

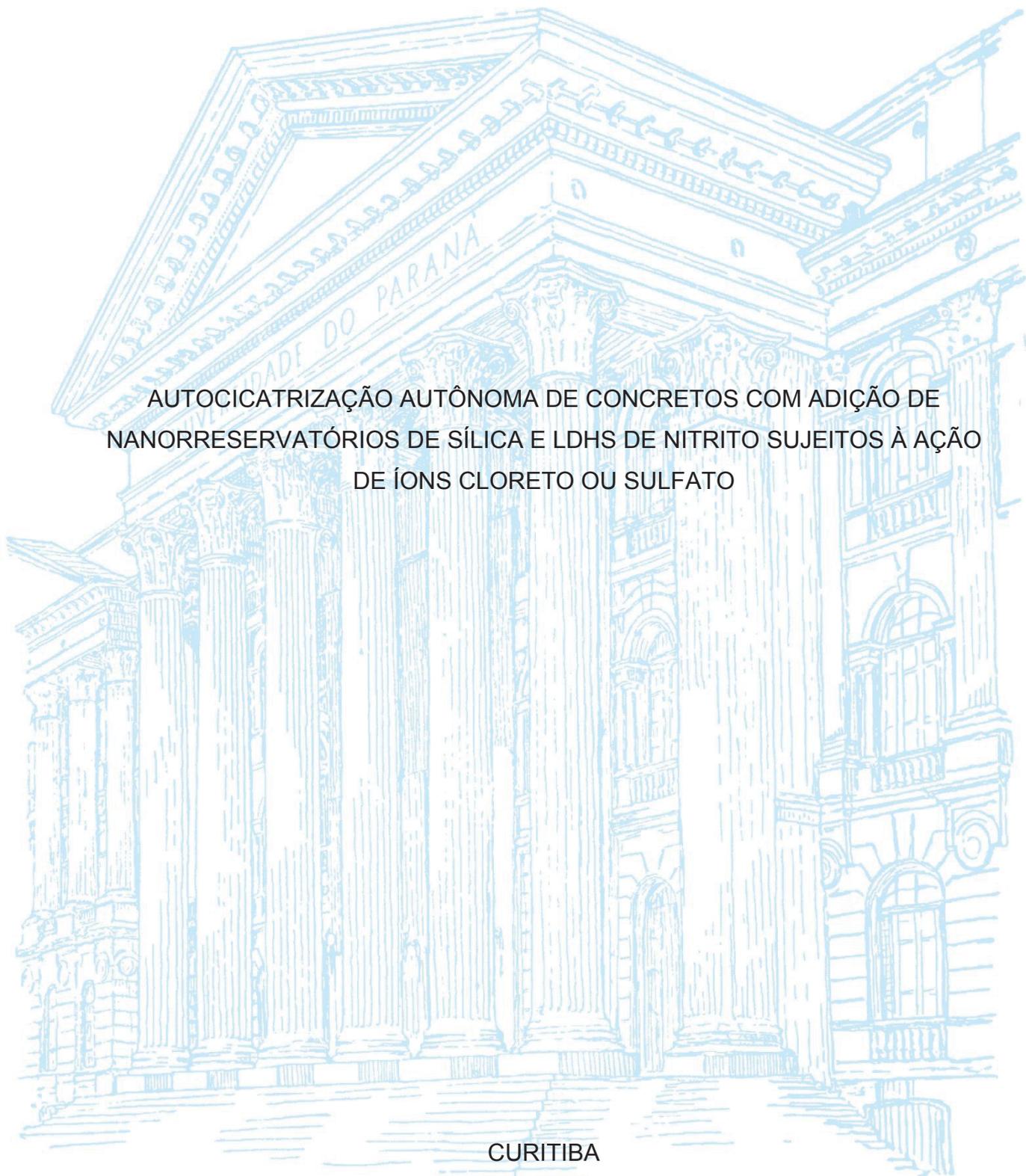
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

TASSIANE APOLINÁRIO DE OLIVEIRA

AUTOCICATRIZAÇÃO AUTÔNOMA DE CONCRETOS COM ADIÇÃO DE
NANORRESERVATÓRIOS DE SÍLICA E LDHS DE NITRITO SUJEITOS À AÇÃO
DE ÍONS CLORETO OU SULFATO

CURITIBA

2019



TASSIANE APOLINÁRIO DE OLIVEIRA

AUTOCICATRIZAÇÃO AUTÔNOMA DE CONCRETOS COM ADIÇÃO DE
NANORRESERVATÓRIOS DE SÍLICA E LDHS DE NITRITO SUJEITOS À AÇÃO
DE ÍONS CLORETO OU SULFATO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Construção Civil, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil, Área de concentração em Materiais e Estruturas, Departamento de Construção Civil, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof.(a) Dra. Mariana d'Orey Gaivão Portella Bragança

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

O48a Oliveira, Tassiane Apolinário de
Autocicatrização autônoma de concretos com adição de nanorreservatórios de sílica e de LDHS de nitrito sujeitos à ação de íons cloreto ou sulfato [recurso eletrônico] / Tassiane Apolinário de Oliveira – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Construção Civil.
Orientadora: Mariana d'Orey Gaivão Portella Bragança

1. Concreto. 2. Sílica - Nanocápsulas. 3. Hidróxidos Duplos Lamelares. I. Universidade Federal do Paraná. II. Bragança, Mariana d'Orey Gaivão Portella. III. Título.

CDD: 620.136

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE
CONSTRUÇÃO CIVIL - 40001016049P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE CONSTRUÇÃO CIVIL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **TASSIANE APOLINÁRIO DE OLIVEIRA** intitulada: **Autocicatrização Autônoma de Concretos com Adição de Nanorreservatórios de Silica e LDHs de Nitrito Sujeitos à Ação de Íons Cloreto ou Sulfato**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 01 de Março de 2019.

Mariana Orey Bragança
MARIANA D OREY GAIVÃO PORTELLA BRAGANÇA

Presidente da Banca Examinadora

Ronaldo A. Medeiros Jr.
RONALDO ALVES DE MEDEIROS JUNIOR

Avaliador Interno (UFPR)

Eduardo Pereira

EDUARDO PEREIRA

Avaliador Externo (UEPG)

Dedico aos meus pais Nery Apolinário de Oliveira e Silvana T. Schluter de Oliveira pelo apoio e incentivo incondicional em todas as minhas empreitadas, e ao Igor Miguel Pinkoski pelo companheirismo e dedicação diários e pelas contribuições valiosas concedidas durante a realização da pesquisa.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida e por renovar todos os dias a minha fé em seguir realizando essa caminhada.

Aos meus pais pelo amor e ensinamentos de vida e por sempre acreditarem nas minhas escolhas.

À minha irmã Nicole Apolinário de Oliveira pelas longas conversas e momentos de descontração que deixaram leves os dias mais difíceis.

Ao meu melhor amigo e companheiro de vida Igor Miguel Pinkoski, que entrou comigo nessa empreitada, por todo o amor e compreensão durante as fases mais desafiadoras, pelos momentos de filme e cafés da tarde que renovaram nosso ânimo, e pelas inúmeras conversas sobre a vida que sempre me trazem uma nova perspectiva e aumentam meu entusiasmo para o futuro.

Agradeço em especial à professora Dra. Mariana D'Orey Gaivão Portella Bragança pela orientação e amizade, por me acolher em seu grupo de pesquisa e pelo incentivo diário em abraçar a ciência e o conhecimento com amor e muita dedicação.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa pela minha formação e pelos amigos que me proporcionou, em especial ao Prof. Dr. Eduardo Pereira que foi o primeiro a me encorajar no caminho da vida acadêmica, seus ensinamentos e conselhos são sempre guardados com muito carinho.

À Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Construção Civil (PPGECC), em especial aos professores e aos amigos mestrandos da Área de Materiais e Estruturas por compartilharem todos os aspectos dessa caminhada.

Ao LACTEC, Departamento de Estruturas Cíveis, e à equipe do Laboratório de Pesados pelo auxílio nas etapas de execução do trabalho.

Aos amigos e colegas do grupo de Durabilidade pelo seu tempo e conhecimento concedidos em vários momentos durante a pesquisa.

Ao Grupo Equatorial Energia (CELPA/CEMAR) e ao Programa de Pesquisa e Desenvolvimento da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) pelo apoio e suporte, por meio do P&D 0371-0023/2016.

À empresa Smallmatek (SMT) pelo auxílio sempre rápido e eficiente durante as etapas da pesquisa.

Aos demais amigos e colegas que de alguma forma contribuíram para a realização dessa dissertação.

*“Defina sucesso com seus próprios termos, o alcance segundo as suas próprias regras e viva uma vida da qual você se orgulhe”
(Anne Sweeney).*

RESUMO

Uma das formas de desenvolvimento do setor da construção civil é o aperfeiçoamento dos materiais já existentes. No que concerne a isso, a nanotecnologia aparece nas pesquisas recentes com resultados promissores em diversos campos, com destaque para o seu uso em conjunto com o concreto. A incorporação em concreto dos materiais em escala nanométrica vêm sendo amplamente explorada pela capacidade desses, devido ao seu tamanho reduzido e a singularidade de suas características, de melhorar ou até originar novas propriedades no compósito. Essas melhorias podem abranger as características mecânicas, físicas, químicas, promover a recuperação de fissuras e a inibição ou a mitigação de algumas manifestações patológicas, dependendo do nanomaterial adicionado. No que se refere a recuperação de fissuras, induzir a propriedade de autocicatrização autônoma na dosagem do concreto é promissor para reduzir a entrada de íons agressivos por esses caminhos preferenciais e, ainda, produzir compostos secundários na matriz cimentícia, os quais podem impactar de diferentes maneiras no compósito. Sendo assim, no presente trabalho foram moldados corpos de prova de concreto contendo adição de 3% e 6% (em relação a massa de cimento) de nanorreservatórios de sílica e LDHs com nitrito, além de um concreto de referência, com o intuito de avaliar os efeitos dos nanomateriais nas propriedades do concreto endurecido e sua resposta frente ao aparecimento de fissuras e à exposição a ambientes agressivos. Para esse fim foram avaliados os aspectos mecânicos (resistência à compressão, módulo de elasticidade estático e resistência à tração), físico-químicos (absorção de água por capilaridade, resistividade elétrica, velocidade de propagação ultrassônica, difratometria de raios-X e espectroscopia de impedância eletroquímica) e microestruturais (microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura) dos concretos ao longo do tempo, antes e após fissuração, com exposição em meios contendo íons cloreto ou sulfato, em câmara úmida e ambiente externo. A adição dos LDHs com nitrito proporcionou um aumento nos valores de resistência à compressão dos concretos, enquanto as misturas contendo as nanocápsulas de sílica apresentaram valores elevados de resistência elétrica superficial. A densificação da zona de interface pasta/agregado, ocasionada pela adição dos nanomateriais, foi identificada nas imagens de microscopia eletrônica para ambas as adições. Pela análise de espectroscopia de impedância eletroquímica foi possível detectar o momento de troca iônica realizada pelos nanorreservatórios do tipo LDHs de nitrito quanto estão em contato com íons cloreto ou sulfato. Em relação a autocicatrização, foi constatada que ambos os nanomateriais atuaram formando produtos secundários no interior das fissuras, sendo as cicatrizações mais significativas foram nas exposições em câmara úmida e em contato com os íons cloreto. Em vista dos resultados obtidos, as nanocápsulas de sílica e os LDHs de nitrito tem potencial para serem empregados como materiais autocicatrizantes em concretos expostos a diferentes ambientes.

Palavras-chave: Autocicatrização. Concreto. Hidróxidos Duplos Lamelares. Nanocápsulas de sílica.

ABSTRACT

One way of developing the construction industry is the improvement of existing materials. Regarding this refinement, nanotechnology appears in recent studies with promising results in several fields, with emphasis on its use in conjunction with concrete. The incorporation of nanoscale materials in concrete has been widely explored because of their ability to enhance or even give rise to new properties in the composite due to their reduced dimensions and unique characteristics. These improvements may include mechanical and physico-chemical properties, can promote crack healing, and the inhibition or mitigation of pathological manifestations depending on the added nanomaterial. Concerning crack recovery, induce the autonomous self-healing property in the concrete dosage is promising to reduce aggressive ions entrance, by these preferential paths, and also to produce secondary compounds in the cement matrix, which can impact the composite in different ways. In the present work, concrete specimens containing 3% and 6% (in relation to the cement mass) of silica nanoreservoirs and LDHs with nitrite were produced, in addition to a reference concrete, to evaluate the effects of nanomaterials on concrete properties and their response to cracks and aggressive environments exposure. For this purpose, mechanical (compressive strength, static modulus of elasticity and tensile strength), physicochemical (water absorption by capillarity, electrical resistivity, ultrasonic propagation velocity, X-ray diffractometry and electrochemical impedance spectroscopy) and microstructural (optical microscopy and scanning electron microscopy) properties to these concretes were evaluated over time, before and after cracking, with exposure to environments containing chloride or sulfate ions, wet chamber and external environment. The LDHs with nitrite provided an increase in the compressive strength values, while the mixtures containing the silica nanocapsules presented high values of electrical resistivity. The densification of the paste/aggregate interface, caused by the added nanomaterials, was identified in the SEM images for both additions. By the EIS results it was possible to detect the ion exchange performed by the LDHs when they are in contact with chloride or sulphate ions. On self-healing results, it was observed that both nanomaterials acted producing secondary compounds inside the fissures, and the most significant cicatrizations were in the exposure in wet chamber and in contact with chloride ions. In view of the obtained results, silica nanocapsules and LDHs with nitrite have the potential to be used as self-healing materials in concretes exposed to different environments.

Keywords: Self-healing. Nanotechnology. Concrete. Layered double hydroxides. Silica nanocapsules.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo de degradação do concreto devido a entrada de íons sulfato.	32
Figura 2 - Mecanismo de degradação da armadura e do concreto pela entrada de íons cloreto.	34
Figura 3 – Estruturas inteligentes: a) modo de disparo ativo ilustrado através do derretimento de um revestimento de cera nas fibras porosas contendo metil metacrilato como agente de cura. b) Modo de disparo passivo ilustrado através da fissuração física da fibra frágil sob carregamento.	36
Figura 4 – Imagem de microscopia com EDS dos produtos formados, carbonatos de cálcio (CaCO_3), na fissura autocicatrizada.	38
Figura 5 – Imagem dos produtos de autocicatrização, carbonatos de cálcio (CaCO_3) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H), no interior da fissura do material cimentício.	40
Figura 6 – Autocicatrização autônoma do tipo vascular com sistema de canal único.	41
Figura 7 – Superfície de fissuras com difusão de corante de rodamina em torno dos tubos ocios.	42
Figura 8 – Autocicatrização autônoma do tipo vascular com sistema de canais múltiplos.	43
Figura 9 – Autocicatrização autônoma com agente cicatrizante contido em cápsulas esféricas e cilíndricas.	44
Figura 10 – Imagens de SEM das pastas de cimento, contendo microcápsulas de sílica com resina epóxi e adição de nanosílica, após teste de atividade pozolânica aos 28 dias: a) matriz cimentícia densificada; b) Formação de estruturas com morfologia de esponja.	45
Figura 11 – Produtos de cicatrização, carbonatos de cálcio (CaCO_3) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H), em argamassas fissuradas contendo 0,85% de microcápsulas de ureia-formaldeído com nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$).	47
Figura 12 – Produtos de cicatrização formados, etringita e silicato de cálcio hidratado (C-S-H) nas proximidades de uma microcápsula fraturada.	48

Figura 13 – Imagens microscópicas de concreto contendo nanocápsulas de óxido de ferro com bactérias durante o processo de cura: a) antes; b) depois de 28 dias em contato com água.....	49
Figura 14 – Autocicatrização autônoma com agente cicatrizante reagindo com um segundo componente presente na matriz.	50
Figura 15 – Autocicatrização autônoma com agente cicatrizante reagindo com um segundo agente cicatrizante presente em cápsulas adicionais.....	50
Figura 16 - Representação esquemática da estrutura dos LDHs (Hidróxidos duplos lamelares) utilizados.....	57
Figura 17 - Processo de síntese das nanocápsulas de sílica.....	61
Figura 18 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de nanocápsulas de sílica.	62
Figura 19 - Fluxograma de desenvolvimento do trabalho.	65
Figura 20 - a) Adição dos LDHs de nitrito em concreto, teor de 6%; b) Aspecto final do concreto contendo 6% de LDHs de nitrito.	70
Figura 21 - Esquema dos corpos de prova prismáticos de concreto moldados para análise eletroquímica.	70
Figura 22 - Corpos de prova de concreto expostos em ambiente externo.	73
Figura 23 - Fluxograma da divisão e disposição dos corpos de prova de concreto em diferentes ambientes de exposição.	74
Figura 24 - a) Representação esquemática de célula eletroquímica para ensaio de EIS; b) Sistema de célula eletroquímica utilizado para as medições.	75
Figura 25 - Posicionamento de corpo de prova cilíndrico durante procedimento de fissuração.....	77
Figura 26 – Procedimento de fissuração: a) Aplicação de carga com baixa velocidade; b) Início de fissuração e queda de resistência do concreto; c) Interrupção do ensaio e liberação da carga aplicada.....	77
Figura 27 - Representação esquemática da região de retirada de amostras nos corpos de prova contendo fissura para acompanhamento por técnicas de microscopia.	79

Figura 28 – a) Representação esquemática da região de retirada de amostras nos corpos de prova contendo fissura para realização da análise de XRD após 180 dias de exposição; b) Corpo de prova de concreto após retirada de amostra para realização de análise de XRD.	79
Figura 29 - Curva de distribuição granulométrica do agregado miúdo.....	81
Figura 30 - Curva de distribuição granulométrica do agregado graúdo.....	82
Figura 31 - Gráfico de expansão em barras de argamassa pelo método acelerado.	82
Figura 32 - Caracterização mineralógica do agregado por XRD.....	83
Figura 33 - Imagem por contraste de bandas (mapa de contorno de grãos) do agregado graúdo obtida por meio da técnica de EBSD, na qual amarelo corresponde ao quartzo e verde ao microclínio.	83
Figura 34 - Caracterização química por XRD: a) das nanocápsulas de sílica e; b) dos LDHs de nitrito.....	84
Figura 35 - Imagem microscópica das nanocápsulas de sílica (SiO ₂).....	85
Figura 36 - Imagem microscópica de uma esfera individual de sílica, definindo o diâmetro da partícula.....	85
Figura 37 - Imagem microscópica dos LDHs contendo nitrito (NO ²⁻).	86
Figura 38 – a) Resistência à compressão axial e; b) Módulo de elasticidade estático das amostras de concreto aos 28, 90 e 180 dias.	88
Figura 39 - Aspecto do corpo de prova de concreto contendo 6% de nanocápsulas de sílica após 24 horas de moldagem da mistura.	90
Figura 40 – Resistência à tração por compressão axial das amostras de concreto aos 28, 90 e 180 dias.	91
Figura 41 - Absorção de água por capilaridade dos concretos: a) aos 28 e; b) 180 dias.	92
Figura 42 - Resistividade elétrica superficial para os concretos estudados até os 250 dias.	93
Figura 43 - Velocidade de propagação ultrassônica dos concretos estudados até os 250 dias.....	95

Figura 44 - Imagens de microscopia das amostras de concreto aos 28 dias: a) traço de referência; b) traço contendo 3% de LDHs de nitrito; c) traço contendo 6% de LDHs de nitrito; d) traço contendo 3% de nanocápsulas de sílica; e) traço contendo 6% de nanocápsulas de sílica.	96
Figura 45 - Microestrutura do traço contendo 3% de adição de nanocápsulas de sílica, aos 28 dias: a) aproximação de 1500 vezes; b) nanocápsula de sílica adsorvida na parede no agregado graúdo, aproximação de 15000 vezes.	97
Figura 46 - Imagens de microscopia das amostras de concreto aos 90 dias, com aproximação de 1000 vezes: a) traço de referência; b) traço contendo 3% de LDHs de nitrito; c) traço contendo 6% de LDHs de nitrito; d) traço contendo 3% de nanocápsulas de sílica; e) traço contendo 6% de nanocápsulas de sílica.	98
Figura 47 - Microestrutura do traço contendo 3% de adição de LDHs de nitrito, aos 90 dias: a) aproximação de 1500 vezes; b) LDHs de nitrito adsorvidos na parede no agregado graúdo, aproximação de 15000 vezes.	99
Figura 48 – Espectro de EDS dos LDHs de nitrito adsorvidos na parede do agregado graúdo no concreto contendo 3% de adição de LDHs de nitrito, aos 90 dias.	99
Figura 49 - Imagens de microscopia das amostras de concreto aos 180 dias, com aproximação de 5000 vezes: a) traço de referência; b) traço contendo 3% de LDHs de nitrito; c) traço contendo 6% de LDHs de nitrito; d) traço contendo 3% de nanocápsulas de sílica; e) traço contendo 6% de nanocápsulas de sílica.	100
Figura 50 - Imagens de microscopia das amostras de concreto aos 180 dias, formações na zona de transição pasta/agregado: a) traço contendo 6% de LDHs de nitrito, com aproximação de 50000 vezes; b) traço contendo 6% de nanocápsulas de sílica, com aproximação de 20000 vezes.	101
Figura 51 - Difratoograma de raios-X do concreto de referência aos 180 dias.	102
Figura 52 - Difratoogramas de raios-X dos concretos, aos 180 dias, contendo: a) 3% de adição de LDHs de nitrito; b) 6% de adição de LDHs de nitrito.	103
Figura 53 - Difratoogramas de raios-X dos concretos, aos 180 dias, contendo: a) 3% de adição de nanocápsulas de sílica; b) 6% de adição de nanocápsulas de sílica.	104

Figura 54 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto de referência, após 28 dias de exposição em diferentes meios, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.	107
Figura 55 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto de referência, após 90 dias de exposição em diferentes meios, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.	108
Figura 56 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto de referência, após 90 dias de exposição em diferentes meios, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.	110
Figura 57 - Diagramas de Bode obtidos para as amostras de concreto contendo LDHs de nitrito, após 28 dias de exposição em diferentes meios, em relação a um eletrodo de calomelano saturado, para os teores de 3%: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase; e 6%: c) magnitude da impedância; d) ângulo de fase.	111
Figura 58 - Diagramas de Bode obtidos para as amostras de concreto contendo LDHs de nitrito, após 90 dias de exposição em diferentes meios, em relação a um eletrodo de calomelano saturado, para os teores de 3%: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase; e 6%: c) magnitude da impedância; d) ângulo de fase.	112
Figura 59 - Diagramas de Bode obtidos para as amostras de concreto contendo LDHs de nitrito, após 180 dias de exposição em diferentes meios, em relação a um eletrodo de calomelano saturado, para os teores de 3%: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase; e 6%: c) magnitude da impedância; d) ângulo de fase.	113
Figura 60 - Diagramas de Bode obtidos para as amostras de concreto contendo nanocápsulas de sílica, após 28 dias de exposição em diferentes meios, em relação a um eletrodo de calomelano saturado, para os teores de 3%: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase; e 6%: c) magnitude da impedância; d) ângulo de fase.	114
Figura 61 - Diagramas de Bode obtidos para as amostras de concreto contendo nanocápsulas de sílica, após 90 dias de exposição em diferentes meios, em relação a um eletrodo de calomelano saturado, para os teores de 3%: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase; e 6%: c) magnitude da impedância; d) ângulo de fase.	115

Figura 62 - Diagramas de Bode obtidos para as amostras de concreto contendo nanocápsulas de sílica, após 180 dias de exposição em diferentes meios, em relação a um eletrodo de calomelano saturado, para os teores de 3%: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase; e 6%: c) magnitude da impedância; d) ângulo de fase.	116
Figura 63 - Resistência à tração por compressão axial das amostras de concreto após 28 e 180 dias de exposição em: a) Câmara úmida; b) Ambiente externo.	118
Figura 64 - Resistência à tração por compressão axial das amostras de concreto após 28 e 180 dias de exposição em: a) Câmara de SO ₂ ; b) Névoa salina.....	120
Figura 65 - Absorção de água por capilaridade dos concretos previamente fissurados, expostos em câmara úmida: a) por 28 e; b) 180 dias.	122
Figura 66 - Absorção de água por capilaridade dos concretos previamente fissurados, expostos em ambiente externo: a) por 28 e; b) 180 dias.	123
Figura 67 - Absorção de água por capilaridade dos concretos previamente fissurados, expostos em câmara de SO ₂ : a) por 28 e; b) 180 dias.....	124
Figura 68 - Absorção de água por capilaridade dos concretos previamente fissurados, expostos em névoa salina: a) por 28 e; b) 180 dias.	126
Figura 69 - Resistividade elétrica superficial para os concretos estudados até os 180 dias de exposição em: a) Câmara úmida; b) Ambiente externo.	127
Figura 70 - Resistividade elétrica superficial para os concretos estudados até os 180 dias de exposição em: a) Câmara de SO ₂ ; b) Névoa salina.....	128
Figura 71 - Imagens de microscopia ótica obtidas após 28, 90 e 180 dias de exposição dos traços de concreto previamente fissurados em câmara úmida.....	130
Figura 72 - Imagens de microscopia ótica obtidas após 28, 90 e 180 dias de exposição dos traços de concreto previamente fissurados em ambiente externo.....	131
Figura 73 - Imagens de microscopia ótica obtidas após 28, 90 e 180 dias de exposição dos traços de concreto previamente fissurados em câmara de SO ₂	132
Figura 74 - Imagens de microscopia ótica obtidas após 28, 90 e 180 dias de exposição dos traços de concreto previamente fissurados em câmara de névoa salina.	133

Figura 75 - Imagens de microscopia da fissura do concreto de referência exposto em câmara úmida, com aproximação de 300 vezes: a) 28 dias; b) 90 dias; e c) 180 dias de exposição.	134
Figura 76 – Imagem de microscopia com análise química por EDS das formações de carbonato de cálcio (CaCO_3) encontradas nas margens da fissura do concreto de referência em câmara úmida, após 180 dias de exposição.....	134
Figura 77 - Imagens de microscopia da fissura dos concretos com 3% de LDHs de nitrito e 6% de LDHs de nitrito, respectivamente, expostos em câmara úmida, com aproximação de 300 vezes: a) 28 dias; b) 90 dias; c) 180 dias; d) 28 dias; e) 90 dias; e f) 180 dias de exposição.....	135
Figura 78 - Imagem de microscopia: a) com análise química por EDS das formações encontradas na fissura; b) difratograma de raios-X da região da fissura do concreto contendo 6% de LDHs de nitrito em câmara úmida, após 180 dias de exposição. .	136
Figura 79 - Imagens de microscopia da fissura dos concretos com 3% de nanocápsulas de sílica e 6% de nanocápsulas de sílica, respectivamente, expostos em câmara úmida, com aproximação de 200 e 300 vezes: a) 28 dias; b) 90 dias; c) 180 dias; d) 28 dias; e) 90 dias; e f) 180 dias de exposição.....	137
Figura 80 - Imagem de microscopia: a) com análise química por EDS das formações encontradas na fissura; b) difratograma de raios-X da região da fissura do concreto contendo 3% de nanocápsulas de sílica em câmara úmida, após 180 dias de exposição.	138
Figura 81 - Imagens de microscopia da fissura do concreto de referência exposto em ambiente externo, com aproximação de 300 vezes: a) 28 dias; b) 90 dias; e c) 180 dias de exposição.....	138
Figura 82 - Imagem de microscopia com análise química por EDS das formações de carbonato de cálcio (CaCO_3) encontradas nas margens da fissura do concreto de referência em ambiente externo, após 180 dias de exposição.	139
Figura 83 - Imagens de microscopia da fissura dos concretos com 3% de LDHs de nitrito e 6% de LDHs de nitrito, respectivamente, expostos em ambiente externo, com aproximação de 200 e 300 vezes: a) 28 dias; b) 90 dias; c) 180 dias; d) 28 dias; e) 90 dias; e f) 180 dias de exposição.	140

Figura 84 - Imagens de microscopia da fissura dos concretos com 3% de nanocápsulas de sílica e 6% de nanocápsulas de sílica, respectivamente, expostos em ambiente externo, com aproximação de 200 vezes: a) 28 dias; b) 90 dias; c) 180 dias; d) 28 dias; e) 90 dias; e f) 180 dias de exposição.....	141
Figura 85 - Precipitação na cidade de Curitiba - PR entre os meses de abril e outubro de 2018.	142
Figura 86 - Imagens de microscopia da fissura do concreto de referência exposto em câmara de SO ₂ , com aproximação de 200 vezes: a) 28 dias; b) 90 dias; e c) 180 dias de exposição.	142
Figura 87 - Imagens de microscopia da fissura dos concretos com 3% de LDHs de nitrito e 6% de LDHs de nitrito, respectivamente, expostos em câmara de SO ₂ , com aproximação de 200 vezes: a) 28 dias; b) 90 dias; c) 180 dias; d) 28 dias; e) 90 dias; e f) 180 dias de exposição.....	143
Figura 88 - Imagem de microscopia: a) com análise química por EDS das formações encontradas nas margens da fissura; b) difratograma de raios-X da região da fissura do concreto contendo 3% de LDHs de nitrito em câmara de SO ₂ , após 180 dias de exposição.	144
Figura 89 - Imagens de microscopia da fissura dos concretos com 3% de nanocápsulas de sílica e 6% de nanocápsulas de sílica, respectivamente, expostos em câmara de SO ₂ , com aproximação de 200 vezes: a) 28 dias; b) 90 dias; c) 180 dias; d) 28 dias; e) 90 dias; e f) 180 dias de exposição.....	145
Figura 90 - Imagem de microscopia com análise química por EDS das formações encontradas na fissura do concreto contendo 3% de nanocápsulas de sílica em câmara de SO ₂ , aos 90 dias de exposição.....	146
Figura 91 - Imagens de microscopia da fissura do concreto de referência exposto em câmara de névoa salina, com aproximação de 200 vezes: a) 28 dias; b) 90 dias; e c) 180 dias de exposição.....	146
Figura 92 - Imagem de microscopia, com 1000 vezes, com análise química por EDS da deposição salina verificada na fissura do concreto de referência em câmara de névoa salina, aos 90 dias de exposição.....	147

Figura 93 - Imagens de microscopia da fissura dos concretos com 3% de LDHs de nitrito e 6% de LDHs de nitrito, respectivamente, expostos em câmara de névoa salina, com aproximação de 200 vezes: a) 28 dias; b) 90 dias; c) 180 dias; d) 28 dias; e) 90 dias; e f) 180 dias de exposição.	147
Figura 94 - Imagem de microscopia: a) com análise química por EDS das formações encontradas na fissura; b) difratograma de raios-X da região da fissura do concreto contendo 3% de LDHs de nitrito em câmara de névoa salina, após 180 dias de exposição.	148
Figura 95 - Imagens de microscopia da fissura dos concretos com 3% de nanocápsulas de sílica e 6% de nanocápsulas de sílica, respectivamente, expostos em câmara de névoa salina, com aproximação de 200 vezes: a) 28 dias; b) 90 dias; c) 180 dias; d) 28 dias; e) 90 dias; e f) 180 dias de exposição.....	149
Figura 96 - Imagem de microscopia: a) com análise química por EDS das formações encontradas na fissura; b) difratograma de raios-X da região da fissura do concreto contendo 3% de LDHs de nitrito em câmara de névoa salina, após 180 dias de exposição.	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exigências de durabilidade relacionadas à fissuração e à proteção da armadura, em função das classes de agressividade ambiental.	31
Tabela 2 – Resumo das pesquisas recentes - variável, método de fissuração e ensaios realizados.	52
Tabela 3 – Resumo das pesquisas recentes – meio de exposição, resultados com vantagens e desvantagens do método.	53
Tabela 4 - Normatização utilizada para caracterização do cimento.	66
Tabela 5 - Normatização utilizada para caracterização dos agregados.	67
Tabela 6 – Informações sobre os traços de concreto confeccionados: consumo de materiais (kg/m^3) e dados obtidos no processo de moldagem.	69
Tabela 7 – Caracterização física do cimento.	80
Tabela 8 - Caracterização química do cimento por XRF.	80
Tabela 9 - Resultados obtidos para a caracterização dos agregados.	81
Tabela 10 - Caracterização química das nanocápsulas de sílica e dos LDHs de nitrito por XRF.	84

LISTA DE SIGLAS

CPV – ARI – Cimento Portland do tipo V de alta resistência inicial

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

EBSD – Difração de elétrons retroespalhados

EIS – Espectroscopia de impedância eletroquímica

FEG/SEM com EDS – Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo e análise química por sistema de energia dispersiva

FTIR – Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier

LDH – Hidróxidos Duplos Lamelares

N3 – Concreto contendo 3% de LDHs de nitrito

N6 – Concreto contendo 6% de LDHs de nitrito

REF – Concreto de referência

S3 – Concreto contendo 3% de nanocápsulas de sílica

S6 – Concreto contendo 6% de nanocápsulas de sílica

SEM – Microscopia eletrônica de varredura

SEM/EDS – Microscopia eletrônica de varredura com análise química por sistema de energia dispersiva

TGA – Análise termogravimétrica

XRD – Difração de raios-X

XRF – Fluorescência de raios-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	OBJETIVO GERAL.....	24
1.1.1	Objetivos específicos	24
1.2	JUSTIFICATIVA	25
1.3	PARCERIAS.....	27
1.4	PUBLICAÇÕES RESULTANTES	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	DURABILIDADE DO CONCRETO	29
2.1.1	Ataque por íons sulfato	31
2.1.2	Penetração de íons cloreto	33
2.2	AUTOCICATRIZAÇÃO NO CONCRETO	35
2.2.1	Classificação dos fenômenos de autocicatrização.....	36
2.2.2	Cicatrização autógena.....	37
2.2.3	Cicatrização autônoma.....	39
2.3	NANOMATERIAIS	54
2.3.1	Mecanismo de ação dos LDHs contendo nitrito (NO_2^-)	56
2.3.2	Mecanismo de ação das nanocápsulas de sílica (SiO_2).....	60
3	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	65
3.1	CHARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS	66
3.2	DOSAGEM DE CONCRETO.....	68
3.3	CHARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS CONCRETOS COM E SEM ADIÇÃO DOS NANORRESERVATÓRIOS DE SÍLICA E LDHS DE NITRITO	71
3.4	ENVELHECIMENTO DOS CONCRETOS EM DIFERENTES AMBIENTES DE EXPOSIÇÃO	73

3.5	ANÁLISE ELETROQUÍMICA DOS CORPOS DE PROVA PRISMÁTICOS EXPOSTOS A DIFERENTES MEIOS	74
3.6	ESTUDO DO PROCESSO DE AUTOCICATRIZAÇÃO DOS CONCRETOS EXPOSTOS A DIFERENTES MEIOS	76
3.6.1	Procedimento de fissuração	76
3.6.2	Ensaio de monitoramento do processo de autocicatrização	78
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
4.1	CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS	80
4.2	PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS CONCRETOS COM E SEM ADIÇÃO DOS NANORRESERVATÓRIOS DE SÍLICA E LDHS DE NITRITO.....	87
4.2.1	Considerações finais em relação as propriedades físicas e químicas dos concretos com e sem adição dos nanorreservatórios de sílica e LDHs de nitrito....	105
4.3	ANÁLISE ELETROQUÍMICA DOS CONCRETOS EXPOSTOS A DIFERENTES MEIOS.....	107
4.4	MONITORAMENTO DO PROCESSO DE AUTOCICATRIZAÇÃO DOS CONCRETOS EXPOSTOS A DIFERENTES MEIOS	117
4.4.1	Considerações finais em relação ao monitoramento do processo de autocicatrização dos concretos expostos a diferentes meios.....	150
5	CONCLUSÕES	153
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	155
	REFERÊNCIAS.....	156
	APÊNDICE 1 – DIAGRAMAS DE BODE DOS CONCRETOS CONTENDO NANOCÁPSULAS DE SÍLICA E LDHS DE NITRITO OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	176

1 INTRODUÇÃO

O concreto está entre os materiais de construção considerados mais duradouros (GREENDIARY, 2017). No entanto, sua durabilidade é comprometida pela possível formação de fissuras na matriz de cimento devido a processos como a retração autógena, ação do carregamento, expansão térmica ou perda rápida de água de amassamento para o ambiente (MOREIRA, 2016). Principalmente nas estruturas localizadas em ambiente marinho, urbano, industrial ou em áreas próximas, onde há a disponibilidade de componentes potencialmente agressivos, as fissuras tornam-se caminhos preferenciais para a entrada de íons nocivos que podem acarretar em diversas manifestações patológicas, levando a estrutura à ruína (TAKAGI, 2013; NEVILLE, 2015).

Devido à necessidade de construir estruturas menos suscetíveis aos ataques de agentes agressivos, várias técnicas vêm sendo desenvolvidas para reduzir a permeabilidade do concreto como, por exemplo, a adição de micro ou nanorreservatórios com diferentes composições químicas que, por meio autônomo, fornecem a matriz cimentícia a propriedade de autocicatrização. Os reservatórios em escala reduzida liberam um agente cicatrizante no interior do concreto que reage com os compostos do cimento hidratado, sendo que o próprio reservatório pode reagir com a matriz cimentícia, formando produtos cristalinos que preenchem as fissuras e bloqueiam o ingresso de íons nocivos, uma vez que a integridade do material é restaurada (TITTELBOOM; DE BELIE, 2013; ARCE et al., 2016; KANELLOPOULOS; GIANNAROS; AL-TABBAA, 2016; SEIFAN et al., 2018).

Tittelboom e De Belie (2013) consideraram a autocicatrização autônoma como a abordagem mais interessante em termos de pesquisas futuras, devido à restrição do mecanismo autógeno em relação ao tamanho das fissuras que são efetivamente cicatrizadas, entre 0,01 e 0,1 mm (DE BELIE et al., 2018), e por sua eficácia reduzida em comparação com os resultados do modo autônomo. No entanto, os estudos realizados até o momento focam, normalmente, em exposições relacionadas a diferentes condições de umidade (ROIG-FLORES et al., 2015; QURESHI; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016; TZIVILOGLOU et al., 2016) e as respostas do método autônomo quando o concreto está sujeito a condições agressivas de

ambiente é preliminar (BELLEGHEM et al, 2016; DONG et al., 2016; BELLEGHEM et al., 2018), necessitando de maior compreensão.

Em vista disso, a proposta dessa pesquisa consistiu no desenvolvimento de um concreto autocicatrizante, com a adição de nanorreservatórios comerciais, do tipo nanocápsulas de sílica (SiO_2) e LDHs (Hidróxidos Duplos Lamelares) contendo íons nitrito (NO_2^-), para avaliar o seu desempenho quando exposto a condições agressivas, com presença de íons cloreto ou sulfato. O concreto estudado tem potencial para estreitar eventuais microfissuras causadas no processo de secagem ou infringidas mecanicamente, bloqueando o avanço dos íons agressivos e mitigando seus efeitos deletérios no interior do material.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta pesquisa consistiu em investigar os efeitos da adição de nanocápsulas de sílica (SiO_2) e LDHs de nitrito (NO_2^-), com teores de 3% e 6% (em relação a massa de cimento), e sua aplicabilidade no âmbito da autocicatrização em concretos expostos a ambientes laboratoriais contendo íons cloreto e sulfato.

1.1.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho, definidos para alcançar o objetivo geral proposto, são:

- Desenvolver concretos de cimento Portland com adição de nanocápsulas de sílica (SiO_2) e LDHs de nitrito (NO_2^-), com teores de 3% e 6%, e caracterizar suas propriedades físicas e mecânicas para observar mudanças nesses aspectos em comparação com um concreto de referência.
- Identificar o processo de autocicatrização do concreto proporcionado pela adição dos nanomateriais em corpos de prova prismáticos previamente fissurados.

- Expor os concretos com adição, além de um concreto sem adição (referência) para fins de comparação, a presença de íons cloreto e sulfato, para avaliar a sua durabilidade por meio dos ensaios de resistividade elétrica superficial e absorção de água por capilaridade.
- Avaliar, por meio de técnicas de caracterização físico-química e microestrutural, como microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura com análise química por sistema de energia dispersiva (FEG/SEM com EDS), difração de raios-X (XRD) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), a microestrutura dos concretos com adição de nanorreservatórios e caracterizar os produtos formados no interior da matriz cimentícia quando há exposição dos concretos a ambientes agressivos, em presença de íons cloreto e sulfato.

1.2 JUSTIFICATIVA

O emprego de materiais em escala nanométrica vem sendo amplamente estudado com o intuito de conferir propriedades diferenciadas aos compostos cimentícios. Os nanomateriais são caracterizados como qualquer material contendo uma das dimensões ou estrutura interna de grãos na ordem de 10^{-9} m, segundo o *British Standards Institution* (BSI), com a capacidade de manifestar uma propriedade específica ou intensificar alguma já existente devido à escala reduzida (ZHU; BARTOS; PORRO, 2004; SANCHEZ; SOBOLEV, 2010). Em vista dessa definição, compreender a relação dos nanomateriais em combinação com os materiais da construção civil possibilita a melhora de características específicas de acordo com a demanda de projeto e com o local de instalação da estrutura.

Os materiais cimentícios que possuem em sua dosagem adição de nanomateriais têm potencial para incrementar a vida útil das estruturas, pelo efeito de refinamento dos poros da matriz (efeito filler) e por seu potencial em reagir com os compostos hidratados do cimento, formando produtos quimicamente estáveis, que complementam o preenchimento da matriz cimentícia (SANCHEZ; SOBOLEV, 2010;

SAID et al., 2012; BEHFARNIA; SALEMI, 2013; LI et al., 2014; BRAGANÇA et al., 2016; NORHASRI; HAMIDAH; FADZIL, 2017; REN; LAI; GAO, 2018).

Outra propriedade que pode ser induzida na matriz cimentícia pelo uso de nanomateriais, já no processo de dosagem, é a capacidade de autocicatrização do concreto, por meio autônomo. A adição de determinados materiais em escala nanométrica no concreto confere uma habilidade à estrutura de regenerar eventuais fissuras, da ordem de 0,3 mm na maioria dos casos podendo chegar a cicatrização de fissuras com largura maior do que 1 mm (DE BELIE et al., 2018), o que pode auxiliar, por exemplo, na manutenção da integridade de elementos pré-moldados que foram fissurados durante seu transporte.

Somado ao exposto, a característica de reparação impede ou, ao menos, dificulta a entrada de agentes agressivos e sua propagação para o interior dos materiais cimentícios, evitando a evolução de diferentes manifestações patológicas e os danos permanentes à edificação que esses podem causar quando encontram-se disponíveis no ambiente (CHUNG et al., 2013; TAKAGI, 2013).

As análises já realizadas com a utilização de materiais em escala reduzida em conjunto com outros materiais, como os metais, demonstraram a possibilidade de restauração de propriedades que haviam sido prejudicadas, como a regeneração parcial da camada protetiva que impede à corrosão do substrato metálico (TEDIM et al., 2016; WU et al., 2018; YASAKAU et al., 2018). Em relação aos materiais cimentícios, os estudos de Dong et al. (2016), Bhaskar et al. (2017) e Seifan et al. (2018) resultaram em uma recuperação da resistência à compressão e redução na absorção de água por capilaridade, propriedades que haviam sido prejudicadas por um processo de fissuração prévia do material.

O emprego de materiais contendo íons nitrito (NO_2^-) nos materiais convencionais da construção configura um dos métodos mais efetivos de inibir a corrosão metálica em concreto armado e tem potencial para aprimorar as propriedades do compósito (CASTRO et al., 2016; HUANG; WANG, 2016. LI; GE; YANG, 2016; CAO et al., 2017; FRONTINI; VÁZQUEZ; VALCARCE, 2017; KATO et al., 2019). Além disso, a adição de diferentes tipos de sílica em concreto proporciona a formação de novos produtos na matriz cimentícia e, conseqüentemente, a melhoria

de diferentes aspectos ligados a sua durabilidade (JALAL et al., 2015; KHALOO; MOBINI; HOSSEINI, 2016; MENDES; REPETTE; REIS, 2017; MOHAMMED; ADAMU, 2018).

Posto isto, mesmo sendo ainda pouco difundido para uso em larga escala na construção civil, o emprego da nanotecnologia representa um campo de pesquisa promissor para o aperfeiçoamento dos materiais tradicionais e para a utilização em ampla escala de concretos menos vulneráveis ao ambiente ao qual estão expostos e, em função disso, mais duráveis.

1.3 PARCERIAS

Essa pesquisa foi realizada com o auxílio do Programa de P&D ANEEL, projeto PD 0371-0023/2016, em parceria com o Grupo Equatorial Energia (CELPA/CEMAR) e com o Departamento de Estruturas Cíveis do LACTEC, concentrada principalmente no laboratório de Materiais e Estruturas.

1.4 PUBLICAÇÕES RESULTANTES

As atividades desenvolvidas na presente pesquisa proporcionaram a disseminação de tecnologia por meio de artigos técnico-científicos que estão dispostos na sequência.

- OLIVEIRA, T. A.; CAPRARO, A. P. B.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Análise comparativa da resistividade elétrica de concretos com cimento CII F-32: método de Wenner versus modelo baseado nas leis de Archie e Powers. In: 3º Congresso Brasileiro de Patologia das Construções, Campo Grande, Brasil, 2018.
- PINKOSKI, I. M.; OLIVEIRA, T. A.; CAPRARO, A. P. B.; MEDEIROS, M. H. F. Efeito da adição de sílica de casca de arroz na passivação de aço inserido em

concreto. In: 3° Simpósio Paranaense de Patologia das Construções, Curitiba, Brasil, 2018.

- OLIVEIRA, T. A.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; PINKOSKI, I. M.; SILVA, A. S.; CARRERA, G. T.; PORTELLA, K. F. Desempenho de concreto de cimento Portland com adição de nanocontentores contendo nitrito de sódio (NaNO_2). In: 60° Congresso Brasileiro do Concreto – IBRACON. Foz do Iguaçu, Brasil, 2018.
- OLIVEIRA, T. A.; BRAGANÇA, M. O. G. P. Use of silica nanocapsules for self-healing concrete. Artigo em fase final de elaboração para submissão na revista *Construction and Building Materials*.
- OLIVEIRA, T. A.; BRAGANÇA, M. O. G. P. Self-healing of concrete incorporating Zn-Al layered double hydroxydes in chloride environment. Artigo em fase final de elaboração para submissão na revista *Construction and Building Materials*.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão abordados aspectos referentes a durabilidade do concreto, com ênfase nos ataques por íons cloreto e sulfato; ao processo de autocicatrização em si, abrangendo os diferentes métodos de ação já estudados; e, por fim, aos nanomateriais, incluindo a sua definição, a utilização na construção civil e uma fundamentação dos nanomateriais empregados no presente trabalho.

2.1 DURABILIDADE DO CONCRETO

A durabilidade das estruturas de concreto é uma propriedade indispensável e dita a habilidade dos elementos em suportar as condições previstas pelo projetista durante a sua vida útil (MEDEIROS; ANDRADE; HELENE, 2011). Comumente, na construção civil, são constatados casos de degradação precoce em estruturas de concreto, evidenciando o interesse em explorar soluções para prolongar a duração desse material.

O *American Concrete Institute* (2008) definiu que a durabilidade de concretos produzidos a partir do cimento Portland corresponde a capacidade do material de resistir à ação das intempéries, ao ataque químico, à abrasão ou à outros processos de deterioração. Portanto, essa propriedade não pode ser limitada pela relação água/cimento, pelo consumo de cimento utilizado ou pela resistência mínima à compressão fixada no projeto; pois esses fatores não são garantia de um material duradouro.

Neville (2015) considera durável o concreto capaz de resistir ao processo de degradação ao qual está exposto, conservando suas propriedades mecânicas e as condições para sua utilização durante o tempo previsto ou usualmente esperado. Torna-se, então, imprescindível conhecer o meio ambiente onde a estrutura será ou está inserida, a fim de compreender o comportamento que a própria estrutura pode exteriorizar. Dados ambientes ou circunstâncias ambientais fomentam os mecanismos

de degradação do concreto, mesmo em um material propriamente projetado e executado, prejudicando suas propriedades e reduzindo notavelmente a vida útil da estrutura (MOREIRA, 2016).

Segundo Takagi (2013), o concreto é um material vulnerável à fissuração e tem sua vida útil reduzida proporcionalmente ao aumento da abertura das fissuras, pois estas propiciam um caminho adicional de permeabilidade. Logo, a durabilidade está relacionada ao transporte de fluídos e corrobora com a premissa de que, exceto quanto às causas mecânicas, todas as ações deletérias estão baseadas na facilidade com que os fluídos (oxigênio, gás carbônico, água), sendo que estes podem ainda transportar diversos contaminantes, penetram e se movimentam no interior do concreto (NEVILLE, 2015). Em vista disso, a durabilidade de uma estrutura pode ser aprimorada a medida que se realiza o controle na abertura das fissuras.

A fissuração no concreto pode ser originada pela própria retração do material nas idades iniciais, devido a rápida perda de água após a pega, pela ação do carregamento, por expansão térmica ou expansão durante um caso de congelamento/descongelamento, pelo fenômeno de fluência ou ainda pela retração autógena, decorrente do processo de hidratação do cimento (MOREIRA, 2016).

Wang et al. (1997) verificaram uma relação entre o tamanho das fissuras e a propriedade de permeabilidade: i) quando a abertura da fissura é menor do que 50 μm há pouco efeito sobre a permeabilidade do concreto; ii) quando a abertura está entre 50 e 200 μm , o concreto reflete rapidamente um aumento de permeabilidade; iii) por fim, quando a fissura ultrapassa 200 μm em abertura foi constatado um aumento de forma constante na permeabilidade do material. Ou seja, a presença de fissuras influencia diretamente no aumento do fluxo de água nas estruturas de concreto e há tendência de que estas aberturas formem uma rede contínua de fissuras, o que reduz a capacidade de bloqueio do concreto frente à entrada de agentes agressivos (RILEM 221 – SHC, 2013).

No Brasil, a norma da ABNT NBR 6118 (2014) determina limites aceitáveis de fissuração, com o intuito de proteger as armaduras em estruturas de concreto armado, sendo estes apresentados na Tabela 1. Estes valores-limite adotados devem ser

reduzidos caso a integridade e a funcionalidade da estrutura estejam comprometidas, como no caso de reservatórios, que demandam estanqueidade.

Tabela 1 – Exigências de durabilidade relacionadas à fissuração e à proteção da armadura, em função das classes de agressividade ambiental.

Tipo de concreto estrutural	Classe de agressividade ambiental (CAA) e tipo de protensão	Exigências relativas à fissuração
Concreto simples	CAA I a CAA IV	Não há
Concreto armado	CAA I	ELS-W $w_k \leq 0,4$ mm
	CAA II e CAA III	ELS-W $w_k \leq 0,3$ mm
	CAA IV	ELS-W $w_k \leq 0,2$ mm

CAA I _Classe de agressividade ambiental fraca (rural ou submersa).
 CAA II _Classe de agressividade ambiental moderada (urbana).
 CAA III _Classe de agressividade ambiental forte (marinha ou industrial).
 CAA IV _Classe de agressividade ambiental muito forte (industrial ou respingos de maré).
 w_k _ Abertura característica de fissuras na superfície do concreto.
 ELS-W _ Estado em que as fissuras se apresentam com aberturas iguais aos máximos especificados.

Fonte: ABNT NBR 6118 (2014).

A norma classifica os limites de fissuração de acordo com a classe de agressividade ao qual a estrutura está exposta, evidenciando a necessidade de conhecer o meio onde o material está inserido e os possíveis agentes nocivos que podem adentrar no concreto em caso de maior fissuração.

2.1.1 Ataque por íons sulfato

Os íons sulfatos (SO_4^{2-}) estão disponíveis de diversas formas no ambiente e podem estar presentes nas estruturas de concreto tanto de forma externa, (água do mar, poluição, solos) quanto interna (cimento, água e agregados). A deterioração decorrente da presença desses íons abrange um ataque químico e um físico, sendo que ambos prejudicam as propriedades do concreto (WERITZ et al., 2009; HOPPE FILHO et al., 2015; ZHANG et al., 2017).

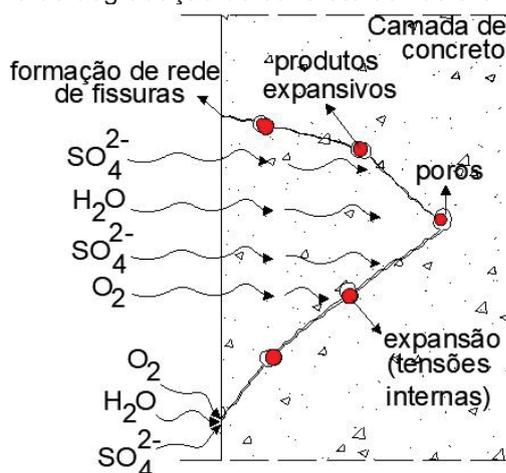
O princípio do mecanismo de degradação consiste na reação dos íons sulfato com os compostos do cimento hidratado, o hidróxido de cálcio (portlandita), o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm),

formando produtos secundários, como a etringita secundária ($\text{CaO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e, em casos avançados, a taumasita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) (CASANOVA; AGULLÓ; AGUADO, 1996; PRINCE; ESPAGNE; AITCIN, 2003; O'CONNEL; MCNALLY; RICHARDSON, 2012; MEHTA; MONTEIRO, 2014; OUYANG; CHEN; JIANG, 2014).

Inicialmente, os produtos resultantes das reações químicas preenchem os vazios e poros da matriz cimentícia, densificando-a e resultando em um aumento inicial da resistência mecânica. No entanto, devido a esses compostos formados possuírem um maior volume em relação aos compostos originais da pasta, somado com a expansão causada pela cristalização do sulfato no interior do concreto, iniciam-se tensões trativas internas, superiores às suportáveis pelo material, que causam microfissuras e prejudicam, conseqüentemente, a integridade do concreto (SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2002; OUYANG; CHEN; JIANG, 2014; NEVILLE, 2015; ZHANG et al., 2017).

Baseado no exposto, pode-se resumir o mecanismo de degradação decorrente do ataque por íons sulfato em estruturas de concreto de acordo com a representação esquemática apresentada na Figura 1.

Figura 1 - Mecanismo de degradação do concreto devido a entrada de íons sulfato.



Fonte: A autora (2019).

O ataque por sulfatos manifesta-se, então, pelas tensões internas e fissuração do concreto, o que gera o aumento da sua permeabilidade e propicia a entrada de

fluidos contendo esse e outros agentes agressivos acelerando o processo de deterioração da estrutura. Além disso, o concreto pode apresentar uma diminuição progressiva da sua resistência mecânica e redução de rigidez e massa resultante da perda de coesão dos compostos do cimento hidratado (SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2003; WERITZ et al., 2009; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

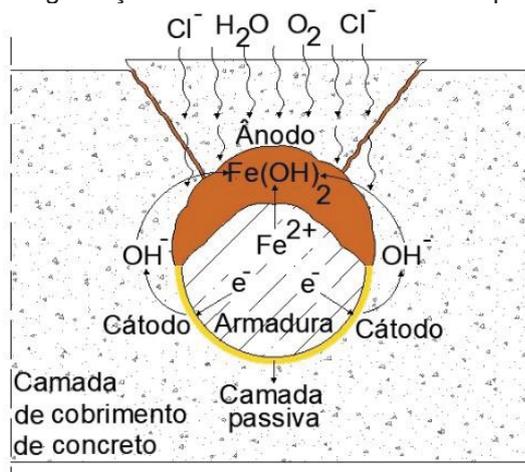
2.1.2 Penetração de íons cloreto

Os íons cloreto estão presentes na água do mar e no aerossol marinho, sendo assim, as edificações localizadas em regiões marítimas ou em suas proximidades estão sujeitas ao seu contato e atuação. O processo de corrosão que estes íons induzem consiste em uma das causas mais comuns de degradação de estruturas de concreto armado (ANGST et al., 2009; SHI et al., 2012; WANG et al., 2018).

Esses íons são os mais importantes em se tratando de corrosão das barras de aço que compõe o concreto armado, pois a medida que penetram a camada de concreto que envolve a armadura e atingem a superfície metálica o filme passivo do aço é danificado parcial ou completamente, havendo despassivação do metal, e o processo de corrosão é iniciado (BAZANT, 1979; CAO; CHEUNG, 2014; GJORV, 2015). A corrosão reduz a área de seção transversal da barra de aço atingida, o que pode resultar em danos estruturais e até no colapso da edificação (STEWART, 2004; GJORV, 2015; MAZARIO et al., 2015).

Somado a isso, o acúmulo dos produtos de corrosão formados (óxidos/hidróxidos) ao redor da barra de aço gera tensões no interior do concreto, as quais resultam em fissuração e até desagregação do material cimentício (BERTOLINI et al., 2004; SHI et al., 2012; CAO; CHEUNG, 2014). Uma vez que há fissuração do concreto, é favorecida a entrada de água, oxigênio e mais íons cloreto, e a corrosão das barras de aço é acelerada. O desenvolvimento da degradação causada pelo ingresso de íons cloreto nas estruturas de concreto armado está exposto na representação esquemática da Figura 2.

Figura 2 - Mecanismo de degradação da armadura e do concreto pela entrada de íons cloreto.



Fonte: Adaptado de Cao e Cheung (2014).

Em relação a interação com o concreto, diversas pesquisas apontam que os íons cloreto podem reagir com as fases C_3A ou aluminato tetracálcico ($Ca_3Al_2O_6$) e C_4AF ou ferrita ($Ca_2Al_{1-x}Fe_xO_5$) do cimento, formando os sais de Friedel ($Ca_3Al_2O_6 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$) ou de Kuzel ($Ca_3Al_2O_6 \cdot (CaCl_2)_{0,5} \cdot (CaSO_4)_{0,5} \cdot 10H_2O$), ou podem aderir na superfície do silicato de cálcio hidratado ou C-S-H formado no processo de hidratação do cimento (TANG; LARS-OLOF, 1993; BIRNIN-YAURI; GLASSER, 1998; JUSTNES, 1998; YUAN et al., 2009; GALAN; THOMAS et al., 2012; DE WEERDT; JUSTNES; GEIKER, 2014; GLASSER, 2015; SHI et al., 2017).

O inconveniente dessas interações dos íons cloreto com o concreto consiste na possibilidade desses vínculos químicos serem desfeitos pela redução do pH do sistema, causada por exemplo pelo processo de carbonatação, como constatado por Thomas et al. (2012), onde parte das ligações químicas iniciais foram desfeitas a medida que a concentração de íons cloreto livres diminuiu na solução de poros da matriz cimentícia. A liberação dos íons cloreto no interior do material devido a esse rompimento das ligações pode, então, resultar no contato deles com a armadura iniciando o processo de corrosão e degradação já mencionado.

Considerando, conforme exposto, que a fissuração do concreto é inevitável e pode abrir caminho para a sua deterioração progressiva, o uso de alternativas singulares como a autocicatrização na composição do concreto surge com potencial de aumentar a vida útil das estruturas, aprimorando o campo da durabilidade.

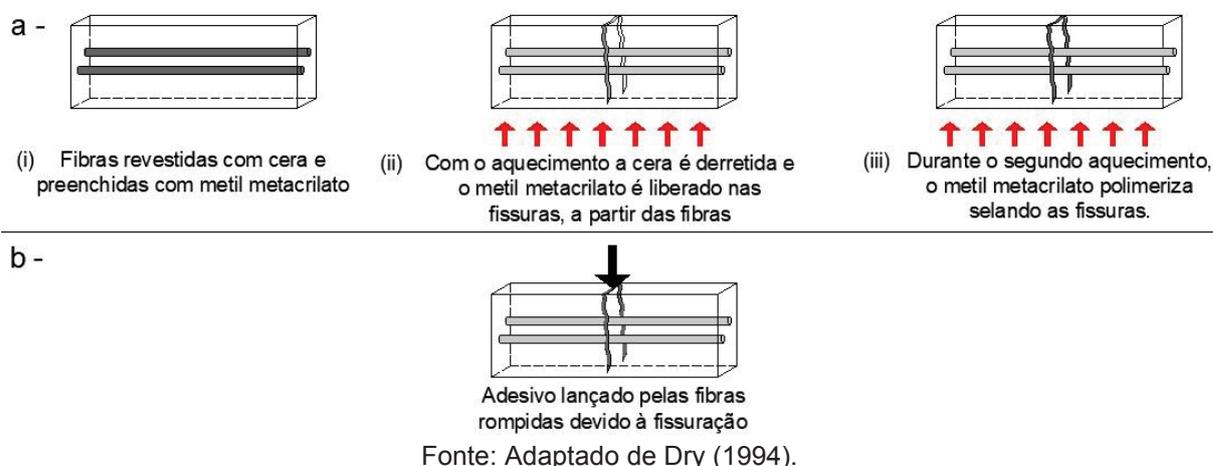
2.2 AUTOCICATRIZAÇÃO NO CONCRETO

Zwaag (2008) definiu autocicatrização como a propriedade capaz de reparar ou curar os danos de um dado material com autonomia. Este fenômeno é verificado nos seres humanos, ao se observar a regeneração do tecido da pele e ou a recuperação da estrutura óssea, porém esses processos naturais não são possíveis de serem replicados em sua totalidade. Apesar disso, com base nos princípios de similaridade os mecanismos de autocura vem sendo amplamente estudados para aplicação no concreto e a obtenção da propriedade de autocicatrização em materiais cimentícios foi evidenciada por diferentes pesquisas e investigações práticas (ZWAAG, 2008; LEE; WONG; BUENFELD, 2010; XIA, 2010; TITTELBOOM et al., 2011; WANG et al., 2012; ARCE et al., 2016; BELLEGHEM et al., 2016; KANELLOPOULOS; GIANNAROS; AL-TABBAA, 2016; FORMIA et al., 2016; MOREIRA, 2016; BHASKAR et al., 2017; SEIFAN et al., 2018).

Dentro da construção civil, os materiais chamados de “inteligentes” ainda são escassos e o seu potencial de uso ainda demanda disseminação no setor. Eles consistem naqueles materiais que detectam as mudanças que ocorrem no ambiente e respondem a essas de maneira previamente estabelecida fazendo analogia ao que acontece nos organismos vivos. São constituídos por um composto que opera como sensor, detectando a alteração, e um agente atuante, o qual efetua uma resposta e consequente adaptação (MIHASHI; NISHIWAKI, 2012; MOREIRA, 2016).

Em relação a autocicatrização, classificam-se as estruturas inteligentes em ativas ou passivas. No modo passivo, a estrutura possui a habilidade de reagir ao estímulo externo e iniciar o fenômeno de autocicatrização, sem necessitar de intervenção humana; já no modo ativo, o material demanda intervenção para que sejam acionados os mecanismos de autocura (GHOSH, 2009). Os dois sistemas são apresentados na Figura 3, eles foram testados, de modo pioneiro, por Dry (1994) que realizou a adição de fibras ocas de polipropileno no concreto preenchidas com adesivo de metil metacrilato como agente cicatrizante e à medida que uma fissura se propagava as fibras se rompiam e o adesivo era liberado para cicatrizar a abertura (Figura 3b) ou conforme as fibras eram aquecidas o material derretia liberando então o adesivo para agir (Figura 3a).

Figura 3 – Estruturas inteligentes: a) modo de disparo ativo ilustrado através do derretimento de um revestimento de cera nas fibras porosas contendo metil metacrilato como agente de cura. b) Modo de disparo passivo ilustrado através da fissuração física da fibra frágil sob carregamento.



No sistema ativo (Figura 3a) a ação humana exigida possibilita um maior grau de controle no processo, o que consequentemente transmite para o usuário final do produto uma maior confiança. Contudo, o sistema inteiramente passivo (Figura 3b) se sobressai, por não demandar inspeção humana ou a necessidade de reparo e manutenção.

O RILEM *Technical Committee* (2013) descreve a autocicatrização como qualquer processo que envolve a recuperação do próprio material e gera aperfeiçoamento no desempenho desse, que havia sido prejudicado por algum agente nocivo ou ação deletéria. Existem diferentes mecanismos e abordagens que originam a propriedade de autocicatrização em materiais cimentícios. Na sequência, esses modos de ação serão apresentados fazendo uso de pesquisas prévias que os testaram, para exemplificá-los.

2.2.1 Classificação dos fenômenos de autocicatrização

Com a finalidade de manter o sistema em equilíbrio, quando há a introdução de um esforço, uma reação deve ser acionada, o chamado mecanismo de gatilho. Ou seja, para que o processo de cicatrização se inicie, é indispensável o surgimento da fissura no elemento, sendo que o processo depende de duas variáveis: a localização da abertura (onde deve atuar) e o tempo (RILEM 221 – SHC, 2013). Na sequência, o

agente cicatrizante é transportado para a fissura com o propósito de repará-la, completando o fenômeno de autocura nos materiais com base cimentícia.

O RILEM *Technical Committee* (2013) classifica os mecanismos da autocicatrização em autógenos, quando a recuperação utiliza compostos de materiais que não foram configurados especificamente para a autocicatrização e poderiam estar presentes na matriz cimentícia com outros fins; e, mecanismos autônomos, quando o processo de recuperação faz uso de componentes de materiais que não seriam encontrados na matriz de outra forma, somente por adição propositada.

Destaca-se que, em um elemento de base cimentícia já fissurado, quando um material precisa ser substituído ou algum composto adicionado a partir de uma interferência externa, configura-se um procedimento de reparo e não é considerado autocicatrização (RILEM 221 – SHC, 2013).

2.2.2 Cicatrização autógena

A cicatrização autógena consiste na habilidade intrínseca do concreto de se regenerar, preenchendo vazios e reparando eventuais fissuras, por meio de fatores associados apenas ao próprio material. Sendo que a concepção da palavra “autógena” enfatiza que esse processo acontece em materiais cimentícios sem interferência externa, similar aos fenômenos de regeneração observados no corpo humano (recuperação dos tecidos da pele e das estruturas ósseas, por exemplo). Em relação a essa autocicatrização, apesar de o processo ser conhecido, as informações sobre seus efeitos benéficos e suas limitações não são completamente compreendidas (DE BELIE et al., 2018).

Fatores mecânicos, químicos e físicos podem originar a cicatrização autógena; pelo apresentado por Edvardsen (1996) e pelo RILEM *Technical Committee* (2013), esses fatores podem ser determinados como inchamento, hidratação contínua e causas mecânicas.

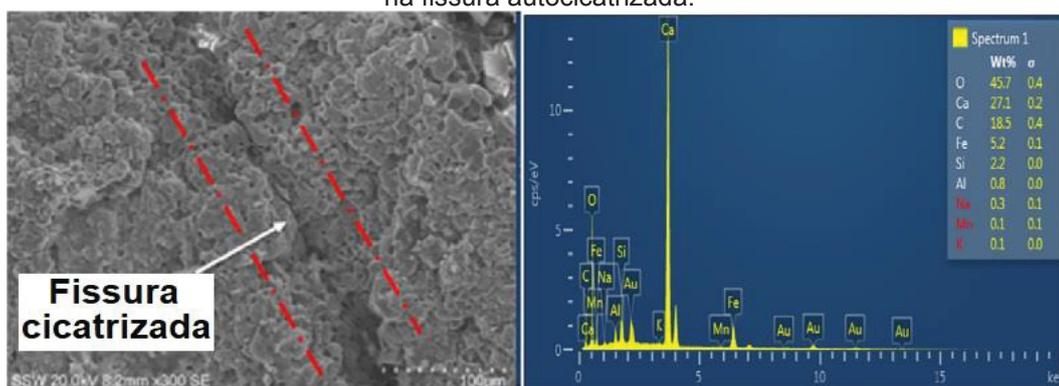
O fenômeno de inchamento baseia-se na absorção de água pela pasta de cimento hidratado, ocupando os espaços disponíveis entre os compostos de

hidratação e causando um efeito físico na mesma. O efeito do inchaço nas margens das fissuras acarreta no fechamento das aberturas menores ($< 0,1$ mm) e provoca outras causas, as quais tem potencial de efetuar a autocicatrização em fissuras maiores ($> 0,1$ mm). No entanto, quando há o processo de secagem do concreto, liberando a água livre, as fissuras tem tendência em aumentar novamente.

A hidratação contínua do material cimentício não é responsável pela selagem completa de uma fissura, porém com uma combinação entre o efeito de inchaço e hidratação é possível atingir a autocicatrização autógena, sendo que esta associação de fatores exerce maior influência em fissuras menores, na ordem de 0,1 mm. O processo ocorre pela reação do hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), produto da hidratação do cimento, disponível no interior da fissura com o dióxido de carbono (CO_2) presente na água que se infiltra na abertura. A dissolução desses compostos resulta na liberação dos íons Ca^{2+} e $(\text{CO}_3)^{2-}$ que, combinados, produzem o carbonato de cálcio (CaCO_3), o qual forma uma densa barreira nas faces internas da fissura que interrompe o fluxo de água no material (MECHTCHERINE; LIEBOLDT, 2011; SULEIMAN; NEHDI, 2018).

O resultado dessas interações foi constatado com o uso de microscopia eletrônica de varredura com análise química por sistema de energia dispersiva (SEM/EDS) por Suleiman e Nehdi (2018) em uma fissura com largura de 0,05 mm que, mantida em ambiente submerso com água deionizada e temperatura de 19°C por um período longo (um ano de monitoramento), foi preenchida pelo depósito de carbonato de cálcio (CaCO_3), conforme Figura 4.

Figura 4 – Imagem de microscopia com EDS dos produtos formados, carbonatos de cálcio (CaCO_3), na fissura autocicatrizada.



Fonte: Adaptado de Suleiman e Nehdi (2018).

Os fatores mecânicos que geram a autocicatrização incluem o fraturamento do material em si e a sedimentação de partículas. Nesse sistema, as partículas mais finas, que se soltam da superfície das aberturas podendo ser até mesmo partículas de cimento, são transportadas pela água que flui pelas fissuras e podem ser alocadas em regiões de aberturas com menor espessura, até 0,1 mm, obstruindo-as.

Segundo o exposto por Edvardsen (1996) e comprovado por Suleiman e Nehdi (2018), os fenômenos apresentados que podem causar o processo de autocicatrização autógena em materiais cimentícios são influenciados por particularidades do ambiente e do material em si, como as características do concreto fissurado, a presença de água na fissura e a dimensão da abertura. Portanto, como abordado por Tittelboom e De Belie (2009) e De Belie et al. (2018), a autocicatrização autógena nos materiais cimentícios, apesar de ser bem conhecida, é limitada a selagem de fissuras menores (normalmente na ordem de 0,01 a 0,1 mm, em casos específicos chegando a 0,2 mm, mas não ultrapassando 0,3 mm) e a demanda de disponibilidade de água para ocorrer, o que dificulta o controle do processo e aumenta o tempo necessário para cicatrização. Em vista disso, a autocicatrização autônoma desponta como uma alternativa mais eficiente em relação a propriedade de autorreparação do concreto.

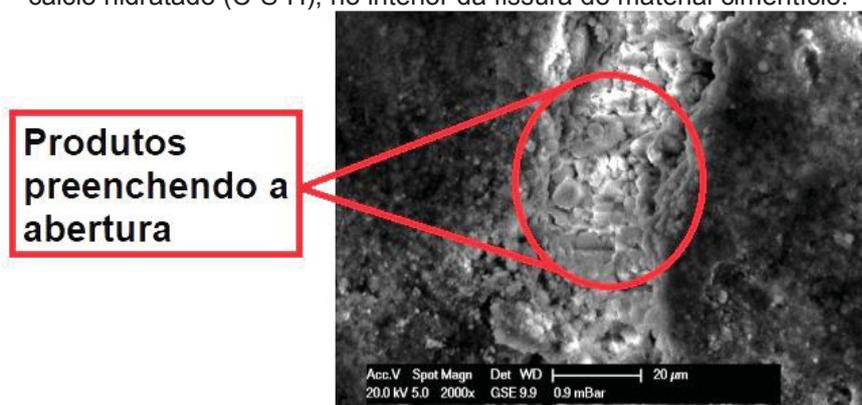
2.2.3 Cicatrização autônoma

A cicatrização autônoma representa a propriedade de cicatrização introduzida para agir na fissura, ou seja, o processo de cura acontece como consequência de adições realizadas no concreto. As adições são incorporadas propositadamente na matriz de cimento, com a finalidade de selar a fissura ou acelerar a sua cura, em um ambiente contendo umidade. À vista dessa definição, o uso de adições com propriedades pozolânicas, como a cinza volante, pode ser considerado uma vertente da cicatrização autônoma, pois a hidratação contínua destas tem alto potencial de cicatrização no concreto (JCI – TC075B, 2009; MOREIRA, 2016).

Zhang, Qian e Ma (2014) investigaram as propriedades mecânicas e o comportamento de autocicatrização de um compósito cimentício com a adição de três

teores diferentes de cinza volante (1,2; 2,2 e 4,0%) em relação ao volume de cimento. Com os resultados obtidos, os pesquisadores constataram que a medida que mais cinza volante foi acrescentada, houve um aumento na deformabilidade do material cimentício e a redução na sua resistência à compressão. As microfissuras produzidas por pré-carregamento foram sendo preenchidas e o tamanho das aberturas foi diminuindo após a cura com água, resultando numa redução na entrada de íons cloreto. Observações em SEM (Figura 5) comprovaram o preenchimento das fissuras por compostos formados no processo de autocura, como o carbonato de cálcio (CaCO_3) e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H).

Figura 5 – Imagem dos produtos de autocicatrização, carbonatos de cálcio (CaCO_3) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H), no interior da fissura do material cimentício.



Fonte: Adaptado de Zhang, Qian e Ma (2014).

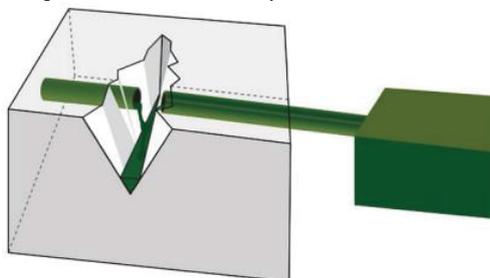
Tittelboom e De Belie (2013) e De Belie et al. (2018) apontam as abordagens com foco na autocicatrização do tipo autônoma como as mais promissoras para as pesquisas futuras, em vista das limitações do processo de autocicatrização autógena. A cicatrização autônoma apresentada por Tittelboom e De Belie (2013) baseia-se na inserção de cápsulas ou sistemas vasculares contendo agentes cicatrizantes que são liberados para responder à fissuração do concreto, sendo que estes podem reagir ou não com um segundo componente presente na matriz cimentícia.

O sistema de autocicatrização do tipo vascular detém o agente cicatrizante em uma rede de tubos que conectam o interior da estrutura com o exterior. Quando se trata de um único composto cicatrizante, é utilizado um sistema vascular de canal único, porém a medida que mais compostos de caráter cicatrizantes são empregados, demanda-se uso de um número proporcional de canais no sistema. O agente

cicatrizante permeia o tanque até atingir as fissuras através dos tubos por gravidade, capilaridade e, quando necessário, mediante a aplicação de pressão hidrostática (BERNABÉ, 2014).

No sistema de tubos contendo um agente cicatrizante, um dos extremos do tubo fica exposto à pressão atmosférica com a finalidade de ser um canal para fornecer o agente selante à estrutura. Quando os tubos se rompem, na ocorrência de fissuração no concreto, o agente é liberado por meio de vazamento e procede a reparação das fissuras, conforme ilustrado por Tittelboom e De Belie (2013) na Figura 6.

Figura 6 – Autocicatrização autônoma do tipo vascular com sistema de canal único.



Fonte: Adaptado de Tittelboom e De Belie (2013).

Diversas pesquisas relatam o uso de tubos de vidro para montagem da rede de fornecimento do agente selante (DRY, 1994; MIHASHI et al., 2001; DRY, 2001; JOSEPH et al., 2010; SUN; YU; GE, 2011). Porém, devido ao seu caráter frágil que pode causar quebra dos mesmos antes da demanda de sua função, outras alternativas foram e estão sendo avaliadas. Como a confecção de concretos chamados porosos, nos quais são realizadas perfurações que permitem a injeção de material cicatrizante quando ocorre um início de deterioração no mesmo (PAREEK; OOHIRA, 2011; SANGADJI; SCHLANGEN, 2012) ou o uso de tubos com materiais diferenciados, que se decompõe para liberação do composto cicatrizante (NISHIWAKI; OOHIRA; PAREEK, 2011; FORMIA et al., 2016).

Formia et al. (2016) avaliaram experimentalmente a utilização de tubos ociosos de cimento submetido a um processo de extrusão em argamassas, sendo estes preenchidos com dois agentes cicatrizantes, silicato de sódio e de potássio, escolhidos pela sua habilidade de disseminação entre as fissuras e a capacidade de restauração das propriedades mecânicas iniciais em argamassas. Além disso, foi

aplicado um revestimento hidrofóbico na superfície interior dos tubos para aprimorar a liberação dos agentes cicatrizantes ao longo das fissuras.

Os pesquisadores (FORMIA et al., 2016) adicionaram um corante nas soluções cicatrizantes a fim de realçar a área fraturada que foi coberta e para avaliar o efeito do alcance proporcionado pelo revestimento hidrofóbico incorporado. Os resultados de resistência mecânica das amostras foram correlacionados com as imagens obtidas após rompimento, que possibilitaram a visualização dos tubos e da área atingida pelas soluções (Figura 7).

Figura 7 – Superfície de fissuras com difusão de corante de rodamina em torno dos tubos ocios.

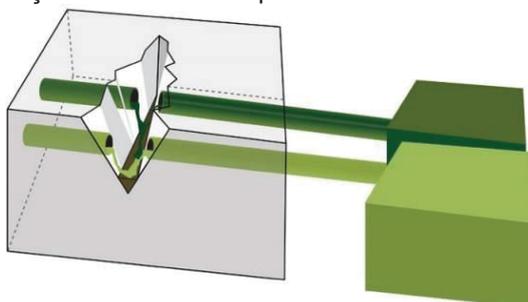


Fonte: Adaptado de Formia et al. (2016).

O estudo obteve resultados satisfatórios quando a restauração das propriedades mecânicas das argamassas, onde destacou-se a utilização dos tubos ocios de cimento contendo silicato de sódio que apresentaram nas amostras valores máximos de carga de flexão e recuperação da rigidez de 70% e 50%, respectivamente (FORMIA et al., 2016).

No sistema autônomo com mais de um agente cicatrizante, as redes de tubos são conectadas exteriormente, cada uma a um depósito que fornece o composto a ser utilizado. Quando ocorre a fissuração, os tubos quebram, liberando cada um o seu composto que, combinados no interior da estrutura de concreto, reagem produzindo um novo componente que sela as fissuras. No esquema de Titteboom e De Belie (2013), é retratado este sistema (Figura 8).

Figura 8 – Autocicatrização autônoma do tipo vascular com sistema de canais múltiplos.



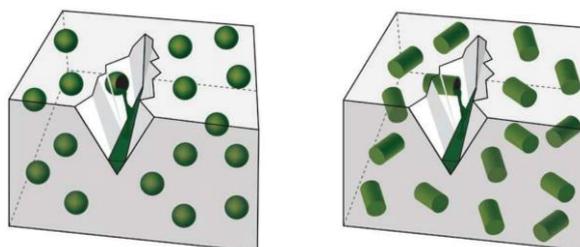
Fonte: Adaptado de Tittelboom e De Belie (2013).

Dry e McMillan (1996) e Mihashi et al. (2001) utilizaram um sistema de bicomponentes, a fim de obter a cicatrização autônoma da estrutura. Porém, as pesquisas mostraram que a junção dos compostos em um agente cicatrizante único traz melhores resultados e a praticidade ao método. Pela dificuldade para misturar os agentes, ocorreram reações que afetaram as propriedades mecânicas da estrutura na qual estes foram inseridos.

No sistema de autocicatrização autônoma baseado em cápsulas, o agente reparador é distribuído no interior do material cimentício na forma de contentores individuais. Quando surge uma causa, como um dano físico na estrutura, as cápsulas se quebram e o mecanismo de autocicatrização se inicia pela liberação do agente selante e a consequente reação do mesmo na área fissurada (BERNABÉ, 2014).

A natureza dos agentes cicatrizantes pode ser química ou bacteriana sendo possível a utilização de cápsulas com diferentes geometrias, conforme retratado por Tittelboom e De Belie (2013) na Figura 9. O escoamento do agente selante para atingir as fissuras internas da estrutura fundamenta-se nos fenômenos de gravidade e capilaridade. Esses compostos podem reagir em contato com a umidade, com o ar, com o calor ou pelo contato com a própria matriz cimentícia. Os agentes podem, ainda, reagir em contato com um segundo composto que encontra-se presente no interior do material, dissolvido na pasta de cimento, ou foi liberado por cápsulas adicionais que foram acrescentadas a matriz cimentícia (BERNABÉ, 2014).

Figura 9 – Autocicatrização autônoma com agente cicatrizante contido em cápsulas esféricas e cilíndricas.



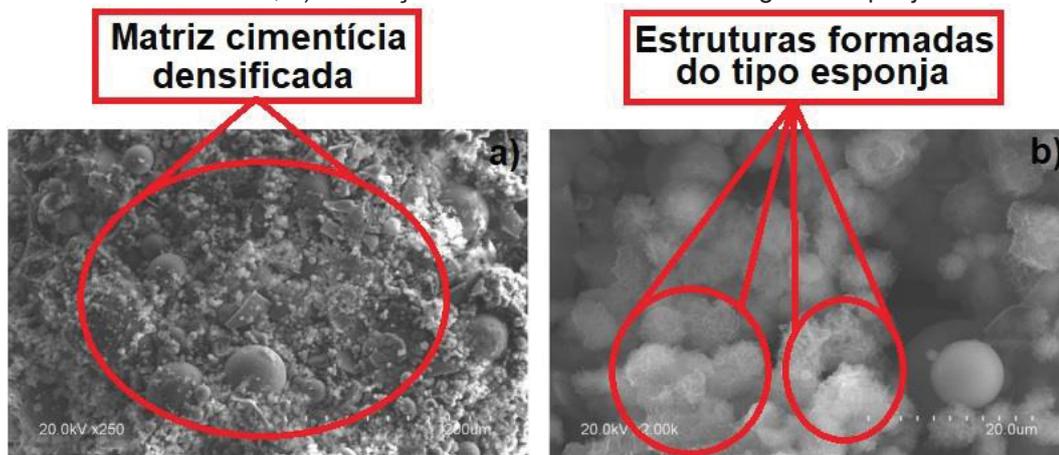
Fonte: Adaptado de Tittelboom e De Belie (2013).

Em relação aos agentes cicatrizantes que reagem com o ambiente, os estudos trazem a utilização de cápsulas de vidro e poliméricas para conter esses compostos, que quebram pelo esforço ocasionado pela formação da fissura, liberando assim o agente que se solidifica em contato com o ar, selando a abertura. A exemplo, tem-se o óleo de tungue, o cianoacrilato, os compostos epóxi e mesmo a inserção do hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), este último com a finalidade de reagir com o dióxido de carbono (CO_2) do ambiente, produzindo cristais de carbonato de cálcio (CaCO_3) para preencher a fissura (DRY, 2000; CAILLEUX; POLLET, 2009; JOSEPH et al., 2010; TITTELBOOM; DE BELIE, 2010; PANG; TRAN DIEP; QUEK, 2011; SUN; YU; GE, 2011; PEREZ et al., 2015; BELLEGHEM et al., 2016; BELLEGHEM et al., 2018).

Perez et al. (2015) investigaram a viabilidade de um material cimentício autocicatrizante unindo microcápsulas de sílica contendo resina epóxi como agente e a adição de nanosílica. A caracterização química das amostras, utilizando XRD, análises térmicas (TGA e DSC) e SEM, permitiu inferir que as partículas sintetizadas de nanosílica possuem alta capacidade de reação pelo seu caráter amorfo e alta área de superfície específica. Além disso, as análises químicas provaram que não houve vazamento da resina epóxi durante a mistura e cura das pastas de cimento e as microcápsulas devem quebrar com a ocorrência de fissura no material, liberando, então, esse agente para cicatrizá-las.

Em relação a análise por SEM, os resultados aos 28 dias indicaram que a inserção dos dois materiais, em conjunto na matriz cimentícia, auxiliou para um refinamento dos poros da microestrutura da pasta de cimento (Figura 10a) e ainda proporcionou a formação de novos compostos, com morfologia de esponja (Figura 10b), derivados das reações pozolânicas (PEREZ et al., 2015).

Figura 10 – Imagens de SEM das pastas de cimento, contendo microcápsulas de sílica com resina epóxi e adição de nanosílica, após teste de atividade pozolânica aos 28 dias: a) matriz cimentícia densificada; b) Formação de estruturas com morfologia de esponja.



Fonte: Adaptado de Perez et al. (2015).

Mesmo com a densificação observada microscopicamente, houve redução nos valores da propriedade mecânica analisada, resistência à compressão, a medida que se aumentou a concentração de adições na pasta de cimento. Esse comportamento foi consequência da menor capacidade de resistência das cápsulas em comparação com o material cimentício. Sendo assim, os pesquisadores (PEREZ et al., 2015) concluíram que um limite de concentração de microcápsulas precisa ser definido para minimizar o efeito de redução das propriedades mecânicas e manter a propriedade de autocura. O sistema de autocicatrização proposto foi eficiente para curar fissuras com abertura de até 0,15 mm.

Belleghem et al. (2016) estudaram o uso de microcápsulas de vidro contendo um agente cicatrizante de poliuretano em concretos expostos ao ataque por cloretos. Foram realizados testes de difusão de íons cloreto de forma natural, em solução de NaCl, e por meio de ensaio acelerado nas amostras sem fissuração, com fissuração e após o processo de cicatrização. Utilizando uma previsão probabilística, os autores estimaram o tempo até que houvesse a despassivação do aço induzida pelos íons cloreto.

Com os resultados obtidos, os autores (BELLEGHEM et al., 2016) verificaram que o concreto contendo microcápsulas com poliuretano foi capaz de reduzir a concentração de cloreto em uma área fissurada em 75% ou mais. Consequentemente, a vida útil do aço revestido com esse concreto autocicatrizante, sendo a estrutura

exposta a ambiente marinho, chegou a valores de 60 a 94 anos, sendo um resultado significativo em comparação com os 7 anos obtidos para o concreto convencional quando fissurado.

Como exemplo de agente cicatrizante que reage com algum componente presente na matriz cimentícia do concreto, tem-se a adição de solução de silicato de sódio (Na_2SiO_3) ou solução de nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), contida em cápsulas esféricas. Quando alguma dessas soluções foi liberada pela ruptura das cápsulas, houve uma reação desta com hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) disponível na pasta formando o composto silicato de cálcio hidratado (C-S-H) que atuou selando a fissura (ARCE et al., 2016; KANELLOPOULOS; GIANNAROS; AL-TABBAA, 2016).

Arce et al. (2016) estudaram a efetividade de microcápsulas de ureia-formaldeído contendo nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) como agente cicatrizante em argamassas de cimento. O nitrato de cálcio foi selecionado por sua capacidade de reagir com as partículas não hidratadas disponíveis na matriz cimentícia e formar novos produtos de hidratação. As fissuras foram criadas por testes de flexão a três pontos e testes indiretos de tração gerando aberturas na ordem de 0,027 a 0,387 mm em média. As amostras fissuradas foram mantidas em condições secas e úmidas, para fins de comparação, durante 28 dias, sendo acompanhadas por microscopia ótica aos 3, 7, 14 e 28 dias. Após esse tempo, as argamassas foram, ainda, observadas por SEM/EDS para investigar a morfologia e composição química dos produtos de cicatrização.

Nos resultados constatou-se um processo de cicatrização ocorrendo na formação de cristais nas bordas das fissuras já aos 7 dias em cura úmida. A microscopia, combinada com a análise química por EDS, auxiliou na investigação dos produtos de cicatrização encontrados nas fissuras, sendo eles, em sua maioria, cristais de carbonato de cálcio (Figura 11) e, em menor escala, produtos com característica de gel, o qual consistia-se de silicato de cálcio hidratado (C-S-H).

Figura 11 – Produtos de cicatrização, carbonatos de cálcio (CaCO_3) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H), em argamassas fissuradas contendo 0,85% de microcápsulas de ureia-formaldeído com nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$).



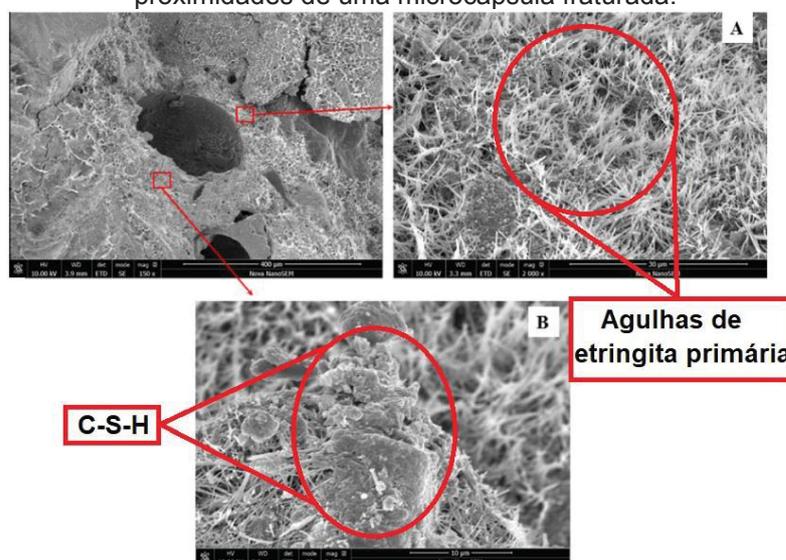
Fonte: Adaptado de Arce et al. (2016).

Kanellopoulos, Giannaros e Al-Tabbaa (2016) analisaram a aplicação de microcápsulas poliméricas contendo silicato de sódio líquido em argamassas. Estas foram adicionadas em diferentes teores, de 4% a 32%, em relação ao volume de cimento, e foram aplicadas diversas técnicas para avaliar seus efeitos no material cimentício, desde ensaios mecânicos estáticos, medições ultrassônicas, teste de absorção de água por capilaridade, microscopia óptica e uma investigação aprofundada com uso de SEM/EDS.

Os resultados constataram que a inclusão das microcápsulas teve efeito considerável na viscosidade da mistura, chegando a um aumento de mais de 200% em relação a mistura de referência. Eventualmente, esse resultado afetou a qualidade de compactação e o desempenho da argamassa endurecida, que apresentou um decréscimo nos valores de resistência à compressão e no módulo de elasticidade, a medida que se aumentou a concentração de microcápsulas (KANELLOPOULOS; GIANNAROS; AL-TABBAA, 2016).

Os níveis de cura medidos mostraram que, em todos os casos, o emprego das microcápsulas melhorou o fechamento das fissuras e reduziu a absorção de água. Por SEM/EDS foi demonstrado que houve uma densificação nos arredores das microcápsulas fraturadas, como demonstrado na Figura 12, com elevada formação de produtos cristalinos, tratando-se principalmente de etringita e silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (KANELLOPOULOS; GIANNAROS; AL-TABBAA, 2016).

Figura 12 – Produtos de cicatrização formados, etringita e silicato de cálcio hidratado (C-S-H) nas proximidades de uma microcápsula fraturada.



Fonte: Adaptado de Kanellopoulos, Giannaros e Al-Tabbaa (2016).

Pelas imagens de SEM, os pesquisadores (KANELLOPOULOS; GIANNAROS; AL-TABBA, 2016) observaram que a maioria das cápsulas suportou o processo de mistura e quebrou quando ocorreu a fissuração das amostras, porém naquelas com volume grande de microcápsulas (24% e 32%) foram encontradas aglomerações que podem ser responsáveis pelo aumento de viscosidade da mistura. Sendo assim, os autores recomendam como teor ótimo uma concentração de 16% em relação ao volume do cimento para explorar o potencial de autocura e evitar redução nas propriedades mecânicas.

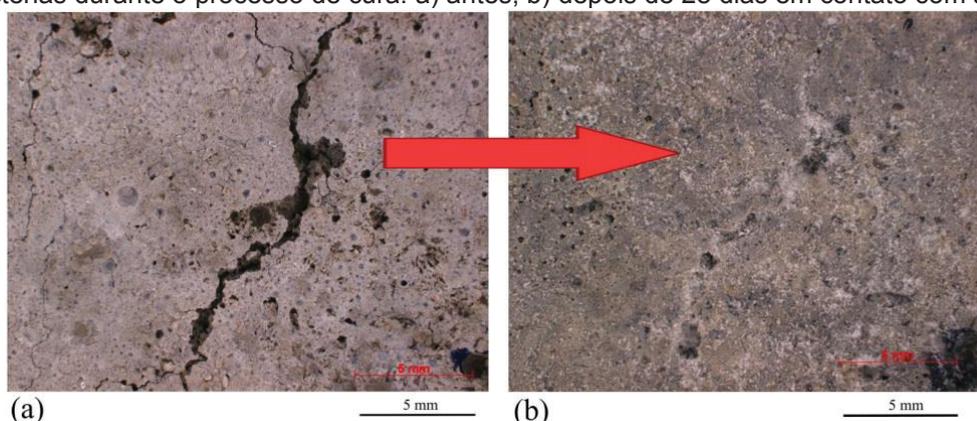
Um segundo exemplo de agente cicatrizante que reage com algum componente presente na matriz cimentícia é a inserção de bactérias do gênero *Bacillus* ou *Sporarcina* na mistura do concreto, protegendo esses esporos de contato com a água de amassamento com um revestimento em forma de cápsulas. A medida que ocorre a fissura e as cápsulas rompem, a bactéria entra em contato com água, germina e começa a produzir carbonato de cálcio (CaCO_3), composto que preenche a fissura (KOSTER et al., 2015; BHASKAR et al., 2017; SEIFAN et al., 2018).

Seifan et al. (2018) exploraram a utilização de nanocápsulas de óxido de ferro como veículo para inserção de bactérias *Bacillus* no concreto, as quais agem selando as fissuras do material. As nanocápsulas de óxido de ferro foram selecionadas devido

a apresentarem uma eficiente interação com membranas microbianas e considerando o efeito benéfico que esse nanomaterial pode causar nas propriedades do concreto. Além disso, as bactérias necessitam essencialmente de um veículo para não reagirem com a água de amassamento da mistura e, assim, o contato com água, que resulta no fenômeno de cura, ocorre apenas quando houver fissuração no concreto e quebra das cápsulas.

Avaliando os concretos contendo as nanocápsulas de óxido de ferro com as bactérias, os pesquisadores (SEIFAN et al., 2018) constataram uma redução nos resultados de absorção de água por capilaridade de até 26% em relação a um concreto sem adição. Além disso, o concreto modificado apresentou alta capacidade de preenchimento de fissuras (Figura 13), com deposição de carbonato de cálcio (CaCO_3) na região de abertura após 28 dias em contato com água.

Figura 13 – Imagens microscópicas de concreto contendo nanocápsulas de óxido de ferro com bactérias durante o processo de cura: a) antes; b) depois de 28 dias em contato com água.



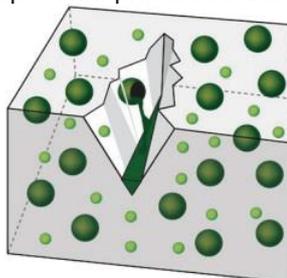
Fonte: Adaptado de Seifan et al. (2018).

Devido ao comportamento compatível no nanomaterial com o concreto e com as bactérias a configuração com uso de materiais em escala reduzida, estudada por Seifan et al. (2018), tem aplicação viável para o desenvolvimento de uma nova geração de concretos autocicatrizantes.

Outras vertentes de investigação da autocicatrização baseiam-se no fato de que o agente selante contido nas cápsulas reage, quando liberado, com um segundo componente incorporado no interior do concreto, para proporcionar a autocicatrização de maneira autônoma. Essa configuração é retratada na Figura 14, na qual as

partículas do segundo componente presente na matriz cimentícia aparecem com menor dimensão, em relação as cápsulas contendo o agente cicatrizante.

Figura 14 – Autocicatrização autônoma com agente cicatrizante reagindo com um segundo componente presente na matriz.

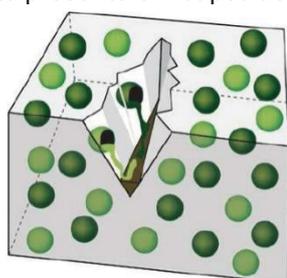


Fonte: Adaptado de Tittelboom e De Belie (2013).

Esse método trata da reação de uma resina epóxi presente nas micro ou nanocápsulas, que reage com um endurecedor que foi previamente adicionado na mistura do concreto, gerando um processo de polimerização que irá selar as fissuras (CAILLEUX; POLLET, 2009). Ou ainda, em relação ao uso das bactérias do gênero *Bacillus*, a reação dos esporos germinados com a ureia hidrolisada presente na pasta de cimento para gerar os cristais de carbonato de cálcio (WANG; DE BELIE; VERSTRAETE, 2012; WANG et al., 2014).

Na Figura 15 está apresentado o último mecanismo de atuação, no qual há a reação do agente cicatrizante contido nas cápsulas com um segundo agente fornecido pela adição de cápsulas adicionais. Nesse sistema multicápsulas, a autocicatrização ocorre pela ruptura dos reservatórios de diferentes agentes cicatrizantes e a reação dos componentes presentes nos mesmos (TITTELBOOM; DE BELIE, 2013).

Figura 15 – Autocicatrização autônoma com agente cicatrizante reagindo com um segundo agente cicatrizante presente em cápsulas adicionais.



Fonte: Adaptado de Tittelboom e De Belie (2013).

As aplicações desse mecanismo abrangem o uso de resinas epóxi bicomponentes, poliacrilatos, poliuretanos e metil metacrilato como agentes cicatrizantes combinados entre si no interior das misturas de concreto (MIHASHI et al., 2001; KALTZAKORTA; ERKIZIA, 2011; TITTELBOOM et al., 2011; YANG et al., 2011; WANG et al., 2012; QURESHI; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016). A interação desses materiais provoca uma reação de polimerização que leva a reparação das fissuras.

Em vista das pesquisas realizadas, a autocicatrização, aplicando métodos autônomos, abrange diferentes vertentes de investigação que necessitam de exploração aprofundada a fim de compreender as reações de autocura e o potencial da inserção dessa propriedade nas estruturas de concreto em larga escala.

Na Tabela 2 está apresentada uma correlação entre alguns dos estudos recentes de autocicatrização autônoma em materiais cimentícios, contemplando a variável utilizada, o método de fissuração e os ensaios efetuados para compreensão dos efeitos da adição em matriz cimentícia.

Na Tabela 3, estão apresentados os meios de exposição utilizados em cada pesquisa, bem como os resultados obtidos, com suas dificuldades e vantagens que podem auxiliar nas definições para o presente trabalho.

Uma das vertentes que vem sendo explorada é a aplicação de materiais em escala reduzida, pela sua compatibilidade com os materiais da construção civil e capacidade de aperfeiçoar diversas propriedades, inclusive a de autocicatrização (SEIFAN et al., 2018). No entanto, esse uso é recente e muitos aspectos da sua ação ainda não são compreendidos em totalidade.

Tabela 2 – Resumo das pesquisas recentes - variável, método de fissuração e ensaios realizados.

Referência	Matriz nanocápsulas	Agente cicatrizante	Método de Fissuração	Testes efetuados
Zhan, Qian e Ma (2014)	-	Cinza volante	Flexão a 4 pontos	Resistência à compressão, capacidade de deflexão, absorção por capilaridade e rápida penetração de cloretos
Roig-Flores et al. (2015)	-	Adições cristalinas	Tração por compressão diametral	Permeabilidade e observação visual
Bellegheem et al. (2016)	Vidro	Poliuretano	Método com chapas de aço	Testes de difusão de cloretos de forma natural e acelerada
Dong et al. (2016)	Ureia/formaldeído	Resina epóxi E-51	Flexão a 3 pontos	SEM/EDS, resistência à compressão, porosimetria por intrusão de mercúrio, rápida penetração de cloretos
Giannaros, Kanellopoulos e Al-Tabbaa (2016)	Poliméricas	Silicato de sódio	Flexão a 3 pontos	Absorção por capilaridade, XRD, SEM/EDS, viscosidade, resistência à compressão, resistência à flexão, microscopia ótica
Qureshi, Kanellopoulos e Al-Tabbaa (2016)	Vidro	Minerais em pó-expansivo	Flexão a 3 pontos	Resistência à compressão, absorção por capilaridade, observação visual, FTIR, XRD e SEM/EDS
Tittelboom et al. (2016)	Polímeros super absorventes (SPA)	Poliuretano	Flexão a 4 pontos	Tomografia, microscopia com luz fluorescente, análise de seção fina
Tziviloglou et al. (2016)	Agregado leve	Bactérias <i>Bacillus</i>	Flexão a 3 pontos	SEM/EDS, FTIR, resistência à compressão, permeabilidade
Bhaskar et al. (2017)	Zeólito	Bactérias <i>Sporosarcina</i> e <i>Sporosarcina</i>	Tração por compressão diametral	Resistência à compressão, absorção por capilaridade, microscopia ótica, SEM/EDS, XRD
Bellegheem et al. (2018)	Vidro	Poliuretano	Flexão a 3 pontos	Perfil de entrada de íons cloreto, parâmetros de corrosão, avaliação visual das barras de aço
Seifan et al. (2018)	Nanopartículas de óxido de ferro	Bactérias <i>Bacillus</i>	Tração por compressão diametral	Absorção por capilaridade, microscopia ótica, SEM/EDS

Fonte: A autora (2019).

Tabela 3 – Resumo das pesquisas recentes – meio de exposição, resultados com vantagens e desvantagens do método.

Referência	Exposição	Resultados obtidos	Vantagens	Desvantagens
Zhan, Qian e Ma (2014)	Laboratório (20±2°C)	Maior teor reduz a resistência à compressão. O teor de 4% obteve melhor autocicatrização	C-S-H como um dos principais produtos.	Quanto mais adição mais deformável o concreto
Roig-Flores et al. (2015)	Imersão em água, contato com água, câmara úmida, exposição ao ar	Ordem de cicatrização: Imersão em água (0,90) > contato com água (0,80) > câmara úmida (0,15) > exposição ao ar (0,15)	Transporte dos produtos de cicatrização para as fissuras do agregado graúdo.	Água é essencial para cicatrização
Belleghem et al. (2016)	Solução de NaCl a 20°C	Redução em 75% da concentração de cloreto na zona fissurada. Vida útil calculada em ambiente marinho chegou a 60-94 anos.	São posicionadas nas regiões onde a fissuração é esperada.	Cicatrização apenas superficial da fissura.
Dong et al. (2016)	Laboratório (50°C), solução de NaCl a 20°C	Taxa de cicatrização entre 20,71% e 45,59%; taxa de recuperação da resistência e impermeabilidade de 13% e 19,8%.	Boa compatibilidade com a pasta de cimento	O mecanismo deixou alguns espaços para penetração dos cloretos.
Giannaros, Kanellopoulos e Al-Tabbaa (2016)	Imersão em água a 21°C	4% reduziu a absorção após 28 dias de cicatrização, XRD mostrou formação de C-S-H.	C-S-H como principal produto.	Inibiu o desenvolvimento da resistência à compressão entre os 28 e 56 dias.
Qureshi, Kanellopoulos e Al-Tabbaa (2016)	Ambiente, umidade e imersão em água	Espécimes imersos em água apresentaram cicatrização de 95% aos 28 dias.	Melhora na resistência mecânica.	Água é essencial para cicatrização.
Tittelboom et al. (2016)	Laboratório (20±2°C)	Aumento na taxa de autocicatrização com adição dos polímeros. Fissuras foram parcialmente preenchidas por cristais de carbonato de cálcio e/ou poliuretano.	Potencial para uso em escala real. Não necessitam de água para cicatrização.	Não houve prova da redução de entrada de água. As cápsulas exigem maior preparação para inserção em relação aos SPAs.
Tziviloglou et al. (2016)	Molhagem e secagem, imersão em água	Nos ciclos de molhagem e secagem houve recuperação significativa de impermeabilidade.	Cicatrização maior em meio realista de cura (molhagem e secagem).	Atraso no endurecimento da argamassa em um dia.
Bhaskar et al. (2017)	Cura úmida (23 ± 2°C)	Aumento da resistência à compressão, redução na absorção de água, houve formação de calcita nas fissuras.	Formação de barreira reduzindo a passagem de água, ar e poluentes.	As bactérias possuem diferentes formas de atuação, eficácia depende do ambiente.
Belleghem et al. (2018)	Molhagem e secagem (NaCl a 20°C)	Redução nos parâmetros de corrosão monitorados. As barras de aço não apresentaram corrosão visual.	Aumento da durabilidade de estruturas em ambientes marinhos.	Não houve prevenção contra a iniciação do processo de corrosão
Seifan et al. (2018)	Cura úmida (23 ± 2°C)	Redução na absorção de água (22 a 26%), cicatrização com carbonato de cálcio.	Comportamento compatível entre os materiais.	Tamanho das nanopartículas influencia na sua compatibilidade com as bactérias.

Fonte: A autora (2019).

2.3 NANOMATERIAIS

Os nanomateriais são definidos pelo *British Standards Institution* (BSI) como aquele com qualquer dimensão externa na escala nano ou contendo estrutura interna ou superficial na escala nano, sendo esta na ordem de 10^{-9} m. No entanto, essa definição deixa margem para conclusões equivocadas e assim a *U.S. National Nanotechnology Initiative* (NNI) restringe o conceito de nanotecnologia para aquela que engloba três pontos: i) pesquisa e desenvolvimento de tecnologia envolvendo estruturas com uma dimensão no intervalo nanométrico (nm), constantemente com precisão molecular e atômica; ii) criação e utilização de estruturas, equipamentos e sistemas que possuam propriedades e funções únicas proporcionadas pela escala nanométrica; iii) a capacidade de manipular materiais à escala nanométrica.

Comumente, os nanomateriais são adicionados para a criação de um novo material, a fim de atender a necessidades específicas de cada área da ciência pela unicidade de suas características (SANTOS, 2013; SALEH, 2017). Contudo, os materiais em escala nanométrica possuem propriedades gerais, como uma alta razão entre a área superficial das partículas que o constituem e o seu volume quando comparados com o material em escala convencional. Esse aumento da área superficial total disponibiliza uma maior superfície para a ocorrência de reações químicas o que os diferencia em eficiência dos materiais tradicionais.

A produção dos materiais em nanoescala pode ser dividida em dois segmentos, *Bottom-Up* e *Top-Down*, sendo que ambas demandam a utilização de técnicas complexas. Esses termos estão relacionados ao processamento em si, sendo que na abordagem *Bottom-Up* as nanopartículas são obtidas inicialmente em nível atômico e na sequência são integradas para formação do material desejado; por sua vez o emprego do método *Top-Down* inicia com um material em escala macroscópica que passa por etapas de sintetização até a aquisição das nanopartículas desejadas (SANTOS, 2013; SALEH, 2017).

O uso da nanotecnologia tem sido amplo nas mais variadas áreas da ciência, à exemplo a medicina, física aplicada, mecânica e nas engenharias química, biológica,

elétrica e civil (LODHIA et al., 2010; ALVES, 2012). No âmbito da construção civil, vem sendo estudadas maneiras de incorporar os nanomateriais em conjunto com o material tradicional, para o aperfeiçoamento do produto final, tanto química quanto fisicamente, atendendo aos propósitos do projeto e aprimorando os materiais atualmente empregados na engenharia civil. As principais aplicações dos nanomateriais nessa área são em revestimento, impermeabilizantes, argamassas poliméricas, adesivos e selantes, lubrificantes atóxicos, solventes biodegradáveis e no concreto (PAULO; CAETANO; GERALDO, 2015).

A aplicação mais consagrada de nanomateriais na construção envolve os revestimentos e pinturas, onde a adição dos mesmos proporciona o desenvolvimento ou a intensificação de propriedades como a autolimpeza ou a facilidade de limpeza de uma fachada onde o aspecto estético pretende ser exaltado (PARAMÉS; BRITO, 2010; FLORES-COLEN; SOARES; BRITO, 2013; COSTA; VEIGA; FARIA, 2016). Outra propriedade concedida pelos nanomateriais é a proteção contra o fogo em revestimentos que, após passarem por tratamento, podem resistir a temperaturas elevadas, protegendo a estrutura e reduzindo a transmissão de calor (LIMA NETO, 2013; MARION; HASAN, 2016). Por fim, em relação aos metais, a propriedade mais relevante é a proteção contra a corrosão. Pelo uso de nanomateriais nas tintas de proteção das peças metálicas, é possível obter um efeito de hidrofobia que, conseqüentemente, impede a ocorrência do processo de oxidação (VIANA et al., 2012; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013; COSTA; ROSA; FERREIRA, 2014; WEI et al., 2014; ZHAO; LIU; HU, 2016; ATTA et al., 2017).

A utilização de adições em nanoescala na dosagem de materiais cimentícios é promissora, e constitui um extenso campo de estudos no momento. É comprovada a melhora das propriedades mecânicas, por exemplo, de materiais cimentícios que contém em sua dosagem a adição de porcentagens entre 0,05% e 7% de determinado nanomaterial, além da formação de uma matriz cimentícia mais densa e uniforme, que reduz o avanço de agentes agressivos para o interior da estrutura (LI; XIAO; OU, 2004; LI et al., 2006; SANCHEZ; SOBOLEV, 2010; SAID et al., 2012; BEHFARNIA; SALEMI, 2013; LI et al., 2014; BRAGANÇA et al., 2016; ISMAEL et al., 2016; KHALOO; MOBINI; HOSSEINI, 2016; MEDEIROS et al, 2017; NORHASRI; HAMIDAH; FADZIL, 2017; REN; LAI; GAO, 2018). Outra motivação para a utilização de nanomateriais em concreto deriva da propriedade de autocicatrização, uma vez que a adição de

nanocápsulas tem potencial para gerar um processo de reparo de fissuras por meio da dissolução das cápsulas que liberam material cicatrizante do seu interior, o qual tende a fechar as fendas da estrutura de concreto (CHUNG et al., 2013; SEIFAN et al., 2018).

No entanto, o emprego dos nanomateriais em conjunto com os materiais cimentícios apresenta algumas complexidades. A primeira delas refere-se ao processo de mistura. Estudos relatam que a escolha de um método de mistura adequado é essencial para evitar a formação de aglomerados no interior da matriz cimentícia, os quais, quando formados, reduzem a atuação e eficácia do nanomaterial adicionado (SANCHEZ; SOBOLEV, 2010; BEHFARNIA; SALEMI, 2013; KHALOO; MOBINI; HOSSEINI, 2016; NORHASRI; HAMIDAH; FADZIL, 2017).

Outra dificuldade do uso de nanomateriais está relacionada com a quantidade adicionada. Diferentes pesquisadores (BEHFARNIA; SALEMI, 2013; PAULO; CAETANO; GERALDO, 2015; ISMAEL et al., 2016; KHALOO; MOBINI; HOSSEINI, 2016; KUMARI et al., 2016; BEHFARNIA, ROSTAMI, 2017; MEDEIROS et. al., 2017; REN; LAI; GAO, 2018) constataram um efeito prejudicial na trabalhabilidade, aumento no tempo de pega da mistura e redução nas propriedades mecânicas do material cimentício conforme a porcentagem de adição utilizada aumentava. Em função dessas limitações, a definição do processo de inserção do nanomaterial na mistura e o estudo de um limite ideal de adição são questões fundamentais, a serem definidas, para a obtenção de um material aprimorado e condizente com o inicialmente estabelecido no estudo.

Em relação a aplicação de materiais em escala reduzida em concreto, com o intuito de propiciar a ocorrência da autocicatrização, foram selecionados dois materiais para o presente trabalho, já empregados em revestimentos para materiais metálicos.

2.3.1 Mecanismo de ação dos LDHs contendo nitrito (NO_2^-)

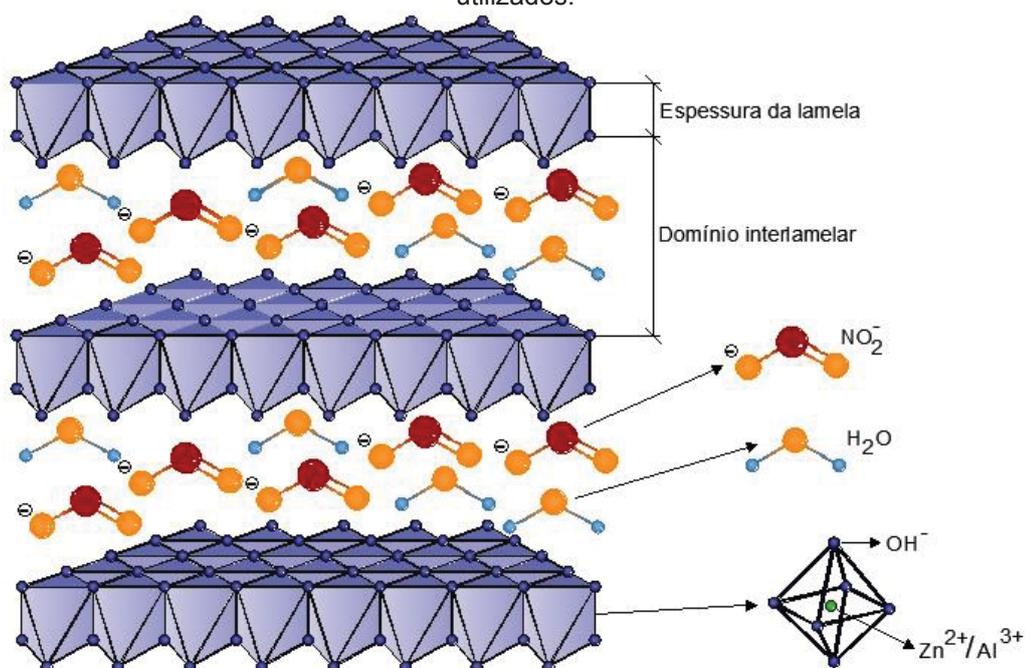
Os hidróxidos duplos lamelares (LDH), também chamados de argilas aniônicas ou compostos do tipo hidrotalcita, consistem em estruturas bidimensionais

organizadas que contêm espécies aniônicas e água no espaço entre as lamelas. Esses materiais podem ter origem natural ou podem ser sintetizados em laboratório (CREPALDI; VALIM, 1998; CARDOSO, 2006; CUNHA et al., 2010; DEIP, 2017).

A estrutura das lamelas é similar a da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), na qual os cátions estão localizados no centro de octaedros, que contêm ânions hidroxila (OH^-) em seus vértices. Os cátions centrais podem ser bivalentes (M^{2+}) ou trivalentes (M^{3+}), sendo então a fórmula química geral dos LDHs igual a $[\text{M}^{2+}_{(1-x)}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2](\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Os ânions (A^{n-}) juntamente com as moléculas de água, localizados no espaço interlamelar, promovem a eletroneutralidade do sistema e possibilitam o empilhamento das camadas de hidróxidos duplos (CREPALDI; VALIM, 1998; VACCARI, 1998; CUNHA et al., 2010; SUN; NEUPERGER; DEY, 2015; JAERGER et al., 2017).

Em relação ao material empregado no presente trabalho, o arranjo químico do LDH engloba cátions de zinco (Zn^{2+}) e alumínio (Al^{3+}) e o ânion nitrito (NO_2^-), e sua estrutura está representada na Figura 16.

Figura 16 - Representação esquemática da estrutura dos LDHs (Hidróxidos duplos lamelares) utilizados.



Fonte: Adaptado de Cunha et al. (2010).

Devido a sua configuração química e propriedades provenientes desta, os LDHs são explorados em diversos campos, seja como catalisadores, adsorventes para a remoção de poluentes em água residuais, na síntese de materiais cerâmicos avançados, em aplicações médicas como na liberação controlada de fármacos ou na produção de antiácidos, ou ainda como trocadores iônicos para capturar e confinar íons agressivos (CREPALDI; VALIM, 1998; RAKI; BEAUDOIN; MITCHELL, 2004; CARDOSO, 2006; CUNHA et al., 2010; ISLAM; PATEL, 2010; TEDIM et al., 2012; CARNEIRO et al., 2015; SUN; NEUPERGER; DEY, 2015; CASTRO et al., 2016; MOHAPATRA; PARIDA, 2016; DEIP, 2017; JAERGER et al., 2017; WU et al., 2017; YU et al., 2017; MANTOVANI et al., 2018; SUN et al., 2018).

No que concerne a sua utilização como trocador iônico, pesquisas recentes estudaram o uso dos LDHs como reservatórios para diferentes inibidores de corrosão, sendo adicionados no revestimento aplicado em superfícies metálicas. Quando há um estímulo, como falha no revestimento (risco), redução do pH do sistema ou contato com íons agressivos como os íons cloreto, o inibidor presente no domínio interlamelar é liberado, agindo para proteger a superfície metálica, e os íons agressivos, se presentes, são “aprisionados” em seu lugar. Esse sistema promove uma dupla proteção contra a corrosão, retardando a degradação dos substratos metálicos (TEDIM et al., 2012; CARNEIRO et al., 2015; TEDIM et al., 2016; DEIP, 2017; CAO et al., 2018).

Tedim et al. (2016) investigaram a aplicação de filmes de LDHs de zinco (Zn) e alumínio (Al), contendo nitrato (NO_3) ou óxido de vanádio (VO_x) como inibidores de corrosão, na superfície de placas de alumínio sujeitas a longos períodos de imersão em solução de cloreto de sódio (NaCl). Foram aplicadas as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e varredura do eletrodo vibratório (SVET). Com os resultados foi evidenciado que os sistemas utilizando os LDHs para proteção contra corrosão foram eficazes para aumentar a vida útil do metal mesmo com 1 mês de exposição das amostras à solução agressiva. Além disso, a técnica SVET possibilitou a obtenção de diferentes quantitativos para monitoramento da corrosão metálica.

Cao et al. (2018) estudaram filmes superhidrofóbicos constituídos por LDHs de zinco (Zn) e alumínio (Al) em combinação com o ácido láurico ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$) aplicados

em placas de alumínio. Para avaliar o sistema quanto à corrosão metálica, as placas foram imersas em solução de 3,5% de cloreto de sódio (NaCl) por 1 mês, sendo realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para acompanhamento das amostras. Os resultados de caracterização do filme produzido demonstraram que este possui excelente estabilidade, e essa característica auxiliou no alto efeito de proteção contra a corrosão observado nos resultados de EIS. Sendo assim, os autores consideram que o sistema produzido tem grande potencial para aplicação prática na indústria metálica.

Os inibidores de corrosão baseados nos íons nitrito (NO_2^-) são considerados os mais efetivos inibidores anódicos para minimizar a corrosão em barras de aço carbono envoltas por concreto (HANSSON; MAMMOLITI; HOPE, 1998; PAGE; NGALA; PAGE, 2000; GAIDIS, 2004; ANN et al., 2006; SOYLEV; RICHARDSON, 2008; GARCÉS et al., 2011; KRÓLIKOWSKI; KUZIAK, 2011; OKENIYI et al., 2014; CASTRO et al., 2016; CAO et al., 2017; FRONTINI; VÁZQUEZ; VALCARCE, 2017). Estes inibidores agem retardando o processo anódico de dissolução do metal, ou seja, eles elevam o potencial de corrosão do sistema para um valor mais “nobre” ou positivo (PAGE; NGALA; PAGE, 2000; GARCÉS et al., 2011).

Os inibidores mais comuns utilizados em concreto são o nitrito de cálcio e de sódio, sendo que seu emprego difundido entre os pesquisadores deve-se ao relativo baixo custo e a compatibilidade desses materiais com o concreto em si (GARCÉS et al., 2011; LI; GE; YANG, 2016; CAO et al., 2017). Os íons nitrito, quando presentes na matriz cimentícia, tem a capacidade de regenerar a camada passiva do metal e reduzir a degradação deste causada pela entrada de íons agressivos, como o cloreto (HANSSON; MAMMOLITI; HOPE, 1998; PAGE; NGALA; PAGE, 2000; GAIDIS, 2004; ANN et al., 2006; GARCÉS et al., 2011; INOUE et al., 2017). Além disso, foram reportados diferentes efeitos da presença de compostos a base de nitrito no próprio concreto, como mudança nas propriedades mecânicas, ação desses como um acelerador das reações de hidratação, redução da entrada de íons cloreto e até como agente para minimizar a carbonatação do concreto (ANN et al., 2006; SOYLEV; RICHARDSON, 2008; OKENIYI et al., 2014; LIANG et al., 2015; HUANG; WANG, 2016; LI; GE; YANG, 2016; KATO et al., 2019).

No entanto, a possível toxicidade de alguns desses materiais, tanto para o meio ambiente quanto para a saúde humana, limitou sua aplicação na proteção contra a corrosão em estruturas de concreto armado (PAGE; NGALA; PAGE, 2000; ZHOU; YANG; WANG, 2011). Somado a isso, quando a razão entre os íons nitrito e os íons agressivos presentes na pasta cimentícia ultrapassam um certo limite, ainda não bem delimitado pelos pesquisadores da área, a corrosão é acelerada e a degradação do metal e, conseqüentemente, da estrutura é acentuada (MONTICELLI; FRIGNANI; TRABANELLI, 2000; PAGE; NGALA; PAGE, 2000; BERKE; HICKS, 2004; ANN et al., 2006; GARCÉS et al., 2011; KRÓLIKOWSKI; KUZIAK, 2011). Sendo assim, para controlar a proporção de íons nitrito necessários para agir frente a presença de agentes agressivos e reduzir o contato humano ou a liberação desse material para o ambiente, a junção desse inibidor de corrosão com um nanorreservatório do tipo LDH surge como uma alternativa viável para a aplicação em estruturas de concreto armado localizadas em ambientes agressivos.

Além do apresentado, a aplicação desse sistema em materiais cimentícios é relevante pela possibilidade dos nanorreservatórios do tipo LDH de aprisionar os íons agressivos e, simultaneamente, liberar um inibidor, nesse caso os íons nitrito, com potencial de reagir com o concreto e formar compostos secundários na matriz, como o nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), conforme comprovado por Arce et al. (2016).

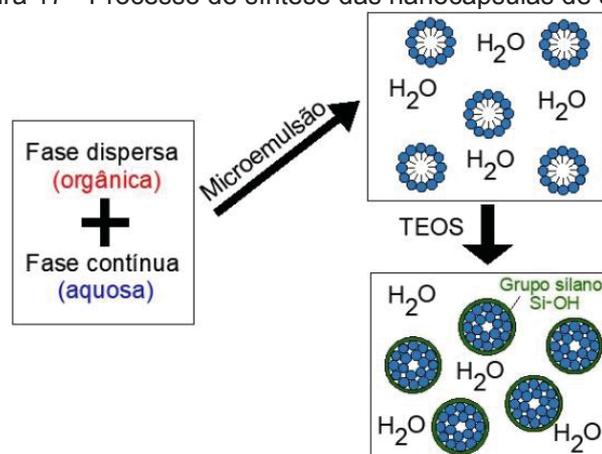
2.3.2 Mecanismo de ação das nanocápsulas de sílica (SiO_2)

O dióxido de silício ou sílica (SiO_2) tem sua superfície formada pela junção de grupos siloxanos (Si-O-Si) e grupos silanóis (Si-OH), sendo que estes últimos concentram-se na superfície externa e, dessa combinação, deriva a reatividade do material (BRAMBILLA, 2007; GONÇALVES, 2015). Devido a esse potencial de reação e por não ser um material tóxico, a sílica vem sendo explorada para uso em vários campos e com diferentes formatos e arranjos químicos (COTI et al., 2009; CHANG et al., 2010; BORISOVA; MOHWALD; SHCHUKIN, 2011; CHEN; FU, 2012; MAIA et al., 2012; QUERCIA et al., 2014; SAREMI; YEGANEH, 2014; JALAL et al., 2015; PEREZ et al., 2015; KHALOO; MOBINI; HOSSEINI, 2016; TAN et al., 2016; ZHAO; LIU; HU,

2016; MENDES; REPETTE; REIS, 2017; SHCHUKINA; SHCHUKIN; GRIGORIEV, 2017; MANTOVANI et al., 2018; MOHAMMED; ADAMU, 2018; EKINCI et al., 2019).

Um desses formatos consiste na sílica mesoporosa, inicialmente explorada por pesquisadores da Mobil Corporation em 1992, que consiste em um arranjo químico silicato/aluminossilicato, onde os poros são uniformes e excepcionalmente largos (SOUZA; MOHALLEN; SOUSA, 2011; GONÇALVES, 2015). Para obter esse formato, é utilizado o método sol-gel, onde o termo “sol” refere-se à formação de uma dispersão estável de partículas sólidas em um líquido (microemulsão) e o “gel” é formado pela agregação dessas partículas em uma rede contínua. O composto químico TEOS (tetraetoxissilano) é uma das bases mais comuns utilizadas nesse método para sintetizar a sílica ou materiais que a contêm (MAIA et al., 2012; GONÇALVES, 2015). Na Figura 17 está representado um esquema para confecção das nanocápsulas mesoporosas de sílica.

Figura 17 - Processo de síntese das nanocápsulas de sílica.

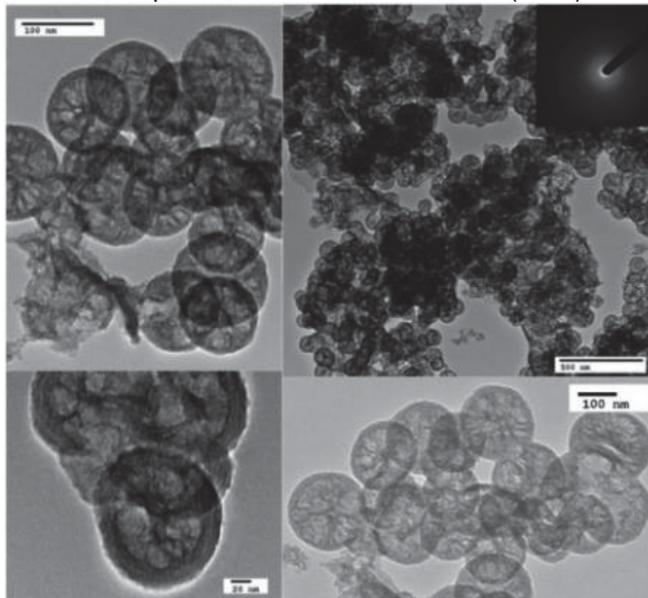


Fonte: A autora (2019).

Uma das vantagens do processo sol-gel é a possibilidade de estruturar o tamanho das partículas, o que resultou na produção de nanoestruturas e de nanocápsulas esféricas com diâmetro entre 100 e 150 nm, conforme demonstrado na Figura 18 (COTI et al., 2009; MAIA et al., 2012). Foi apontado por diferentes pesquisadores que o uso da sílica mesoporosa em nanocápsulas melhora a sua estabilidade mecânica e a espessura da camada superficial de silanol, além de aperfeiçoar a funcionalidade do material devido ao grande volume de poros e a sua

maior área superficial (COTI et al., 2009; CHANG et al., 2010; BORISOVA; MOHWALD; SHCHUKIN, 2011; CHEN; FU, 2012).

Figura 18 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de nanocápsulas de sílica.



Fonte: Maia et al. (2012).

Em relação a sua aplicação, as nanocápsulas de sílica são adicionadas ao revestimento e, após a aplicação deste na superfície metálica, formam uma barreira física que impede o início de corrosão em metais. É importante salientar que o tamanho reduzido proporciona uma dispersão homogênea e a boa adesão na matriz. Além disso, as propriedades da sílica mesoporosa encapsulada previamente mencionadas facilitam a junção desse material com agentes inibidores de corrosão e o controle da sua liberação para agir quando há estímulos como fissuração, redução de pH e presença de íons agressivos (BORISOVA; MOHWALD; SHCHUKIN, 2011; CHEN; FU, 2012; MAIA et al., 2012; SAREMI; YEGANEH, 2014; ZHAO; LIU; HU, 2016; SHCHUKINA; SHCHUKIN; GRIGORIEV, 2017).

Borisova, Mohwald e Shchukin (2011) estudaram a eficiência de nanocápsulas de sílica mesoporosa carregadas com um inibidor de corrosão (Benzotriazol – BTA) como proteção anticorrosiva em revestimento (SiOx/ZrOx) aplicado em alumínio em contato com solução de 0,1 mol/L de cloreto de sódio (NaCl). A ação protetiva foi avaliada com a técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET). Os resultados mostraram que as nanocápsulas bloquearam os microporos e trincas

do revestimento, melhorando a sua propriedade de barreira física. Além disso, o inibidor foi liberado com a redução do pH (áreas anódicas) e um efeito de autocicatrização foi detectado, demonstrando a eficiência do sistema anticorrosivo.

Shchukina, Shchukin e Grigoriev (2017) avaliaram o uso de nanocápsulas de sílica mesoporosa contendo um inibidor de corrosão (8-hidroxiquinolila) em um revestimento polimérico, aplicado em aço carbono. O desempenho do sistema anticorrosivo foi testado no ensaio em câmara de névoa salina (ISO 9227, 2012) com 260 e 1000 horas de exposição. A adição de 2% de nanocápsulas na matriz do revestimento resultou em uma redução significativa na formação de bolhas e na degradação do metal, redução de 4 vezes em comparação com o revestimento sem nanocápsulas, mesmo com 1000 horas de exposição.

Em relação a aplicação em concreto, a sílica vem sendo utilizada como adição para aperfeiçoar diferentes características do material, porém mais frequentemente em outros formatos e dimensões (sílica ativa, nanosílica em pó). Diversas pesquisas prévias obtiveram resultados satisfatórios com o uso da sílica, seja melhorando a resistência mecânica e à abrasão do concreto, refinando a estrutura dos poros e densificando a região de interface agregado/pasta, gerando novos produtos na matriz cimentícia e, conseqüentemente, aumentando a durabilidade da estrutura (QING et al., 2007; SAID et al., 2012; SHAMSAI et al., 2012; QUERCIA et al., 2014; JALAL et al., 2015; KHALOO; MOBINI; HOSSEINI, 2016; MENDES; REPETTE; REIS, 2017; MOHAMMED; ADAMU, 2018).

No contexto da autocicatrização, a sílica vem sendo explorada em diferentes configurações isoladamente e em conjunto com outros agentes cicatrizantes (FICKERT et al., 2012; WANG et al., 2012; ZHOU et al., 2013; XUE et al., 2014; DING et al., 2016; TAN et al., 2016), sendo que sua utilização em escala reduzida é apontada como uma das alternativas promissoras para criação de concretos autocicatrizantes aplicáveis (PEREZ et al., 2015).

Tan et al. (2016) encapsularam sol de sílica, dispersão estável de partículas nanométricas de sílica amorfa (ISMAEL; SALOMÃO; PANDOLFELLI, 2006), com uso de um revestimento polimérico e aplicaram as cápsulas em concreto, 5% em relação ao volume de concreto, a fim de avaliar sua capacidade de atuação como agente

autocicatrizante. Para esta análise foram realizados ensaios de resistência à compressão axial, resistência à flexão e absorção de água por capilaridade antes e após a microfissuração das amostras de concreto.

Com a obtenção dos resultados, os pesquisadores (TAN et al., 2016) observaram que houve aumento nos valores de resistência à compressão e à flexão, mesmo após a microfissuração, para os concretos contendo as cápsulas com sílica. Além disso, as cápsulas auxiliaram na estabilidade da propriedade de absorção de água por capilaridade, ou seja, os valores de absorção para o concreto fissurado contendo as cápsulas manteve-se o mesmo do concreto íntegro, indicando que a cicatrização foi eficiente. Por fim, Tan et al. (2016) concluíram que o uso da sílica nesse formato tão amorfo proporcionou uma formação mais eficiente de géis de C-S-H na matriz cimentícia e, conseqüentemente, gerou um efeito de autocicatrização mais eficaz no concreto.

Levando em consideração o emprego já explorado da sílica como adição em concreto e o potencial de aplicação das nanocápsulas de sílica no campo da autocicatrização, a junção desses dois sistemas têm potencial para aperfeiçoar os sistemas construtivos já existentes e aumentar a durabilidade de estruturas expostas a ambientes agressivos.

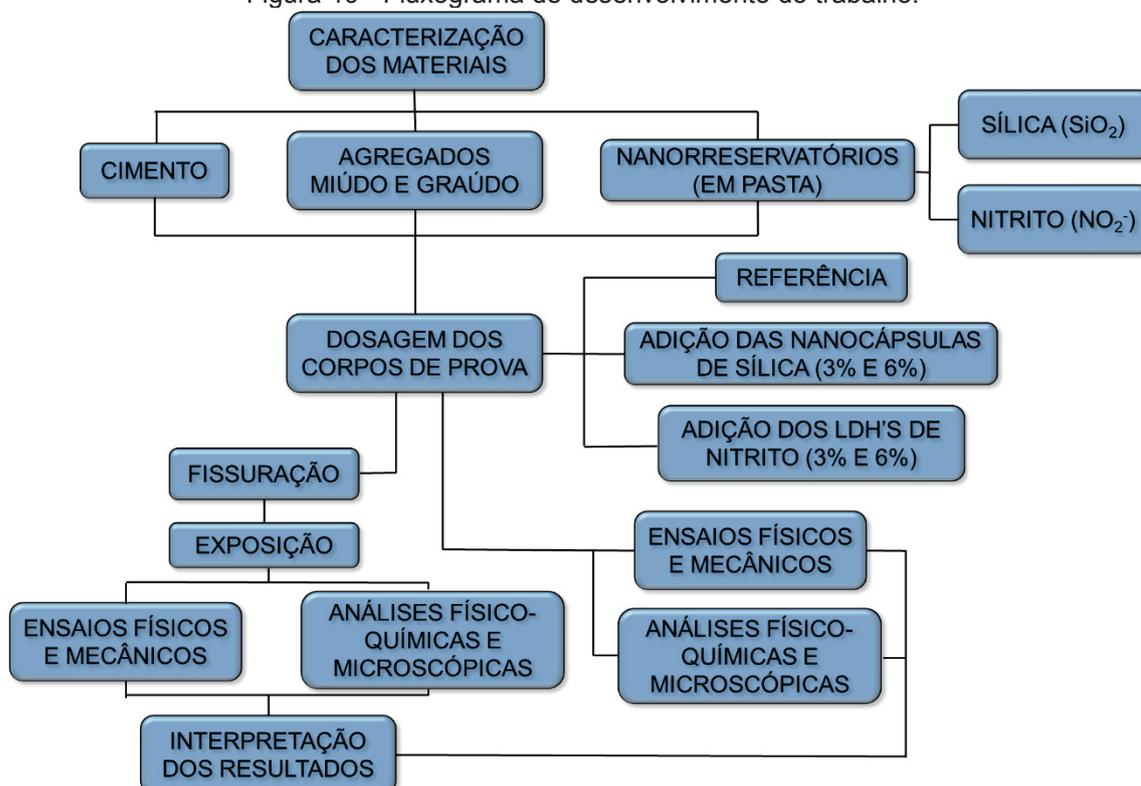
3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção estão dispostos o programa experimental e uma descrição dos materiais e dos métodos empregados no presente trabalho.

O programa experimental foi elaborado com o intuito de compreender a interação entre os nanorreservatórios de sílica (SiO_2) e os LDHs de nitrito (NO_2^-) e os compostos do concreto, quando estes são adicionados, separadamente, em concreto, em teores conhecidos. Simultaneamente, a estratégia experimental visou avaliar a resposta desse material cimentício com adição, quando sujeitos a condições agressivas de exposição, em contato com íons cloreto e sulfato.

No fluxograma apresentado na Figura 19 estão dispostas, resumidamente, as etapas que compõe o presente trabalho, bem como as variáveis analisadas durante a pesquisa.

Figura 19 - Fluxograma de desenvolvimento do trabalho.



Fonte: A autora (2019).

3.1 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

O aglomerante empregado nas dosagens foi o CPV – ARI, proveniente da empresa Cauê, sendo este escolhido com o propósito de compreender os efeitos da adição dos nanorreservatórios sem a interferência de outras adições, como escória e pozolana, que fazem parte da composição química de outros tipos de cimento. Este foi caracterizado conforme a normatização técnica NBR 16697 (2018), fazendo uso dos ensaios dispostos na Tabela 4 e, em pastilha prensada, pela técnica de fluorescência de raios-X (XRF) em equipamento Espectrofotômetro Panalytical, modelo Axios Max, em acordo com a NBR 14656 (2001).

Tabela 4 - Normatização utilizada para caracterização do cimento.

ENSAIOS	NORMAS TÉCNICAS
Resistência à compressão	NBR 7215 (1996)
Expansão	NBR 11582 (2016)
Índice de Finura (peneirador aerodinâmico)	NBR 12826 (2014)
Massa específica	NBR 16605 (2017)
Pasta de consistência normal	NBR 16606 (2017)
Tempo de pega	NBR 16607 (2017)
Finura (método Blaine)	NBR 16372 (2015)

Fonte: A autora (2019).

Os agregados miúdo e graúdo utilizados são provenientes da região metropolitana de Curitiba-PR e foram caracterizados do ponto de vista físico-químico, previamente a dosagem dos concretos, por meio dos ensaios propostos nas normatizações relacionadas na Tabela 5 e por meio das técnicas de difração de raios-X (XRD) e de difração de elétrons retro-espalhados (EBSD). Sendo que a análise de EBSD consiste em uma técnica micro analítica, aplicada em conjunto com a microscopia eletrônica (SEM), que fornece uma imagem por contraste de bandas (mapa de contorno de grãos) e proporciona a caracterização da amostra pela estrutura e orientação cristalina de sua superfície, com determinada magnificação.

A técnica de XRD foi realizada na amostra em pó, em equipamento da marca Bruker, modelo D8 Advanced Eco, com alvo de tubo de raios-X de cobre e

comprimento de onda (λ) igual a 1,54 Å, operando com tensão de 40 kV e corrente elétrica de 25 mA. Os parâmetros da análise foram: ângulo de 5° a 70°, passo de 0,02° por 0,1 s. A identificação das fases foi realizada com software EVA da marca Bruker e bando de dados cristalográficos COD (crystallography open dat).

Para a caracterização do agregado por EBSD, a amostra foi submetida a cortes de precisão utilizando disco diamantado, com uso do equipamento ISOMET 1000, marca BUEHLER. O segmento fatiado de dimensões aproximadas de (20x30) mm e 5 mm de espessura foi embutido em resina epóxi, Epothin Epoxy, marca BUEHLER, à frio. A amostra desmoldada passou por um processo de polimento, em politriz de baixa rotação, modelo METASERV 250, marca BUEHLER, com uso do carbeta de silício na granulidade de 600 e 1000 grit por 5 min, e pasta de diamante de granulometrias de 9, 6, 3, 1, 0,25 μm por 30 min, em cada etapa. Após o polimento final, a identificação das fases mineralógicas foi realizada em equipamento TESCAN, modelo VEGA 3. Com tamanho do passo de aproximadamente 1,0 μm , MAD (“mean angular deviation”) médio inferior a 1, magnificação de 100 vezes e 12 horas de varredura para a aquisição a imagem final.

Tabela 5 - Normatização utilizada para caracterização dos agregados.

ENSAIOS	NORMAS TÉCNICAS
Distribuição granulométrica	NBR NM 248 (2003)
Massa específica e massa específica aparente	NBR NM 52 (2009)/NBR NM 53 (2009)
Massa unitária e volume de vazios	NBR NM 45 (2006)
Absorção de água	NBR NM 30 (2001)/NBR NM 53 (2009)
Material pulverulento por lavagem	NBR NM 46 (2003)
Índice de forma	NBR 7809 (2006)
Reatividade álcali-agregado	NBR 15577 (2008)

Fonte: A autora (2019).

A água utilizada nas concretagens foi proveniente da rede pública de abastecimento, oferecida pela empresa Sanepar, atendendo aos padrões de potabilidade estabelecidos pela portaria n° 36 do Ministério de Saúde (1990).

Os nanorreservatórios de sílica (SiO_2) e os LDHs de nitrito (NO_2^-) foram adquiridos junto a empresa *Smallmatek* (SMT) em configuração pastosa (material diluído em solução aquosa), e caracterizados por microscopia eletrônica de varredura

(FEG/SEM com EDS), XRD e XRF. Além das técnicas mencionadas, foi realizado o ensaio proposto para caracterização de materiais pozolânicos com uso do método Chapelle modificado, conforme NBR 15895 (2010). A caracterização ocorreu com a finalidade de compreender a natureza química das adições e prever as possíveis interações microestruturais entre estas e a matriz cimentícia.

O ensaio de XRF seguiu os procedimentos citados para o aglomerante. A análise de XRD foi realizada, após secagem a 80 °C por 24 h e posterior moagem das amostras, sendo obtidas 2 g de cada amostra em pó, em equipamento de difração Bruker seguindo os mesmos parâmetros utilizados para os agregados, sendo utilizados os padrões do “Crystallography Open Dat (COD)” e do software MATCH! (Phase Identification from Powder Diffraction) como base comparativa para as fases identificadas. A técnica de FEG/SEM com EDS foi realizada em cerca de 1 g de material, após secagem das amostras em estufa de 80 °C por 24 h, em equipamento TESCAN, modelo VEGA 3, sendo as amostras previamente metalizadas com ouro.

3.2 DOSAGEM DE CONCRETO

A partir da caracterização prévia dos materiais e de um estudo laboratorial de traço baseado no método sugerido pela equipe de FURNAS (1997), que se baseia inicialmente no consumo de aglomerante previamente estabelecido, adotou-se uma composição padrão para o concreto de 1: 2,15: 2,86: 0,58 (cimento: agregado miúdo: agregado graúdo: água/cimento), com um consumo de cimento de 351 kg/m³.

Os nanorreservatórios de sílica e os LDHs de nitrito foram adicionados, separadamente, ao concreto com teores previamente definidos, sendo estes de 3,0% e 6,0% em relação a massa de cimento, baseados nas porcentagens máximas utilizadas por Dong et al. (2016) e Giannaros, Kanellopoulos e Al-Tabba (2016) e para um estudo comparativo da interação entre o material adicionado e o cimento hidratado. Além disso, foi confeccionado um concreto sem adição, com o intuito de ser uma referência no momento de comparação de resultados, totalizando em cinco misturas de concreto analisadas.

Na Tabela 6 estão contidos os consumos de cada material, em kg/m^3 , para os cinco traços de concreto confeccionados e as principais informações referentes ao processo de moldagem dos concretos e as suas características no estado fresco. Para cada traço moldado, foi realizado o ensaio de abatimento do tronco de cone ou “Slump Test”, conforme NBR NM 67 (1998).

Tabela 6 – Informações sobre os traços de concreto confeccionados: consumo de materiais (kg/m^3) e dados obtidos no processo de moldagem.

TRAÇO	MATERIAIS QUANTIDADES (kg/m^3)						TEMP. AMBIENTE (°C)	ABATIMENTO (mm)
	Cimento	Ag. Miúdo	Ag. Graúdo	Água	LDHs de NO_2^-	Nanocápsulas de SiO_2		
Referência (REF)	351,0	757	1007	203,2	-	-	22	115
Concreto com 3% de LDHs de nitrito (N3)	350,1	757	1007	203,2	10,53	-	20	70
Concreto com 3% de nanocápsulas de sílica (S3)	350,0	757	1007	203,2	-	10,53	23	95
Concreto com 6% de LDHs de nitrito (N6)	349,6	757	1007	203,2	21,06	-	20	35
Concreto com 6% de nanocápsulas de sílica (S6)	349,3	757	1007	203,2	-	21,06	23	70

Fonte: A autora (2019).

Considerando que as adições apresentavam um aspecto pastoso macroscopicamente, estas foram incorporadas a mistura de concreto com uso do método comumente utilizado para aditivos, ou seja, previamente misturadas em parte da água de amassamento e acrescentadas na mistura de concreto já homogeneizada, conforme demonstrado na Figura 20a.

A escolha desse método teve como finalidade evitar que as adições formassem aglomerados, os quais poderiam prejudicar o comportamento reológico da mistura, e manter tanto a uniformidade do concreto no estado fresco (Figura 20b) quanto a integridade e as características do concreto endurecido.

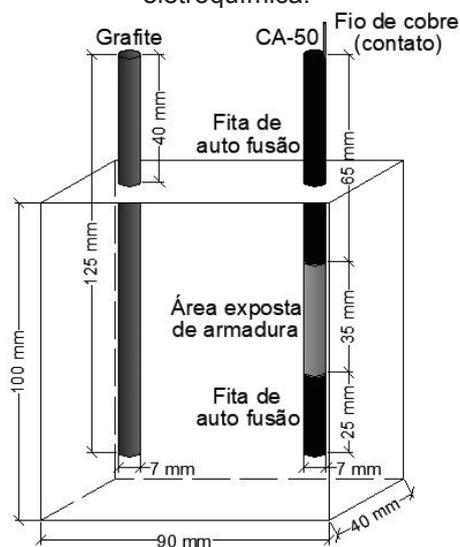
Figura 20 - a) Adição dos LDHs de nitrito em concreto, teor de 6%; b) Aspecto final do concreto contendo 6% de LDHs de nitrito.



Fonte: A autora (2019).

Para cada um dos cinco concretos confeccionados foram moldados corpos de prova cilíndricos, com diâmetro de 100 mm e altura de 200 mm, em conformidade com a NBR 5738 (2015), e corpos de prova prismáticos, com dimensões de (40 x 90 x 100) mm, contendo eletrodos de aço carbono (CA-50) e de grafite, específicos para o acompanhamento eletroquímico das amostras, baseado no estudo de Bragança (2014). Previamente a moldagem, as hastes de aço carbono passaram por limpeza química (ASTM G1-03, 2011) e parte de sua área foi protegida com fita de auto fusão com o intuito de limitar a área de análise da interação entre o metal e o concreto, como apresentado na Figura 21.

Figura 21 - Esquema dos corpos de prova prismáticos de concreto moldados para análise eletroquímica.



Fonte: Adaptado de Bragança (2014).

O processo de adensamento dos corpos de prova prismáticos foi realizado com utilização de uma mesa vibratória, com intuito de não danificar os eletrodos de grafite e ainda atingir a homogeneidade do material.

Após a moldagem, todos os corpos de prova foram mantidos em laboratório e desformados com 24 h. A cura dos corpos de prova foi realizada em câmara úmida com temperatura de (22 ± 2) °C e umidade relativa do ar maior do que 95% até a idade de 28 dias.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS CONCRETOS COM E SEM ADIÇÃO DOS NANORRESERVATÓRIOS DE SÍLICA E LDHS DE NITRITO

Parte dos corpos de prova cilíndricos foi avaliada com intuito de compreender os efeitos das adições em conjunto com a matriz cimentícia no decorrer do tempo, sem a influência do processo de fissuração e autocicatrização.

Para caracterizar o concreto de referência e as possíveis mudanças mecânicas nos concretos contendo as adições, foram realizados os ensaios de resistência à compressão axial (NBR 5739, 2007), resistência à tração por compressão diametral (NBR 7222, 2011) e módulo de elasticidade estático (NBR 8522, 2008) nas idades de 28, 90 e 180 dias.

Os ensaios mecânicos foram realizados em prensa da marca EMIC com capacidade de carga de 200 tf, sendo que foram ensaiados 3 corpos de prova por traço de concreto para resistência à tração e módulo estático e 5 corpos de prova para resistência à compressão, para cada idade de análise.

As propriedades físicas e químicas dos concretos foram avaliadas por meio das técnicas de resistividade elétrica superficial e velocidade de propagação de ondas ultrassônicas (NBR 8802, 2013) com monitoramento periódico até os 250 dias; pelo ensaio de absorção de água por capilaridade realizado aos 28 e 180 dias, conforme NBR 9779 (2012); e pela técnica de XRD realizada aos 180 dias de idade das misturas de concreto.

A técnica de resistividade elétrica foi realizada nos corpos de prova em condição saturada com o método dos quatro eletrodos de Wenner e equipamento da marca Proceq com faixa de medição entre 1 e 1000 k Ω .m. Considerando que o monitoramento foi realizado em corpos de prova cilíndricos, aplicou-se um coeficiente de fator de forma nos resultados de 0,377, valor este recomendado pela UNE 83988-2 (2014). As leituras de velocidade de propagação de ondas ultrassônicas no interior dos corpos de prova cilíndricos de concreto, em condição seca, foram realizadas por transmissão direta, posicionando os transdutores, de 54 kHz, nas faces opostas do corpo de prova com equipamento da marca Proceq, modelo PUNDIT PL-200. Os corpos de prova utilizados para monitoramento contínuo utilizando as duas técnicas foram os mesmos em todas as leituras, sendo 2 corpos de prova por mistura de concreto, e todos foram mantidos em câmara úmida nos intervalos de ensaio.

Para o ensaio de absorção de água por capilaridade foram avaliados 3 corpos de prova por mistura de concreto, nas duas idades analisadas, sendo os resultados expressos em gramas de água absorvidas por centímetro quadrado de concreto em um período de 72h de contato, seguindo o proposto pela NBR 9779 (2012).

Para a realização do ensaio de XRD, as amostras com 180 dias passaram por um processo de moagem para obtenção de cerca de 10 g de material em pó de cada mistura de concreto. A análise foi realizada em equipamento de difração Bruker, modelo D8 Advanced Eco, com radiação de cobre, comprimento de onda λ de 1,54 Å, varredura em 2θ entre 5° e 70°, tensão de 40 kV, corrente de 25 mA, passo de 0,02° a cada 0,1 s, sendo utilizados os padrões do “Crystallography Open Dat (COD)” e do software MATCH! (Phase Identification from Powder Diffraction) para identificação das fases químicas.

Por fim, as amostras foram observadas em superfície de fratura por meio da técnica microscópica de FEG/SEM com EDS nas idades de 28, 90 e 180 dias, em equipamento TESCAN, modelo VEGA 3, sendo que todos os fragmentos foram previamente metalizados com ouro.

Todos corpos de prova cilíndricos que não passaram pelo processo de fissuração foram mantidos em câmara úmida [(22 \pm 2) °C e U.R.>95%] até as idades definidas para realização dos ensaios.

3.4 ENVELHECIMENTO DOS CONCRETOS EM DIFERENTES AMBIENTES DE EXPOSIÇÃO

Os corpos de prova cilíndricos que passaram pelo processo de fissuração, juntamente com os corpos de prova prismáticos, foram divididos em grupos e submetidos a diferentes ambientes de exposição para envelhecimento, sendo estes:

- Câmara úmida – parte das amostras, compreendendo os cinco traços de concreto, foi mantida em câmara úmida com temperatura de $(22 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar acima de 95% como padrão de referência para futuras comparações.

- Envelhecimento em ambiente externo – mantidos em ambiente atmosférico natural na cidade de Curitiba – PR (Figura 22), a uma temperatura entre $7 ^\circ\text{C}$ e $28 ^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar entre 41 e 99% (INMET, 2018), com o intuito de acompanhar o efeito das adições em concreto sem contato com íons agressivos.

Figura 22 - Corpos de prova de concreto expostos em ambiente externo.



Fonte: A autora (2019).

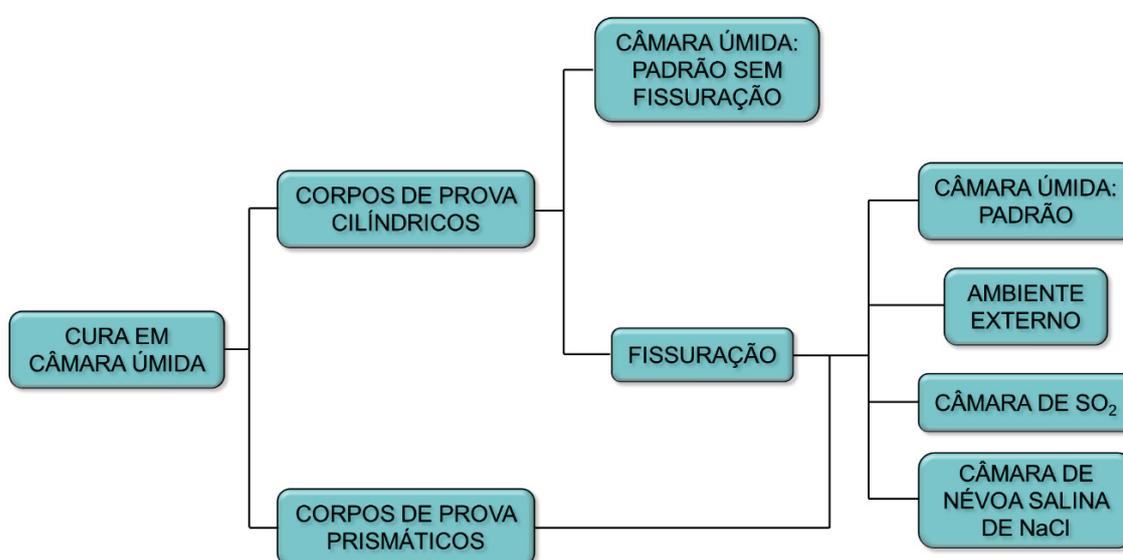
- Envelhecimento em câmara de dióxido de enxofre (SO_2) – mantidos sob ciclos diários de molhagem e secagem, sendo a primeira fase de 8 h a temperatura de $40 ^\circ\text{C}$ em atmosfera úmida saturada, com concentração de 2% de SO_2 em massa em relação ao volume da câmara, utilizando solução de NaSO_2 ; e a segunda fase de 16 h em condições ambiente; seguindo procedimento adaptado da NBR 8096 (1983).

- Envelhecimento em câmara de névoa salina de cloreto de sódio (NaCl) – mantidos sob ciclos diários de molhagem e secagem, sendo a primeira fase de 8 h a

temperatura de 40 °C em atmosfera úmida saturada, com concentração de 5% de NaCl em massa em relação ao volume de água; e a segunda fase de 16 h a temperatura de 25 °C; seguindo procedimento adaptado da NBR 8094 (1983).

No fluxograma da Figura 23 estão apresentados a divisão dos corpos de prova e os procedimentos adotados para envelhecimento das amostras de concreto armado.

Figura 23 - Fluxograma da divisão e disposição dos corpos de prova de concreto em diferentes ambientes de exposição.



Fonte: A autora (2019).

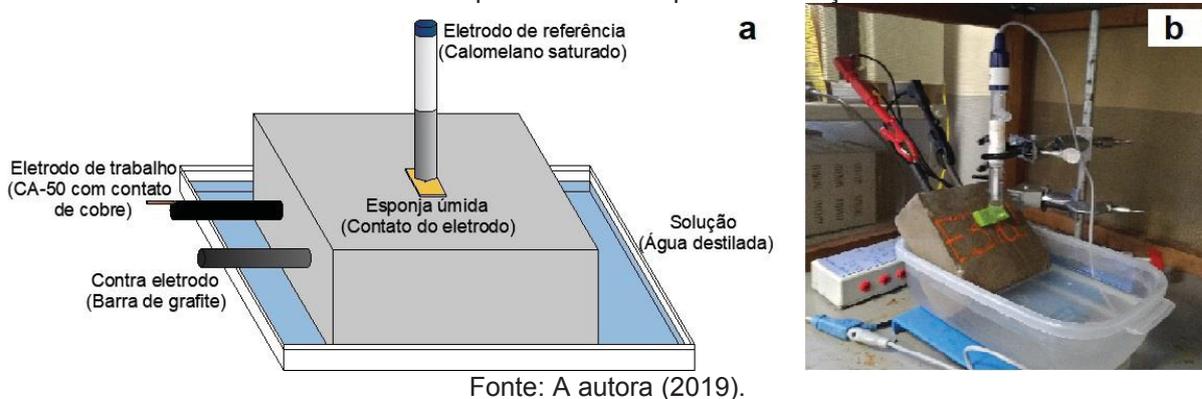
Os corpos de prova cilíndricos fissurados e os corpos de prova prismáticos foram expostos às diferentes condições já descritas por 180 dias, sendo realizados diferentes ensaios no decorrer desse tempo.

3.5 ANÁLISE ELETROQUÍMICA DOS CORPOS DE PROVA PRISMÁTICOS EXPOSTOS A DIFERENTES MEIOS

Os corpos de prova prismáticos de concreto moldados com armadura de aço carbono (CA-50) não passaram pelo processo de fissuração prévia, no entanto, foram expostos às diferentes condições juntamente com os corpos de prova cilíndricos

fissurados, como demonstrado no fluxograma contendo a divisão dos corpos de prova (Figura 23). Seu monitoramento foi realizado pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) antes e ao longo do processo de exposição, em conformidade com a ASTM G106-89 (2015). Na Figura 24a está apresentada uma representação esquemática do sistema necessário para realização do ensaio eletroquímico. Na Figura 24b está disposto o sistema de célula eletroquímica real utilizado no presente trabalho.

Figura 24 - a) Representação esquemática de célula eletroquímica para ensaio de EIS; b) Sistema de célula eletroquímica utilizado para as medições.



Após 28 dias de cura úmida, os concretos foram caracterizados por EIS, previamente à exposição, com intuito de detectar a distribuição dos nanorreservatórios de sílica e LDHs de nitrito na matriz cimentícia e determinar a resposta eletroquímica inicial dessas adições em concreto. Na sequência, com os corpos de prova já expostos, foram realizadas leituras de EIS aos 28, 90 e 180 dias de exposição, sendo que os cinco traços de concreto (REF, N3, N6, S3, S6) foram avaliados em cada uma das quatro exposições (câmara úmida, ambiente externo, câmara de névoa salina, e câmara de SO₂).

Os ensaios foram realizados em sistema eletroquímico da marca Ecochemie, modelo Autolab – PGSTAT 100. Para as medições foi aplicado um sinal de amplitude de 25 mV, em um intervalo de frequência de 1 MHz a 0,01 Hz, em potencial de circuito aberto (estabilizado, previamente à medição, por 60 s), sendo adquiridos 7 pontos por década, utilizando metodologia similar à de Serdar, Zulj e Bjegovic (2013) e Bragança et al. (2016). Foram analisados 2 corpos de prova por traço de concreto, em cada uma

das exposições, sendo que os resultados apresentados correspondem a um corpo de prova selecionado, entre os dois analisados, pela regularidade e continuidade nos dados durante as idades do estudo. No momento das leituras os corpos de prova encontravam-se saturados e as medidas foram realizadas em relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado.

3.6 ESTUDO DO PROCESSO DE AUTOCICATRIZAÇÃO DOS CONCRETOS EXPOSTOS A DIFERENTES MEIOS

Após 28 dias em cura úmida, parte dos corpos de prova cilíndricos foram fissurados, previamente a sua exposição a diferentes condições, com a finalidade de visualizar o processo de autocicatrização, sendo que foram englobados nessa fase o traço de referência e os outros quatro traços contendo as adições de nanorreservatórios de sílica e LDHs de nitrito, nos teores de 3,0% e 6,0%.

3.6.1 Procedimento de fissuração

As fissuras foram produzidas com uso da prensa da marca EMIC, com capacidade de carga de 200 tf, e com a metodologia do ensaio de resistência à tração por compressão diametral (NBR 7222, 2011), seguindo o proposto por Roig-Flores et al. (2015).

Esse método foi adotado por permitir o controle da abertura das fissuras, sendo que Roig-Flores et al. (2015) relataram aberturas entre 0 e 0,3 mm e Suleiman e Nehdi (2018) obtiveram aberturas entre 0,05 e 0,5 mm. Além desse aspecto, as fissuras surgem no centro do corpo de prova devido ao posicionamento deste durante o ensaio (Figura 25), o que facilita a visualização e a posterior coleta de amostras na região da abertura.

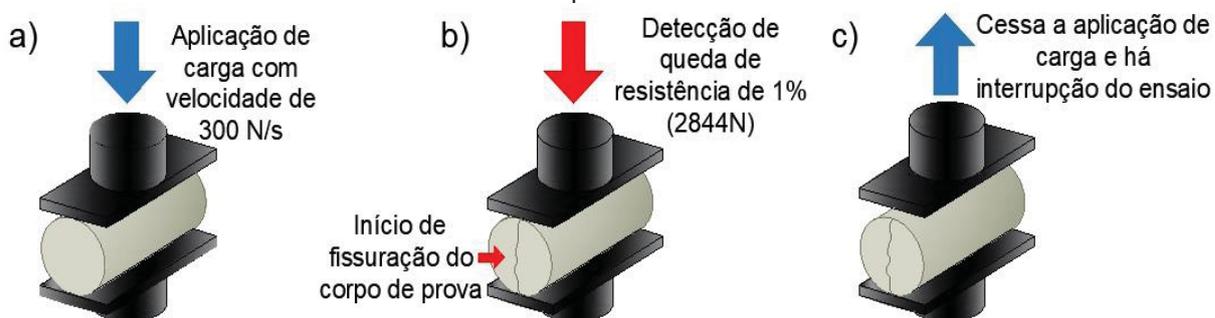
Figura 25 - Posicionamento de corpo de prova cilíndrico durante procedimento de fissuração.



Fonte: A autora (2019).

Com a finalidade de controlar a aplicação do carregamento e evitar a ruptura dos corpos de prova foi definido um procedimento de fissuração representado no esquema da Figura 26. O processo ocorre com a aplicação contínua da carga com uma velocidade baixa (300 N/s) para acompanhamento visual do corpo de prova e da curva de carregamento (Figura 26a). Na sequência do ensaio, há um princípio de fissuração no corpo de prova e a prensa detecta uma queda de resistência do concreto (Figura 26b). Quando a queda de resistência do concreto chega a 1% (290 kgf ou 2844 N), sendo esse 1% em relação a carga máxima delimitada para o ensaio (29000 kgf ou 284393 N), a prensa interrompe a aplicação de carga e alivia o carregamento (Figura 26c).

Figura 26 – Procedimento de fissuração: a) Aplicação de carga com baixa velocidade; b) Início de fissuração e queda de resistência do concreto; c) Interrupção do ensaio e liberação da carga aplicada.



Fonte: A autora (2019).

Utilizando esse procedimento foram obtidos os corpos de prova com fissuração prévia para exposição em diferentes ambientes e acompanhamento do processo de autocicatrização. Todas as aberturas selecionadas para o estudo ficaram

compreendidas em um intervalo de 0,1 e 0,4 mm, verificadas com fissurômetro da marca Celco, ampliação de 8 vezes e escala 0,1 mm.

3.6.2 Ensaios de monitoramento do processo de autocicatrização

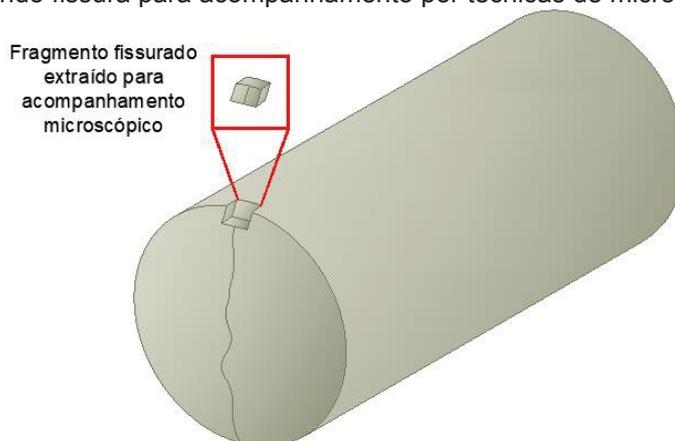
Em relação aos corpos de prova previamente fissurados, após 28 e 180 dias de exposição nas diferentes condições de envelhecimento já explicitadas (Figura 23), foram realizados os ensaios de absorção de água por capilaridade (NBR 9779, 2012) e resistência à tração por compressão diametral (NBR 7222, 2011), sendo utilizados 3 corpos de prova por traço de concreto em ambos os ensaios. A propriedade mecânica de resistência à tração foi aplicada nessa etapa por ser uma das primeiras a ser afetada por mudanças microestruturais no concreto (MÜLLAUER; BEDDOE; HEINZ, 2013; PEREIRA, 2015).

A técnica de resistividade elétrica superficial foi empregada, com monitoramento periódico até os 180 dias de exposição das amostras, em 2 corpos de prova por traço de concreto, seguindo o procedimento descrito para os corpos de prova sem fissuração; a fim de analisar os efeitos das adições durante o processo de autocicatrização e em contato com ambientes agressivos.

Com o início da exposição dos corpos de prova cilíndricos fissurados a diferentes ambientes iniciou-se um monitoramento dos concretos com as técnicas de microscopia ótica e FEG/SEM com EDS, realizadas aos 28, 90 e 180 dias de exposição. Esse estudo contínuo teve por finalidade acompanhar as interações entre a matriz cimentícia e as adições estudadas, além de observar o processo de autocicatrização do material ao longo do tempo.

As imagens de microscopia ótica foram obtidas em equipamento SEM Sample Preparation System Technoorg Linda, modelo SC-1000, utilizando a câmera CCD de alta resolução com zoom manual de 50 a 400 vezes de ampliação. A técnica de FEG/SEM com EDS foi realizada, em equipamento TESCAN, modelo VEGA 3, sem metalização prévia, sendo que as amostras avaliadas nas duas técnicas foram retiradas da região contendo a fissura conforme Figura 27.

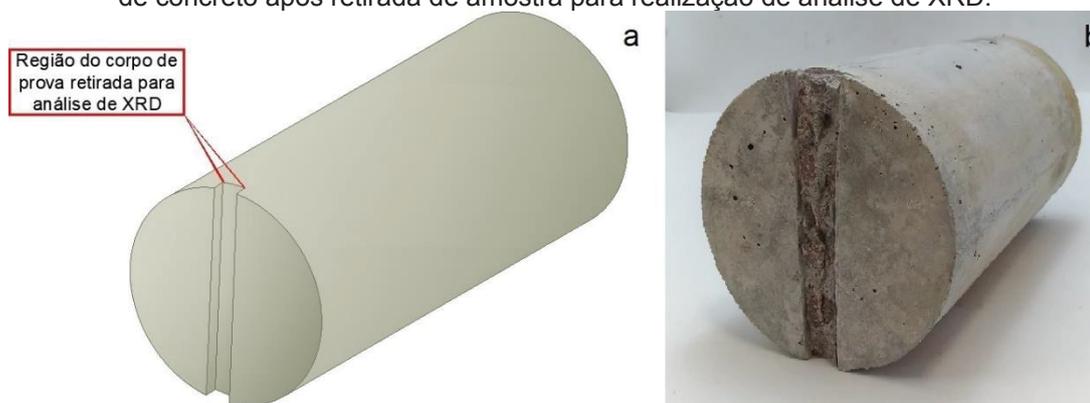
Figura 27 - Representação esquemática da região de retirada de amostras nos corpos de prova contendo fissura para acompanhamento por técnicas de microscopia.



Fonte: A autora (2019).

Após 180 dias de exposição das amostras, foi realizado a análise do material por XRD, sendo que o material para o ensaio foi retirado da região da fissura (Figura 28) e passou por um processo de moagem para obtenção de cerca de 5 g de amostra em pó para cada mistura de concreto.

Figura 28 – a) Representação esquemática da região de retirada de amostras nos corpos de prova contendo fissura para realização da análise de XRD após 180 dias de exposição; b) Corpo de prova de concreto após retirada de amostra para realização de análise de XRD.



Fonte: A autora (2019).

As definições do ensaio seguem aquelas apresentadas anteriormente para os concretos sem fissuração, sendo que a identificação das fases químicas foi realizada com uso do banco de dados do “Crystallography Open Dat (COD)” e do software MATCH! (Phase Identification from Powder Diffraction) para determinação dos produtos formados durante a evolução do processo de autocicatrização dos concretos em diferentes ambientes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção estão apresentados os resultados obtidos no presente trabalho, referentes a caracterização dos materiais, ao desempenho dos concretos confeccionados e ao processo de autocatrização ao longo do tempo; além das conclusões geradas na interpretação e discussão destes.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

Os resultados da caracterização do cimento selecionado, cimento Portland CPV-ARI, estão apresentados nas Tabela 7 e Tabela 8. Os valores obtidos encontram-se dentro das especificações técnicas que classificam esse cimento como de alta resistência inicial (NBR 5733, 1991) e atendem os requisitos de cimento Portland da NBR 16697 (2018).

Tabela 7 – Caracterização física do cimento.

Propriedades	Cimento CPV ARI	
Resistência à compressão (MPa)	1 dia	15,7
	3 dias	29,7
	7 dias	34,4
Expansabilidade (mm)		0,0
Finura (%)	#75 μm (n° 200)	1,2
	#45 μm (n° 325)	1,4
Massa específica (g/cm ³)		3,03
Consistência normal (%)		29,8
Tempo de pega (h:min)	Início de pega	3:50
	Fim de pega	5:50
Finura método Blaine (cm ² /g)		4900

Fonte: A autora (2019).

Tabela 8 - Caracterização química do cimento por XRF.

CaO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	P. F. (%)	Soma (%)
61,69	18,72	4,27	2,88	4,04	2,77	1,13	0,09	0,15	0,19	0,04	3,59	99,57

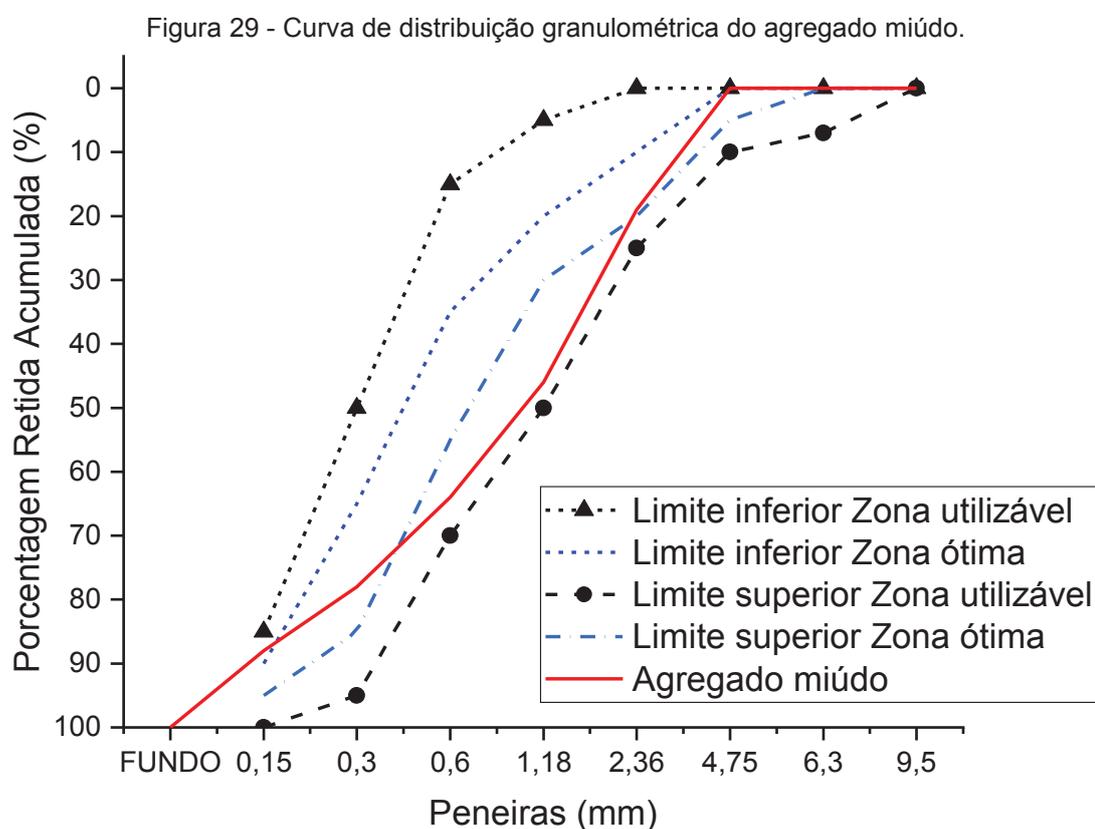
Fonte: A autora (2019).

Em relação aos agregados graúdo e miúdo utilizados, eles possuem a mesma origem mineralógica, ambos graníticos, e sua caracterização física está apresentada na Tabela 9. O agregado miúdo apresenta módulo de finura de 2,96 e as partículas possuem diâmetro máximo característico de 4,8 mm. O agregado graúdo possui módulo de finura de 7,02 e diâmetro máximo característico de 25 mm. Na Figura 29 e Figura 30 estão apresentadas as composições granulométricas para as duas frações utilizadas do material, sendo que ambas encontram-se dentro da zona utilizável, quase que em sua totalidade.

Tabela 9 - Resultados obtidos para a caracterização dos agregados.

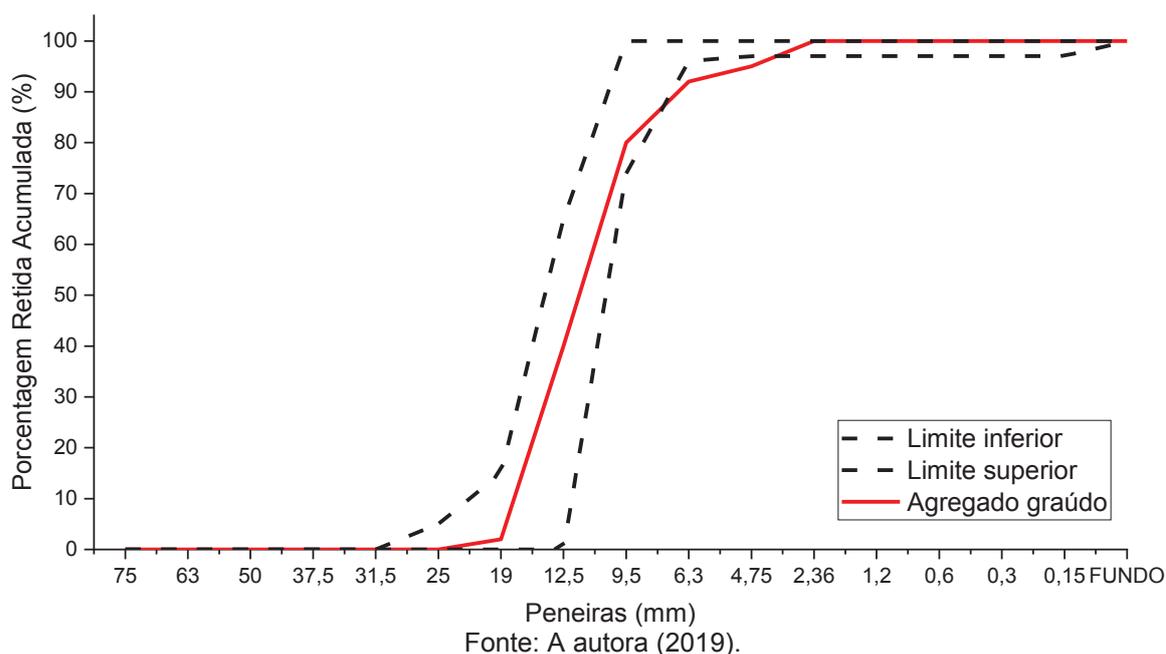
Propriedades	Agregado miúdo	Agregado graúdo
Massa específica seca (g/cm ³)	2,58	2,63
Massa específica aparente (g/cm ³)	2,60	2,59
Massa unitária (kg/m ³)	1570	1420
Volume de vazios (%)	39,1	45,9
Material pulverulento (%)	7,4	0,4
Absorção de água (%)	0,3	0,6
Índice de forma	-	2,8

Fonte: A autora (2019).



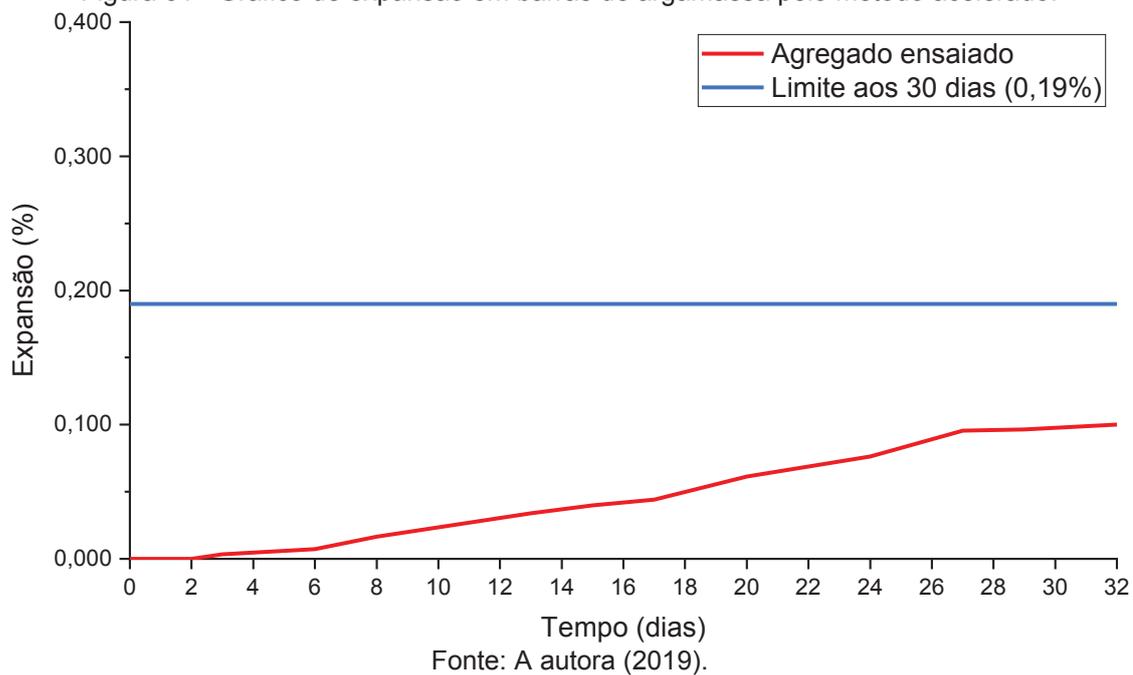
Fonte: A autora (2019).

Figura 30 - Curva de distribuição granulométrica do agregado graúdo.



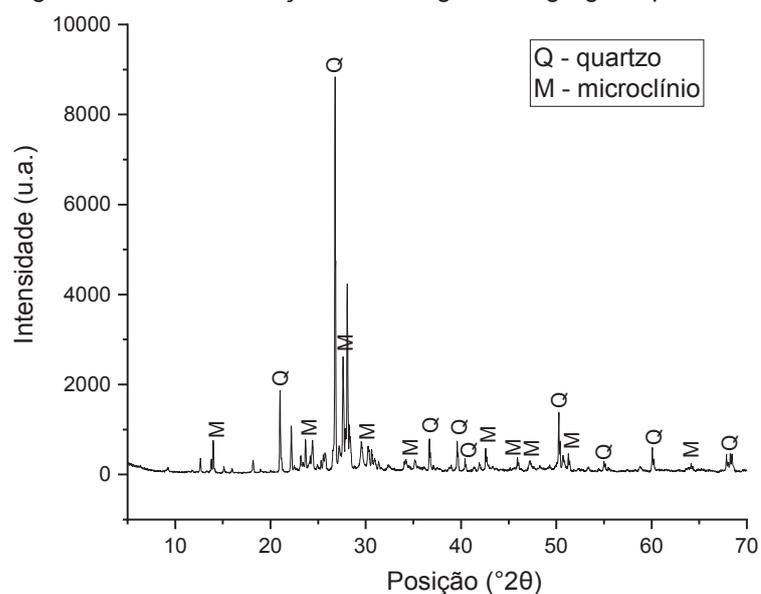
O agregado empregado como graúdo e miúdo foi analisado quanto a reatividade álcali-agregado e não apresentou potencial reativo em meio alcalino, com expansão resultante final média (aos 30 dias) de aproximadamente 0,1%, abaixo do limite de 0,19% estabelecido pela NBR 15577 (2008), conforme demonstrado na Figura 31.

Figura 31 - Gráfico de expansão em barras de argamassa pelo método acelerado.



Pela análise de XRD (Figura 32) e EBSD do agregado (Figura 33), sendo que o último fornece um mapa de contorno de grãos, foi possível identificar que a origem mineralógica do agregado é composta de quartzo (AMARELO), aproximadamente 38%, e 56,5% de microclínio (VERDE), o que confirma a sua origem granítica.

Figura 32 - Caracterização mineralógica do agregado por XRD.



Fonte: A autora (2019).

Figura 33 - Imagem por contraste de bandas (mapa de contorno de grãos) do agregado gráudo obtida por meio da técnica de EBSD, na qual amarelo corresponde ao quartzo e verde ao microclínio.



Fonte: A autora (2019).

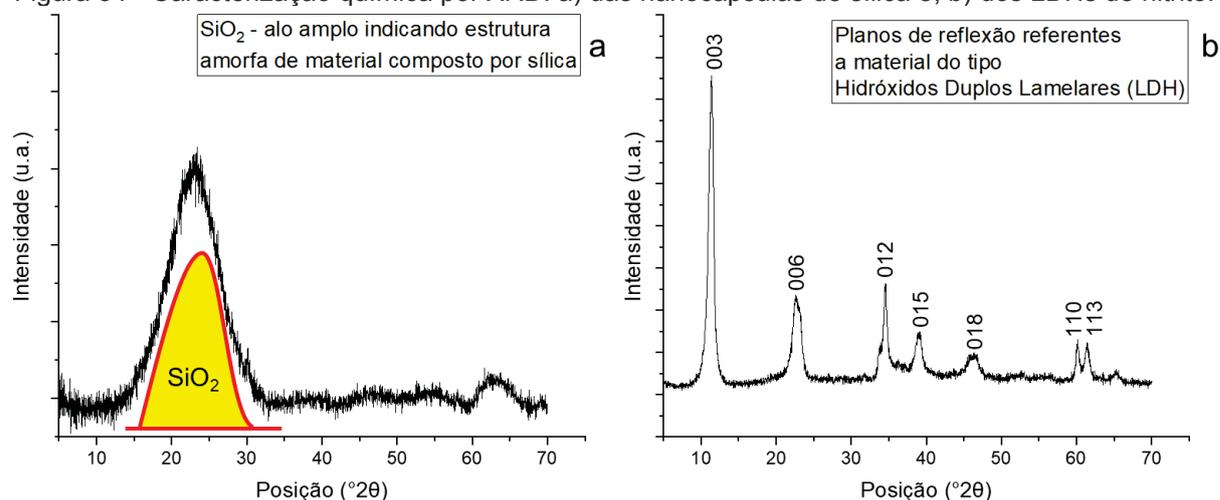
As caracterizações das nanocápsulas de sílica e dos LDHs de nitrito por meio das técnicas de XRF e XRD estão apresentadas na Tabela 10 e na Figura 34, respectivamente.

Tabela 10 - Caracterização química das nanocápsulas de sílica e dos LDHs de nitrito por XRF.

Adições	SiO ₂ (%)	ZnO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	P ₂ O ₅ (%)	CaO (%)	Perda ao Fogo (%)
Nanocápsulas de sílica	88,55	<0,1	-	0,7	0,2	10,54
LDHs de nitrito	0,1	61,05	5,9	0,3	0,1	32,04

Fonte: A autora (2019).

Figura 34 - Caracterização química por XRD: a) das nanocápsulas de sílica e; b) dos LDHs de nitrito.



Fonte: A Autora (2019).

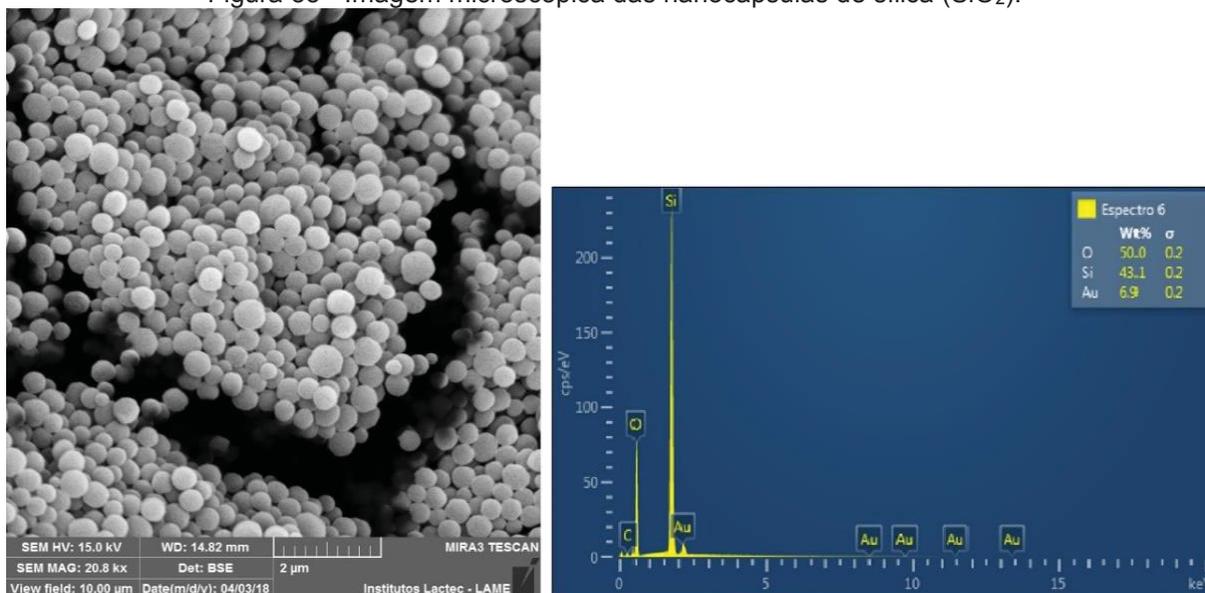
Em relação as nanocápsulas de sílica, sua fase química baseia-se, quase que inteiramente, nos elementos silício (Si) e oxigênio (O). Além disso, o padrão de difração de raios-X (Figura 34a) apresentou um alo amplo entre 15° e 35° confirmando a estrutura amorfa do material e corroborando com os padrões observados por Maia et al. (2012); Zhao, Liu e Hu (2016); e Mantovani et al. (2018).

No que diz respeito aos LDHs de nitrito, como base da sua composição química foram identificados os elementos zinco (Zn) e alumínio (Al), os quais estão intercalados compondo as lamelas do nanomaterial selecionado. Com o difratograma obtido, foi possível detectar determinados planos de reflexão, indicados na Figura 34b, os quais são condizentes com os planos obtidos para os materiais do tipo Hidróxidos Duplos Lamelares (LDH), conforme apontado por diferentes pesquisadores (ENNADI

et al., 2000; JAUBERTIE et al., 2006; MARANGONI et al., 2009; TAMAKI et al., 2012; CASTRO et al., 2016; JAERGER et al., 2017; CIOTTA et al., 2018; MANTOVANI et al., 2018).

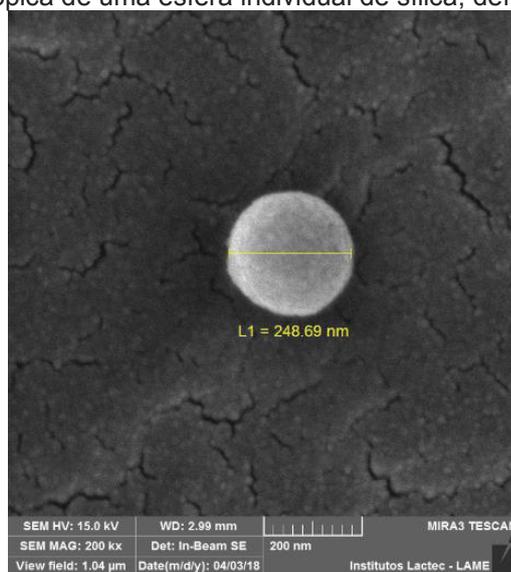
Nas Figura 35 e Figura 36 estão dispostas as imagens de microscopia obtidas por FEG/SEM com EDS para as nanocápsulas de sílica.

Figura 35 - Imagem microscópica das nanocápsulas de sílica (SiO_2).



Fonte: A autora (2019).

Figura 36 - Imagem microscópica de uma esfera individual de sílica, definindo o diâmetro da partícula.

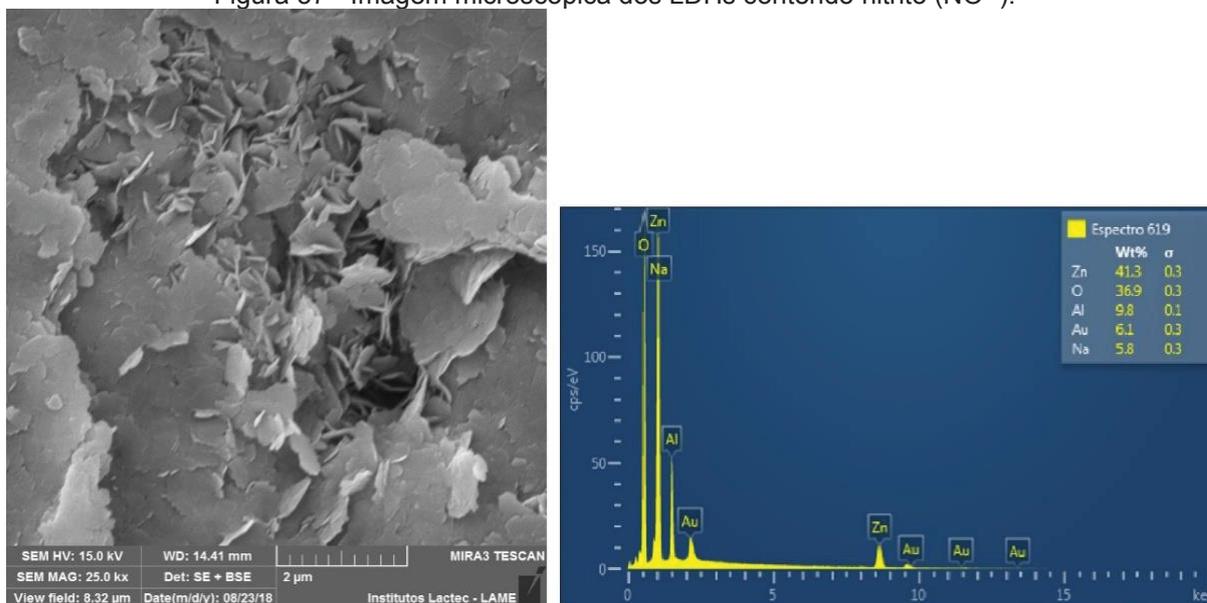


Fonte: A autora (2019).

Por meio das imagens de microscopia foi identificado que as nanocápsulas de sílica possuem partículas com morfologia esférica, com diâmetro máximo em torno de 250 nm (Figura 36), sendo que a análise de EDS confirmou a caracterização química do material observada anteriormente por XRF. Ressalta-se, para fins de comparação, que a dimensão das partículas de cimento e de adições, a exemplo a cinza volante e cinza de casca de arroz, encontram-se na faixa entre 1 a 100 μm (MEHTA; MONTEIRO, 2014; PINKOSKI; OLIVEIRA, 2016).

A análise de FEG/SEM com EDS realizada para os nanorreservatórios do tipo LDHs de nitrito está apresentada na Figura 37.

Figura 37 - Imagem microscópica dos LDHs contendo nitrito (NO_2^-).



Fonte: A autora (2019).

Observando a microscopia do material, foi possível distinguir uma sobreposição de várias lamelas, sendo que a espessura das camadas possui dimensões menores que 200 nm. No entanto, as partículas de LDH não apresentaram uma morfologia definida na ampliação atingida. Identificou-se, ainda, a presença dos mesmos elementos encontrados no resultado de XRF, por meio do espectro de EDS. Devido a uma limitação da técnica de EDS, que não detecta os picos de raios-X característicos de elementos químicos com baixo número atômico como o carbono, nitrogênio, oxigênio e o flúor (RO et al., 2003; GAZULLA et al., 2013), não foi possível

comprovar a presença dos elementos correspondentes aos íons nitrito (NO_2^-) no espectro obtido.

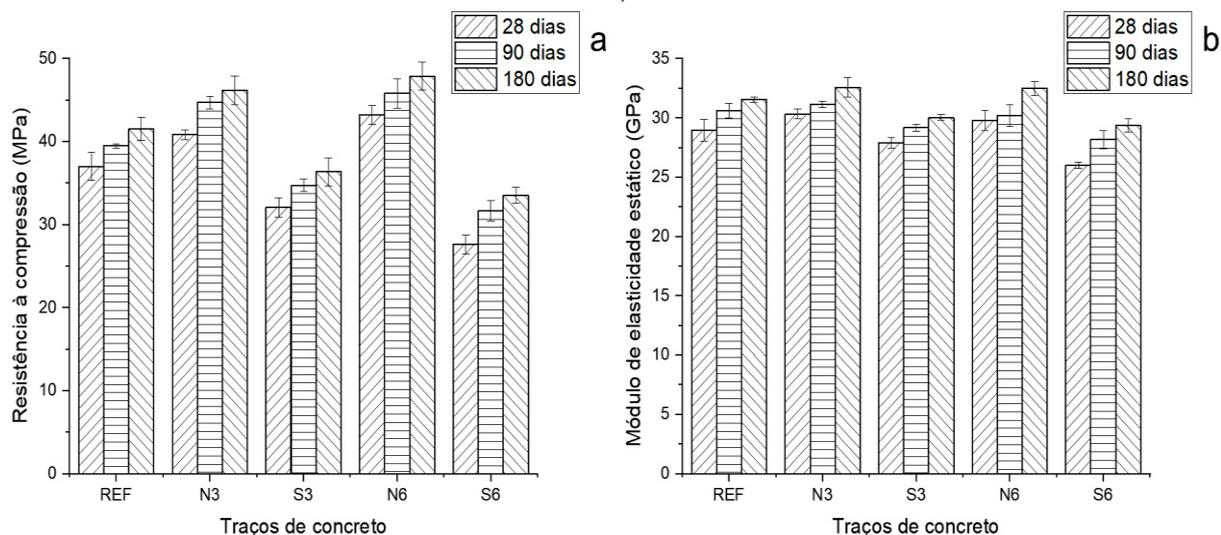
Os valores médios obtidos no ensaio de Chapelle modificado (NBR 15895, 2010) para as nanocápsulas de sílica e LDHs de nitrito foram de 557 e 532 mg de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$, respectivamente. Segundo Raverdy et al. (1980) o valor mínimo de consumo de hidróxido de cálcio necessário para o material apresentar atividade pozolânica é de 436 mg de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$, porém a normativa francesa (NF P18-513, 2010) define o valor mínimo em 700 mg de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$. Considerando os limites propostos, os valores obtidos para ambos os nanomateriais ficaram acima do limite mínimo proposto por Raverdy et al. (2018) e, assim, ambos os materiais possuem potencial pozolânico, da forma como foram ensaiados (após secagem e moagem dos mesmos).

Por fim, é importante ressaltar que as caracterizações dos nanomateriais foram realizadas com as amostras em pó, passando previamente por um processo de moagem e secagem; e a inserção dos materiais no processo de dosagem se deu em configuração pastosa. Sendo assim, a análise da interação entre as adições empregadas com o concreto é essencial para compreender as alterações, tanto físicas quanto químicas, que os nanorreservatórios podem causar no concreto previamente ao processo de fissuração e exposição a diferentes ambientes.

4.2 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS CONCRETOS COM E SEM ADIÇÃO DOS NANORRESERVATÓRIOS DE SÍLICA E LDHS DE NITRITO

Na Figura 38 estão apresentados os resultados do ensaio de resistência à compressão axial, em MPa, realizados para os cinco traços de concreto após 28, 90 e 180 dias em cura úmida.

Figura 38 – a) Resistência à compressão axial e; b) Módulo de elasticidade estático das amostras de concreto aos 28, 90 e 180 dias.



Fonte: A autora (2019).

Para todos os traços de concreto foi identificado uma tendência de aumento nos valores de resistência à compressão a medida que as idades avançaram (Figura 38a). Isso ocorreu devido ao processo de hidratação contínua do cimento, no qual os poros e vazios são preenchidos gradativamente pela formação de novos compostos hidratados na matriz cimentícia (MEHTA; MONTEIRO, 2014; NEVILLE, 2015; MEDEIROS-JUNIOR; LIMA, 2016). Verificou-se que houve um aumento nos valores de resistência à compressão proporcional ao aumento do teor de LDHs de nitrito (3 e 6%), chegando a valores 11,13% e 15,32% superiores, em relação ao traço de referência, aos 180 dias. Esses resultados indicam uma densificação da matriz cimentícia, proporcionada pela presença da adição nanométrica.

Segundo diversos autores (LI; XIAO; OU, 2004; LI et al., 2006; QING et al., 2007; SANCHEZ, SOBOLEV, 2010; SAID et al., 2012; BEHFARNIA; SALEMI, 2013; LI et al., 2014; BRAGANÇA et al., 2016; REN; LAI; GAO, 2018), esse efeito ocorre devido ao possível controle de crescimento que o nanomaterial causa na formação do C-S-H, o que resulta em uma redução nos vazios e poros da matriz. Ou, ainda, devido ao aperfeiçoamento das ligações de interação entre agregado e a pasta que o nanomaterial proporciona, ao estar junto com o C-S-H, pela sua elevada área superficial e grande potencial reativo, que gera uma zona de interface pasta/agregado mais resistente às solicitações mecânicas. Além dos fatores mencionados, o tamanho reduzido das partículas adicionadas pode gerar o chamado “efeito fíler”, no qual o

material se deposita preenchendo os poros e vazios remanescentes na pasta cimentícia e contribui para sua densificação (SAID et al., 2012; BEHFARNIA; SALEMI, 2013; BRAGANÇA et al., 2016; KHALOO; MOBINI; HOSSEINI, 2016; NORHASRI; HAMIDAH; FADZIL, 2017).

Analisando os resultados de módulo de elasticidade estático para os concretos contendo adição dos nanorreservatórios do tipo LDHs de nitrito (Figura 38b), foi constatado que os valores não apresentaram diferença significativa em relação ao traço de referência nas três idades analisadas, comprovado pelo teste de Tukey para um intervalo de confiança de 95%. Ou seja, o nanomaterial adicionado manteve o comportamento dessa propriedade, mesmo com a presença da adição, até a idade de 180 dias.

Em relação aos traços com adição de nanocápsulas de sílica, foi identificado o comportamento oposto, havendo o decréscimo nos valores tanto de resistência à compressão quanto de módulo de elasticidade estático a medida que o teor de adição (3 e 6%) aumentou, chegando a uma redução de 12,48% e 19,27%; e de 4,76% e 6,98%, respectivamente, em relação ao traço de referência, aos 180 dias. Esse decréscimo nos valores pode ter ocorrido devido ao teor de nanocápsulas adotado, visto que alguns pesquisadores relatam que altas porcentagens de adição nanométricas na mistura, normalmente acima de 5%, podem reduzir a resistência à compressão do concreto já aos 28 dias (BEHFARNIA; ROSTAMI, 2017; REN; LAI; GAO, 2018).

Esse efeito pode ser explicado devido a superfície específica das nanopartículas ser muito maior do que a do cimento, o que afeta significativamente a trabalhabilidade do concreto mesmo quando a relação água/cimento da mistura é mantida. Para os concretos contendo as nanocápsulas de sílica esse efeito foi constatado na mistura pela redução nos valores de abatimento do tronco de cone (NBR NM 67, 1998) em relação ao traço de referência (Tabela 6). E pelo retardo no tempo de endurecimento dos concretos, o qual não permitiu a desmoldagem dos corpos de prova após 24 horas, como as demais misturas, devido ao seu aspecto úmido e quebradiço nessa idade (Figura 39).

Figura 39 - Aspecto do corpo de prova de concreto contendo 6% de nanocápsulas de sílica após 24 horas de moldagem da mistura.



Fonte: A autora (2019).

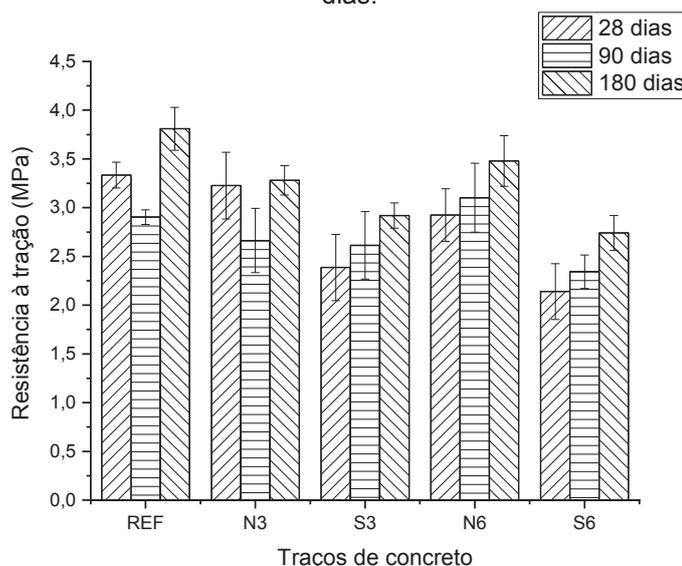
A mudança nessa propriedade do estado fresco repercutiu negativamente nas reações de hidratação e, conseqüentemente, levou à redução da resistência à compressão do concreto, conforme constatado por Ren, Lai e Gao (2018).

No entanto, mesmo com a redução, os valores de resistência à compressão encontram-se acima de 25 MPa e, sendo assim, essas misturas de concreto são adequadas para uso em elementos estruturais, segundo a NBR 6118 (2014). Somado a isso, ressalta-se que as nanopartículas de sílica estão encapsuladas e, como os corpos de prova ensaiados para esta propriedade não passaram por um processo de fissuração prévia, o material não teve um estímulo para que houvesse rompimento das cápsulas e início de um processo de reação com a pasta cimentícia.

As variações nos resultados de resistência à compressão discutidas foram analisadas estatisticamente pelo Teste de Tukey, sendo que os traços contendo tanto as nanocápsulas de sílica quanto os LDHs de nitrito possuem variações significativas em relação ao traço de referência nas três idades analisadas, para um intervalo de confiança de 95%. Para os valores de módulo de elasticidade estático, apenas os resultados referentes aos traços contendo as nanocápsulas de sílica apresentaram diferença significativa, em relação ao traço de referência, após análise pelo teste de Tukey, para o mesmo intervalo de confiança.

Na Figura 40 estão apresentados os resultados referentes ao ensaio de resistência à tração por compressão diametral realizado para os cinco traços de concreto, nas idades de 28, 90 e 180 dias.

Figura 40 – Resistência à tração por compressão axial das amostras de concreto aos 28, 90 e 180 dias.



Fonte: A autora (2019).

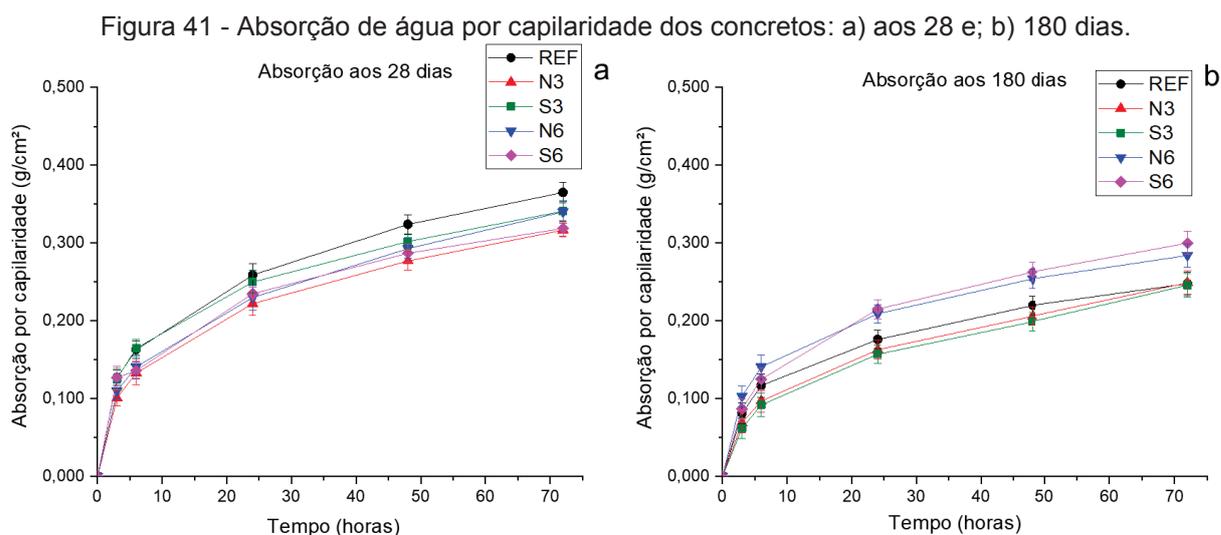
Para o traço de referência foi constatada uma queda nos valores de resistência à tração entre as idades de 28 e 90 dias, a qual foi atribuída a diferença entre os corpos de prova ensaiados nas duas idades.

Com os resultados de resistência à tração por compressão diametral constatou-se que não houve diferença significativa entre os traços contendo os nanorreservatórios do tipo LDHs de nitrito (3% e 6%) em relação ao traço de referência nas três idades analisadas, sendo comprovado pelo teste de Tukey com um intervalo de confiança de 95%. Este comportamento indicou que a presença dessa adição não prejudicou essa propriedade, corroborando com o observado para o módulo de elasticidade estático do concreto.

No que corresponde aos traços contendo nanocápsulas de sílica houve decréscimo dos valores de resistência à tração a medida que o teor de adição aumentou, chegando a uma redução de 23,36% e 28,08% para os traços com 3% e 6% de adição, respectivamente, em comparação com o traço de referência aos 180

dias. Essa variação foi confirmada pelo teste de Tukey, para um intervalo de confiança de 95%, como significativa aos 28 e 180 dias. Novamente, essa redução pode ser devido a alta superfície específica das nanopartículas que interfere no estado fresco do concreto e prejudica o desenvolvimento das suas propriedades mecânicas (REN; LAI; GAO, 2018). Ou pela aglomeração do nanomaterial no interior da matriz cimentícia, formando regiões onde o processo de hidratação do cimento é dificultado (SANCHEZ; SOBOLEV, 2010; BEHFARNIA; SALEMI, 2013; BRAGANÇA et al., 2016; KHALOO; MOBINI; HOSSEINI, 2016; BEHFARNIA; ROSTAMI, 2017; NORHASRI; HAMIDAH; FADZIL, 2017).

Os dados obtidos no ensaio de absorção de água por capilaridade realizado para os concretos, após 28 e 180 dias em cura úmida, estão expostos na Figura 41.



Fonte: A autora (2019).

Verificou-se que os valores de absorção de água por capilaridade diminuíram no decorrer do tempo para todos os concretos analisados. Essa redução provém da própria hidratação do cimento, onde os novos compostos formados na matriz cimentícia preenchem os poros e vazios que antes eram acesso à passagem de água no concreto (MEHTA; MONTEIRO, 2014; NEVILLE, 2015; MEDEIROS-JUNIOR; LIMA, 2016).

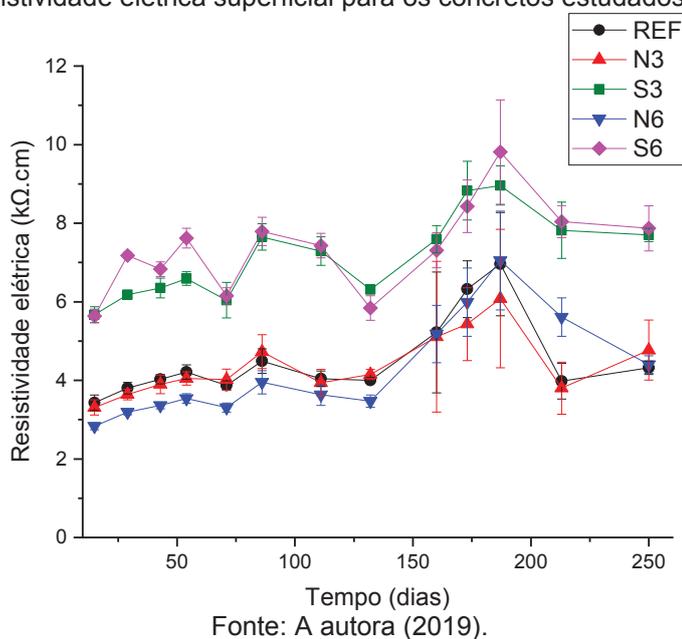
Em relação aos traços contendo adição dos nanorreservatórios de sílica e LDHs de nitrito, por meio do teste de Tukey, para um intervalo de confiança de 95%,

não foi atestada diferença significativa desses em relação ao traço de referência nas duas idades analisadas. Essa continuidade nos resultados, mesmo para concretos com composições distintas, pode ser explicada por serem diferentes fatores que influenciam na propriedade de absorção por capilaridade: os poros do concreto em si, o diâmetro desses, a distribuição deles na matriz, a sua interconectividade e até a tortuosidade da trajetória dos fluídos; ocasionando os valores muito próximos observados (HOPPE FILHO, 2002; GANS, 2017).

Somado a isso, conforme já discutido, os concretos analisados nessa etapa não passaram pelo processo de fissuração prévia, sendo assim, os nanomateriais não tiveram estímulo para reagir em todo seu potencial com a matriz cimentícia e estarão disponíveis para atuação quando for necessário.

Na Figura 42 estão dispostos os resultados de resistividade elétrica superficial, em $k\Omega \cdot cm$, após aplicação do fator de forma, obtidos quinzenalmente, para os cinco traços de concreto, até a idade de 250 dias.

Figura 42 - Resistividade elétrica superficial para os concretos estudados até os 250 dias.



Analisando os resultados, observou-se uma tendência de acréscimo dos valores de resistividade elétrica em todos os traços de concreto até a idade de 187 dias. Esse comportamento deve-se ao processo de hidratação do cimento em si, ou

seja, as reações de hidratação geram produtos que preenchem a matriz cimentícia e elevam a resistência a passagem de corrente elétrica do material (ANDRADE; D'ANDRÉA, 2011; MEDEIROS-JÚNIOR; LIMA, 2016).

Para os concretos contendo os nanorreservatórios do tipo LDHs de nitrito não houve diferença significativa entre estes, em relação ao traço de referência, no decorrer do tempo de análise. Apesar da melhoria na zona de transição pasta/agregado e do preenchimento dos poros e vazios que a adição nanométrica pode ocasionar (SAID et al., 2012; BEHFARNIA; SALEMI, 2013; BRAGANÇA et al., 2016; KHALOO; MOBINI; HOSSEINI, 2016; NORHASRI; HAMIDAH; FADZIL, 2017; REN; LAI; GAO, 2018), e do aumento observado nos valores de resistência à compressão axial para os concretos contendo esses nanorreservatórios; a estrutura química dos LDHs pode ter influenciado na resistividade elétrica o que acarretou na estabilidade dos resultados em comparação com o concreto de referência.

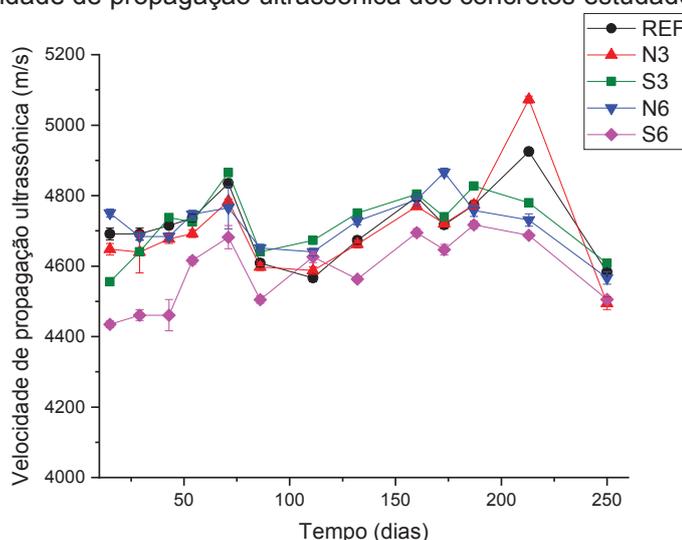
A propriedade de condutividade elétrica é intrínseca aos nanorreservatórios do tipo LDH, e é essencial para gerar uma resposta eletroquímica eficiente quando esses reservatórios são combinados com materiais metálicos para proteção contra a corrosão (HAN et al., 2013; SUN et al., 2018). Adicionalmente, as características do ânion que encontra-se intercalado nas lamelas, bem como sua interação com as moléculas de água no espaço interlamelar e as dimensões do hidróxido duplo lamelar (LDH), que está sendo adicionado em determinada matriz, podem resultar em um aumento da condutividade elétrica do material final, conforme relatado por Furukawa et al. (2011), Tamaki et al. (2012), Ahmed, Talib e Hussein (2016) e Ciotta et al. (2018).

Além do exposto, foi constatado que os traços contendo adição de nanocápsulas de sílica, nos teores de 3% e 6%, apresentaram os maiores valores de resistividade elétrica em todas as idades de monitoramento, chegando a aumentos de 78,46% e 82,39%, respectivamente, na idade de 250 dias, em comparação com o valor obtido para o traço de referência nessa idade. Esse aumento pode ter ocorrido devido a uma melhoria na microestrutura dos concretos causada pelo nanomaterial, diminuindo a dimensão dos poros e sua interconectividade (SAID et al., 2012; BEHFARNIA; SALEMI, 2013; QUERCIA et al., 2014; KHALOO; MOBINI; HOSSEINI, 2016; NORHASRI; HAMIDAH; FADZIL, 2017). Ou pela diminuição da concentração iônica (principalmente de OH^-) na solução de poros do concreto que a adição de sílica

pode provocar, sendo que esse fenômeno não interferiu de maneira a aprimorar a resposta mecânica do material (QUERCIA et al., 2014; KHALOO; MOBINI; HOSSEINI, 2016).

Os resultados do monitoramento periódico da velocidade de propagação de ondas ultrassônicas, em m/s, no interior dos cinco traços de concreto, até a idade de 250 dias, estão apresentados no gráfico da Figura 43.

Figura 43 - Velocidade de propagação ultrassônica dos concretos estudados até os 250 dias.



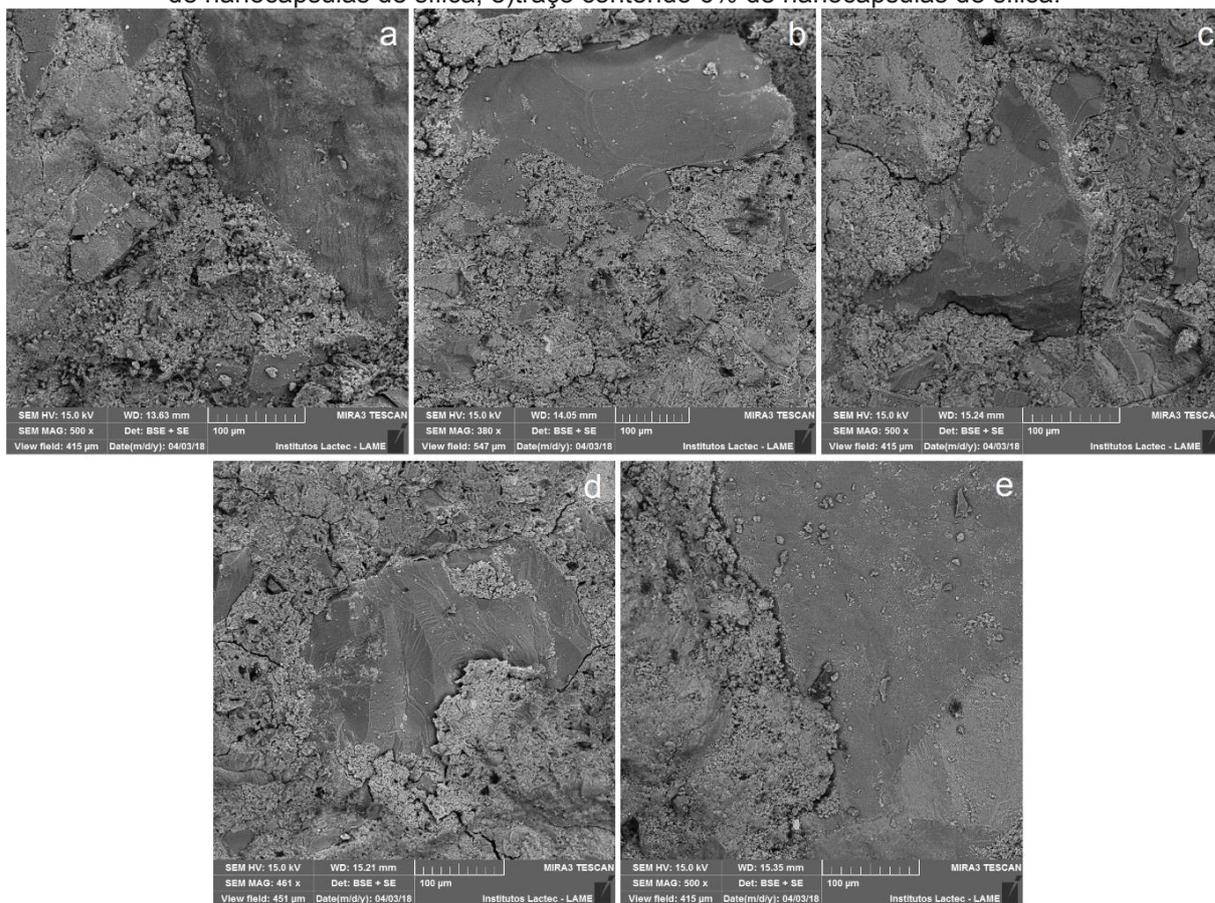
Fonte: A autora (2019).

O comportamento das curvas foi similar durante todo o processo de monitoramento, sendo que o traço contendo 6% de adição de nanocápsulas de sílica (S6) apresentou os menores valores de velocidade de propagação ultrassônica. No entanto, mesmo os resultados obtidos para o traço S6 ainda encontram-se dentro do intervalo proposto por Rincón et al. (1998) que considera o concreto como de ótima qualidade (velocidade de propagação entre 3500 e 4500 m/s). Posto isto, as adições de nanoreservatórios de sílica e LDHs de nitrito no concreto não influenciaram significativamente na propriedade de velocidade de propagação ultrassônica até a idade analisada.

A microestrutura dos concretos confeccionados foi analisada pela técnica de FEG/SEM com EDS após 28 dias, 90 e 180 dias de cura úmida, previamente à fissuração dos corpos de prova e à exposição destes. Na Figura 44 está disposta uma

comparação entre as microestruturas do traço de referência com os traços contendo as adições das nanocápsulas de sílica e LDHs de nitrito, ambas nos teores de 3% e 6%, aos 28 dias.

Figura 44 - Imagens de microscopia das amostras de concreto aos 28 dias: a) traço de referência; b) traço contendo 3% de LDHs de nitrito; c) traço contendo 6% de LDHs de nitrito; d) traço contendo 3% de nanocápsulas de sílica; e) traço contendo 6% de nanocápsulas de sílica.



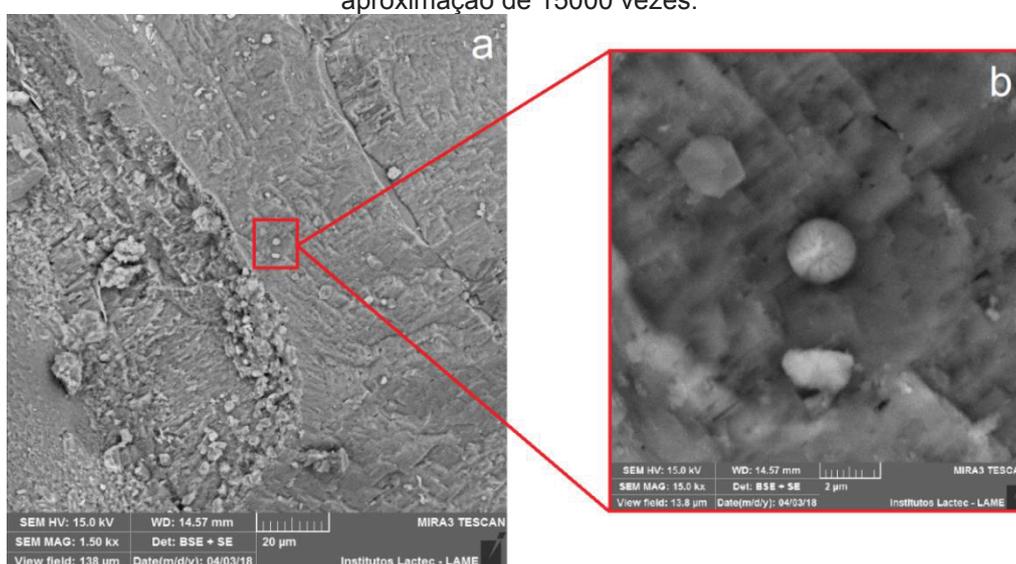
Fonte: A autora (2019).

Ao observar a comparação foi possível inferir que as microestruturas dos traços de concreto são similares aos 28 dias, ou seja, os traços contendo as adições não apresentaram descontinuidades e a matriz cimentícia destes se assemelha a do traço de referência. Isso indica que, mesmo o emprego dos maiores teores de adição das nanocápsulas de sílica e LDHs de nitrito, a integridade da pasta cimentícia e a formação dos produtos de hidratação não foram comprometidas.

Em relação a localização das partículas adicionadas, devido aos LDHs de nitrito não apresentarem morfologia definida, conforme apresentado na caracterização

do material (Figura 37), não foi possível localizar visualmente sua presença na matriz cimentícia estando estes provavelmente encobertos pelos produtos de hidratação, aos 28 dias. Já algumas das nanocápsulas de sílica foram localizadas distribuídas na superfície dos agregados graúdos, conforme Figura 45, e, em conjunto ao observado, podem também estar envoltas pelos produtos do cimento hidratado, dificultando sua visualização em outras regiões da matriz.

Figura 45 - Microestrutura do traço contendo 3% de adição de nanocápsulas de sílica, aos 28 dias: a) aproximação de 1500 vezes; b) nanocápsula de sílica adsorvida na parede no agregado graúdo, aproximação de 15000 vezes.

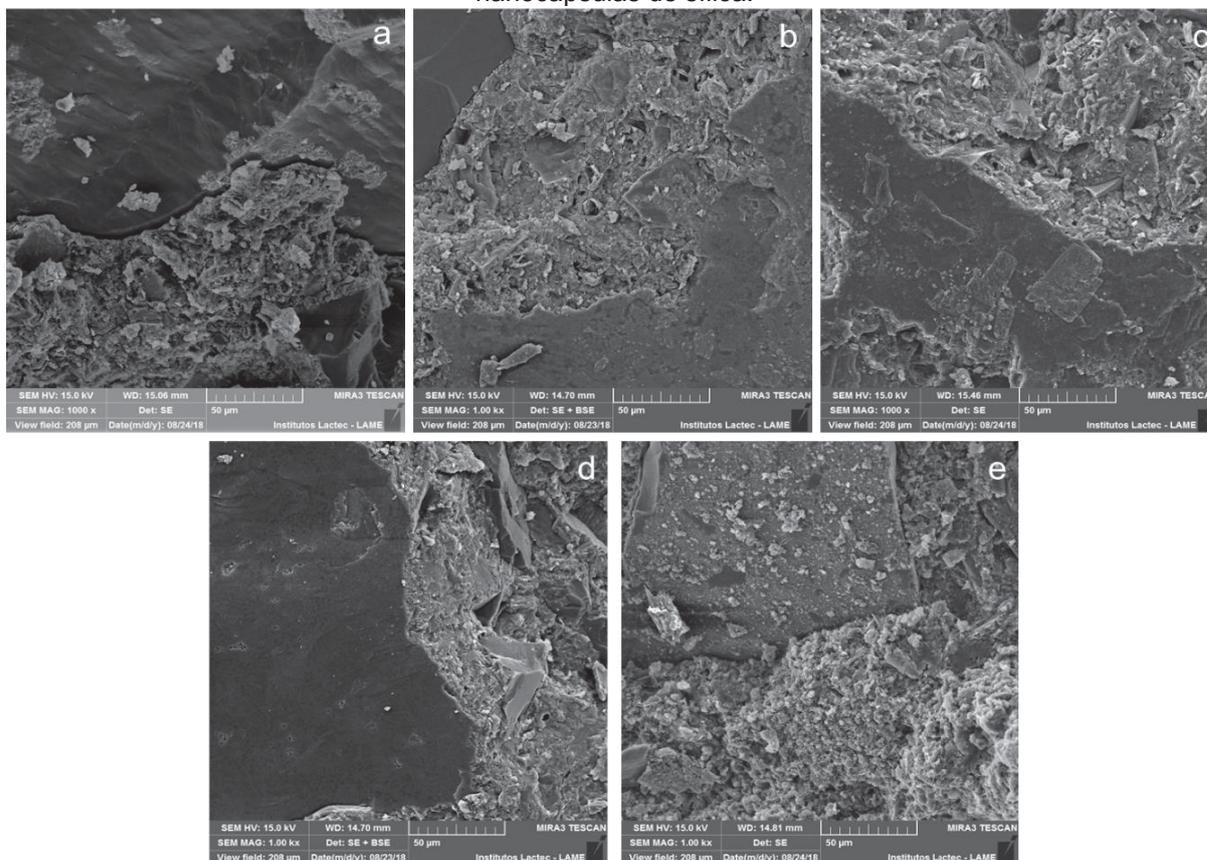


Fonte: A autora (2019).

A visualização das nanocápsulas de sílica na superfície dos agregados graúdos, aos 28 dias, pode ser indício de que não houve estímulo para que o nanomaterial reagisse com a pasta cimentícia, visto que as micrografias foram realizadas em fragmentos de concreto que não haviam passado por fissuração prévia. Essa deliberação corrobora com os resultados de resistência à compressão e absorção de água por capilaridade previamente apresentados para os traços contendo essa adição.

Na Figura 46 estão apresentadas as micrografias dos cinco traços de concreto estudados, após 90 dias em cura úmida, com aproximação de 1000 vezes.

Figura 46 - Imagens de microscopia das amostras de concreto aos 90 dias, com aproximação de 1000 vezes: a) traço de referência; b) traço contendo 3% de LDHs de nitrito; c) traço contendo 6% de LDHs de nitrito; d) traço contendo 3% de nanocápsulas de sílica; e) traço contendo 6% de nanocápsulas de sílica.



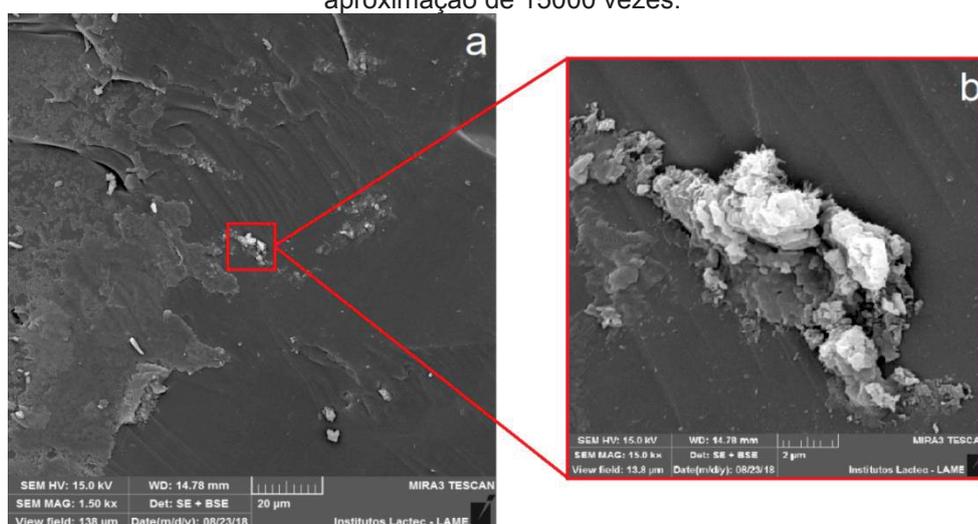
Fonte: A autora (2019).

Ao comparar os concretos contendo adição de nanocápsulas de sílica e LDHs de nitrito, nos dois teores, com o concreto de referência foi identificada uma melhoria visível na zona de transição entre a pasta e o agregado. Esse efeito pode ser decorrente da elevada área superficial e alto potencial reativo das duas adições nanométricas utilizadas, o que levou a um aperfeiçoamento das ligações nessa região (LI; XIAO; OU, 2004; LI et al., 2006; QING et al., 2007; SANCHEZ, SOBOLEV, 2010; SAID et al., 2012; BEHFARNIA; SALEMI, 2013; LI et al., 2014; BRAGANÇA et al., 2016; REN; LAI; GAO, 2018); em conjunto com o efeito fíler que os materiais em escala reduzida podem gerar, preenchendo os espaços vazios da pasta cimentícia (SAID et al., 2012; BEHFARNIA; SALEMI, 2013; BRAGANÇA et al., 2016; KHALOO; MOBINI; HOSSEINI, 2016; NORHASRI; HAMIDAH; FADZIL, 2017). A combinação desses fatores pode influenciar na resposta mecânica do concreto, sendo assim, a zona de transição mais íntegra aqui observada reforça os resultados de resistência à compressão obtidos para os concretos contendo os nanorreservatórios do tipo LDHs

de nitrito. No entanto, esse aspecto de melhoria na resposta mecânica não foi observado para os concretos contendo as nanocápsulas de sílica, indicando que os efeitos causados pela adição na mistura em estado fresco sobrepuseram a evolução dessas propriedades.

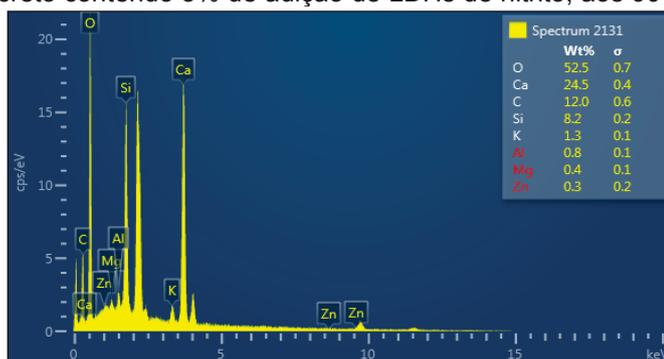
Aos 90 dias, foi possível verificar a presença de algumas formações singulares nas paredes dos agregados graúdos (Figura 47), no concreto contendo adição de 3% de LDHs de nitrito. Por meio da análise química de EDS, foram identificados os elementos zinco (Zn) e alumínio (Al) no material (Figura 48), indicando que os LDHs de nitrito estão presentes nas formações, uma vez que esses elementos estão integrados na composição das lamelas do nanomaterial.

Figura 47 - Microestrutura do traço contendo 3% de adição de LDHs de nitrito, aos 90 dias: a) aproximação de 1500 vezes; b) LDHs de nitrito adsorvidos na parede no agregado graúdo, aproximação de 15000 vezes.



Fonte: A autora (2019).

Figura 48 – Espectro de EDS dos LDHs de nitrito adsorvidos na parede do agregado graúdo no concreto contendo 3% de adição de LDHs de nitrito, aos 90 dias.

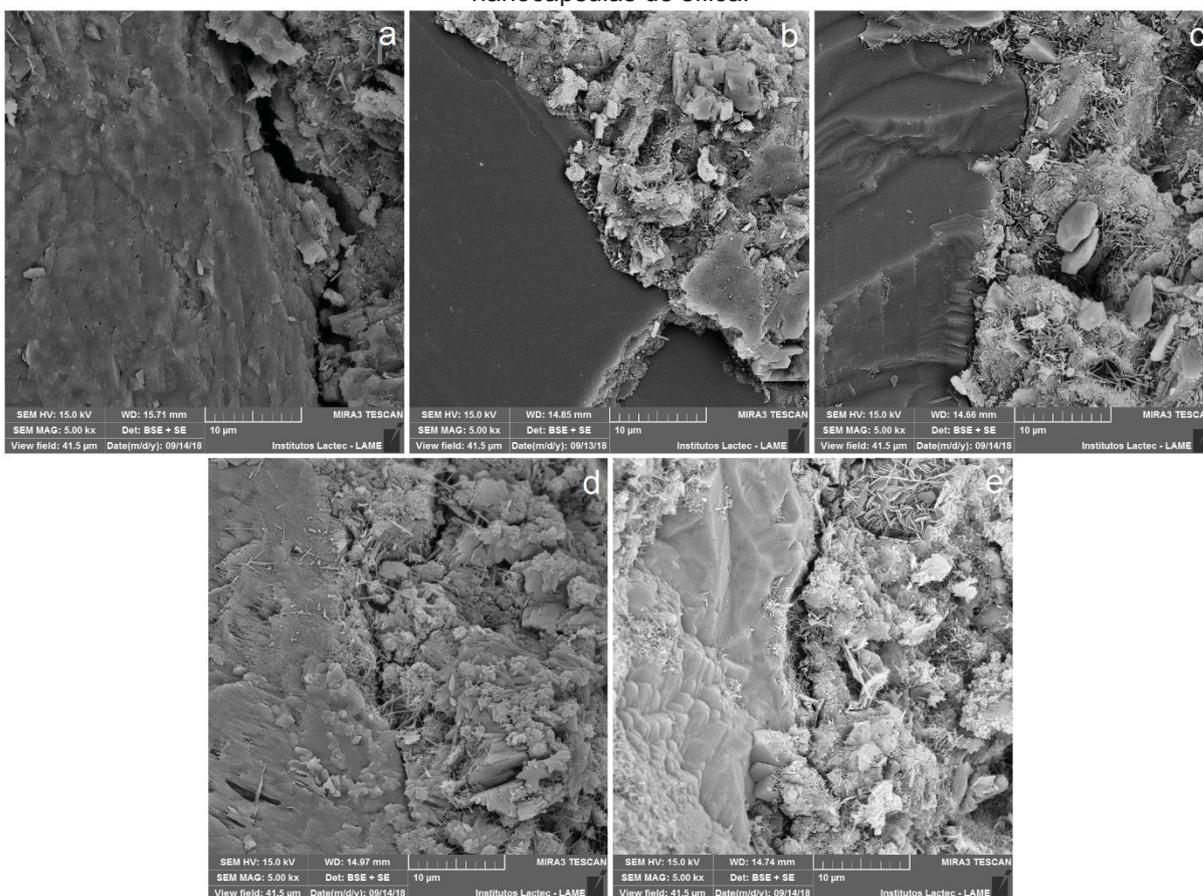


Fonte: A autora (2019).

A localização dos LDHs de nitrito nessa região de interface, analogamente ao observado para as nanocápsulas de sílica aos 28 dias, é propícia para que esse nanomaterial esteja disponível para reagir quando houver um estímulo para sua ação, como a fissuração do concreto, redução do seu pH ou a entrada de íons agressivos para o seu interior; similar ao que foi observado quando os LDHs estão contidos no revestimento metálico (TEDIM et al., 2012; CARNEIRO et al., 2015; TEDIM et al., 2016; DEIP, 2017; CAO et al., 2018).

Por fim, a microestrutura das amostras de concreto contendo nanocápsulas de sílica e LDHs de nitrito, nos teores de 3% e 6%, além de um concreto de referência, sem adição, foi avaliada após 180 dias em cura úmida com aproximação de 5000 vezes (Figura 49).

Figura 49 - Imagens de microscopia das amostras de concreto aos 180 dias, com aproximação de 5000 vezes: a) traço de referência; b) traço contendo 3% de LDHs de nitrito; c) traço contendo 6% de LDHs de nitrito; d) traço contendo 3% de nanocápsulas de sílica; e) traço contendo 6% de nanocápsulas de sílica.

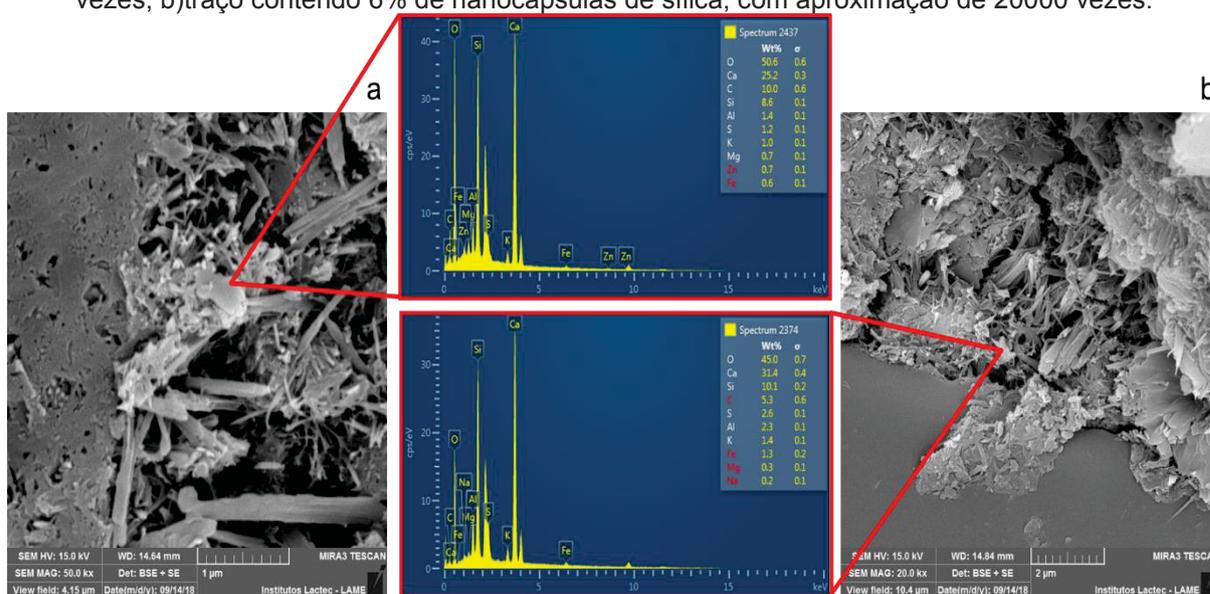


Fonte: A autora (2019).

Para uma aproximação de 5000 vezes, a melhoria na zona de transição quando há a presença de algum dos nanomateriais na mistura de concreto fica evidente, aos compará-los com o concreto de referência, aos 180 dias. Novamente, as características desses materiais em escala reduzida podem ter levado ao desenvolvimento das ligações do cimento hidratado na região de interface e ao seu preenchimento (QING et al., 2007; SANCHEZ, SOBOLEV, 2010; SAID et al., 2012; BEHFARNIA; SALEMI, 2013; LI et al., 2014; BRAGANÇA et al., 2016; KHALOO; MOBINI; HOSSEINI, 2016; NORHASRI; HAMIDAH; FADZIL, 2017; REN; LAI; GAO, 2018) coincidindo com as micrografias analisadas aos 90 dias.

Na Figura 50 estão apresentadas algumas das formações presentes na região de interface dos concretos contendo os nanomateriais em sua composição, aos 180 dias. Sendo que os espectros de EDS indicam a presença dos picos referentes aos elementos zinco (Zn) e alumínio (Al), para o concreto contendo os LDHs de nitrito (Figura 50a), e do elemento silício (Si), no concreto contendo as nanocápsulas de sílica (Figura 50b). Essa análise elementar demonstra que os nanomateriais adicionados combinaram-se com os compostos de cimento hidratado preenchendo a zona de interface entre a pasta e o agregado.

Figura 50 - Imagens de microscopia das amostras de concreto aos 180 dias, formações na zona de transição pasta/agregado: a) traço contendo 6% de LDHs de nitrito, com aproximação de 50000 vezes; b) traço contendo 6% de nanocápsulas de sílica, com aproximação de 20000 vezes.

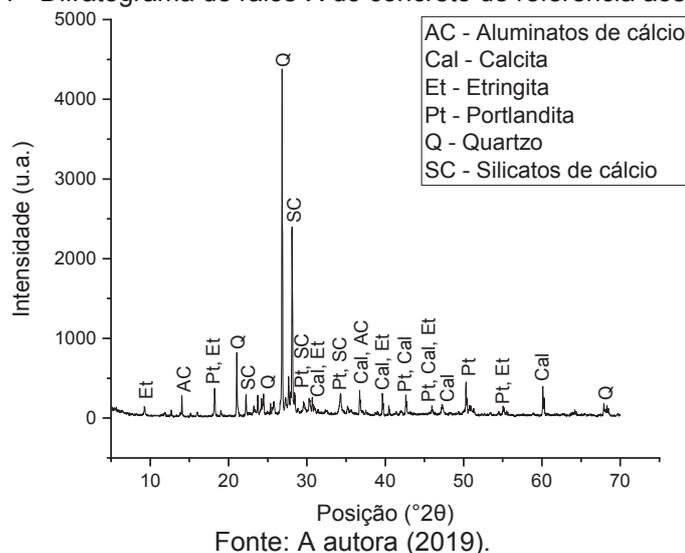


Fonte: A autora (2019).

Além disso, aparentemente os traços contendo os teores de 3% de adição tanto de nanocápsulas de sílica quanto de LDHs de nitrito possuem uma interface pasta/agregado mais preenchida e uniforme em comparação com os traços com adição de 6% desses materiais, aos 180 dias. Isso pode indicar que há uma porcentagem máxima de adição ideal para aperfeiçoar a microestrutura dos concretos e não prejudicar suas outras propriedades e o teor de 6% pode ter excedido esse limite, conforme outros pesquisadores já apontaram em pesquisas anteriores (BEHFARNIA; SALEMI, 2013; PAULO; CAETANO; GERALDO, 2015; ISMAEL et al., 2016; KHALOO; MOBINI; HOSSEINI, 2016; KUMARI et al., 2016; BEHFARNIA, ROSTAMI, 2017; MEDEIROS et. al., 2017; REN; LAI; GAO, 2018).

Na Figura 51 está apresentado o difratograma obtido por meio da técnica de XRD para o concreto de referência, sem adição, aos 180 dias.

Figura 51 - Difratograma de raios-X do concreto de referência aos 180 dias.

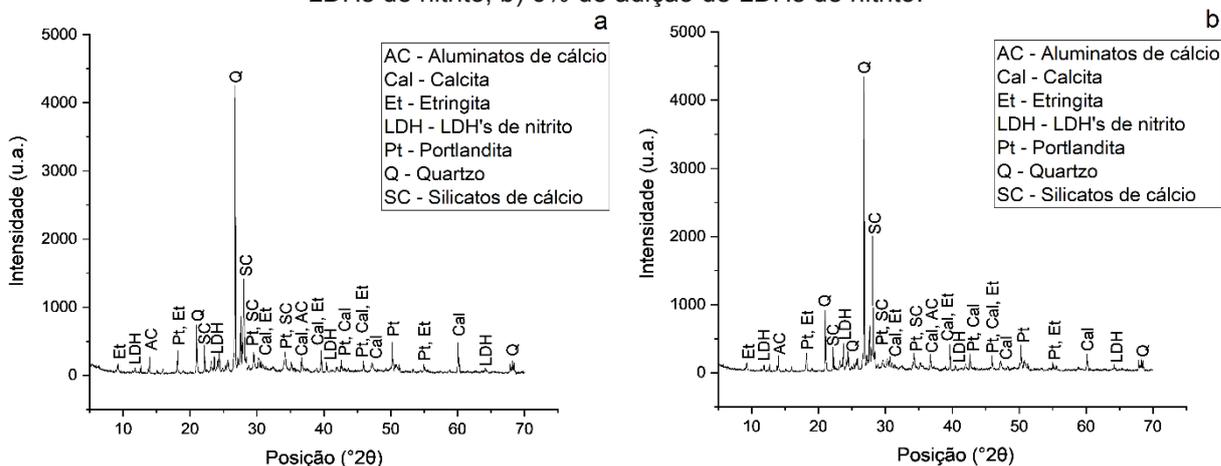


Por comparação com os padrões do software MATCH! (Phase Identification from Powder Diffraction) e do banco de dados “Crystallography Open Dat (COD)” foram identificadas, no concreto de referência, as fases minerais da calcita, etringita e portlandita, além de picos referentes a compostos do tipo aluminatos de cálcio e silicatos de cálcio; todas essas fases são referentes aos compostos formados em materiais cimentícios após sua hidratação (CHUNG; SMITH, 1999; FANG; CHANG, 2015; BRAGANÇA et al., 2016; GIANNAROS; KANELLOPOULOS; AL-TABBA, 2016;

BEHFARNIA; ROSTAMI, 2017; REN; LAI; GAO, 2018). A fase mineral calcita pode, ainda, ser decorrente da carbonatação do concreto analisada que ocorreu entre o tempo de retirada da amostra e a realização do ensaio. Simultaneamente, a fase de quartzo foi detectada no difratograma, sendo que essa corresponde aos agregados presentes na mistura de concreto.

A composição química dos concretos contendo adição dos nanoreservatórios do tipo LDHs de nitrito, nos teores de 3% e 6%, foi analisada por meio da técnica de XRD, aos 180 dias, e os difratogramas obtidos estão apresentados na Figura 52.

Figura 52 - Difratogramas de raios-X dos concretos, aos 180 dias, contendo: a) 3% de adição de LDHs de nitrito; b) 6% de adição de LDHs de nitrito.



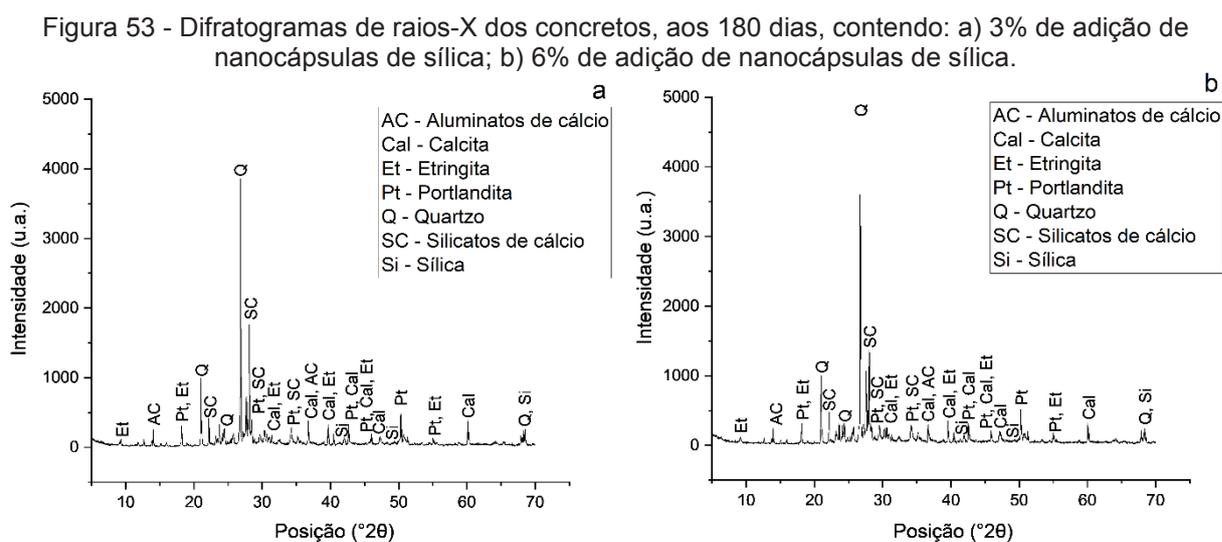
Fonte: A autora (2019).

Para os concretos contendo adição de LDHs de nitrito, nos dois teores, identificou-se as fases minerais correspondentes aos compostos de hidratação do cimento: calcita, etringita, portlandita, aluminatos e silicatos de cálcio (CHUNG; SMITH, 1999; FANG; CHANG, 2015; BRAGANÇA et al., 2016; GIANNAROS; KANELLOPOULOS; AL-TABBA, 2016; BEHFARNIA; ROSTAMI, 2017; REN; LAI; GAO, 2018). Ressaltando que a fase calcita pode ser também decorrente da carbonatação do concreto. Além dos picos relativos ao quartzo, os quais estão relacionados com os agregados tanto grão quando miúdo que compõe os concretos estudados. Concluindo a análise, foram detectados alguns dos planos correspondentes aos compostos do tipo Hidróxidos Duplos Lamelares (LDH), especificamente os planos: 003, 006, 015 e 113; que haviam sido verificados

anteriormente por Jaubertie et al. (2006), Marangoni et al. (2009), Tamaki et al. (2012), Castro et al. (2016), Jaerger et al. (2017) e Ciotta et al. (2018).

A detecção desses planos, juntamente com as fases referentes ao cimento hidratado que foram observadas no concreto de referência, indica que o nanomaterial não prejudicou o desenvolvimento da hidratação e encontra-se disponível para reagir quando houver um estímulo, mesmo aos 180 dias, confirmando os resultados de absorção de água por capilaridade e microscopia por FEG/SEM com EDS apresentados anteriormente.

Concluindo as análises de XRD para os concretos sem fissuração prévia, na Figura 53 estão expostos os difratogramas obtidos para os concretos contendo adição das nanocápsulas de sílica, nos teores de 3% e 6%, aos 180 dias.



Em relação aos concretos contendo nanocápsulas de sílica, nos teores de 3% e 6%, novamente foram detectados as fases químicas correspondentes aos compostos decorrentes da hidratação do cimento: calcita, etringita, portlandita e os aluminatos e silicatos de cálcio (CHUNG; SMITH, 1999; FANG; CHANG, 2015; BRAGANÇA et al., 2016; GIANNAROS; KANELLOPOULOS; AL-TABBA, 2016; BEHFARNIA; ROSTAMI, 2017; REN; LAI; GAO, 2018). Novamente, a fase calcita pode indicar o processo de carbonatação da amostra. A presença dos agregados foi detectada pelos picos de quartzo encontrados, corroborando com a caracterização

química apresentada anteriormente. Por fim, algumas fases químicas correspondentes a sílica (SiO_2) foram identificadas e podem indicar a presença da adição empregada nas misturas de concreto.

A presença dos planos referentes a sílica, indicados por Si, nos difratogramas analisados, aos 180 dias, demonstra que há material disponível para atuar quando houver um comprometimento do material cimentício, conforme discutido previamente, e consolida a discussão abordada nos resultados de resistência à compressão axial, absorção de água por capilaridade e FEG/SEM com EDS, de que esse nanomaterial, assim como os LDHs de nitrito, irão iniciar sua ação no concreto quando ocorrer algum evento que prejudique alguma das suas propriedades ou a integridade do material.

4.2.1 Considerações finais em relação as propriedades físicas e químicas dos concretos com e sem adição dos nanorreservatórios de sílica e LDHs de nitrito

Neste item, estão apresentadas as principais considerações obtidas nessa etapa do trabalho, ou seja, na análise das propriedades dos concretos contendo a adição das nanocápsulas de sílica e LDHs de nitrito previamente ao processo de fissuração e exposição em diferentes ambientes.

A presença dos nanorreservatórios do tipo LDHs de nitrito nos traços de concreto resultou em uma melhora na resistência à compressão axial, aos 28, 90 e 180 dias, devido ao aperfeiçoamento das interações entre os compostos hidratados, principalmente na zona de transição entre pasta e agregado, além do preenchimento dos poros e vazios devida a sua escala reduzida.

A adição de LDHs de nitrito não interferiu significativamente nas propriedades de módulo de elasticidade estático, resistência à tração por compressão diametral e absorção de água por capilaridade dos concretos, nas idades analisadas, podendo ser explicado pelo fato de os concretos ensaiados não terem passado por um processo de fissuração prévia que iniciasse a reação do nanomaterial.

Os valores de resistividade elétrica superficial dos concretos contendo os LDHs de nitrito não apresentaram variação em relação ao traço de referência durante

o tempo de monitoramento. O aperfeiçoamento da zona de transição, em conjunto com o efeito fíler proporcionado pela adição, podem ter ocorrido simultaneamente ao aumento da condutividade elétrica do concreto, decorrente da estrutura química dos LDHs, o que gerou a continuidade nos resultados.

O emprego das nanocápsulas de sílica nas misturas de concreto gerou uma redução nas propriedades de resistência à compressão axial, módulo de elasticidade estático e resistência à tração por compressão diametral, aos 28, 90 e 180 dias. Essa redução pode ter ocorrido pelo efeito prejudicial que o nanomaterial pode causar na trabalhabilidade do concreto e no desenvolvimento da sua hidratação, ou pela formação de aglomerados na matriz cimentícia.

Não houve variação significativa na propriedade de absorção de água por capilaridade dos concretos contendo nanocápsulas de sílica, em relação ao concreto de referência, o que pode indicar que este material ainda não obteve estímulo para reagir, visto que as amostras analisadas encontravam-se íntegras nessa etapa do estudo.

Os traços de concreto contendo as nanocápsulas de sílica apresentaram os maiores valores de resistividade elétrica superficial, podendo ser em consequência da melhoria na zona de transição pasta/agregado e preenchimento dos poros que o nanomaterial gera. Ou por uma redução na concentração iônica da solução de poros dos concretos gerada por adições com sílica na composição.

Todos os concretos contendo adição, tanto de nanocápsulas de sílica quanto LDHs de nitrito, foram considerados de ótima qualidade por meio do monitoramento de velocidade de propagação ultrassônica. Além disso, os concretos apresentaram uma melhora visual na região de transição entre pasta e agregado, nas idades de 90 e 180 dias, em relação ao traço de referência, constatada por meio da técnica de FEG/SEM com EDS.

Concluindo, por meio das imagens obtidas por FEG/SEM com EDS e dos difratogramas de raios-X identificou-se que ambas as adições nanométricas encontram-se disponíveis nas amostras de concreto para reagir quando houver um estímulo, como a ocorrência de fissuras, redução de pH do material ou contato com íons agressivos, a exemplo os íons cloreto e sulfato.

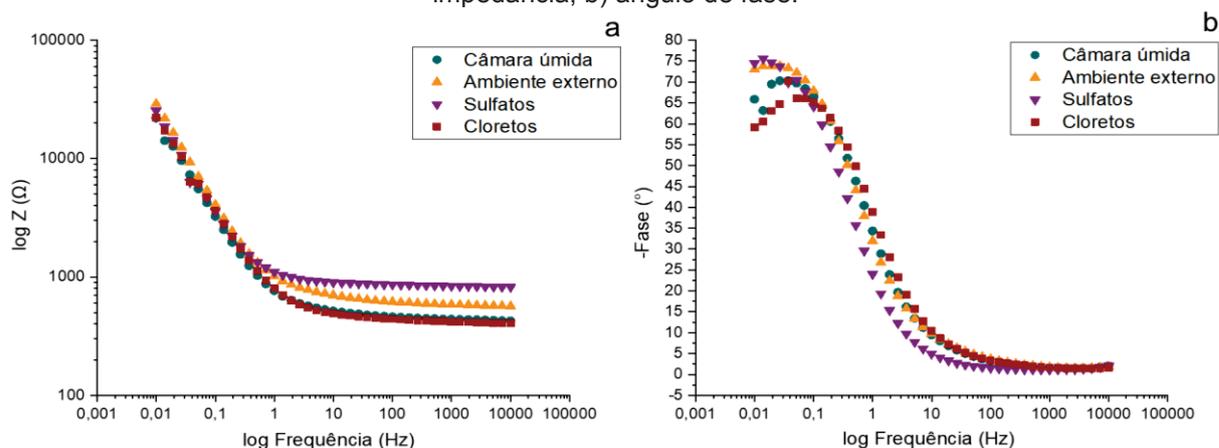
4.3 ANÁLISE ELETROQUÍMICA DOS CONCRETOS EXPOSTOS A DIFERENTES MEIOS

Os resultados obtidos para a análise eletroquímica dos corpos prismáticos de concreto por meio EIS, englobando os cinco traços de concreto do estudo, serão discutidos na sequência pela interpretação dos diagramas de Bode, sendo que foi realizada uma comparação entre os meios de exposição para cada amostra nas idades de análise selecionadas.

Com intuito de realizar uma caracterização dos corpos de prova de concreto prismáticos, a técnica de EIS foi aplicada nas amostras previamente a exposição dessas em diferentes meios, os diagramas de Bode iniciais estão contidos no Apêndice 1. Somado a isso, os diagramas de Bode que envolvem a comparação entre as amostras de concreto e entre as idades de análise estão apresentados, complementarmente, no Apêndice 1.

Os resultados de EIS obtidos para o concreto de referência após 28 dias de exposição em diferentes meios estão expostos no diagrama de Bode da Figura 54.

Figura 54 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto de referência, após 28 dias de exposição em diferentes meios, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



Fonte: A autora (2019).

Analisando a região de altas frequências dos diagramas, acima de 10^2 Hz, que corresponde as propriedades do concreto em si, identificou-se que o ângulo de

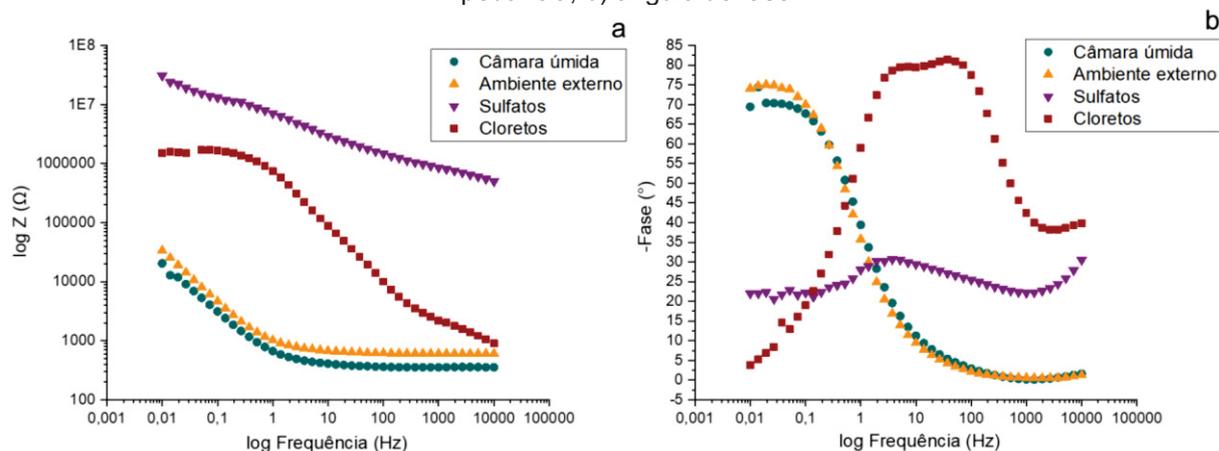
fase encontrava-se abaixo de 10° , independente do meio de exposição, o que indica uma tendência ao comportamento resistivo dos concretos nessa idade (SERDAR; ZULJ; BJEGOVIC, 2013; CASTELA et al., 2014; BRAGANÇA et al., 2016; LIANG et al., 2019).

Considerando a região intermediária de frequência, entre 10^2 Hz e 10^{-2} Hz, onde as regiões de interface pasta/agregado e pasta/armadura são caracterizadas, verificou-se um aumento do ângulo de fase, chegando em torno dos 70° . Esse comportamento pode corresponder a formação de uma camada de óxido passivo na superfície da armadura dos corpos de prova, sendo que esta gera a formação uma dupla camada elétrica e propicia o comportamento capacitivo observado (SERDAR; ZULJ; BJEGOVIC, 2013; CASTELA et al., 2014; BRAGANÇA et al., 2016; SUN et al., 2017; LIANG et al., 2019).

Na região de baixas frequências inferiores a 10^{-2} Hz são caracterizados os processos corrosivos, sendo que para as amostras de referência mantidas em diferentes exposições por 28 dias, não foi observada variação de grandeza na magnitude da impedância, mantendo-se em $10^5 \Omega$ na primeira idade de monitoramento.

Seguindo o monitoramento do traço de referência, na Figura 55 estão dispostos os diagramas de Bode após exposição das amostras por 90 dias.

Figura 55 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto de referência, após 90 dias de exposição em diferentes meios, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



Fonte: A autora (2019).

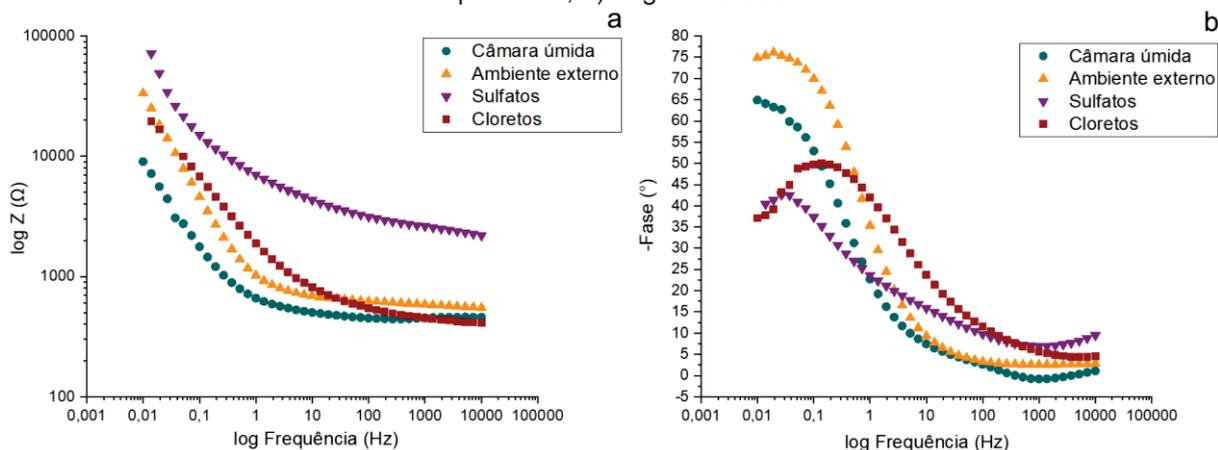
O comportamento dos corpos de prova de referência expostos em câmara úmida e ambiente externo mantiveram-se os mesmos observados na idade anterior, visto que esses ambientes não possuem disponibilidade de agentes agressivos.

Para o mesmo traço, exposto em névoa salina, onde há presença dos íons cloreto, a magnitude da impedância aumentou cerca de uma grandeza, de 10^5 para 10^6 , o que pode indicar que os íons cloreto reagiram com a pasta cimentícia formando subprodutos, como os sais de Friedel e Kuzel, os quais preencheram os vazios do concreto deixando-o mais resistivo (KOLEVA et al., 2008; BRAGANÇA et al., 2016; SHI; MING, 2017). Além disso, o ângulo de fase do traço exposto aos íons cloreto atingiu valores próximos a 45° , o que pode ser indício da ocorrência de processos difusionais na interface armadura, ou seja, rompimento do filme passivo ou início do processo de corrosão da armadura pelo contato com os íons agressivos (SERDAR; ZULJ; BJEGOVIĆ, 2013; TEDIM et al., 2014; BRAGANÇA et al., 2016; LUO et al., 2017; SHI; MING, 2017; LIANG et al., 2019).

O concreto de referência exposto em câmara de SO_2 , com disponibilidade de íons sulfato (SO_4^{2-}), apresentou um aumento da magnitude da impedância de cerca de duas ordens de grandeza, chegando a 10^7 em altas frequências. Provavelmente decorrente da formação de subprodutos da interação entre os íons e a pasta cimentícia, como a etringita e a gipsita, que preencheram os espaços vazios do material e aumentando sua resistência a passagem de corrente (BRAGANÇA et al., 2016; XIONG et al., 2016; SHI; MING, 2017). Os valores de ângulo de fase observados nessa exposição, de cerca de 20° , podem indicar as alterações na matriz cimentícia pela formação dos subprodutos como já citado.

Finalizando as idades de análise do concreto de referência, na Figura 56 estão expostos os diagramas de Bode obtidos por EIS após 180 dias em diferentes condições de armazenamento.

Figura 56 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto de referência, após 90 dias de exposição em diferentes meios, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.

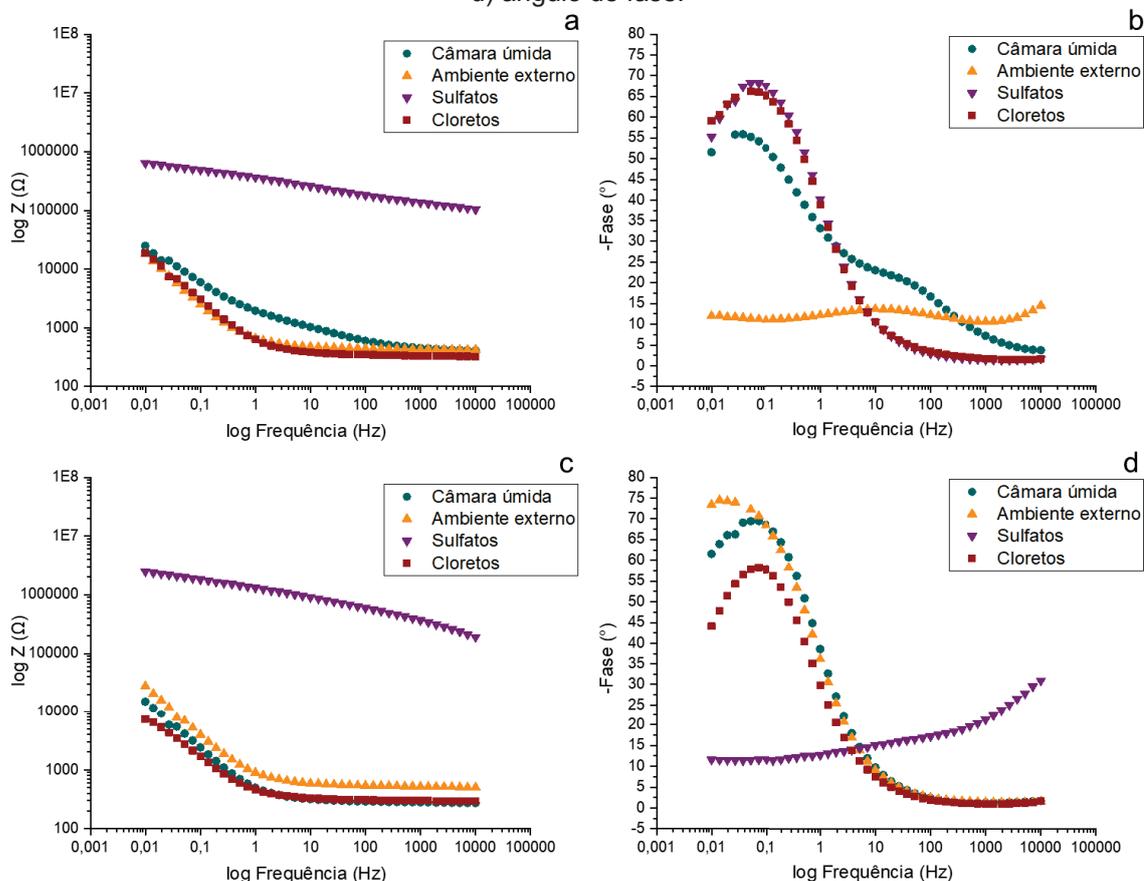


Fonte: A autora (2019).

Houve redução dos valores de magnitude de impedância para os concretos expostos aos íons cloreto e sulfato em relação a idade anterior, o que pode indicar, em conjunto com os valores de ângulo de fase observados próximos a 45° , que há microfissuração das amostras e possivelmente um início de corrosão na armadura. Ressalta-se que mesmo com a queda de grandeza na magnitude da impedância, a exposição em íons sulfato possui valores maiores em comparação com as outras exposições em alta frequência, resultado da contínua formação de produtos derivados das interações destes com os compostos do cimento hidratado.

Iniciando a análise dos concretos contendo adição dos nanomateriais, na Figura 57 estão dispostos os resultados de EIS adquiridos para os concretos contendo nanorreservatórios do tipo LDHs de nitrito, nos teores de 3 e 6%, após 28 dias de exposição nas diferentes condições de estudo.

Figura 57 - Diagramas de Bode obtidos para as amostras de concreto contendo LDHs de nitrito, após 28 dias de exposição em diferentes meios, em relação a um eletrodo de calomelano saturado, para os teores de 3%: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase; e 6%: c) magnitude da impedância; d) ângulo de fase.



Fonte: A autora (2019).

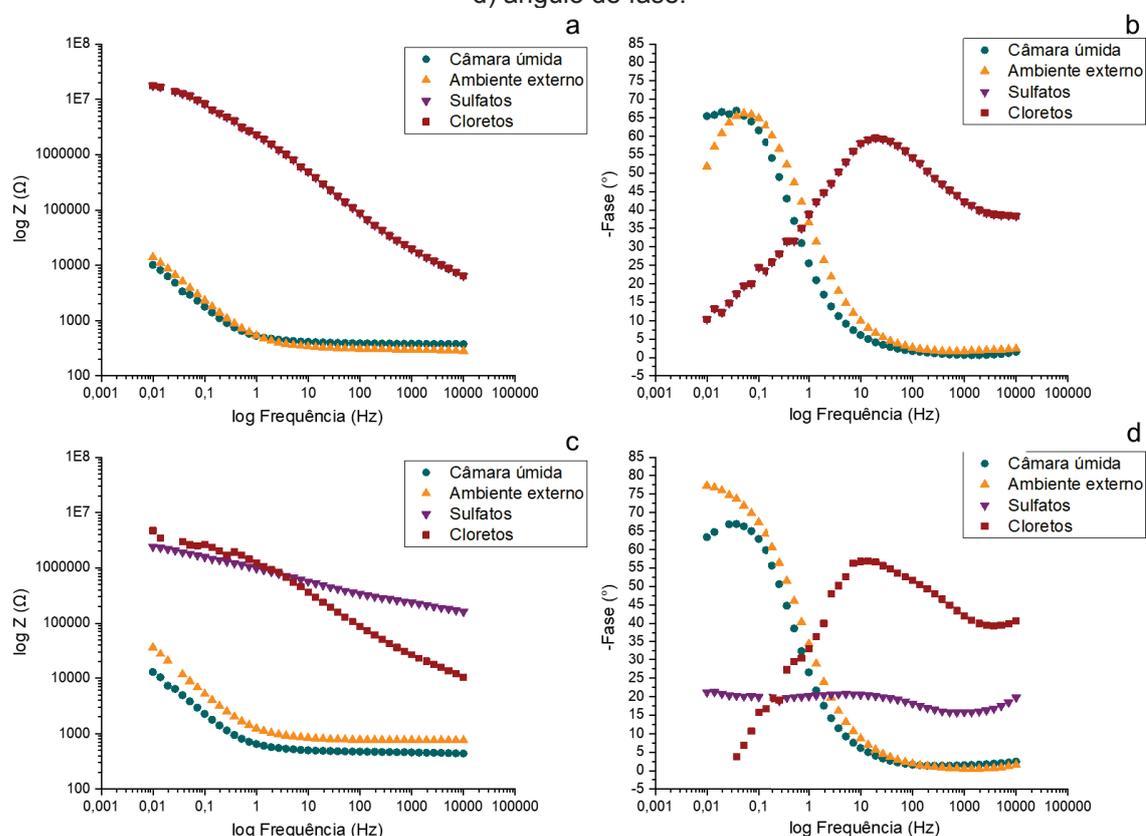
Para ambos os traços, aos 28 dias de exposição, os dados de magnitude de impedância obtidos para as amostras em contato com os íons sulfato encontram-se elevados em comparação com as outras condições. Esse comportamento pode indicar a formação de subprodutos derivados da interação dos íons com os compostos do cimento hidratado combinado, possivelmente, com a ação do nanomaterial adicionado em preencher os poros e vazios da matriz e melhorar as ligações na zona de transição entre pasta e agregado (BRAGANÇA et al., 2016; XIONG et al., 2016; WU et al., 2018).

O comportamento dos valores de ângulo de fase observados nas exposições em ambiente externo, para o concreto com 3% de LDHs de nitrito, e em câmara de SO₂, para o concreto com 6% de adição, que apresentaram uma continuidade chegando a valores próximos de 10° mesmo em baixas frequências, aponta para uma atuação significativamente resistiva das amostras frente a passagem de corrente,

novamente podendo ser derivado das alterações proporcionadas pela adição do nanomaterial nas misturas de concreto.

Prosseguindo com o monitoramento por EIS, os diagramas de Bode que contém os resultados da técnica após 90 dias de exposição em diferentes meios para os concretos contendo LDHs de nitrito, nos teores de 3 e 6%, estão apresentados na Figura 58.

Figura 58 - Diagramas de Bode obtidos para as amostras de concreto contendo LDHs de nitrito, após 90 dias de exposição em diferentes meios, em relação a um eletrodo de calomelano saturado, para os teores de 3%: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase; e 6%: c) magnitude da impedância; d) ângulo de fase.



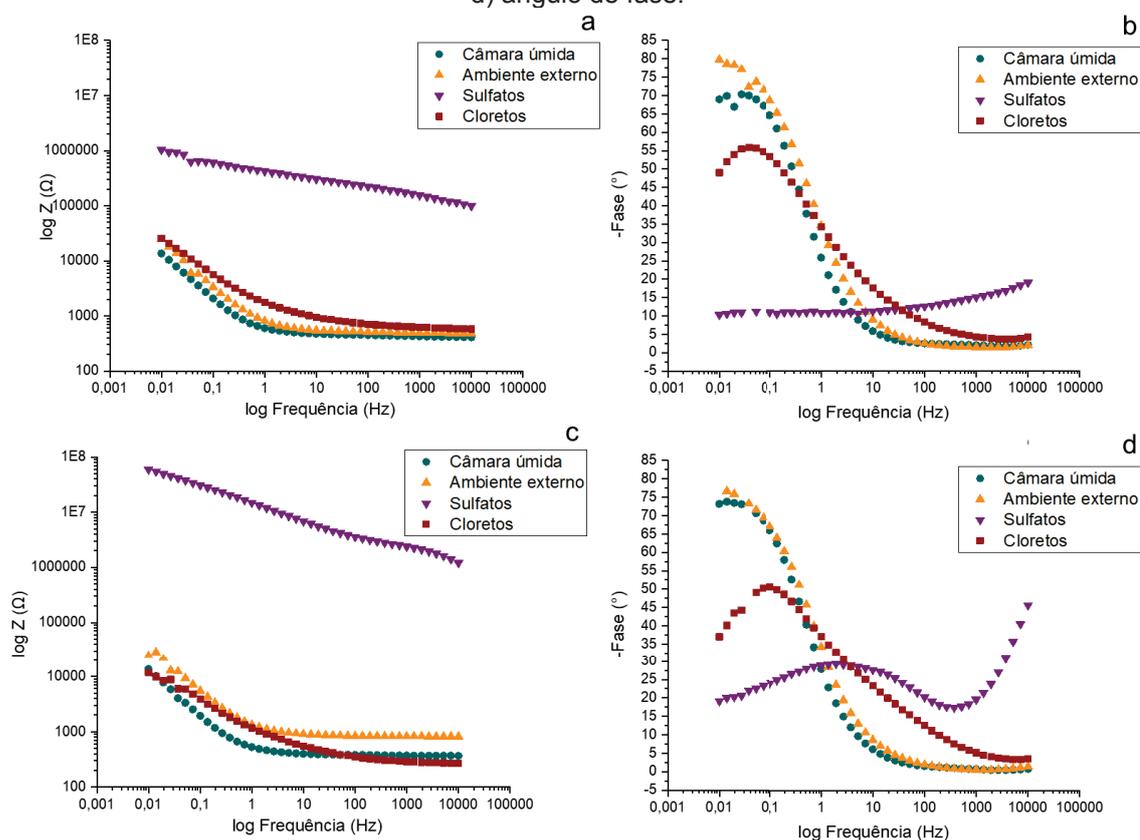
Fonte: A autora (2019).

Nessa idade de análise, ocorreu um comportamento similar nos valores de impedância para os concretos expostos em contato com íons cloreto ou sulfato, para ambos os traços, sendo que os ângulos de fase mantiveram-se em torno de 60° , nas frequências intermediárias, ou apresentando comportamento resistivo próximo a 20° . Sendo de conhecimento a propriedade desse nanomaterial em atuar como um trocador iônico quando há contato com íons agressivos, esses resultados similares

caracterizam o momento de troca iônica que ocorre no interior do material, liberando o agente cicatrizante presente no interior das lamelas, neste caso os íons nitrito, e aprisionando os íons que podem prejudicar a integridade do material, corroborando com o relatado por Tedim et al. (2014, 2016).

Os resultados de EIS referentes aos concretos contendo adição de LDHs de nitrito, nos teores de 3 e 6%, após 180 dias de exposição em diferentes condições estão dispostos nos diagramas de Bode da Figura 59.

Figura 59 - Diagramas de Bode obtidos para as amostras de concreto contendo LDHs de nitrito, após 180 dias de exposição em diferentes meios, em relação a um eletrodo de calomelano saturado, para os teores de 3%: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase; e 6%: c) magnitude da impedância; d) ângulo de fase.



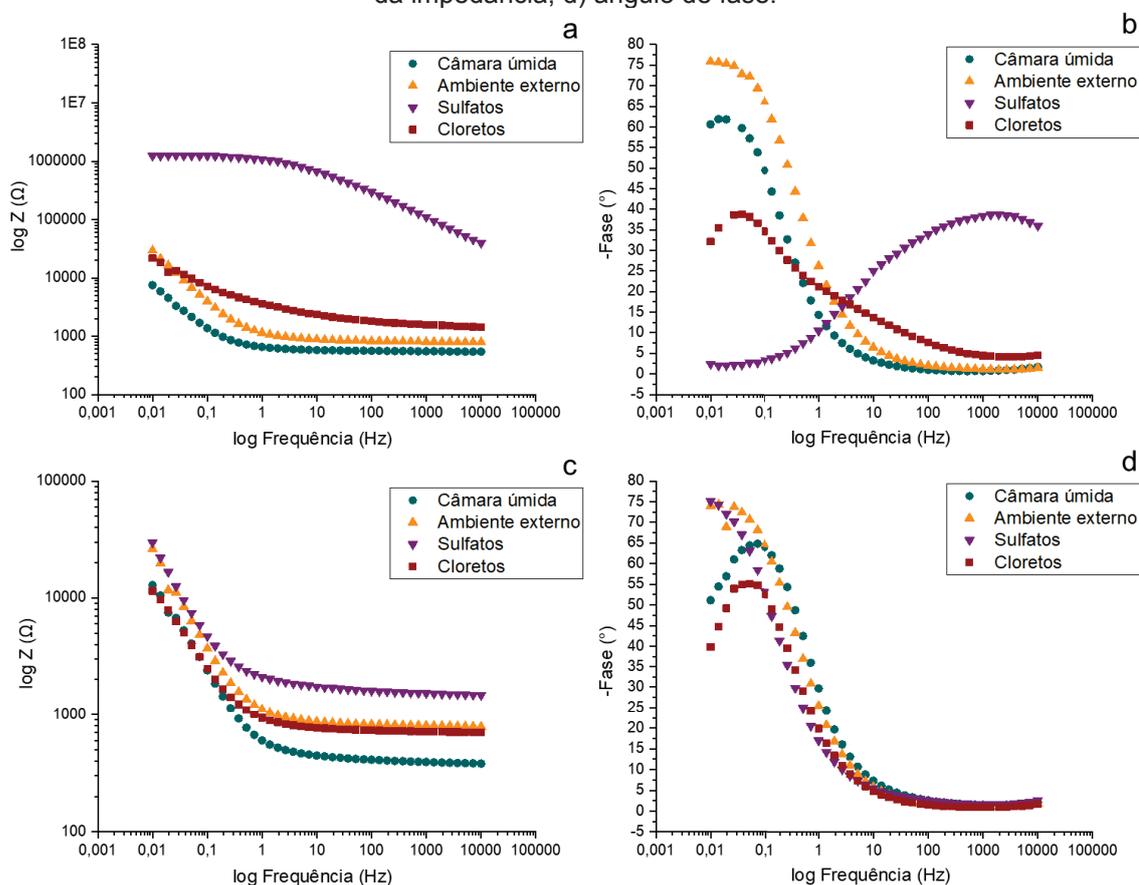
Fonte: A autora (2019).

Após o comportamento observado na idade anterior, os traços de concreto que foram expostos em contato com íons cloreto retornaram a posição similar aos concretos expostos em câmara úmida e ambiente externo, comprovando a eficácia do nanomaterial em capturar esses íons e, assim, reduzir a possibilidade de ocorrência de um processo inicial de corrosão nas armaduras. Em relação aos concretos

expostos aos íons sulfato, mesmo com o momento de troca dos íons observado aos 90 dias, a magnitude da impedância é elevada, provavelmente devido a contínua formação dos subprodutos, como a etringita e a gipsita.

A análise por EIS dos concretos contendo as nanocápsulas de sílica, nos teores de 3 e 6%, após 28 dias de exposição nas quatro condições avaliadas está apresentada nos diagramas de Bode da Figura 60.

Figura 60 - Diagramas de Bode obtidos para as amostras de concreto contendo nanocápsulas de sílica, após 28 dias de exposição em diferentes meios, em relação a um eletrodo de calomelano saturado, para os teores de 3%: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase; e 6%: c) magnitude da impedância; d) ângulo de fase.



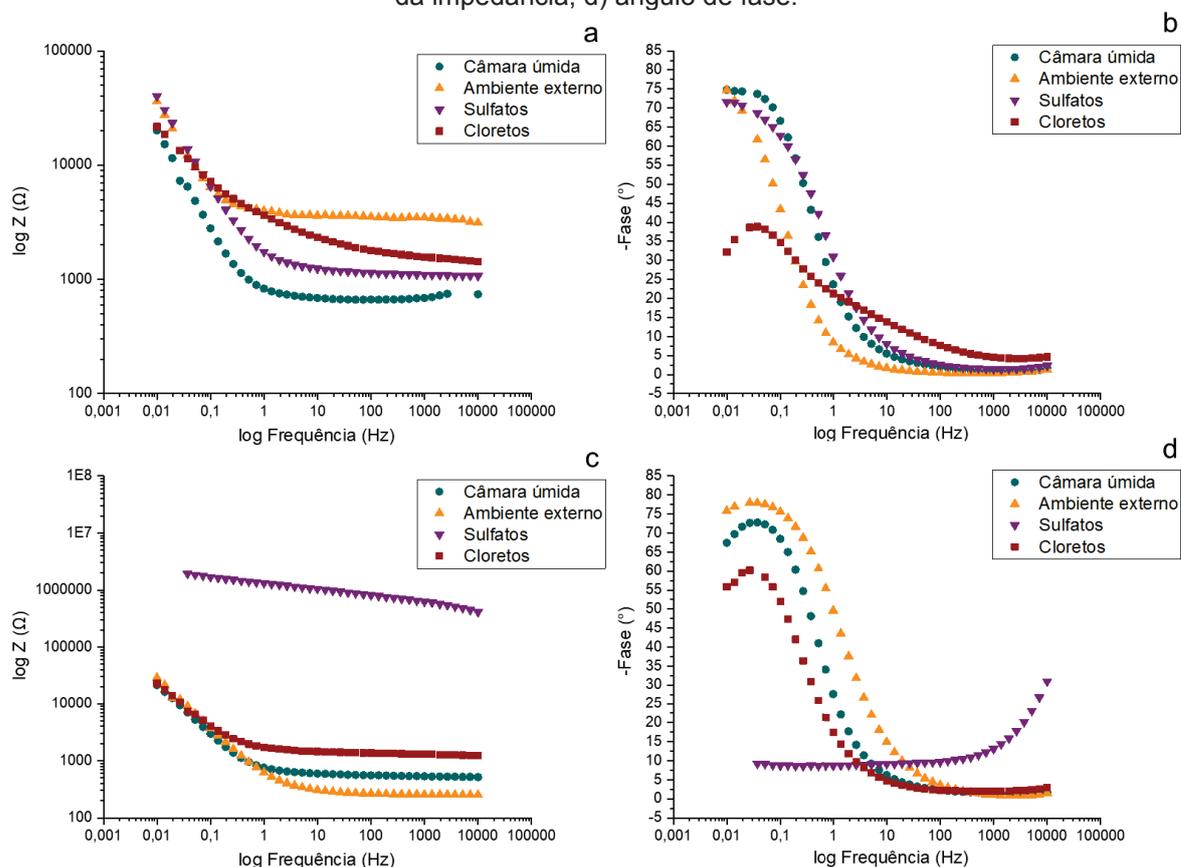
Fonte: A autora (2019).

Após 28 dias de exposição em contato com os íons sulfato, a magnitude da impedância para ambos traços é maior em relação as outras exposições, podendo indicar que há interação entre os íons e a pasta cimentícia formando novos produtos que preenchem os poros e vazios da matriz, elevando essa grandeza. Em relação ao ângulo de fase observados nas exposições com presença de íons agressivos, o traço

de concreto com 3% de adição apresentou ângulos na ordem de 40° , o que caracteriza a atuação dos íons na região da armadura, sendo que esse contato pode indicar a ocorrência de processos difusionais nas idades seguintes.

Seguindo o monitoramento por EIS, na Figura 61 encontram-se os diagramas de Bode adquiridos para os concretos contendo as nanocápsulas de sílica, nos teores de 3 e 6%, aos 90 dias de exposição em diferentes meios.

Figura 61 - Diagramas de Bode obtidos para as amostras de concreto contendo nanocápsulas de sílica, após 90 dias de exposição em diferentes meios, em relação a um eletrodo de calomelano saturado, para os teores de 3%: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase; e 6%: c) magnitude da impedância; d) ângulo de fase.



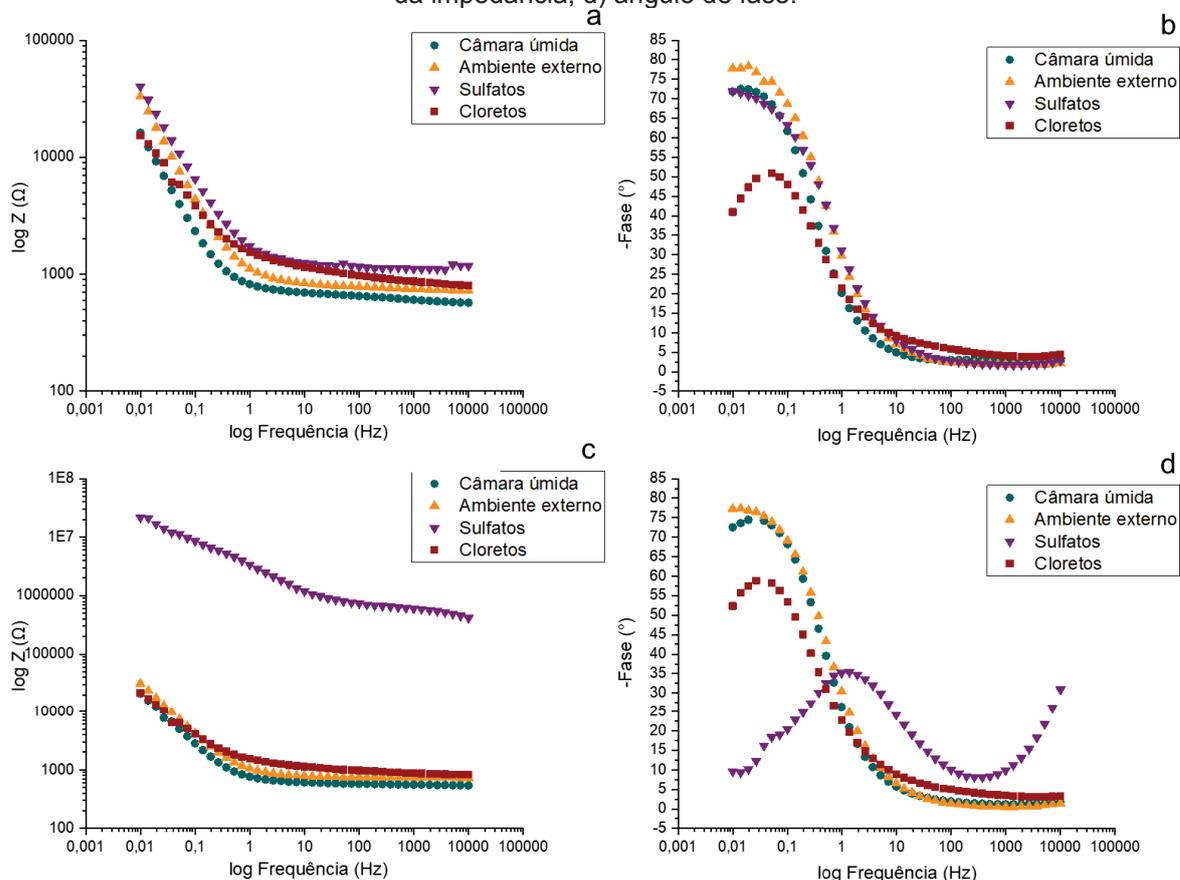
Fonte: A autora (2019).

Analisando a magnitude da impedância observou-se que não houve variação para os traços de concreto expostos a presença de íons cloreto, como havia sido observada no traço de referência nessa mesma idade, o que evidencia a eficácia da adição em aperfeiçoar a resistência do material cimentício e reduzir a possibilidade de início de um processo corrosivo. O mesmo comportamento ocorreu para o traço

contendo 3% de nanocápsulas de sílica na composição, após exposição em câmara de SO₂. Mesmo a grandeza tendo sido inicialmente elevada, aos 90 dias, os valores retornaram para uma ordem de 10⁴ a 10⁵, próximos as exposições que não contém presença de íons, comprovando que o nanomaterial atuou minimizando os efeitos do ataque por sulfatos na matriz cimentícia, no teor de 3%. Esse comportamento corrobora com o observado por outros pesquisadores anteriormente, utilizando diferentes tipos de adição, quando há exposição em um meio agressivo (TEDIM et al., 2014; BRAGANÇA et al., 2016; TEDIM et al., 2016; LUO et al., 2017; CAO et al., 2018; WU et al., 2018).

Concluindo as análises por EIS, na Figura 62 estão dispostos os diagramas de Bode referentes aos concretos contendo as nanocápsulas de sílica, nos teores de 3 e 6%, após 180 dias de exposição nas condições estudadas.

Figura 62 - Diagramas de Bode obtidos para as amostras de concreto contendo nanocápsulas de sílica, após 180 dias de exposição em diferentes meios, em relação a um eletrodo de calomelano saturado, para os teores de 3%: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase; e 6%: c) magnitude da impedância; d) ângulo de fase.



Fonte: A autora (2019).

Na última idade de análise, o traço contendo 6% de nanocápsulas de sílica não apresentou indício de processo difusivo na exposição contendo íons cloreto. No entanto, em contato com íons sulfato é possível observar um aumento da impedância em relação as demais exposições, o que caracteriza a formação de subprodutos na matriz, além do ângulo de fase estar próximo dos 45°, podendo haver início de microfissuração na pasta cimentícia.

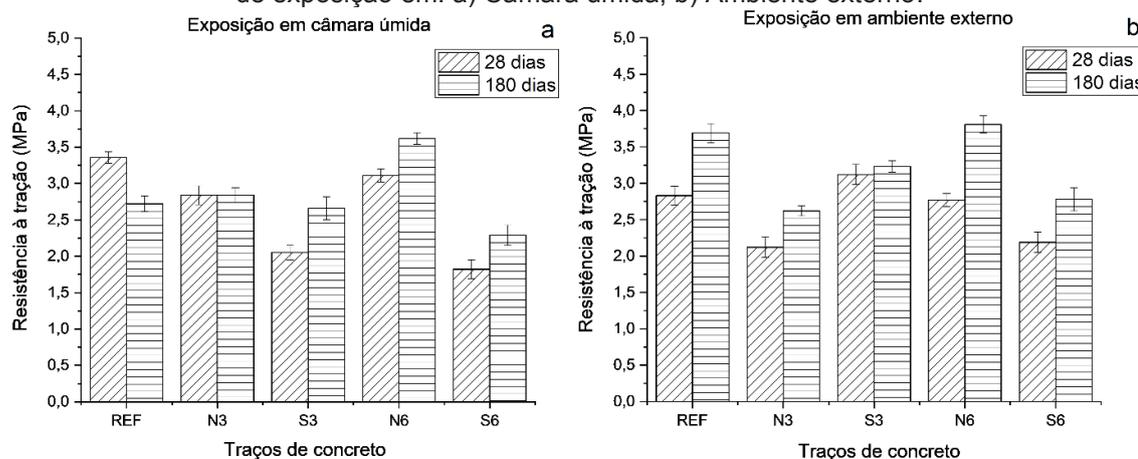
O traço contendo adição de 3% de nanocápsulas de sílica minimizou o avanço de ambos os processos de degradação, decorrentes dos íons agressivos, e aproximou os resultados de impedância com os valores obtidos para as exposições em câmara úmida e ambiente externo. Esse comportamento, aos 180 dias, destaca a eficiência do nanomaterial em aperfeiçoar a matriz cimentícia, seja pelo preenchimento dos poros com novos produtos ou aprimorando a zona de interface pasta/agregado, e assim, aumentar a durabilidade do concreto quando este está sujeito a presença de íons cloreto ou sulfato. É importante salientar que o teor de 3% apresenta-se como ideal para esta caracterização eletroquímica, o que resgata a discussão levantada nas etapas anteriores do trabalho que o teor de 6% ultrapassou a quantidade limite que auxilia na melhoria das propriedades do concreto.

4.4 MONITORAMENTO DO PROCESSO DE AUTOCICATRIZAÇÃO DOS CONCRETOS EXPOSTOS A DIFERENTES MEIOS

Nessa sessão estão apresentados os resultados de monitoramento dos cinco traços de concreto estudados, após passarem por um procedimento de fissuração prévia, conforme explicitado anteriormente.

Na Figura 63 estão dispostos os resultados de resistência à tração por compressão diametral obtidos para os traços de concreto após 28 e 180 dias de exposição em câmara úmida e em ambiente externo, respectivamente, sendo que o início da exposição se deu posteriormente à fissuração dos corpos de prova.

Figura 63 - Resistência à tração por compressão axial das amostras de concreto após 28 e 180 dias de exposição em: a) Câmara úmida; b) Ambiente externo.



Fonte: A autora (2019).

Em relação à exposição dos concretos fissurados em câmara úmida (Figura 63a) o traço de referência apresentou uma redução nos valores de resistência à tração entre as idades de 28 e 180 dias, o que indica que o processo de fissuração empregado influenciou na integridade da matriz cimentícia e prejudicou o desenvolvimento dessa propriedade nas idades subsequentes. Por meio da análise estatística ANOVA detectou-se que houve diferença significativa entre as idades para esse traço, com intervalo de confiança de 95%.

Para os traços contendo adição de nanorreservatórios do tipo LDHs de nitrito, expostos em câmara úmida (Figura 63a), houve uma continuidade nos valores para o traço contendo 3% de adição e um aumento de 16,40% para o traço contendo 6% de adição entre as idades de 28 e 180 dias de exposição. Somado a isso, em comparação com o concreto de referência, aos 180 dias de exposição, o traço com 6% de LDHs apresentou um aumento de 33,09% para a resistência à tração, sendo que o teste de Tukey comprovou esta diferença com um intervalo de confiança de 95%.

Os traços de concreto contendo as nanocápsulas de sílica apresentaram aumento significativo, comprovado pela análise ANOVA com confiança de 95%, entre as idades de 28 e 180 dias de exposição em câmara úmida (Figura 63b), sendo o aumento da ordem de 29,76% para o traço com 3% de adição e 25,82% para o traço com 6% de adição. Ao comparar os valores obtidos aos 180 dias de exposição com o concreto de referência, por meio do teste de Tukey com intervalo de confiança de

95%, foi detectada diferença entre esse e o traço contendo 6% de nanocápsulas de sílica, porém o traço com 3% de nanocápsulas é estatisticamente igual ao referencial.

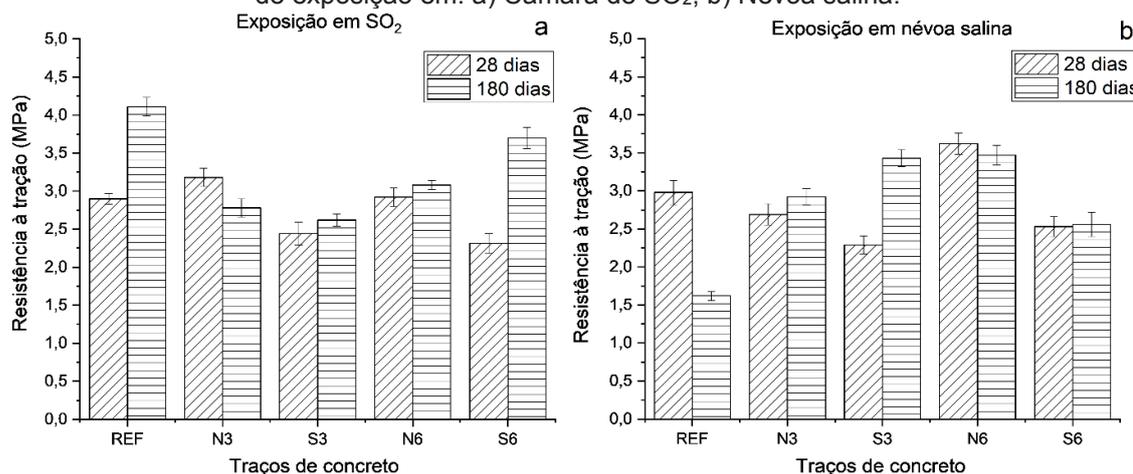
Os resultados apontam para uma recuperação dessa propriedade mecânica nos concretos contendo adição tanto dos LDHs de nitrito quanto das nanocápsulas, após a fissuração das amostras, o que pode ter ocorrido devido à formação de novos compostos pela interação do nanomaterial com os compostos do cimento hidratado que aperfeiçoaram a matriz cimentícia dos concretos, nesse meio de exposição (câmara úmida a temperatura de $22\pm 2^\circ\text{C}$ e U.R. > 95%), e resultaram em um processo de autocicatrização das aberturas que haviam sido previamente infligidas, corroborando com os resultados mecânicos observados por Dong et al. (2016), Tan et al. (2016) e Bhaskar et al. (2017), utilizando adições autocicatrizantes em diferentes configurações.

Acerca dos concretos fissurados expostos em ambiente externo, na cidade de Curitiba – PR, houve um aumento de 30,39% nos valores de resistência à tração para o traço de referência entre os 28 e 180 dias de exposição. Esse comportamento pode indicar, além da hidratação contínua do cimento, um processo de cicatrização autógena do material cimentício, onde há formação de carbonato de cálcio (CaCO_3) na região de aberturas de até 0,3 mm, quando há disponibilidade de água, e seu preenchimento pode acarretar no aumento da resposta mecânica do concreto (TAKAGI, 2013; DE BELIE et al., 2018).

Para os concretos contendo adição dos nanorreservatórios do tipo LDHs de nitrito e nanocápsulas de sílica foi observado um aumento entre os 28 e 180 dias de exposição em ambiente externo (Figura 63b), para todos os teores, comprovado pela análise ANOVA com 95% de confiança. Sendo que o maior aumento de resistência à tração ocorreu para o traço contendo 6% de LDHs de nitrito (N6), da ordem de 37,55% em comparação com os dados de 28 dias para o mesmo traço e 3,25% maior do que os dados do concreto de referência aos 180 dias de exposição. Esses dados podem indicar que houve melhora da matriz cimentícia causada pela presença dos nanomateriais, como discutido nos traços sem fissuração, em soma com uma recuperação das aberturas tanto pela formação de produtos derivados das interações das adições com os compostos do cimento hidratado como pela formação de carbonato de cálcio nessas regiões, como abordado anteriormente.

Os resultados de resistência à tração por compressão diametral adquiridos para os traços de concreto após exposição destes em câmara de SO_2 e névoa salina, por 28 e 180 dias, respectivamente, estão dispostos na Figura 64.

Figura 64 - Resistência à tração por compressão axial das amostras de concreto após 28 e 180 dias de exposição em: a) Câmara de SO_2 ; b) Névoa salina.



Fonte: A autora (2019).

O concreto de referência, previamente fissurado, exposto em câmara de SO_2 (Figura 64a) teve um aumento de 41,72% nos valores de resistência à tração entre os 28 e 180 dias de exposição. Esse aumento pode ser decorrente da interação dos íons sulfato (SO_4^{2-}) com os compostos do cimento hidratado, formando compostos como a etringita e a gipsita, que vão colmatando os poros e vazios da matriz e podem resultar em incremento das propriedades mecânicas, conforme observado por Ouyang, Chen e Jiang (2014), Pereira (2015), Pinkoski e Oliveira (2016) e Liu et al. (2017).

Em relação aos concretos contendo os nanoreservatórios do tipo LDHs de nitrito, nos teores de 3 e 6%, não houve incremento de resistência à tração entre os 28 e 180 dias de exposição em câmara de SO_2 (Figura 64a). Como esse nanomaterial adicionado atua como um trocador iônico quando sua atividade é estimulada, é possível inferir que as lamelas aprisionaram parte dos íons sulfato (SO_4^{2-}) disponíveis na solução de poros, o que reduziu a interação desses íons com os compostos do cimento hidratado e formação de subprodutos nos poros e vazios dos concretos.

Para os traços contendo as nanocápsulas de sílica, não houve aumento significativo para o concreto contendo 3% de sílica entre 28 e 180 dias de exposição

em câmara de SO_2 (Figura 64a), nesse teor o nanomaterial pode ter reagido com os compostos disponíveis na matriz, visto que houve fissuração estimulando sua atuação, formando novos produtos como o silicato de cálcio hidratado ou C-S-H (BEIGI et al., 2013; JALAL et al., 2015) e, assim, auxiliado para inibir a formação de subprodutos derivados dos íons sulfato. No entanto, no concreto contendo 6% de nanocápsulas de sílica o aumento foi de 60,17% em relação aos dados de 28 dias para o mesmo traço, semelhante ao observado para o concreto de referência e indicando que esse teor pode ter ultrapassado a quantidade máxima que aperfeiçoa a matriz cimentícia, conforme discutido anteriormente e apontado por diferentes estudos (BEHFARNIA; SALEMI, 2013; PAULO; CAETANO; GERALDO, 2015; ISMAEL et al., 2016; KHALOO; MOBINI; HOSSEINI, 2016; KUMARI et al., 2016; BEHFARNIA, ROSTAMI, 2017; MEDEIROS et. al., 2017; REN; LAI; GAO, 2018).

Por fim, analisando os concretos expostos em névoa salina foi constatada uma redução nos valores de resistência à tração para o traço de referência entre os 28 e 180 dias de exposição (Figura 64b), provavelmente decorrente do processo de fissuração que prejudicou a integridade do material cimentício, análogo ao observado no traço de referência expostos em câmara úmida (Figura 63a).

Para os traços de concreto contendo adições das nanocápsulas de sílica e dos LDHs de nitrito, expostos em névoa salina (Figura 64b), houve aumento entre os 28 e 180 dias de exposição, para os concretos com teores de 3% de adição, chegando a valores 49,78% maiores para o traço com 3% de nanocápsulas de sílica (S3).

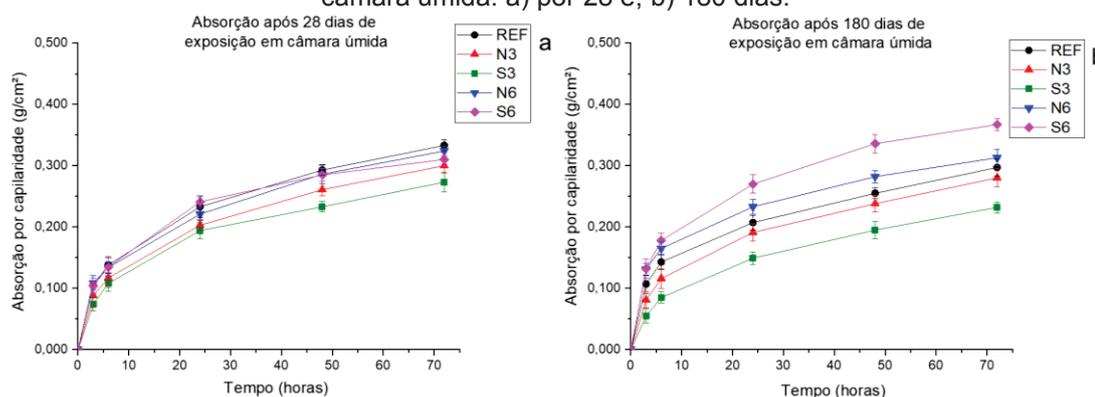
Os concretos com 6% de adição, para ambos os nanomateriais, apresentaram continuidade de resultados, ou seja, valores estatisticamente iguais entre os 28 e 180 dias. Conjuntamente, todos os traços com adição apresentaram diferença significativa em relação ao traço de referência aos 180 dias, confirmado pelo teste de Tukey com um intervalo de confiança de 95%.

Os comportamentos observados para os concretos contendo as adições nanométricas demonstram que houve uma recuperação na resistência à compressão das amostras previamente fissuradas, quando houve exposição em névoa salina. Sendo que as reações desses compostos com a matriz cimentícia podem ter levado a formação de novos compostos na região das aberturas e nos vazios, aperfeiçoando

a matriz cimentícia e as ligações que já existiam no concreto, conforme relatado por pesquisadores que trabalharam com materiais em escala reduzida (LI; XIAO; OU, 2004; LI et al., 2006; QING et al., 2007; SANCHEZ, SOBOLEV, 2010; SAID et al., 2012; BEHFARNIA; SALEMI, 2013; LI et al., 2014; BRAGANÇA et al., 2016; REN; LAI; GAO, 2018); o que resultou na caracterização de um dos aspectos da autocicatrização similar ao apontado por Dong et al. (2016), Tan et al. (2016) e Bhaskar et al. (2017).

Os dados obtidos no ensaio de absorção de água por capilaridade realizado para os concretos que passaram por um procedimento de fissuração prévia, expostos por 28 e 180 dias em cura úmida, estão dispostos na Figura 65, respectivamente.

Figura 65 - Absorção de água por capilaridade dos concretos previamente fissurados, expostos em câmara úmida: a) por 28 e; b) 180 dias.



Fonte: A autora (2019).

Comparando os resultados de absorção de água por capilaridade obtidos aos 28 e 180 dias para os concretos previamente fissurados, notou-se que houve uma redução para todos os valores para todos os traços com o aumento da idade de análise, com exceção do traço contendo 6% de nanocápsulas de sílica (S6), o qual apresentou um aumento nessa comparação entre idades.

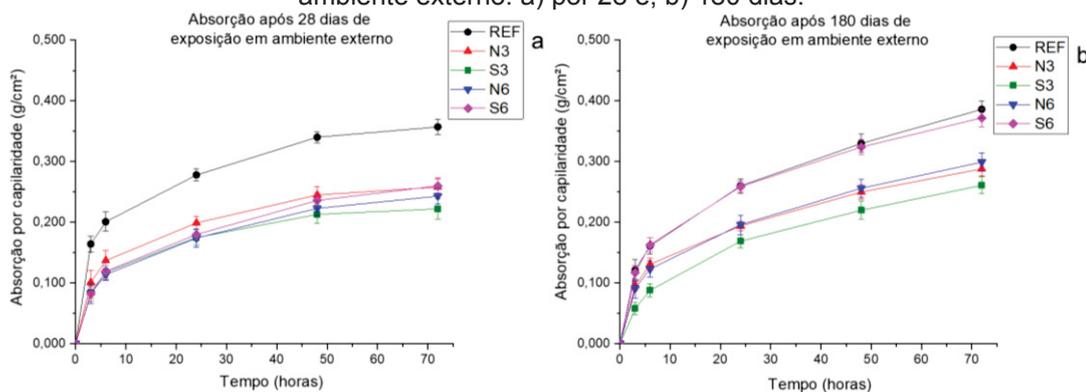
A redução observada indica que houve recuperação dos concretos nessa exposição pela formação de novos produtos na matriz cimentícia que a densificaram e auxiliaram na cicatrização das aberturas que tinham sido geradas no processo de fissuração. Para todos os traços, mas principalmente para o de referência, a cicatrização autógena pode ter ocorrido simultaneamente, visto que nessa exposição as amostras tem disponibilidade de água por tempo integral. A redução nessa

propriedade foi observada por outros pesquisadores previamente e caracteriza um dos aspectos da ocorrência de autocicatrização dos concretos (DONG et al., 2016; GIANNAROS; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016; QURESHI; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016; BHASKAR et al., 2017; SEIFAN et al., 2018).

O aumento nos valores de absorção detectado para o concreto contendo 6% de adição de nanocápsulas de sílica pode indicar que, para essa exposição, esse teor não é adequado para auxiliar no fechamento das aberturas e pode ter ultrapassado o limite máximo necessário para atuar como autocicatrizante no material cimentício. Além disso, para ambas as adições, os teores de 3% apresentaram valores de absorção por capilaridade menores do que o traço de referência, aos 180 dias de exposição, o que reforça essa teoria.

Na Figura 66 estão apresentados os resultados obtidos para o ensaio de absorção de água por capilaridade, realizado após exposição em ambiente externo por 28 e 180 dias, respectivamente, dos cinco traços de concreto previamente fissurados.

Figura 66 - Absorção de água por capilaridade dos concretos previamente fissurados, expostos em ambiente externo: a) por 28 e; b) 180 dias.



Observando os resultados de absorção de água por capilaridade dos concretos fissurados, os quais foram mantidos em ambiente externo na cidade de Curitiba – PR, foi possível inferir que houve um aumento para todos os traços estudados. No entanto, por meio do teste de Tukey com intervalo de confiança de 95%, apenas a variação entre os valores de 28 e 180 dias de exposição para o traço contendo 6% de nanocápsulas de sílica é significativa, para os outros traços os valores

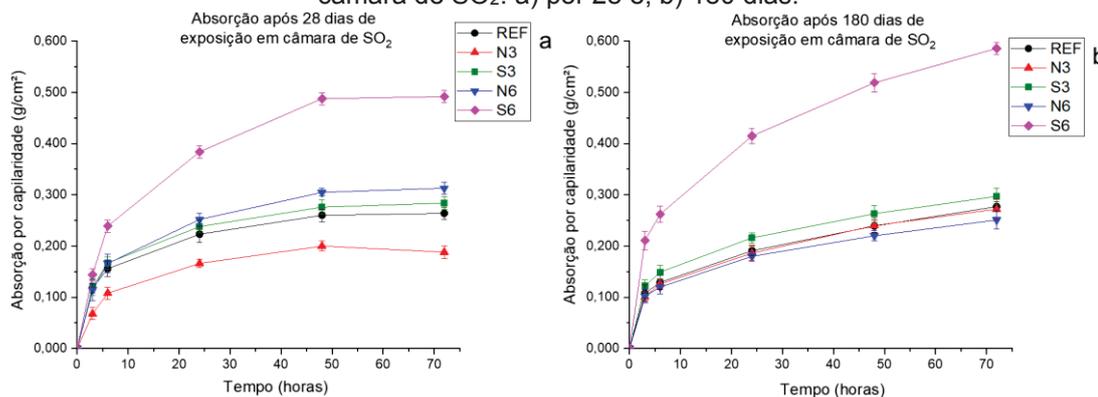
entre as duas idades mantiveram-se estatisticamente iguais. Essa continuidade nos resultados pode indicar que o meio externo não favoreceu o aperfeiçoamento dessa propriedade entre as idades analisadas.

Comparando os traços contendo adição com o traço de referência constatou-se que, com exceção do traço com 6% de nanocápsulas de sílica, os concretos apresentaram valores de absorção de água menores desde os 28 dias de exposição em ambiente externo. Isso pode indicar que a atuação dos nanomateriais, tanto em melhorar a interação dos compostos hidratados já existentes quanto em formar novos produtos para cicatrizar as aberturas que haviam sido geradas, evidencia-se na primeira idade de análise dessa propriedade.

Os dados obtidos para o concreto contendo 6% de nanocápsulas de sílica, novamente, sugerem que há um teor limite de adição para aperfeiçoamento das propriedades dos concretos, conforme relatado por diferentes pesquisadores (BEHFARNIA; SALEMI, 2013; PAULO; CAETANO; GERALDO, 2015; ISMAEL et al., 2016; KHALOO; MOBINI; HOSSEINI, 2016; KUMARI et al., 2016; BEHFARNIA, ROSTAMI, 2017; MEDEIROS et. al., 2017; REN; LAI; GAO, 2018), sendo que, no caso de exposição em ambiente externo, a porcentagem de 6% ultrapassou esse limite e acabou prejudicando a absorção de água por capilaridade do material cimentício.

Os valores adquiridos por meio do ensaio de absorção de água por capilaridade para os concretos previamente fissurados, expostos em câmara de SO₂ por 28 e 180 dias estão apresentados, respectivamente, na Figura 67.

Figura 67 - Absorção de água por capilaridade dos concretos previamente fissurados, expostos em câmara de SO₂: a) por 28 e; b) 180 dias.



Fonte: A autora (2019).

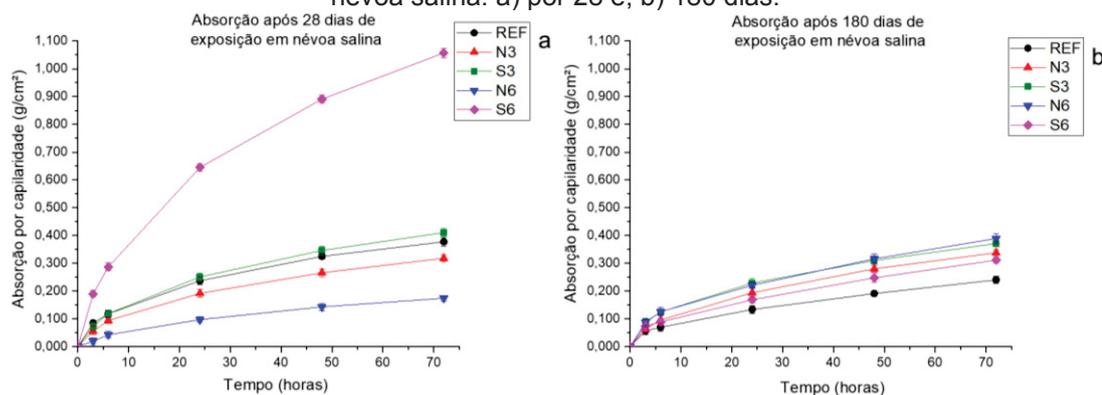
No que concerne aos concretos fissurados que foram expostos em câmara de SO₂, os traços de referência, com 3% de nanocápsulas de sílica e com 6% de LDHs de nitrito apresentaram uma continuidade de resultados entre os 28 e 180 dias de exposição e, confirmado pelo teste de Tukey com 95% de confiança, são estatisticamente iguais entre si nas duas idades de ensaio. Essa equivalência nos resultados pode indicar que, mesmo com a disponibilidade de íons sulfato (SO₄²⁻) para reagir com a pasta cimentícia, a formação de novos produtos não foi suficiente para reduzir a entrada de água para o interior dos concretos.

O traço contendo 3% de LDHs de nitrito (N3) apresentou um menor valor de absorção em relação ao traço de referência, aos 28 dias, sendo essa variação considerada significativa pelo teste de Tukey com intervalo de confiança de 95%, e, aos 180 dias, sua absorção foi considerada estatisticamente igual ao concreto de referência. Considerando que o nanomaterial adicionado trata-se de um trocador iônico, é possível que tenha ocorrido uma troca entre os íons sulfato (SO₄²⁻) disponíveis e os íons nitrito (NO₂⁻) que encontravam-se nas lamelas inicialmente, motivada pela fissuração e redução do pH da solução de poros na matriz decorrente do contato com a solução de sulfato de sódio (NaSO₂) nos primeiros ciclos de exposição. Essa troca pode ter reduzido a quantidade de íons sulfato disponíveis para reagir com a pasta cimentícia e causado o aumento observado, para esse ensaio, entre as duas idades de ensaio.

O comportamento observado para o concreto contendo 6% de nanocápsulas de sílica (S6) corrobora com os dados previamente obtidos nas exposições em câmara úmida e ambiente externo para o mesmo traço, indicando que esse teor pode ter excedido um limite de quantidade de material a ser adicionada e, assim, não auxiliou na melhora dessa propriedade.

Por fim, os concretos, previamente fissurados, expostos em névoa salina por 28 e 180 dias foram analisados pelo ensaio de absorção de água por capilaridade e os resultados obtidos estão dispostos na Figura 68.

Figura 68 - Absorção de água por capilaridade dos concretos previamente fissurados, expostos em névoa salina: a) por 28 e; b) 180 dias.



Fonte: A autora (2019).

Em conclusão, para os concretos fissurados expostos em névoa salina constatou-se que, aos 28 dias de exposição, o traço contendo 3% de nanocápsulas de sílica é estatisticamente igual ao traço de referência. Já o traço contendo 6% dessa adição (S6) apresentou uma absorção consideravelmente maior em comparação com o concreto de referência, nessa idade, confirmando a discussão anterior em relação ao limite de adição estar abaixo dos 6% para aperfeiçoamento dessa propriedade.

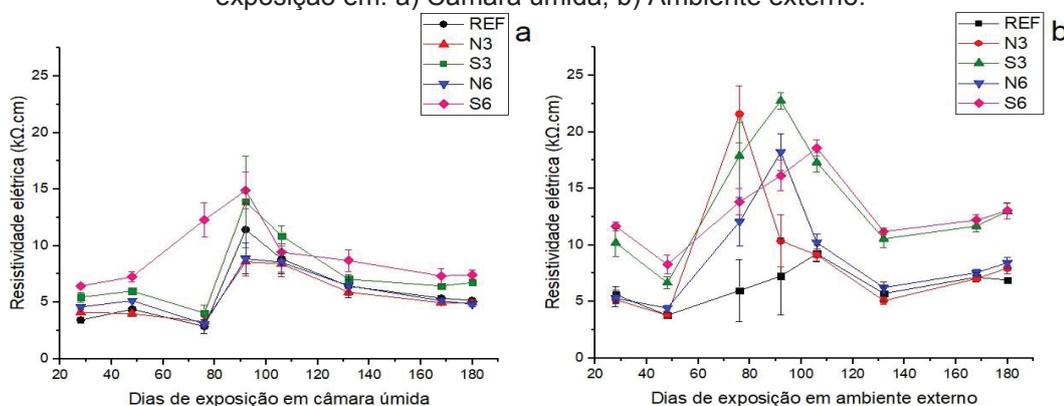
Os traços contendo os nanorreservatórios do tipo LDHs de nitrito, nos dois teores, apresentaram valores de absorção por capilaridade menores em relação ao traço de referência, aos 28 dias de exposição, o que pode indicar que houve atuação do nanomaterial para cicatrizar as fissuras e reduzir a entrada de água para o interior do material, semelhante ao observado previamente em outros estudos (DONG et al., 2016; GIANNAROS; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016; QURESHI; KANELLOPOULOS; AL-TABBAA, 2016; BHASKAR et al., 2017; SEIFAN et al., 2018). Sendo que esta atuação foi motivada pela presença da fissura e redução do pH da solução de poros da matriz cimentícia, devido ao contato com a solução de NaCl nos ciclos de exposição, similar ao observado para o traço contendo 3% de LDHs de nitrito na exposição em câmara de SO₂. As variações foram confirmadas com teste de Tukey, utilizando um intervalo de confiança de 95%.

Aos 180 dias de exposição em névoa salina, foi observada uma redução nos valores de absorção para todos os traços em relação a idade anterior, exceto para o traço contendo 6% de LDHs de nitrito (N6) que apresentou um aumento entre as idades, indicando novamente que o teor de 3% é mais adequado para

aperfeiçoamento contínuo dessa propriedade. A redução observada para os outros concretos pode ser explicada tanto por uma ação dos nanomateriais em formar novos produtos ao reagirem com a pasta, quanto pela interação dos próprios íons cloreto disponíveis (Cl^-) com os compostos hidratados formando compostos mais estáveis como o sal de Friedel e de Kuzel (THOMAS et al., 2012; DE WEERDT; JUSTNES; GEIKER, 2014; GLASSER, 2015; SHI et al., 2017). Concluindo, é importante ressaltar que o ciclo de névoa salina a que os concretos estão expostos utiliza o sal cloreto de sódio (NaCl) e a deposição desse sal na superfície dos concretos, ao longo dos vários ciclos, pode auxiliar no preenchimento das fissuras e espaços vazios.

Na Figura 69 estão dispostos os resultados de resistividade elétrica superficial, em $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$, após aplicação do fator de forma, obtidos periodicamente até a idade de 180 dias de exposição em câmara úmida e ambiente externo, respectivamente, para os cinco traços de concreto após fissuração.

Figura 69 - Resistividade elétrica superficial para os concretos estudados até os 180 dias de exposição em: a) Câmara úmida; b) Ambiente externo.



Fonte: A autora (2019).

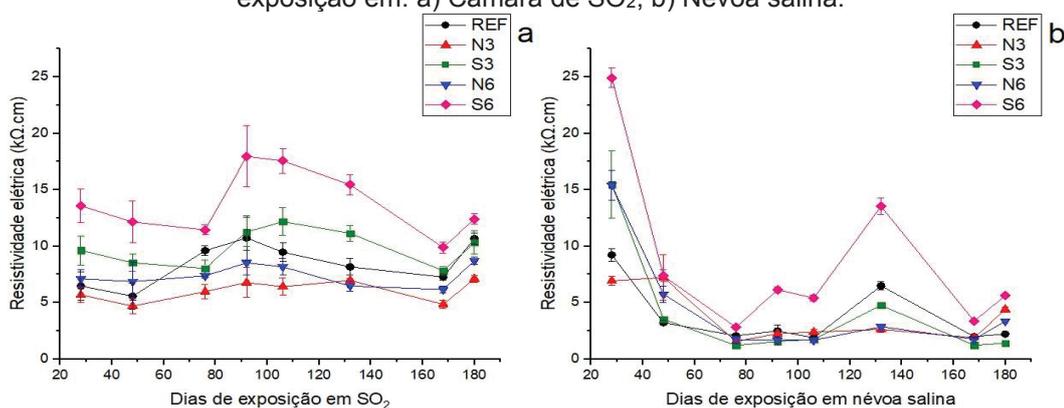
Analisando os dados de resistividade elétrica superficial obtidos para as exposições dos concretos fissurados tanto em câmara úmida (Figura 69a) quanto em ambiente externo (Figura 69b) na cidade de Curitiba – PR, foi possível identificar que os traços contendo adição das nanocápsulas de sílica apresentaram uma resistividade elevada em relação ao traço de referência, quase que na totalidade do tempo de monitoramento, proporcional ao crescimento do teor de adição. Esse comportamento pode ser derivado da ação do nanomaterial em interagir com os compostos da pasta cimentícia formando novos produtos como o C-S-H, que auxiliam na densificação da

matriz e preenchimento das fissuras ao longo do tempo (BEIGI et al., 2013; JALAL et al., 2015), corroborando com a recuperação observada nos valores de resistência à tração entre 28 e 180 dias. Simultaneamente, a uma redução da concentração iônica na solução de poros do concreto que as adições compostas por sílica podem gerar no material cimentício (QUERCIA et al., 2014; KHALOO; MOBINI; HOSSEINI, 2016).

Os traços contendo nanorreservatórios do tipo LDHs de nitrito mantiveram uma proximidade de resultados com o traço de referência, em ambas as exposições, quase que na totalidade do tempo de monitoramento, indicando que a condutividade elétrica característica dos materiais do tipo LDH (HAN et al., 2013; SUN et al., 2018) pode ter sobreposto a ação dos nanomateriais em formar novos produtos, por meio da sua interação com a pasta, e preencher as aberturas e os vazios do concreto.

Na Figura 70 estão apresentados os resultados de resistividade elétrica superficial, em $k\Omega.cm$, após aplicação do fator de forma, obtidos periodicamente até a idade de 180 dias de exposição em câmara de SO_2 e névoa salina, respectivamente, para os cinco traços de concreto após fissuração.

Figura 70 - Resistividade elétrica superficial para os concretos estudados até os 180 dias de exposição em: a) Câmara de SO_2 ; b) Névoa salina.



Fonte: A autora (2019).

Por meio dos resultados de resistividade elétrica adquiridos para os concretos fissurados expostos em câmara de SO_2 (Figura 70a) foi possível inferir que os traços contendo as nanocápsulas de sílica apresentaram valores elevados para essa propriedade em comparação com o traço de referência, proporcional ao aumento do teor de adição. Esse comportamento assemelha-se com o observado para as

exposições anteriores (Figura 69), sendo que os valores nessa exposição são maiores (em torno de 15 k Ω .cm, para S6), podendo ser uma soma das discussões abordadas anteriormente com a formação de subprodutos derivados dos íons sulfato que auxiliaram na melhoria dessa propriedade.

Os nanorreservatórios do tipo LDHs de nitrito podem ter iniciado sua ação como trocadores iônicos, capturando os íons sulfato, o que resultou na redução de íons disponíveis para reagir com a pasta cimentícia e formar compostos como a etringita e a gipsita. Além disso, no momento da troca há a liberação dos íons nitrito (NO_2^-) que encontravam-se intercalados nas lamelas inicialmente, o que pode ter aumentado a concentração iônica da solução de poros de concreto e levado a redução dos valores de resistividade elétrica, em comparação com o concreto de referência, observada para as amostras N3 e N6 expostas em câmara de SO_2 (Figura 70a).

Por fim o traço de referência apresentou um acréscimo nos valores de resistividade a partir de 50 dias de exposição em câmara de SO_2 (Figura 70a), o que pode indicar a formação de subprodutos, como a etringita e a gipsita, que preencheram os vazios da matriz cimentícia e aperfeiçoaram essa propriedade.

Em relação aos concretos fissurados que foram expostos em câmara de névoa salina (Figura 70b), aos 28 dias, os traços contendo nanocápsulas de sílica, nos dois teores, e o traço contendo 6% de LDHs de nitrito apresentaram valores de resistividade acima do traço de referência. Esse comportamento indica que os nanomateriais adicionados auxiliaram na melhora dessa propriedade, reagindo com a pasta cimentícia e formando novos compostos que densificaram a matriz e preencheram as aberturas que haviam sido previamente implementadas.

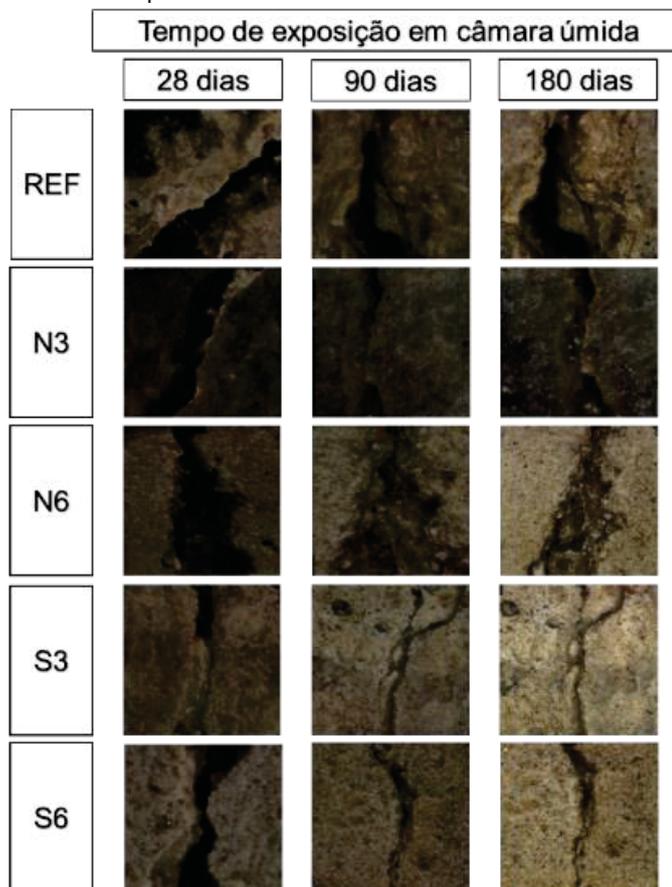
Na sequência do monitoramento, a medida que os ciclos de névoa salina aumentaram, a deposição de cloreto de sódio (NaCl) na superfície dos concretos pode ter influenciado para a redução observada nos resultados de resistividade elétrica, corroborando com o relatado por Liu et al. (2016) de que essa propriedade é reduzida a medida que mais íons cloreto (Cl^-) estão dispostos na solução de poros. Além disso, os traços de concreto contendo os LDHs de nitrito apresentaram uma estabilidade nos valores após 70 dias de exposição, o que pode indicar que o houve aprisionamento

dos íons cloreto e estes não encontram-se disponíveis para reagir nas idades subsequentes.

Iniciando as análises microscópicas, na Figura 71 estão dispostas as imagens de monitoramento das fissuras dos cinco traços de concreto, os quais foram expostos em câmara úmida por 180 dias.

Por meio das imagens, foi possível constatar os traços contendo adição das nanocápsulas de sílica e dos LDHs de nitrito apresentaram um preenchimento da fissura significativo em comparação com o traço de referência, principalmente considerando a última idade de análise. Além disso, ressalta-se que o traço contendo 3% de nanocápsulas de sílica (S3) teve a cicatrização da fissura iniciada já aos 28 dias de exposição e aos 180 dias toda sua extensão encontrava-se recuperada, indicando a eficácia desse nanomaterial quando há umidade elevada no meio (U. R. > 95%).

Figura 71 - Imagens de microscopia ótica obtidas após 28, 90 e 180 dias de exposição dos traços de concreto previamente fissurados em câmara úmida.

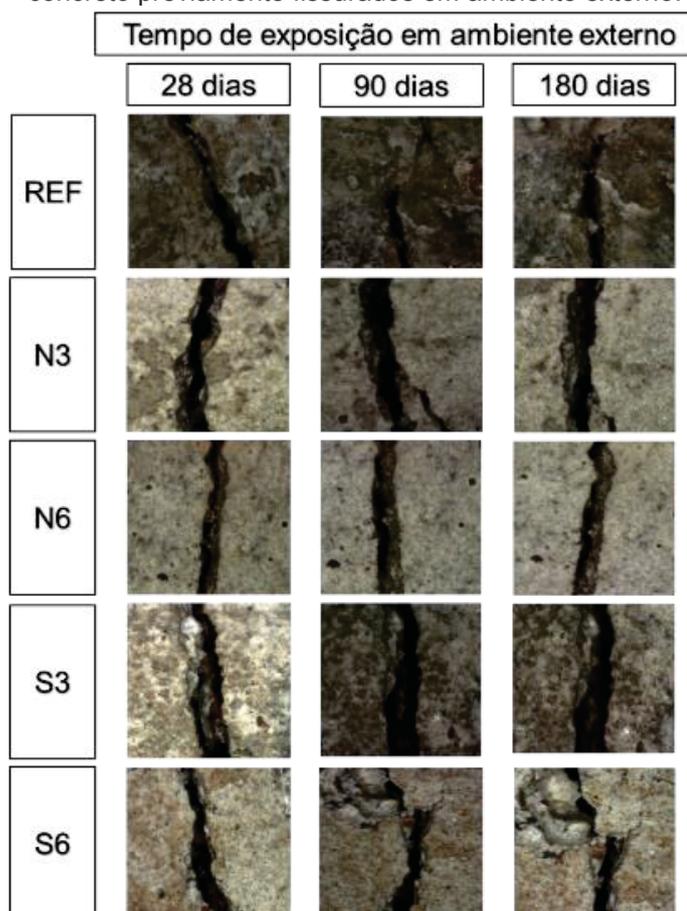


Fonte: A autora (2019).

Na Figura 72 estão apresentadas as imagens de acompanhamento das fissuras, por meio de microscopia ótica, dos cinco traços de concreto expostos por 180 dias em ambiente externo na cidade de Curitiba – PR.

Analisando as imagens de microscopia, detectou-se que uma região da fissura do traço referência (REF) foi preenchida a partir dos 90 dias de exposição em ambiente externo. Além disso, os traços de concreto contendo ambos os nanomateriais apresentaram formação de produtos nas margens das fissuras, já aos 28 dias de exposição, porém sem um preenchimento completo das aberturas como foi observado na exposição em câmara úmida (Figura 71).

Figura 72 - Imagens de microscopia ótica obtidas após 28, 90 e 180 dias de exposição dos traços de concreto previamente fissurados em ambiente externo.

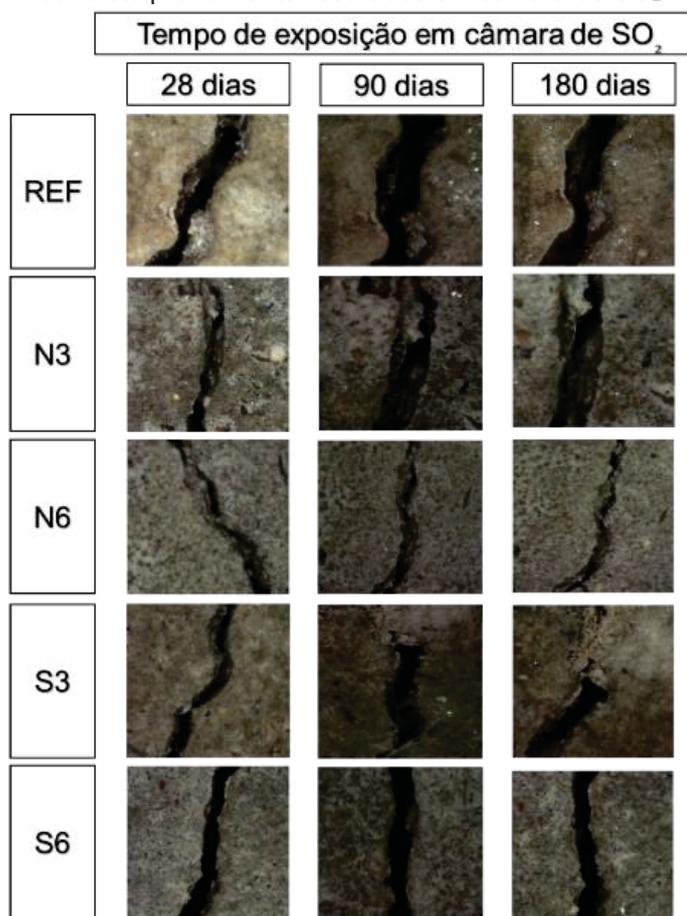


Fonte: A autora (2019).

O monitoramento, por meio da técnica de microscopia ótica, das fissuras dos concretos expostos na câmara de SO₂ após 28, 90 e 180 dias está disposto na Figura

73. Por meio das imagens, verificou-se que para os traços de concreto contendo adição dos nanorreservatórios do tipo LDHs de nitrito (N3 e N6) houve a formação de produtos na região das aberturas preenchendo-as parcialmente, já na primeira idade de análise. Somado a isso, um segmento da fissura traço contendo 3% de adição de nanocápsulas de sílica (S3) foi cicatrizado a partir dos 90 dias de exposição.

Figura 73 - Imagens de microscopia ótica obtidas após 28, 90 e 180 dias de exposição dos traços de concreto previamente fissurados em câmara de SO_2 .

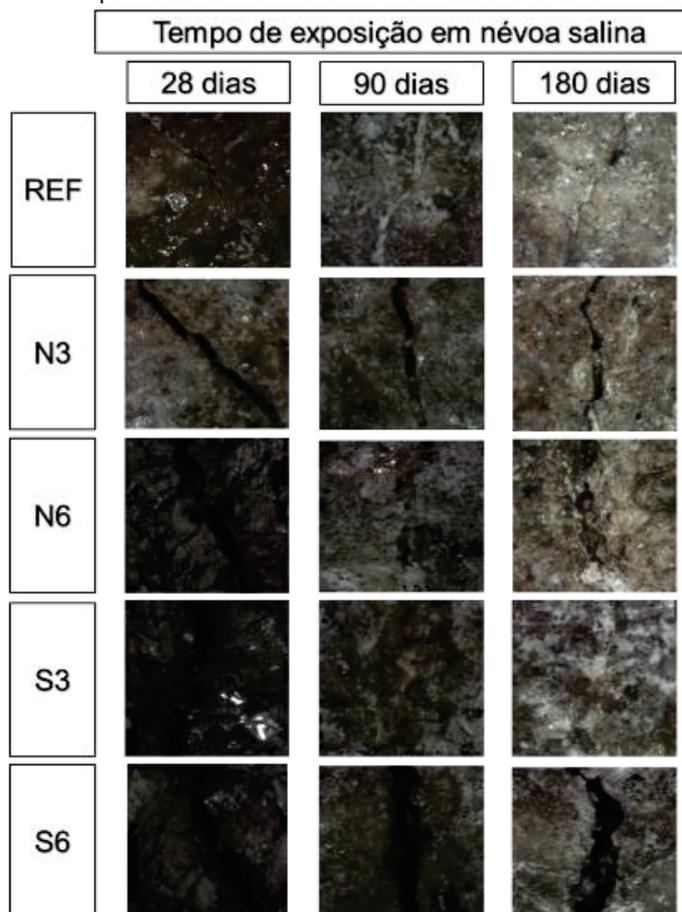


Fonte: A autora (2019).

Concluindo as imagens de microscopia ótica, o acompanhamento das fissuras dos traços de concreto, os quais foram expostos em câmara de névoa salina por 180 dias, está demonstrado na Figura 74. O traço de referência (REF) apresentou deposição de um material esbranquiçado na região da abertura a partir dos 28 dias de exposição, o que pode indicar a deposição do sal utilizado no ciclo da câmara (NaCl). Identificou-se, nos traços contendo os nanomateriais em sua composição, a formação de produtos na região das fissuras simultaneamente a presença do material

esbranquiçado a partir dos 90 dias de análise. Ressalta-se que, aos 180 dias de exposição, as fissuras correspondentes aos concretos contendo 6% de LDHs de nitrito (N6) e 3% de nanocápsulas de sílica (S3) aparentam ter sido cicatrizadas em sua totalidade.

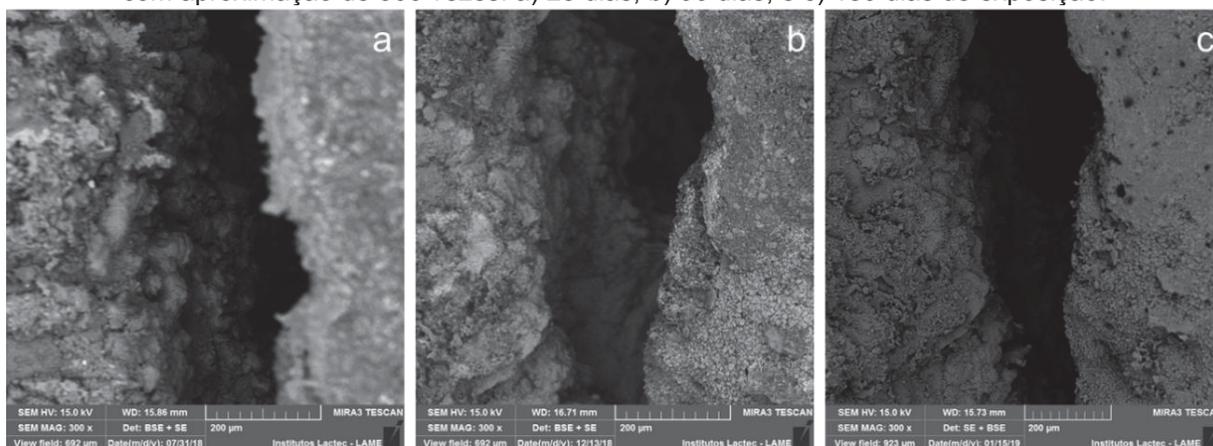
Figura 74 - Imagens de microscopia ótica obtidas após 28, 90 e 180 dias de exposição dos traços de concreto previamente fissurados em câmara de névoa salina.



Fonte: A autora (2019).

Com o intuito de visualizar com uma maior ampliação e detalhamento o processo de autocicatrização dos concretos expostos em diferentes meios, as mesmas amostras monitoradas por microscopia ótica foram submetidas a acompanhamento por FEG/SEM com EDS após 28, 90 e 180 dias de exposição. Na Figura 75 estão apresentadas as imagens do concreto de referência, exposto em câmara úmida, nas três idades de análise.

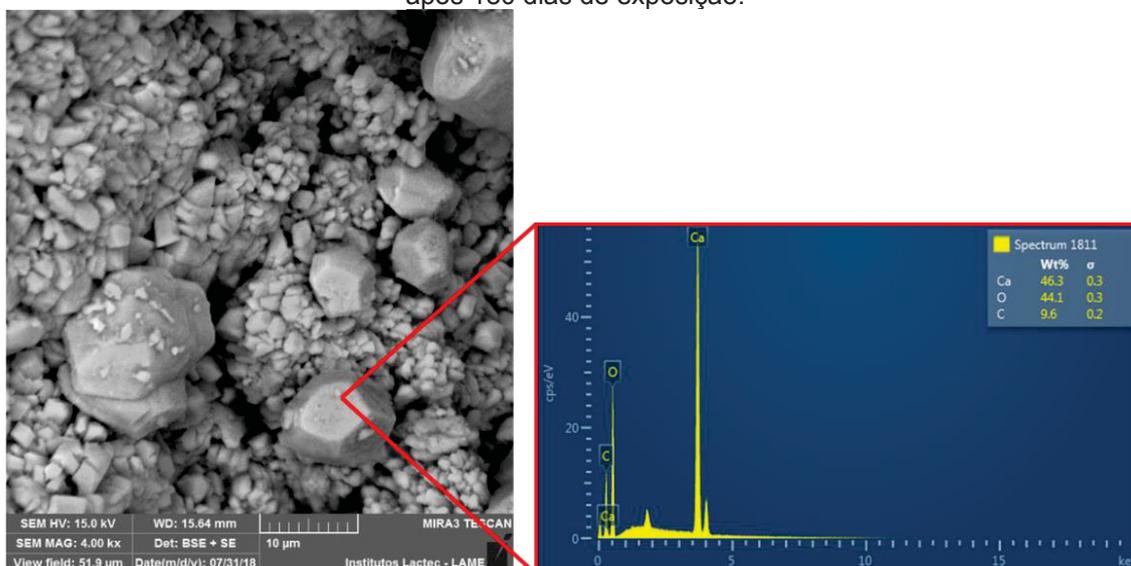
Figura 75 - Imagens de microscopia da fissura do concreto de referência exposto em câmara úmida, com aproximação de 300 vezes: a) 28 dias; b) 90 dias; e c) 180 dias de exposição.



Fonte: A autora (2019).

Por meio das imagens, foi verificado que ao decorrer do tempo de exposição houve redução na largura da abertura pela formação de produtos em suas margens. Ao observar essas formações com uma maior aproximação e com auxílio da análise química de EDS constatou-se que houve formação de carbonatos de cálcio (CaCO_3) nessa região, conforme demonstrado na Figura 76. A presença desses compostos na abertura pode indicar que houve início de um processo de autocatrização autógena no concreto, visto que a umidade nessa exposição é elevada (U.R. > 95%), e assemelha-se ao observado por Suleiman e Nehdi (2018).

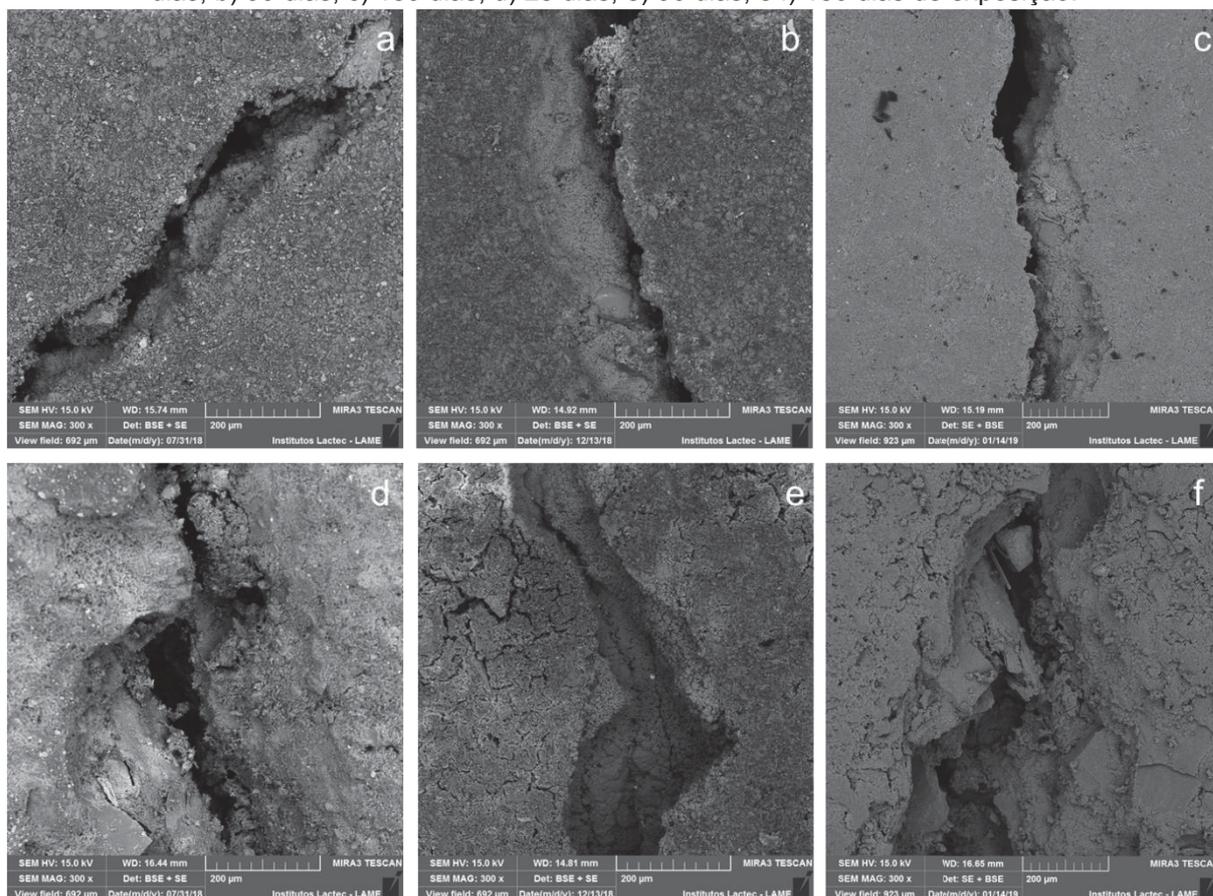
Figura 76 – Imagem de microscopia com análise química por EDS das formações de carbonato de cálcio (CaCO_3) encontradas nas margens da fissura do concreto de referência em câmara úmida, após 180 dias de exposição.



Fonte: A autora (2019).

As imagens adquiridas por meio da técnica de FEG/SEM com EDS, para os concretos contendo adição dos nanorreservatórios do tipo LDHs de nitrito nos teores de 3 e 6%, expostos em câmara úmida por 180 dias, estão dispostas na Figura 77.

Figura 77 - Imagens de microscopia da fissura dos concretos com 3% de LDHs de nitrito e 6% de LDHs de nitrito, respectivamente, expostos em câmara úmida, com aproximação de 300 vezes: a) 28 dias; b) 90 dias; c) 180 dias; d) 28 dias; e) 90 dias; e f) 180 dias de exposição.

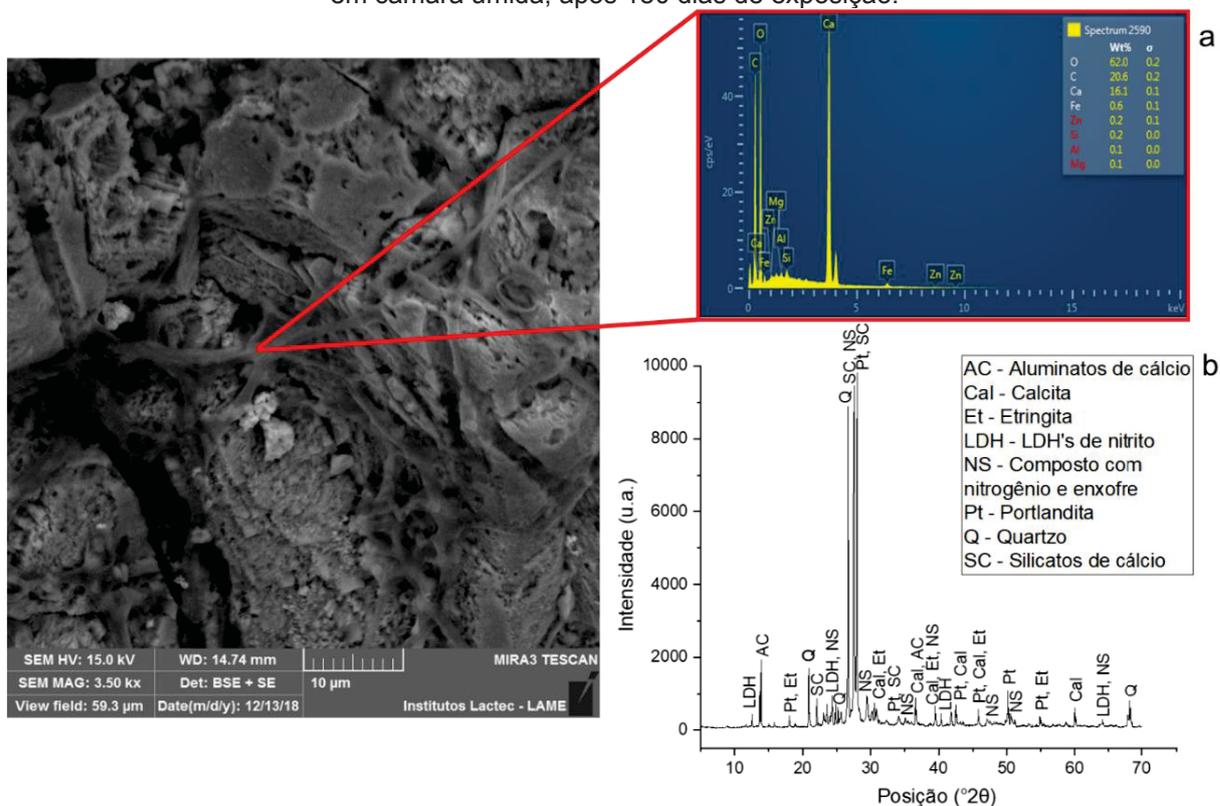


Fonte: A autora (2019).

Constatou-se que, para essa exposição, ambos os traços iniciaram um processo de cicatrização da fissura preenchendo-a com subprodutos, sendo que o traço de concreto contendo 6% de LDHs de nitrito apresentou uma autocicatrização significativa aos 90 e 180 dias de monitoramento, corroborando com o observado anteriormente nos dados de microscopia ótica. A análise química dos compostos que foram formados no interior das aberturas, informou que há presença dos elementos zinco (Zn) e alumínio (Al) na sua composição (Figura 78a), o que indica que o nanomaterial adicionado interagiu com os compostos de hidratação para gerar a

recuperação do concreto. Além disso, pelo difratograma da região da fissura do concreto contendo 6% de LDHs (Figura 78b) foi detectado a formação de um composto contendo ligações entre nitrogênio (N) e enxofre (S), além dos picos correspondentes ao LDH, o que confirma essa interação da adição com a pasta cimentícia.

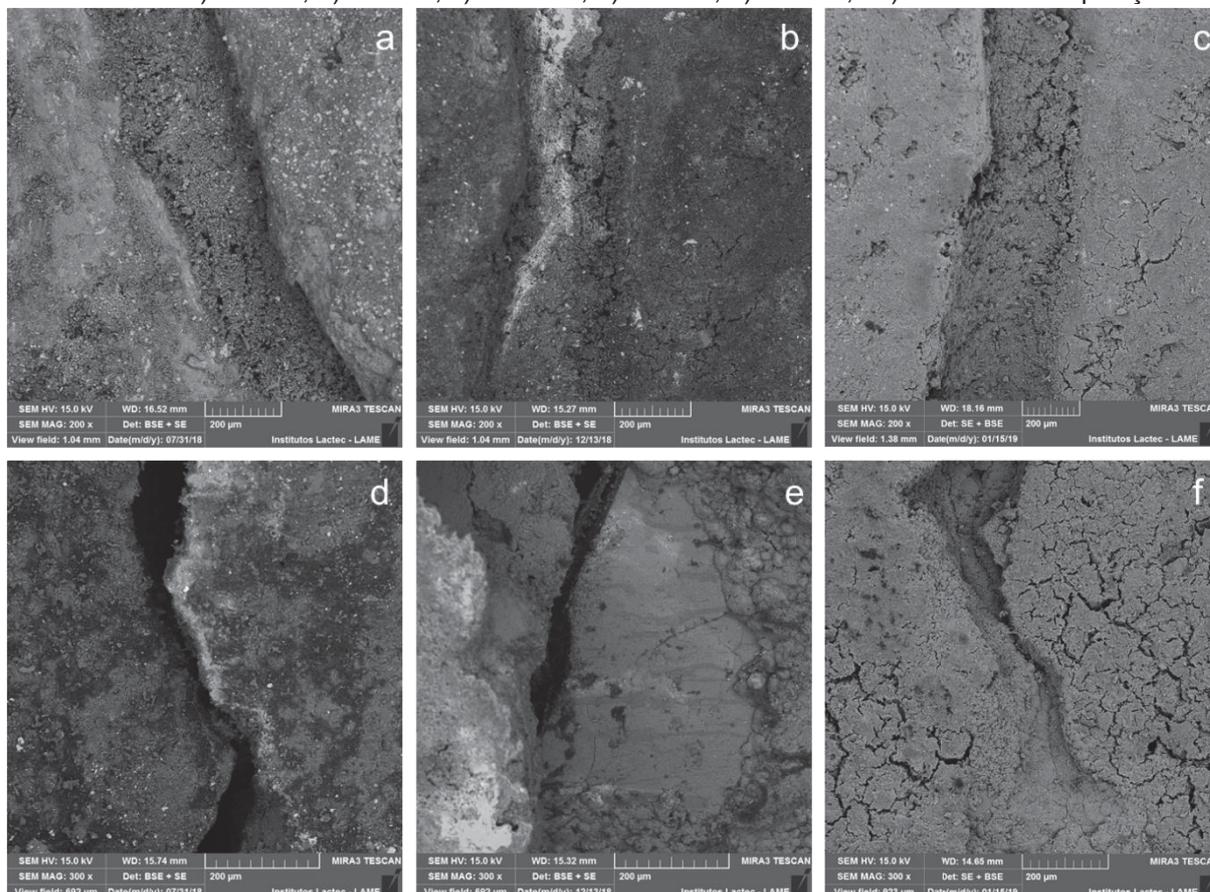
Figura 78 - Imagem de microscopia: a) com análise química por EDS das formações encontradas na fissura; b) difratograma de raios-X da região da fissura do concreto contendo 6% de LDHs de nitrito em câmara úmida, após 180 dias de exposição.



Fonte: A autora (2019).

Os traços de concreto contendo nanocápsulas de sílica, nos teores de 3 e 6%, que foram expostos em câmara úmida por 180 dias também passaram pelo monitoramentos por FEG/SEM com EDS; e as imagens das fissuras estão demonstradas na Figura 79.

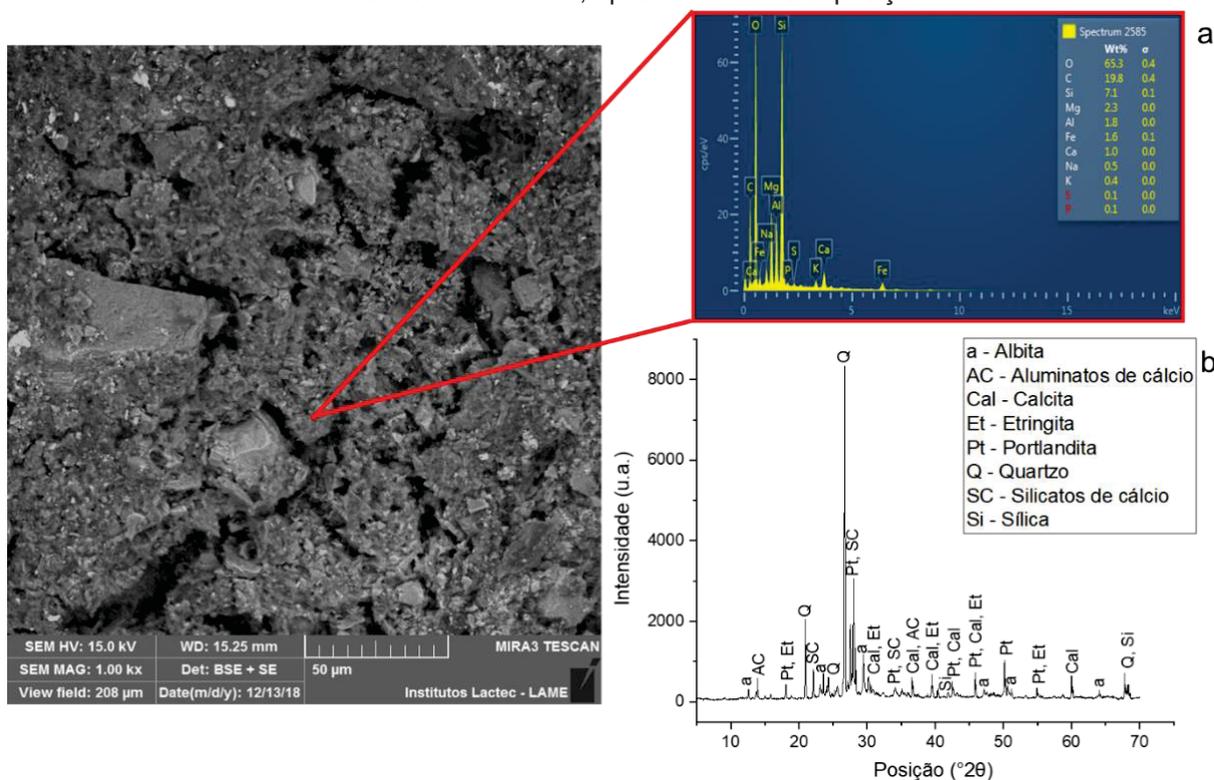
Figura 79 - Imagens de microscopia da fissura dos concretos com 3% de nanocápsulas de sílica e 6% de nanocápsulas de sílica, respectivamente, expostos em câmara úmida, com aproximação de 200 e 300 vezes: a) 28 dias; b) 90 dias; c) 180 dias; d) 28 dias; e) 90 dias; e f) 180 dias de exposição.



Fonte: A autora (2019).

Em relação ao monitoramento dos concretos contendo nanocápsulas de sílica, para o teor de 3% o processo de autocicatrização do concreto iniciou-se já aos 28 dias de exposição em câmara úmida, sendo que aos 180 dias ambos os concretos haviam preenchido a região da fissura analisada, confirmando as imagens de microscopia ótica. Os compostos formados na fissura foram analisados quimicamente por EDS, em uma aproximação de 1000 vezes, sendo que o elemento silício (Si) presente no espectro pode indicar que as nanocápsulas interagiram com os compostos do cimento hidratado para cicatrizar a abertura (Figura 80a). Coincidentemente, por meio do difratograma do material formado na região da fissura (Figura 80b), foi identificado o composto albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), juntamente aos picos indicando a presença da sílica, o que confirma a interação do nanomaterial com a matriz e a sua disponibilidade para continuar atuando em idades posteriores.

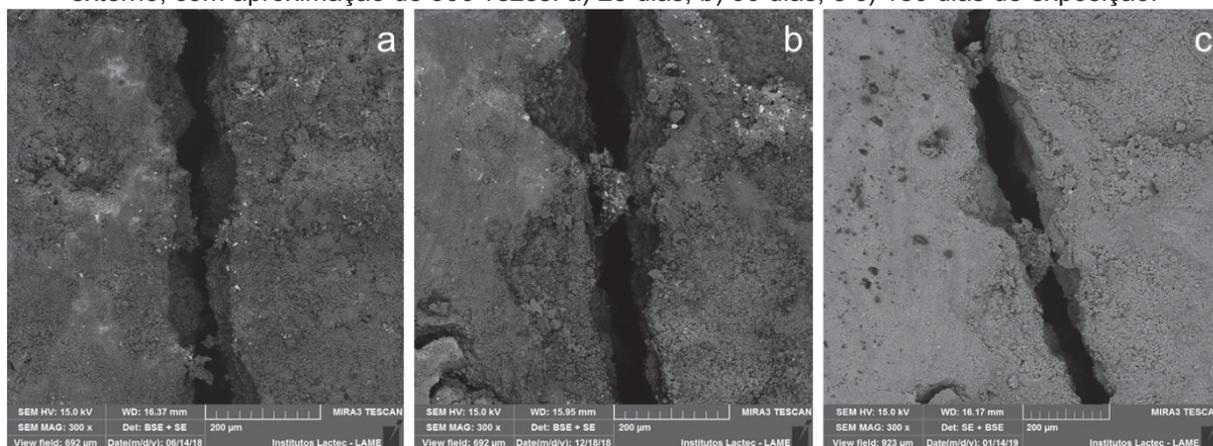
Figura 80 - Imagem de microscopia: a) com análise química por EDS das formações encontradas na fissura; b) difratograma de raios-X da região da fissura do concreto contendo 3% de nanocápsulas de sílica em câmara úmida, após 180 dias de exposição.



Fonte: A autora (2019).

Acerca da exposição em ambiente externo na cidade de Curitiba - PR, o concreto de referência teve uma redução na largura da fissura no decorrer do tempo de exposição de 0,12 mm, aos 28 dias, para 0,06 mm aos 180 dias, conforme pode ser observado Figura 81.

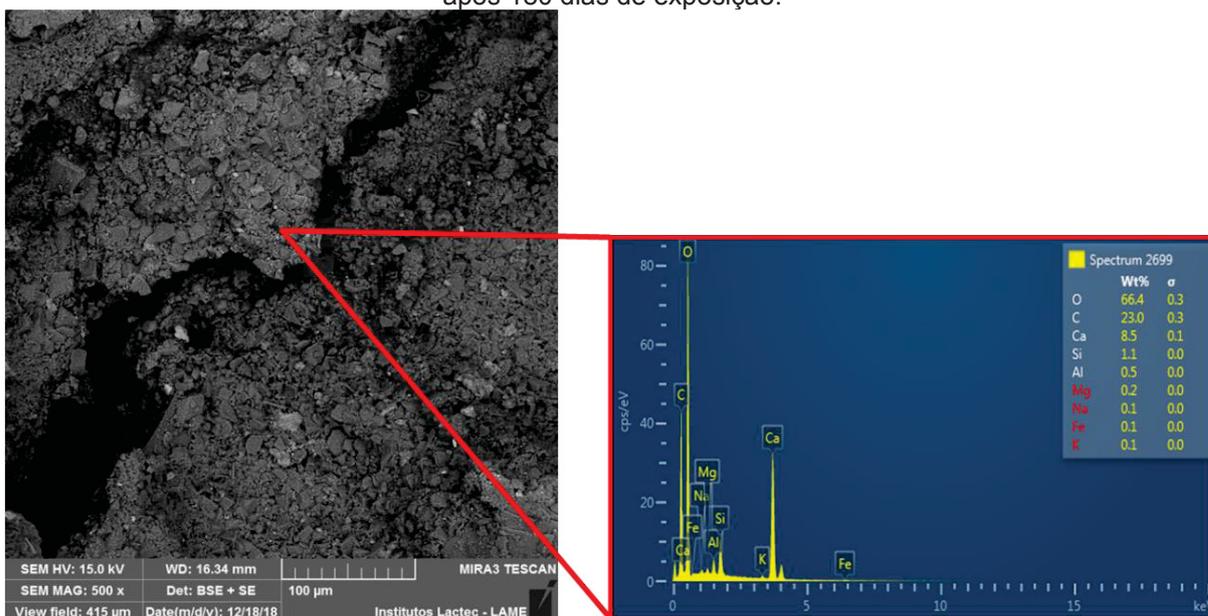
Figura 81 - Imagens de microscopia da fissura do concreto de referência exposto em ambiente externo, com aproximação de 300 vezes: a) 28 dias; b) 90 dias; e c) 180 dias de exposição.



Fonte: A autora (2019).

Os produtos formados na região são quimicamente similares ao carbonato de cálcio (CaCO_3), conforme detectado no espectro de EDS (Figura 82). A deposição desses compostos na fissura caracteriza a ocorrência de uma cicatrização autógena do material cimentício, similar a observada para o concreto de referência exposto em câmara úmida e relatada por Suleiman e Nehdi (2018). No entanto, a cicatrização não foi completa devido a disponibilidade de água não ser tão elevada quanto na exposição anterior, visto que a água é um fator essencial para ocorrência dessa cicatrização (TITTELBOOM; DE BELIE, 2009; DE BELIE et al., 2018).

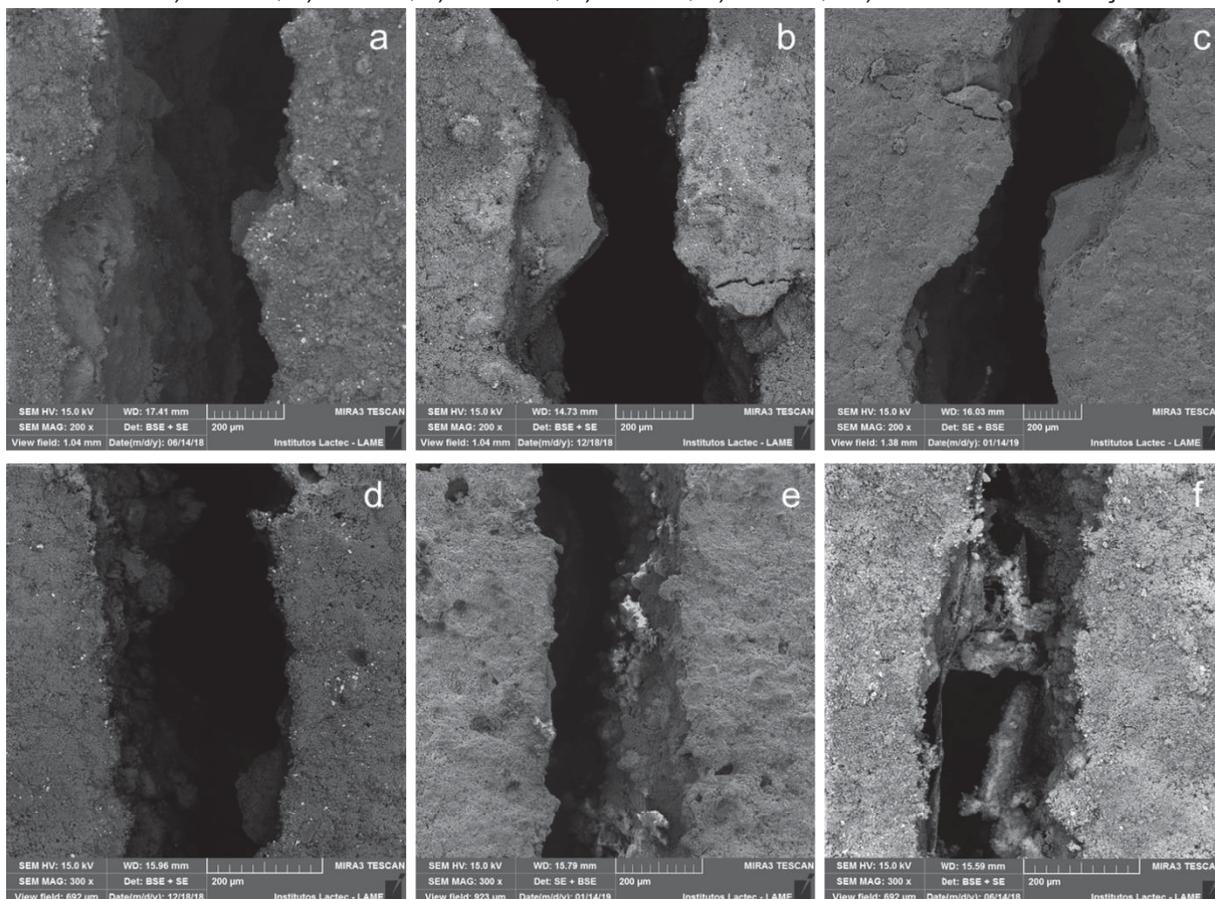
Figura 82 - Imagem de microscopia com análise química por EDS das formações de carbonato de cálcio (CaCO_3) encontradas nas margens da fissura do concreto de referência em ambiente externo, após 180 dias de exposição.



Fonte: A autora (2019).

O monitoramento das fissuras dos concretos contendo adição de 3% e 6% de LDHs de nitrito, durante 180 dias de exposição em ambiente externo na cidade de Curitiba – PR, está apresentado na Figura 83.

Figura 83 - Imagens de microscopia da fissura dos concretos com 3% de LDHs de nitrito e 6% de LDHs de nitrito, respectivamente, expostos em ambiente externo, com aproximação de 200 e 300 vezes: a) 28 dias; b) 90 dias; c) 180 dias; d) 28 dias; e) 90 dias; e f) 180 dias de exposição.

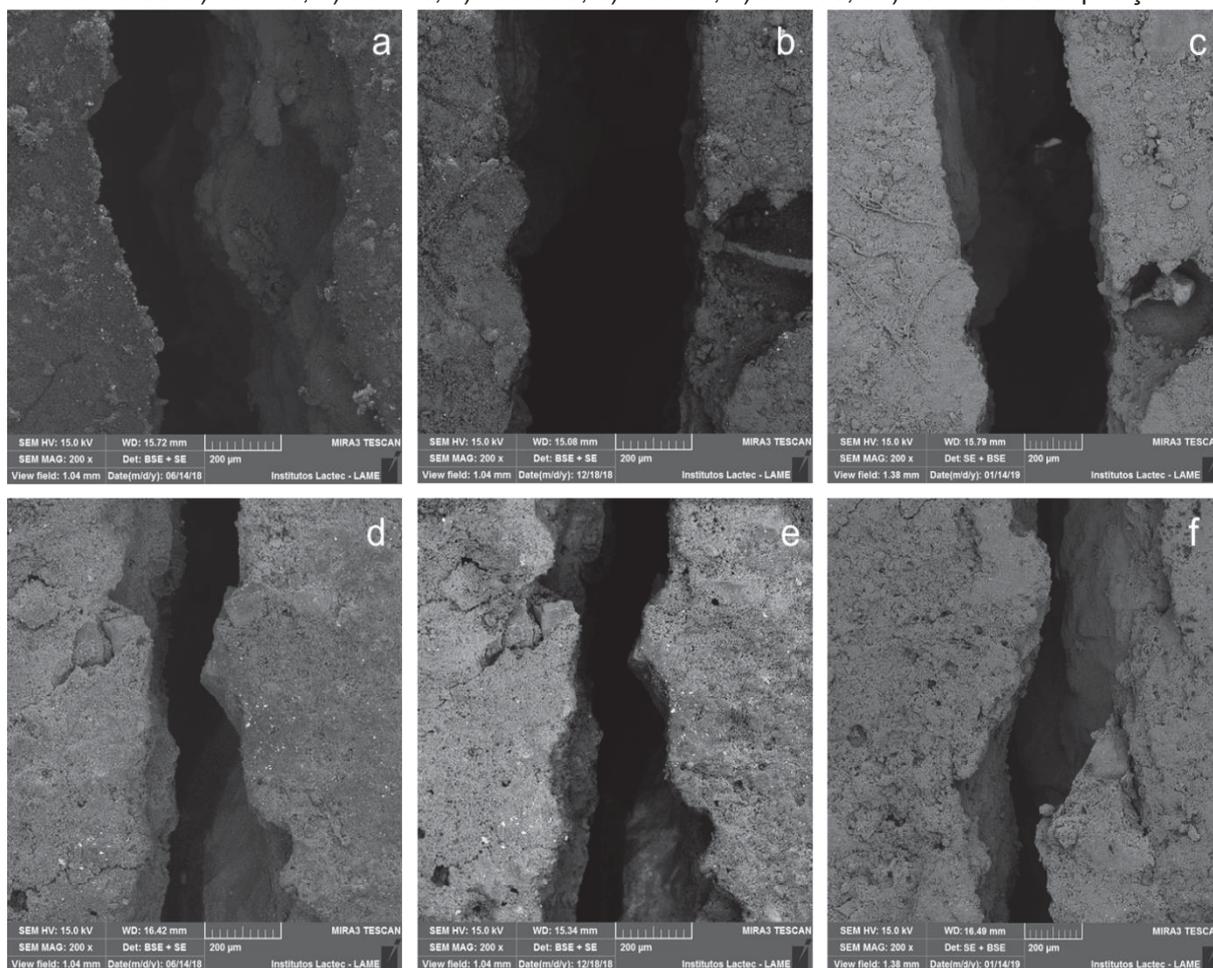


Fonte: A autora (2019).

A adição de LDHs de nitrito nos concretos não foi eficaz para cicatrizar as fissuras em ambiente externo. Mesmo com a formação de produtos na região da abertura, aos 180 dias de exposição, no concreto contendo 6% desse nanomaterial; o preenchimento não é significativo para considerar que houve recuperação da região.

As imagens das fissuras dos traços de concreto contendo as nanocápsulas de sílica, nos dois teores, obtidas por meio da análise microscópica de FEG/SEM com EDS estão apresentadas na Figura 84.

Figura 84 - Imagens de microscopia da fissura dos concretos com 3% de nanocápsulas de sílica e 6% de nanocápsulas de sílica, respectivamente, expostos em ambiente externo, com aproximação de 200 vezes: a) 28 dias; b) 90 dias; c) 180 dias; d) 28 dias; e) 90 dias; e f) 180 dias de exposição.

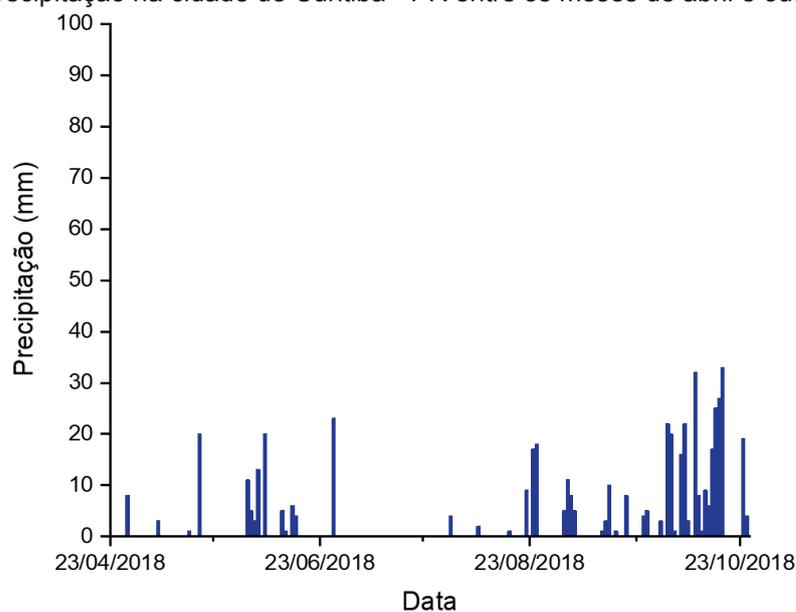


Fonte: A autora (2019).

Em conformidade com o observado para a adição anterior, as nanocápsulas de sílica não tiveram atuação completa na exposição em ambiente externo, sendo assim não houve cicatrização significativa das fissuras até a última idade de monitoramento. Conclui-se que, mesmo se tratando de cicatrização autônoma quando os nanomateriais são empregados, a presença de água é fundamental e auxilia para acelerar as reações entre os materiais e, conseqüentemente, o processo de recuperação das fissuras do material cimentício.

Na Figura 85 está exposta precipitação na cidade de Curitiba – PR, durante o tempo de exposição das amostras de concreto, evidenciando que a disponibilidade de água foi reduzida em relação a exposição em câmara úmida.

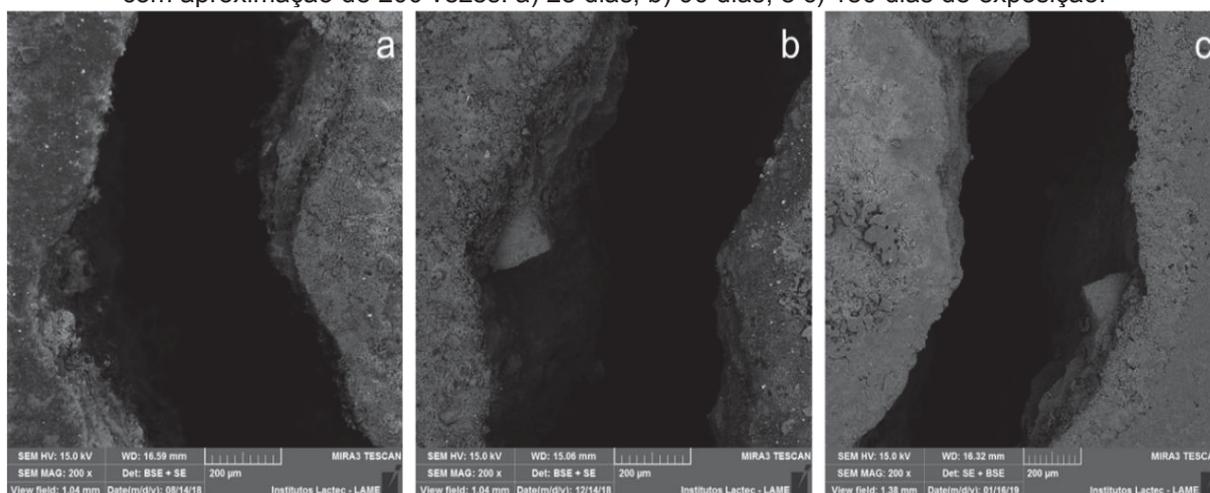
Figura 85 - Precipitação na cidade de Curitiba - PR entre os meses de abril e outubro de 2018.



Fonte: INMET (2018).

A análise das fissuras em exposições contendo íons agressivos, na Figura 86 estão apresentadas as imagens de microscopia adquiridas para o concreto de referência após exposição em câmara de SO_2 por 180 dias. Sendo que não foi verificada alteração ou formação de produtos que preenchessem a fissura que havia sido criada previamente.

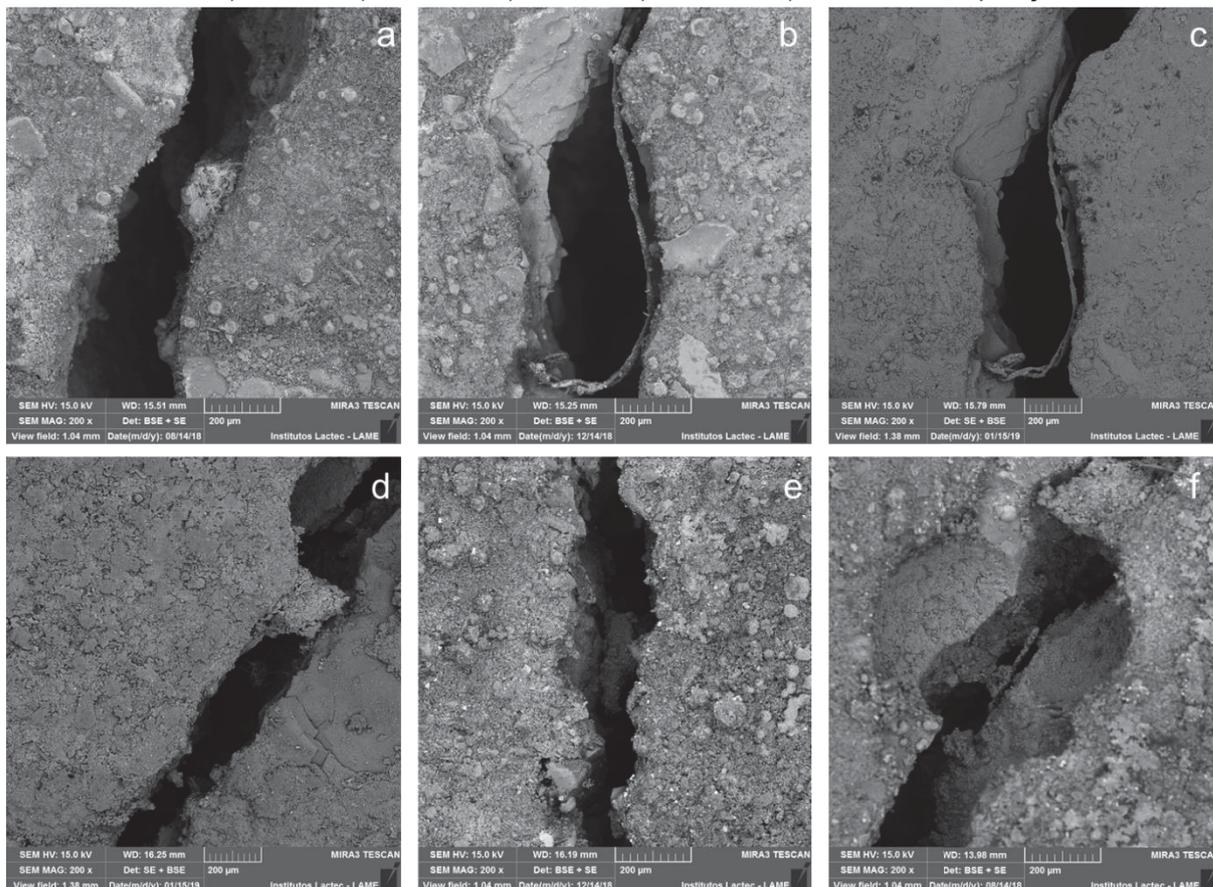
Figura 86 - Imagens de microscopia da fissura do concreto de referência exposto em câmara de SO_2 , com aproximação de 200 vezes: a) 28 dias; b) 90 dias; e c) 180 dias de exposição.



Fonte: A autora (2019).

O monitoramento dos traços de concreto contendo os nanorreservatórios do tipo de LDHs de nitrito, nos teores de 3 e 6%, mantidos em câmara de SO_2 por 180 dias, está disposto na Figura 87.

Figura 87 - Imagens de microscopia da fissura dos concretos com 3% de LDHs de nitrito e 6% de LDHs de nitrito, respectivamente, expostos em câmara de SO_2 , com aproximação de 200 vezes: a) 28 dias; b) 90 dias; c) 180 dias; d) 28 dias; e) 90 dias; e f) 180 dias de exposição.

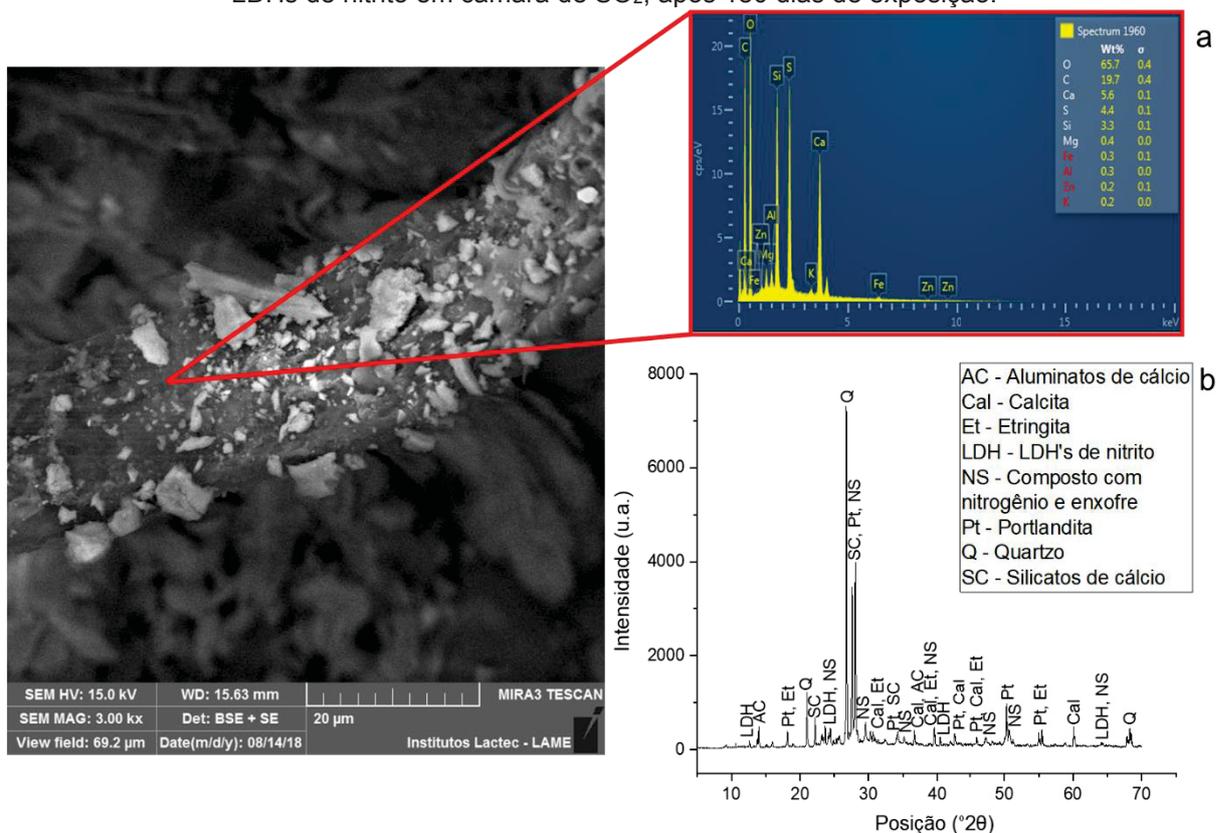


Fonte: A autora (2019).

Pelas imagens foi possível verificar que houve formação de compostos nas margens das fissuras, em ambos os traços, sendo a cicatrização mais significativa no traço contendo 6% de LDHs de nitrito. Ao analisar os produtos formados na região da fissura do traço contendo 3% de LDHs de nitrito, com aproximação de 3000 vezes, constatou-se a presença dos elementos zinco (Zn) e alumínio (Al) no espectro de EDS (Figura 88a), em conjunto com os elementos típicos da pasta cimentícia e do enxofre (S), decorrente do meio de exposição. A presença desses elementos, que constituem as lamelas do nanomaterial, indica que este reagiu com os compostos hidratados resultando nos subprodutos visualizados na abertura. Por meio da análise de XRD do

material dessa região (Figura 88b), foi identificado um composto com presença dos elementos nitrogênio (N) e enxofre (S), o que é um indício de que houve atuação do nanomaterial liberando os íons nitrito (NO_2^-) e esses reagiram com a pasta para formação de novos compostos.

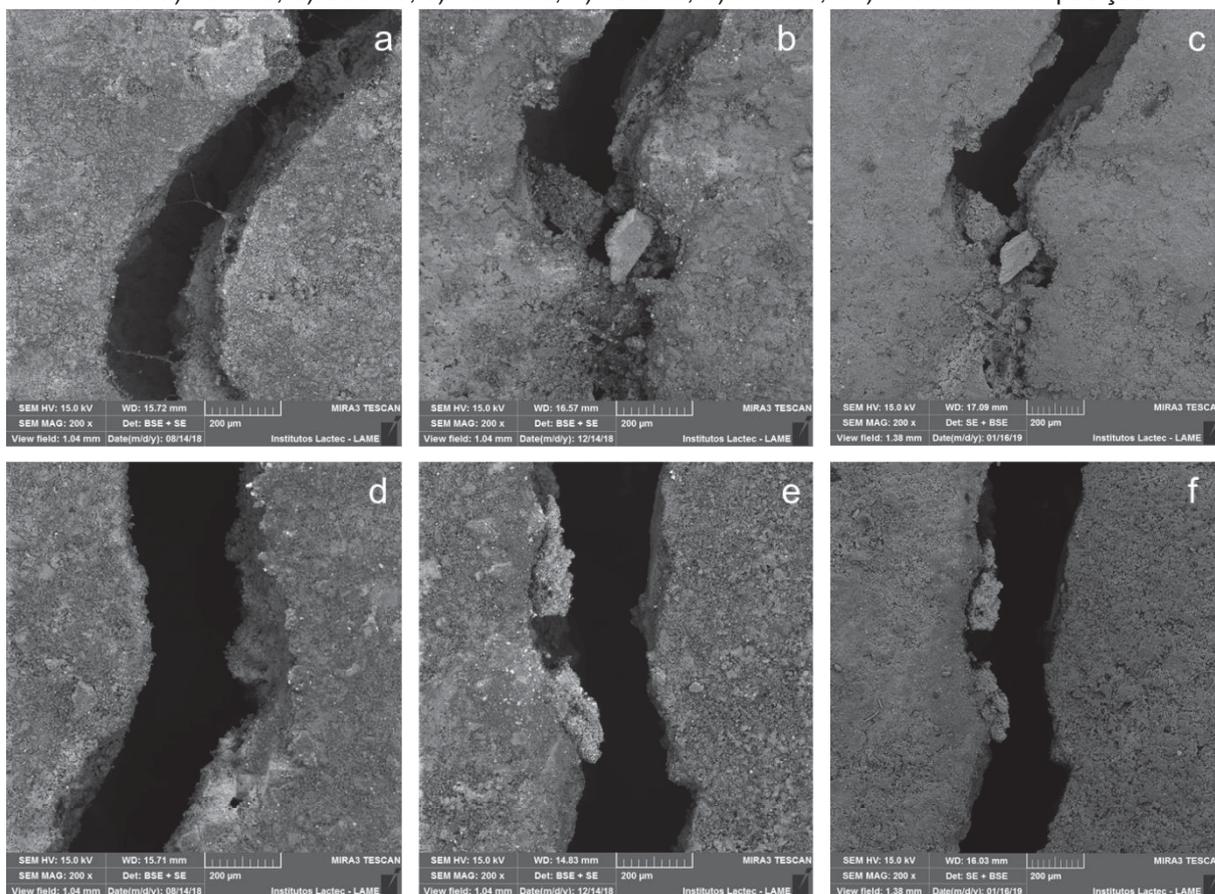
Figura 88 - Imagem de microscopia: a) com análise química por EDS das formações encontradas nas margens da fissura; b) difratograma de raios-X da região da fissura do concreto contendo 3% de LDHs de nitrito em câmara de SO_2 , após 180 dias de exposição.



Fonte: A autora (2019).

As fissuras dos traços contendo as nanocápsulas de sílica, nos teores de 3 e 6%, que foram expostos em câmara de SO_2 por 180 dias, foram acompanhadas por meio de FEG/SEM com EDS e as imagens obtidas encontram-se na Figura 89.

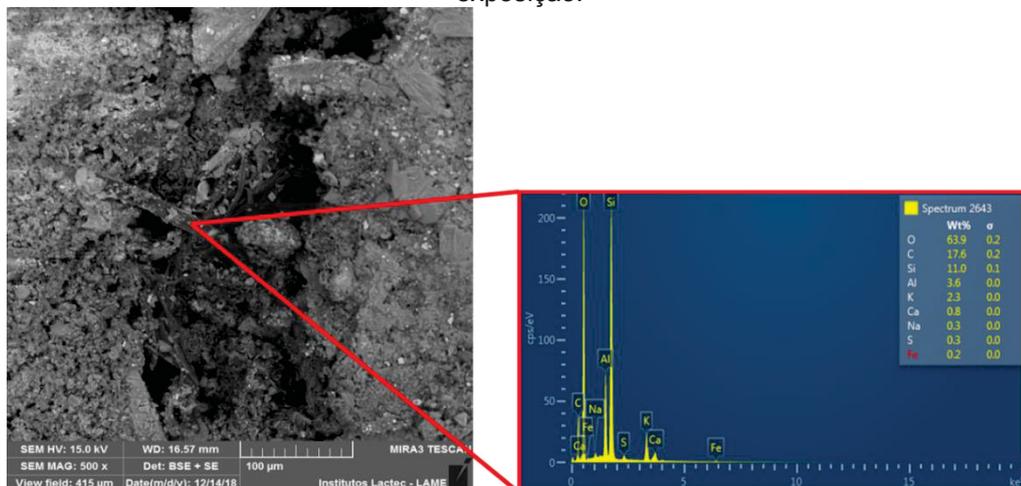
Figura 89 - Imagens de microscopia da fissura dos concretos com 3% de nanocápsulas de sílica e 6% de nanocápsulas de sílica, respectivamente, expostos em câmara de SO₂, com aproximação de 200 vezes: a) 28 dias; b) 90 dias; c) 180 dias; d) 28 dias; e) 90 dias; e f) 180 dias de exposição.



Fonte: A autora (2019).

Para os concretos com adição de nanocápsulas de sílica, o traço contendo 3% de nanomaterial na composição apresentou uma cicatrização parcial da fissura a partir dos 90 dias de exposição. O traço contendo 6% não apresentou cicatrização significativa no tempo de análise, indicando que há um limite de material a ser adicionado no concreto para que haja uma atuação eficaz, na exposição em câmara de SO₂, comprovando o observado nas propriedades de resistência à tração e absorção de água por capilaridade, as quais foram discutidas previamente. Em relação aos produtos formados na fissura do traço com 3% de adição, uma análise com aproximação de 500 vezes revelou a presença do elemento silício (Si) no espectro de EDS (Figura 90), sugerindo que o nanomaterial está presente nos subprodutos formados nessa região.

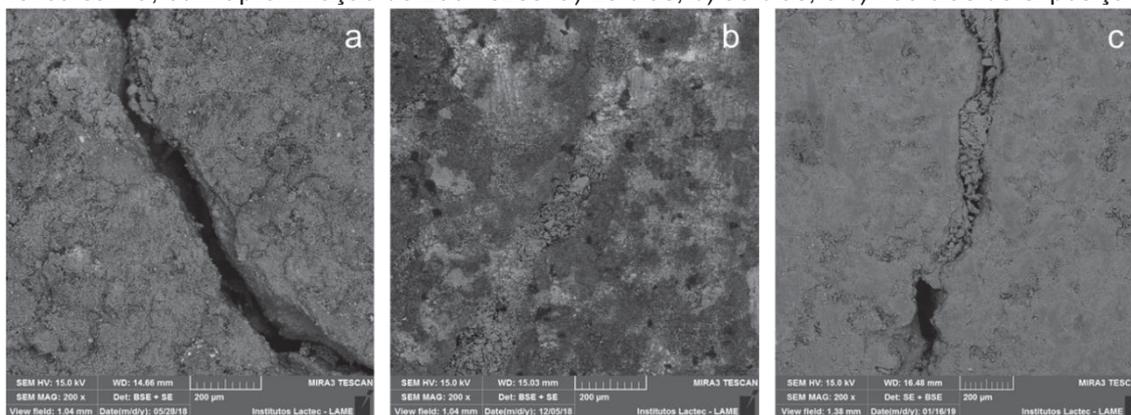
Figura 90 - Imagem de microscopia com análise química por EDS das formações encontradas na fissura do concreto contendo 3% de nanocápsulas de sílica em câmara de SO₂, aos 90 dias de exposição.



Fonte: A autora (2019).

Em relação aos concretos que foram mantidos em câmara de névoa salina, na Figura 91 estão dispostas as imagens de FEG/SEM com EDS para o concreto de referência aos 28, 90 e 180 dias de exposição.

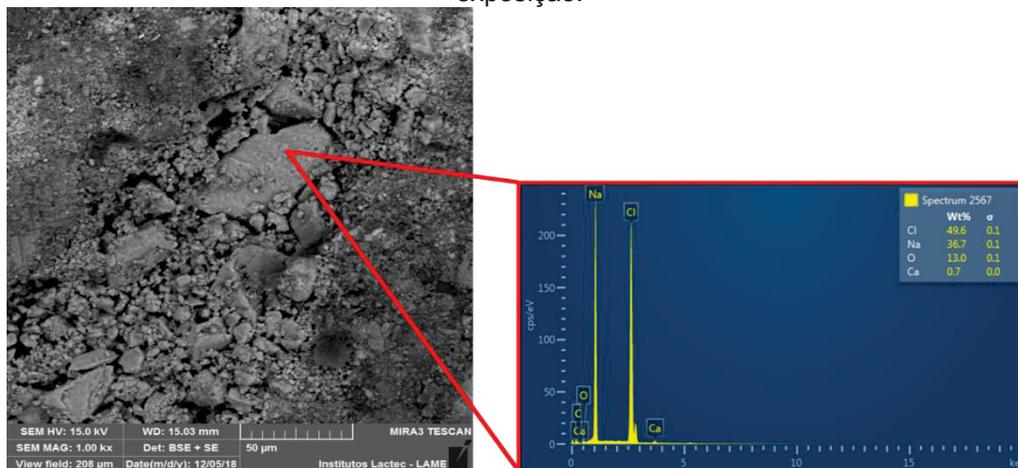
Figura 91 - Imagens de microscopia da fissura do concreto de referência exposto em câmara de névoa salina, com aproximação de 200 vezes: a) 28 dias; b) 90 dias; e c) 180 dias de exposição.



Fonte: A autora (2019).

A partir dos 90 dias de exposição foi verificado que a fissura encontrava-se preenchida, porém aos 180 dias parte do material entre a fissura desfez-se e a abertura voltou a surgir. Esse dado, somado com a análise da região por EDS (Figura 92), indica que houve deposição de sal (NaCl) no interior da fissura e, sendo esse composto solúvel em água, a cicatrização não é permanente.

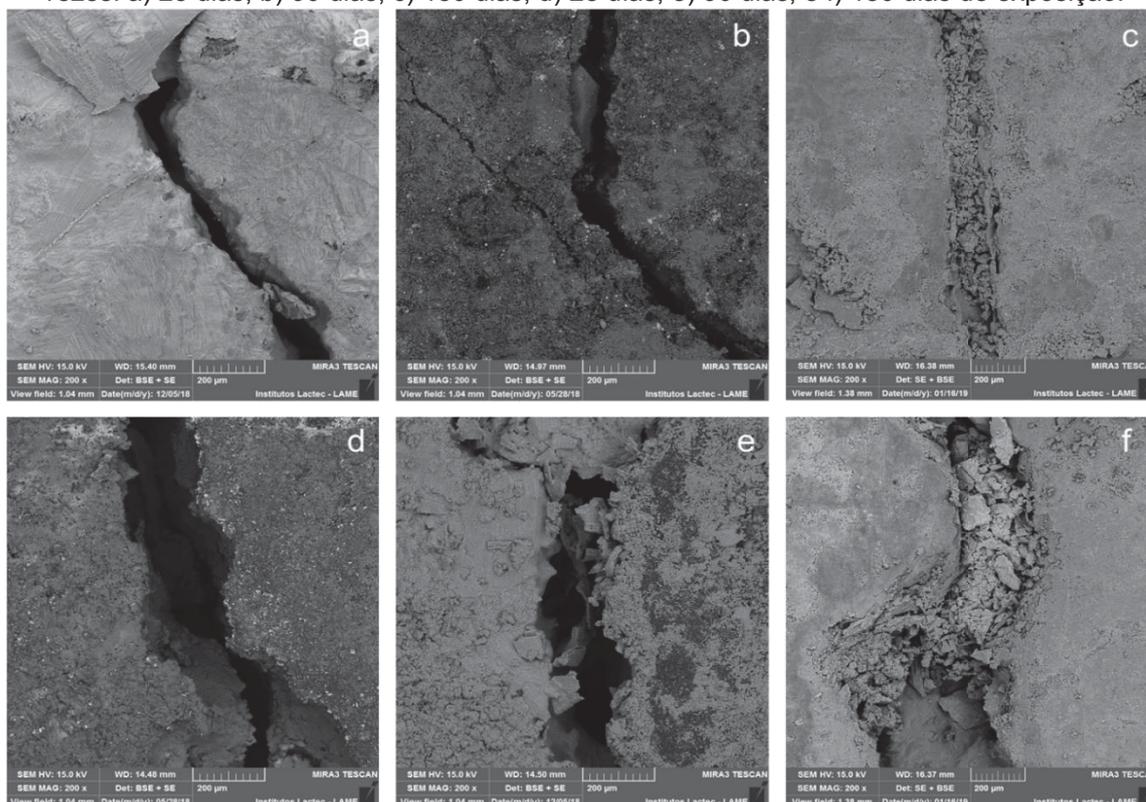
Figura 92 - Imagem de microscopia, com 1000 vezes, com análise química por EDS da deposição salina verificada na fissura do concreto de referência em câmara de névoa salina, aos 90 dias de exposição.



Fonte: A autora (2019).

O acompanhamento das fissuras dos concretos contendo adição dos nanorreservatórios do tipo LDHs de nitrito, nos teores de 3 e 6%, durante os 180 dias de exposição em névoa salina está apresentado na Figura 93.

Figura 93 - Imagens de microscopia da fissura dos concretos com 3% de LDHs de nitrito e 6% de LDHs de nitrito, respectivamente, expostos em câmara de névoa salina, com aproximação de 200 vezes: a) 28 dias; b) 90 dias; c) 180 dias; d) 28 dias; e) 90 dias; e f) 180 dias de exposição.

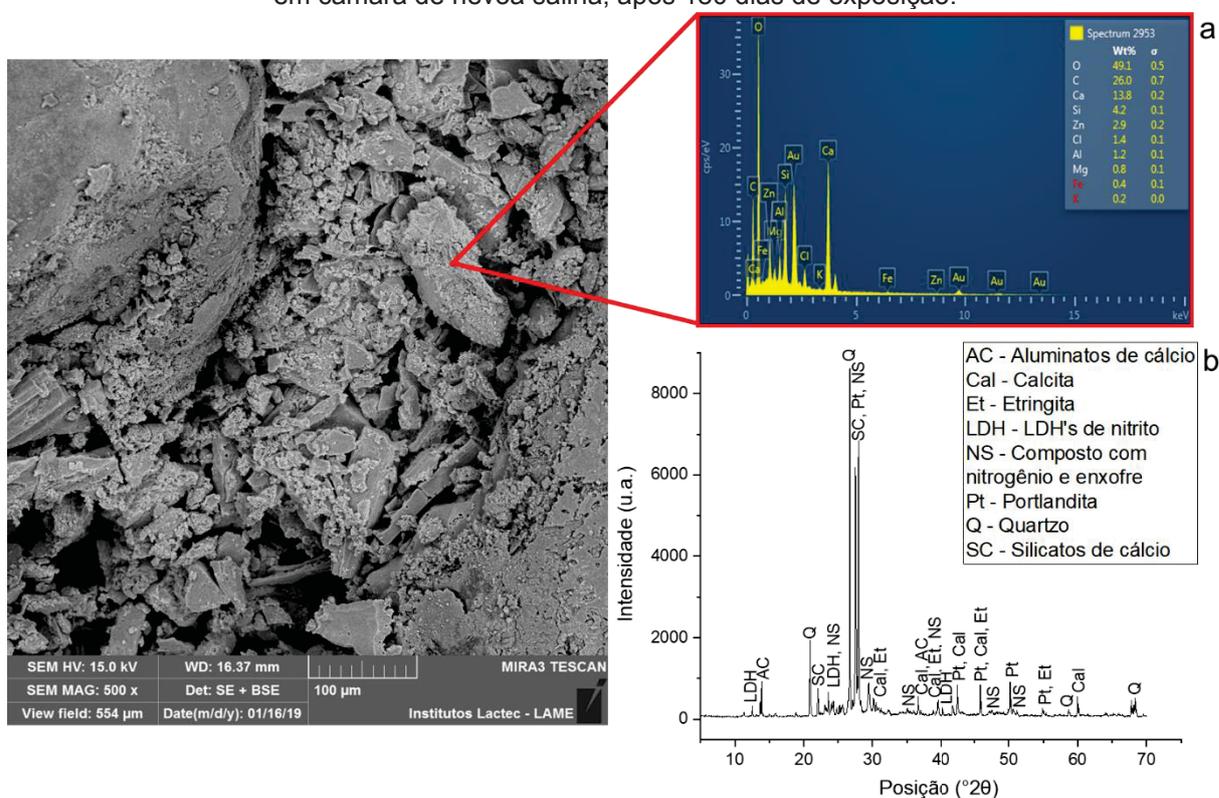


Fonte: A autora (2019).

Considerando as imagens de microscopia, foi constatado que houve cicatrização das fissuras em ambos os traços aos 180 dias de exposição em névoa salina, destacando-se que a cicatrização do traço contendo 3% de LDHs de nitrito aparenta ser visualmente mais completa. Analisando os produtos formados na região das aberturas, com ampliação de 500 vezes, novamente detectou-se a presença dos elementos zinco (Zn) e alumínio (Al) no espectro de EDS (Figura 94a).

E, por meio do difratograma obtido para o material retirado da região da fissura (Figura 94b), picos correspondentes ao composto contendo os elementos nitrogênio (N) e enxofre (S) foram encontrados, além daqueles que indicam a presença dos LDHs. Esses resultados apontam para a formação de compostos envolvendo o nanomaterial adicionado na mistura, simultaneamente a deposição salina que ocorreu durante os ciclos de exposição.

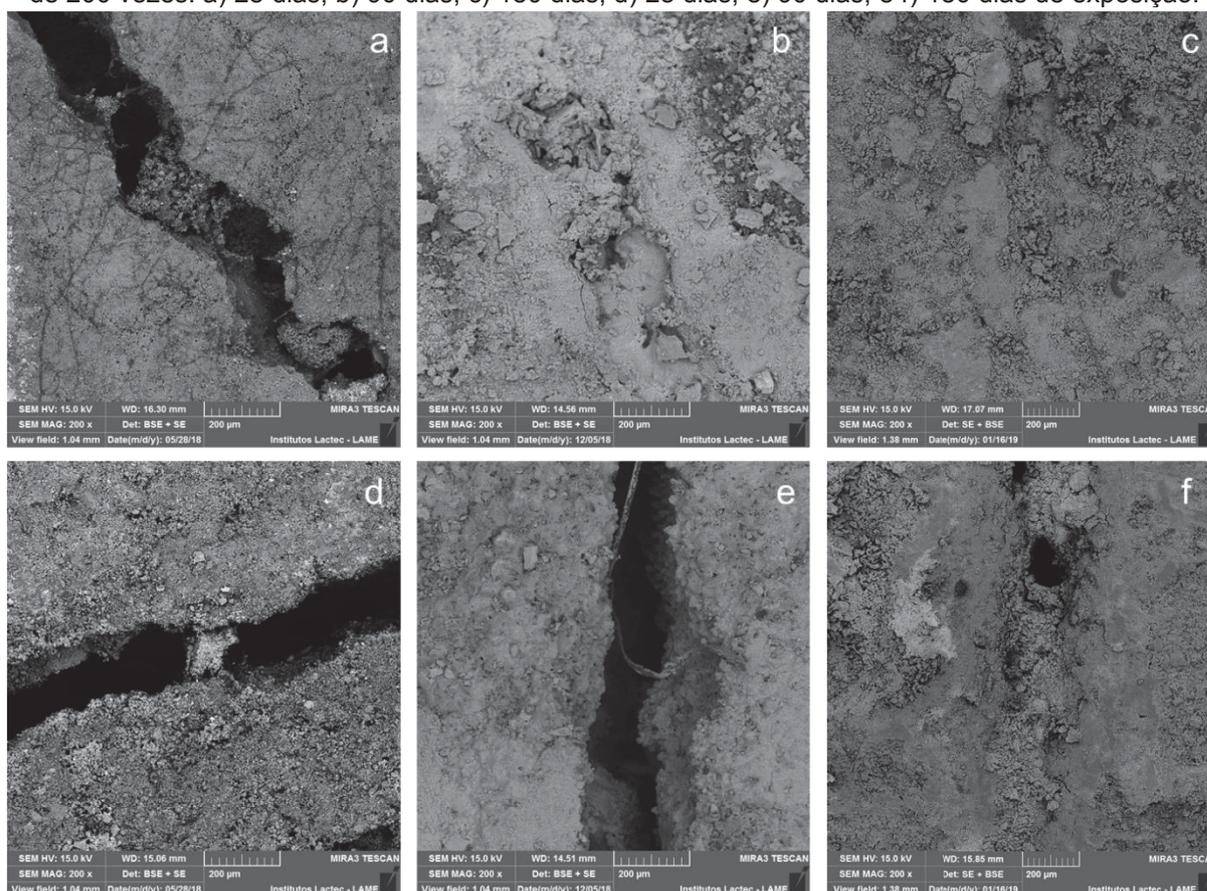
Figura 94 - Imagem de microscopia: a) com análise química por EDS das formações encontradas na fissura; b) difratograma de raios-X da região da fissura do concreto contendo 3% de LDHs de nitrito em câmara de névoa salina, após 180 dias de exposição.



Fonte: A autora (2019).

Finalizando os monitoramentos das fissuras por meio da técnica de FEG/SEM com EDS, na Figura 95 estão dispostas as imagens adquiridas para os traços de concreto contendo 3 e 6% de adição de nanocápsulas de sílica, expostos em câmara de névoa salina por 180 dias.

Figura 95 - Imagens de microscopia da fissura dos concretos com 3% de nanocápsulas de sílica e 6% de nanocápsulas de sílica, respectivamente, expostos em câmara de névoa salina, com aproximação de 200 vezes: a) 28 dias; b) 90 dias; c) 180 dias; d) 28 dias; e) 90 dias; e f) 180 dias de exposição.



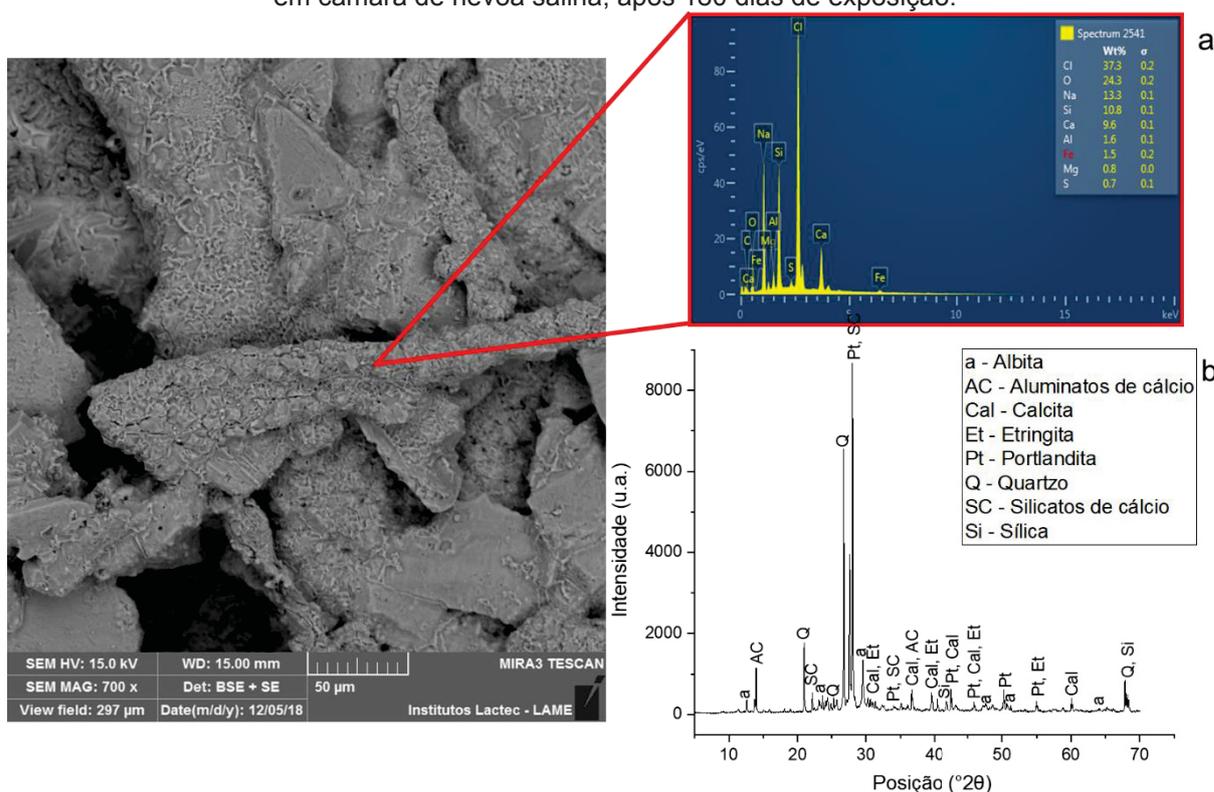
Fonte: A autora (2019).

Verificou-se por meio das imagens que a cicatrização das fissuras dos concretos contendo 3% das nanocápsulas de sílica foi total aos 90 dias de exposição é quase completa para o traço com 6% desse nanomaterial, após 180 dias de exposição em névoa salina.

Com uma aproximação de 700 vezes dos produtos de cicatrização, combinada com análise química por EDS, constatou-se que, além da deposição salina presente (NaCl) o elemento silício (Si) compõe o espectro (Figura 96a). Paralelamente

a isso, pela análise de XRD do material retirado da região da fissura, apresentada na Figura 96b, verificou-se a presença do composto albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), indicando que as nanocápsulas atuaram na região reagindo com os compostos de hidratação para selar as aberturas.

Figura 96 - Imagem de microscopia: a) com análise química por EDS das formações encontradas na fissura; b) difratograma de raios-X da região da fissura do concreto contendo 3% de LDHs de nitrito em câmara de névoa salina, após 180 dias de exposição.



Fonte: A autora (2019).

4.4.1 Considerações finais em relação ao monitoramento do processo de autocicatrização dos concretos expostos a diferentes meios

Concluindo essa etapa da pesquisa, na sequência estão listadas algumas das considerações sobre os efeitos de autocicatrização dos concretos contendo adição de nanocápsulas de sílica e LDHs de nitrito, quando estão sujeitos a diferentes meios de exposição.

Em câmara úmida, ambos os nanomateriais foram eficazes e atuaram cicatrizando as aberturas dos concretos, sendo que o processo de autocicatrização

teve influência nas propriedades de resistência à tração, absorção de água por capilaridade e resistividade elétrica superficial. Por XRD foram identificados na região das fissuras um composto contendo nitrogênio e enxofre; e o composto albita, provavelmente formados pela interação dos LDHs de nitrito e das nanocápsulas de sílica, respectivamente, com a pasta cimentícia. Ressalta-se que o traço de concreto contendo 3% de nanocápsulas de sílica (S3) apresentou cicatrização da abertura já aos 28 dias de exposição.

Acerca da exposição em ambiente externo, apesar da identificação da formação de produtos nas margens das aberturas dos concretos contendo os nanomateriais, e da alta resistividade elétrica observada para os concretos contendo as nanocápsulas de sílica; não houve cicatrização completa das aberturas nesse meio, confirmando que a disponibilidade de água no meio é fundamental para a cicatrização do concreto, mesmo por métodos autônomos. Além disso, os traços de referência, tanto em ambiente externo quanto em câmara úmida, apresentaram formação de carbonato de cálcio na região das fissuras, caracterizando um processo de cicatrização autógena do material cimentício.

Em relação a exposição em câmara de SO_2 , os resultados de resistência à tração, absorção de água por capilaridade e resistividade elétrica superficial indicam que os LDHs de nitrito atuaram como trocador iônico aprisionando os íons sulfato disponíveis e reduzindo, assim, a formação de subprodutos na matriz cimentícia. Além disso, houve formação de produtos nas margens das fissuras contendo LDHs de nitrito, sendo que na sua análise por XRD detectou-se novamente o composto contendo nitrogênio e enxofre. A fissura do concreto contendo 3% de nanocápsulas de sílica foi selada parcialmente nesse meio, corroborando com o monitoramento da resistividade elétrica superficial, onde os valores encontravam-se acima do concreto de referência.

Na exposição dos concretos em névoa salina foi detectada a deposição de sal (NaCl) na superfície dos concretos ao longo dos ciclos, o que gerou um preenchimento da abertura do traço de referência e influenciou nos resultados de resistividade elétrica superficial no decorrer do monitoramento. Além disso, os traços de concreto contendo os nanomateriais apresentaram uma cicatrização significativa das fissuras, com formação dos compostos contendo nitrogênio e enxofre, e da albita nas regiões dos

traços contendo LDHs de nitrito e nanocápsulas de sílica, respectivamente, detectados por XRD, simultaneamente a deposição salina. Ressalta-se que, os traços contendo 6% de LDHs de nitrito (N6) e 3% de nanocápsulas de sílica (S3) tiveram uma cicatrização completa das fissuras nesse meio de exposição, após 180 dias.

Destaca-se, por fim, que, para as quatro exposições estudadas, o teor de 3% de adição de nanocápsulas de sílica aparenta ser a melhor opção para atuar aperfeiçoando as propriedades de resistência à tração e absorção de água por capilaridade, ao longo do tempo, e, ao mesmo tempo, selar as fissuras do material cimentício.

5 CONCLUSÕES

Foram desenvolvidos concretos de cimento Portland com adição de nanocápsulas de sílica (SiO_2) e LDHs de nitrito (NO_2^-), com teores de 3% e 6%, além de um concreto de referência, sem adição, para fins de comparação.

Os nanorreservatórios do tipo LDHs de nitrito proporcionaram uma melhora na propriedade de resistência à compressão das misturas de concreto, devido a densificação da matriz e a melhoria causada na zona de transição entre pasta e agregado; e mantiveram uma continuidade nos resultados de resistividade elétrica superficial, decorrente da estrutura química desse material.

As nanocápsulas de sílica geraram uma redução nas propriedades mecânicas dos concretos, consequência do efeito do nanomaterial na trabalhabilidade do concreto ou pela formação de aglomerados na matriz cimentícia. Os valores de resistividade elétrica superficial foram elevados, evidenciando o aperfeiçoamento proporcionado pelo material em escala reduzida em materiais cimentícios em relação a solução de poros do concreto.

A densificação da zona de transição pasta/agregado, devido a presença dos nanomateriais, foi visualizada nas imagens obtidas por FEG/SEM com EDS. Além disso, ambos os nanomateriais encontravam-se adsorvidos na zona de interface, sendo sua presença também confirmada por XRD, indicando que estão disponíveis para reagir quando foram solicitados, ou seja, quando houver um estímulo como a redução de pH, contato com íons agressivos ou fissuração do material.

Os concretos passaram por um processo de fissuração e foram expostos em diferentes meios (câmara úmida, ambiente externo, câmara de SO_2 e câmara de névoa salina) por 180 dias.

Ambos os nanomateriais iniciaram sua ação com o aparecimento das fissuras formando produtos secundários, identificados por XRD como um composto com nitrogênio e enxofre e o composto albita, nas margens ou no interior das aberturas com o propósito de preenchê-las. As cicatrizações mais significativas foram

observadas nas exposições em câmara de névoa salina e em câmara úmida, evidenciando a eficácia dos nanomateriais avaliados frente ao contato com os íons cloreto e, simultaneamente, que a alta umidade do meio acelera as reações de autocicatrização, mesmo em métodos autônomos. Para a adição de nanocápsulas de sílica, o teor de 3% aparenta ser ideal para não prejudicar as propriedades do concreto e, ao mesmo tempo, atuar selando as fissuras do material.

A análise eletroquímica comprovou o aprimoramento proporcionado pelos nanomateriais nos materiais cimentícios, em diferentes meios, aumentando sua durabilidade e minimizando os efeitos dos processos de degradação decorrentes do contato com íons agressivos. Para os LDHs de nitrito, aos 90 dias de exposição em ambientes com íons cloreto e sulfato, foi possível identificar a troca iônica que esse material realiza para, na sequência, aumentar sua proteção contra um início de processo corrosivo.

Portanto, as nanocápsulas de sílica e LDHs de nitrito adicionados nas misturas de concreto resultaram em uma densificação da matriz cimentícia e atuaram selando as fissuras que haviam sido infligidas no material, o que demonstra sua aplicabilidade no âmbito da autocicatrização em ambientes com umidade elevada e presença de íons agressivos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com intuito de proporcionar a continuidade da pesquisa desenvolvida, considerando os resultados obtidos e as limitações do estudo, sugere-se como trabalhos futuros:

- Avaliar quantitativamente, por meio de técnicas analíticas apropriadas, como a cromatografia de íons, ensaios de migração ou análise dos difratogramas pelo método de Rietveld; a redução na entrada de íons agressivos ao longo do tempo nos concretos autocicatrizantes contendo adição de nanocápsulas de sílica e LDHs de nitrito.
- Refinar a caracterização química do composto formado pela interação dos LDHs de nitrito com os produtos de hidratação do cimento na região das aberturas do concreto.
- Explorar os teores de adição de nanocápsulas de sílica e LDHs de nitrito abaixo de 3%, em relação a massa de cimento, nas dosagens de concretos autocicatrizantes para definir o limite de eficácia da adição sem prejudicar as propriedades do material.
- Desenvolver concretos autocicatrizantes com a combinação das adições estudadas nesta pesquisa, e definir teores de combinação eficazes para manter as propriedades do material.
- Explorar a utilização das adições de nanocápsulas de sílica e LDHs de nitrito em elementos de concreto armado, expostos em diferentes meios.

REFERÊNCIAS

- ACI 201.2R. **American Concrete Institute - Guide to Durable Concrete**. Farmington Hills, U.S.A., p. 53f. 2008.
- AHMED, A. A. A.; TALIB, Z. A.; HUSSEIN, M. Z. Synthesis and optimization of electric conductivity and thermal diffusivity of Zinc-Aluminum hydroxide (Zn–Al–NO₃–LDH) prepared at different pH values. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, n. 2, p. 130-144, 2016.
- ALVES, A. M. R. **Desenvolvimento de nanopartículas magnéticas para tratamento de cancro: estudo da síntese e estabilização das soluções coloidais de Fe₃O₄**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica. Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, 2012.
- ANDRADE, C.; D'ANDRÉA, R. La resistividad eléctrica como parámetro de control del hormigón y su durabilidad. **Revista ALCONPAT**, v. 1, n. 2, p. 93-101, 2011.
- ANGST, U.; ELSENER, B.; LARSEN, C. K.; VENNESLAND, O. Critical chloride content in reinforced concrete—a review. **Cement and concrete research**, v. 39, n. 12, p. 1122-1138, 2009.
- ANN, K. Y.; JUNG, H. S.; KIM, H. S.; KIM, S. S.; MOON, H. Y. Effect of calcium nitrite-based corrosion inhibitor in preventing corrosion of embedded steel in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 3, p. 530-535, 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados – Determinação da absorção de água**. NBR NM 30. Rio de Janeiro, 2001.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados – Determinação da massa unitária e do volume de vazios**. NBR NM 45. Rio de Janeiro, 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados – Determinação do material fino que passa através da peneira 75 µm**. NBR NM 46. Rio de Janeiro, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregado miúdo – Determinação da massa específica e massa específica aparente**. NBR NM 52. Rio de Janeiro, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregado graúdo – Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água**. NBR NM 53. Rio de Janeiro, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados – Determinação da composição granulométrica**. NBR NM 248. Rio de Janeiro, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregado graúdo – Determinação do índice de forma pelo método do paquímetro – Método de ensaio**. NBR 7809. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados – Reatividade álcali-agregado**. NBR 15577. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por capilaridade**. NBR 9779. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland de alta resistência inicial**. NBR 5733. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland – Determinação da expansibilidade de Le Chatelier**. NBR 11582. Rio de Janeiro, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland – Determinação da pasta de consistência normal**. NBR 16606. Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão**. NBR 7215. Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland – Determinação dos tempos de pega**. NBR 16607. Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland – Requisitos**. NBR 16697. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland e matérias primas – Análise química por espectrometria de raios X – Método de ensaio**. NBR 14656. Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine)**. NBR 16372. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica**. NBR 16605. Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação do índice de finura por meio de peneirador aerodinâmico**. NBR 12826. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto e argamassa – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos**. NBR 7222. Rio de Janeiro, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto endurecido – Determinação da velocidade de propagação de onda ultrassônica**. NBR 8802. Rio de Janeiro, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto – Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone.** NBR NM 67. Rio de Janeiro, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto – Determinação do módulo de elasticidade à compressão.** NBR 8522. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos.** NBR 5739. Rio de Janeiro, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova.** NBR 5738. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado.** NBR 15895. Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Material metálico revestido e não-revestido – Corrosão por exposição à nevoa salina.** NBR 8094. Rio de Janeiro, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Material metálico revestido e não-revestido – Corrosão por exposição ao dióxido de enxofre.** NBR 8096. Rio de Janeiro, 1983.

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

ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION. **Métakaolin, addition pouzzolanique pour bétons: Définitions, spécifications, critères de conformité.** NF P18-513. La Plaine Saint-Denis, 2010.

ARCE, G. A.; HASSAN, M. M.; MOHAMMAD, L. N.; Rupnow, T. Characterization of Self-Healing Processes Induced by Calcium Nitrate Microcapsules in Cement Mortar. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v.29, n.1, p.04016189, 2016.

ATTA, A. M.; EL-SAEED, A. M.; AL-SHAFFEY, H. I.; AL-LOHEDAN, H. A.; TAWFEEK, A. M.; WAHBEY, M. Effect of Inorganic Nanomaterials Types Functionalized with Smart Nanogel on Anti-corrosion and Mechanical Performances of Epoxy Coatings. **International Journal of Electrochemical Science**, v.12, p.1167-1182, 2017.

BAZANT, Z. P. Physical model for steel corrosion in concrete sea structures-theory. **ASCE J Struct Div**, v. 105, n. 6, p. 1137-1153, 1979.

BEHFARNIA, K.; ROSTAMI, M. Effects of micro and nanoparticles of SiO₂ on the permeability of alkali activated slag concrete. **Construction and Building Materials**, v. 131, p. 205-213, 2017.

BEHFARNIA, K.; SALEMI, N. The effects of nano-silica and nano-alumina on frost resistance of normal concrete. **Construction and Building Materials**, v. 48, p. 580-584, 2013.

BEIGI, M. H.; BERENJIAN, J.; OMRAN, O. L.; NIK, A. S.; NIKBIN, I. M. An experimental survey on combined effects of fibers and nanosilica on the mechanical, rheological, and durability properties of self-compacting concrete. **Materials & Design**, v. 50, p. 1019-1029, 2013.

BELLEGHEM, B. V.; HEEDE, P. V.; TITTELBOOM, K. V.; DE BELIE, N. Quantification of the Service Life Extension and Environmental Benefit of Chloride Exposed Self-Healing Concrete. **Materials**, v.10, n.5, p.5-27, 2016.

BELLEGHEM, B. V.; KESSLER, S.; HEEDE, P. V.; TITTELBOOM, K. V.; DE BELIE, N. Chloride induced reinforcement corrosion behavior in self-healing concrete with encapsulated polyurethane. **Cement and Concrete Research**, v. 113, p. 130-139, 2018.

BERKE, N. S.; HICKS, M. C. Predicting long-term durability of steel reinforced concrete with calcium nitrite corrosion inhibitor. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, n. 3, p. 191-198, 2004.

BERNABÉ, C. U. **Estudio comparativo de hormigones autosellantes**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia das Estruturas, Fundações e Materiais. Universidade Politécnica de Madrid. Madrid, 2014.

BERTOLINI, L.; ELSENER, B.; PEDEFERRI, P.; POLDER, R. Corrosion of Steel in Concrete: Prevention. **Diagnosis, Repair, WILEY VCH**, 2004.

BHASKAR, S.; HOSSAIN, K. M. A.; LACHEMI, M.; WOLFAARDT, G.; KROUKAMP, M. O. Effect of self-healing on strength and durability of zeolite-immobilized bacterial cementitious mortar composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 82, p. 23-33, 2017.

BIRNIN-YAURI, U. A.; GLASSER, F. P. Friedel's salt, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl}, \text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: its solid solutions and their role in chloride binding. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 12, p. 1713-1723, 1998.

BORISOVA, D.; MÖHWALD, H.; SHCHUKIN, D. G. Mesoporous silica nanoparticles for active corrosion protection. **Acs Nano**, v. 5, n. 3, p. 1939-1946, 2011.

BRAGANÇA, M. O. G. P. **Avaliação e monitoramento dos mecanismos de deterioração do concreto exposto aos íons cloreto e sulfato e o efeito da adição de nano- Fe_3O_4 por espectroscopia de impedância eletroquímica**. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

BRAGANÇA, M. O. G. P.; PORTELLA, K. F.; BONATO, M. M.; ALBERTI, E.; MARINO, C. E. B. Performance of Portland cement concretes with 1% nano- Fe_3O_4 addition: Electrochemical stability under chloride and sulfate environments. **Construction and Building Materials**, v. 117, p. 152-162, 2016.

BRAGANÇA, M. O. G. P.; PORTELLA, K. F.; RIBEIRO, B. E.; BRAMBILLA, K. J. C.; ALBERTI, E. L. The utilization of nanoadditions to enhance the durability of concrete applied to hydraulic structures. **Espaço Energia**, v.24, p.26-34, 2016.

BRAMBILLA, R. **Sílicas funcionalizadas com octadecilsilano pelos métodos sol-gel e grafting**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION. **PAS 71:2011 Vocabulary - Nanoparticles**. Encomendado por Department of Business, Innovation and Skills, 2011.

CAILLEUX, E.; POLLET, V. Investigations on the development of self-healing properties in protective coatings for concrete and repair mortars. In: **Second International Conference on Self Healing Materials**, v. 120, 2009.

CAO, C.; CHEUNG, M. M. S. Non-uniform rust expansion for chloride-induced pitting corrosion in RC structures. **Construction and Building Materials**, v. 51, p. 75-81, 2014.

CAO, Y.; DONG, S.; ZHENG, D.; WANG, J.; ZHANG, X.; DU, R.; SONG, G.; LIN, C. Multifunctional inhibition based on layered double hydroxides to comprehensively control corrosion of carbon steel in concrete. **Corrosion Science**, v. 126, p. 166-179, 2017.

CAO, Y.; ZHENG, D.; LI, X.; LIN, J.; WANG, C.; DONG, S.; LIN, C. Enhanced Corrosion Resistance of Superhydrophobic Layered Double Hydroxide (LDH) Films with Long-Term Stability on Al Substrate. **ACS applied materials & interfaces**, 2018.

CARDOSO, L. P. **Estudo da aplicação de hidróxidos duplos lamelares na remoção e liberação lenta de pesticidas**. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2006.

CARNEIRO, J.; CAETANO, A. F.; KUSNETSOVA, A.; MAIA, F.; SALAK, A. N.; TEDIM, J.; SCHARNAGI, N.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. Polyelectrolyte-modified layered double hydroxide nanocontainers as vehicles for combined inhibitors. **RSC Advances**, v. 5, n. 50, p. 39916-39929, 2015.

CASANOVA, I.; AGULLÓ, L.; AGUADO, A. Aggregate expansivity due to sulfide oxidation – I. Reactions system and rate model. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 7, p. 993-998, 1996.

CASTELA, A. S.; DA FONSECA, B. S.; DUARTE, R. G.; NEVES, R.; MONTEMOR, M. F. Influence of unsupported concrete media in corrosion assessment for steel reinforcing concrete by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 52-60, 2014.

CASTRO, K. A. D. F.; WYPYCH, F.; ANTONANGELO, A.; MANTOVANI, K. M.; BAIL, A.; UCOSKI, G. M.; CIUFFI, K. J.; CINTRA, T. E.; NAKAGAKI, S. Selective oxidation catalysts obtained by immobilization of iron (III) porphyrins on thiosalicylic acid-modified Mg-Al layered double hydroxides. **Journal of colloid and interface science**, v. 478, p. 374-383, 2016.

CHANG, B.; GUO, J.; LIU, C.; QIAN, J.; YANG, W. Surface functionalization of magnetic mesoporous silica nanoparticles for controlled drug release. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 44, p. 9941-9947, 2010.

CHEN, T.; FU, J. pH-responsive nanovalves based on hollow mesoporous silica spheres for controlled release of corrosion inhibitor. **Nanotechnology**, v. 23, n. 23, p. 235605, 2012.

CHUNG, F. H.; SMITH, D. K. **Industrial Applications of X-Ray Diffraction**. 1ed. Boca Raton: CRC Taylor and Francis Group, 1006p, 1999.

CHUNG, C., SONG, Y., JO, Y., LIM, Y., CHO, S., YU, H., RYU, B. e LEE, S. Sunlight-Induced Self-Healing of a Microcapsule-Type Protective Coating. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, p.1378–1384, 2013.

CIOTTA, E.; PIZZOFERRATO, R.; DI VONA, M. L.; FERRARI, I. V.; RICHETTA, M.; VARONE, A. Increasing the Electrical Conductivity of Layered Double Hydroxides by Intercalation of Ionic Liquids. **Materials Science Forum**, v. 941, p. 2209-2213, 2018.

COMITÉS TÉCNICOS DE NORMALIZACIÓN. **Durabilidad del hormigón – determinación de la resistividad – Parte 2: Método de las cuatro puntas o de Wenner**. UNE 83988-2. Norma espanhola, 2014.

COSTA, J. S.; ROSA, T. C.; FERREIRA, J. Z. Influência da adição de corante nos revestimentos de conversão à base de zircônio em peças de aço zincado por eletrodeposição. In: **Intercorr**, p.1-11, Fortaleza, 2014.

COSTA, J.; VEIGA, R.; FARIA, P. Materiais nanoestruturados para aplicação em edifícios históricos. In: **Congresso Ibero-Americano “Património, suas Matérias e Imatérias”**, LNEC, p.71-75, 2016.

COTI, K. K.; BELOWICH, M. E.; LIONG, M.; AMBROGIO, M. W.; LAU, Y. A.; KHATIB, H. A.; ZINK, J. I.; KHASHAB, N. M.; STODDART, J. F. Mechanised nanoparticles for drug delivery. **Nanoscale**, v. 1, n. 1, p. 16-39, 2009.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B.. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.

CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L.; TRONTO, J.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 159-171, 2010.

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.; VUCETIC, S.; WANG, J.; JONKERS, H. M. A Review of Self-Healing Concrete for Damage Management of Structures. **Advanced Materials Interfaces**, p. 1800074, 2018.

DEIP, A. R. **Estudo da eficiência de proteção contra a corrosão em aço AISI 1020 utilizado na indústria petroquímica empregando revestimentos inteligentes: incorporação de trocadores iônicos do tipo HDL-BTA em matriz epoxídica**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

DE WEERDT, K.; JUSTNES, H.; GEIKER, M. R. Changes in the phase assemblage of concrete exposed to sea water. **Cement and Concrete Composites**, v. 47, p. 53-63, 2014.

DING, C.; LIU, Y.; WANG, M.; WANG, T.; FU, J. Self-healing, superhydrophobic coating based on mechanized silica nanoparticles for reliable protection of magnesium alloys. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 21, p. 8041-8052, 2016.

DONG, B.; FANG, G.; DING, W.; LIU, Y.; ZHANG, J.; HAN, N.; XING, F. Self-healing features in cementitious material with urea-formaldehyde/epoxy microcapsules. **Construction and Building Materials**, v. 106, p. 608-617, 2016.

DRY, C. M. Design of self-growing, self-sensing, and self-repairing materials for engineering applications. In: **Smart Materials and MEMS. International Society for Optics and Photonics**, p. 23-29, 2001.

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

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

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

EDVARDSEN, C. K. **Water permeability and self-healing of through cracks in concrete**. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, n. 455, 1996.

EKINCI, E.; TURKMEN, İ.; KANTARCI, F.; KARAKOÇ, M. B. The improvement of mechanical, physical and durability characteristics of volcanic tuff based geopolymer concrete by using nano silica, micro silica and Styrene-Butadiene Latex additives at different ratios. **Construction and Building Materials**, v. 201, p. 257-267, 2019.

ENNADI, A.; LEGROURI, A.; DE ROY, A.; BESSE, J. P. X-ray diffraction pattern simulation for thermally treated [Zn-Al-Cl] layered double hydroxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 152, n. 2, p. 568-572, 2000.

FANG, Y.; CHANG, J. Microstructure changes of waste hydrated cement paste induced by accelerated carbonation. **Construction and Building Materials**, vol. 76, p. 360-365, 2015.

FICKERT, J.; RUPPER, P.; GRAF, R.; LANDFESTER, K.; CRESPIY, D.. Design and characterization of functionalized silica nanocontainers for self-healing materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 5, p. 2286-2291, 2012.

FLORES-COLEN, I.; SOARES, A.; BRITO, J. A nanotecnologia aplicada às argamassas de revestimento. **Tech ITT**, v.11, n.34, p.42-50, 2013.

FORMIA, A.; IRICO, S.; BERTOLA, F.; CANONICO, F.; ANTONACI, P.; PUGNO, N. M.; TULLIANI, J. Experimental analysis of self-healing cement-based materials incorporating extruded cementitious hollow tubes. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v.27, n.19, p.2633-2652, 2016.

FRONTINI, M. A.; VÁZQUEZ, M.; VALCARCE, M. B. Correlation between Electrical Properties of the Passive Film on Carbon Steel and Inhibition Efficiency by Phosphate and Nitrite Ions. **ECS Transactions**, v. 80, n. 10, p. 621-633, 2017.

FURNAS, E. **Concretos: massa, estrutural, projetado e compactado com rolo – Ensaios e propriedades**. São Paulo: PINI, 695 p., 1997.

FURUKAWA, Y.; TADANAGA, K.; HAYASHI, A.; TATSUMISAGO, M. Evaluation of ionic conductivity for Mg–Al layered double hydroxide intercalated with inorganic anions. **Solid State Ionics**, v. 192, n. 1, p. 185-187, 2011.

GAIDIS, J. M. Chemistry of corrosion inhibitors. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, n. 3, p. 181-189, 2004.

GALAN, I.; GLASSER, F. P. Chloride in cement. **Advances in Cement Research**, v. 27, n. 2, p. 63-97, 2015.

GANS, P. S. **Correlação entre a resistividade elétrica e a resistência à compressão do concreto exposto a ciclos de molhagem e secagem com cloretos e sulfatos**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Construção Civil, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

GARCÉS, P.; SAURA, P.; ZORNOVA, E.; ANDRADE, C. Influence of pH on the nitrite corrosion inhibition of reinforcing steel in simulated concrete pore solution. **Corrosion Science**, v. 53, n. 12, p. 3991-4000, 2011.

GAZULLA, M. F.; RODRIGO, M.; BLASCO, E.; ORDUÑA, M. Nitrogen determination by SEM-EDS and elemental analysis. **X-Ray Spectrometry**, v. 42, n. 5, p. 394-401, 2013.

GHOSH, S. K. (Ed.). **Self-healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications**. Weinheim WILEY-VCH, 285 p., 2009.

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. 084005, 2016.

GJORV, O. E. **Projeto da durabilidade de estruturas de concreto em ambientes de severa agressividade**. São Paulo: Oficina de Textos, 239 p., 2015.

GONÇALVES, A. C. **Estudo das propriedades inibidoras de corrosão das imidazolinas oleica e quaternária e seu encapsulamento em partículas inertes**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2015.

GREENDIARY. **Five building materials for long lasting buildings**. Disponível em: <http://www.greendiary.com/building-materials-long-lasting-buildings.html> Acesso em: 29 de agosto de 2017.

HAN, J.; DOU, Y.; ZHAO, J.; WEI, M.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Flexible CoAl LDH@ PEDOT Core/Shell Nanoplatelet Array for High-Performance Energy Storage. **Small**, v. 9, n. 1, p. 98-106, 2013.

HANSSON, C. M.; MAMMOLITI, L.; HOPE, B. B. Corrosion inhibitors in concrete—part I: the principles. **Cement and concrete research**, v. 28, n. 12, p. 1775-1781, 1998.

HOPPE FILHO, J. **Efeitos da adição de cal hidratada sobre a permeabilidade ao oxigênio e absorção capilar de concreto com altos teores de adições minerais**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2002.

HOPPE FILHO, J.; SOUZA, D. J.; MEDEIROS, M. H. F.; PEREIRA, E.; PORTELLA, K. F. Ataque de matrizes cimentícias por sulfato de sódio: adições minerais como agentes mitigadores (Concrete attack by sodium sulfate: mineral additions as a mitigation tool). **Cerâmica**, v. 61, p. 168-177, 2015.

HUANG, J.; WANG, A. Effective chloride removal in reinforced concrete using electrochemical method in the presence of calcium nitrite. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, p. 4667-4674, 2016.

INMET. **Instituto Nacional de Meteorologia**. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br> Acesso em: 15 de dezembro de 2018.

INOUE, M.; CHOI, H.; SUDOH, Y.; AYUTA, K. Experimental Study of Leaching and Penetration of Nitrite ions in Nitrite-type Repair Materials on the Surface of Concrete. **Advances in Technology Innovation**, v. 2, n. 1, p. 22-24, 2017.

ISLAM, M.; PATEL, R. Synthesis and physicochemical characterization of Zn/Al chloride layered double hydroxide and evaluation of its nitrate removal efficiency. **Desalination**, v. 256, n. 1-3, p. 120-128, 2010.

ISMAEL, M. R.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Otimização do uso de sol de sílica como agente ligante para concretos refratários. **Cerâmica**, v. 52, n. 321, p. 92-97, 2006.

ISMAEL, R.; SILVA, J. V.; CARMO, R. N. F.; SOLDADO, E.; LOURENÇO, C.; COSTA, H.; JÚLIO, E. Influence of nano-SiO₂ and nano-Al₂O₃ additions on steel-to-concrete bonding. **Construction and Building Materials**, v. 125, p. 1080-1092, 2016.

JAERGER, S.; ZAWADZKI, S. F.; LEUTERITZ, A.; WYPYCH, F. New Alternative to Produce Colored Polymer Nanocomposites: Organophilic Ni/Al and Co/Al Layered Double Hydroxide as Fillers into Low-Density Polyethylene. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 12, p. 2391-2401, 2017.

JALAL, M.; POULADKHAN, A.; HARANDI, O. F.; JAFARI, D. Comparative study on effects of Class F fly ash, nano silica and silica fume on properties of high performance

self compacting concrete. **Construction and Building Materials**, v. 94, p. 90-104, 2015.

JAUBERTIE, C.; HOLGADO, M. J.; SAN ROMAN, M. S.; RIVES, V. Structural characterization and delamination of lactate-intercalated Zn, Al-layered double hydroxides. **Chemistry of materials**, v. 18, n. 13, p. 3114-3121, 2006.

JCI - TC075B. Autogenous healing in cementitious materials: state of the art report of the JCI Technical committee TC-075B. **Proceedings of 4th International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications, ConMat'09**. Nagoya, 2009.

JOSEPH, C.; JEFFERSON, A. D.; ISAACS, B.; LARK, R. J.; GARDNER, D. R. Experimental investigation of adhesive-based self-healing of cementitious materials. **Magazine of Concrete Research**, v. 62, n. 11, p. 831-843, 2010.

JUSTNES, H. A review of chloride binding in cementitious systems. **Nordic Concrete Research-Publications**, v. 21, p. 48-63, 1998.

KALTZAKORTA, I.; ERKIZIA, E. Silica microcapsules encapsulating epoxy compounds for self-healing cementitious materials. In: **Proceedings of 3rd International Conference on Self-Healing Materials**, Bath, UK, p. 27-29, 2011.

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.

KATO, R.; MIYAZATO, S.; ARIMA, N.; AOYAMA, M.; MIYAHUCHI, K. The Proposition of composite deterioration countermeasure method for chloride attack and carbonation using lithium nitrite mixed gel. **Journal of Thailand Concrete Association**, v. 7, n. 1, p. 15-21, 2019.

KHALOO, A.; MOBINI, M. H.; HOSSEINI, P.. Influence of different types of nano-SiO₂ particles on properties of high-performance concrete. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 188-201, 2016.

KOLEVA, D. A.; DE WIT, J. H. W.; VAN BREUGEL, K.; VELEVA, L. P.; VAN WESTING, E.; COPUROGLU, O.; FRAAIJ, A. L. A. Correlation of microstructure, electrical properties and electrochemical phenomena in reinforced mortar. Breakdown to multi-phase interface structures. Part II: Pore network, electrical properties and electrochemical response. **Materials Characterization**, v. 59, n. 6, p. 801-815, 2008.

KOSTER, S. A. L.; MORS, R. M.; NUGTEREN, H. W.; JONKERS, H. M.; MEESTERS, G. M. H.; OMMEN, J. R. Geopolymer coating of bacteria-containing granules for use in self-healing concrete. **Procedia Engineering**, v.102, p.475-484, 2015.

KRÓLIKOWSKI, A.; KUZIĄK, J. Impedance study on calcium nitrite as a penetrating corrosion inhibitor for steel in concrete. **Electrochimica acta**, v. 56, n. 23, p. 7845-7853, 2011.

KUMARI, K.; PREETHA, R.; RAMACHANDRAN, D.; VISHWAKARMA, V.; GEORGE, R. P.; SUNDARAMURTHY, C.; MUDALI, U. K.; PILLAI, C. S. Nanoparticles for

enhancing mechanical properties of fly ash concrete. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, n. 6, p. 2387-2393, 2016.

LEE, H. X. D.; WONG, H. S.; BUENFELD, N. Self-sealing cement-based materials using superabsorbent polymers. **International RILEM Conference on Use of Superabsorbent Polymers and Other New Additives in Concrete**, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark, 2010.

LIANG, H.; LI, S.; LU, Y.; HU, J.; LIU, Z. Electrochemical performance of corroded reinforced concrete columns strengthened with fiber reinforced polymer. **Composite Structures**, v. 207, p. 576-588, 2019.

LIANG, S.; HU, A.; LIU, J.; FU, J.; LIU, J. Research and Development Display Agent Determination of Nitrite Content in Concrete. In: **Applied Mechanics and Materials**. Trans Tech Publications, p. 419-421, 2015.

LI, H.; XIAO, H.; OU, J. A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials. **Cement and Concrete Research**, v.34, p.435-438, 2004.

LI, H.; XIAO, H.; GUAN, X.; WANG, Z.; YU, L. Chloride diffusion in concrete containing nano-TiO₂ under coupled effect of scouring. **Composites: Part B**, v.56, p.698-704, 2014.

LI, Q.; GE, Y.; YANG, W.. Effect of sodium sulfate and sodium nitrite on air-void system in air-entrained concrete. **Magazine of Concrete Research**, v. 68, n. 23, p. 1200-1209, 2016.

LI, Z.; WANG, H.; HE, S.; LU, Y.; WANG, M. Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite. **Materials Letters**, v.60, p.356-359, 2006.

LIMA NETO, E. R. Aspectos relevantes da nanotecnologia e a sua aplicação na construção civil. **Especialize On-line IPOG**, v.01, n.6, 2013.

LIU, G.; ZHANG, Y.; NI, Z.; HUANG, R. Corrosion behavior of steel submitted to chloride and sulphate ions in simulated concrete pore solution. **Construction and Building Materials**, v. 115, p. 1-5, 2016.

LIU, H.; ZHANG, Q.; GU, C.; SU, H.; LI, V. Self-healing of microcracks in Engineered Cementitious Composites under sulfate and chloride environment. **Construction and Building Materials**, v. 153, p. 948-956, 2017.

LODHIA, J.; MANDARANO, G.; FERRIS, N. J.; EU, P.; COWELL, S. F. Development and use of iron oxide nanoparticles (Part 1): Synthesis of iron oxide nanoparticles for MRI. **Biomedical Imaging and Intervention Journal**, v.6, p.1-11, 2010.

LUO, X.; YUAN, S.; PAN, X.; ZHANG, C.; DU, S.; LIU, Y. Synthesis and enhanced corrosion protection performance of reduced graphene oxide nanosheet/ZnAl layered double hydroxide composite films by hydrothermal continuous flow method. **ACS applied materials & interfaces**, v. 9, n. 21, p. 18263-18275, 2017.

MAIA, F.; TEDIM, J.; LISENKOV, A. D.; SALAK, A. N.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. Silica nanocontainers for active corrosion protection. **Nanoscale**, v. 4, n. 4, p. 1287-1298, 2012.

MANTOVANI, K. M.; WESTRUP, K. C. M.; SILVA JUNIOR, R. M.; JAERGER, S., WYPYCH, F.; NAKAGAKI, S. Oxidation catalyst obtained by the immobilization of layered double hydroxide/Mn (iii) porphyrin on monodispersed silica spheres. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 9, p. 3068-3073, 2018.

MARANGONI, R.; BOUHENT, M.; TAVIOT-GUÉHO, C.; WYPYCH, F.; LEROUX, F. Zn₂Al layered double hydroxides intercalated and adsorbed with anionic blue dyes: A physico-chemical characterization. **Journal of colloid and interface science**, v. 333, n. 1, p. 120-127, 2009.

MARION, B.; HASAN, N. Grafeno: Inovações, aplicações e sua comercialização. **Interfaces Científicas – Exatas e Tecnológicas**, v.2, n.1, p.29-40, 2016.

MAZARIO, E.; VENEGAS, R.; HERRASTI, P.; ALONSO, M. C.; RECIO, F. J. Pitting corrosion and stress corrosion cracking study in high strength steels in alkaline media. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 20, n. 4, p. 1223-1227, 2015.

MECHTCHERINE, V.; LIEBOLDT, M. Permeation of water and gases through cracked textile reinforced concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 7, p. 725-734, 2011.

MEDEIROS-JUNIOR, R. A.; LIMA, M. G. Electrical resistivity of unsaturated concrete using different types of cement. **Construction and Building Materials**, v. 107, p. 11-16, 2016.

MEDEIROS, M. H. F.; ANDRADE, J. J. O.; HELENE, P. Durabilidade e vida útil das estruturas de concreto. In: **ISAIA, G. C. Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 1 ed., v.1, p. 773-808, 2011.

MEDEIROS, M. H. F.; DRANKA, F.; SOUZA, D. J.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Improvement of repair mortars using multi-walled carbon nanotubes. **Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Construction Materials**, p. 1-14, 2017.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. 2 ed. São Paulo: IBRACON, 674 p, 2014.

MENDES, T. M.; REPETTE, W. L.; REIS, P. J. Effects of nano-silica on mechanical performance and microstructure of ultra-high performance concrete. **Cerâmica**, v. 63, n. 367, p. 387-394, 2017.

MIHASHI, H.; KANEKO, Y.; NISHIWAKI, T.; OTSUKA, K. Fundamental study on development of intelligent concrete characterized by self-healing capability for strength. **Transactions of the Japan Concrete Institute**, v. 22, p. 441-450, 2001.

MIHASHI, H.; NISHIWAKI, T. Development of engineered self-healing and self-repairing concrete-state-of-the-art report. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 10, n. 5, p. 170-184, 2012.

MINISTÉRIO DE SAÚDE. **Portaria nº 36**. Diário Oficial da União. 19 de janeiro de 1990.

MOHAMMED, B. S.; ADAMU, M. Mechanical performance of roller compacted concrete pavement containing crumb rubber and nano silica. **Construction and Building Materials**, v. 159, p. 234-251, 2018.

MOHAPATRA, L.; PARIDA, K. A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 28, p. 10744-10766, 2016.

MONTICELLI, C.; FRIGNANI, A.; TRABANELLI, G. A study on corrosion inhibitors for concrete application. **Cement and concrete research**, v. 30, n. 4, p. 635-642, 2000.

MOREIRA, M. M. **Efeito do aditivo redutor de permeabilidade em concretos com diferentes tipos de cimento Portland – contribuição aos processos de autocicatrização**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil, Universidade de Brasília. Brasília, 2016.

MÜLLAUER, W.; BEDDOE, R. E.; HEINZ, D. Sulfate attack expansion mechanisms. **Cement and concrete research**, v. 52, p. 208-215, 2013.

NATIONAL NANOTECHNOLOGY INITIATIVE. **Nanotechnology 101**. Disponível em: www.nano.gov Acesso em: 11 de março de 2017.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2015.

NISHIWAKI, T.; OOHIRA, A.; PAREEK, S. An experimental study on the application of self-repairing system to RC structures using selective heating. In: **Third international conference self-healing materials**, Bath, UK, p. 320-321, 2011.

NORHASRI, M. S. M.; HAMIDAH, M. S.; FADZIL, A. M. Applications of using nano material in concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v. 133, p. 91-97, 2017.

O'CONNELL, M.; MCNALLY, C.; RICHARDSON, M. G. Performance of concrete incorporating GGBS in aggressive wastewater environments. **Construction and Building Materials**, v. 27, n. 1, p. 368-374, 2012.

OKENIYI, J. O.; OMOTOSHO, O. A.; AJAYI, O. O.; LOTO, C. A. Effect of potassium-chromate and sodium-nitrite on concrete steel-rebar degradation in sulphate and saline media. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 448-456, 2014.

OUYANG, W.; CHEN, J.; JIANG, M.. Evolution of surface hardness of concrete under sulfate attack. **Construction and Building Materials**, v. 53, p. 419-424, 2014.

PAGE, C. L.; NGALA, V. T.; PAGE, M. M. Corrosion inhibitors in concrete repair systems. **Magazine of Concrete Research**, v. 52, n. 1, p. 25-37, 2000.

PANG, S. D.; TRAN DIEP, P. T.; QUEK, S. T. Self-healing concrete structural elements. In: **Proceedings of 3rd International Conference on Self Healing Materials**, Bath, UK, p. 27-29, 2011.

PARAMÉS, J.; BRITO, J. Materiais de construção nanotecnológicos de auto-limpeza. **Teoria e Prática na Engenharia Civil**, n.15, p.55-62, 2010.

PAREEK, S.; OOHIRA, A. A fundamental study on regain of flexural strength of mortars by using a self-repair network system. In: **Proceedings of the 3rd International Conference on Self Healing Materials**, Bath, UK, 2011.

PAULO, F. A.; CAETANO, P. J. M.; GERALDO, V. Aplicações da nanotecnologia na construção civil: análise experimental em argamassa expansiva com nanotubos de carbono. **Revista Pensar Engenharia**, v.3, n.1, 2015.

PEREIRA, E. **Investigação e monitoramento do ataque por sulfatos de origem interna em concretos nas primeiras idades**. Tese (Doutorado). Programa de PósGraduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

PEREZ, G.; GAITERO, J. J.; ERKIZIA, E.; JIMENEZ, I.; GUERRERO, A. Characterisation of cement pastes with innovative self-healing system based in epoxy-amine adhesive. **Cement and Concrete Composites**, v. 60, p. 55-64, 2015.

PINKOSKI, I. M.; OLIVEIRA, T. A. **Efeito da adição de pirita e nano Fe₃O₄ em pasta de cimento Portland**. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso). Engenharia Civil, Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2016.

PRINCE, W.; ESPAGNE, M.; AÏTCIN, P.-C. Ettringite formation: A crucial step in cement superplasticizer compatibility. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 5, p. 635-641, 2003.

QING, Y.; ZENAN, Z.; DEYU, K.; RONGSHEN, C. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. **Construction and building materials**, v. 21, n. 3, p. 539-545, 2007.

QUERCIA, G.; SPIESZ, P.; HUSKEN, G.; BROUWERS, H. J. H. SCC modification by use of amorphous nano-silica. **Cement and Concrete Composites**, v. 45, p. 69-81, 2014.

QURESHI, T. S.; KANELLOPOULOS, A.; AL-TABBAA, A. Encapsulation of expansive powder minerals within a concentric glass capsule system for self-healing concrete. **Construction and Building Materials**, v. 121, p. 629-643, 2016.

RAKI, L.; BEAUDOIN, J. J.; MITCHELL, L. Layered double hydroxide-like materials: nanocomposites for use in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 9, p. 1717-1724, 2004.

RAVERDY, M.; BRIVOT, F.; PAILLERE, A. M.; DRON, R. Appreciation de l'activite pouzzolanique des con-stituants secondaires. In: **7th International Congress on the Chemistry of Cement**, Paris, v. 3, p. 36-41, 1980.

REN, J.; LAI, Y.; GAO, J. Exploring the influence of SiO₂ and TiO₂ nanoparticles on the mechanical properties of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 175, p. 277-285, 2018.

RILEM 221 - SHC. **Self-Healing Phenomena in Cement-Based Materials: state of the art report technical committee 221-SHC**. London, 2013.

RINCÓN, O. T.; CARRUYO, C. A.; HELENE, P.; DÍAZ, I. **Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado**. DURAR: Red Temática XV. B Durabilidad de la Armadura – Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el desarrollo, 1998.

RO, C.; OSÁN, J.; SZALÓKI, I.; HOOG, J.; WOROBIEC, A.; GRIEKEN, R. V. A Monte Carlo program for quantitative electron-induced X-ray analysis of individual particles. **Analytical Chemistry**, v. 75, n. 4, p. 851-859, 2003.

ROIG-FLORES, M.; MOSCATO, S.; SERNA, P.; FERRARA, L. Self-healing capability of concrete with crystalline admixtures in different environments. **Construction and Building Materials**, v. 86, p. 1-11, 2015.

SAID, A.; ZEIDAN, M.; BASSOUNI, M.; TIAN, Y. Properties of concrete incorporating nano-silica. **Construction and Building Materials**, v.36, p.838-844, 2012.

SALEH, T. A. **Advanced Nanomaterials for Water Engineering, Treatment, and Hydraulics**. IGI Global, 1 ed., 384 p., 2017.

SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete—a review. **Construction and building materials**, v. 24, n. 11, p. 2060-2071, 2010.

SANGADJI, S.; SCHLANGEN, E. Self Healing of Concrete Structures—Novel approach using porous network concrete. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 10, n. 5, p. 185-194, 2012.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Mechanism of sulfate attack: a fresh look: part 1: summary of experimental results. **Cement and concrete research**, v. 32, n. 6, p. 915-921, 2002.

SANTOS, L. F. D. **Direção de obra: Investigação sobre a utilização de novos materiais na construção**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Porto. Porto, Portugal, 2013.

SAREMI, M.; YEGANEH, M. Application of mesoporous silica nanocontainers as smart host of corrosion inhibitor in polypyrrole coatings. **Corrosion Science**, v. 86, p. 159-170, 2014.

SEIFAN, M.; SARMAH, A. K.; EBRAHIMINEZHAD, A.; GHASEMI, Y.; SAMANI, A. K.; BERENJIAN, A. Bio-reinforced self-healing concrete using magnetic iron oxide nanoparticles. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 102, n. 5, p. 2167-2178, 2018.

SERDAR, M.; ŽULJ, L. V.; BJEGOVIĆ, D. Long-term corrosion behaviour of stainless reinforcing steel in mortar exposed to chloride environment. **Corrosion science**, v. 69, p. 149-157, 2013.

SHAMSAI, A.; PEROTI, S.; RAHMANI, K.; RAHEMI, L. Effect of water-cement ratio on abrasive strength, porosity and permeability of nano-silica concrete. **World Applied Sciences Journal**, v. 17, n. 8, p. 929-933, 2012.

SHCHUKINA, E.; SHCHUKIN, D.; GRIGORIEV, D. Effect of inhibitor-loaded halloysites and mesoporous silica nanocontainers on corrosion protection of powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 102, p. 60-65, 2017.

SHI, J.; MING, J. Influence of defects at the steel-mortar interface on the corrosion behavior of steel. **Construction and Building Materials**, v. 136, p. 118-125, 2017.

SHI, X.; XIE, N.; FORTUNE, K.; GONG, J. Durability of steel reinforced concrete in chloride environments: An overview. **Construction and Building Materials**, v. 30, p. 125-138, 2012.

SHI, Z.; GEIKER, M. R.; LOTHENBACH, B.; WEERDT, K. D.; GARZÓN, S. F.; ENEMARK-RASMUSSEN, K.; SKIBSTED, J. Friedel's salt profiles from thermogravimetric analysis and thermodynamic modelling of Portland cement-based mortars exposed to sodium chloride solution. **Cement and Concrete Composites**, v. 78, p. 73-83, 2017.

SOARES, A.; FLORES-COLEN, I.; BRITO, J. Nanorenders on building facades: Technical, economic and environmental performance. In: **Proceedings of the XIII International Conference on Durability of Building Materials**, São Paulo, Brazil, p. 2-5, 2014.

SOUZA, K. C.; MOHALLEM, N. D. S.; SOUSA, E. M. B. Nanocompósitos magnéticos: potencialidades de aplicações em biomedicina. **Quimica Nova**, v. 34, n. 10, p. 1692-1703, 2011.

SÖYLEV, T. A.; RICHARDSON, M. G. Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 4, p. 609-622, 2008.

STANDARD. **Corrosion tests in artificial atmospheres – Salt spray tests**. ISO 9227. Geneva, Switzerland, 2012.

STANDARD. **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**. ASTM G1-03. West Conshohocken, USA, 2011.

STANDARD. **Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements**. ASTM G106-89. West Conshohocken, USA, 2015.

STEWART, M. G. Spatial variability of pitting corrosion and its influence on structural fragility and reliability of RC beams in flexure. **Structural Safety**, v. 26, n. 4, p. 453-470, 2004.

SULEIMAN, A. R.; NEHDI, M. L. Effect of environmental exposure on autogenous self-healing of cracked cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, In press, 2018.

SUN, L.; YU, W. Y.; GE, Q. Experimental research on the self-healing performance of micro-cracks in concrete bridge. In: **Advanced Materials Research. Trans Tech Publications**, p. 28-32, 2011.

SUN, L.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; SI, H.; QIN, W.; ZHANG, Y. Reduced graphene oxide nanosheet modified NiMn-LDH nanoflake arrays for high-performance supercapacitors. **Chemical Communications**, v. 54, n. 72, p. 10172-10175, 2018.

SUN, X. H.; ZUO, X. B.; YIN, G. J.; JIANG, K.; TANG, Y. J. Electrochemical and microscopic investigation on passive behavior of ductile iron in simulated cement-mortar pore solution. **Construction and Building Materials**, v. 150, p. 703-713, 2017.

SUN, X.; NEUPERGER, E.; DEY, S. K. Insights into the synthesis of layered double hydroxide (LDH) nanoparticles: part 1. Optimization and controlled synthesis of chloride-intercalated LDH. **Journal of colloid and interface science**, v. 459, p. 264-272, 2015.

TAKAGI, E. M. **Concretos autocicatrizantes com cimentos brasileiros de escória de altoforno ativados por catalisador cristalino**. Dissertação (Mestrado). Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos, 2013.

TAMAKI, T.; NAKANISHI, N.; OHASHI, H.; YAMAGUCHI, T. The effect of particle size and surface area on the ion conductivity of layered double hydroxide. **Electrochemistry Communications**, v. 25, p. 50-53, 2012.

TAN, N. P. B.; KEUNG, L. H.; CHOI, W. H.; LAM, W. C.; LEUNG, H. N. Silica-based self-healing microcapsules for self-repair in concrete. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 12, 2016.

TANG, L.; NILSSON, L. O. Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars. **Cement and concrete research**, v. 23, n. 2, p. 247-253, 1993.

TEDIM, J.; BASTOS, A. C.; KALLIP, S.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. Corrosion protection of AA2024-T3 by LDH conversion films. Analysis of SVET results. **Electrochimica Acta**, v. 210, p. 215-224, 2016.

TEDIM, J.; KUSNETSOVA, A.; SALAK, A. N.; MONTEMOR, F.; SNIHIROVA, D.; PILZ, M.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. Zn-Al layered double hydroxides as chloride nanotraps in active protective coatings. **Corrosion Science**, v. 55, p. 1-4, 2012.

TEDIM, J.; ZHELUDKEVICH, M. L.; BASTOS, A. C.; SALAK, A. N.; LISENKOV, A. D.; FERREIRA, M. G. S. Influence of preparation conditions of layered double hydroxide conversion films on corrosion protection. **Electrochimica Acta**, v. 117, p. 164-171, 2014.

THOMAS, M. D. A.; HOOTON, R. D.; SCOTT, A.; ZIBARA, H. The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 1, p. 1-7, 2012.

TITTELBOOM, K. V.; DE BELIE, N. Autogenous healing of cracks in cementitious materials with varying mix compositions. In: **2nd International conference on Self-Healing Materials (ICSHM 2009)**, 2009.

TITTELBOOM, K. V.; DE BELIE, N.; LOO, D. V.; JACOBS, P. Self-healing efficiency of cementitious materials containing tubular capsules filled with healing agent. **Cement & Concrete Composites**, v.33, n.4, p.497-505, 2011.

TITTELBOOM, K. V.; DE BELIE, N. Self-healing concrete: suitability of different healing agents. **Int. J. 3R's**, v. 1, n. 1, p. 12-21, 2010.

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

TITTELBOOM, K. V.; WANG, J.; ARAÚJO, M.; SNOECK, D.; GRUYAERT, E.; DEBBAUT, B.; DERLUYN, H.; CNUUDE, V.; TSANGOURI, E.; HEMELRIJCK, D. V.; DE BELIE, N. Comparison of different approaches for self-healing concrete in a large-scale lab test. **Construction and Building Materials**, v. 107, p. 125-137, 2016.

TZIVIGLOU, E.; WIKTOR, V.; JONKERS, H. M.; SCHLANGEN, E. Bacteria-based self-healing concrete to increase liquid tightness of cracks. **Construction and Building Materials**, v. 122, p. 118-125, 2016.

VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1-3, p. 53-71, 1998.

VIANA, E. S.; RAUBER, M. V. S.; MALFATTI, C. F.; RIEDER, E. S. Resistência à corrosão de aço carbono revestido com resina melamina-alquídica contendo nanopartículas de óxido de zinco. **Revista de Iniciação Científica da ULBRA**, v. 1, n. 10, 2012.

WANG, D.; ZHOU X.; FU, B.; ZHANG, L. Chloride ion penetration resistance of concrete containing fly ash and silica fume against combined freezing-thawing and chloride attack. **Construction and Building Materials**, v. 169, p. 740-747, 2018.

WANG, J. Y.; DE BELIE, N.; VERSTRAETE, W. Diatomaceous earth as a protective vehicle for bacteria applied for self-healing concrete. **Journal of industrial microbiology & biotechnology**, v. 39, n. 4, p. 567-577, 2012.

WANG, J. Y.; SOENS, H.; VERSTRAETE, W.; DE BELIE, N. Self-healing concrete by use of microencapsulated bacterial spores. **Cemente and Concrete Research**, v. 56, p. 139-152, 2014.

WANG, J. Y.; TITTELBOOM, K. V.; DE BELIE, N.; VERSTRAETE, W. Use of silica gel or polyurethane immobilized bacteria for self-healing concrete. **Construction and Building Materials**, v.26, n.1, p.532-540, 2012.

WANG, K.; JANSEN, D. C.; SHAH, S. P.; KARR, A. F. Permeability study of cracked concrete. **Cement and Concrete Research**, v.27, n.3, p.381-393, 1997.

WEI, H.; WANG, Y.; GUO, J.; SHEN, N. Z.; JIANG, D.; ZHANG, X.; YAN, X.; ZHU, J.; WANG, Q.; SHAO, L.; LIN, H.; WEI, S.; GUO, Z. Advanced micro/nanocapsules for

self-healing smart anticorrosion coatings. **Journal of Materials Chemistry A**, p.1-13, 2014.

WERITZ, F.; TAFFE, A.; SCHAURICH, D.; WILSCH, G. Detailed depth profiles of sulfate ingress into concrete measured with laser induced breakdown spectroscopy. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 1, p. 275-283, 2009.

WU, L.; YANG, D.; ZHANG, G.; ZHANG, Z.; ZHANG, S.; TANG, A.; PAN, F. Fabrication and characterization of Mg-M layered double hydroxide films on anodized magnesium alloy AZ31. **Applied Surface Science**, v. 431, p. 177-186, 2018.

WU, N.; LOW, J.; LIU, T.; YU, J.; CAO, S. Hierarchical hollow cages of Mn-Co layered double hydroxide as supercapacitor electrode materials. **Applied Surface Science**, v. 413, p. 35-40, 2017.

WU, Z.; SHI, C.; KHAYAT, K. H.; WAN, S. Effects of different nanomaterials on hardening and performance of ultra-high strength concrete (UHSC). **Cement and Concrete Composites**, v. 70, p. 24-34, 2016.

XIA, H. **Self-healing of Engineered Cementitious Composites (ECC) in Concrete Repair System**. Tese (Doutorado). MSc thesis, Delft University, Delft, The Netherlands, 2010.

XIONG, C.; JIANG, L.; ZHANG, Y.; CHU, H.; JIANG, P. Characterization of sulfate diffusion into cement paste by low frequency impedance spectroscopy. **Materials Letters**, v. 174, p. 234-237, 2016.

XUE, C. H.; ZHANG, Z. D.; ZHANG, J.; JIA, S. T. Lasting and self-healing superhydrophobic surfaces by coating of polystyrene/SiO₂ nanoparticles and polydimethylsiloxane. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 36, p. 15001-15007, 2014.

YANG, Z.; HOLLAR, J.; HE, X.; SHI, X. A self-healing cementitious composite using oil core/silica gel shell microcapsules. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 4, p. 506-512, 2011.

YASAKAU, K. A.; KUZNETSOVA, A.; KALLIP, S.; STARYKEVICH, M.; TEDIM, J.; FERREIRA, M. G. S.; ZHELUDKEVICH, M. L. A novel bilayer system comprising LDH conversion layer and sol-gel coating for active corrosion protection of AA2024. **Corrosion Science**, v. 143, p. 299-313, 2018.

YUAN, Q.; SHI, C.; SCHUTTER, G. D.; AUDENAERT, K.; DENG, D. Chloride binding of cement-based materials subjected to external chloride environment—a review. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 1, p. 1-13, 2009.

YU, S.; WANG, X.; CHEN, Z.; WANG, J.; WANG, S.; HAYAT, T.; WANG, X. Layered double hydroxide intercalated with aromatic acid anions for the efficient capture of aniline from aqueous solution. **Journal of hazardous materials**, v. 321, p. 111-120, 2017.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis? **Química Nova**, v.36, n.10, p.1533-1539, 2013.

ZHANG, Z.; QIAN, S.; MA, H. Investigating mechanical properties and self-healing behavior of micro-cracked ECC with different volume of fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 52, p. 17-23, 2014.

ZHANG, Z.; WANG, Q.; CHEN, H.; ZHOU, Y. Influence of the initial moist curing time on the sulfate attack resistance of concretes with different binders. **Construction and Building Materials**, v. 144, p. 541-551, 2017.

ZHAO, D.; LIU, D.; HU, Z. A smart anticorrosion coating based on hollow silica nanocapsules with inorganic salt in shells. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 14, n. 1, p. 85-94, 2016.

ZHOU, H.; WANG, H.; NIU, H.; GESTOS, A.; LIN, T. Robust, self-healing superamphiphobic fabrics prepared by two-step coating of fluoro-containing polymer, fluoroalkyl silane, and modified silica nanoparticles. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 13, p. 1664-1670, 2013.

ZHOU, X.; YANG, H.; WANG, F.. [BMIM] BF₄ ionic liquids as effective inhibitor for carbon steel in alkaline chloride solution. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 11, p. 4268-4275, 2011.

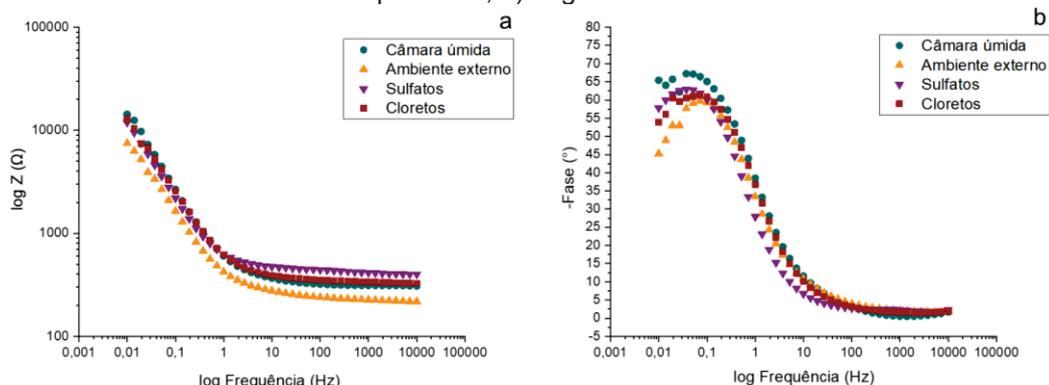
ZHU, W.; BARTOS, P. J. M.; PORRO, A. Application of nanotechnology in construction. **Materials and Structures**, v. 37, n. 9, p. 649-658, 2004.

ZWAAG, S. (Ed.). **Self healing materials: an alternative approach to 20 centuries of materials science**. Springer Science+ Business Media BV, 388 p., 2008.

APÊNDICE 1 – DIAGRAMAS DE BODE DOS CONCRETOS CONTENDO NANOCÁPSULAS DE SÍLICA E LDHS DE NITRITO OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

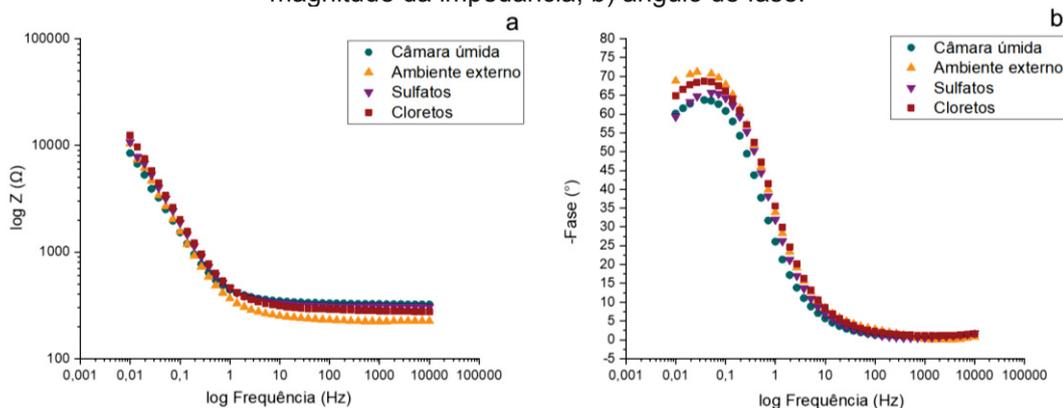
Previamente à exposição dos corpos de prova prismáticos, nas diferentes condições avaliadas (câmara úmida, ambiente externo, câmara de SO₂ e câmara de névoa salina) por 180 dias, conforme apresentado no capítulo 4, seção 4.3, a análise de EIS foi realizada nas amostras de concreto com fins de caracterização inicial dos materiais. Os diagramas de Bode iniciais obtidos para os traços de concreto contendo as nanocápsulas de sílica e os LDHS de nitrito, nos teores de 3 e 6%, além de um concreto de referência, sem adição, estão apresentados nas Figuras A.1 a A.5.

Figura A.1 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto de referência, previamente à exposição em diferentes meios, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



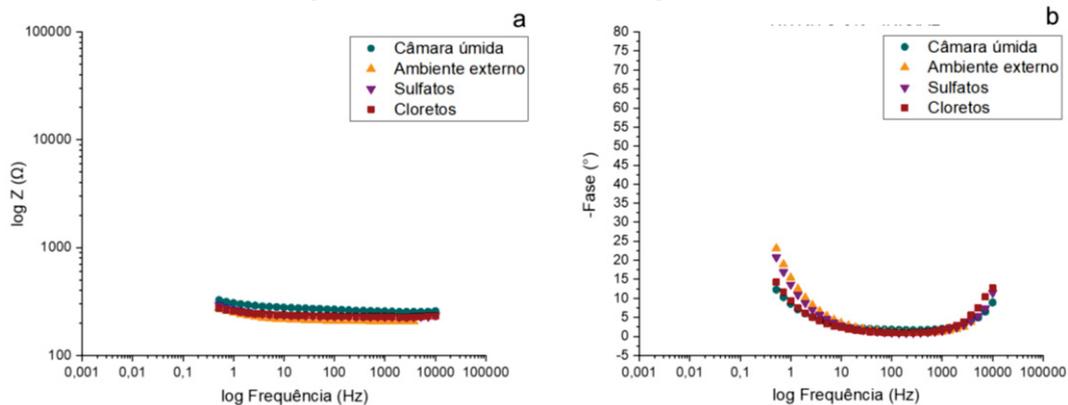
Fonte: A autora (2019).

Figura A.2 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto contendo 3% de LDHS de nitrito, previamente à exposição em diferentes meios, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



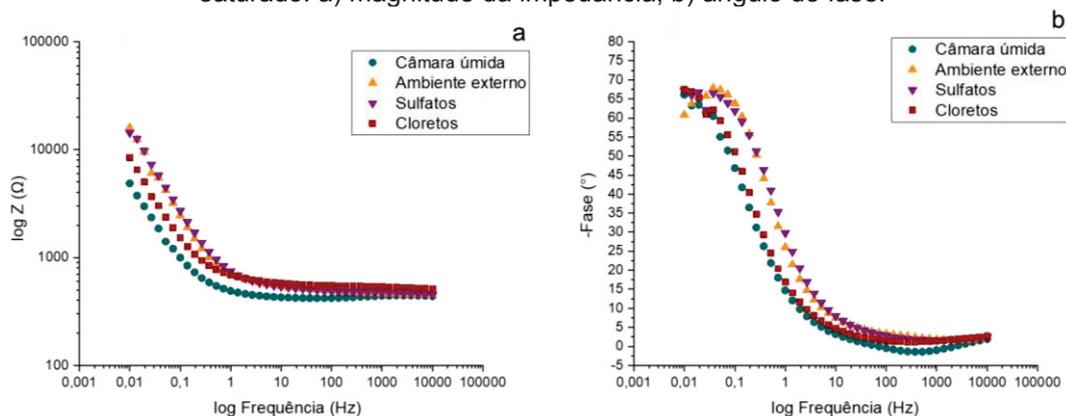
Fonte: A autora (2019).

Figura A.3 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto contendo 6% de LDHs de nitrato, previamente à exposição em diferentes meios, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



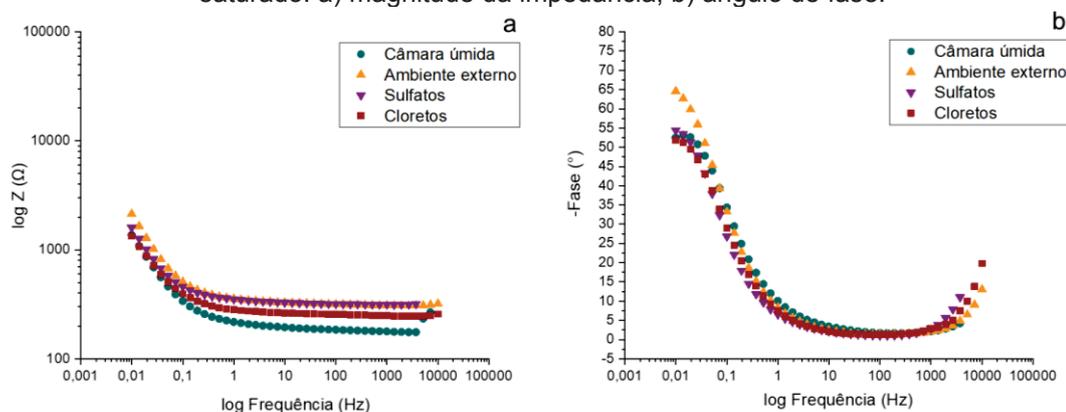
Fonte: A autora (2019).

Figura A.4 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto contendo 3% de nanocápsulas de sílica, previamente à exposição em diferentes meios, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



Fonte: A autora (2019).

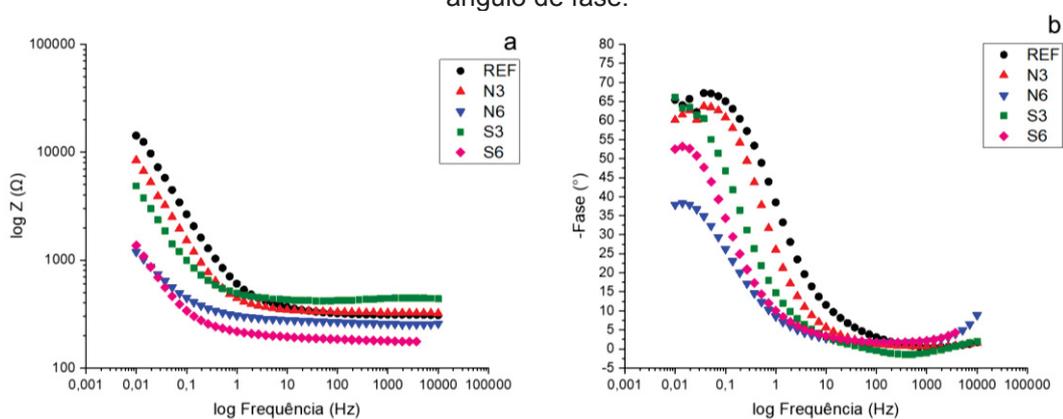
Figura A.5 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto contendo 6% de nanocápsulas de sílica, previamente à exposição em diferentes meios, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



Fonte: A autora (2019).

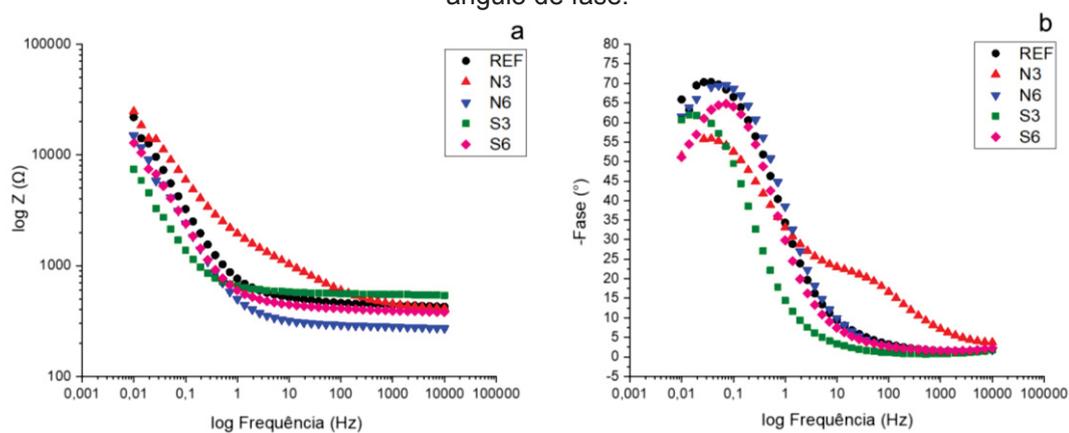
Para fins complementares os resultados de EIS obtidos para os traços de concreto estudados, apresentados por meio de diagramas de Bode na seção 4.4 e no início do Apêndice 1, foram organizados de forma a haver comparação entre os concretos em cada idade de análise e para cada uma das exposições avaliadas, câmara úmida, ambiente externo, câmara de SO₂ e câmara de névoa salina, respectivamente. Os diagramas de Bode correspondentes a essa comparação estão dispostos nas Figuras A.6 a A.21.

Figura A.6 - Diagrama de Bode obtido para as amostras de concreto, previamente à exposição em câmara úmida, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



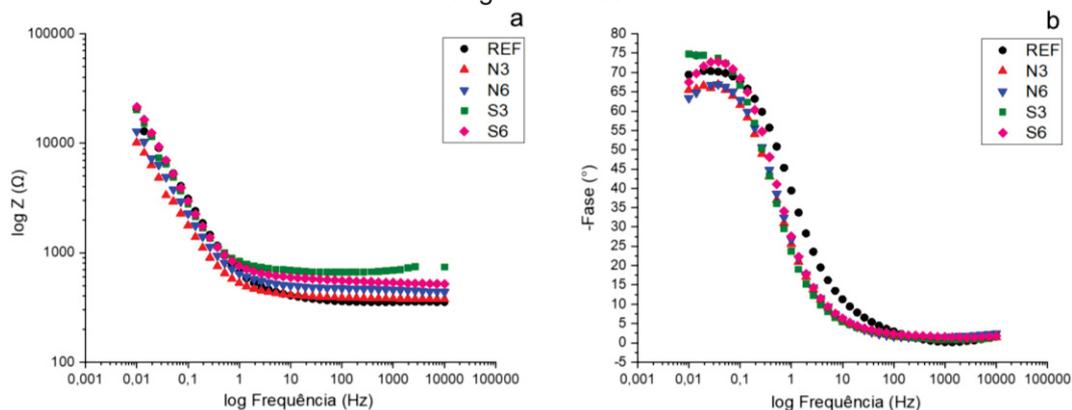
Fonte: A autora (2019).

Figura A.7 - Diagrama de Bode obtido para as amostras de concreto, aos 28 dias de exposição em câmara úmida, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



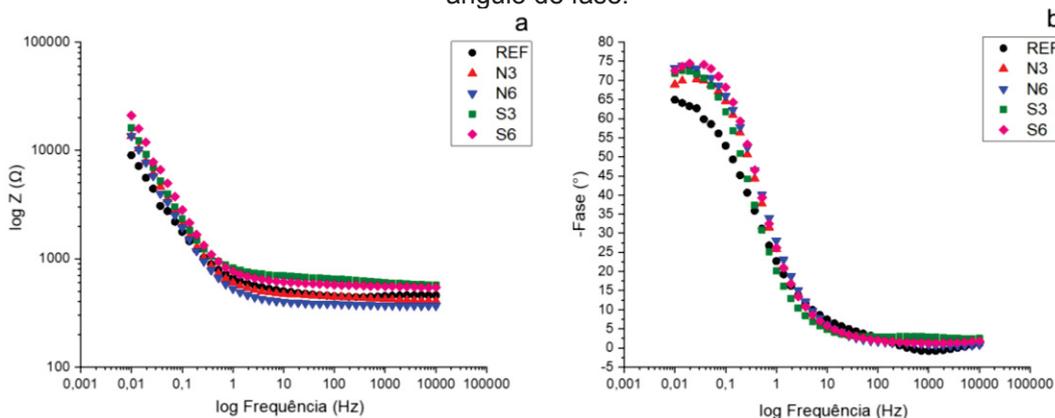
Fonte: A autora (2019).

Figura A.8 - Diagrama de Bode obtido para as amostras de concreto, aos 90 dias de exposição em câmara úmida, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



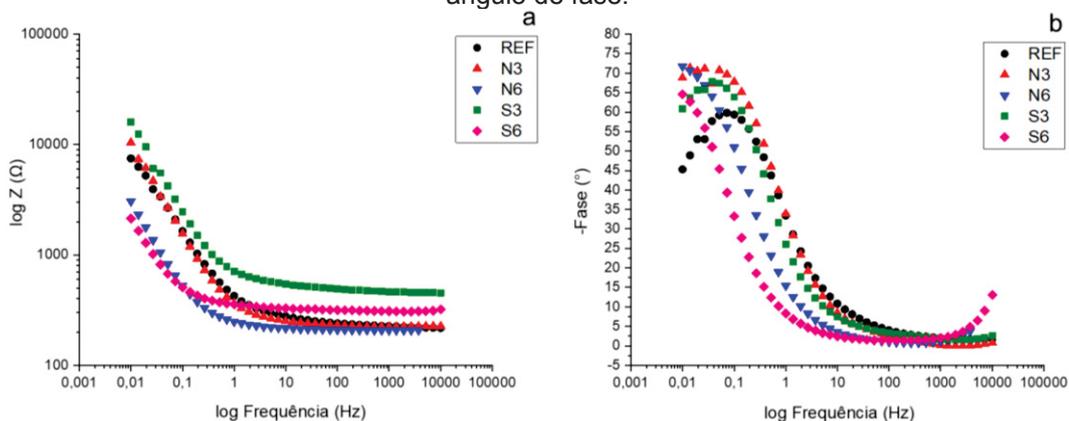
Fonte: A autora (2019).

Figura A.9 - Diagrama de Bode obtido para as amostras de concreto, aos 180 dias de exposição em câmara úmida, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



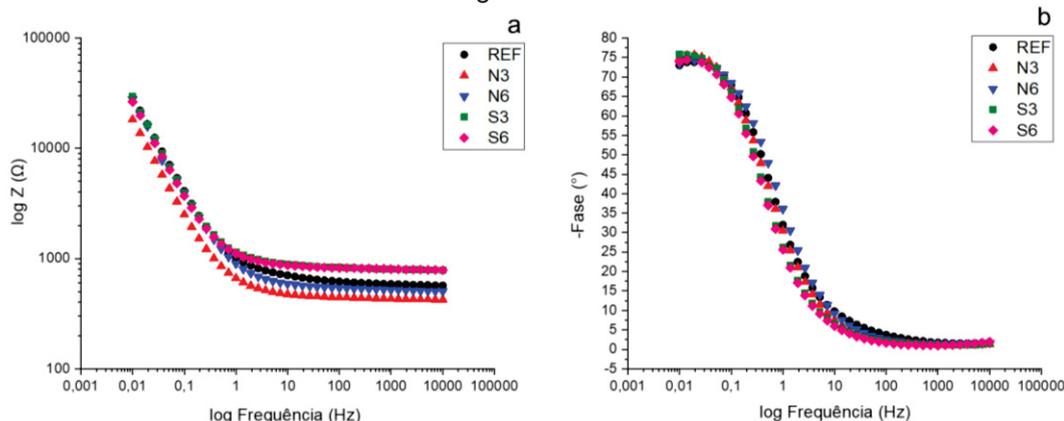
Fonte: A autora (2019).

Figura A.10 - Diagrama de Bode obtido para as amostras de concreto, previamente à exposição em ambiente externo, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



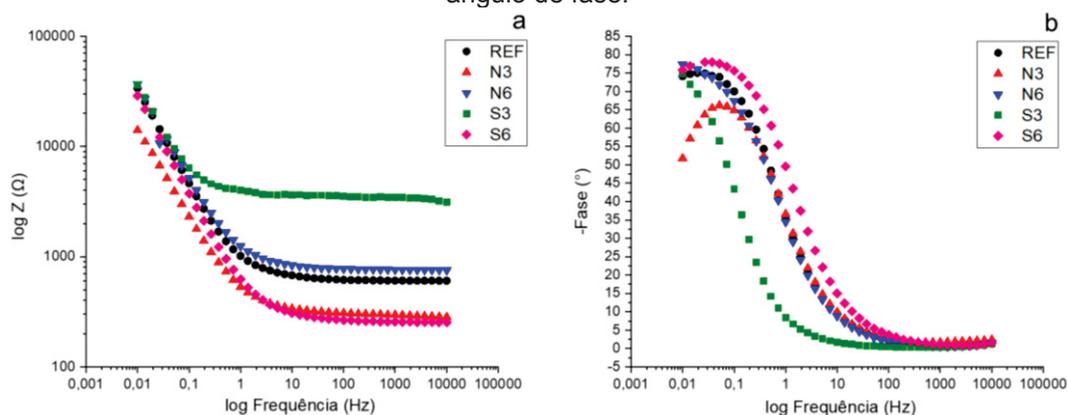
Fonte: A autora (2019).

Figura A.11 - Diagrama de Bode obtido para as amostras de concreto, aos 28 dias de exposição em ambiente externo, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



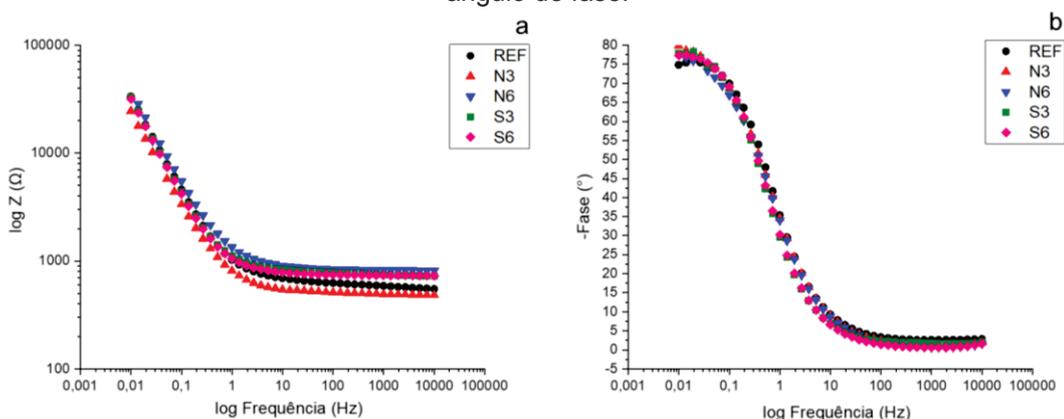
Fonte: A autora (2019).

Figura A.12 - Diagrama de Bode obtido para as amostras de concreto, aos 90 dias de exposição em ambiente externo, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



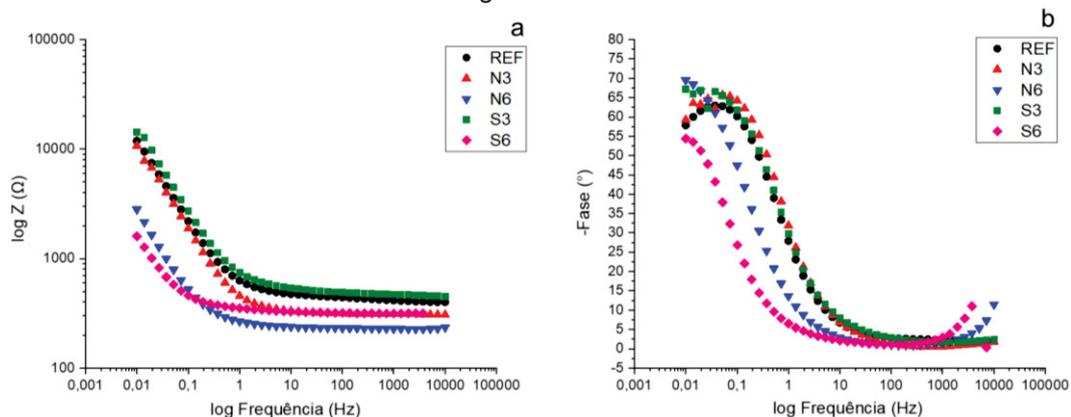
Fonte: A autora (2019).

Figura A.13 - Diagrama de Bode obtido para as amostras de concreto, aos 180 dias de exposição em ambiente externo, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



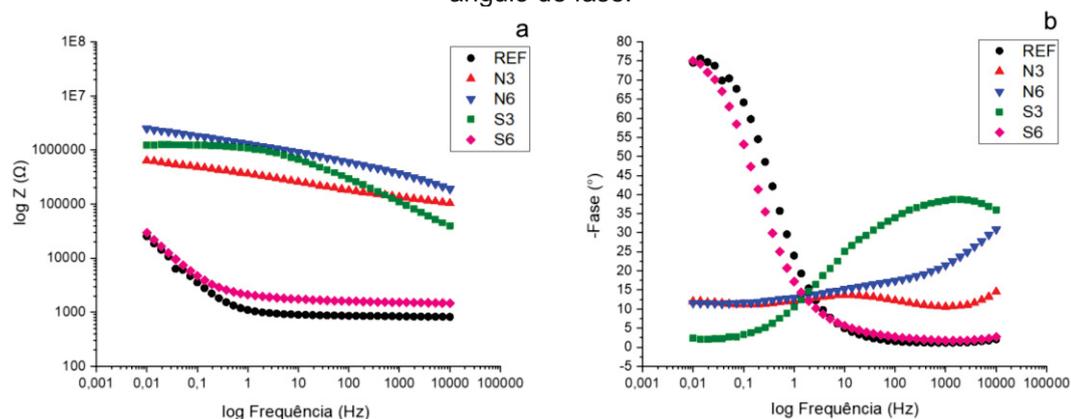
Fonte: A autora (2019).

Figura A.14 - Diagrama de Bode obtido para as amostras de concreto, previamente à exposição em câmara de SO₂, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



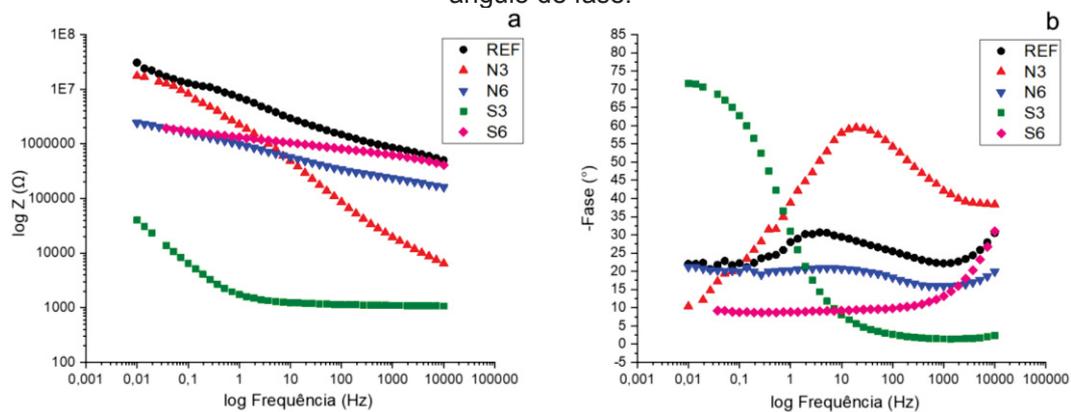
Fonte: A autora (2019).

Figura A.15 - Diagrama de Bode obtido para as amostras de concreto, aos 28 dias de exposição em câmara de SO₂, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



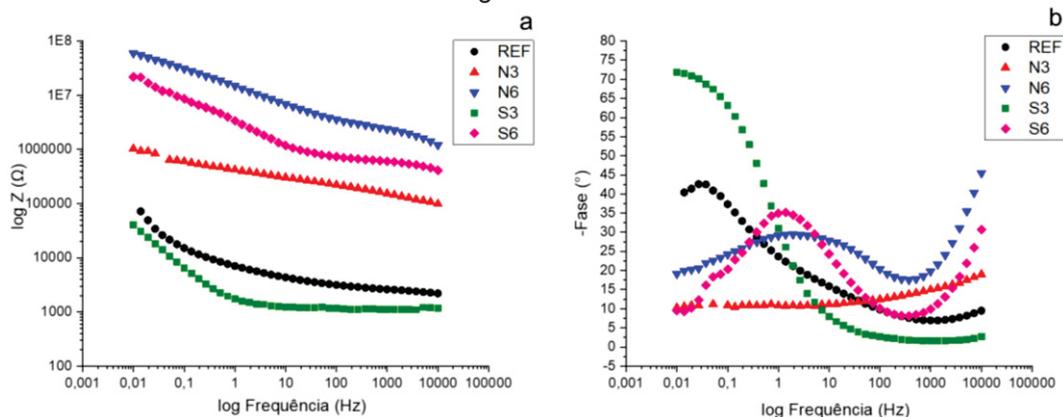
Fonte: A autora (2019).

Figura A.16 - Diagrama de Bode obtido para as amostras de concreto, aos 90 dias de exposição em câmara de SO₂, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



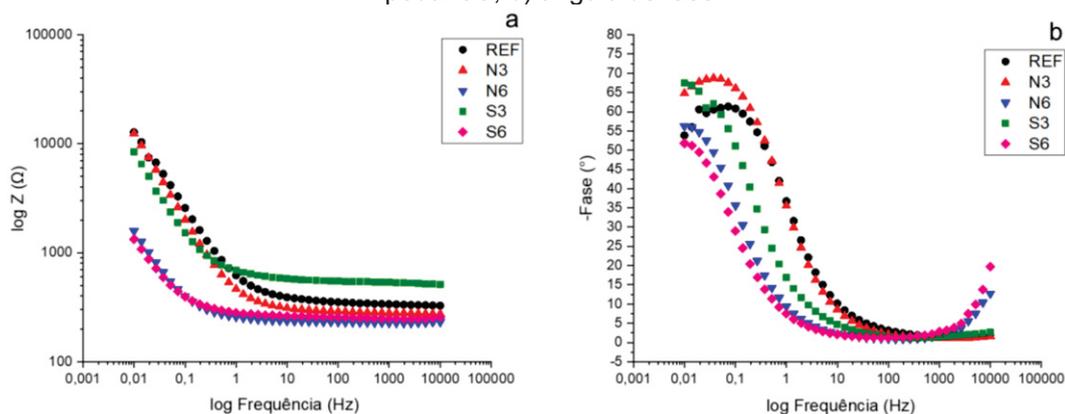
Fonte: A autora (2019).

Figura A.17 - Diagrama de Bode obtido para as amostras de concreto, aos 180 dias de exposição em câmara de SO_2 , em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



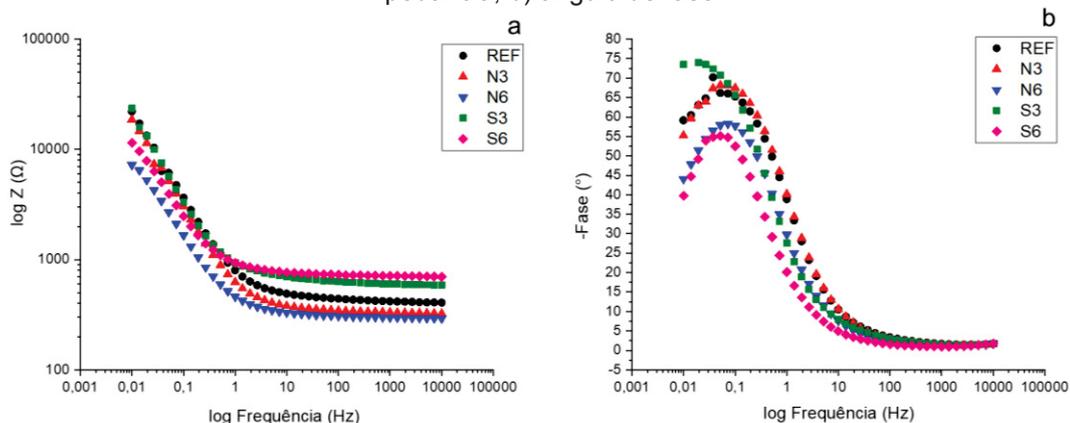
Fonte: A autora (2019).

Figura A.18 - Diagrama de Bode obtido para as amostras de concreto, previamente à exposição em câmara de névoa salina, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



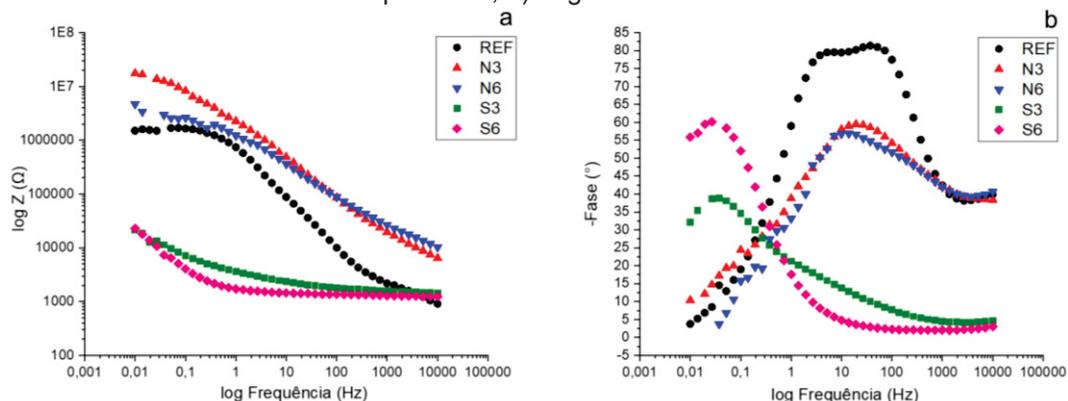
Fonte: A autora (2019).

Figura A.19 - Diagrama de Bode obtido para as amostras de concreto, aos 28 dias de exposição em câmara de névoa salina, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



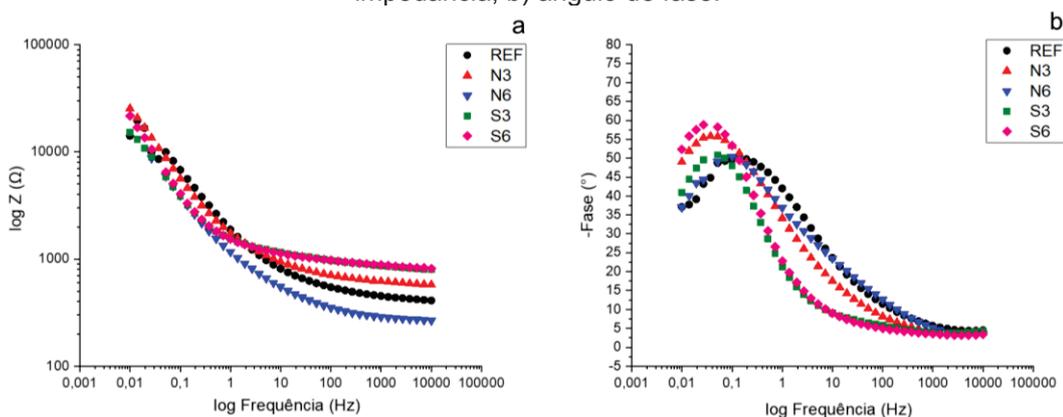
Fonte: A autora (2019).

Figura A.20 - Diagrama de Bode obtido para as amostras de concreto, aos 90 dias de exposição em câmara de névoa salina, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



Fonte: A autora (2019).

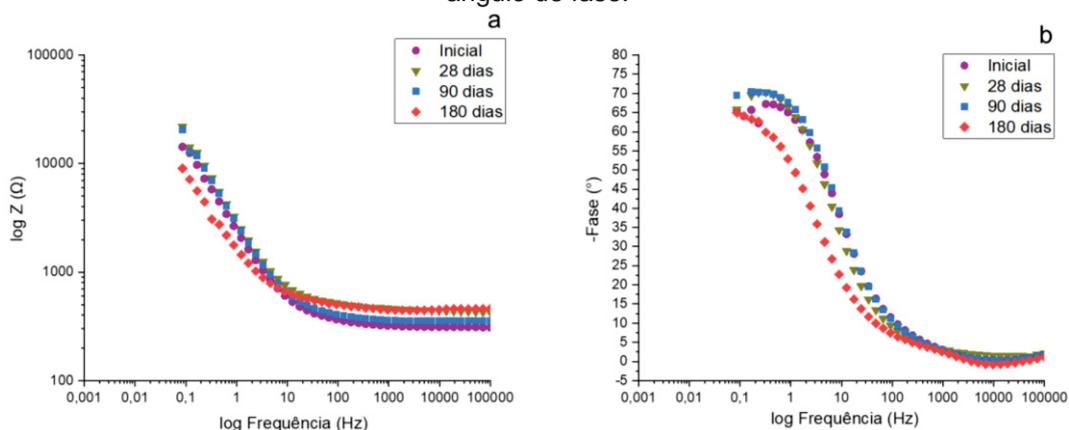
Figura A.21 - Diagrama de Bode obtido para as amostras de concreto, aos 180 dias de exposição em câmara de névoa salina, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



Fonte: A autora (2019).

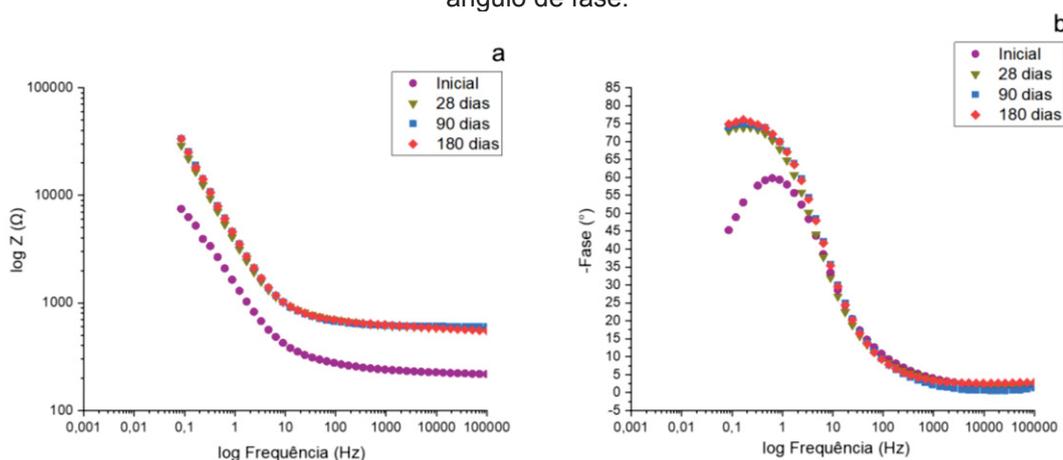
Em conclusão, os dados de EIS adquiridos para os traços de concreto foram reorganizados para que houvesse comparação entre as idades de análise monitoradas (inicial, 28, 90 e 180 dias de exposição) para cada meio de exposição e cada amostra de concreto das cinco avaliadas. Os diagramas de Bode referentes a essa comparação estão apresentados nas Figuras A.22 a A.41.

Figura A.22 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto de referência, exposto em câmara úmida, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



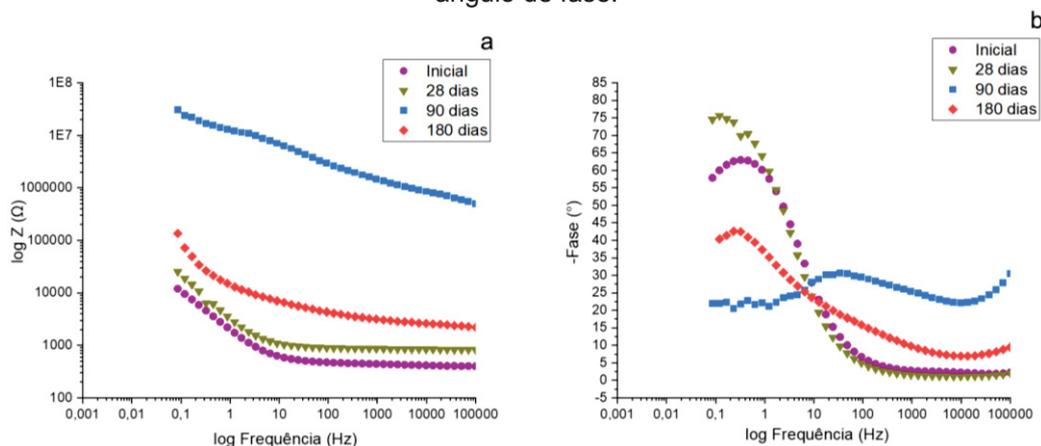
Fonte: A autora (2019).

Figura A.23 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto de referência, exposto em ambiente externo, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



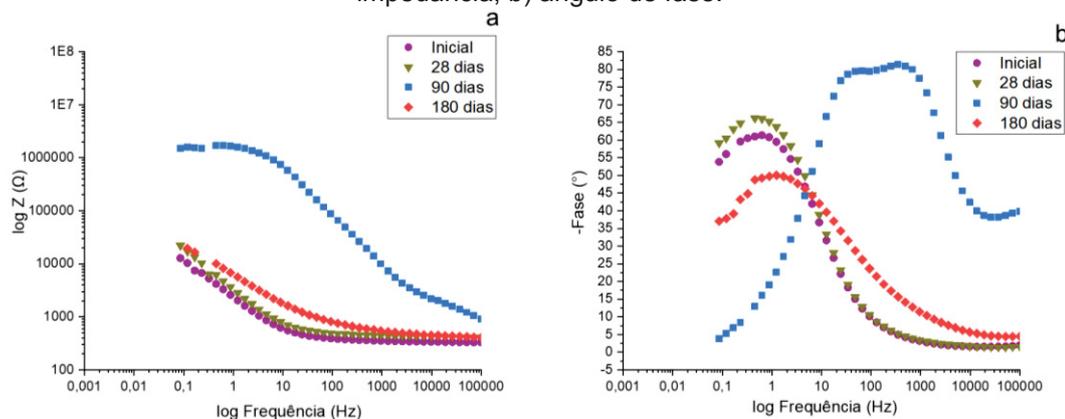
Fonte: A autora (2019).

Figura A.24 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto de referência, exposto em câmara de SO₂, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



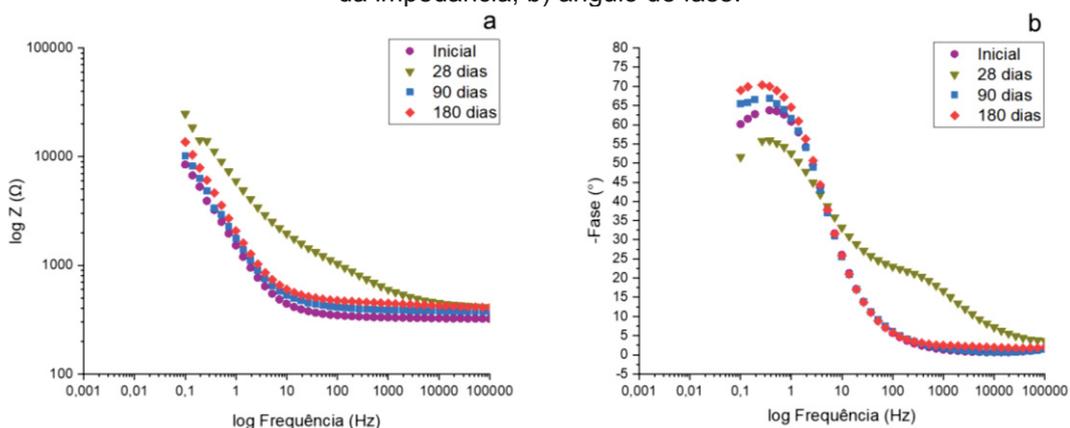
Fonte: A autora (2019).

Figura A.25 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto de referência, exposto em câmara de névoa salina, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



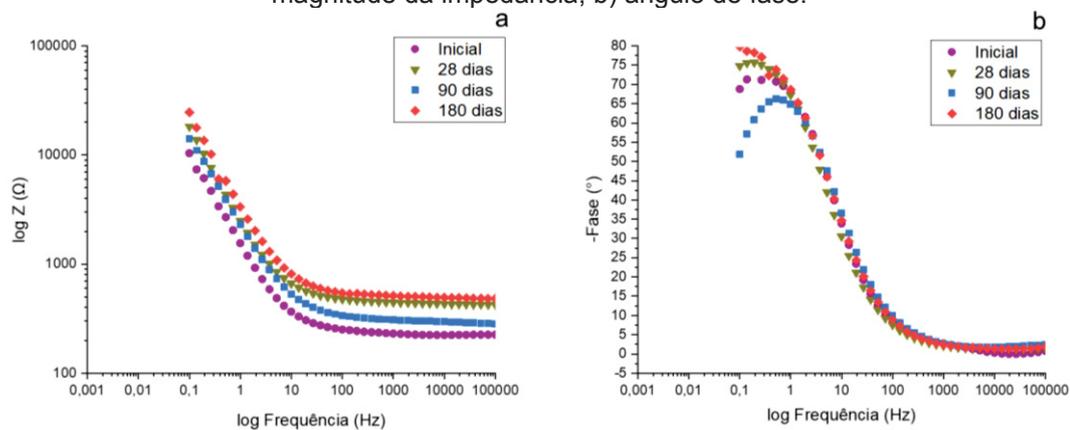
Fonte: A autora (2019).

Figura A.26 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto contendo 3% de LDHs de nitrito, exposto em câmara úmida, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



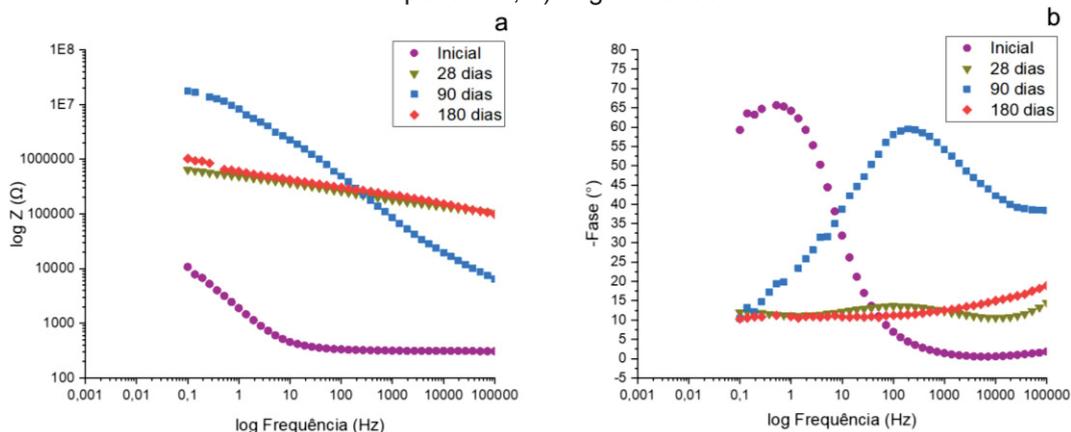
Fonte: A autora (2019).

Figura A.27 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto contendo 3% de LDHs de nitrito, exposto em ambiente externo, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



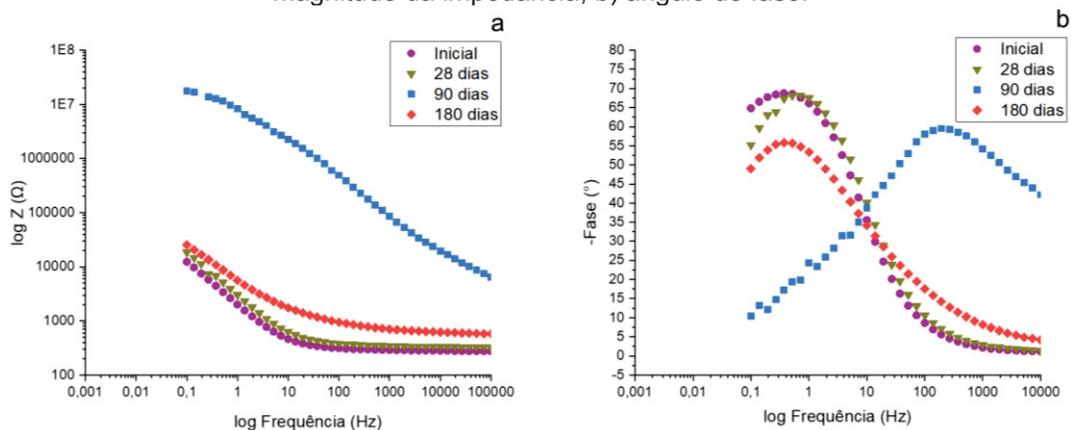
Fonte: A autora (2019).

Figura A.28 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto contendo 3% de LDHs de nitrito, exposto em câmara de SO_2 , em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



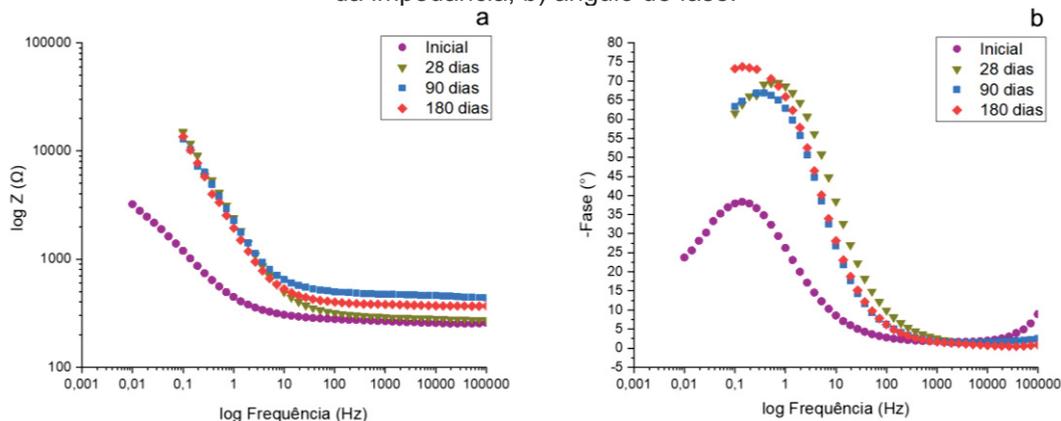
Fonte: A autora (2019).

Figura A.29 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto contendo 3% de LDHs de nitrito, exposto em câmara de névoa salina, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



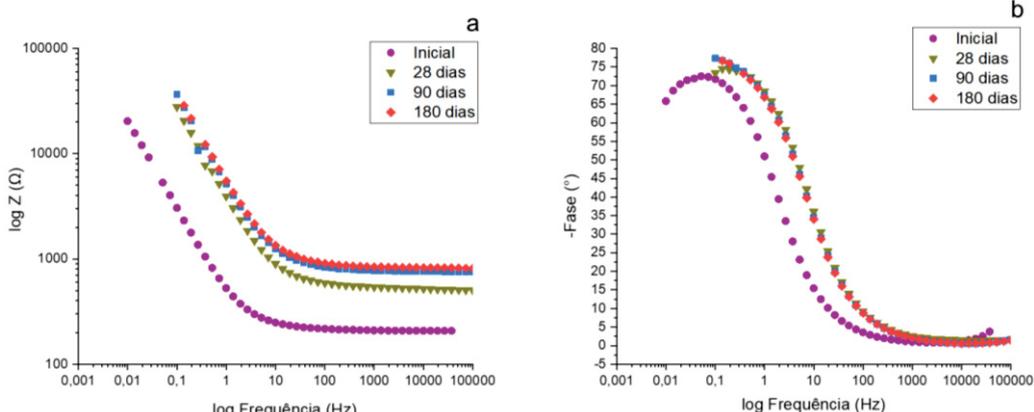
Fonte: A autora (2019).

Figura A.30 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto contendo 6% de LDHs de nitrito, exposto em câmara úmida, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



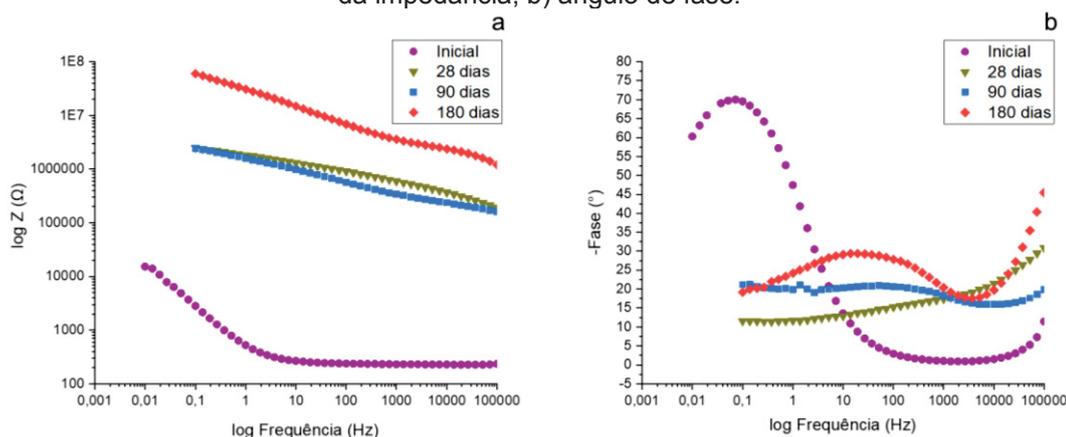
Fonte: A autora (2019).

Figura A.31 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto contendo 6% de LDHs de nitrito, exposto em ambiente externo, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



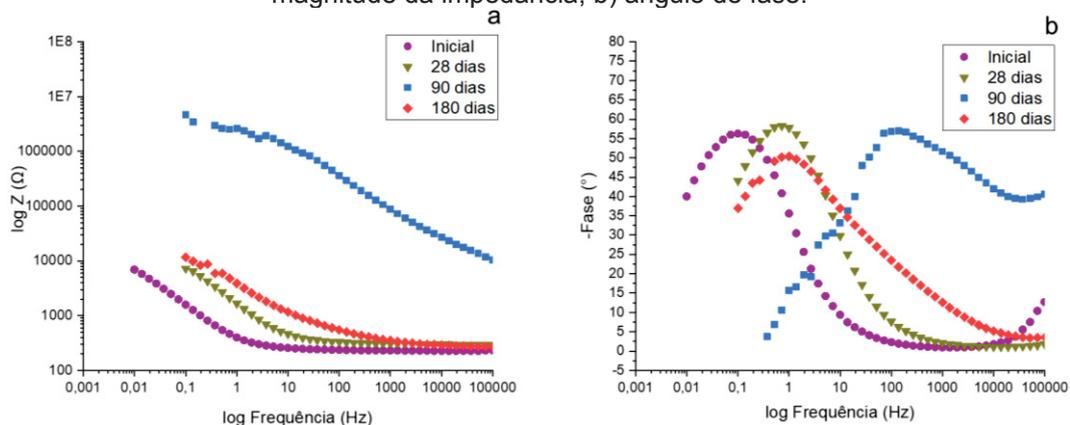
Fonte: A autora (2019).

Figura A.32 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto contendo 6% de LDHs de nitrito, exposto em câmara de SO_2 , em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



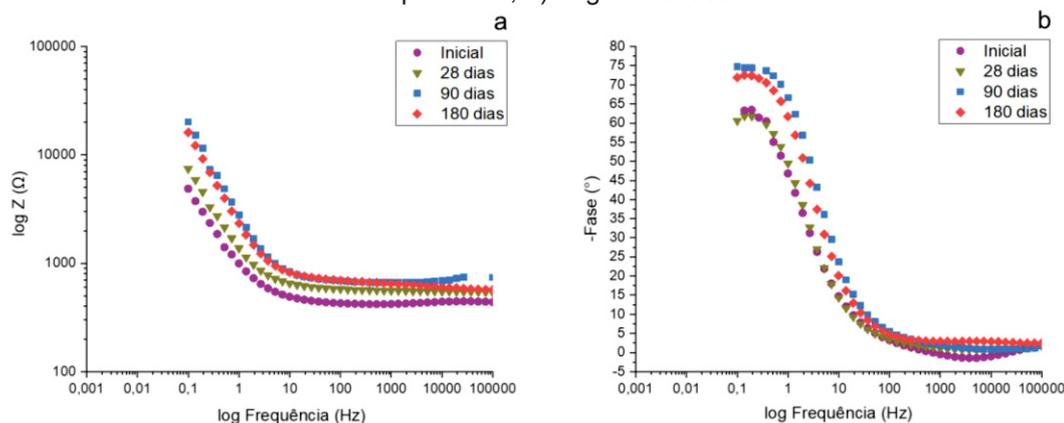
Fonte: A autora (2019).

Figura A.33 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto contendo 6% de LDHs de nitrito, exposto em câmara de névoa salina, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



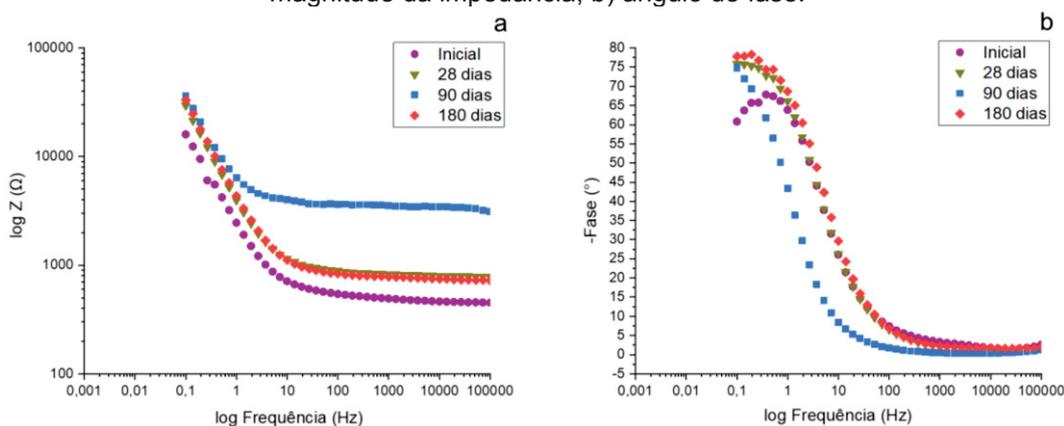
Fonte: A autora (2019).

Figura A.34 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto contendo 3% de nanocápsulas de sílica, exposto em câmara úmida, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



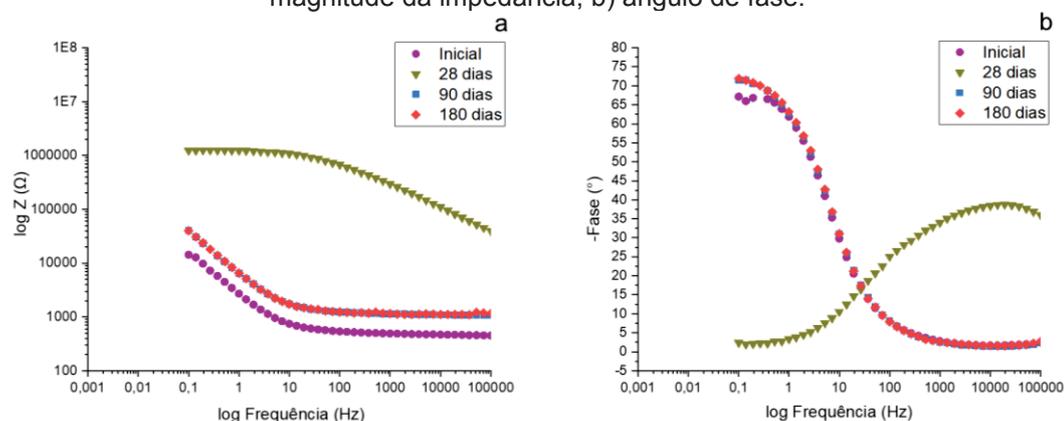
Fonte: A autora (2019).

Figura A.35 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto contendo 3% de nanocápsulas de sílica, exposto em ambiente externo, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



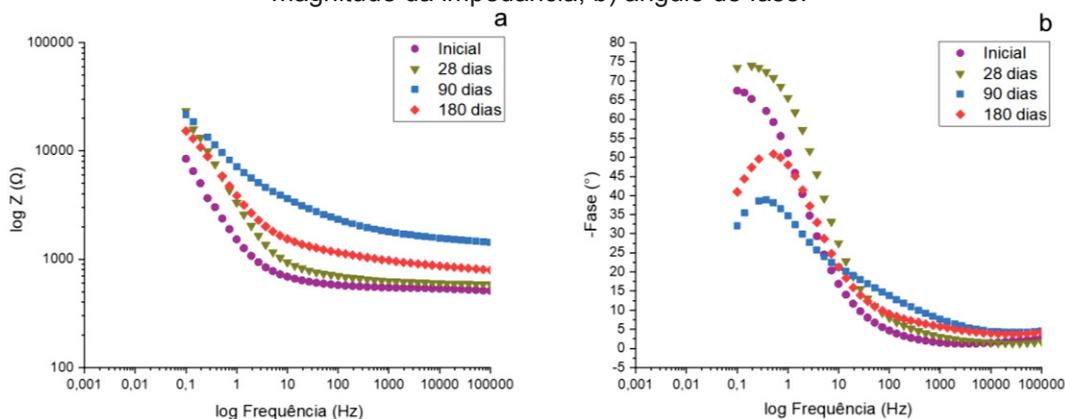
Fonte: A autora (2019).

Figura A.36 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto contendo 3% de nanocápsulas de sílica, exposto em câmara de SO₂, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



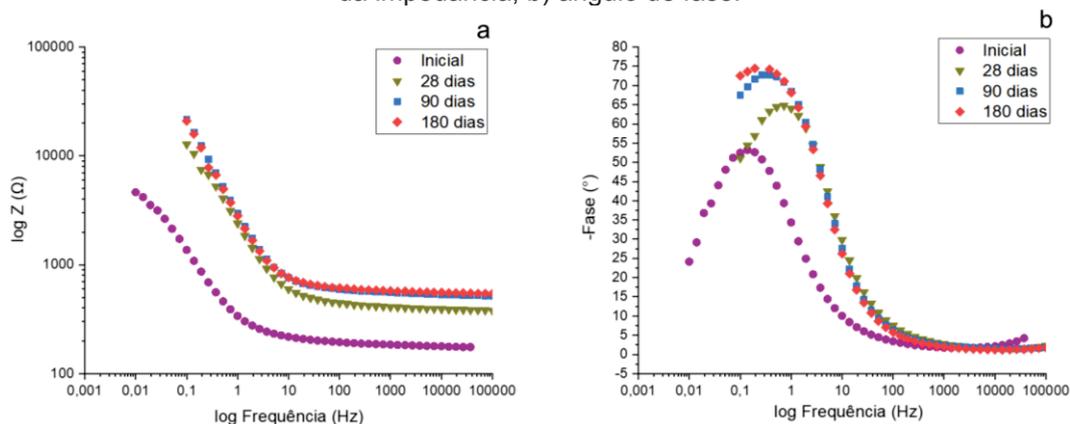
Fonte: A autora (2019).

Figura A.37 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto contendo 3% de nanocápsulas de sílica, exposto em câmara de névoa salina, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



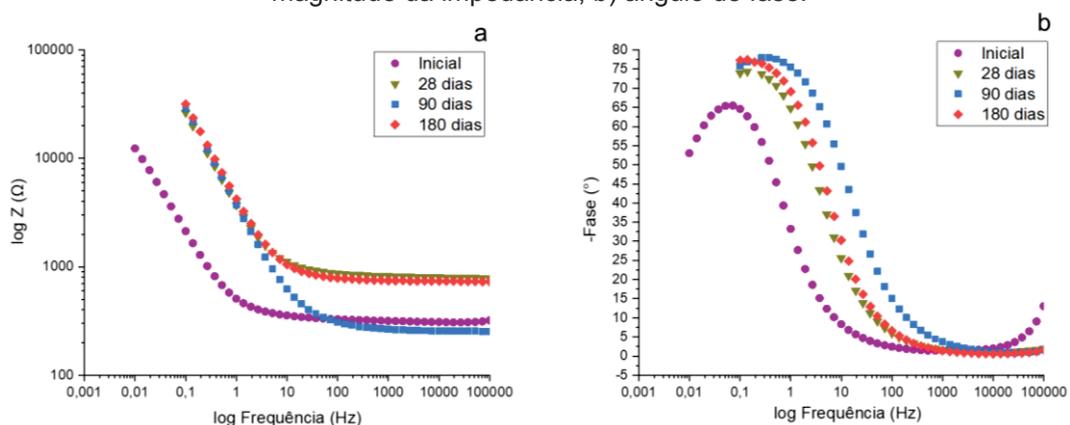
Fonte: A autora (2019).

Figura A.38 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto contendo 6% de nanocápsulas de sílica, exposto em câmara úmida, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



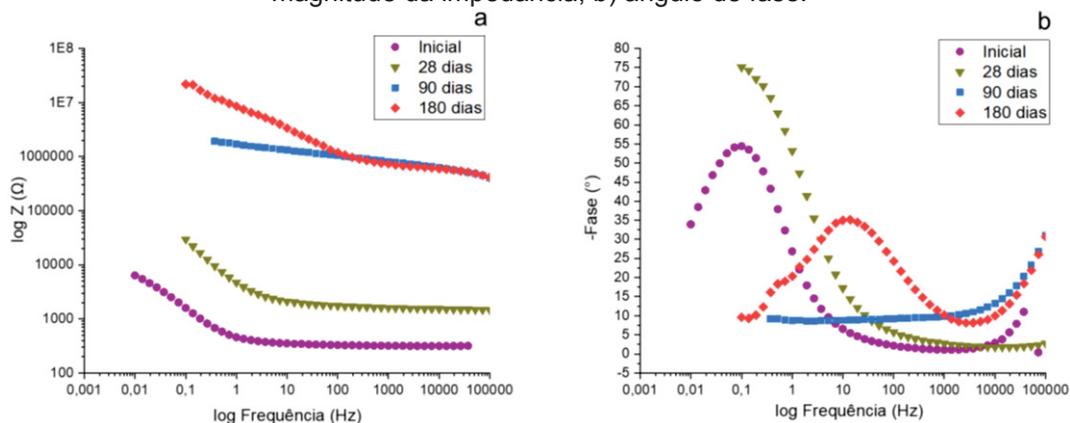
Fonte: A autora (2019).

Figura A.39 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto contendo 6% de nanocápsulas de sílica, exposto em ambiente externo, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



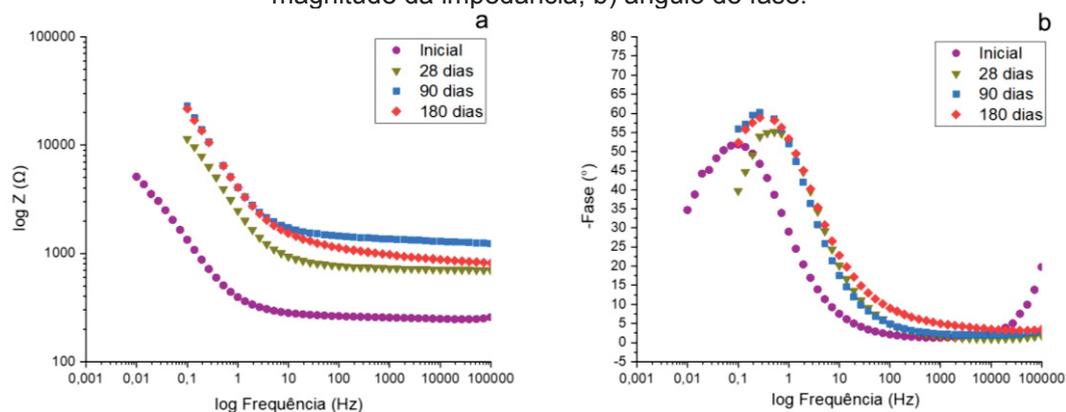
Fonte: A autora (2019).

Figura A.40 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto contendo 6% de nanocápsulas de sílica, exposto em câmara de SO_2 , em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



Fonte: A autora (2019).

Figura A.41 - Diagrama de Bode obtido para as amostras do concreto contendo 6% de nanocápsulas de sílica, exposto em câmara de névoa salina, em relação a um eletrodo de calomelano saturado: a) magnitude da impedância; b) ângulo de fase.



Fonte: A autora (2019).