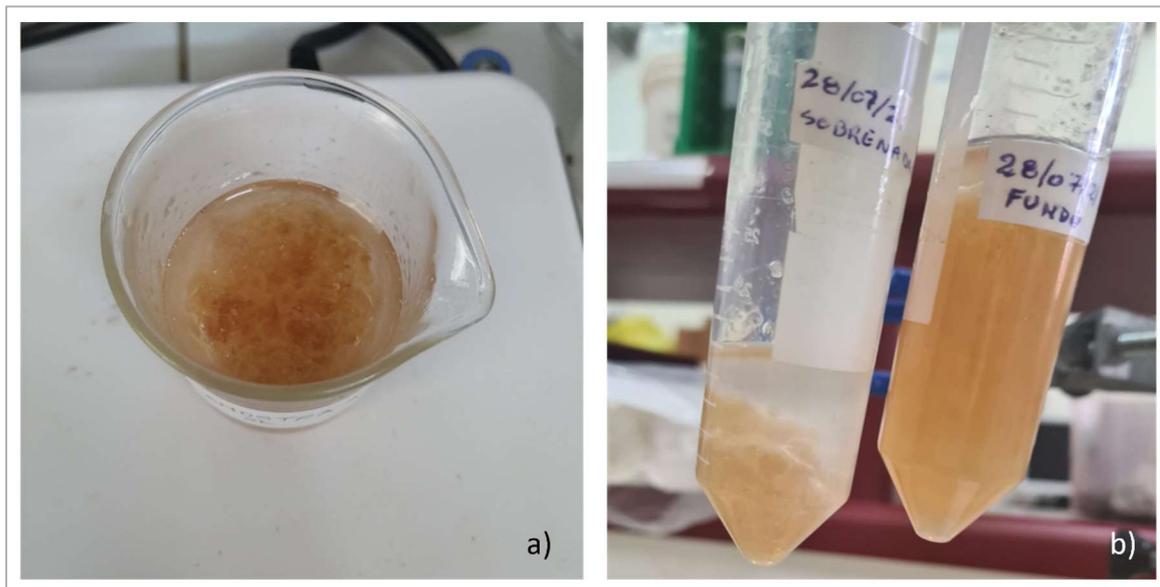


Figura B - 8: Formação de gel na amostra: a) amostra logo após retirada da geladeira; b) amostra final após adição do glutaraldeído, agitação por 12-14h e filtração.

Portanto, para superar essas questões, foram implementadas algumas modificações no procedimento:

- a) Realizou-se a pré-refrigeração do óleo mineral a 10°C antes de sua utilização na produção da fase interna;
- b) Garantiu-se a refrigeração uniforme da amostra no período de 3-4h, mantendo-se a geladeira em uma potência adequada;
- c) Realizou-se a troca da gelatina de uso doméstico por uma gelatina com controle de qualidade certificado;
- d) As soluções de gelatina e goma arábica passaram a ser preparadas separadamente;
- e) Utilizou-se apenas a parte sobrenadante da emulsão primária (fase interna) após repouso por cerca de 24h.

Devido ao tempo de solubilização mais prolongado da gelatina em comparação com a goma arábica e à observação de que o aquecimento prolongado da goma arábica pode resultar na precipitação de seus componentes proteínicos, interferindo em suas propriedades de emulsificação (BIOCHEMICAL LTDA., 2015) optou-se por preparar as soluções separadamente.

Essa abordagem possivelmente evitou a degradação da goma arábica, visto que com essa mudança não se notou a presença de partículas suspensas e o escurecimento da fase externa.

Todas essas alterações iniciais resultaram em microcápsulas com aparência satisfatória e a desejada morfologia esférica. A Figura B-9 mostra a diferença entre a emulsão final antes e depois dos ajustes realizados. Percebe-se que houve um maior rendimento da fase sobrenadante, na qual contém o maior volume de microcápsulas.

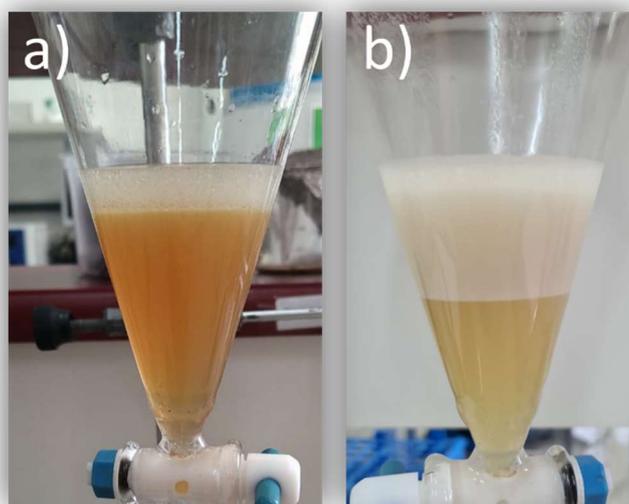


Figura B - 9: Emulsão de microcápsulas produzida: a) antes dos ajustes experimentais; b) depois dos ajustes experimentais

Contudo, devido à incerteza quanto à quantidade de solução de silicato de sódio encapsulada ou potencialmente descartada na fase de fundo da emulsão primária, optou-se por não prosseguir com o descarte, visto que não foi possível realizar ensaios que pudessem quantificar o teor de silicato encapsulado.

Sendo assim, com o intuito de aprimorar a estabilidade da emulsão primária, foram realizados alguns testes utilizando diferentes tensoativos (também denominados emulsionantes ou surfactantes). Eles promovem a redução da tensão superficial entre dois líquidos imiscíveis, melhorando a estabilidade da mistura. De acordo com Timilsena et al. (2019), o rendimento do coacervado aumenta consideravelmente após o uso de um tensoativo de carga oposta, se mostrando, em alguns casos, fundamental no processo de encapsulação de dupla camada.

De acordo com Daltin (2011), são necessários dois agentes emulsionantes para estabilizar a emulsão múltipla: um hidrofílico e outro lipofílico. A escolha dos tensoativos testados foram feitas com base nos valores de HLB (*Hydrophilic-Lipophilic Balance*), que se referem ao equilíbrio hidrofílico-lipofílico das substâncias envolvidas na mistura. Tensoativos com baixo HLB tendem a formar emulsões água em óleo, enquanto tensoativos com alto HLB tendem a formar emulsões óleo em água (DALTIM, 2011). Sabendo-se disso, testou-se o tensoativo SPAN 20 na fase aquosa (solução de silicato e gelatina) e o SPAN 80 na fase oleosa (óleo mineral).

Realizou-se diversas bateladas experimentais visando encontrar as condições ideais para obter uma fase interna estável em diferentes emulsões primárias. Para isso, foram mantidos constantes 60 mL de óleo mineral, 22,5 mL de solução de silicato de sódio e 7,5 mL de solução de gelatina 2,5%. Essas quantidades foram estabelecidas com base em experimentos iniciais e incrementando um excesso de óleo para assegurar a máxima encapsulação da solução de silicato de sódio. Durante esses experimentos, foram avaliados os seguintes aspectos:

- 1) A influência da concentração da solução de silicato de sódio: 40, 20 e 10%;
- 2) A necessidade do uso do tensoativo em cada fase;
- 3) A proporção mássica do tensoativo em relação à fase correspondente: 4 e 3% do SPAN 80 e 2 e 1,5% do SPAN 20.
- 4) O tipo de bloom da gelatina: bloom 160 e 250; e
- 5) O método de mistura da fase aquosa na oleosa: fluxo laminar, gotejamento e pulverização por spray.

Como resultado, foi possível perceber que:

- 1) Quanto menor a concentração do silicato de sódio no meio mais estável a emulsão primária. A solução de silicato de sódio 40% não ficou estável em nenhuma das condições testadas;
- 2) Ao utilizar as soluções de silicato de sódio 20 e 10%, conseguiu-se estabilização da emulsão primária sem necessidade do SPAN 20 na fase aquosa, visto que a gelatina, nesta etapa, funciona com emulsificante;

- 3) Utilizar 3% de SPAN 80 em relação a massa do óleo mineral estabilizou a emulsão tanto quanto utilizar 4%;
- 4) A gelatina de bloom 160 contribuiu para uma emulsão primária mais estável;
- 5) Não se percebeu diferença na estabilidade da emulsão em função dos métodos de mistura das fases aquosa e oleosa. No entanto, o método de gotejamento facilita a repetibilidade dos experimentos.

Após obter emulsões primárias estáveis com soluções de silicato de sódio a 20% e 10%, identificou-se a necessidade de adotar uma proporção de 1:1,5 da fase interna em relação à fase externa. O uso da proporção 1:1 resultou em uma emulsão múltipla densa, potencialmente prejudicial ao processo de coacervação complexa. Além disso, ao empregar gelatina bloom 250 na fase externa, observou-se que as microcápsulas apresentavam uma casca mais rígida, conferindo maior estabilidade ao sistema.

Quanto à preparação da fase externa, constatou-se que não era necessário ajustar o pH da mistura para 9 e, em seguida, reduzi-lo para pH 4-5, conforme indicado por Kanellopoulos et al. (2017). A combinação da solução de gelatina bloom 250 com a solução de goma arábica já resultava em um pH próximo ao ótimo para coacervação complexa (entre 4 e 5). Para assegurar um pH mais próximo de 4, utilizou-se apenas ácido etanoico.

Portanto, tendo-se produzido as fases interna e externa, o procedimento de união das fases inicialmente seguiu a proposta de Santos (2020) adaptada de Kanellopoulos et al. (2017). Contudo, neste trabalho, optou-se por substituir o glutaraldeído, um agente reticulante tóxico, pelo tripolifosfato de sódio (NaTPP), uma opção ambientalmente amigável indicada na literatura. Os testes com o NaTPP resultaram em microcápsulas com a morfologia e aspecto desejados. A quantidade e concentração do NaTTP foram baseadas no trabalho de Butstraen e Salaün (2014).

É importante destacar que durante a união das fases, a fase interna é adicionada cuidadosamente à fase externa por gotejamento, enquanto ocorre agitação mecânica a 700 rpm. Esta agitação foi realizada com o auxílio de uma haste acrílica, projetada pela mestranda Erica Magnago, que faz parte do mesmo

grupo de pesquisa desta autora. Essa haste é conectada ao agitador mecânico da IKA-RW 20, usado neste estudo, e tem a capacidade de homogeneizar a solução sem criar turbulência ou cisalhamento.

O design dessa haste, apresentado na Figura B-10 e detalhado na dissertação da criadora, foi desenvolvido com base nas geometrias de duas ferramentas de agitação recomendadas pelo fabricante do agitador mecânico. Essas geometrias são a espiral, que promove a homogeneização de baixo para cima, e a âncora, que cria um fluxo tangencial reduzindo a deposição nas paredes do recipiente.

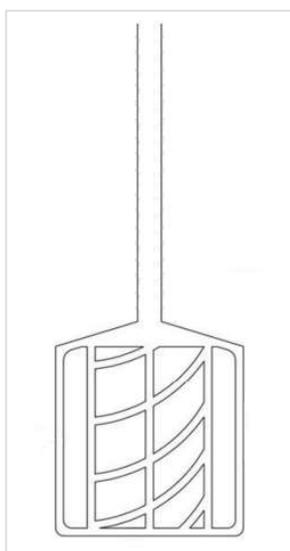


Figura B - 10: Haste acrílica projetada para produção das microcápsulas

Após a conclusão da produção e um subsequente período de repouso, observa-se que a emulsão de microcápsulas torna-se bifásica, conforme Figura B-11.



Figura B - 11: Emulsão de microcápsulas reticuladas com NaTTP

As imagens por microscopia óptica revelaram microcápsulas de maior diâmetro na fase sobrenadante e de menor diâmetro no corpo de fundo. Inicialmente, optou-se por descartar o corpo de fundo e proceder à lavagem da fase sobrenadante, com um novo descarte do corpo de fundo. No entanto, ao analisar a solução resultante ao microscópio, verifica-se a presença das microcápsulas aglomeradas (Figura B-12), o que poderia comprometer a sua eficiência ao ser incorporada na matriz cimentícia. Além disso, em aproximadamente 7 dias, a solução passava a apresentar sinais de mofo e odor desagradável, indicando a possível presença de microrganismos degradando a amostra. Por isso, optou-se por utilizar a amostra sem descarte da fase de fundo e sem a lavagem das amostras.

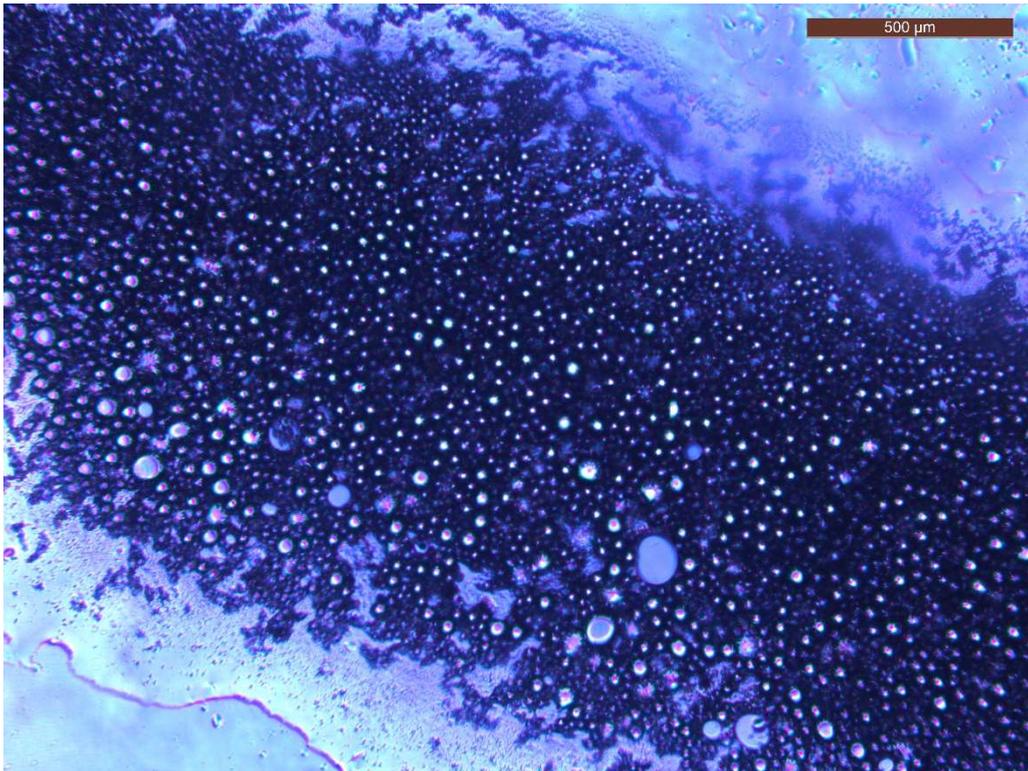


Figura B - 12: Microcápsulas aglomeradas na fase sobrenadante da emulsão final

Com isso, a emulsão final bifásica, antes de ser utilizada, era homogeneizada de forma branda, buscando garantir que não fossem rompidas durante homogeneização. Sendo assim, ao se referir às microcápsulas utilizadas neste estudo, está-se fazendo referência à emulsão bifásica homogeneizada de microcápsulas. Os fluxogramas com os detalhes da produção final que resultou nas microcápsulas incorporadas na matriz cimentícia foram apresentados na seção 4.1.2.

APÊNDICE C - Dados Experimentais do Ensaio de Reologia da Pastas de Cimentos

O ensaio de reologia das pastas de cimento produzidas foi realizado seguindo as recomendações prescritas na ABNT NBR 9831. As Tabelas C-1 a C-5 resumem os dados obtidos neste ensaio. Os dados marcados em amarelo se referem aos valores visualizados no viscosímetro de cilindros coaxiais de leituras diretas, enquanto os dados marcados em verde foram calculados com base da norma utilizada e nas curvas de fluxo das pastas.

Tabela C - 1: Parâmetros reológicos da pasta de cimento REF

Amostra: REF						
Tempo	Tempo (s)	Velocidade (rpm)	Período	Taxa de cisalhamento - $\dot{\gamma}$ (1/s)	Tensão de cisalhamento - τ (Pa)	Leitura - θ (°)
00:01:15	75	300	75	510,69	34,24	67
00:01:35	95	200	20	340,46	29,13	57
00:01:55	115	100	20	170,23	23,00	45
00:02:55	175	600	60	1021,38	43,44	85
00:03:05	185	0	10	0,00	4,60	9
00:03:35	215	3	30	5,11	8,18	16
00:13:35	815	0	600	0,00	4,60	9
00:14:05	845	3	30	5,11	9,71	19
Limite de escoamento (Pa)						17,54
Viscosidade plástica (Pa.s)						0,033
Coeficiente de correlação da regressão linear - R ²						1,00
Gel inicial (Pa)						8,18
Gel final (Pa)						9,71

Tabela C - 2: Parâmetros reológicos da pasta de cimento SS

Amostra: SS						
Tempo	Tempo (s)	Velocidade (rpm)	Período	Taxa de cisalhamento - $\dot{\gamma}$ (1/s)	Tensão de cisalhamento - τ (Pa)	Leitura - θ (°)
00:01:15	75	300	75	510,69	32,19	63
00:01:35	95	200	20	340,46	27,08	53
00:01:55	115	100	20	170,23	20,95	41
00:02:55	175	600	60	1021,38	41,39	81
00:03:05	185	0	10	0,00	5,62	11
00:03:35	215	3	30	5,11	6,64	13
00:13:35	815	0	600	0,00	4,60	9
00:14:05	845	3	30	5,11	7,15	14
Limite de escoamento (Pa)						15,50
Viscosidade plástica (Pa.s)						0,033

Coeficiente de correlação da regressão linear - R ²	1,00
Gel inicial (Pa)	6,64
Gel final (Pa)	7,15

Tabela C - 3: Parâmetros reológicos da pasta de cimento MC.A

Amostra: MC.A						
Tempo	Tempo (s)	Velocidade (rpm)	Período	Taxa de cisalhamento - $\dot{\gamma}$ (1/s)	Tensão de cisalhamento - τ (Pa)	Leitura - θ (°)
00:01:15	75	300	75	510,69	38,84	76
00:01:35	95	200	20	340,46	32,19	63
00:01:55	115	100	20	170,23	26,57	52
00:02:55	175	600	60	1021,38	49,06	96
00:03:05	185	0	10	0,00	7,67	15
00:03:35	215	3	30	5,11	10,22	20
00:13:35	815	0	600	0,00	11,75	23
00:14:05	845	3	30	5,11	11,75	23
Limite de escoamento (Pa)						20,27
Viscosidade plástica (Pa.s)						0,036
Coeficiente de correlação da regressão linear - R ²						1,00
Gel inicial (Pa)						10,22
Gel final (Pa)						11,75

Tabela C - 4: Parâmetros reológicos da pasta de cimento MC.SS10

Amostra: MC.SS10						
Tempo	Tempo (s)	Velocidade (rpm)	Período	Taxa de cisalhamento - $\dot{\gamma}$ (1/s)	Tensão de cisalhamento - τ (Pa)	Leitura - θ (°)
00:01:15	75	300	75	510,69	36,79	72
00:01:35	95	200	20	340,46	30,66	60
00:01:55	115	100	20	170,23	24,02	47
00:02:55	175	600	60	1021,38	43,95	86
00:03:05	185	0	10	0,00	7,15	14
00:03:35	215	3	30	5,11	7,67	15
00:13:35	815	0	600	0,00	7,67	15
00:14:05	845	3	30	5,11	9,71	19
Limite de escoamento (Pa)						17,71
Viscosidade plástica (Pa.s)						0,038
Coeficiente de correlação da regressão linear - R ²						1,00
Gel inicial (Pa)						7,67
Gel final (Pa)						9,71

Tabela C - 5: Parâmetros reológicos da pasta de cimento MC.SS20

Amostra: MC.SS20						
Tempo	Tempo (s)	Velocidade (rpm)	Período	Taxa de cisalhamento - $\dot{\gamma}$ (1/s)	Tensão de cisalhamento - τ (Pa)	Leitura - θ (°)
00:01:15	75	300	75	510,69	28,11	55
00:01:35	95	200	20	340,46	24,02	47
00:01:55	115	100	20	170,23	18,40	36
00:02:55	175	600	60	1021,38	38,84	76
00:03:05	185	0	10	0,00	5,11	10
00:03:35	215	3	30	5,11	9,20	18
00:13:35	815	0	600	0,00	6,64	13
00:14:05	845	3	30	5,11	9,71	19
Limite de escoamento (Pa)						13,80
Viscosidade plástica (Pa.s)						0,029
Coeficiente de correlação da regressão linear - R ²						0,99
Gel inicial (Pa)						9,20
Gel final (Pa)						9,71

APÊNDICE D - Dados Experimentais do Ensaio de Resistência à Compressão Axial das Pastas de Cimento

Para o ensaio de resistência à compressão das amostras de controle foram moldados 5 CPs de cada grupo de amostra para cada idade ensaiada. A Tabela D-1 apresenta os valores da carga máxima aplicada em cada CP e os valores de resistência calculados.

Tabela D - 1: Dados experimentais brutos do ensaio de resistência à compressão axial: carga máxima aplicada e resistência calculada dos CPs de controle em cada idade ensaiada

	DIA 07		DIA 14		DIA 21		DIA 28		DIA 35		DIA 42		DIA 56	
	Carga máxima (N)	Resistência (MPa)												
REF	8906	28,3	8170	26,0	10580	33,7	4975	15,8	10090	32,1	10167	32,4	10119	32,2
	9190	29,3	8257	26,3	10620	33,8	5045	16,1	6180	19,7	10075	32,1	10505	33,4
	7479	23,8	8343	26,6	9043	28,8	4778	15,2	12191	38,8	8516	27,1	9334	29,7
	7833	24,9	8606	27,4	8723	27,8	5062	16,1	10109	32,2	5822	18,5	10171	32,4
	7928	25,2	7969	25,4	8499	27,1	4141	13,2	9969	31,7	10048	32,0	6266	19,9
SS	6620	21,1	8960	28,5	9494	30,2	5621	17,9	9564	30,4	10099	32,1	10207	32,5
	8092	25,8	7568	24,1	6505	20,7	5436	17,3	9844	31,3	3808	12,1	9949	31,7
	8285	26,4	9012	28,7	9652	30,7	5193	16,5	10045	32,0	6583	21,0	10154	32,3
	8844	28,2	8173	26,0	8968	28,5	5238	16,7	11817	37,6	10162	32,3	5440	17,3
	8219	26,2	3845	12,2	8656	27,6	5062	16,1	10107	32,2	9605	30,6	9552	30,4

MC.A	5929	18,9	5432	17,3	6172	19,6	4539	14,4	9193	29,3	5955	19,0	7369	23,5
	5277	16,8	8026	25,5	5868	18,7	4459	14,2	9260	29,5	7089	22,6	7623	24,3
	6003	19,1	5991	19,1	5507	17,5	4790	15,2	9347	29,8	7479	23,8	9223	29,4
	6706	21,3	7216	23,0	7267	23,1	4609	14,7	7294	23,2	7755	24,7	7361	23,4
	5547	17,7	5671	18,1	9272	29,5	4782	15,2	9208	29,3	7352	23,4	4811	15,3
MC.SS10	7047	22,4	7225	23,0	5659	18,0	4322	13,8	10015	31,9	10253	32,6	10183	32,4
	6880	21,9	8377	26,7	9077	28,9	4223	13,4	10108	32,2	7616	24,2	10241	32,6
	7912	25,2	8419	26,8	8464	26,9	4264	13,6	7612	24,2	9928	31,6	10267	32,7
	8130	25,9	6769	21,5	8871	28,2	4190	13,3	9993	31,8	7122	22,7	6802	21,7
	8067	25,7	8041	25,6	6979	22,2	4178	13,3	10103	32,2	10135	32,3	10305	32,8
MC.SS20	8105	25,8	5704	18,2	8965	28,5	4749	15,1	7044	22,4	10054	32,0	10152	32,3
	7591	24,2	8089	25,7	9026	28,7	4630	14,7	6733	21,4	9880	31,4	6024	19,2
	8335	26,5	7809	24,9	6193	19,7	4724	15,0	10037	31,9	10338	32,9	10223	32,5
	7353	23,4	7887	25,1	8978	28,6	4593	14,6	10153	32,3	8426	26,8	5937	18,9
	7743	24,6	9536	30,4	8142	25,9	4757	15,1	9996	31,8	7127	22,7	10240	32,6

Por sua vez, nos Cenários I e II, foram moldados 18 CPs de cada grupo, sendo utilizado 6 CPs de cada grupo para cada tempo de cicatrização (7, 14 e 28 dias). As Tabelas D-2 e D-3 resumem os dados brutos resultantes desse ensaio, respectivamente, nos Cenários I e II.

Tabela D - 2: Dados experimentais brutos do ensaio de resistência à compressão axial: carga máxima aplicada e resistência calculada dos CPs pré fissurados a 7 dias, em cada idade ensaiada.

	DIA 14		DIA 21		DIA 35	
	Carga máxima (N)	Resistência (MPa)	Carga máxima (N)	Resistência (MPa)	Carga máxima (N)	Resistência (MPa)
REF	8020	25,5	8919	28,4	9945	31,7
	9613	30,6	10810	34,4	12241	39,0
	7884	25,1	8454	26,9	10065	32,0
	9572	30,5	10411	33,1	10095	32,1
	7924	25,2	8696	27,7	10098	32,1
	7995	25,4	8466	26,9	6301	20,1
SS	8382	26,7	10094	32,1	9547	30,4
	8326	26,5	9782	31,1	8495	27,0
	9095	29,0	6719	21,4	11895	37,9
	9297	29,6	9365	29,8	9610	30,6
	8193	26,1	6447	20,5	10115	32,2
	8278	26,3	10733	34,2	8607	27,4
MC.A	4885	15,5	6082	19,4	7800	24,8
	6205	19,8	6018	19,2	9790	31,2
	6163	19,6	8277	26,3	9864	31,4
	7467	23,8	6474	20,6	7959	25,3
	6493	20,7	5998	19,1	7915	25,2
	6419	20,4	5986	19,1	9252	29,5
MC.SS10	8616	27,4	5675	18,1	9987	31,8
	8297	26,4	9084	28,9	9991	31,8
	7949	25,3	8977	28,6	10099	32,1
	8697	27,7	7727	24,6	10261	32,7
	8571	27,3	9022	28,7	10097	32,1
	8250	26,3	8804	28,0	6658	21,2
MC.SS20	8471	27,0	8989	28,6	10271	32,7
	7920	25,2	9035	28,8	10096	32,1
	7925	25,2	8898	28,3	7970	25,4
	8315	26,5	8993	28,6	9936	31,6
	8392	26,7	9701	30,9	10087	32,1
	7928	25,2	9091	28,9	9973	31,7

Tabela D - 3: Dados experimentais brutos do ensaio de resistência à compressão axial: carga máxima aplicada e resistência calculada dos CPs pré fissurados aos 28 dias, em cada idade ensaiada.

	DIA 35		DIA 42		DIA 56	
	Carga máxima (N)	Resistência (MPa)	Carga máxima (N)	Resistência (MPa)	Carga máxima (N)	Resistência (MPa)
REF	10050	32,0	9954	31,7	7163	22,8
	7718	24,6	10198	32,5	10155	32,3
	10098	32,1	10151	32,3	10613	33,8
	7747	24,7	6188	19,7	9974	31,7
	10065	32,0	9942	31,6	5428	17,3
	9995	31,8	7319	23,3	7438	23,7
SS	8647	27,5	9897	31,5	9831	31,3
	10662	33,9	10341	32,9	8306	26,4
	9807	31,2	9753	31,0	8984	28,6
	9506	30,3	9696	30,9	9474	30,2
	11410	36,3	7923	25,2	9655	30,7
	9379	29,9	10144	32,3	7368	23,5
MC.A	8966	28,5	8861	28,2	7548	24,0
	7237	23,0	6772	21,6	8606	27,4
	6394	20,4	7845	25,0	8719	27,8
	9581	30,5	8894	28,3	8873	28,2
	7331	23,3	6636	21,1	5062	16,1
	9827	31,3	8716	27,7	8890	28,3
MC.SS10	6460	20,6	10093	32,1	10053	32,0
	10105	32,2	9898	31,5	10126	32,2
	10025	31,9	10363	33,0	10530	33,5
	6958	22,1	6432	20,5	7659	24,4
	10134	32,3	9970	31,7	10201	32,5
	9972	31,7	8921	28,4	6132	19,5
MC.SS20	6781	21,6	10103	32,2	10592	33,7
	6822	21,7	6432	20,5	10605	33,8
	9891	31,5	10117	32,2	9868	31,4
	9997	31,8	9927	31,6	9970	31,7
	10138	32,3	10228	32,6	9876	31,4
	10219	32,5	6554	20,9	9363	29,8

APÊNDICE E - Análise de Variância e Teste Tukey das Amostras de Controle

Para o ensaio de resistência à compressão das amostras de controle foram moldados 5 CPs de cada grupo de amostra. Entretanto, seguindo as recomendações da norma ABNT NBR 7215, calculou-se o desvio relativo máximo (DRM) para cada amostra e quando este foi maior que 6%, desconsiderou-se o valor que mais se afastava do valor médio. Além disso, para realização da ANOVA, torna-se necessário que os grupos amostrais contenham o mesmo número de medidas, portanto, todos os grupos ficaram com apenas 3 dados para análise. A Tabela E-1, resume os dados que foram utilizados na análise estatística realizada no software Jamovi.

Tabela E - 1: Dados de resistências das amostras de controle, em diferentes idades, utilizados na análise estatística.

Amostra	7 dias	14 dias	21 dias	28 dias	35 dias	42 dias	56 dias
REF	23.8	26.0	28.8	32.0	32.1	32.4	32.2
REF	24.9	26.3	27.8	32.1	32.2	32.1	33.4
REF	25.2	26.6	27.1	32.1	31.7	32.0	32.4
SS	25.8	28.5	30.2	28.9	31.3	32.1	32.5
SS	26.4	28.7	30.7	29.0	32.0	32.3	31.7
SS	26.2	26.0	28.5	29.1	32.2	30.6	32.3
MC.A	18.9	17.3	19.6	30.3	29.3	22.6	23.5
MC.A	19.1	19.1	18.7	27.7	29.5	23.8	24.3
MC.A	17.7	18.1	17.5	30.1	29.3	23.4	23.4
MC.SS10	25.2	26.7	28.9	31.8	31.9	32.6	32.6
MC.SS10	25.9	26.8	26.9	32.1	32.2	31.6	32.7
MC.SS10	25.7	25.6	28.2	31.8	32.2	32.3	32.8
MC.SS20	25.8	25.7	28.5	31.7	31.9	32.0	32.3
MC.SS20	24.2	24.9	28.7	31.8	32.3	31.4	32.5
MC.SS20	24.6	25.1	28.6	31.8	31.8	32.9	32.6

Sabendo-se que a ANOVA é um teste paramétrico, é necessário avaliar a normalidade dos dados. Esta verificação também foi conduzida utilizando o software Jamovi, através do teste de Shapiro-Wilk, e os resultados estão

sintetizados na Tabela E-2. Essa etapa é fundamental para assegurar a validade dos pressupostos estatísticos e garantir a robustez das análises realizadas.

Tabela E - 2: Estatística descritiva dos dados obtidos do ensaio de resistência à compressão axial dos CPs de controle em diferentes idades

	Amostra	7 dias	14 dias	21 dias	28 dias	35 dias	42 dias	56 dias
Média	REF	24,60	26,30	27,90	32,10	32,00	32,20	32,70
	SS	26,10	27,70	29,80	29,00	31,80	31,70	32,20
	MC.A	18,60	18,20	18,60	29,40	29,40	23,30	23,70
	MC.SS10	25,60	26,40	28,00	31,90	32,10	32,20	32,70
	MC.SS20	24,90	25,20	28,60	31,80	32,00	32,10	32,50
Desvio-padrão	REF	0,74	0,30	0,85	0,06	0,27	0,21	0,64
	SS	0,31	1,50	1,15	0,10	0,47	0,93	0,42
	MC.A	0,76	0,90	1,05	1,45	0,12	0,61	0,49
	MC.SS10	0,36	0,67	1,01	0,17	0,17	0,51	0,10
	MC.SS20	0,83	0,42	0,10	0,06	0,27	0,76	0,15
W de Shapiro-Wilk	REF	0.902	1.000	0.990	0.750	0.893	0.923	0.871
	SS	0.964	0.805	0.910	1.000	0.907	0.837	0.923
	MC.A	0.855	0.996	0.993	0.807	0.750	0.964	0.832
	MC.SS10	0.942	0.812	0.971	0.750	0.750	0.949	1.000
	MC.SS20	0.923	0.923	1.000	0.750	0.893	0.987	0.964
p Shapiro-Wilk	REF	0.391	1.000	0.806	< .001	0.363	0.463	0.298
	SS	0.637	0.127	0.417	1.000	0.407	0.206	0.463
	MC.A	0.253	0.878	0.843	0.132	< .001	0.637	0.194
	MC.SS10	0.537	0.144	0.672	< .001	< .001	0.567	1.000
	MC.SS20	0.463	0.463	1.000	< .001	0.363	0.780	0.637

A estatística *W* de Shapiro-Wilk quantifica o desvio dos dados da normalidade, sendo valores próximos de 1 indicativos de proximidade com a distribuição normal. O valor *p* associado ao teste representa a probabilidade de obter uma estatística *W* tão extrema quanto a observada, assumindo dados de uma população normal (HONÓRIO, 2021). Um valor *p* menor que um nível de significância pré-definido (por exemplo, 0.05, como neste estudo) resulta na rejeição da hipótese nula de normalidade, indicando que os dados não seguem uma distribuição normal.

A observação da Tabela E-2 revela que alguns dados não atendem à distribuição normal. Segundo Honório (2021), não existe um teste não paramétrico equivalente ao ANOVA para esses casos, exigindo a execução de diversas análises não paramétricas separadas. Essa abordagem torna a análise exaustiva e aumenta o risco de erros de interpretação. Por isso, o autor

argumenta que, mesmo diante de alguns dados que não atendem à distribuição normal, a ANOVA é suficientemente robusta para ser aplicada. Essa técnica permite a análise de interação entre fatores, algo que seria inviável por meio dos testes não paramétricos.

Dessa forma, empregando a ANOVA de medidas repetidas, considerando a disponibilidade de resultados em diferentes momentos (idades distintas), foram obtidos os resultados apresentados na Tabela E-3.

Tabela E - 3: ANOVA de medidas repetidas: dados obtidos do ensaio de resistência à compressão axial dos CPs de controle em diferentes idades

		Soma de Quadrados	Grau de liberdade	Quadrado médio	F	p
Efeito Intra-sujeitos	Idade	907.6	6	151.265	335.0	< .001
	Idade * Amostra	189.3	24	7.887	17.5	< .001
	Residual	27.1	60	0.451		
Efeito Inter-sujeitos	Amostra	755.46	4	188.866	471	< .001
	Residual	4.01	10	0.401		

Os valores de p inferiores a 0.05 indicam que há diferenças estatisticamente significativas nas resistências ao longo das idades, entre as amostras e na interação entre idade e amostra. Conforme destacado por Honório (2021), quando há uma interação significativa entre os fatores, a interpretação dessa interação deve prevalecer sobre a interpretação dos fatores isolados, proporcionando uma análise mais abrangente.

Portanto, diante da rejeição da hipótese nula na ANOVA, que sugere a ausência de diferenças entre os grupos, o teste de Tukey é empregado, utilizando os resultados da interação idade*amostra. Esse teste permite explorar quais grupos são responsáveis por essa diferença, corrigindo potenciais aumentos no erro do Tipo I (falso positivo) que podem ocorrer ao realizar múltiplas comparações (GOMES, 1990).

O teste Tukey compara, em pares, todas as médias das resistências dos grupos de amostras em diferentes idades para identificar diferenças significativas. Por exemplo, compara a amostra REF na idade 7 com todas as amostras em todas as idades, estendendo essa análise para todas as combinações possíveis. No entanto, considerando a variação das resistências ao longo do tempo, a análise foca na comparação direta entre amostras em cada

idade ensaiada, visando uma avaliação mais específica. Os resultados dessa abordagem estão resumidos na Tabela E-4.

Tabela E - 4: Resultado teste Tukey: dados obtidos do ensaio de resistência à compressão axial dos CPs de controle em diferentes idades

Comparação				Diferença Média	Erro-padrão	Grau de liberdade	t	p _{Tukey}	
Idade	Amostra	Idade	Amostra						
7 dias	REF	7 dias	SS	-15000	0.521	10.0	-28808	0.587	
		7 dias	MC.A	60.667	0.521	10.0	116.514	< .001	
		7 dias	MC.SS10	-0.9667	0.521	10.0	-18565	0.971	
		7 dias	MC.SS20	-0.2333	0.521	10.0	-0.4481	1.000	
	SS	7 dias	MC.A	75.667	0.521	10.0	145.322	< .001	
		7 dias	MC.SS10	0.5333	0.521	10.0	10243	1.000	
		7 dias	MC.SS20	12667	0.521	10.0	24327	0.801	
	MC.A	7 dias	MC.SS10	-70.333	0.521	10.0	-135.079	< .001	
		7 dias	MC.SS20	-63.000	0.521	10.0	-120.995	< .001	
	MC.SS10	7 dias	MC.SS20	0.7333	0.521	10.0	14084	0.999	
	14 dias	REF	14 dias	SS	-14333	0.710	10.0	-20181	0.941
			14 dias	MC.A	81.333	0.710	10.0	114.515	< .001
14 dias			MC.SS10	-0.0667	0.710	10.0	-0.0939	1.000	
14 dias			MC.SS20	10667	0.710	10.0	15018	0.997	
SS		14 dias	MC.A	95.667	0.710	10.0	134.696	< .001	
		14 dias	MC.SS10	13667	0.710	10.0	19242	0.960	
		14 dias	MC.SS20	25000	0.710	10.0	35199	0.313	
MC.A		14 dias	MC.SS10	-82.000	0.710	10.0	-115.454	< .001	
		14 dias	MC.SS20	-70.667	0.710	10.0	-99.497	< .001	
MC.SS10		14 dias	MC.SS20	11333	0.710	10.0	15957	0.994	
21 dias		REF	21 dias	SS	-19000	0.749	10.0	-25360	0.754
			21 dias	MC.A	93.000	0.749	10.0	124.129	< .001
	21 dias		MC.SS10	-0.1000	0.749	10.0	-0.1335	1.000	
	21 dias		MC.SS20	-0.7000	0.749	10.0	-0.9343	1.000	
	SS	21 dias	MC.A	112.000	0.749	10.0	149.488	< .001	
		21 dias	MC.SS10	18000	0.749	10.0	24025	0.814	
		21 dias	MC.SS20	12000	0.749	10.0	16017	0.994	
	MC.A	21 dias	MC.SS10	-94.000	0.749	10.0	-125.464	< .001	
		21 dias	MC.SS20	-100.000	0.749	10.0	-133.472	< .001	
	MC.SS10	21 dias	MC.SS20	-0.6000	0.749	10.0	-0.8008	1.000	
	28 dias	REF	28 dias	SS	30667	0.534	10.0	57410	0.021
			28 dias	MC.A	27.000	0.534	10.0	50.546	0.049
28 dias			MC.SS10	0.1667	0.534	10.0	0.3120	1.000	
28 dias			MC.SS20	0.3000	0.534	10.0	0.5616	1.000	
SS		28 dias	MC.A	-0.3667	0.534	10.0	-0.6864	1000	
		28 dias	MC.SS10	-29000	0.534	10.0	-54290	0.031	
28 dias	MC.SS20	-27667	0.534	10.0	-51794	0.042			

	MC.A	28 dias	MC.SS10	-25.333	0.534	10.0	-47.426	0.072
		28 dias	MC.SS20	-24.000	0.534	10.0	-44.930	0.099
	MC.SS10	28 dias	MC.SS20	0.1333	0.534	10.0	0.2496	1.000
35 dias	REF	35 dias	SS	0.1667	0.233	10.0	0.7157	1.000
		35 dias	MC.A	26.333	0.233	10.0	113.088	< .001
		35 dias	MC.SS10	-0.1000	0.233	10.0	-0.4294	1.000
		35 dias	MC.SS20	-9.55e-15	0.233	10.0	-4.10e-14	1.000
	SS	35 dias	MC.A	24.667	0.233	10.0	105.931	< .001
		35 dias	MC.SS10	-0.2667	0.233	10.0	-11452	1.000
		35 dias	MC.SS20	-0.1667	0.233	10.0	-0.7157	1.000
	MC.A	35 dias	MC.SS10	-27.333	0.233	10.0	-117.383	< .001
		35 dias	MC.SS20	-26.333	0.233	10.0	-113.088	< .001
	MC.SS10	35 dias	MC.SS20	0.1000	0.233	10.0	0.4294	1.000
42 dias	REF	42 dias	SS	0.5000	0.531	10.0	0.9419	1.000
		42 dias	MC.A	89.000	0.531	10.0	167.663	< .001
		42 dias	MC.SS10	-1.33e-15	0.531	10.0	-2.51e-15	1.000
		42 dias	MC.SS20	0.0667	0.531	10.0	0.1256	1.000
	SS	42 dias	MC.A	84.000	0.531	10.0	158.244	< .001
		42 dias	MC.SS10	-0.5000	0.531	10.0	-0.9419	1.000
		42 dias	MC.SS20	-0.4333	0.531	10.0	-0.8163	1.000
	MC.A	42 dias	MC.SS10	-89.000	0.531	10.0	-167.663	< .001
		42 dias	MC.SS20	-88.333	0.531	10.0	-166.407	< .001
	MC.SS10	42 dias	MC.SS20	0.0667	0.531	10.0	0.1256	1.000
56 dias	REF	56 dias	SS	0.5000	0.339	10.0	14737	0.998
		56 dias	MC.A	89.333	0.339	10.0	263.302	< .001
		56 dias	MC.SS10	-0.0333	0.339	10.0	-0.0982	1.000
		56 dias	MC.SS20	0.2000	0.339	10.0	0.5895	1.000
	SS	56 dias	MC.A	84.333	0.339	10.0	248.565	< .001
		56 dias	MC.SS10	-0.5333	0.339	10.0	-15720	0.995
		56 dias	MC.SS20	-0.3000	0.339	10.0	-0.8842	1.000
	MC.A	56 dias	MC.SS10	-89.667	0.339	10.0	-264.285	< .001
		56 dias	MC.SS20	-87.333	0.339	10.0	-257.408	< .001
	MC.SS10	56 dias	MC.SS20	0.2333	0.339	10.0	0.6877	1.000

Tendo-se realizado o teste Tukey com 95% de significância, a interpretação dos valores p_{tukey} segue a lógica dos valores de p obtidos no teste ANOVA. Assim, p_{tukey} menor que 0.05 indica que há diferenças estatisticamente significativas nas resistências, enquanto valores acima de 0.05 sugerem a ausência de diferenças estatisticamente significativas. A interpretação e visualização dos resultados obtidos através do teste Tukey, estão disponíveis na subseção 4.3.3.1.

APÊNDICE F - Análise de Variância e Teste Tukey das Amostras Pré-fissuradas

Conforme descrito na subseção 4.3.3.3, estabeleceram-se dois cenários distintos para investigar o impacto da idade de fissuração na eficácia das microcápsulas para autocicatrização autônoma e compreender a influência do período de cicatrização no desempenho dos CPs. Em cada cenário, foram moldados 18 CPs de cada grupo, sendo 6 CPs de cada grupo para cada tempo de cicatrização (7, 14 e 28 dias).

Da mesma forma que na análise dos CPs de controle, a análise dos CPs pré-fissurados seguiu as diretrizes da norma ABNT NBR 7215, calculando o DRM e excluindo os valores que se afastavam significativamente da média, quando o DRM excedia 6%. Com essa análise, restaram 4 CPs de cada grupo. No entanto, para viabilizar a comparação desses dados com os dos CPs de controle por meio da técnica ANOVA, os grupos amostrais precisaram ter o mesmo número de repetições. Isso levou à exclusão de 1 dado de cada grupo (aquele que mais se afastava da média) em cada período de cicatrização, resultando em apenas 3 dados de cada grupo para análise.

Portanto, em cada cenário, realizou-se a comparação entre os CPs pré-fissurados e os CPs de controle de cada grupo de amostra, considerando os tempos de cicatrização adotados. Dessa forma, o CP pré-fissurado aos 7 dias, quando rompido na idade de 14 dias (equivalente a 7 dias de cicatrização), foi confrontado com o CP de controle rompido aos 7 dias (correspondendo a 7 dias de cura), e assim sucessivamente. As Tabelas F-1 e F-2 resumem os dados utilizados na análise estatística, respectivamente nos Cenários I e II.

Tabela F - 1: Dados de resistências das amostras de controle e amostras pré-fissuradas aos 7 dias (Cenário I), em diferentes tempos de cicatrização, utilizados na análise estatística.

Amostra	Tempo de cicatrização		
	7 dias	14 dias	28 dias
REF Controle	23.8	26.0	32.0
REF Controle	24.9	26.3	32.1
REF Controle	25.2	26.6	32.1

REF Pré fissuradas 7 dias	25.5	26.9	32.0
REF Pré fissuradas 7 dias	25.2	27.7	32.1
REF Pré fissuradas 7 dias	25.4	26.9	32.1
SS Controle	25.8	28.5	28.9
SS Controle	26.4	28.7	29.0
SS Controle	26.2	26.0	29.1
SS Pré fissuradas 7 dias	26.7	32.1	30.4
SS Pré fissuradas 7 dias	26.5	31.1	30.6
SS Pré fissuradas 7 dias	26.3	29.8	27.4
MC.A Controle	18.9	17.3	30.3
MC.A Controle	19.1	19.1	27.7
MC.A Controle	17.7	18.1	30.1
MC.A Pré fissuradas 7 dias	19.8	19.2	24.8
MC.A Pré fissuradas 7 dias	19.6	19.1	25.3
MC.A Pré fissuradas 7 dias	20.4	19.1	25.2
MC.SS10 Controle	25.2	26.7	31.8
MC.SS10 Controle	25.9	26.8	32.1
MC.SS10 Controle	25.7	25.6	31.8
MC.SS10 Pré fissuradas 7 dias	27.4	28.9	32.1
MC.SS10 Pré fissuradas 7 dias	27.7	28.6	32.7
MC.SS10 Pré fissuradas 7 dias	27.3	28.7	32.1
MC.SS20 Controle	25.8	25.7	31.7
MC.SS20 Controle	24.2	24.9	31.8
MC.SS20 Controle	24.6	25.1	31.8
MC.SS20 Pré fissuradas 7 dias	27.0	28.6	32.7
MC.SS20 Pré fissuradas 7 dias	26.5	28.8	32.1
MC.SS20 Pré fissuradas 7 dias	26.7	28.6	32.1

Tabela F - 2: Dados de resistências das amostras de controle e amostras pré-fissuradas aos 28 dias (Cenário II), em diferentes tempos de cicatrização, utilizados na análise estatística.

Amostra	Tempo de cicatrização		
	7 dias	14 dias	28 dias
REF Controle	32.0	32.1	32.2
REF Controle	32.1	32.2	33.4
REF Controle	32.1	31.7	32.4
REF Pré fissuradas 28 dias	32.0	31.7	32.3
REF Pré fissuradas 28 dias	32.1	32.5	33.8
REF Pré fissuradas 28 dias	32.0	32.3	31.7
SS Controle	28.9	31.3	32.5

SS Controle	29.0	32.0	31.7
SS Controle	29.1	32.2	32.3
SS Pré fissuradas 28 dias	33.9	31.5	31.3
SS Pré fissuradas 28 dias	31.2	32.9	30.2
SS Pré fissuradas 28 dias	30.3	32.3	30.7
MC.A Controle	30.3	29.3	23.5
MC.A Controle	27.7	29.5	24.3
MC.A Controle	30.1	29.3	23.4
MC.A Pré fissuradas 28 dias	28.5	28.2	27.8
MC.A Pré fissuradas 28 dias	30.5	28.3	28.2
MC.A Pré fissuradas 28 dias	31.3	27.7	28.3
MC.SS10 Controle	31.8	31.9	32.6
MC.SS10 Controle	32.1	32.2	32.7
MC.SS10 Controle	31.8	32.2	32.8
MC.SS10 Pré fissuradas 28 dias	32.2	32.1	32.0
MC.SS10 Pré fissuradas 28 dias	31.9	31.5	32.2
MC.SS10 Pré fissuradas 28 dias	32.3	33.0	32.5
MC.SS20 Controle	31.7	31.9	32.3
MC.SS20 Controle	31.8	32.3	32.5
MC.SS20 Controle	31.8	31.8	32.6
MC.SS20 Pré fissuradas 28 dias	31.8	32.2	33.7
MC.SS20 Pré fissuradas 28 dias	32.3	32.2	33.8
MC.SS20 Pré fissuradas 28 dias	32.5	32.6	31.7

Sabendo-se que a ANOVA é um teste paramétrico, é necessário avaliar a normalidade dos dados. Esta verificação também foi conduzida utilizando o software Jamovi, através do teste de Shapiro-Wilk. As Tabelas F-3 e F-4 reúnem, respectivamente, os resultados deste teste nos Cenários I e II. Essa etapa é fundamental para assegurar a validade dos pressupostos estatísticos e garantir a robustez das análises realizadas.

Tabela F - 3: Estatística descritiva dos dados obtidos do ensaio de resistência à compressão axial dos CPs de controle e dos CPs pré fissurados a 7 dias, em diferentes tempos de cicatrização.

		CENÁRIO I		Tempo de cicatrização		
		Parâmetros	Amostra	7 dias	14 dias	28 dias
REF	Média	REF Controle		24,6	26,3	32,1
		REF Pré fissuradas 7 dias		25,4	27,2	32,1
	Desvio-padrão	REF Controle		0,737	0,3	0,0577
		REF Pré fissuradas 7 dias		0,153	0,462	0,0577
		REF Controle		0.902	1.00	0.750

	W de Shapiro-Wilk	REF Pré fissuradas 7 dias	0.964	0.750	0.750
	p Shapiro-Wilk	REF Controle	0.391	1000	< .001
		REF Pré fissuradas 7 dias	0.637	< .001	< .001
SS	Média	SS Controle	26,1	27,7	29
		SS Pré fissuradas 7 dias	26,5	31	29,5
	Desvio-padrão	SS Controle	0,306	1,5	0,1
		SS Pré fissuradas 7 dias	0,2	1,15	1,79
	W de Shapiro-Wilk	SS Controle	0.964	0.805	1.00
		SS Pré fissuradas 7 dias	1.00	0.994	0.797
	p Shapiro-Wilk	SS Controle	0.637	0.127	1000
		SS Pré fissuradas 7 dias	1000	0.856	0.107
MC.A	Média	MC.A Controle	18,6	18,2	29,4
		MC.A Pré fissuradas 7 dias	19,9	19,1	25,1
	Desvio-padrão	MC.A Controle	0,757	0,902	1,45
		MC.A Pré fissuradas 7 dias	0,416	0,0577	0,265
	W de Shapiro-Wilk	MC.A Controle	0.855	0.996	0.807
		MC.A Pré fissuradas 7 dias	0.923	0.750	0.893
	p Shapiro-Wilk	MC.A Controle	0.253	0.878	0.132
		MC.A Pré fissuradas 7 dias	0.463	< .001	0.363
MC.SS10	Média	MC.SS10 Controle	25,6	26,4	31,9
		MC.SS10 Pré fissuradas 7 dias	27,5	28,7	32,3
	Desvio-padrão	MC.SS10 Controle	0,361	0,666	0,173
		MC.SS10 Pré fissuradas 7 dias	0,208	0,153	0,346
	W de Shapiro-Wilk	MC.SS10 Controle	0.942	0.812	0.750
		MC.SS10 Pré fissuradas 7 dias	0.923	0.964	0.750
	p Shapiro-Wilk	MC.SS10 Controle	0.537	0.144	< .001
		MC.SS10 Pré fissuradas 7 dias	0.463	0.637	< .001
MC.SS20	Média	MC.SS20 Controle	24,9	25,2	31,8
		MC.SS20 Pré fissuradas 7 dias	26,7	28,7	32,3
	Desvio-padrão	MC.SS20 Controle	0,833	0,416	0,0577
		MC.SS20 Pré fissuradas 7 dias	0,252	0,115	0,346
	W de Shapiro-Wilk	MC.SS20 Controle	0.923	0.923	0.750
		MC.SS20 Pré fissuradas 7 dias	0.987	0.750	0.750
	p Shapiro-Wilk	MC.SS20 Controle	0.463	0.463	< .001
		MC.SS20 Pré fissuradas 7 dias	0.780	< .001	< .001

Tabela F - 4: Estatística descritiva dos dados obtidos do ensaio de resistência à compressão axial dos CPs de controle e dos CPs pré fissurados aos 28 dias, em diferentes tempos de cicatrização.

	CENÁRIO II		Tempo de cicatrização		
	Parâmetros	Amostra	7 dias	14 dias	28 dias
REF	Média	REF Controle	32.1	32.0	32.7
		REF Pré fissuradas 28 dias	32.0	32.2	32.6

	Desvio-padrão	REF Controle	0.0577	0.265	0.643
		REF Pré fissuradas 28 dias	0.0577	0.416	1.08
	W de Shapiro-Wilk	REF Controle	0.750	0.893	0.871
		REF Pré fissuradas 28 dias	0.750	0.923	0.942
p Shapiro-Wilk	REF Controle	< .001	0.363	0.298	
	REF Pré fissuradas 28 dias	< .001	0.463	0.537	
SS	Média	SS Controle	29.0	31.8	32.2
		SS Pré fissuradas 28 dias	31.8	32.2	30.7
	Desvio-padrão	SS Controle	0.100	0.473	0.416
		SS Pré fissuradas 28 dias	1.87	0.702	0.551
	W de Shapiro-Wilk	SS Controle	1.00	0.907	0.923
		SS Pré fissuradas 28 dias	0.923	0.993	0.997
	p Shapiro-Wilk	SS Controle	1000	0.407	0.463
		SS Pré fissuradas 28 dias	0.463	0.843	0.900
MC.A	Média	MC.A Controle	29.4	29.4	23.7
		MC.A Pré fissuradas 28 dias	30.1	28.1	28.1
	Desvio-padrão	MC.A Controle	1.45	0.115	0.493
		MC.A Pré fissuradas 28 dias	1.44	0.321	0.265
	W de Shapiro-Wilk	MC.A Controle	0.807	0.750	0.832
		MC.A Pré fissuradas 28 dias	0.942	0.871	0.893
	p Shapiro-Wilk	MC.A Controle	0.132	< .001	0.194
		MC.A Pré fissuradas 28 dias	0.537	0.298	0.363
MC.SS10	Média	MC.SS10 Controle	31.9	32.1	32.7
		MC.SS10 Pré fissuradas 28 dias	32.1	32.2	32.2
	Desvio-padrão	MC.SS10 Controle	0.173	0.173	0.1000
		MC.SS10 Pré fissuradas 28 dias	0.208	0.755	0.252
	W de Shapiro-Wilk	MC.SS10 Controle	0.750	0.750	1.00
		MC.SS10 Pré fissuradas 28 dias	0.923	0.987	0.987
	p Shapiro-Wilk	MC.SS10 Controle	< .001	< .001	1000
		MC.SS10 Pré fissuradas 28 dias	0.463	0.780	0.780
MC.SS20	Média	MC.SS20 Controle	31.8	32.0	32.5
		MC.SS20 Pré fissuradas 28 dias	32.2	32.3	33.1
	Desvio-padrão	MC.SS20 Controle	0.0577	0.265	0.153
		MC.SS20 Pré fissuradas 28 dias	0.361	0.231	1.18
	W de Shapiro-Wilk	MC.SS20 Controle	0.750	0.893	0.964
		MC.SS20 Pré fissuradas 28 dias	0.942	0.750	0.786
	p Shapiro-Wilk	MC.SS20 Controle	< .001	0.363	0.637
		MC.SS20 Pré fissuradas 28 dias	0.537	< .001	0.081

A observação das Tabela F-3 e F-4 revela que alguns dados não atendem à distribuição normal. No entanto, conforme justificado no Apêndice E, a ANOVA

é suficientemente robusta para ser aplicada mesmo quando ocorre essa situação. Dessa forma, empregando a ANOVA de medidas repetidas, considerando a disponibilidade de resultados em diferentes momentos (tempos de cicatrização distintos), foram obtidos os resultados reunidos nas Tabela F-5 e F-6, referente aos Cenários I e II, respectivamente.

Tabela F - 5: ANOVA de medidas repetidas: dados obtidos do ensaio de resistência à compressão axial dos CPs de controle em comparação com os CPs pré fissurados a 7 dias, em diferentes tempos de cicatrização.

CENÁRIO I			Soma de Quadrados	Grau de liberdade	Quadrado médio	F	p
REF	Efeito Intra-Sujeitos	Tempo de cicatrização	162.773	2	81.387	728.84	< .001
		Tempo de cicatrização * Amostra	0.653	2	0.327	2.93	0.111
		Residual	0.893	8	0.112		
	Efeito Inter-Sujeitos	Amostra	1.280	1	1.280	5.95	0.071
		Residual	0.860	4	0.215		
SS	Efeito Intra-Sujeitos	Tempo de cicatrização	35.65	2	17.827	22.42	< .001
		Tempo de cicatrização * Amostra	8.13	2	4065	5.11	0.037
		Residual	6.36	8	0.795		
	Efeito Inter-Sujeitos	Amostra	8.40	1	8.40	4.46	0.102
		Residual	7.54	4	1.88		
MC.A	Efeito Intra-Sujeitos	Tempo de cicatrização	275.53	2	137.767	152.6	< .001
		Tempo de cicatrização * Amostra	29.64	2	14821	16.4	0.001
		Residual	7.22	8	0.903		
	Efeito Inter-Sujeitos	Amostra	1869	1	18689	32.7	0.005
		Residual	0.229	4	0.0572		
MC.SS10	Efeito Intra-Sujeitos	Tempo de cicatrização	105.448	2	52.724	446.6	< .001
		Tempo de cicatrização * Amostra	3134	2	1567	13.3	0.003
		Residual	0.944	8	0.118		
	Efeito Inter-Sujeitos	Amostra	10734	1	10734	67.6	0.001
		Residual	0.636	4	0.159		
MC.SS20	Efeito Intra-Sujeitos	Tempo de cicatrização	132.03	2	66.017	525.8	< .001
		Tempo de cicatrização * Amostra	6.32	2	3161	25.2	< .001
		Residual	1.00	8	0.126		
	Efeito Inter-Sujeitos	Amostra	17.01	1	17014	60.3	0.001
		Residual	1.13	4	0.282		

Tabela F - 6: ANOVA de medidas repetidas: dados obtidos do ensaio de resistência à compressão axial dos CPs de controle em comparação com os CPs pré fissurados aos 28 dias, em diferentes tempos de cicatrização.

CENÁRIO II			Soma de Quadrados	Grau de liberdade	Quadrado médio	F	p
REF	Efeito Intra-Sujeitos	Tempo de cicatrização	12.878	2	0.6439	26860	0.128
		Tempo de cicatrização * Amostra	0.0478	2	0.0239	0.0997	0.906

		Residual	19178	8	0.2397		
	Efeito Inter-Sujeitos	Amostra	0.00222	1	0.00222	0.00508	0.947
		Residual	174889	4	0.43722		
SS	Efeito Intra-Sujeitos	Tempo de cicatrização	8.22	2	4.111	4.56	0.048
		Tempo de cicatrização * Amostra	13.52	2	6761	7.50	0.015
		Residual	7.21	8	0.901		
Efeito Inter-Sujeitos	Amostra	1.56	1	1561	2.82	0.169	
	Residual	2.22	4	0.554			
MC.A	Efeito Intra-Sujeitos	Tempo de cicatrização	46.88	2	23.441	26.2	<.001
		Tempo de cicatrização * Amostra	24.72	2	12362	13.8	0.003
		Residual	7.15	8	0.894		
Efeito Inter-Sujeitos	Amostra	7.22	1	7220	14.0	0.020	
	Residual	2.06	4	0.514			
MC.SS10	Efeito Intra-Sujeitos	Tempo de cicatrização	0.641	2	0.3206	4.54	0.048
		Tempo de cicatrização * Amostra	0.414	2	0.2072	2.94	0.111
		Residual	0.564	8	0.0706		
Efeito Inter-Sujeitos	Amostra	0.00889	1	0.00889	0.0383	0.854	
	Residual	0.92889	4	0.23222			
MC.SS20	Efeito Intra-Sujeitos	Tempo de cicatrização	20.144	2	10.072	27743	0.122
		Tempo de cicatrização * Amostra	0.0544	2	0.0272	0.0750	0.928
		Residual	29044	8	0.3631		
Efeito Inter-Sujeitos	Amostra	0.934	1	0.934	8.08	0.047	
	Residual	0.462	4	0.116			

Os valores de p inferiores a 0.05 indicam que há diferenças estatisticamente significativas nas resistências ao longo dos tempos de cicatrização, entre as amostras e na interação entre tempo de cicatrização e amostra. Conforme destacado por Honório (2021), quando há uma interação significativa entre os fatores, a interpretação dessa interação deve prevalecer sobre a interpretação dos fatores isolados, proporcionando uma análise mais abrangente.

Portanto, diante da rejeição da hipótese nula na ANOVA, que sugere a ausência de diferenças entre os grupos, o teste de Tukey é empregado, utilizando os resultados da interação tempo de cicatrização*amostra. Esse teste permite explorar quais grupos são responsáveis por essa diferença, corrigindo potenciais aumentos no erro do Tipo I (falso positivo) que podem ocorrer ao realizar múltiplas comparações (GOMES, 1990).

O teste Tukey compara, em pares, todas as médias das resistências do grupo de amostra controle com o grupo de amostra pré fissurada, em diferentes tempos de cicatrização, para identificar diferenças significativas. Por exemplo,

compara a amostra REF de controle no tempo de cicatrização de 7 dias com a amostra REF pré fissurada em todos os demais tempos de cicatrização, estendendo essa análise para todas as combinações possíveis. Os resultados dessa abordagem estão resumidos nas Tabelas F-7 a F-16.

Tabela F - 7: Resultado do teste Tukey: dados obtidos do ensaio de resistência à compressão axial dos CPs REF de controle em comparação com os CPs REF pré fissurados a 7 dias, em diferentes tempos de cicatrização

Comparação				Diferença Média	Erro-padrão	Grau de liberdade	t	p _{Tukey}
Tempo de cicatrização	Amostra	Tempo de cicatrização	Amostra					
7 dias	REF Controle	7 dias	REF Pré fissuradas 7 dias	-0.733	0.4346	4.00	-1.69	0.597
		14 dias	REF Controle	-1.667	0.3118	4.00	-5.35	0.033
		14 dias	REF Pré fissuradas 7 dias	-2.533	0.3808	4.00	-6.65	0.015
		28 dias	REF Controle	-7.433	0.2896	4.00	-25.66	< .001
		28 dias	REF Pré fissuradas 7 dias	-7.433	0.3091	4.00	-24.05	< .001
	REF Pré fissuradas 7 dias	14 dias	REF Controle	-0.933	0.3808	4.00	-2.45	0.315
		14 dias	REF Pré fissuradas 7 dias	-1.800	0.3118	4.00	-5.77	0.026
		28 dias	REF Controle	-6.700	0.3091	4.00	-21.67	< .001
		28 dias	REF Pré fissuradas 7 dias	-6.700	0.2896	4.00	-23.13	< .001
		14 dias	REF Pré fissuradas 7 dias	-0.867	0.3180	4.00	-2.73	0.248
14 dias	REF Controle	28 dias	REF Controle	-5.767	0.2055	4.00	-28.06	< .001
		28 dias	REF Pré fissuradas 7 dias	-5.767	0.2273	4.00	-25.37	< .001
	REF Pré fissuradas 7 dias	28 dias	REF Controle	-4.900	0.2273	4.00	-21.56	< .001
		28 dias	REF Pré fissuradas 7 dias	-4.900	0.2055	4.00	-23.85	< .001
28 dias	REF Controle	28 dias	REF Pré fissuradas 7 dias	5.25e-15	0.0471	4.00	1.11e-13	1.000

Tabela F - 8: Resultado do teste Tukey: dados obtidos do ensaio de resistência à compressão axial dos CPs SS de controle em comparação com os CPs SS pré fissurados a 7 dias, em diferentes tempos de cicatrização

Comparação				Diferença Média	Erro-padrão	Grau de liberdade	t	p _{tukey}
Tempo de cicatrização	Amostra	Tempo de cicatrização	Amostra					
7 dias	SS Controle	7 dias	SS Pré fissuradas 7 dias	-0.367	0.211	4.00	-1739	0.574
		14 dias	SS Controle	-1.600	0.751	4.00	-2132	0.416
		14 dias	SS Pré fissuradas 7 dias	-4.867	0.788	4.00	-6175	0.020
		28 dias	SS Controle	-2.867	0.673	4.00	-4260	0.071
		28 dias	SS Pré fissuradas 7 dias	-3.333	0.748	4.00	-4457	0.061
	SS Pré fissuradas 7 dias	14 dias	SS Controle	-1233	0.788	4.00	-1565	0.653
		14 dias	SS Pré fissuradas 7 dias	-4.500	0.751	4.00	-5996	0.022
		28 dias	SS Controle	-2.500	0.748	4.00	-3342	0.146
		28 dias	SS Pré fissuradas 7 dias	-2.967	0.673	4.00	-4409	0.063
	14 dias	SS Controle	14 dias	SS Pré fissuradas 7 dias	-3267	1094	4.00	-2985
28 dias			SS Controle	-1.267	0.758	4.00	-1671	0.604
28 dias			SS Pré fissuradas 7 dias	-1.733	1066	4.00	-1626	0.625
SS Pré fissuradas 7 dias		28 dias	SS Controle	2.000	1066	4.00	1876	0.515
		28 dias	SS Pré fissuradas 7 dias	1.533	0.758	4.00	2023	0.456
28 dias	SS Controle	28 dias	SS Pré fissuradas 7 dias	-0.467	1037	4.00	-0.450	0.996

Tabela F - 9: Resultado do teste Tukey: dados obtidos do ensaio de resistência à compressão axial dos CPs MC.A de controle em comparação com os CPs MC.A pré fissurados a 7 dias, em diferentes tempos de cicatrização

Comparação				Diferença Média	Erro-padrão	Grau de liberdade	t	p _{Tukey}
Tempo de cicatrização	Amostra	Tempo de cicatrização	Amostra					
7 dias	MC.A Controle	7 dias	MC.A Pré fissuradas 7 dias	-1367	0.499	4.00	-2739	0.245
		14 dias	MC.A Controle	0.400	0.467	4.00	0.856	0.940
		14 dias	MC.A Pré fissuradas 7 dias	-0.567	0.510	4.00	-1110	0.857
		28 dias	MC.A Controle	-10.800	0.827	4.00	-13060	0.001
	28 dias	MC.A Pré fissuradas 7 dias	-6.533	0.696	4.00	-9381	0.004	
	MC.A Pré fissuradas 7 dias	14 dias	MC.A Controle	1767	0.510	4.00	3461	0.133
		14 dias	MC.A Pré fissuradas 7 dias	0.800	0.467	4.00	1712	0.586
		28 dias	MC.A Controle	-9.433	0.696	4.00	-13545	0.001
		28 dias	MC.A Pré fissuradas 7 dias	-5.167	0.827	4.00	-6248	0.019
	14 dias	MC.A Controle	14 dias	MC.A Pré fissuradas 7 dias	-0.967	0.522	4.00	-1853
28 dias			MC.A Controle	-11.200	0.951	4.00	-11780	0.002
28 dias			MC.A Pré fissuradas 7 dias	-6.933	0.705	4.00	-9838	0.004
MC.A Pré fissuradas 7 dias		28 dias	MC.A Controle	-10.233	0.705	4.00	-14521	< .001
		28 dias	MC.A Pré fissuradas 7 dias	-5.967	0.951	4.00	-6276	0.019
28 dias	MC.A Controle	28 dias	MC.A Pré fissuradas 7 dias	4267	0.849	4.00	5024	0.041

Tabela F - 10: Resultado do teste Tukey: dados obtidos do ensaio de resistência à compressão axial dos CPs MC.SS10 de controle em comparação com os CPs MC.SS10 pré fissurados a 7 dias, em diferentes tempos de cicatrização

Comparação				Diferença Média	Erro-padrão	Grau de liberdade	t	p _{Tukey}
Tempo de cicatrização	Amostra	Tempo de cicatrização	Amostra					
7 dias	MC.SS10 Controle	7 dias	MC.SS10 Pré fissuradas 7 dias	-1867	0.240	4.00	-7.77	0.009
		14 dias	MC.SS10 Controle	-0.767	0.355	4.00	-2.16	0.406
		14 dias	MC.SS10 Pré fissuradas 7 dias	-3.133	0.327	4.00	-9.59	0.004
		28 dias	MC.SS10 Controle	-6.300	0.125	4.00	-50.51	< .001
	28 dias	MC.SS10 Pré fissuradas 7 dias	-6.700	0.232	4.00	-28.86	< .001	
	MC.SS10 Pré fissuradas 7 dias	14 dias	MC.SS10 Controle	1100	0.327	4.00	3.37	0.143
		14 dias	MC.SS10 Pré fissuradas 7 dias	-1.267	0.355	4.00	-3.57	0.122
		28 dias	MC.SS10 Controle	-4.433	0.232	4.00	-19.10	< .001
		28 dias	MC.SS10 Pré fissuradas 7 dias	-4.833	0.125	4.00	-38.75	< .001
	14 dias	MC.SS10 Controle	14 dias	MC.SS10 Pré fissuradas 7 dias	-2367	0.394	4.00	-6.00
28 dias			MC.SS10 Controle	-5.533	0.307	4.00	-18.01	< .001
28 dias			MC.SS10 Pré fissuradas 7 dias	-5.933	0.321	4.00	-18.51	< .001
MC.SS10 Pré fissuradas 7 dias		28 dias	MC.SS10 Controle	-3.167	0.321	4.00	-9.88	0.004
		28 dias	MC.SS10 Pré fissuradas 7 dias	-3.567	0.307	4.00	-11.61	0.002
28 dias	MC.SS10 Controle	28 dias	MC.SS10 Pré fissuradas 7 dias	-0.400	0.224	4.00	-1.79	0.552

Tabela F - 11: Resultado do teste Tukey: dados obtidos do ensaio de resistência à compressão axial dos CPs MC.SS20 de controle em comparação com os CPs MC.SS20 pré fissurados a 7 dias, em diferentes tempos de cicatrização

Comparação				Diferença Média	Erro-padrão	Grau de liberdade	t	p _{Tukey}
Tempo de cicatrização	Amostra	Tempo de cicatrização	Amostra					
7 dias	MC.SS20 Controle	7 dias	MC.SS20 Pré fissuradas 7 dias	-1867	0.502	4.00	-3.72	0.108
		14 dias	MC.SS20 Controle	-0.367	0.222	4.00	-1.65	0.615
		14 dias	MC.SS20 Pré fissuradas 7 dias	-3.800	0.397	4.00	-9.58	0.004
		28 dias	MC.SS20 Controle	-6.900	0.368	4.00	-18.74	< .001
	28 dias	MC.SS20 Pré fissuradas 7 dias	-7.433	0.383	4.00	-19.41	< .001	
	MC.SS20 Pré fissuradas 7 dias	14 dias	MC.SS20 Controle	1500	0.397	4.00	3.78	0.102
		14 dias	MC.SS20 Pré fissuradas 7 dias	-1.933	0.222	4.00	-8.69	0.006
		28 dias	MC.SS20 Controle	-5.033	0.383	4.00	-13.14	0.001
28 dias		MC.SS20 Pré fissuradas 7 dias	-5.567	0.368	4.00	-15.12	< .001	
14 dias	MC.SS20 Controle	14 dias	MC.SS20 Pré fissuradas 7 dias	-3433	0.249	4.00	-13.76	< .001
		28 dias	MC.SS20 Controle	-6.533	0.257	4.00	-25.41	< .001
		28 dias	MC.SS20 Pré fissuradas 7 dias	-7.067	0.227	4.00	-31.09	< .001
	MC.SS20 Pré fissuradas 7 dias	28 dias	MC.SS20 Controle	-3.100	0.227	4.00	-13.64	< .001
		28 dias	MC.SS20 Pré fissuradas 7 dias	-3.633	0.257	4.00	-14.13	< .001
28 dias	MC.SS20 Controle	28 dias	MC.SS20 Pré fissuradas 7 dias	-0.533	0.203	4.00	-2.63	0.269

Tabela F - 12: Resultado do teste Tukey: dados obtidos do ensaio de resistência à compressão axial dos CPs REF de controle em comparação com os CPs REF pré fissurados aos 28 dias, em diferentes tempos de cicatrização

Comparação				Diferença Média	Erro-padrão	Grau de liberdade	t	p _{Tukey}
Tempo de cicatrização	Amostra	Tempo de cicatrização	Amostra					
7 dias	REF Controle	7 dias	REF Pré fissuradas 28 dias	0.0333	0.0471	4.00	0.7071	0.971
		14 dias	REF Controle	0.0667	0.1944	4.00	0.3430	0.999
		14 dias	REF Pré fissuradas 28 dias	-0.1000	0.2041	4.00	-0.4899	0.994
		28 dias	REF Controle	-0.6000	0.4871	4.00	-12319	0.806
	28 dias	REF Pré fissuradas 28 dias	-0.5333	0.5148	4.00	-10360	0.884	
	REF Pré fissuradas 28 dias	14 dias	REF Controle	0.0333	0.2041	4.00	0.1633	1000
		14 dias	REF Pré fissuradas 28 dias	-0.1333	0.1944	4.00	-0.6860	0.974
		28 dias	REF Controle	-0.6333	0.5148	4.00	-12303	0.807
28 dias		REF Pré fissuradas 28 dias	-0.5667	0.4871	4.00	-11635	0.835	
14 dias	REF Controle	14 dias	REF Pré fissuradas 28 dias	-0.1667	0.2848	4.00	-0.5852	0.987
		28 dias	REF Controle	-0.6667	0.4522	4.00	-14744	0.696
	28 dias	REF Pré fissuradas 28 dias	-0.6000	0.5518	4.00	-10874	0.865	
	REF Pré fissuradas 28 dias	28 dias	REF Controle	-0.5000	0.5518	4.00	-0.9062	0.926
		28 dias	REF Pré fissuradas 28 dias	-0.4333	0.4522	4.00	-0.9584	0.911
28 dias	REF Controle	28 dias	REF Pré fissuradas 28 dias	0.0667	0.7265	4.00	0.0918	1.000

Tabela F - 13: Resultado do teste Tukey: dados obtidos do ensaio de resistência à compressão axial dos CPs SS de controle em comparação com os CPs SS pré fissurados aos 28 dias, em diferentes tempos de cicatrização

Comparação				Diferença Média	Erro-padrão	Grau de liberdade	t	p _{Tukey}
Tempo de cicatrização	Amostra	Tempo de cicatrização	Amostra					
7 dias	SS Controle	7 dias	SS Pré fissuradas 28 dias	-28000	1083	4.00	-25849	0.280
		14 dias	SS Controle	-28.333	1015	4.00	-27903	0.234
		14 dias	SS Pré fissuradas 28 dias	-32.333	0.840	4.00	-38478	0.097
		28 dias	SS Controle	-31.667	0.640	4.00	-49489	0.043
	28 dias	SS Pré fissuradas 28 dias	-17.333	0.816	4.00	-21238	0.419	
	SS Pré fissuradas 28 dias	14 dias	SS Controle	-0.0333	0.840	4.00	-0.0397	1000
		14 dias	SS Pré fissuradas 28 dias	-0.4333	1015	4.00	-0.4267	0.997
		28 dias	SS Controle	-0.3667	0.816	4.00	-0.4493	0.996
28 dias		SS Pré fissuradas 28 dias	10.667	0.640	4.00	16670	0.606	
14 dias	SS Controle	14 dias	SS Pré fissuradas 28 dias	-0.4000	0.489	4.00	-0.8184	0.949
		28 dias	SS Controle	-0.3333	0.602	4.00	-0.5538	0.990
	28 dias	SS Pré fissuradas 28 dias	11.000	0.446	4.00	24665	0.311	
	SS Pré fissuradas 28 dias	28 dias	SS Controle	0.0667	0.446	4.00	0.1495	1000
		28 dias	SS Pré fissuradas 28 dias	15.000	0.602	4.00	24923	0.304
28 dias	SS Controle	28 dias	SS Pré fissuradas 28 dias	14333	0.399	4.00	35958	0.119

Tabela F - 14: Resultado do teste Tukey: dados obtidos do ensaio de resistência à compressão axial dos CPs MC.A de controle em comparação com os CPs MC.A pré fissurados aos 28 dias, em diferentes tempos de cicatrização

Comparação				Diferença Média	Erro-padrão	Grau de liberdade	t	p _{Tukey}
Tempo de cicatrização	Amostra	Tempo de cicatrização	Amostra					
7 dias	MC.A Controle	7 dias	MC.A Pré fissuradas 28 dias	-0.7333	1179	4.00	-0.622	0.983
		14 dias	MC.A Controle	4.61e-15	0.929	4.00	4.96e-15	1000
		14 dias	MC.A Pré fissuradas 28 dias	13.000	0.846	4.00	1537	0.666
		28 dias	MC.A Controle	56.333	0.925	4.00	6090	0.021
	28 dias	MC.A Pré fissuradas 28 dias	12.667	0.865	4.00	1465	0.700	
	MC.A Pré fissuradas 28 dias	14 dias	MC.A Controle	0.7333	0.846	4.00	0.867	0.937
		14 dias	MC.A Pré fissuradas 28 dias	20.333	0.929	4.00	2188	0.396
		28 dias	MC.A Controle	63.667	0.865	4.00	7363	0.011
28 dias		MC.A Pré fissuradas 28 dias	20.000	0.925	4.00	2162	0.405	
14 dias	MC.A Controle	14 dias	MC.A Pré fissuradas 28 dias	13000	0.197	4.00	6592	0.016
		28 dias	MC.A Controle	56.333	0.260	4.00	21638	< .001
	28 dias	MC.A Pré fissuradas 28 dias	12.667	0.268	4.00	4732	0.050	
	MC.A Pré fissuradas 28 dias	28 dias	MC.A Controle	43.333	0.268	4.00	16187	< .001
		28 dias	MC.A Pré fissuradas 28 dias	-0.0333	0.260	4.00	-0.128	1000
28 dias	MC.A Controle	28 dias	MC.A Pré fissuradas 28 dias	-43667	0.323	4.00	-13512	0.001

Tabela F - 15: Resultado do teste Tukey: dados obtidos do ensaio de resistência à compressão axial dos CPs MC.SS10 de controle em comparação com os CPs MC.SS10 pré fissurados aos 28 dias, em diferentes tempos de cicatrização

Comparação				Diferença Média	Erro-padrão	Grau de liberdade	t	p _{Tukey}
Tempo de cicatrização	Amostra	Tempo de cicatrização	Amostra					
7 dias	MC.SS10 Controle	7 dias	MC.SS10 Pré fissuradas 28 dias	-0.2333	0.156	4.00	-14924	0.687
		14 dias	MC.SS10 Controle	-0.2000	0.243	4.00	-0.8242	0.948
		14 dias	MC.SS10 Pré fissuradas 28 dias	-0.3000	0.335	4.00	-0.8955	0.929
		28 dias	MC.SS10 Controle	-0.8000	0.135	4.00	-59084	0.024
	28 dias	MC.SS10 Pré fissuradas 28 dias	-0.3333	0.156	4.00	-21320	0.416	
	MC.SS10 Pré fissuradas 28 dias	14 dias	MC.SS10 Controle	0.0333	0.335	4.00	0.0995	1000
		14 dias	MC.SS10 Pré fissuradas 28 dias	-0.0667	0.243	4.00	-0.2747	1000
		28 dias	MC.SS10 Controle	-0.5667	0.156	4.00	-36244	0.116
28 dias		MC.SS10 Pré fissuradas 28 dias	-0.1000	0.135	4.00	-0.7385	0.966	
14 dias	MC.SS10 Controle	14 dias	MC.SS10 Pré fissuradas 28 dias	-0.1000	0.447	4.00	-0.2236	1000
		28 dias	MC.SS10 Controle	-0.6000	0.253	4.00	-23738	0.337
		28 dias	MC.SS10 Pré fissuradas 28 dias	-0.1333	0.335	4.00	-0.3980	0.998
	MC.SS10 Pré fissuradas 28 dias	28 dias	MC.SS10 Controle	-0.5000	0.335	4.00	-14926	0.687
		28 dias	MC.SS10 Pré fissuradas 28 dias	-0.0333	0.253	4.00	-0.1319	1000
28 dias	MC.SS10 Controle	28 dias	MC.SS10 Pré fissuradas 28 dias	0.4667	0.156	4.00	29848	0.198

Tabela F - 16: Resultado do teste Tukey: dados obtidos do ensaio de resistência à compressão axial dos CPs MC.SS20 de controle em comparação com os CPs MC.SS20 pré fissurados aos 28 dias, em diferentes tempos de cicatrização

Comparação				Diferença Média	Erro-padrão	Grau de liberdade	t	p _{Tukey}
Tempo de cicatrização	Amostra	Tempo de cicatrização	Amostra					
7 dias	MC.SS20 Controle	7 dias	MC.SS20 Pré fissuradas 28 dias	-0.433	0.211	4.00	-2055	0.444
		14 dias	MC.SS20 Controle	-0.233	0.145	4.00	-1606	0.634
		14 dias	MC.SS20 Pré fissuradas 28 dias	-0.567	0.207	4.00	-2740	0.245
		28 dias	MC.SS20 Controle	-0.700	0.596	4.00	-1174	0.831
	28 dias	MC.SS20 Pré fissuradas 28 dias	-1.300	0.510	4.00	-2550	0.289	
	MC.SS20 Pré fissuradas 28 dias	14 dias	MC.SS20 Controle	0.200	0.207	4.00	0.967	0.908
		14 dias	MC.SS20 Pré fissuradas 28 dias	-0.133	0.145	4.00	-0.918	0.923
		28 dias	MC.SS20 Controle	-0.267	0.510	4.00	-0.523	0.992
28 dias		MC.SS20 Pré fissuradas 28 dias	-0.867	0.596	4.00	-1453	0.706	
14 dias	MC.SS20 Controle	14 dias	MC.SS20 Pré fissuradas 28 dias	-0.333	0.203	4.00	-1644	0.617
		28 dias	MC.SS20 Controle	-0.467	0.591	4.00	-0.789	0.955
		28 dias	MC.SS20 Pré fissuradas 28 dias	-1.067	0.508	4.00	-2099	0.428
	MC.SS20 Pré fissuradas 28 dias	28 dias	MC.SS20 Controle	-0.133	0.508	4.00	-0.262	1000
		28 dias	MC.SS20 Pré fissuradas 28 dias	-0.733	0.591	4.00	-1241	0.803
28 dias	MC.SS20 Controle	28 dias	MC.SS20 Pré fissuradas 28 dias	-0.600	0.690	4.00	-0.870	0.936

APÊNDICE G - Dados Experimentais Obtidos no Ensaio para Determinação da Absorção de Água e Índice de Vazios

O ensaio para determinação da absorção de água e índice de vazios dos CPs produzidos foram realizados com base nas diretrizes da norma ABNT NBR 9778. No planejamento inicial deste ensaio, estava previsto o uso de seis corpos de prova para cada grupo de amostras. No entanto, durante a desmoldagem, alguns CPs precisaram ser descartados devido a defeitos, possivelmente relacionados a uma má moldagem. Como resultado, alguns grupos não foram ensaiados com a quantidade planejada. Os grupos REF e MC.SS10 ficaram quatro CPs e o grupo SS com apenas dois CPs.

Os resultados obtidos nesse ensaio foram calculados com base nas massas médias obtidas durante as análises, as quais estão apresentadas nas Tabelas G-1 a G-3.

Tabela G - 1: Massa dos corpos de prova secos (m_s)

n	REF	SS	MC.A	MC.SS10	MC.SS20
1	15,33	15,04	15,08	14,09	14,14
2	14,95	14,96	14,54	14,33	13,93
3	15,40		14,48	14,05	14,04
4	14,89		14,83	14,30	14,33
5			14,55		14,00
6			14,51		14,05
Média m_s	15,14	15,00	14,66	14,19	14,08

Tabela G - 2: Massa dos corpos de prova medidas em balança hidrostática (m_i)

n	REF	SS	MC.A	MC.SS10	MC.SS20
1	8,13	7,92	7,78	7,09	7,38
2	7,91	7,90	7,55	7,38	7,24
3	8,22		7,43	7,18	7,37
4	7,86		7,55	7,31	7,50
5			7,48		7,19
6			7,48		7,20
Média m_i	8,03	7,91	7,55	7,24	7,31

Tabela G - 3: Massa dos corpos de prova saturados (m_{sat})

n	REF	SS	MC.A	MC.SS10	MC.SS20
1	17,61	17,56	17,27	16,57	16,85
2	17,38	17,45	17,00	17,02	16,69
3	17,74		16,76	16,47	16,82
4	17,34		17,15	16,85	17,06
5			16,78		16,61
6			15,15		16,73
Média m_{sat}	17,52	17,51	16,69	16,73	16,79