

Mario Arlindo Paz Irrigaray
Manuel Teixeira Braz César

**MECANISMOS DE AUTOREPARO EM
MATERIAIS CIMENTÍCEOS:
UMA VISÃO GERAL**

Bragança, Portugal
2019

Mario Arlindo Paz Irrigaray¹
Manuel Teixeira Braz César²

**MECANISMOS DE AUTOREPARO EM
MATERIAIS CIMENTÍCEOS:
UMA VISÃO GERAL**

¹Universidade Federal Tecnológica do Paraná

²Instituto Politécnico de Bragança

Projeto gráfico e Diagramação: Adriana Kunen
Formatação digital: Adriana Kunen

Título: Mecanismos de autoreparo em materiais cimentícios: uma visão geral

Autores: Mario Arlindo Paz Irrigaray - UTFPR

Manuel Teixeira Braz César - Instituto Politécnico de Bragança

Edição de autor

ISBN 978-989-20-9692-6

A responsabilidade do conteúdo do texto é dos autores.



MECANISMOS DE AUTOREPARO EM MATERIAIS CIMENTÍCEOS: UMA VISÃO GERAL

Disseminação do conhecimento do self-healing

Estudo de Pós Doutorado em Self-Healing vinculado à Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campi Pato Branco-PR, Brasil (UTFPR-PB) em cooperação com a Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança, Portugal (ESTiG-IPB)

SUMÁRIO

- CAPÍTULO 1** Uma visão geral sobre os problemas relacionados à vida útil e a sustentabilidade das estruturas de concreto armado
- CAPÍTULO 2** Materiais autorregenerativos
- Método de tratamento passivo
- Mecanismo de autoreparo com tratamento superficial utilizando bactérias
- CAPÍTULO 3** Mecanismo de autoreparo autógeno
- CAPÍTULO 4** Mecanismo de autoreparo baseado em adições minerais
- Adições minerais expansivas
- Adições minerais cristalizantes
- CAPÍTULO 5** Mecanismos de autoreparo com bactérias
- Atividades metabólicas realizadas pelas bactérias que resultam na formação do Carbonato de Cálcio
- Eficácia do processo e variáveis que afetam a biomineralização
- Autoreparo com inclusão direta de bactérias em materiais cimentícios
- CAPÍTULO 6** Mecanismos de autoreparo empregando polímeros
- Mecanismos empregando polímeros superabsorventes
- Mecanismos empregando agentes adesivos
- Métodos para o fornecimento dos agentes de cura nas fissuras
- Técnicas de encapsulamento
- Probabilidade das fissuras atingirem as cápsulas
- Propriedades mecânicas das cápsulas
- Eficiência do fornecimento dos agentes de cura líquidos por meio de cápsulas

CAPÍTULO 7 Como as condições ambientais afetam o processo de
autoreparo
Benefícios da autoreparo em materiais cimentícios
Custos adicionais para aplicação dos mecanismos de
autoreparo

APRESENTAÇÃO

Este livro oferece visão geral e simplificada sobre os mecanismos de autoreparo em materiais cimentícios e, é dedicado aos estudantes que objetivam ampliar as potencialidades desses materiais, tornando-os mais duráveis e sustentáveis.

*Mario Arlindo Paz Irrigaray
Manuel Teixeira Braz César*

Questões relacionadas à durabilidade e à vida útil das estruturas em concreto armado: uma breve contextualização

Para que as soluções de engenharia sejam consideradas sustentáveis faz-se indispensável que as mesmas atendam, concomitantemente, demandas sociais, ambientais, técnicas e, ao mesmo tempo, sejam economicamente viáveis. Em relação às demandas técnicas, entende-se que as estruturas sejam capazes de oferecer desempenhos mínimos durante a vida útil, os quais, usualmente, estão associados à segurança e ao conforto do usuário, com o menor impacto ambiental e menor custo. Na maioria das vezes, os custos econômicos crescem proporcionalmente aos níveis de segurança e conforto, podendo-se inferir que, em decorrência disso, haja maior impacto ambiental, embora isso nem sempre aconteça.

Para Van Breugel (2012), a população mundial em rápido crescimento e as economias em expansão são as principais razões para a demanda crescente por edifícios e infraestrutura. Para atender a essas necessidades são necessárias grandes quantidades de energia e matérias-primas e, para a maioria dos casos, o concreto é o principal material de construção dessas estruturas.

Conforme Joshi *et al.*, (2017), quase 80% da infraestrutura do mundo é construída em concreto armado, sua manutenção precisa de investimento frequente e de grande monta, os quais poucos países no mundo podem pagar. Razão pela qual existe esforço mundial na busca de soluções e diferentes estratégias têm sido adotadas no processo investigatório, as quais visam minimizar o custo de reparo e reabilitação, que ocorre em larga escala, devido a deterioração da infraestrutura civil. Consequentemente, otimizar as estruturas, sob o ponto de vista da sustentabilidade, torna-se imperativo, por essa razão Müller *et al.*, (2014) afirmam que “[...] a sustentabilidade da engenharia estrutural é baseado nos princípios em que a energia e os recursos consumidos devido à construção e operação da estrutura devam ser minimizados”. Não obstante, a julgar pelas tendências mundiais, o futuro do concreto parece ainda mais brilhante porque, para a maioria dos casos, oferece propriedades de engenharia adequadas com baixo custo, combinadas com benefícios ecológicos e de economia de energia, conforme Mehta & Monteiro (2006).

O concreto de cimento Portland tem sido o material manufaturado mais amplamente empregado no mundo, devido principalmente ao fato de ser insolúvel em água, possuir boa estabilidade química, apresentar baixo custo de produção, ser incombustível, facilmente mondável, ter diferentes densidades, ser produzido tanto com equipamentos sofisticados (centrais de concreto) quanto por equipamentos rudimentares (betoneiras de eixo inclinado), empregar mão-de-obra altamente qualificada ou, em outras

circunstâncias, mão-de-obra pouco instruída, ser bombeado a grandes alturas e distâncias ou ser transportado em carrinhos de mão, ser compactado com equipamentos de estrada, tais como rolos compactadores, ou ser adensado com um simples vibrador manual, ser projetado em paredes de túneis ou simplesmente ser lançado em lajes ou fundações, ser produzido para isolar resíduos radiativos, ou ser produzido para isolar ambientes térmica ou acusticamente, ser produzido com diferentes cores e texturas, ou ser produzido para resistir a elevada agressividade ambiental, ou ainda, ser, ocasionalmente, concorrente do concreto armado, quando produzido com pós reativos e fibras de alto desempenho. Contudo, em que pese o fato de o concreto possuir uma série de vantagens técnicas, econômicas e ambientais, ele ainda é susceptível a formação de fissuras, as quais podem surgir tanto durante o processo construtivo, ainda no estado fresco, quanto no estado endurecido durante a sua vida útil.

Fontes de fissuras podem ser variadas, incluindo retração plástica, retração de secagem, tensões térmicas, carga externa e corrosão das armaduras ou efeito acoplado de múltiplos fatores, ou mesmo recalque diferencial das fundações. As fissuras podem se formar devido a retração, mas podem se propagar a um nível de tensão menor quando a carga externa é aplicada, causando uma rede de fissuras, por outro lado, mesmo quando ausentes tensões externas, o concreto pode ficar submetido a tensões internas devido as deformações de origem térmica ou higrotérmicas.

O concreto, no estado fresco, possui elevado teor de umidade e sofre contração devido secagem, quando exposto à umidade ambiente. De forma similar, quando o concreto aquece, devido ao calor de hidratação e, posteriormente, é resfriado à temperatura ambiente, sofre fortes tensões de tração e compressão. As deformações de contração podem ser prejudiciais ao concreto porque, quando contidas, elas se manifestam em tensão de tração. Como a resistência à tração do concreto é baixa, as estruturas de concreto geralmente fissuram, como resultado da retração restringida causada por mudanças de umidade e temperatura. De fato, a tendência à fissuração é uma das várias desvantagens nas estruturas construídas com concreto (Mehta & Monteiro, 2006). Paralelamente, também podem ocorrer fissuras por assentamento plástico, nas primeiras idades do concreto, portanto é imperativo que sejam adotadas soluções para mitigar ou mesmo eliminar o surgimento dessas fissuras nas estruturas. Dentre as possíveis soluções possíveis, tem-se a aplicação de mantas de geotêxtil (polipropileno e poliéster), sobre a superfície do concreto, para auxiliar no processo de cura; a revibração do concreto, a qual deve ser realizada antes do início de pega. Esses procedimentos, embora bastante simples, são frequentemente negligenciados, o que acarreta, para além do surgimento das fissuras, perda de resistência, de módulo e alterações na porosidade e na permeabilidade do concreto de cobrimento.

Deve-se considerar ainda que, conforme Mehta & Monteiro (2008), a permeabilidade do concreto não depende apenas das

proporções da mistura, embora quanto maior a relação água/cimento e, conseqüentemente, maior o tamanho dos poros, maior será a permeabilidade. Por outro lado, a compactação e a cura, assim como as temperaturas extremas contribuem para a formação de fissuras.

Por outro lado, deve-se ter em conta que a pasta de cimento hidratada é alcalina. Portanto a exposição às águas ácidas pode ser prejudicial ao concreto, uma vez que alguns dos produtos sólidos podem ser solubilizados e, desta forma, ter-se aumento na porosidade, na permeabilidade e, concomitantemente, redução da alcalinidade do concreto. Um concreto com pH inferior a 9 torna-se mais susceptível à corrosão por carbonatação.

Para Basheer *et al.*, (1996), a taxa de deterioração das estruturas de concreto depende principalmente de dois fatores importantes: permeabilidade da matriz de concreto e desenvolvimento de microfissuras, ainda para Basheer *et al.*, (2001), é o sistema de poros interconectados e a presença de microfissuras no concreto que permitem a penetração de agentes nocivos, tais como o CO_2 , SO_4^{2-} e Cl^- , para causar corrosão das armaduras.

A principal causa da degradação das estruturas de concreto armado é a corrosão, decorrente da despassivação das armaduras. A despassivação das armaduras pode ocorrer tanto devido à queda do pH, no interior do concreto, causado pela carbonatação, quanto devido ao ingresso de íons de cloreto, por difusão, através da rede de poros do concreto. Conforme ConRepNet, relatado por Tilly & Jacobs (2007),

55% da deterioração das estruturas de concreto armado é causada pela corrosão das barras de aço.

Para Van Belleghem *et al.*, (2018) a principal causa dos problemas de durabilidade nas estruturas de concreto armado é a ocorrência da corrosão das barras de aço. Uma das principais causas da corrosão prematura do aço é a exposição do concreto armado aos íons de cloretos, presentes nos sais descongelantes e na água do mar.

Para Ling & Qian (2017), as fissuras reduzem grandemente as capacidades de anti-permeabilidade, anti-corrosão e anti-carbonização, o que pode facilitar muito a corrosão das armaduras e diminuir a capacidade de carga e a durabilidade das estruturas. Tal rede de fissuras dá acesso fácil a umidade e produtos químicos, os quais infiltram-se na estrutura ou degradam quimicamente o concreto. Tais problemas são piores nos trópicos devido à maior umidade relativa do ar e alta precipitação (Souradeep *et al.*, 2017).

As fissuras em reservatórios de água, telhados e tubulações podem causar vazamentos e afetar negativamente sua funcionalidade. Em decorrência das fissuras e rachaduras torna-se imperativo realizar manutenções e/ou reparos, os quais, em alguns casos, são prematuros, em outros casos, a gravidade ou a deterioração é tal que a recuperação é inviável economicamente e faz-se necessário a demolição. Por outro lado, se as estruturas, como pontes e túneis, tiverem que ser retiradas de serviço, para reparo ou reforço, os custos indiretos são geralmente várias vezes superiores aos custos diretos. Além do alto custo do reparo, é reconhecido que a realização de reparos duráveis é difícil,

mesmo que a qualidade desses reparos tenha aumentado substancialmente anos recentes. A maioria destes reparos pode durar de dez a quinze anos, no máximo. Além disso, é difícil reparar rachaduras que não são acessíveis, como as rachaduras em estruturas de concreto subterrâneas.

Quando as fissuras ocorrem no concreto armado, elas criam caminhos preferenciais para os íons agressivos, sejam íons de cloreto, de sulfatos, ou outros. Em muitos casos as fissuras surgem nas regiões onde o concreto é tracionado e, que na qual, obviamente, as barras de aço são colocadas prioritariamente. Em decorrência disso, as extremidades das fissuras ficam mais próximas às armaduras de aço e assim o caminho a ser percorrido é reduzido substancialmente. Em alguns casos, em que a fissura é tão profunda que é capaz de alcançar as barras de aço a situação é mais grave ainda, dado que os íons de cloreto podem penetrar diretamente nas barras de aço. Isso significa que o período de início de corrosão será drasticamente reduzido. Em alguns casos, esse início da corrosão é quase instantâneo. Caso as fissuras não sejam tratadas, os íons de cloreto continuarão a penetrar através das fissuras o que poderá acelerar a fase de propagação da corrosão. A corrosão irá se propagar muito pontualmente, no local onde a fissura cruza a armadura. Este ataque pontual ou localizado pode levar a uma perda severa da área da transversal da armadura, a qual pode prejudicar a integridade da estrutura. Para evitar essas drásticas consequências, as fissuras precisam ser reparadas o quanto antes possível.

Durante a vida útil das estruturas de concreto armado, o processo de corrosão caracteriza-se por dois períodos, nomeadamente período de iniciação e período de propagação. Durante a fase de iniciação, os íons penetram através do concreto de cobrimento até que um suficiente nível de concentração de íons de cloro chega na barra de aço para romper a camada de proteção passiva, na superfície do concreto. Nesse momento, a fase de propagação tem início e, continua em certa taxa, dependendo da quantidade de água, oxigênio e íons de cloro disponíveis (Ahlström *et al.*, 2016). Conforme Lu *et al.*, (2011), no período de iniciação, quando a estrutura é exposta a contaminação, o filme de proteção, decorrente do meio alcalino pode ser danificado, o que resultará no período de iniciação. No período de propagação, onde a proteção passiva está comprometida e suficiente oxigênio e umidade chegam até a superfície das barras, a reação de corrosão ocorre e os produtos da corrosão são formados ao redor da barra. Em decorrência dos produtos gerados pela corrosão serem 1,5 a 6,4 vezes superiores ao volume do aço, assim que se inicia o processo corrosivo os vazios na zona de transição, ou seja, na interface concreto/aço, vão sendo preenchidos com esses produtos, resultando em elevadas tensões na matriz do concreto, devido à expansão desses produtos, o que produz mais fissuração no concreto e, conseqüentemente mais ingresso de agentes agressivos e assim tem-se a perpetuação da corrosão até o deslocamento do concreto de cobrimento e, posteriormente, o ataque direto às armaduras.

Nas abordagens atuais do projeto das estruturas de concreto armado, a vida útil é definida por um valor de referência de destino, que, por meio de “conceito de classe estrutural” e, em função da classe de exposição, resulta em prescrições a serem adotadas. Essas prescrições são consideradas como garantia do nível de durabilidade exigido. Dentre elas, a ISO 15686-2:2012 define planejamento de vida útil como um processo de projeto que, levando em conta os custos globais do ciclo de vida da edificação, visa garantir uma vida útil de projeto, geralmente pré-estabelecida em função da tipologia da construção. Segundo o *fib* Model Code for Service Life Design (2006), a questão da vida útil deve ser tratada sob, pelo menos, três aspectos: métodos de introdução ou verificação da vida útil no projeto; procedimentos de execução e controle de qualidade; e procedimentos de uso, operação e manutenção. Contudo, para Borg *et al.*, (2017), essas prescrições implicam o uso de elevado consumo de cimento, baixas relações de água/cimento, agregados adequados, elevados cobrimentos de armadura e uso de armaduras resistentes à corrosão (por exemplo, aço inoxidável / galvanizado ou barras poliméricas). Todos os procedimentos supracitados acarretam um desenho estrutural não-econômico e não-ideal, uma vez que as dimensões dos membros em geral e a eficiência estrutural do material são prejudicadas pelo elevado cobrimento da armadura. Portanto, ao que parece, a adoção dessas recomendações parece não estar sendo suficiente. Dentre as possíveis razões, tem-se o fato de que fissuras com mesmas aberturas podem ter diferentes profundidades e extensões. Isso porque a

depende do material utilizado na estrutura (concreto; concreto com fibras; concreto reforçado com fibras de alto desempenho), ou mesmo o tipo de dimensionamento adotado, (concreto armado ou concreto protendido), a mesma abertura de fissura poderá ter diferentes profundidades. Quanto maior for a profundidade da fissura menor será o caminho a ser percorrido pelos íons de cloreto até atingir as armaduras e, concomitantemente, menor será o tempo necessário para que a frente de carbonatação chegue nas barras de aço. Por essa razão, parece ser bastante plausível considerar a profundidade da fissura nos modelos de previsão de vida útil nas estruturas de concreto armado. Conforme Borg *et al.*, (2017), uma análise do histórico de casos fornecida pelo projeto CONREP-NET mostrou que 50% das estruturas de concreto reparadas falharam mais uma vez, 25% dos quais nos primeiros 5 anos, 75% em 10 anos e 95% em 25 anos. Este é apenas um exemplo da necessidade urgente de um profundo repensar do conceito e dos processos de projeto para estruturas de concreto armado novas e recuperadas em ambientes agressivos, tendo em vista as demandas de custo-efetividade.

Mantendo-se o foco na sustentabilidade, mas relacionando-o com as questões da infraestrutura, é possível constatar forte relação entre a necessidade de prolongar a vida útil das estruturas existentes, por meio de manutenções e/ou reparos e os custos econômicos e ambientais decorrentes dessas possíveis ações.

Em relação ao dimensionamento das estruturas de concreto armado, deve-se destacar a importância de apropriado conhecimento

técnico/científico da equipe de profissionais, no tocante aos aspectos relacionados à durabilidade/vida útil e à sustentabilidade. Nesse sentido, pode-se inferir que a equipe possua conhecimento dos principais agentes agressivos que podem atuar na estrutura, ou seja, quais serão as ações físicas (ventos, amplitudes térmicas, erosão, cavitação, ação de gelo e degelo, ação do fogo, precipitações máximas), ações químicas (CO₂, cloretos, sulfatos, nitratos, etc.) e ações mecânicas (estáticas e dinâmicas). Com essas informações preliminares em mãos e tendo-se estabelecido a vida útil mínima requerida, a equipe de projetistas poderia fazer várias simulações. Nessas simulações, várias soluções poderiam ser testadas, dentre elas: a protensão; a pré-fabricação; emprego de diferentes proporções e adições minerais; diferentes resistências características (f_{ck}); diferentes tipos de armaduras; diferentes taxas de armaduras; e ainda o emprego de diferentes tipos e teores de fibras.

Mantendo-se a mesma estimativa de vida útil, ao final de cada solução proposta seria verificado o custo do empreendimento, associando-o ao consumo energético ao longo da vida útil. Por meio desse procedimento seria possível encontrar as soluções mais sustentáveis para, posteriormente, conceberem adequado manual de uso e manutenção, relacionando quais itens devem ser inspecionados ou substituídos, e com qual periodicidade. Essas informações seriam importantes ferramentas para a gestão da manutenção.

Nas últimas décadas, os desafios relacionados à durabilidade e a sustentabilidade tem estimulado a pesquisa e, nesse sentido, vários

materiais com potencial de autoreparo têm sido propostos, os quais são ativados quando do surgimento de fissuras e ou rachaduras. A cada ano numerosas tentativas vêm sendo apresentadas, as quais têm sido focadas no desenvolvimento de diferentes sistemas, bem como com a integração para a produção em grande escala, objetivando a melhor relação possível entre custo/desempenho/propriedades (Bekas *et al.*, 2016). O campo dos materiais de autoreparo ou autoreparadoras não é focado apenas em uma classe de material, mas cobre várias classes importantes de materiais, tais como: polímeros; compósitos; metais; concreto e materiais betuminosos (Van Der Zwaag, 2007).

De acordo com Borg *et al.*, (2017), a demanda crescente de edifícios, estruturas e infraestruturas, em todo o mundo, no setor da engenharia civil e na indústria da construção está exigindo forte compromisso com a sustentabilidade. Portanto, em decorrência desse compromisso, existe forte interesse na autoreparo dos materiais de construção baseados em materiais cimentícios.

Segundo Seifan & Berenjjan (2018), a implementação de um mecanismo de autoreparo na matriz do concreto capaz de atuar sem a intervenção humana é altamente recomendável.

Os mecanismos de autoreparo aplicáveis às construções podem ser tanto passivos quanto ativos. Os tratamentos passivos são aplicáveis às estruturas existentes, às quais se pretende minimizar os efeitos da deterioração/degradação e, portanto, ampliar a vida útil. Esses mecanismos são aplicados sobre a superfície externa das estruturas e sua eficácia é limitada às áreas de acesso. Nesses

procedimentos é imperativo o monitoramento, detecção, e reparação, os quais são realizados após as rachaduras serem localizadas. A operação é realizada a partir do exterior e espera-se que penetre nas rachaduras. A maioria desses métodos convencionais são mais adequados para grandes rachaduras, que apareceram na superfície (Amiri *et al.*, 2018). No entanto, as rachaduras podem existir em escala micro, o que pode então dificultar a aplicabilidade destes métodos. Por essa razão os agentes vedação podem não ser capazes de se difundirem para dentro das rachaduras (Amiri *et al.*, 2018). Para Seifan *et al.*, (2016), alguns dos atuais métodos de tratamento, como a aplicação de produtos químicos e polímeros, são uma fonte de riscos para a saúde e o meio ambiente e, mais importante, são eficazes apenas no curto prazo. Daí a necessidade de desenvolver produtos/mecanismos que sejam duradouros e ecologicamente corretos.

Para ter-se melhor entendimento sobre os tratamentos passivos, recomenda-se, minimamente, a leitura da norma Européia EM 1504-2. Normalmente, são filmes que agem como barreira física, ou atuam como hidrorrepelentes ou como bloqueadores de poros, nomeadamente os silanos e os siloxanos, os quais reagem com as partículas de cimento e são capazes de fechar pequenas fissuras.

Os tratamentos ou sistemas ativos destinam-se às novas construções e obras de infraestrutura e, por essa razão, durante a produção do concreto, os produtos ou sistemas (bactérias, adições minerais cristalizantes ou expansivas, adesivos e polímeros) são adicionados à

mistura e, serão posteriormente ativados, quando do surgimento das fissuras, podendo ser necessário a presença de água e oxigênio ou apenas oxigênio para que o mecanismo atue de forma eficaz.

Métodos de tratamentos ativos possuem a vantagem de atuarem independentemente, em diferentes condições, sendo indiferentes ao local do surgimento da fissura (Seifan & Berenjian, 2018).

O autoreparo da fissura bloqueia -por meio de novos produtos da hidratação e/ou devido a expansão de polímeros- e evita vazamentos de água, em decorrência disso, a funcionalidade das estruturas de concreto é recuperada. Ao mesmo tempo, esse bloqueio inibe a entrada de íons agressivos, como resultado, a vida útil das estruturas de concreto é prolongada.

Atualmente, o grande desafio está em projetar estruturas com mecanismos ativos, com a capacidade inerente de se autorepararem, assim que qualquer tipo de deterioração ou envelhecimento surgir, o que ampliaria em aumento da vida útil das estruturas de concreto e, conseqüentemente, reduziria a necessidade de novas construções, que demandam matéria-prima e energia.

Em relação aos mecanismos de autoreparo ativos, pode-se afirmar que quando o processo de regeneração é originado naturalmente, a partir do material cimentício, denomina-se cura autógeno ou se um gatilho artificial é necessário para ativar o processo, denomina-se cura autônoma. A cura autógeno de fissuras no concreto está associada às propriedades autoreparativas resultantes da

atividade física e/ou química relativas à composição da matriz cimentícia.

Baseado em pesquisa bibliográfica realizada por Snoeck & Belie (2015), o autoreparo em materiais cimentícios pode ser agrupada em quadro categorias, de acordo com o mecanismo, são eles as seguintes: a) autoreparo autógeno; b) autoreparo baseado em aditivos/adições minerais; c) autoreparo baseado em bactérias e, d) autoreparo baseado em agentes adesivos.

Finalmente, conforme Li & Yang (2007), para criar um conveniente material de concreto com uma funcionalidade de autoreparo efetiva, deve-se considerar particularmente seis atributos importantes. Por conveniência, rotulou-se um material com todos esses seis atributos de autoreparo autógeno, como "robusto": • Onipresença: pronto para ativação quando e onde necessário (ou seja, na rachadura quando ocorre rachadura); • Estabilidade: permaneça ativo durante a vida útil de uma estrutura que pode abranger décadas; • Economia: economicamente viável para a indústria de construção altamente sensível ao custo, na qual grandes volumes de materiais são usados diariamente; • Confiabilidade: autoreparo consistente em uma ampla gama de ambientes típicos das estruturas de concreto; • Qualidade: propriedades mecânicas e de transporte recuperadas, tão boas quanto em nível de pré dano; • Repetibilidade: capacidade de autorreparo para múltiplos eventos de dano.

Neste trabalho, os sistemas de autoreparo serão abordados em capítulos, da seguinte forma: capítulo 1, mecanismos de autoreparo

autógeno; capítulo 2, mecanismos de autoreparo empregando adições minerais; capítulo 3, mecanismo de autoreparo baseado em bactérias; capítulo 4, mecanismos de autorregeneração empregando polímero; e capítulo 6, no qual serão apresentados os principais ensaios utilizados nas pesquisas referentes a autoreparo, em materiais cimentícios.

REFERÊNCIAS

- Ahlström, J.; Tidblad, J.; Sederholm, B.; Wadsö, L. Influence of chloride and moisture content on steel rebar corrosion in concrete. *Materials and Corrosion*, v. 67, n. 10, p. 1049-1058, 2016. doi: <https://doi.org/10.1002/maco.201508799>
- Amiri, A.; Azima, M.; Bundur, Z. B. Crack remediation in mortar via biomineralization: Effects of chemical admixtures on biogenic calcium carbonate. *Construction and Building Materials*, v. 190, p. 317-325, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.083>
- Basheer, P. A. M.; Chidiact, S. E.; Long, A. E. Predictive models for deterioration of concrete structures. *Construction and Building Materials*, v. 10, n. 1, p. 27-37, 1996. doi: [https://doi.org/10.1016/0950-0618\(95\)00092-5](https://doi.org/10.1016/0950-0618(95)00092-5)
- Basheer, L.; Kropp, J.; Cleland, D. J. Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review. *Construction and Building Materials*, v. 15, n. 2-3, p. 93-103, 2001. doi: [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(00\)00058-1](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(00)00058-1)
- Bekas, D. G.; Tsirka, K.; Baltzis, D.; Paipetis, A. S. Self-healing materials: A review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques. *Composites Part B: Engineering*, v. 87, p. 92-119, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.09.057>
- Borg, R. P.; Cuenca, E.; Brac, E. M. G.; Ferrara, L. Crack sealing capacity in chloride-rich environments of mortars containing different cement substitutes and crystalline admixtures. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, v. 7, n. 3, 2018. doi: <https://doi.org/10.1080/21650373.2017.1411297>

fib (Internacional Federation for Structural Concrete). Bulletin n. 34, *Model Code for Service Life Design*, 2006.

Huseien, G. F.; Shah, K.W.; Sam, A. R. M. Sustainability of nanomaterials based self-healing concrete: An all-inclusive insight. *Journal of Building Engineering*, n. 23, p. 155-171, 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2019.01.032>

ISO 15686-2:2012, Buildings and constructed assets - Service life planning - Part 2: *Service life prediction procedures*.

Joshi, S.; Goyal, S.; Mukherjee, A.; Reddy, M.S. Microbial healing of cracks in concrete: a review. *Journal of Industrial Microbiology Biotechnology*, v. 44, n. 11, p. 1511-1525, 2017. doi: <https://doi.org/10.1007/s10295-017-1978-0>

Li, V. C.; Yang, E. H. Self-Healing in Concrete Materials. Self Healing Materials: An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science, in *Self Healing Materials: An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science*, Ed. S. Van Der Zwaag, Springer, p. 161-193, 2007. <https://hdl.handle.net/2027.42/84819>

Ling, H.; Qian, C. Effects of self-healing cracks in bacterial concrete on the transmission of chloride during electromigration. *Construction and Building Materials*, v. 144, p. 406–411, 2017. doi: <https://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.160>

Lu, C.; Jin, W.; Liu, R. Reinforcement corrosion-induced cover cracking and its time prediction for reinforced concrete structures. *Corrosion Science*, v. 53, n. 4, p. 1337-1347, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.12.026>

Mehta, P. K.; Monteiro, P. J. M. *Concrete: microstructure, properties and materials*. McGraw-Hill Education , 2006.

Müller, H. S.; Breiner, R.; Moffatt, J. S.; Haist, M. Design and Properties of Sustainable Concrete. *Procedia Engineering*, v. 95, p. 290-304, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.12.189>

Seifan, M.; Samani, A. K.; Berenjian, A. Bioconcrete: next generation of self-healing concrete. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 100, n. 6, p. 2591-2602, 2016. doi: <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7316-z>

Seifan, M.; Berenjian, A. Application of microbially induced calcium carbonate precipitation in designing bio self-healing concrete. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 34, p. 168, 2018. doi: <https://doi.org/10.1007/s11274-018-2552-2>

Snoeck, D.; De Belie, N. From straw in bricks to modern use of microfibers in cementitious composites for improved autogenous healing - A review. *Construction and Building Materials*, v. 95, p. 774-787, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.018>

Souradeep, G.; Dai, P. S.; Hei, K. H. Autonomous healing in concrete by bio-based healing agents - A review. *Construction and Building Materials*, v. 146, p. 419-428, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.111>

G. P. Tilly, J. Jacobs, Concrete repairs: Observations on performance in service and current practice. *CONREPNET Project Report, IHS BRE Press*. Watford, UK, 2007.

Van Belleghem, B.; Kessler, S.; Van Den Heede, P.; Van Tittelboom, K.; 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. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.07.009>

Van Breugel, K. Self-healing material concepts as solution for aging infrastructure, in *37th Conference on Our World in Concrete & Structures* 29-31 August - Singapore, 2012.

Van Der Zwaag, S. *Self-Healing Materials: An Alternative Approach to 20 Centuries of Material Science*. Ed. Springer: Dordrecht, Netherlands, 2007. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4020-6250-6>

Mecanismos de autoreparo autógeno

Cura autógeno é um processo natural de reparação das fissuras, o qual ocorre em materiais cimentícios, na presença de água e, preferencialmente, na ausência de tensões de tração. O reparo é decorrente da combinação do bloqueio mecânico -produzido por partículas transportadas para o interior da fissura por meio da água- e a deposição de carbonato de cálcio, a partir do material cimentício.

De acordo com Hearn (1998), os fenômenos do autoreparo autógeno já haviam sido notados em estruturas de contenção de água, bueiros e tubulações, no final do século XIX, por Hyde & Smith (1889).

Na década de 1920, uma análise mais sistemática do autoreparo autógeno foi relatada por Glanville (1931). Em seguida, a autoreparo autógeno de fissuras também foi investigada em pontes de concreto (Srooker & Denson, 1926; Brandeis, 1937).

Lauer & Slate (1956), demonstraram que a resistência à tração medida perpendicularmente ao plano de corte aumentou após a autocorreção autógeno de trincas. Nesse estudo, a influência da idade e das condições de cura também foram levadas em consideração.

O autoreparo autógeno de fissuras foi relatada como consequência da precipitação de carbonato de cálcio, devido ao escoamento da água através de rachaduras (Clear, 1985).

O efeito da autoreparo autógeno em fissuras que permitiam o vazamento de água foi extensivamente estudado por (Clear, 1985; Hearn, 1992; Edvardsen, 1999).

Turner (1937) in Ferrara *et al.*, (2016), afirma que a ação da autoreparo autógeno pode ter um valor prático em várias aplicações [...], principalmente nas unidades pré-fabricadas (durante o recente manuseio e/ou condução), selando contra a corrosão e reconectando as fissuras desenvolvidas nos tubos de concreto; no fechamento das fissuras do concreto em tanques de água; na recuperação da resistência, após perda, em concretos “verdes/antes da pega”, que sofreram perturbação por vibração.

Os ganhos obtidos devido ao fechamento das fissuras trazem como benefício o aumento da durabilidade. A redução do ingresso de cloreto através de fissuras devido à autorrecuperação autógeno foi relatada por (Fidjestol & Nilsen, 1980; Ramm & Biscopig, 1998; Otsuki *et al.*, 2000). Ferrara *et al.*, (2016), citando Hearn (1998); Edvardsen (1999) e Aldea *et al.*, (2000), afirmam que a cura das fissuras resultou em redução da permeabilidade da água.

A melhoria das propriedades mecânicas do concreto devido à autoreparo autógeno também foi explorada. A recuperação da resistência do concreto foi constatada por (Dhir *et al.*, 1973; Granger *et al.*, 2007; Ferrara *et al.*, 2014). Entretanto, conforme Lauer & Slate

(1956); Aldea *et al.*, (2000) e Dhir *et al.*, (1973), a recuperação das propriedades mecânicas não foi significativa (Ferrara *et al.*, 2016).

Formação de Calcita, sob condições úmidas, nas fissuras do concreto foi citada como provável mecanismo de cura. Inchaço e hidratação da pasta de cimento, bloqueio do fluxo da água pelas impurezas ou por partículas de concreto, provenientes da superfície da rachadura, e precipitação de cristais de carbonato de cálcio foram sugeridos como possíveis produtos químicos e mecanismos físicos que contribuem para a cura autógeno (Guppy, 1988).

De Rooij *et al.*, (2013) propuseram uma visão geral das causas naturais (físicas, químicas e mecânicas) do mecanismo de autoreparo em concreto. A Figura 1, permite a visualização das causas física, química e mecânica. Em relação a causa física, especificamente o inchaço das partículas de cimento hidratado. Em relação às causas químicas, a hidratação de partículas de cimento não hidratadas contribui para selar microfissuras. No entanto, o seu sucesso depende muito da disponibilidade de cimento não hidratado e pode ser eficaz para um concreto jovem, onde as larguras das fissuras são relativamente pequenas. A formação de carbonato de cálcio nas faces da fissura é outro processo químico, sendo esse o mecanismo mais eficaz da autoreparo autógeno do concreto (Edvardsen, 1999; Hearn, 1998). Em relação às causas mecânicas, foi relatado que o fechamento das fissuras -por partículas finas existentes no entorno ou por partículas quebradas, provenientes da superfície da fissura- podem

contribuir para um melhor mecanismo de autoreparo natural (Savija & Schlangen, 2016).

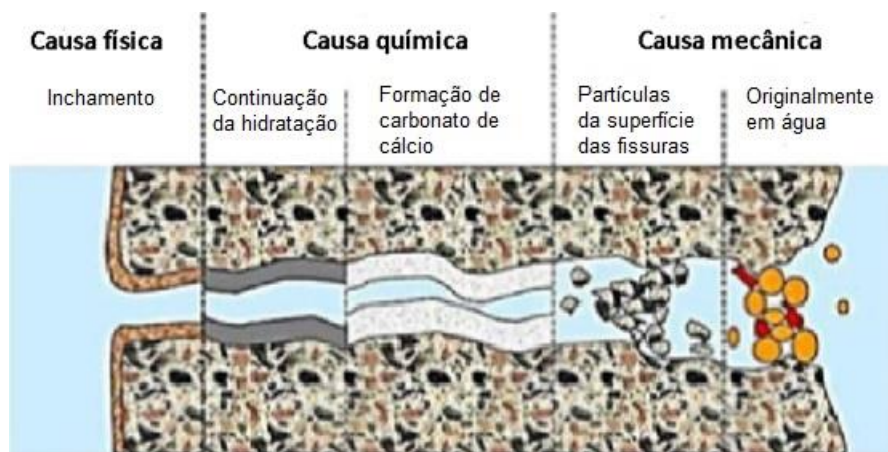


Figura 1 – Mecanismos da autoreparo autógeno, causa física, causa química e causa mecânica. Imagem do artigo De Rooij *et al.*, (2013).

Os principais mecanismos de autoreparo autógeno podem ser resumidos, conforme Huang *et al.*, (2016), em: a) posterior hidratação dos grãos de cimentos não hidratados; b) recristalização da Portlandita lixiviada a partir do interior da matriz; e c) formação de Calcita. Todos esses processos podem prosseguir simultaneamente, mas seus ritmos e taxas são diferentes. A posterior hidratação dos grãos de cimentos não hidratados acontece imediatamente após o ingresso da água através das fissuras, enquanto a recristalização da Portlandita e a formação da Calcita processam-se muito lentamente. Normalmente há pouca concentração de íons de CO_3^{2-} no interior da pasta, nesses casos a Calcita dificilmente é formada. Contudo, os íons de CO_3^{2-} podem vir, por meio das fissuras, do meio externo, embora a difusão de íons

CO_3^{2-} em água seja lenta. Um gradiente de CO_3^{2-} é formado ao longo da abertura da fissura, de maneira que, sendo maior a concentração de CO_3^{2-} junto à extremidade da fissura, haverá maior probabilidade de a Calcita se formar próximo a boca da fissura, como observado por Sisomphon *et al.*, (2012). O autoreparo ocorre na medida em que mais e mais íons de CO_3^{2-} alcançam o interior da fissura. A Portlandita formada no interior da fissura será gradualmente carbonatada, conduzindo a mais e mais formação de Calcita. Com base nos processos físico-químicos, pode-se concluir que os produtos da reação formados nas fissuras se dispersam heterogeneamente e que os componentes variam com o tempo.

Para Huang *et al.*, (2016), embora os efeitos de auto-cura tenham sido investigados por muitos anos, os produtos da reação autógeno detectados pelos pesquisadores não são consistentes. Huang *et al.*, (2015), citando Jacobsen & Sellevold (1996) relata que os referidos autores encontraram alguns cristais de C-S-H, que tinham sido formados recentemente e, Portlandita e Etringita nas fissuras de concreto de alta resistência. Referido concreto tinha sofrido deterioração por congelamento e tinha sido curado por 3 meses em água -expostas ao ambiente marinho-. Adicionalmente, Huang *et al.*, (2016) ao citarem Huang *et al.*, (2013) caracterizaram os produtos da reação autógeno sobre condições de selagem, por meio de EDS, TGA, e RXTF, eles encontraram que os principais produtos formados da reação na pasta de cimento, com relação água/cimento igual a 0,3 foi a Portlandita e o C-S-H. A porcentagem em massa de Portlandita em

relação aos produtos foi de quase 80%. Isso, para eles, indicava que não apenas a hidratação posterior dos produtos não hidratados era responsável pela autoreparo autógeno, mas também a recristalização da Portlandita lixiviada da estrutura da pasta.

Conforme Cuenca *et al.*, (2018), as partículas de Ca(OH)_2 produzidas pela hidratação do cimento podem liberar íons cálcio que, reagindo com íons carbonato na água ou dióxido de carbono ao ar, formam precipitados de carbonato de cálcio, contribuindo também para o fechamento das fissuras.

Para Huang *et al.*, (2016), em geral, o concreto de alta resistência é projetado para ter maior consumo de cimento. Na mesma idade de cura, concreto de alto desempenho possui mais grãos de cimento não hidratado que o concreto normal. Como resultado, maior quantidade de produtos de hidratação pode ser formada nas fissuras dentro do mesmo período de autoreparo. Em adição ao preenchimento da fissura, a hidratação dos grãos de cimento não hidratados -com maior fração nos Concretos de Alta Resistência e Concretos de Alto Desempenho-, pode fazer a microestrutura adjacente a superfície da fissura tornar-se muito mais densa e, assim, oferecer maior capacidade de autoreparo. A fração de grãos de cimento não hidratados nos concretos feitos com cimentos mais grossos, é maior do que a fração de cimento em concretos feitos com cimentos mais finos, quando a mistura é a mesma. Portanto, concretos feitos com cimentos mais grossos podem oferecer maior potencial para o autoreparo autógeno, se comparados aos produzidos com cimentos finos.

Conforme Qureshi *et al.*, (2018), a formação de carbonato de cálcio nas fissuras também desempenha um papel vital no processo de cicatrização. É a partir do surgimento da fissura e devido a presença da água nas fissuras que o hidróxido de cálcio se hidroliza para formar íons de Cálcio e, é também na presença da água que o CO₂ forma o ácido carbônico, o qual na presença dos íons de hidroxila forma íons de carbonato, água e íons de hidrogênio. Nas fissuras, os íons de Cálcio combinam-se com os íons de carbonato para formar carbonato de cálcio. A cristalização do carbonato de cálcio dentro da fissura é considerada como o mecanismo primário para o autoreparo do concreto amadurecido (Edwardsen, 1999).

Conforme Arce *et al.*, (2019), o nitrato de cálcio foi selecionado, como agente de cura, para explorar sua capacidade de reagir com a matriz cimentícia e para proporcionar um aumento da cura autógeno do concreto, após sua liberação, no interior da fissura. O nitrato de cálcio, bem como duas fases mais relevantes no cimento, o C₃S (silicato tricálcico) e o C₂S (silicato dicálcico), compartilham os mesmos cátions (Ca₂⁺), que aceleram a hidratação e aumentam a cristalização de hidratos devido à ação da nucleação (Karagöl *et al.*, 2013; Ramachandran, 1995). Adicionalmente, o hidróxido de cálcio tem a capacidade de reagir na presença de nitrato de cálcio para formar hidroxinitrato de cálcio, um sal duplo básico capaz de fornecer um esqueleto inicial para a formação de hidrossilicatos de cálcio (Karagöl *et al.*, 2013). Paralelamente, os íons de cálcio -fornecidos pelo nitrato de cálcio- podem auxiliar na formação de carbonato de

cálcio nas fissuras, porque esses íons têm a capacidade de aumentar o índice de saturação de Calcita, gerando um ambiente favorável para a formação e crescimento de cristais de Calcita (Edvardsen, 1999).

Para Ferrara *et al.*, (2016), além da presença da água, várias outras variáveis podem afetar o fenômeno de autoreparo autógeno, tais como a proporção da mistura (Dhir *et al.*, 1973), o estado de tensão através das fissuras e a estabilidade da fissura (Ngab *et al.*, 1981), além das condições térmicas e higrométricas (Lauer & Slate, 1956; Reinhardt & Jooss, 2003). Reinhardt & Jooss (2003) correlacionaram o efeito da cura autógeno com diferentes temperaturas e larguras de fissuras.

Com referência ao tamanho máximo da abertura de fissura que pode ser selada sem intervenção externa, um amplo intervalo de aberturas foi reportado, as quais podem variar de 5 μm à 300 μm , conforme Ferrara *et al.*, (2016), citando Reinhardt & Jooss (2003); Jacobsen & Sellevold (1996) e Sahmaran *et al.*, (2008).

De um modo geral, as fissuras em materiais cimentícios precisam possuir pequena abertura para que possam ser completamente seladas. Para Yang *et al.*, (2009), fissuras com abertura menor que 50 μm mostraram-se completamente cicatrizadas e fissuras até 150 μm , mostraram-se parcialmente curadas, mas apenas na presença da água. Ainda conforme Yang *et al.*, (2009) e Snoeck *et al.*, (2012), se as fissuras não estiverem na presença da água, não ocorrerá nenhuma forma de cura autógeno.

É concebível que os tipos de cimentos e adições minerais tenham significativa influência nas propriedades do concreto. As estruturas construídas nos anos de 1970 -com grãos de cimento com maior granulometria- eram enfatizados devido a boa durabilidade. Partículas de cimento -com grãos maiores- aumentam o potencial de autoreparo autógeno nas fissuras que surgem em períodos posteriores, durante a vida útil da estrutura. Mais análises sobre a influência do tamanho das partículas de cimento no autoreparo autógeno é necessária (Huang *et al.*, 2016).

Conforme Qian *et al.*, (2009), fissuras menores (60 mm), em compósitos cimentícios contendo escória de alto forno e pó de calcário reforçados com fibras foram curadas eficientemente devido a formação de carbonato de cálcio CaCO_3 .

Zhou *et al.*, (2011), analisando o desempenho de concretos aditivados, em relação ao autoreparo autógeno, usando como referência o aumento da resistência à compressão antes e depois da cura, produziram concretos tanto com cinza volante, quanto com escória de alto-forno, em diferentes teores (20, 30 e 40%) e concluíram o que melhores desempenhos foram obtidos quando substituiu-se o cimento por 40% de cinza volante e no caso da escória de alto-forno, quando a substituição foi de 30%.

Qiu *et al.*, (2016), analisaram o desempenho da cicatrização autógeno, com base na redução da largura de fissura, recuperação da frequência de ressonância e análise microestrutural em compósitos cimentícios engenheirados, nos quais foram empregados diferentes

teores de escória de alto-forno, diferentes aberturas de fissuras e diferentes condições de cura. Os resultados mostram que a cicatrização autógena é determinada por um efeito duplo de propriedades físicas -largura da fissura-, composições químicas -teor de escória- e condições ambientais -alcalinidade condicionante-. Para um determinado teor de escória e certa alcalinidade, existe uma largura máxima permitida de fissura para a cura completa, além da qual apenas uma cura parcial ou nenhuma cura aconteceria. O produto de cura dominante para a condição de umedecimento e secagem é CaCO_3 , enquanto que o ciclo de umedecimento -em solução de NaOH e secagem, promove a hidratação da escória, o que resulta na formação de C-S-H e CaCO_3 , como principais produtos de cura. Qiu *et al.*, (2016), concluíram que a precipitação de CaCO_3 é mais efetiva para a cura autógena do que a formação de C-S-H.

Considerando-se que a escória de alto forno e cinza volante reagem mais lentamente que o cimento, esses cimentos oferecerão maior reserva hidráulica e maior pozolanicidade e estarão disponíveis dentro da matriz endurecida, revelando maior potencial para produzir autoreparo nas fissuras, por meio da hidratação adicional, apesar de que tanto a escória de alto-forno quanto a cinza volante consumirem hidróxido de cálcio durante essas reações, o que pode trazer como consequência redução na formação de carbonato de cálcio, o qual para formação também demanda Ca(OH)_2 .

Tittelboom *et al.*, (2012) analisaram o comportamento do autoreparo em pastas e argamassas aditivadas com escória de alto-

forno e cinza volante e fíler calcário. Para analisar o autoreparo autógeno empregaram calorimetria isotérmica e medidas de permeabilidade à água. As principais conclusões obtidas foram as seguintes: a) o processo natural de cura autógeno das fissuras pode ser obtido por diferentes mecanismos, entre os quais a hidratação e a precipitação de CaCO_3 são os processos mais importantes; b) a precipitação do carbonato de cálcio requer tanto água quanto o CO_2 ; c) a calorimetria isotérmica e medidas de permeabilidade à água permitiram estudar a influência do tipo de aglomerante e a relação água/aglomerante na eficiência de cura; d) nas superfícies das fissuras investigadas, a precipitação de CaCO_3 foi o efeito mais dominante; e) ao determinar a recuperação nas propriedades mecânicas, ambos os mecanismos influenciaram os resultados do teste; f) as reações de hidratação continuaram por um longo período de tempo e finalmente a produção de calor tornou-se maior quando parte do cimento foi substituído por materiais aglutinantes hidráulicos ou pozolânicos latentes. Isso corresponde à maior eficiência de cura dessas misturas no teste de permeabilidade à água; g) tanto no teste de permeabilidade à água quanto nas medições calorimétricas, percebeu-se que com o aumento na relação água/aglomerante das misturas CEM I de 0,4 para 0,5 houve redução na eficiência do autoreparo autógeno da fissura; h) as extremidades das fissuras com largura abaixo de $200 \mu\text{m}$ poderiam fechar completamente, devido a precipitação do CaCO_3 ; i) a substituição de cimento por escória de alto forno ou a cinza volante melhora a eficiência da cura autógeno das fissuras, quando a

hidratação, desde que haja contínua hidratação; j) dentre os materiais aglutinantes alternativos, a escória de alto forno apresenta melhor desempenho, ou seja, as vantagens são mais pronunciadas quando a escória de alto forno é usada como substituto do cimento.

Adições minerais compatíveis podem melhorar a capacidade do autoreparo de materiais cimentícios tradicionais, aumentando a formação de produtos de autoreparo. Dentre as adições minerais suplementares, têm-se, além da escória de alto-forno, da cinza-volante e do fíler calcário, as seguintes adições: silicato de sódio, sílica ativa; nano sílica; metacaulim; e cinza de casca-de-arroz.

Espera-se que estudos nos quais se empregue a combinação de adições minerais suplementares, com mecanismos complementares e juntamente com fibras sejam conduzidas. Adicionalmente, espera-se que, para minimizar o impacto ambiental, o estudo do autoreparo autógeno seja também realizado empregando-se os cimentos álcali-ativados.

REFERÊNCIAS

- Aldea C-M.; Song, W-J.; Popovics, J. S.; Shah, S. P. Extent of healing of cracked normal strength concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 12, n. 1, 2000. doi: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2000\)12:1\(92\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2000)12:1(92))
- Arce, G. A.; Hassan, M. M.; Mohammad, L. N.; Rupnow, T. Self-Healing of SMA and Steel-Reinforced Mortar with Microcapsules. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 31, n. 2, 2019. doi: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002568](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002568)

Brandeis, F. Autogenous healing of concrete. *Beton u Eisen*, v. 36, n. 12, 1937.

Clear, C. A. The effect of autogenous healing upon leakage of water through cracks in concrete. *Cement and Concrete Association, Technical Report*, 559, Wexham Springs, Slough, UK, 1985.

Cuenca, E.; Tejedor, A.; Ferrara, L. A methodology to assess crack-sealing effectiveness of crystalline admixtures under repeated cracking-healing cycles. *Construction and Building Materials*, v. 179, p. 619–632, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.261>

De Rooij, M.; Van Tittelboom, K.; De Belie, N.; Schlangen, E. *Self-healing phenomena in cement-based materials: state-of-the-art report of RILEM technical committee 221-SHC*. Springer: Dordrecht, v. 11, 2013. doi: <https://doi.org/10.1007/978-94-007-6624-2>

Dhir, R. K.; Sangha, C. M.; Munday, J. G. L. Strength and deformation properties of autogenously healed mortars. *ACI Materials Journal*, v. 70, n. 3, p. 231-236, 1973. doi: 10.14359/11202

Edvardsen, C. Water permeability and autogenous healing of cracks in concrete. *ACI Materials Journal*, v. 96, n. 4, p. 448-454, 1999.

Ferrara, L.; Krelani, V.; Carsana, M. A “fracture testing” based approach to assess crack healing of concrete with and without crystalline admixtures. *Construction and Building Materials*, v. 68, p. 535-551, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.008>

Ferrara, L.; Krelani, V.; Moretti, F. On the use of crystalline admixtures in cement based construction materials: from porosity reducers to promoters of self healing. *Smart Materials and Structures*, v. 25, n. 8, 2016. doi: 10.1088/0964-1726/25/8/084002

Fidjestol, P.; Nilsen, N. Field test of reinforcement corrosion in concrete. *ACI Special Publications*, p. 205-221, 1980.

Glanville, W. H. The permeability of Portland cement concrete. *Building Research, Technical Paper*, v. 3, p. 1-61, 1931.

Granger, S.; Loukili, A.; Pijaudier-Cabot, G.; Chanvillard, G. Experimental characterization of the self-healing of cracks in an ultra high performance cementitious material: mechanical tests and acoustic emission analysis. *Cement and Concrete Research*, v. 37, n. 4, p. 519-527, 2007. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.12.005>

Guppy, R. Autogenous healing of cracks in concrete and its relevance to radwaste repositories. *Nirex, United Kingdom*, v. 19, n. 17, 1988.

Hearn, N. *Saturated Permeability of Concrete as Influenced by Cracking and Self-sealing*. University of Cambridge, 1992.

Hearn, N. Self-sealing, autogenous healing and continued hydration: What is the difference? *Materials and Structures*, v. 31, p. 563-567, 1998. doi: <https://doi.org/10.1007/BF02481539>

Hyde, G. W.; Smith, W. J. Results of experiments made to determine the permeability of cements and cement mortars. *Journal of the Franklin Institute*, v. 128, n. 3, p. 199-207, 1889. doi: [https://doi.org/10.1016/0016-0032\(89\)90217-2](https://doi.org/10.1016/0016-0032(89)90217-2)

Huang, H.; Ye, G.; Damidot, D. Characterization and quantification of self-healing behaviors of microcracks due to further hydration in cement paste. *Cement and Concrete Research*, v. 52, p. 71-81, 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.05.003>

Huang, H. ; Ye,G.; Pel, L. New insights into autogenous self-healing in cement paste based on nuclear magnetic resonance (NMR) tests, *Materials and Structures*, v. 49, n. 7, p. 2509-2524, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1617/s11527-015-0664-9>

Huang H.; Ye, G.; Qian, C.; Schlangen, E. Self-healing in cementitious materials: Materials, methods and service conditions. *Materials & Design*, v. 92, p. 499-511, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.091>

Jacobsen, S.; Sellevold, E. J. Self healing of high strength concrete after deterioration by freeze/thaw. *Cement and Concrete Research*, v. 26, n. 1, p. 55-62, 1996. doi: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00179-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00179-4)

Karagöl, F.; Demirboğa, R.; Kaygusuz, M. A.; Yadollahi, M. M.; Polat, R. The influence of calcium nitrate as antifreeze admixture on the compressive

strength of concrete exposed to low temperatures. *Cold Regions Science and Technology*, v. 89, p. 30-35, 2013. doi:
<https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2013.02.001>

Lauer, K. R.; Slate, F. O. Autogeneous healing of cement paste. *ACI Materials Journal*, v. 52, n. 6, p. 1083-1098, 1956.

Ngab, A. S.; Nilson, A. H.; Slate, F. O. Shrinkage and creep of high strength concrete. *ACI Materials Journal*, v. 78, n. 4, p. 255-261, 1981.

Otsuki, N.; Miyazato, S.; Diola, N. B.; Suzuki, H. Influences of bending crack and water-cement ratio on chloride-induced corrosion of main reinforcing bars and stirrups, *ACI Structural Journal*, v. 97, n. 4, p. 454-464, 2000.

Qian, S.; Zhou, J.; De Rooij, M. R.; Schlangen, E.; Ye, G.; Van Breugel, K. Self-healing behavior of strain hardening cementitious composites incorporating local waste materials. *Cement and Concrete Composites*, v. 31, n. 9, p. 613-621, 2009. doi:
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.03.003>

Qureshi, T.; Kanellopoulos, A.; Al-Tabbaa, A. Autogenous self-healing of cement with expansive minerals-I: Impact in early age crack healing. *Construction and Building Materials*, v. 192, p. 768-784, 2018. doi:
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.143>

Qiu, J.; Tan, H. S.; Yang, E. H. Coupled effects of crack width, slag content, and conditioning alkalinity on autogenous healing of engineered cementitious composites. *Cement and Concrete Composites*, n. 73, p. 203-2012, 2016. doi:
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.07.013>

Ramachandran, V. S. *Concrete admixtures handbook: properties, science and technology*. Park Ridge, N. J., U.S.A: Noyes Publications, 1995.

Ramm, W.; Biscop, M. Autogenous healing and reinforcement corrosion of water-penetrated separation cracks in reinforced concrete. *Nuclear Engineering and Design*, v. 179, n. 2, p. 191-200, 1998. doi:
[https://doi.org/10.1016/S0029-5493\(97\)00266-5](https://doi.org/10.1016/S0029-5493(97)00266-5)

Reinhardt, H-W.; Jooss, M. Permeability and self-healing of cracked concrete as a function of temperature and crack width. *Cement and Concrete*

Research, v. 33, n. 7, p. 981-985, 2003. doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)01099-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01099-2)

Sahmaran, M.; Keskin, S. B.; Ozerkan, G.; Yaman, I. O. Self-healing of mechanically-loaded self consolidating concretes with high volumes of fly ash. *Cement and Concrete Composites*, v. 30, n. 10, p. 872-879, 2008. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.07.001>

Savija, B.; Schlangen, E. Autogeneous healing and chloride ingress in cracked concrete. *Heron*, v. 61, n. 1, p. 15-32, 2016.

Sisomphon, K.; Copuroglu, O.; Koenders, E. A. B. Self-healing of surface cracks in mortars with expansive additive and crystalline additive. *Cement & Concrete Composites*, v. 34, n. 4, p. 566-574, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.01.005>

Snoeck, D.; Steuperaert, S.; Van Tittelboom, K.; Dubruel, P.; De Belie, N. Visualization of water penetration in cementitious materials with superabsorbent polymers by means of neutron radiography. *Cement and Concrete Research*, v. 42, n. 8, p. 1113-1121, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.05.005>

Soroker, V. J.; Denson, A. J. Autogenous healing of concrete. *Zement*, v. 25, n. 30, 1926.

Tittelboom, K. V.; Gruyaert, E.; Rahier, H.; De Belie, N. Influence of mix composition on the extent of autogenous crack healing by continued hydration or calcium carbonate formation. *Construction and Building Materials*, v. 37, p. 349-359, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.026>.

Turner, L. *The autogenous healing of cement and concrete: its relation to vibrated concrete and cracked concrete*. Proceedings of International Association for Testing Materials, London Congress, London, 1937.

Yang, Y.; Lepech, M. D.; Yang, E-H.; Li, V. C. Autogenous healing of engineered cementitious composites under wet-dry cycles. *Cement and Concrete Research*, v. 39, n. 5, p. 382-390, 2009. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.013>

Zhou, Z.; Li, Z.; Xu, D.; Yu, J. Influence of Slag and Fly Ash on the Self-healing Ability of Concrete. *Advanced Materials Research*, v. 306-307, p. 1020-1023, 2011. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.306-307.1020>

Mecanismos de autoreparo com adições minerais

3.1 Adições minerais expansivas

Pesquisas em campo, empregando minerais expansivos, mostraram que eles podem melhorar a cura autógeno em materiais à base de cimento (Qureshi & Al-Tabbaa, 2014 e 2016). Qureshi *et al.*, (2018) afirmam que a ótima ação expansiva dos minerais promove a formação de produtos de hidratação eficientes, que não só podem selar, mas também curar as rachaduras, relata ainda que os minerais comumente utilizados, por diferentes pesquisadores, são os seguintes: a) sulfoaluminato de cálcio; b) cal; c) argila bentonítica; d) cinza volante (FA); e) sílica ativa (SF) e f) escória de alto forno (BFS). No entanto, uma vez adicionados à mistura do concreto, como materiais suplementares, eles reagem parcialmente com os produtos de hidratação e a água presente no composto à base de cimento. Portanto, seu potencial de autoreparo é parcialmente reduzido. Entretanto, por meio do encapsulando, os minerais em pó ficam protegidos do resto dos constituintes da mistura. Portanto, um desempenho de autoreparo mais eficiente é esperado. As vantagens do sistema de encapsulamento podem ser atribuídas a: (i) liberação de minerais curativos quando necessários, ou seja, logo após a ocorrência de danos e (ii)

disseminação dos minerais para as fissuras por dispersão e difusão (Qureshi *et al.*, 2016).

Os agentes cristalizantes expansivos empregados em materiais cimentícios podem melhorar a capacidade de autoreparo dos concretos e argamassas, se utilizados de maneira apropriada. Entretanto, se um agente expansivo for misturado -sem qualquer proteção- ao cimento, após a adição da água, o agente expansivo irá se hidratar simultaneamente com o cimento e, às vezes, até mais rápido que as partículas de cimento, para formar hidratos expansivos, os quais irão depender dos componentes (Yamazaki *et al.*, 1980; Nagataki & Gomi, 1998). Portanto, caso não sejam adotados procedimentos para impedir essa reação prematura dos produtos expansivos, haverá uma expansão na matriz cimentícia, que poderá conduzir à falha da matriz e, conseqüentemente, queda brusca da resistência, ou até perda total de resistência, conforme já confirmado em pesquisas realizadas por (Mehta, 1973; Bentur & Ish-Shalom, 1974; Ish-Shalom & Bentur, 1975; Cohen, 1983). Em decorrência disso, precauções devem ser adotadas, quando agentes expansivos forem usados, pois se os agentes expansivos forem consumidos prematuramente ou de forma desnecessária, quando as fissuras surgirem eles não fornecerão os produtos expansivos, -resultados da hidratação- para preencher as mesmas.

O método de encapsulação dos agentes expansivos em (micro) cápsulas, pode ser uma alternativa. Caso os agentes expansivos sejam adequadamente acondicionados e, a depender do tipo de mineral

empregado, pode-se obter uma ou ambas funções, que são: a) permanecer consideravelmente não hidratado, na fase de mistura inicial e, b) produzir compostos hidratados expansivos compatíveis, que possam curar fissuras, quando elas surgirem (Qureshi *et al.*, 2018).

Em relação às adições minerais expansivas em potencial, é requerido que permaneçam substancialmente desidratadas, após a produção inicial de concreto e, posteriormente, espera-se que uma parte dos produtos da hidratação primária e os minerais remanescentes não hidratados contribuam para o processo de cicatrização autógeno (Qureshi *et al.*, 2018).

3.2 Adições minerais cristalizantes

Para Roig-Flores *et al.*, (2015) os aditivos cristalinos (AC) são um tipo especial de aditivos redutores de permeabilidade (ARP), conforme relatado pelo Comitê da ACI-212. Em contraste com os produtos hidrofóbicos, esses materiais são hidrofílicos, e isso os faz reagir facilmente com água. As adições minerais cristalizantes são formadas por componentes químicos ativos, contidos no cimento e areia (Roig-Flores *et al.*, 2015; Ferrara *et al.*, 2016), as quais, devido sua natureza altamente hidrofílica, são capazes de reagir com a água, partículas de cimento e, também com a fase solúvel dos produtos da hidratação do cimento ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e formar silicato de cálcio hidratado e outros precipitados bloqueadores de poros. Esses produtos de reação, por um lado, aumentam densidade da fase C-S-H e, por outro,

depositam-se nos capilares e microfissuras existentes, ativando o processo de autorreparação (Ferrara *et al.*, 2016). Os depósitos cristalinos tornam-se parte da matriz, ao contrário dos materiais hidrofóbicos e são capazes de resistir a pressões tão altas quanto 14 bars (Roig-Flores *et al.*, 2015; Ferrara *et al.*, 2016).

Durante caracterização do aditivo cristalizante, empregado em pesquisa realizada por Ferrara *et al.*, (2016), os mesmos constataram o seguinte: a) o aditivo possui forma irregular e tamanho que varia de 1-20 μm ; b) a morfologia é similar aos grãos de cimento; c) na análise de raios-X por energia dispersiva confirmou-se a presença de cálcio, oxigênio, silício, magnésio, alumínio e potássio.

Dentre os aditivos cristalizantes, tem-se o Penetron Admix, o qual consiste de uma mistura de cimento, areia e sílica ativa. Essa mistura reage com a água no concreto fresco e com os produtos de hidratação do cimento e forma um composto cristalino não solúvel, a qual promove a vedação das fissuras (Cuenca *et al.*, 2018). Na ficha técnica do PENETRON ADMIX® há um conjunto de informações/recomendações, dentre elas, citam-se as seguintes: a) nunca adicionar o PENETRON ADMIX® em pó diretamente ao concreto úmido -uma vez que isso pode causar a formação de grumos e dificultar uma dispersão correta-; e b) o consumo em relação a massa de cimento deve ser de “0,8%”. Não obstante, deve-se relatar que em várias pesquisas o consumo adotado tem ficado em torno de 1%.

Ferrara *et al.*, (2016), consideram que as fissuras continuarão a surgir ao longo da vida do concreto e, por causa disso, seria também desejável que as adições minerais cristalizantes armazenem capacidade de autoreparo "latente" para autoreparar futuras fissuras. Essa capacidade idealmente contribuiria para uma recuperação das propriedades mecânicas e de engenharia do compósito e, também seria dependente das condições de exposição e das durações e das condições de mecanismos de cura.

Borg *et al.*, (2017) avaliaram a capacidade de autoreparo de argamassas, com traço de 1:3:0,55, produzidas com adições de cinza volante e sílica ativa, (em substituição à massa do cimento 20% e 15%, respectivamente) e com um aditivo cristalizante, 1%, (em relação a massa do cimento). As amostras foram submetidas à tensões que produziram aberturas de fissuras de 0,0 a 0,15 mm, de 0,15 a 0,3 mm e superiores a 0,3 mm. As argamassas fissuradas foram expostas a ambientes com diferentes concentrações de cloreto de sódio, à ciclos de umedecimento e secagem. O comportamento do processo de autoreparo foi acompanhado por 3 meses. O mecanismo de autoreparo das fissuras foi analisado considerando as seguintes condições: imersão contínua; ciclos de umedecimento e secagem, em soluções de cloreto de 33 g/l e de 165 g/l. Analisando-se os resultados, obtidos por Borg et al., (2017), pôde-se concluir, de uma maneira bastante ampla, que as argamassas investigadas apresentaram diferentes potenciais de autoreparo, os quais dependiam, principalmente dos seguintes fatores: a) da abertura da fissura; b) do

tipo e teor de adições empregadas; e c) das condições e tempo de exposição. Além disso, os pesquisadores concluíram que, em vários casos, quanto maior o teor de cloreto, melhor e, mais rapidamente a autoreparo acontecia, provavelmente, devido ao efeito de sinergia entre as reações de vedação (hidratação atrasada e/ou carbonatação) e ligação com os cloretos. Constataram que a capacidade de autoreparo da fissura diminuía com o aumento da abertura. Concluíram, que as misturas com o aditivo cristalizante apresentaram bom desempenho mesmo sob exposição ao ar livre.

Com referência a aberturas de fissuras e condições de exposição, abre-se o caminho para revisar a significância de um parâmetro de projeto de manutenção, como é a abertura de fissura permitida em função da exposição, versus o conceito de abertura de fissura autocicatrizável.

Ferrara *et al.*, (2016) realizaram pesquisas para analisar o desempenho do autoreparo, usando como referência a capacidade de recuperação de carga e capacidade de autoreparo, empregando aditivos cristalizantes, tanto em concreto convencional, quanto em compósitos cimentícios reforçados com fibras de alto desempenho (HPFRCCs). Para o estudo do concreto convencional empregaram vigas de 50 cm de comprimento, 10 cm de altura e 5 cm de espessura, as quais foram ensaiadas na flexão a três pontos, após terem sido curadas entre 35 e 42 dias em câmara úmida com 20°C e umidade relativa de 95%. O ensaio foi realizado com deformação controlada até obter-se abertura residual de 130 e 250 micrometros. As amostras foram curadas em água a 20°C e ao ar. Após 1,3,6 e 12 meses as vigas

foram novamente ensaiadas e os resultados das respostas entre pré e pós-condicionamento foram comparadas, com o objetivo de verificar se houve alguma capacidade de recuperação de carga e da rigidez. Eles concluíram que tanto no concreto convencional, quanto no compósito cimentício reforçado com fibras de alto desempenho, o aditivo cristalizante aumenta e torna mais confiável a capacidade de autoreparo. No caso do (HPRCC), a autorecuperação pode ser bastante significativa, devido ao alto teor de aglomerante e baixa relação água/materiais cimentícios e, conseqüentemente, devido à maior probabilidade de reações de hidratação posteriores. Além disso, no caso de HPRCCs, o desempenho medido no material cicatrizado, contendo aditivo cristalizante, foi significativamente melhor do que nas amostras de referência. Os pesquisadores apresentam como argumento a existência de algum tipo de “pré-tensionamento químico” interno das fibras, o qual pode ter sido desencadeado devido reações expansivas das misturas. De qualquer maneira, eles afirmam que esse comportamento precisa ser investigado mais sistematicamente. Concluíram ainda que, em quase todas as situações investigadas, nas quais o aditivo cristalizante foi empregado, a maior parte da recuperação do desempenho mecânico ocorreu após curto tempo de exposição (1 mês). De outra parte, o fato de a recuperação ter continuado, mesmo que em menor proporção, após prolongado tempo de exposição é, provavelmente, uma garantia da eficácia, a longo prazo e, também, sobre a repetibilidade dos fenômenos de autoreparo,

o que pode ser visto de forma muito positiva, dado que fissuras podem surgir ao longo do tempo, em locais diferentes da primeira fissura.

Cuenca *et al.*, (2018) analisaram o desempenho de um concreto com fibras de aço, em relação a capacidade de selagem das fissuras, com e sem adições minerais cristalizantes, submetido a ciclos de carregamento. As conclusões foram as seguintes: a) a exposição ambiental é o fator mais determinante para a capacidade de autoselagem; b) as amostras expostas ao ar livre exibem baixa vedação de rachaduras; c) o resultado mais frequente para amostras imersas em água é a vedação completa das fissuras, mesmo sob repetidos ciclos de fissuração e cura e até um ano após a primeira fissura; d) a vedação completa da trinca foi observada apenas para amostras permanentemente ou periodicamente imersas em água e tendo largura de fissura inferior de 0,30 mm; e) a autovedação, induzida pelas adições cristalinas, é mais relevante em fissuras estreitas de até 0,15 mm de largura, quando permanentemente imerso em água; f) o efeito das adições cristalinas persiste após repetidos ciclos de fissuração e cura por até um ano. Ao contrário, a capacidade de autoselagem do concreto de referência, após repetidos ciclos de fissuração e cura, começa a diminuir depois de 1 ano, independentemente das condições do experimento.

Pesquisa realizada por Azarsa *et al.*, (2019), para verificar o desempenho de um aditivo cristalizante, em relação às propriedades de durabilidade, na qual foram produzidas misturas de concreto com e sem aditivo cristalizante, com diferentes cimentos, (Cimento Portland

Comum e Cimento Portland com filler calcário), revelou que o aditivo cristalizante afetou as propriedades reológicas do concreto, no estado fresco, reduzindo o abatimento (Slump-test), devido sua natureza hidrofílica e, aumentou o teor de ar ao concreto. No estado endurecido, em relação à resistência à compressão, houve acréscimo de 11% e 8%, quando utilizaram o cimento Portland comum e o cimento com filler calcário, respectivamente. Conforme os autores, uma possível razão para o aumento da resistência à compressão nos concretos, com aditivo cristalizante, pode estar associada ao efeito de preenchimento, o qual pode contribuir para o fechamento ou preenchimento de vazios, mas também pode-se associar ao funcionamento de um ativador de hidratação ao cimento, o qual conduz ao melhorando a microestrutura da pasta de cimento. No estado endurecido, referidos pesquisadores chegaram às seguintes conclusões: a) concretos tratados com aditivo cristalizante tiveram profundidade de penetração quase 50% menor do que as misturas de referência e, portanto, menor coeficiente de permeabilidade; b) as amostras de concreto produzidas com cimento Portland comum, aditivadas com aditivo cristalizante, apresentaram profundidade de penetração à água 20% menor do que os não tratados; c) as amostras de concreto produzidas, com cimento com filler calcário, aditivadas com aditivo cristalizante, apresentaram profundidade de penetração à água 37% menor do que as não aditivadas e, d) geralmente, a profundidade média de penetração da água parece ser um melhor indicador para determinar o coeficiente de permeabilidade à água do

que aqueles obtidos a partir da profundidade máxima. Adicionalmente, concluíram que as amostras que continham aditivo cristalizante apresentaram desempenho ligeiramente superior às amostras de referência, com relação ao autoreparo e ao fluxo de água. Finalmente, constataram que o uso de aditivos cristalizantes ajuda a melhorar a resistência à penetração de cloretos e, que esse ganho aumenta com o aumento da idade do concreto. Implementaram a segunda lei de Fick, ao propor equações para prever o teor de cloretos de amostras modificadas e de controle, em concreto com cimento Portland comum e em concreto com cimento com filer calcário, curadas por 28 e 56 dias.

3.3 Adições minerais combinadas

Tendo-se como objetivo enfatizar a possibilidade do emprego da combinação de duas ou mais adições minerais, relata-se, para exemplificar, algumas pesquisas, dentre elas a de Kishi *et al.*, (2007), que estudaram as propriedades de autoreparo de concretos fissurados incorporando agente expansivos como uma substituição parcial de cimento. As propriedades de autoreparo foram investigadas em termos de recristalização do concreto fissurado, bem como a partir dos efeitos de vários carbonatos na recristalização. Para investigar o efeito da recristalização cimentícia, foram empregados três diferentes carbonatos, NaHCO_3 , Na_2CO_3 e Li_2CO_3 . A morfologia e a forma e tamanho das partículas precipitadas nas fendas foram examinadas por microscopia. Os resultados mostraram que concreto fissurado, no qual

havia sido incorporado agente expansivo exibiu comportamento de autocorreção muito mais elevado do que no concreto normal fissurado, quando curados em água, após a fissuração. Os carbonatos parecem ser eficazes na indução da precipitação de sais de cálcio nas fissuras, devido ao aumento geral dos íons OH^- e devido a concentração de SO_4^{2-} na solução de poros. O agente expansivo também parece desempenhar um papel importante na formação de várias fases de AFm e Hemicarboaluminato para as fases cristalinas. A partir dos resultados obtidos, os pesquisadores consideraram ser desejável a utilização de dosagens adequadas de agente expansivo e carbonatos para a autoreparo de concretos fissurados. Além disso, para estruturas subterrâneas, cercadas por águas subterrâneas, o processo de autoreparo pode ser útil.

Ahn & Kishi (2010), os quais compararam a capacidade de autocorreção de compósito cimentício com várias composições e adições minerais expansivas, geo-materiais e agentes químicos. O agente expansivo utilizado foi o tipo K, o qual é composto por três misturas minerais: $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ (hauyne), CaSO_4 (anidrite) e CaO (cal livre) e dois geomateriais (A, B). O geomaterial A possuía um teor de SiO_2 de 71,3% e um teor de Al_2O_3 de 15,4%. Esse geomaterial quando analisado por difração de raios revelou que era constituído, principalmente de SiO_2 e hidróxido de silicato de alumínio e sódio. Ele também continha montmorilonita, feldspato e quartzo, e seu inchaço é causado principalmente pelo inchaço da montmorilonita, que é um mineral argiloso que incha. Este tipo de geo-material incha

15-18 vezes, em relação ao seu volume seco, quando fica molhado. A composição química do geomaterial B também era semelhante à estrutura do geomaterial A, no entanto, sua composição química era um pouco diferente. No caso do agente químico, vários tipos de carbonatos, tais como, NaHCO_3 , Na_2CO_3 e Li_2CO_3 (etc.) foram selecionados para fornecer o efeito de recristalização cimentícia com agente expansivo em vazios de ar, no concreto rachado. Referidos pesquisadores concluíram que a fim de melhorar a capacidade de autoreparo em sistema cimentício com relação água-aglomerante normal, sugere-se que termos especiais tais como: expansão, dilatação e precipitação sejam considerados para o projeto de materiais e na aplicação prática, também concluíram que capacidade de autoreparo é significativamente afetada por materiais de aluminossilicato e vários compostos de cálcio modificados. Além disso, descobriram que aditivos químicos e minerais afetam significativamente a formação de produtos de reidratação com alta estabilidade química, bem como velocidade de autocorreção. Adicionalmente, os resultados obtidos mostram que a fissura de concreto foi significativamente autorecuperada em até 28 dias, após cura continuada. Nos casos em que a largura da fissura era de 0,15 mm, constataram autoregeneração, após 3 dias em cura e, que a largura da fissura diminuiu de 0,22 mm para 0,16 mm, após a nova cura por 7 dias. Ademais, foi quase completamente autorecuperada, após 33 dias. Verificou-se que esse fenômeno ocorreu principalmente devido ao efeito de inchaço, efeito de expansão e recristalização. A partir destes resultados, considera-se

que a utilização de dosagens adequadas de geomateriais tem um alto potencial para um dos novos métodos de reparação de concreto fissurado, com escoamento de água, em obras de infraestrutura subterrâneas, tais como os túneis.

Jiang, *et al.*, (2014) analisaram a capacidade de autoreparo de argamassas, com traço 1:2:0,45, utilizando três adições minerais, em ambiente subterrâneo. Para tanto empregaram, íons de carbonato (CO_3^{2-}), aditivo expansivo (sulfoaluminato de cálcio) e, metacaulim natural. Eles analisaram a capacidade de autoreparo, utilizando como referência o comportamento das propriedades mecânicas, referindo-se ao módulo de elasticidade dinâmico, a restauração da carga e a permeabilidade à água. A análise do desempenho da autoreparo, medido por meio do ensaio de permeabilidade, revelou que as amostras aditivadas com metacaulim apresentaram brusca queda na permeabilidade, após a autoreparo das fissuras, as amostras aditivadas com íons de carbonato apresentaram desempenho bastante inferior, mas ainda superior a amostra de referência, ao passo que nenhuma melhoria perceptível foi observada para nas amostras aditivadas com o agente expansivo. Em relação à capacidade de recuperação da resistência à compressão, as misturas aditivadas com íons de cálcio e com 16% de aditivo cristalizante apresentaram o melhor desempenho, seguidas das misturas aditivadas com metacaulim, com 10% de aditivo cristalizante, as misturas aditivadas com sulfoaluminato de cálcio e com 10% de aditivo cristalizante tiveram o mesmo desempenho que a mistura de referência.

Kanellopoulos *et al.*, (2015), relataram a eficácia de um sistema paralelo de cápsulas de vidro de paredes finas, com precursores líquidos de SiO_2 encapsulados e, silicato de sódio e pó de MgO , como materiais de cura. O estudo mostrou que o silicato de sódio e a sílica coloidal melhoraram drasticamente o desempenho de durabilidade das amostras das argamassas fissuradas. Os resultados do pó de MgO também foram promissores; no entanto, seu desempenho em relação à cura mostrou-se limitado. Eles constataram que isso ocorreu devido à reduzida dispersão do material no plano da fissura. Para contornar essa limitação, Qureshi *et al.*, (2016) deram continuidade à pesquisa e desenvolveram um sistema de macrocápsulas concêntricas de vidro, com a cápsula interna contendo água e a cápsula externa contendo os minerais em pó, conforme (Figura 2).

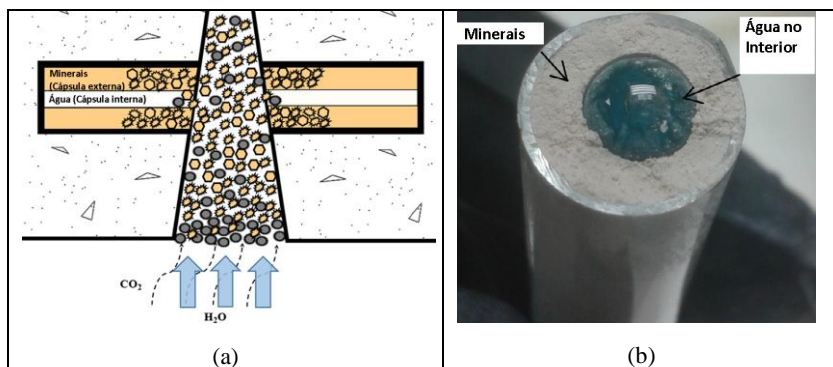


Figura 2 - Autoreparo, com adições minerais empregando macrocápsulas de vidro concêntricas: (a) Liberação de minerais expansivos nas fissuras através da dispersão e difusão, após a formação de fissuras; (b) Imagem da macrocápsua. Imagem proveniente de Qureshi *et al.*, (2016).

Qureshi *et al.*, (2016), analisaram o desempenho dos mecanismos de autoreparo em argamassas, empregando macrocápsulas, com diferentes adições minerais. As cápsulas, como já descrito previamente, eram duplas. Externamente continham adições minerais e, internamente continham água. Para referido estudo, as macrocápsulas foram colocadas no interior dos prismas de argamassa, conforme Figura 3(a), na parte inferior, Figura 3(b) e, o ensaio empregado para produzir as fissuras foi o de flexão a três pontos, Figura 3(c). A Figura 3, permite a visualização da metodologia empregada.

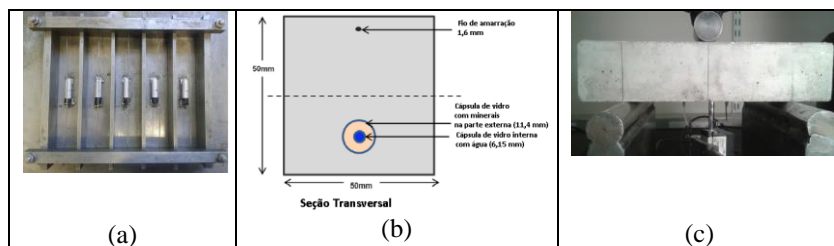


Figura 3 - Procedimentos adotados por Qureshi *et al.*, (2016) para analisar o desempenho do autoreparo. (a) posicionamento das cápsulas no interior dos prismas; (b) representação esquemática do posicionamento das cápsulas; (c) ensaio de flexão a três pontos, para produção das fissuras.

Os pesquisadores analisaram o efeito das diferentes condições de exposição no desempenho do autoreparo. Para tanto, realizaram ensaios de ensaios de microscopia, no qual acompanharam o desenvolvimento dos materiais de cura, ao longo de 56 dias. Paralelamente, realizaram ensaios de absorção e também a recuperação da capacidade de recuperação de carga. As adições minerais empregadas foram, MgO; Bentonita e CaO e combinações,

no Quadro 1 pode-se verificar os minerais empregados e as condições de exposição investigadas.

Quadro 1 - Série de ensaios realizados por Qureshi *et al.*, (2016), para analisar o desempenho do autoreparo com adições minerais.

Ensaio para analisar o desempenho do autoreparo face às diferentes condições de exposição					
Código	Minerías	Encapsulado	Condições de exposição		
			Imerso	# Alta-umidade	Ambiente
COM	Não	Não	xxx		xxx
MD	MgO	Sim	xxx	xxx	xxx
PC-D	PC	Sim	xxx	xxx	xxx
BD	Bentonita	Sim	xxx	xxx	xxx
QD	CaO	Sim	xxx	xxx	xxx
OPT-D*	MgO, CaO, Bentonita	Sim	xxx	xxx	xxx
SHC-D**	PC-MgO,	Sim	xxx	xxx	xxx
	CaO e				
	Bentonita				

*PC é um cimento Portland, Tipo N, classe 52,5 MPa, de acordo com BS EN 197-1. **OPT-D refere-se a uma combinação ótima que consiste de apenas minerais expansivos (40% MgO, 40% CaO e 20% bentonite); ***SHC-D refere-se a uma combinação de cimento auto-reparador que consiste em 87,5% de PC com 5% de MgO, 5% de CaO e 2,5% de bentonite. # Alta umidade: as amostras foram colocadas em caixas seladas com umidade superior a 90%.

As principais conclusões são apresentadas, a seguir:

a) o desenvolvimento dos materiais cicatrizantes ou curativos junto às fissuras ou no interior delas ficou condicionado à presença da água; b) o efeito das condições de exposição sobre o desempenho da cura nas fissuras foi muito significativo; c) nas amostras colocadas na condição de cura imersa o desenvolvimento dos materiais curativos

foi superior, em comparação às amostras expostas a condição de alta umidade e à condição de cura ambiente. Para deixar essa diferença de desempenho evidente, construíram os gráficos da Figura 4, os quais apresentam o comportamento do autoreparo após 28 e 56 dias, em diferentes condições de exposição.

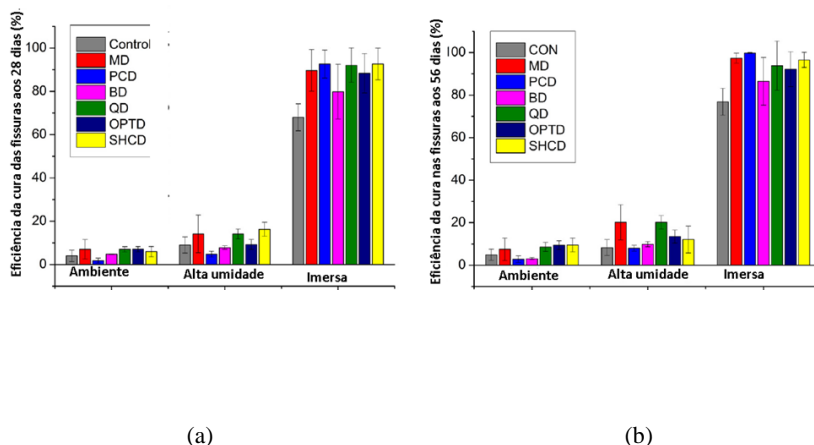


Figura 4 – Eficiência da cura das fissuras em diferentes condições de exposição, (a) aos 28 dias e (b) aos 56 dias. Imagem proveniente de Qureshi *et al.*, (2016).

Amostras curadas na condição imersa em água, empregando as diferentes adições minerais e combinações entre elas, apresentaram eficiência de vedação que oscilou em torno dos 90%, aos 28 dias e mais de 95% em 56 dias. Embora as amostras de cápsula de bentonita (BD) tenham apresentado a menor taxa de impermeabilização de todos os minerais investigados (80 a 85%) em 28-56 dias, ela ainda foi maior que as amostras de argamassa de controle (68% 75%).

A pesquisa também revelou que a combinação de minerais apresentou desempenho de autoreparo mais consistente, seguido do

desempenho de amostras encapsuladas PC, MgO, cal virgem, bentonita e amostras de controle. Também foi constatado que; inicialmente, os produtos de hidratação como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, C-S-H, e hidratos de alumino-silicato se formam e se expandem nos espaços vazios das fissuras e, que, com o tempo, o CO_2 (atmosférico ou dissolvido em água) reage com produtos hidratados e reativos, formando vários carbonatos e hidrocarbonatos.

Além disso, os pesquisadores, por investigação macroscópica e microscópica, constataram a formação de uma camada de produtos, do tipo mais cristalina, na periferia das fissuras, a qual se desenvolveu até selar as fissuras e, que a densificação de camadas cicatrizantes foi ampliada com a presença de mais íons não reagidos nas fissuras. Concluíram também que os vínculos de ligação na fissura ocorrem por meio da formação efetiva de compostos cicatrizantes, os quais não só causam efetiva impermeabilização das fissuras, mas melhoram a durabilidade e, também, são responsáveis por considerável ganho de resistência mecânica. Constataram que o sistema de macrocápsulas proposto é eficiente no autoreparo de fissuras com até 400 micrometros, contudo, faz-se indispensável lembrar que a fissura foi produzida nas proximidades do tubo de vidro, para que o mesmo rompesse e, assim, liberasse as adições minerais. Além disso, o mecanismo só foi eficiente quando as amostras ficaram totalmente submergidas. Por outro lado, na prática, é difícil precisar o local do surgimento da fissura, essa imprevisibilidade implica em mais uma

dificuldade operacional. Adicionalmente, deve-se considerar os custos de produção e mão-de-obra envolvida no referido processo.

Qureshi *et al.*, (2018) analisaram o desempenho de adições minerais expansivas individualmente e combinadas de diferentes maneiras, empregando em suas pesquisas pastas. A análise do desempenho do autoreparo foi realizada a partir dos seguintes ensaios: a) capacidade de recuperação da resistência à flexão; b) vedação das fissuras; e) ensaios de permabilidade. Além disso, os produtos formados nas fissuras foram analisados empregando-se DRX, TGA e SEM-EDX. Referidos pesquisadores empregaram pasta com materiais cimentícios, que possuíam relação água/materiais cimentícios que oscilou entre 0,285 e 0,36. As pastas foram produzidas com diferentes teores de adições minerais, as quais foram substituídas por cimento. A relação água/materiais cimentícios foi ajustada para manter a mesma consistência das pastas. O quadro 2, apresenta as adições, proporções e misturas empregadas na referida pesquisa.

Quadro 2 - Adições minerais individuais e combinadas e suas devidas proporções.

Misturas	PC (PC)	MgO (M)	Bentonita (B)	Cal virgem (L)	Água
Minerais Individuais					
COM (PC 100)	100				28,5
PC97,5M2,5	97,5	2,5			29,2
PC95 M5	95	5			30
PC90M10	90	10			33
PC97,5B2,5	97,5		2,5		30,3
PC95B5	95		5		32
PC90B10	90		10		35,5
PC97,5L2,5	97,5			2,5	29,5
PC95L5	95			5	30,5
PC90L10	90			10	32,5
Minerais combinados	PC (PC)	MgO (M)	Bentonita (B)	Cal virgem (L)	Água
PC90M5B5	90	5	5		33,5
PC85M10B5	85	10	5		35
PC90M5L5	90	5		5	32
PC85M10L5	85	10		5	33
PC85M5B5L5	85	5	5	5	35,5
PC80M10B5L5	80	10	5	5	36

Dados obtidos de Qureshi *et al.*, (2018).

Dentre as conclusões, tem-se as seguintes: a) em relação a resistência nenhuma pasta produzida com a combinação de adição individual e cimento resultou em resistência superior a amostra de referência, nem mesmo quando foram produzidas pastas com um conjunto de adições; b) em relação a capacidade de autoreparo foi possível identificar um aumento da capacidade de autoreparo com o tempo de exposição, em todas as amostras. O Gráfico 1 apresentado, revela os diferentes desempenhos, em função das adições empregadas individualmente ou de forma combinada.

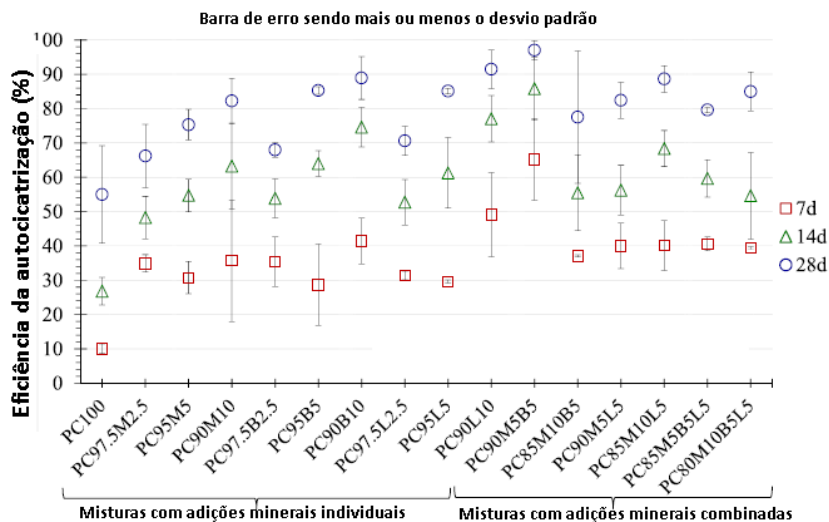


Figura 5 - Gráfico do comportamento do autoreparo em função do tempo e dos minerais expansivos empregados.

A partir do gráfico é possível concluir que em relação as adições minerais individuais a que apresentou melhor desempenho foi aquela pasta em que a combinação foi de 90% de cimento e 10% de

Bentonita, (PC90B10), para a idade de 28 dias. Para as pastas com adições minerais combinadas o melhor desempenho foi apresentado pela combinação de 90% PC, 5% de MgO e 5% de Bentonita.

Em relação a capacidade de recuperação da resistência à flexão os resultados foram os seguintes:

Para a grande maioria das amostras a capacidade de recuperação foi inferior a 35%, com exceção das misturas produzidas com PC85M5B5L5, a qual apresentou recuperação próxima aos 40% e a mistura PC90M5B5, que recuperou a resistência à flexão em 60%.

Em relação ao desempenho do autoreparo por meio da permeabilidade a gás, os resultados serão apresentados na forma de gráfico, na figura 6, para melhor entendimento. Os gráficos são provenientes de Qureshi *et al.*, (2018).

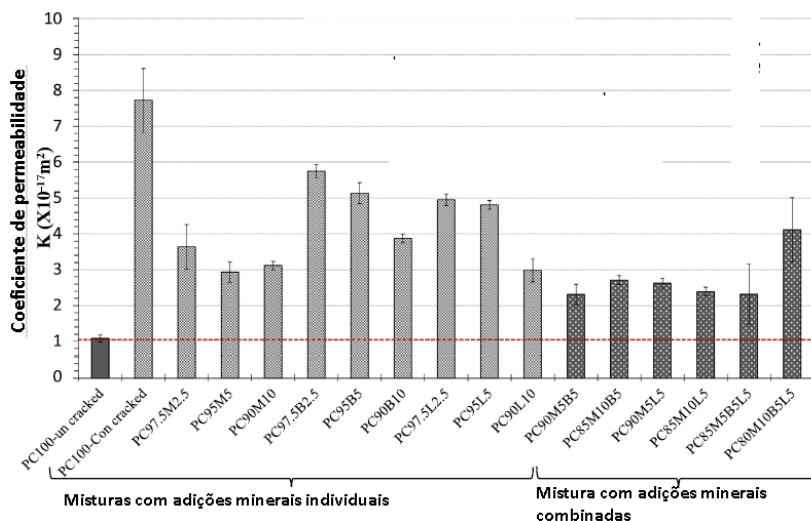


Figura 6 – Comportamento da permeabilidade ao gás após autoreparo de pastas com adições minerais individuais e com adições minerais combinadas, fonte Qureshi *et al.*, (2018).

Analisando-se o gráfico é possível constatar que o desempenho das pastas com adições minerais é bem variado, contudo percebe-se que as misturas PC95M5, PC90M10 e PC90L10, têm os melhores desempenhos e, quando se analisa o desempenho das pastas com adições combinadas e levando em consideração a variância, apenas a amostra PC80M10B5L5 difere das demais. Excluindo-se essa mistura, pode-se concluir que as misturas com adições combinadas foram mais eficientes que as misturas com adições simples.

Além dessas constatações, os autores concluíram que os produtos resultantes da hidratação e do inchaço das adições minerais expansivos contribuíram efetivamente para a produção de materiais autoreparadores e, que fissuras na faixa de 180 μm foram eficientemente autorecuperadas, após 28 dias, quando uma combinação de minerais foi empregada. Além disso, a autoregeneração propiciou ligação das fissuras (recuperação de força) e a selagem (aproximação física de fissuras através da cristalização) e, conseqüente melhoria no desempenho da durabilidade.

Qureshi *et al.*, (2019) deram continuidade aos estudos de autoreparo objetivando otimizar a mistura de adições minerais expansivas, adotando como referência a recuperação de carga, eficiência de selagem de trincas e permeabilidade a gases. Os autores consideraram que substituições superiores a 15% produzem quedas na

resistência e assim, mantiveram esse valor como limite. Nessa pesquisa, que deu continuidade a primeira, os pesquisadores mantiveram constante a relação água/cimento, em 0,35, e a trabalhabilidade das pastas, para tanto empregaram aditivo superplastificante. Para contextualizar a pesquisa e fazer a referida discussão é importante apresentar a tabela EEE, com as adições e proporções empregadas, para posteriormente apresentar as principais conclusões. O quadro 3, apresenta as combinações empregadas pelos referidos autores.

Quadro 3 - Adições minerais utilizadas em substituição ao cimento CP-I-42.5. Fonte Qureshi *et al.*, (2019)

Combinações das misturas (substituição em massa, em (%))							
Mistura	PC	MgO (92/200)	Bento nita	CaO	a/cm	Super plast	Flow- table
	%	%	%	%	%	%	mm
COM (PC 100)	100	0	0	0	35	0	199,5
PC87,5M7,5B2,5L2,5	87,5	7,5	2,5	2,5	35	1,05	206
PC85M7,5B5L2,5	85	7,5	5	2,5	35	2,08	203,5
PC85M7,5B2,5L5	85	7,5	2,5	5	35	1,09	201
PC87,5M5B5L2,5 (OPT-1)	87,5	5	5	2,5	35	2,08	205
PC87,5M5B2,5L5 (OPT-2)	87,5	5	2,5	5	35	1,09	204,5

Qureshi *et al.*, (2019) concluíram que embora houvesse queda na resistência à compressão decorrente da substituição das adições, o

desempenho das misturas com adições, em relação o autoreparo, era muito superior à mistura de referência, COM, (PC 100). Os gráficos apresentados na Figura 7 são provenientes do artigo supracitado.

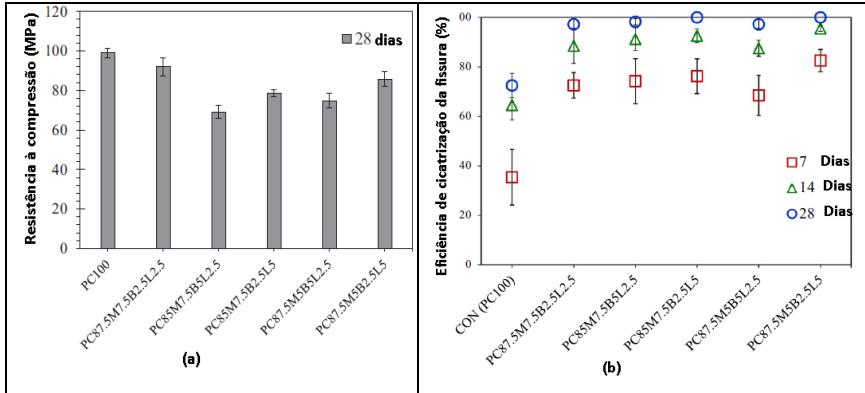


Figura 7 - (a) Resistência à compressão de pastas com $a/cm = 0,35$ e (b) eficiência do autoreparo em (%). Fonte Qureshi *et al.*, (2019)

Conforme Qureshi *et al.*, (2019), o motivo das pastas aditivadas com maior teor de bentonita apresentaram menor resistência é que a bentonita absorve grande quantidade de água, o que contribui bastante para hidratação e atua como material de preenchimento, ao passo que MgO e CaO demandam menos água e são mais compatíveis com o cimento durante o processo de hidratação. Em relação a capacidade de regeneração das fissuras, os pesquisadores constataram que as altas proporções de cal virgem (CaO) apresentaram mais rápidas e mais elevadas tendências de autoregeneração, e que isso ficou evidente na mistura PC87.5M5B2.5L5, a qual demonstrou os melhores desempenhos

seguidos pelas outras misturas. Enquanto a eficiência de vedação foi de cerca de 100% após 28 dias em todas as misturas minerais, foi apenas cerca de 70% para as misturas PC100. Da mesma forma, enquanto a capacidade de recuperação da resistência foi de até 67% em misturas contendo minerais, essa mesma propriedade foi de apenas 15% nas misturas de PC100. A mistura ótima das adições minerais pode ser associadas às proporções de 5–7,5% de MgO, de 2,5–5% de bentonita e de 2,5–5% de cal virgem, com uma substituição de no máximo de 15% do cimento.

Com base nesses resultados, não é difícil ficar otimista com o potencial de autoregeneração dessas combinações de adições, contudo deve-se, uma vez mais, lembrar que o estudo foi realizado com pastas, com baixa relação água/materiais cimentantes igual a 0,35, por essa razão, seria interessante analisar o compartimento dessas adições em argamassas e concretos, empregando-se diferentes relações água/materiais cimentícios, empregando agregados com diferentes dimensões máximas características e, verificando o desempenho da autoregeneração em diferentes condições de exposição.

REFERÊNCIAS

Ahn, T.-H.; Kishi, T. Crack Self-healing Behavior of Cementitious Composites Incorporating Various Mineral Admixtures. *Journal of Advanced Concrete Technology*, v. 8, n. 2, p. 171-186, 2010.

Azarsa, P.; Gupta, R.; Biparva, A. Assessment of self-healing and durability parameters of concretes incorporating crystalline admixtures and Portland Limestone Cement. *Cement and Concrete Composites*, v. 99, p. 17-31, 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.02.017>

Bentur, A.; Ish-Shalom, M. Properties of type K expansive cement of pure components II. Proposed mechanism of ettringite formation and expansion in unrestrained paste of pure expansive component. *Cement and Concrete Research*, v. 4, n. 5, p. 709-721, 1974. doi: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(74\)90043-X](https://doi.org/10.1016/0008-8846(74)90043-X)

Borg, R. P.; Cuenca, E.; Brac, E. M. G.; Ferrara, L. Crack sealing capacity in chloride-rich environments of mortars containing different cement substitutes and crystalline admixtures. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, v. 7, n. 3, 2018. doi: <https://doi.org/10.1080/21650373.2017.1411297>

Cohen, M. D. Modeling of expansive cements. *Cement and Concrete Research*, v. 13, n. 4, p. 519-528, 1983. doi: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(83\)90011-X](https://doi.org/10.1016/0008-8846(83)90011-X)

Cuenca, E.; Tejedor, A.; Ferrara, L. A methodology to assess crack-sealing effectiveness of crystalline admixtures under repeated cracking-healing cycles. *Construction and Building Materials*, v. 179, p. 619–632, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.261>

Ferrara, L.; Krelani, V.; Moretti, F. On the use of crystalline admixtures in cement based construction materials: from porosity reducers to promoters of self healing. *Smart Materials and Structures*, v. 25, n. 8, 2016. doi: 10.1088/0964-1726/25/8/084002

Ish-Shalom M, Bentur A. Properties of type K expansive cement of pure components III. Hydration of pure expansive component under varying restraining condition. *Cement and Concrete Research*, v. 5, n. 2, p. 139-152, 1975. doi: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(75\)90072-1](https://doi.org/10.1016/0008-8846(75)90072-1)

Jiang, Z.; Li, W.; Yuan, Z.; Yang, Z. Self-healing of cracks in concrete with various crystalline mineral additives in underground environment. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater.Sci, Ed.*, v. 29, n. 5, p. 938-944, 2014. doi: <https://doi.org/10.1007/s11595-014-1024-2>

Kanellopoulos, A.; Qureshi, T. S.; Al-Tabbaa, A. Glass encapsulated minerals for self-healing in cement based composites. *Construction and Building Materials*, v. 98, p. 780-791, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.127>

Kishi, T.; Ahn, T-H.; Hosoda, A.; Suzuki, S.; Takaoka, H. Self-healing behaviour by cementitious recrystallization of cracked concrete incorporating expansive agent. *Proceedings of the First International Conference on Self Healing Materials*, 18-20 April 2007, Noordwijk aan Zee, The Netherlands.

Mehta, P. K. Mechanism of expansion associated with ettringite formation. *Cement and Concrete Research*, v. 3, n. 1, p. 1-6, 1973. doi: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(73\)90056-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(73)90056-2)

Nagataki, S.; Gomi, H. Expansive admixtures (mainly ettringite). *Cement and Concrete Composites*, v. 20, n. 2-3, p. 163-70, 1998. doi: [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(97\)00064-4](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(97)00064-4)

Qureshi, T. S.; Al-Tabbaa, A. The effect of magnesia on the self-healing performance of Portland cement with increased curing time. *1st International Conference on Ageing of Materials & Structures*, Delft, p. 635-642, 2014.

Qureshi, T. S.; Al-Tabbaa, A. Self-healing of drying shrinkage cracks in cement based materials incorporating reactive MgO. *Smart Materials and Structures*, v. 25, n. 8, 2016. doi: 10.1088/0964-1726/25/8/084004

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. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.030>

Qureshi, T. S.; Kanellopoulo, A.; Al-Tabbaa, A. Autogenous self-healing of cement with expansive minerals-I: Impact in early age crack healing. *Construction and Building Materials*, v. 192, p. 768-784, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.143>

Qureshi, T. S.; Kanellopoulos, A.; Al-Tabbaa, A. Autogenous self-healing of cement with expansive minerals-II: Impact of age and the role of optimised expansive minerals in healing performance. *Construction and Building Materials*, v. 194, p. 266-275, 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.027>

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. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.091>

Yamazaki, Y.; Kamiaka, H.; Kobayashi, S.; Hirose, T. Expansion mechanism and hydration of expansive cement. *CAJ Review of the 34th General Meeting*, v. 34, p. 59-61, 1980.

Mecanismos de autoreparo empregando-se bactérias

4.1 Atividade metabólicas realizadas pelas bactérias que resultam na formação do Carbonato de Cálcio

A introdução da biotecnologia aplicada ao concreto levou ao desenvolvimento de um novo conceito o "concreto microbiano" ou "bio-concreto". Para Seifan & Berenjian (2018), existem evidências geológicas consideráveis de que as bactérias funcionam como agentes de nucleação de cristais, pois possuem elevada relação superfície volume (Ferris *et al.*, 1996; Warren & Haack, 2001). Conforme Wang *et al.*, (2016), na última década os benefícios dos microrganismos para materiais de construção, pedras e concreto vem sendo gradualmente divulgados e sob extensa investigação. Os benefícios são principalmente devidos à biomineralização induzida por microorganismos, especificamente à precipitação de CaCO_3 induzida por bactérias. O efeito da precipitação bacteriana de CaCO_3 nas propriedades dos materiais de construção tem sido amplamente discutida (De Belie, 2010; De Muynck *et al.*, 2010; Kumar *et al.*, 2011; Siddique & Chahal, 2011; Achal & Mukherjee, 2015).

Lee & Park (2018) afirmam que várias espécies bacterianas já foram relatadas como indutoras da precipitação de carbonato de cálcio, por meio de atividades metabólicas, tais como a ureólise, fotossíntese, amonificação, desnitrificação, redução de sulfato e

oxidação de metano. A atividade de biomineralização, na qual pode-se empregar várias cepas bacterianas, tem se tornado um importante tópico de pesquisa durante a última década, dado que oferece benefício positivo, ao selar e vedar ou cicatrizar as fissuras do concreto e aumentar a durabilidade.

De acordo com Wang *et al.*, (2016), quase todos os tipos de bactérias podem mediar a precipitação de CaCO_3 , se as adequadas condições forem oferecidas (Boquet *et al.*, 1973). Tanto as bactérias autotróficas quanto heterotróficas estão envolvidas no processo de precipitação. Existem vários tipos de mecanismos de precipitação do bio- CaCO_3 , os quais dependem das diferentes vias metabólicas.

Wang *et al.*, (2016), referindo-se os mecanismos fundamentais para a precipitação do CaCO_3 , fazem um resumo, o qual é apresentado no quadro 4.

Quadro 4 - Diferentes caminhos metabólicos, para a precipitação do carbonato de cálcio, por meio das bactérias, fonte Wang *et al.*, (2016).

Diferentes caminhos metabólicos para a precipitação do carbonato de cálcio via bactérias

Bactéria Autotrófica	Bactéria Heterotrófica
<p>Metanogênese não metilotrófica</p> <p>Fotossíntese anoxigênica</p> <p>Fotossíntese oxigênica</p>	<p>Ciclo do Nitrogênio</p> <ul style="list-style-type: none"> Amonificação de aminoácidos Degradação da ureia e ácido urico Redução dissimilatória de nitratos <p>Ciclo do enxofre</p> <ul style="list-style-type: none"> Redução dissimilatória de sulfatos <p>Utilização de carbono orgânico</p>

Conforme Anbu *et al.*, (2016) existem três diferentes mecanismos envolvidos na produção de biominerais: (1) mineralização biologicamente controlada, a atividade celular direciona especificamente a formação de minerais (Lowenstam & Weiner, 1989; Benzerara *et al.*, 2011; Phillips *et al.*, 2013). Nesse mecanismo os

organismos controlam a nucleação e o crescimento dos minerais. Os minerais são diretamente sintetizados em uma localização específica no interior ou sobre as células, mas sob certas condições; (2) mineralização biologicamente influenciada é um processo através do qual a precipitação passiva do mineral é causada pela presença de matéria orgânica na superfície celular, como substâncias poliméricas extracelulares associadas a biofilmes (Benzerara *et al.*, 2011; Phillips *et al.*, 2013); (3) mineralização biologicamente induzida, que consiste na modificação química do ambiente, devido atividade biológicas, que resulta em uma supersaturação e na precipitação de minerais (Lowenstam & Weiner, 1989; Stocks-Fischer *et al.*, 1999; De Muynck *et al.*, 2010; Phillips *et al.*, 2013).

Anbu *et al.*, (2016) relata que previamente, a formação da precipitação do carbonato de cálcio foi proposta para ocorrer através de diferentes mecanismos como a fotossíntese, hidrólise da uréia, sulfatoredução, oxidação de sulfeto anaeróbico e biofilme e substâncias poliméricas extracelulares.

Conforme Wang *et al.*, (2016), as bactérias podem alterar as condições químicas do meio ambiente, devido às suas atividades metabólicas, assim elas podem criar condições de supersaturação que propiciam a precipitação de uma fase mineral específica. Células bacterianas podem servir como locais de nucleação para a precipitação. Os micro-organismos podem afetar a microprecipitação, pois possuem capacidade de criar um ambiente alcalino, através de várias atividades e condições fisiológicas, as quais

têm sido atribuídas como o papel principal na biossíntese de carbonato de cálcio (De Muynck *et al.*, 2010). Por exemplo, a taxa de reação da hidrólise da uréia, após ser catalisada pela urease bacteriana, é aproximadamente 10^{14} vezes superior do que a taxa não catalisada (Benini *et al.*, 1996).

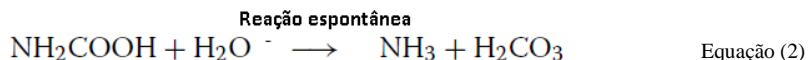
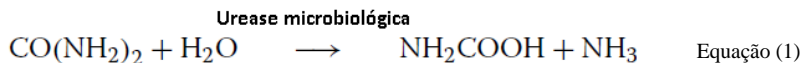
Deve-se considerar que a maior produção de carbonato de cálcio contribui para preencher mais espaços das fissuras e dos poros e esse fenômeno aumenta a eficiência do concreto bio-auto-regenerativo, dessa forma deve-se encontrar o mecanismo de precipitação mais eficaz possível.

Conforme Anbu *et al.*, (2016), a precipitação de carbonato de cálcio induzida por microorganismos (MICP), refere-se à formação de carbonato de cálcio a partir de uma solução supersaturada, devido à presença de suas células microbianas e atividades bioquímicas (Bosak, 2011). Durante o MICP, os organismos são capazes de secretar um ou mais produtos metabólicos (CO_3^{2-}) que reagem com íons (Ca^{2+}) no ambiente, resultando na precipitação subsequente de minerais.

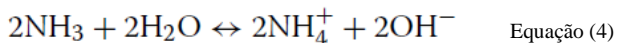
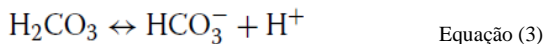
A precipitação de carbonato de cálcio por bactérias via hidrólise da uréia é o método mais utilizado (Hammes & Verstraete, 2002; DeJong *et al.*, 2010; De Muynck *et al.*, 2010).

Conforme Anbu *et al.*, (2016), durante o processo de precipitação via hidrólise da uréia, um mol de uréia é hidrolisado em um mol de amônia e um mol de ácido carbônico, conforme Equação (1), o qual é espontaneamente hidrolisado em outro mol de amônia e

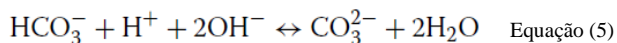
ácido carbônico, de acordo com a Equação (2) (Stocks-Fischer *et al.*, 1999; Burne & Chen, 2000; Hammes *et al.*, 2003).



Esses dois produtos NH_3 e H_2CO_3 são equilibrados em água para formar bicarbonato, conforme Equação (3) e formar dois mols de Amônio e dois moles de íons de hidroxílas, conforme Equação (4).

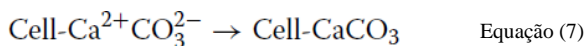
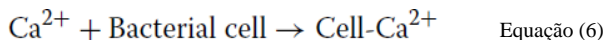


Os íons de hidroxílas produzem aumento no pH, o qual produz mudança de equilíbrio do bicarbonato, resultando na formação de íons de carbonato (Fujita *et al.*, 2008), conforme Equação (5).



Essa mudança pode então precipitar os íons metálicos. A geração de íons de amônio aumenta o pH local e a reação continua espontaneamente para formar carbonato de cálcio (Ferris *et al.*, 1996; Mitchell & Ferris, 2005). A precipitação do carbonato de cálcio ocorre

sobre a superfície das células das bactérias, se houver suficiente concentração de íons de Ca^{2+} e de CO_3^{2-} na solução, conforme, equações (6) e (7) e figura 8, proveniente do artigo de De Muynck *et al.*, (2010).



Para Seifan & Berenjian (2018), o primeiro passo para a formação de cristais é a interação estequiométrica entre íons metálicos com grupos químicos reativos, gerados por microorganismos e, que reside principalmente no peptidoglicano. É conhecido que as paredes celulares bacterianas têm uma carga negativa líquida e a magnitude desta carga varia de cepa para cepa. A disponibilidade de grupos funcionais no envelope celular, como grupos carboxila ou fosfato em ácidos teicóicos, é a principal razão para conceder uma carga negativa em cepas Gram-positivas (Scott & Barnett, 2006). No entanto, a carga negativa em bactérias Gram-negativas é principalmente devido à presença de fosfolipídios e lipopolissacarídeos na membrana celular (Seifan *et al.*, 2018). Isso cria uma forte afinidade eletrostática para atrair cátions e a subsequente cristalização, devido a ligação de cátions divalentes, com a parede celular carregada negativamente. Seguido à nucleação, ocorre o crescimento e o mineral é depositado na superfície

do cristal. A precipitação do carbonato de cálcio ocorre sobre a superfície das células das bactérias, conforme figura 8.

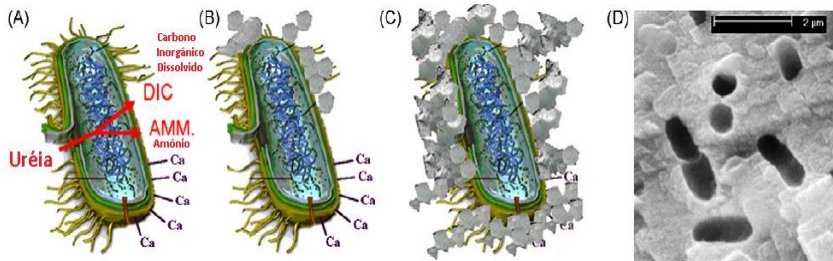


Figura 8 - Representação simplificada dos eventos ocorridos durante a precipitação de carbonato induzida por hidrólise ureolítica. Os íons de cálcio na solução são atraídos para a parede celular bacteriana devido à carga negativa da bactéria. Após a adição de ureia às bactérias, o carbono inorgânico dissolvido (DIC) e o amônio (AMM) são liberados no microambiente da bactéria (A). Na presença de íons cálcio, isso pode resultar em supersaturação local e, portanto, em precipitação heterogênea de carbonato de cálcio na parede celular bacteriana (B). Depois de um tempo, a célula inteira fica encapsulada (C), limitando a transferência de nutrientes, resultando em morte celular. A imagem (D) mostra as impressões de células bacterianas envolvidas na precipitação de carbonato. Imagem proveniente do artigo de De Muynck *et al.*, (2010).

A Figura 9, retirada do artigo de Seifan e Berenjian (2018), mostra a interação entre os íons metálicos e a parede celular, tanto das bactérias Gran-positivas, quanto com as bactérias Gran-negativas.

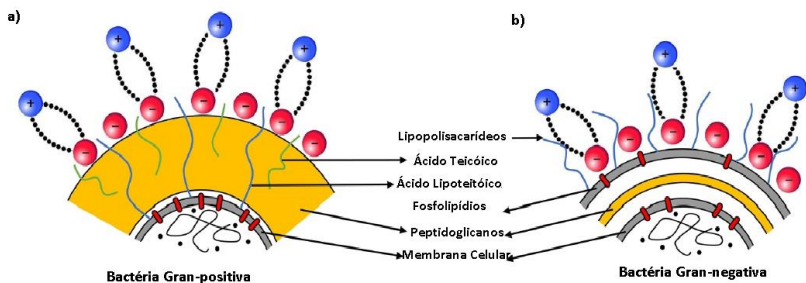


Figura 9 - Interação entre íons metálicos e as paredes celulares das bactérias a) Gran-positivas, b) Gran-negativas. Imagem proveniente do artigo de Seifan & Berenjian (2018).

De acordo com Anbu *et al.*, (2016), o processo de precipitação do carbonato de cálcio (CaCO_3) é um mecanismo simples e, facilmente controlável do MICP, que pode produzir altas concentrações de CaCO_3 em curto período de tempo (Dhami *et al.*, 2013a). A urease influencia o processo químico associado com a formação de biominerais, através de quatro parâmetros diferentes (Hammes & Verstraete, 2002), tais como: pH; concentração de carbono inorgânico dissolvido (DIC); concentrações de cálcio; e a disponibilidade de locais de nucleação. Os três primeiros parâmetros influenciam a concentração de íons de carbonato (CO_3^{2-}) (isto é, estado de saturação), enquanto o último parâmetro (isto é, disponibilidade de locais de nucleação) é muito importante para a formação estável e contínua de carbonato de cálcio (Phillips *et al.*, 2013). No processo de biomineralização, as bactérias servem como locais de nucleação, através dos quais o carbonato de cálcio precipita. Todos esses parâmetros afetam grandemente a atividade ureolítica ou a formação de cristais de CaCO_3 .

A hidrólise da ureia é um processo extremamente lento ($3 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$). Contudo, na presença da enzima urease a hidrólise da uréia pode aumentar substancialmente ($3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$). Além disso, atividade ureolítica e a capacidade de formação de CaCO_3 das bactérias é afetado significativamente pela concentração de ureia disponibilizada no sistema (Xu *et al.*, 2018).

Anbu *et al.*, (2016), relatam que muitas bactérias produtores de urease tem sido investigadas, incluindo *Aerobacter aerogenes*, B.

megaterium, *B. subtilis*, *Bacillus* sp. CR2, *B. thuringiensis*, *D. halophila*, *Halmonas eurihalina*, *Helicobacter pylori*, *Kocuria flava* CR1, *L. sphaericus* CH5, *Methylocystis parvum*, *Myxococcus xanthus*, *Proteus mirabilis*, *Pseudomonas denitrificans*, *Spoloactobacillus* sp., *Sporosarcina ginsengisoli* and *Sporosarcina pasteurii* (Perez–Perez *et al.*, 1994; Rivadeneira *et al.*, 1996, 1998; Stocks-Fischer *et al.*, 1999; Ben Chekroun *et al.*, 2004; Karatas *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2009; Achal *et al.*, 2011, 2012; Dhami *et al.*, 2013b, 2014; Gorospe *et al.*, 2013; Achal & Pan, 2014; Ganendra *et al.*, 2014; Kang *et al.*, 2014).

Para Amiri *et al.*, (2018) os esporos mais comumente usados, que podem induzir a precipitação do carbonato de cálcio, são os seguintes: *Shewanella*; *Bacillus megaterium*; *Bacillus cohnii*; *Sporosarcina pasteurii* (formalmente conhecidas como *Bacillus pasteurii*); *Bacillus subtilis*; *Escherichia coli*; *Lysinibacillus sphaericus* (*Bacillus sphaericus*) e *Bacillus halodurans*.

Seifan & Berenjian (2018), com base em revisão bibliográfica afirma que o *B. sphaericus* é a bactéria mais utilizado nos processos de MICP, onde um meio enriquecido com uréia tem sido usado. Em adição outros tipos dessa espécie tais como *B. megaterium* (Achal *et al.*, 2011) e *B. lentus* (Wei *et al.*, 2015) tem sido reportados como potentes bactérias para o processo de MICP.

Bactérias ureolíticas positivas são principalmente aeróbicas, portanto o crescimento bacteriano e a biossíntese de carbonato de cálcio são inibidos sob condições limitantes de oxigênio. Entretanto,

as bactérias desnitrificadoras podem iniciar, anaerobicamente, o processo de MICP usando nitrato, como um receptor de elétrons, para a oxidação da matéria orgânica e indução do carbonato. Em comparação com as bactérias ureolíticas, as cepas desnitrificadoras têm menor capacidade de induzir a precipitação de carbonato de cálcio, o que pode afetar a funcionalidade dos processos MICP (Seifan & Berenjian, 2018).

Conforme Anbu *et al.*, (2016), as concentrações elevadas de células bacterianas (de 10^6 a 10^8 células) aumentam a quantidade de precipitação de Calcita pelo MICP, através de aumentos na concentração de urease para a hidrólise da ureia (Okwadha & Li, 2010). Portanto, a hidrólise da uréia tem uma relação direta com as concentrações de células bacterianas (Ng *et al.*, 2012).

Anbu *et al.*, (2016), citando (Ferrer *et al.*, 1988; Hammes & Verstraete, 2002; Dhami *et al.*, 2013b), relata que a composição do meio de cultura ou cultura pode também afetar a morfologia do cristal, porque diferentes espécies bacterianas são capazes de precipitar diferentes quantidades, formas e tipos de cristais de carbonato a partir do mesmo meio químico.

O carbonato de cálcio tem vários tipos de polimorfos, com diferentes propriedades físicas e mecânicas, que impactam significativamente na qualidade dos precipitados. O aspecto morfológico é uma das características mais relevantes, pois ele pode afetar a eficácia do MICP.

A depender das fontes de cálcio, pode-se ter diferentes formas de carbonato de cálcio.

Para Seifan *et al.*, (2018), deve-se considerar que a eficácia do processo de precipitação do carbonato de cálcio, induzida microbiologicamente, (MICP), depende muito da quantidade e qualidade de minerais induzidos.

Embora muitos pesquisadores tenham empregado diferentes fontes para a indução do carbonato de cálcio, o cloreto de cálcio é a melhor fonte para induzir a precipitação (Achal & Pan, 2014). A Figura 10, apresenta a relação entre as fontes de cálcio e as diferentes formas de carbonato de cálcio.

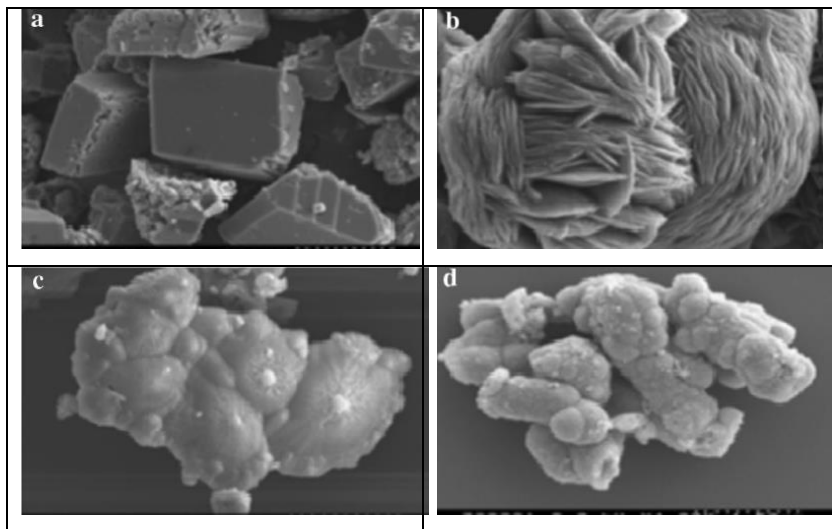


Figura 10 - Formas dos cristais em função das fontes de cálcio: (a) Cloreto de cálcio, induz a formação de Calcita; (b) Acetato de cálcio, induz a formação de Vaterite; (c) Lactato de cálcio, induz a formação de uma forma complexa de Vaterite; (d) Glucanato de cálcio, induz a formação de forma complexa de Vaterite (Anbu *et al.*, (2016). Imagens de Gorospe *et al.*, (2013).

Seifan & Berenjian (2018), cita que Martin *et al.*, (2012), comprovaram que a atividade de *Sporosarcina pasteurii* (NCIMB 8841) foi inibida sob condição anóxica (anoxia é a "ausência" de oxigênio) e, que espécies de *Bacillus* apresentaram maior atividade sob diferentes condições ambientais (Seifan *et al.*, 2017).

Para Ducasse-Lapeyrusse *et al.*, (2017) as cepas bacterianas produtoras de carbonato de cálcio são bactérias alcalinofílicas e, portanto, sobrevivem em pH de neutros até um pH de 11; elas crescem em meio específico e modificam seu ambiente, alterando o pH, o que produz novos produtos químicos e que promovem a nucleação de cristais de Calcita. Quando as fissuras surgem no concreto, os esporos de bactérias são ativados pela presença da água e do oxigênio, que penetram por meio das rachaduras e, assim ao se alimentarem do substrato, (por exemplo, lactato de cálcio), decompondo-o, nas superfícies rachadas, elas produzem CaCO_3 (bio-mediado), o qual preenche as fissuras (Choi *et al.*, 2017). Essa abordagem envolve a presença de precursor, que é um composto químico que fornece reagentes para a formação de carbonato de cálcio, especificamente, o íon cálcio (Ca^{2+}) e o íon carbonato (CO_3^{2-}), por meio de sais de cálcio, como o lactato de cálcio ($[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}] 2\text{Ca}$). Entretanto, as cepas bacterianas suportam pH de até 11, conseqüentemente, não podem se desenvolver em pH de 13, que é o valor aproximado do pH do concreto, conforme relatado por Ducasse-Lapeyrusse *et al.*, (2017). Em decorrência disso, o processo de precipitação do carbonato de cálcio, induzido microbiologicamente (MICP), só pode ocorrer após

uma diminuição do pH. Sabe-se que quando concreto de cobrimento é exposto ao ar, por várias semanas e, em adequadas condições de umidade, ele acaba ficando carbonatado.

A carbonatação pode reduzir o pH na superfície da fissura para valores em torno de 9 e, assim o processo pode ocorrer, caso exista umidade suficiente. Por outro lado, quando concreto ao redor das barras de aço possuir pH em torno de 9 ele pode, potencialmente, despassar as armaduras, as quais na presença de oxigênio e umidade, dão início ao processo de corrosão por carbonatação. Ou seja, as condições almejadas para que o processo de precipitação do carbonato de cálcio, induzido microbiologicamente, ocorra são as mesmas almejadas para que o processo corrosivo dê início.

De acordo com Xu *et al.*, (2018), em termos de eficácia do sistema de autoreparo, o processo que utiliza o caminho ureolítico apresenta-se como o mais eficaz, devido a elevada taxa de precipitação de CaCO_3 . Na via metabólica da ureólise, conforme Seifan *et al.*, (2018), as bactérias de urease positiva são necessárias para gerar a enzima urease, para catalisar a hidrólise da ureia. A enzima urease dos microorganismos, como o *Bacillus*, inicia a precipitação do carbonato de cálcio convertendo a ureia em amônia e CO_2 (o CO_2 combina-se com a Portlandita para formar Calcita, e a amônia converte-se em amônio). Quando as bactérias hidrolizam a uréia e, tem-se como resultado o fornecimento de íons de carbonato, os quais ao se combinarem com a Portlandita formam o carbonato de cálcio. Contudo, concomitantemente, tem-se diminuição do pH,

devido a produção de íons de amônio, os quais podem ser prejudiciais ao concreto (Jauberthie & Rendell, 2003). Por outro lado, conforme Souradeep *et al.*, (2017), durante esse processo o oxigênio é consumido, reduzindo a probabilidade da corrosão das armaduras.

Para Choi *et al.*, (2017) muitas das bactérias ureolíticas dificilmente sobrevivem em ambientes altamente alcalinos e/ou aos processos severos, que ocorrem durante a mistura e a consolidação de concreto. Xu *et al.*, (2018) salientam, ainda, os efeitos posteriores a pega e endurecimento, evidenciando a contínua redução de espaços destinados às bactérias devido à retração do concreto, com a conseqüente redução das condições de sobrevivência. Além disso, conforme Wang *et al.*, (2012) a atividade bacteriana decresce drasticamente em ambiente com pH superior a 12, como é o caso do pH, nos poros do concreto. Como os esporos são mais resistentes a condições adversas do que as células vegetativas, a injeção de esporos ou esporos encapsulados é recomendada para maximizar a sobrevivência bacteriana (Lee & Park, 2018).

Faz-se necessário compreender que uma vez que as bactérias são introduzidas nos materiais cimentícios (pasta, argamassa ou concreto), elas devem suportar elevada alcalinidade, altas temperaturas e longo período de inatividade no interior do concreto, antes que as fissuras surjam. Portanto, conforme Lee & Park (2018), para que os processos, realizados pelos microrganismos no interior do concreto, sejam bem-sucedidos duas condições devem ser atendidas:

- a) sobrevivência das bactérias, capazes de precipitar carbonato de

cálcio dentro da matriz de concreto e b) suficiente desempenho no autoreparo, quando do surgimento das fissuras. Desafortunadamente, existem fatores limitantes relacionados ao ambiente interno concreto, os quais incluem: pH alcalino, tão alto quanto 13; baixa disponibilidade de oxigênio; e altas pressões e temperaturas, vinculadas ao processo de produção e hidratação de concreto. Assim, a cepa bacteriana deve ser alcalinizante e capaz de formar esporos para poder sobreviver à essas condições extremas.

Para contornar as condições adversas foram desenvolvidos condutores ou portadores, os quais são frequentemente usados para imobilizar as bactérias e protegê-las da exposição direta dessas condições extremas.

Wang *et al.*, (2014) analisaram a capacidade de autoreparo de argamassas com microcápsulas, contendo esporos, e concluíram que, ao utilizarem as bactérias, o desempenho das argamassas com as microcápsulas foi de, aproximadamente, 4 vezes superior à argamassa de referência. Enquanto a argamassa contendo bactéria foi capaz de cicatrizar uma fissura com 970 μm , a de referência cicatrizou no máximo 250 μm . Faz-se necessário salientar que esses resultados foram obtidos somente quando a argamassa foi submetida a ciclos de secagem e umedecimento, não tendo ocorrido nenhum processo de autoreparo quando as argamassas ficaram armazenadas em ambiente com umidade relativa igual 95%. Portanto, é imprescindível acautelar-se em relação a aplicação desse procedimento, principalmente quando não houver garantia da condição ideal para o processo de autoreparo,

pois nem mesmo em ambiente com umidade relativa igual a 95% o mecanismo de autoreparo com bactérias foi capaz de ser eficaz, dado que esse procedimento não é de baixo custo, recursos valiosos podem estar sendo aplicados sem nenhum retorno.

Como forma de auxiliar o entendimento, de como é processo de biomineralização do carbonato de cálcio, por meio de bactérias e nutrientes encapsulados, utilizou-se da figura 11, do artigo de Seifan & Berenjian, (2018), na qual é possível compreender a sequência: a) o surgimento das fissuras no material cimentício; b) a ruptura das cápsulas ou dos portadores com bactérias e nutrientes, c) o acesso ao oxigênio e CO_2 e, idealmente, a água; e d) o preenchimento das fissuras, com carbonato de cálcio. Na Figura 11, tem-se representação esquemática do funcionamento do autoreparo das fissuras, por meio da biomineralização, empregando-se bactérias e nutrientes encapsulados.

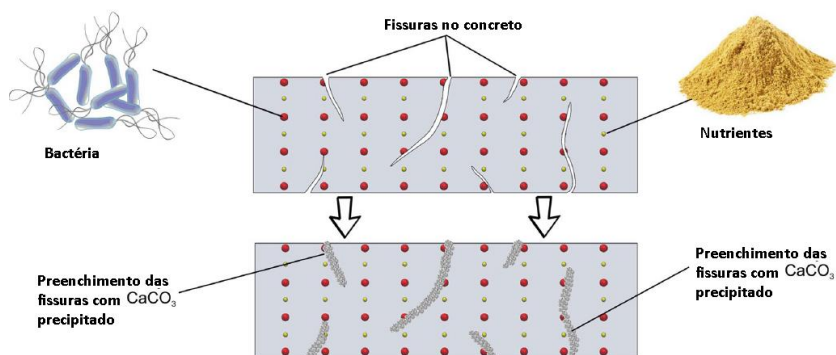


Figura 11 - Representação esquemática do mecanismo de funcionamento do autoreparo com bactérias e nutrientes encapsulados, fonte Seifan & Berenjian, (2018).

Como forma de proteger as bactérias do meio agressivo, Wang *et al.*, (2012) analisaram a viabilidade de empregar sílica gel e poliuretano como condutores, como forma de proteger as bactérias. Alazhari *et al.*, (2018) utilizaram os poros da argila expandida como condutor e obtiveram resultados satisfatórios ao substituir em 20% os agregados miúdos por argila expandida, a qual continha esporos e nutrientes, separadamente.

Wang *et al.*, (2012) analisaram o desempenho de partículas de terra diatomácea, em substituição ao agregado miúdo, como meio de encapsulamento de bactérias e nutrientes, em argamassa de cimento com traço 1:3:0,5. Após análise dos resultados, concluíram que a terra diatomácea é eficaz na proteção das bactérias em ambientes com alto pH, como é o da pasta de cimento. O possível mecanismo é que as partículas têm forte capacidade de sorver as células das bactérias, devido elevada superfície específica. Após a sorção a terra diatomácea propicia um tipo de microclima ao redor da bactéria, no qual o pH é menos agressivo que na matriz cimentícia e assim a bactéria pode continuar a decompor a uréia. Na proporção em que se aumentou a quantidade de terra diatomácea na mistura aumentou a taxa de decomposição de uréia, o que indicou maior atividade ureolítica.

Conforme Seifan & Berenjian (2018), apesar do recente progresso na concepção da bio-auto-regeneração do concreto, a eficácia desta nova tecnologia depende muito da disponibilidade de oxigênio. Aeração desempenha papel importantíssimo no crescimento e iniciação de MICP, quando micróbios aeróbicos ou facultativos são

usados. Isso implica que a eficácia do MICP depende estritamente da presença de ar. Neste caso, o sucesso do mecanismo de autoreparo, para cicatrizar as fissuras internas, torna-se menos provável. Como mostrado na Figura 12, a disponibilidade de ar diminui dentro das fissuras do concreto e, conseqüentemente, a probabilidade de precipitação de carbonato de cálcio também diminui.

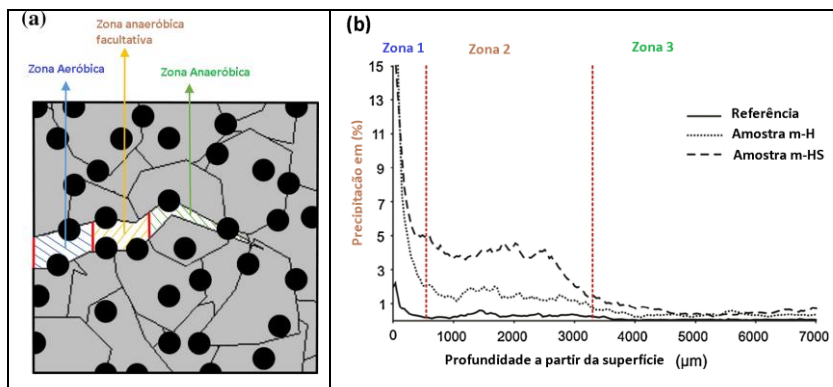


Figura 12 - a) A visão geral da fissura de concreto mostrando a disponibilidade de oxigênio em várias profundidades de fissura, e b) quantificação da precipitação em função da profundidade das amostras, ou seja, (—)Ref ; (.....) incorporados com hidrogéis puros (m – H); e (_ _ _) incorporados com esporos de *B. sphaericus* imobilizados em hidrogel (m-HS). Imagens obtidas de (Wang et al. 2014a)

No processo de decomposição da uréia tem-se de um lado a redução do oxigênio, o que é muito saudável, pois a inexistência ou a presença do oxigênio em quantidades mínimas diminui a probabilidade da corrosão. Por outro lado, tem-se como subproduto o amônio, (NH_4), o qual pode acelerar o processo corrosivo por nitratos. Em relação aos nitratos, Pepenar (2013) fez pesquisa relacionada à corrosão induzida por nitratos, em estruturas de concreto armado. Constatou, em investigação laboratorial realizada em grande número

de amostras de concreto e aço, extraídas dos elementos afetados pela corrosão, evidências de um complexo processo de corrosão, o qual era afetado por diferentes mecanismos. A degradação do concreto consistia em alguns fenômenos de descalcificação e expansão, que levavam ao craqueamento e, finalmente, a uma rápida destruição do concreto. A corrosão sob tensão representa, ainda, outro tipo específico de corrosão do aço em ambientes tão agressivo, quanto esse. Este fenômeno, similar àqueles observados em alguns cabos de aço protendidos, que se caracteriza pela fratura frágil e quebradiça do aço, sem perda de seção transversal de aço e sem perda visível de metal e sem a existência de indicações premonitórias, precisa ser investigado com a devida profundidade.

Conforme Lee & Park (2018) a avaliação da eficácia da capacidade de consolidação de um agente de cura sob várias condições ambientais, em campo, é essencial para o desenvolvimento bem sucedido do concreto bacteriano autorreparador. Ainda assim, certas limitações devem ser superadas antes que essas tecnologias sejam usadas comercialmente. Sugere-se a realização de pesquisas em que se empregue concreto armado e se verifique a interação entre os subprodutos da microbiomineralização, decorrentes do processo ureolítico, e as armaduras. Sugere-se ainda que os ensaios sejam realizados sobre carregamento, onde a fissura permanece constantemente aberta ou que seja reaberta em diferentes períodos para que se possa verificar o desempenho da autoregeneração. Em relação às condições de exposição, que se considerem ciclos de

umedecimento e secagem, empregando soluções e condições similares ao ambiente marinho. Procedendo-se desta forma será possível aproximação mais efetiva da realidade, onde as estruturas estão em permanente carregamento, as fissuras em movimento e o processo corrosivo está quase sempre presente.

REFERÊNCIAS

Achal, V.; Pan, X.; Zhang, D. Remediation of copper-contaminated soil by *Kocuria flava* CR1 based on microbially induced calcite precipitation.

Ecological Engineering, v. 37, n. 10, p. 1601-1605, 2011. doi:

<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2011.06.008>

Achal, V.; Pan, X.; Zhang, D.; Fu, Q. Bioremediation of Pb-contaminated soil based on microbially induced calcite precipitation. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 22, n. 2, p. 244-247, 2012. doi:

<http://dx.doi.org/10.4014/jmb.1108.08033>

Achal, V.; Pan, X. Influence of calcium sources on microbially induced calcium carbonate precipitation by *Bacillus* sp. CR₂. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 173, n. 1, p. 307-317, 2014. doi:

<https://doi.org/10.1007/s12010-014-0842-1>

Achal, V.; Mukherjee, A. A review of microbial precipitation for sustainable construction. *Construction and Building Materials*, v. 93, p. 1224-1235, 2015. doi:

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.04.051>

Alazhari, M.; Sharma, T.; Heath, A.; Cooper, R.; Paine, K. Application of expanded perlite encapsulated bacteria and growth media for self-healing concrete. *Construction and Building Materials*, v. 160, p. 610-619, 2018. doi:

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.086>

Amiri, A.; Azima, M.; Bundur, Z. B. Crack remediation in mortar via biomineralization: Effects of chemical admixtures on biogenic calcium carbonate. *Construction and Building Materials*, v. 190, p. 317-325, 2018. doi:

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.083>

Anbu, P.; Kang, C-H.; Shin, Y-J.; So, J-S. Formations of calcium carbonate minerals by bacteria and its multiple applications. *SpringerPlus*, v. 5, n. 1, p. 250, 2016. doi: <https://doi.org/10.1186/s40064-016-1869-2>

Ben Chekroun, K.; Rodriguez-Navarro, C.; Gonzalez-Munoz, M. T.; Arias, J. M.; Cultrone, G.; Rodriguez-Gallego, M. Precipitation and growth morphology of calcium carbonate induced by *Myxococcus xanthus*: implications for recognition of bacterial carbonates. *Journal of Sedimentary Research*, v. 74, n. 6, p. 868-876, 2004. doi: <https://doi.org/10.1306/050504740868>

Benini, S.; Gessa, C.; Ciurli, S. *Bacillus pasteurii* urease: a heteropolymetric enzyme with a binuclear nickel active site. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 28, n. 6, p. 819-821, 1996. doi: [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(96\)00017-X](https://doi.org/10.1016/0038-0717(96)00017-X)

Benzerara, K.; Miot, J.; Morin, G.; Ona-Nguema, G.; Skouri-Panet, F.; Férard, C. Significance, mechanisms and environmental implications of microbial biomineralization - Importance, mécanismes et implications environnementales de la biominéralisation par les microorganismes. *Comptes Rendus Geoscience*, v. 343, n. 2-3, p. 160-167, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.crte.2010.09.002>

Bosak, T. Calcite precipitation, microbially induced. In: Reitner J, Thiel V (eds) *Encyclopedia of earth sciences series*. Springer, Netherlands, p 223-227, 2011.

Boquet, E.; Boronat, A.; Ramos-Cormenzana, A. Production of calcite (calcium carbonate) crystals by soil bacteria is a general phenomenon. *Nature*, v. 246, p. 527-529, 1973. doi: <https://doi.org/10.1038/246527a0>

Burne, R. A.; Chen, Y-Y. M. Bacterial ureases in infectious diseases. *Microbes and Infection*, v. 2, n. 5, p. 533-542, 2000. doi: [https://doi.org/10.1016/S1286-4579\(00\)00312-9](https://doi.org/10.1016/S1286-4579(00)00312-9)

Chen, L.; Shen, Y.; Xie, A.; Huang, B.; Jia, R.; Guo, R.; Tang, W. Bacteria-mediated synthesis of metal carbonate minerals with unusual morphologies and structures. *Crystal Growth & Design*, v. 9, n. 2, p. 743-754, 2009. doi: <https://doi.org/10.1021/cg800224s>

- Choi, S-G.; Wang, K.; Wen, Z.; Chu, J. Mortar crack repair using microbial induced calcite precipitation method. *Cement and Concrete Composites*, v. 83, p. 209-221, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.07.013>
- De Belie, N. Microorganisms versus stony materials: a love-hate relationship. *Materials and Structures*, v. 43, n. 9, p. 1191-1202, 2010. doi: <https://doi.org/10.1617/s11527-010-9654-0>
- DeJong, J. T.; Mortensen, M. B.; Martinez, B. C.; Nelson, D. C. Biomediated soil improvement. *Ecological Engineering*, v. 36, n. 2, p. 197-210, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.12.029>
- De Muynck, W.; De Belie, N.; Verstraete, W. Microbial carbonate precipitation in construction materials: a review. *Ecological Engineering*, v. 36, n. 2, p. 118-136, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2009.02.006>
- Dhami, N. K.; Reddy, M. S.; Mukherjee, A. Bimineralization of calcium carbonates and their engineered applications: a review. *Frontiers in Microbiology*, v. 4, p. 1-13, 2013a. doi: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2013.00314>
- Dhami, N. K.; Reddy, M. S.; Mukherjee, A. Biomineralization of calcium carbonate polymorphs by the bacterial strains isolated from calcareous sites. *Journal Microbiology and Biotechnology*, v. 23, n. 5, p. 707-714, 2013b. doi: <https://doi.org/10.4014/jmb.1212.11087>
- Dhami, N. K.; Reddy, M. S.; Mukherjee, A. Synergistic role of bacterial urease and carbonic anhydrase in carbonate mineralization. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 172, n. 5, p. 2552-2561, 2014. doi: <https://doi.org/10.1007/s12010-013-0694-0>
- Ducasse-Lapeyrousse, J.; Gagné, R.; Lors, C.; Damidot, D. Effect of calcium gluconate, calcium lactate, and urea on the kinetics of self-healing in mortars. *Construction and Building Materials*, v. 157, p. 489-497, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.115>
- Ferrer, M. R.; Quevedo-Sarmiento, J.; Bejar, V.; Delgado, R.; Ramos-Cormenzana, A.; Rivadeneyra, M. A. Calcium carbonate formation by *Deleya halophila*: effect on salt concentration and incubation temperature.

Geomicrobiology Journal, v. 6, n. 1, p. 49-57, 1988. doi:
<https://doi.org/10.1080/01490458809377821>

Ferris, F. G.; Stehmeier, L. G.; Kantzas, A.; Mourits, F. M. Bacteriogenic mineral plugging. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, v. 35, n. 8, p. 56-61, 1996. doi: <https://doi.org/10.2118/96-08-06>

Fujita, Y.; Taylor, J. L.; Gresham, T. L. T.; Delwiche, M. E.; Colwell, F. S.; McLing, T. L.; Petzke, L. M.; Smith, R. W. Stimulation of microbial urea hydrolysis in groundwater to enhance calcite precipitation. *Environmental Science & Technology*, v. 42, n. 8, p. 3025-3032, 2008. doi: <https://doi.org/10.1021/es702643g>

Ganendra, G.; De Muynck, W.; Ho, A.; Arvaniti, E. C.; Hosseinkhani, B.; Ramos, J. A.; Rahier, H.; Boon, N. Formate oxidation driven calcium carbonate precipitation by *Methylocystis parvus* OBBP. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 80, n. 15, p. 4659-4667, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1128/AEM.01349-14>

Gorospe, C. M.; Han, S. H.; Kim, S. G.; Park, J. Y.; Kang, C. H.; Jeong, J. H.; So, J. S. Effects of Different Calcium Salts on Calcium Carbonate Crystal Formation by *Sporosarcina pasteurii* KCTC 3558. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, v. 18, n. 5, p. 903-908, 2013. doi: <https://doi.org/10.1007/s12257-013-0030-0>

Hammes, F.; Verstraete, W. Key roles of pH and calcium metabolism in microbial carbonate precipitation. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, v. 1, n. 1, p. 3-7, 2002. doi: <https://doi.org/10.1023/A:1015135629155>

Hammes, F.; Boon, N.; de Villiers, J.; Verstraete, W.; Siciliano, S. D. Strain-specific ureolytic microbial calcium carbonate precipitation. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 69, n. 8, p. 4901-4909, 2003. doi: <http://dx.doi.org/10.1128/AEM.69.8.4901-4909.2003>

Jaubertie, R.; Rendell, F. Physicochemical study of the alteration surface of concrete exposed to ammonium salts. *Cement and Concrete Research*, v. 33, n. 1, p. 85-91, 2003. doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00929-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00929-8)

Kang, C. H.; Han, S. H.; Shin, Y. J.; Oh, S. J.; So, J. S. Bioremediation of Cd by microbially induced calcite precipitation. *Applied Biochemistry and*

Biotechnology, v. 172, n. 6, p. 1929-1937, 2014. doi:
<https://doi.org/10.1007/s12010-014-0737-1>

Karatas, I.; Kavazanjian, J. E.; Rittmann, B. E. Microbially induced precipitation of calcite using *Pseudomonas denitrificans*. In: *Proceedings of 1st bio-geo engineering conference*, TU Delft and Deltares, Delft, The Netherlands, p. 58-66, 2008.

Kumar, V. R.; Bhuvaneshwari, B.; Maheswaran, S.; Palani, G. S.; Ravisankar, K.; Iyer, N. R. An overview of techniques based on biomimetics for sustainable development of concrete. *Current Science*, v. 101, n. 6, p. 741-747, 2011

Lee, Y. S.; Park, W. Current challenges and future directions for bacterial self-healing concrete. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 102, p. 3059-3070, 2018. doi: <https://doi.org/10.1007/s00253-018-8830-y>

Lowenstam, H. A.; Weiner, S. *On biomineralization*. Oxford University Press, New York, 1989.

Martin, D.; Dodds, K.; Ngwenya, B. T.; Butler, I. B.; Elphick, S. C. Inhibition of *Sporosarcina pasteurii* under anoxic conditions: implications for subsurface carbonate precipitation and remediation via ureolysis. *Environmental Science & Technology*, v. 46, n. 15, p. 8351-8355, 2012. doi: <https://doi.org/10.1021/es3015875>

Mitchell, A. C.; Ferris, F. The coprecipitation of Sr into calcite precipitates induced by bacterial ureolysis in artificial groundwater: temperature and kinetic dependence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, n. 17, p. 4199-4210, 2005. doi: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.03.014>

Ng, S-W.; Lee, M-L.; Hii, S-L. An overview of the factors affecting microbial-induced calcite precipitation and its potential application in soil improvement. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, v. 62, n. 2, p. 723-729, 2012.

Okwadha, G. D. O.; Li, J. Optimum conditions for microbial carbonate precipitation. *Chemosphere*, v. 81, n. 9, p. 1143-1148, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.09.066>

Pepenaar, I. An overview of nitrates-induced corrosion of reinforced concrete structures: case studies, laboratory investigations and corrosion mechanisms. *Civil and Environmental Research*, v. 5, p. 106-110, 2013. *Special Issue for International Congress on Materials & Structural Stability*, Rabat, Morocco, 27-30 November 2013.

Perez-Perez, G. I.; Gower, C. B.; Blaser, M. J. Effects of cations on *Helicobacter pylori* urease activity, release and stability. *Infection and Immunity*, v. 62, n. 1, p. 299-302, 1994.

Phillips, A. J.; Gerlach, R.; Lauchnor, E.; Mitchell, A. C.; Cunningham, A. B.; Spangler, L. Engineered applications of ureolytic biomineralization: a review. *Biofouling*, v. 29, n. 6, p. 715-733, 2013. doi: <https://doi.org/10.1080/08927014.2013.796550>

Qian, C.; Wang, R.; Cheng L.; Wang, J. Theory of microbial carbonate precipitation and its application in restoration of cement-based materials defects. *Chinese Journal of Chemistry*, v. 28, n. 5, p. 847-857, 2010. doi: <https://doi.org/10.1002/cjoc.201090156>

Rivadeneira, M. A.; Ramos-Cormenzana, A.; Delgado, G.; Delgado, R. Process of carbonate precipitation by *Deleya halophila*. *Current Microbiology*, v. 32, n. 6, p. 308-313, 1996. doi: <https://doi.org/10.1007/s002849900055>

Rivadeneira, M. A.; Delgado, G.; Ramos-Cormenzana, A.; Delgado, R. Biomineralization of carbonates by *Halmonas eurihalina* in solid and liquid media with different salinities: crystal formation sequence. *Research in Microbiology*, v. 149, n. 4, p. 277-287, 1998. doi: [https://doi.org/10.1016/S0923-2508\(98\)80303-3](https://doi.org/10.1016/S0923-2508(98)80303-3)

Scott, J. R.; Barnett, T. C. Surface proteins of gram-positive bacteria and how they get there. *Annual Review of Microbiology*, v. 60, p. 397-423, 2006. doi: <https://doi.org/10.1146/annurev.micro.60.080805.142256>

Seifan, M.; Samani, A. K.; Berenjian, A. New insights into the role of pH and aeration in the bacterial production of calcium carbonate (CaCO₃). *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 101, n. 8, p. 3131-3142, 2017. doi: <https://doi.org/10.1007/s00253-017-8109-8>

Seifan, M.; Berenjjan, A. Application of microbially induced calcium carbonate precipitation in designing bio self-healing concrete. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 34, p. 168, 2018. doi: <https://doi.org/10.1007/s11274-018-2552-2>

Seifan, M.; Ebrahiminezhad, A.; Ghasemi, Y.; Samani, A. K.; Berenjjan, A. The role of magnetic iron oxide nanoparticles in the bacterially induced calcium carbonate precipitation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 102, n. 8, p. 3595-3606, 2018. doi: <https://doi.org/10.1007/s00253-018-8860-5>

Siddique, R.; Chahal, N. K. Effect of ureolytic bacteria on concrete properties. *Construction and Building Materials*, v. 25, n. 10, p. 3791-3801, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.010>

Souradeep, G.; Dai, P. S.; Hei, K. H. Autonomous healing in concrete by bio-based healing agents - A review. *Construction and Building Materials*, v. 146, p. 419-428, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.111>

Stocks-Fischer, S.; Galinat, J. K.; Bang, S. S. Microbiological precipitation of CaCO₃. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 31, n. 11, p. 1563-1571, 1999. doi: [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(99\)00082-6](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(99)00082-6)

Xu, J.; Wang, X.; Wang, B. Biochemical process of ureolysis-based microbial CaCO₃ precipitation and its application in self-healing concrete. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 102, n. 7, p. 3121-3132, 2018. doi: <https://doi.org/10.1007/s00253-018-8779-x>

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. doi: <https://doi.org/10.1007/s10295-011-1037-1>

Wang, J. Y.; Soens, H.; Verstraete, W.; De Belie, N. Self-healing concrete by use of microencapsulated bacterial spore. *Cement and Concrete Research*, v. 56, p. 139-152, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.009>

Wang, J.; Ersan, Y. C.; Boon, N.; De Belie, N. Application of microorganisms in concrete: a promising sustainable strategy to improve

concrete durability. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 100, n. 7, p. 2993-3007, 2016. doi: <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7370-6>

Warren, L. A.; Haack, E. A. Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments. *Earth-Science Reviews*, v. 54, n. 4 p. 261-320, 2001. doi: [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(01\)00032-0](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(01)00032-0)

Wei, S.; Cui, H.; Jiang, Z.; Liu, H.; He, H.; Fang, N. Biomineralization processes of calcite induced by bacteria isolated from marine sediments. *Brazilian Journal of Microbiology*, v. 46, n. 2, p. 455-464, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-838246220140533>

Mecanismos de autoreparo empregando-se polímeros

5.1 Mecanismos de autoreparo com polímeros superabsorventes

Conforme Snoeck *et al.*, (2012), os polímeros superabsorventes são partículas que incham devido à diferença de pressão osmótica entre o hidrogel e a solução externa. Essa propriedade tem sido uma das principais razões para o emprego na indústria de higiene e, também são de grande importância na indústria na construção civil. Snoeck *et al.*, (2015) afirmam que os polímeros super absorventes constituem-se de redes poliméricas, que têm a capacidade de absorver e reter uma grande quantidade de líquido sem se dissolver, expandindo-se em grandes proporções devido à osmose.

Mignon *et al.*, (2017), consideram que os polímeros superabsorventes são constituídos, geralmente, de monômeros iônicos e precisam de baixo grau de reticulação, para propiciar elevada capacidade de absorção.

Para Lee *et al.*, (2016), os polímeros superabsorventes, também conhecidos como hidrogéis, são polímeros reticulados que têm a capacidade de absorver uma quantidade desproporcionalmente grande de líquido, expandindo-se para formar um gel insolúvel. A taxa e a capacidade de expansão podem ser alteradas, dependendo do tipo de polímero e propriedades do líquido, incluindo composição,

temperatura e pressão, sendo essa uma das características únicas dos polímeros superabsorventes. Por exemplo, a taxa de expansão de um polímero superabsorvente (PSA) em água deionizada pode ser superior a 500 g/g, mas pode cair para cerca de 10 a 20 g/g na solução típica de poros de concreto (Lee *et al.*, 2016). Quando o concreto é misturado e a água da mistura entra em contato com o cimento, ela em poucos minutos atinge um pH muito alto (~ 12,5-13) e a concentração iônica (~ 150-700 mmol / L), devido à rápida dissolução dos compostos de cimento, os quais liberam íons, incluindo Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , OH^- e SO_4^{2-} (Gartner *et al.*, 1985). Portanto, o polímero superabsorvente (PSA), que é adicionado durante a mistura, irá se expandir em velocidade muito mais reduzida, se comparada à adição em água doce. Os íons cálcio na água de mistura formam um complexo bidentado, com os acrilatos do PSA (Sahmaran, 2007), o que limita ainda mais sua expansão (Huber, 1993; Schweins & Huber, 2001). A expansão inicial também fica restringida devido aos processos de mistura e compactação.

Para Mignon *et al.*, (2017), os polímeros superabsorventes podem ser classificados de várias maneiras, sendo que a classificação mais importante é pela composição. Pela composição dividem-se entre sintéticos, semi-sintéticos e naturais, conforme Mohammad & Zohuriaan-Mehr, (2008).

Os monômeros usados para SAPs sintéticos são baseados na indústria petroquímica e podem incluir ácido acrílico (AA), ácido metacrílico (MAA), acrilamida (AM), metacrilato de

dimetilaminoetilo (DMAEMA), dimetil amino propilo metacrilamida (DMAPMA), ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico (AMPS), etc (Mignon *et al.*, 2017). Explicações mais detalhadas sobre essas classificações, podem ser encontradas em Mignon *et al.*, (2017).

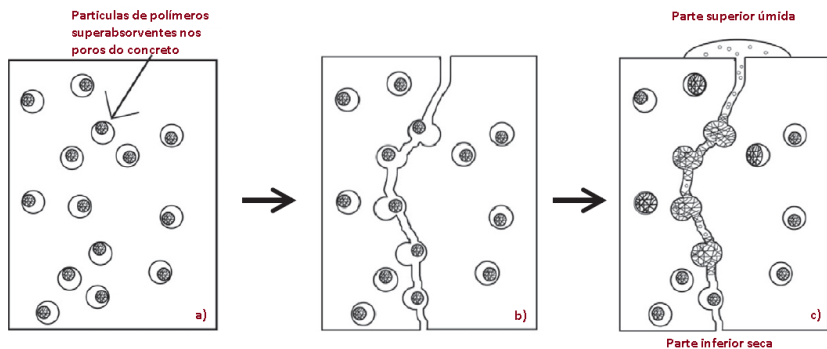
Os polímeros superabsorventes, empregados na construção civil, quando adicionados ao concreto, propiciam várias possibilidades relacionadas ao controle da água na mistura. Atuando sobre os processos de absorção e/ou liberação de água e, conseqüentemente, afetando as propriedades reológicas no estado fresco e, modificando as condições de umidade interna do concreto. O controle da absorção e liberação de água pode ser promovido por meio de projeto, utilizando-se polímeros superabsorventes, os quais podem se adaptar à necessidades específicas. Os polímeros superabsorventes podem ser empregados tanto em concreto de altodesempenho, quanto em concreto projeto, apenas para citar-se alguns exemplos (RILEM, 2012). Para Snoeck *et al.*, (2012), eles têm sido empregados em concretos, para reduzir a retração autógeno e por promover a cura interna. Sendo que para Lee *et al.*, (2016), o gel inchado forma uma barreira ao fluxo e libera gradualmente a água absorvida quando a umidade circundante diminui.

Para Snoeck *et al.*, (2015), o uso de PSA para promover a cura autógeno é dual. Snoeck *et al.*, (2015) citando, Yao *et al.*, (2012), afirma que as partículas de SAP incham devido à absorção de água durante o processo de mistura e encolhem-se para trás durante o endurecimento do concreto, produzindo macroporos, os quais criam

caminhos preferenciais para o surgimento de falhas e de múltiplas fissuras. Em segundo lugar, as partículas de (PSA) são muito úteis para a cura autógeno, porque absorvem água durante períodos úmidos e a liberam lentamente durante os períodos secos. Por meio desse mecanismo, a água permanece continuamente disponível para o processo de cicatrização autógeno e o compósito pode mostrar uma recuperação completa nas propriedades mecânicas, com cicatrização de rachaduras de até 130 μm (Kim & Schlangen, 2010; Snoeck *et al.*, 2012b) sob ciclos úmidos e secos.

Huang *et al.*, (2016), pesquisadores da Universidade de Tecnologia de Delft e Universidade Gent, exploraram a viabilidade do fechamento de fissuras no concreto, por meio da adição de polímeros superabsorventes (PSA). Eles demonstraram que quando as fissuras surgem e, as partículas de PSA ficam expostas a um ambiente úmido, elas se expandem e tamponam as fissuras. A permeabilidade à água diminui com o tempo e as rachaduras são seladas. A combinação de microfibras e polímeros superabsorventes levam ao autoreparo das fissuras. Os resultados experimentais mostraram que os (PSA) promoveram a precipitação dos minerais nas fissuras. Portanto, quando as partículas de (PSA) se expandem, por terem absorvido grande quantidade de água, elas facilitam ao autoreparo autógeno em toda a área da superfície das fissuras. Além disso, os polímeros superabsorventes propiciam a continuidade da hidratação, por meio do fornecimento da água absorvida e, paralelamente, fornecem a água para a precipitação do Carbonato de Cálcio, CaCO_3 .

Conforme Lee *et al.*, (2010), na medida em que o cimento se hidrata e o concreto se autodesseca, o PSA libera gradualmente a água absorvida e, ao se retrair, produz vazios de dezenas a centenas de microns, na pasta de cimento, conforme figura 13(a). Quando as fissuras surgem, elas se propagam através dos vazios, produzidos pela retração dos polímeros, figura 13(b). O (PSA) permanece em dormência na microestrutura até que, devido ao surgimento das fissuras, ele é exposto ao meio externo, de modo que quando submetido ao umedecimento, o mesmo volta a ser ativado e expande-se. Fluidos externos, provenientes da precipitação e de águas subterrâneas têm menor concentração iônica, em relação à solução de poros de concreto, portanto a reexpansão do (PSA) aumenta significativamente. Contudo, o reduzido confinamento físico também limita a capacidade de re-inchamento do (PSA). O polímero superabsorvente inchado forma um gel mole, que se expande na fenda e para além, diminuindo ou impedindo o fluxo adicional, conforme figura 13(c). O (PSA) expandido produz bloqueio físico, reduz a largura e a taxa de fluxo, o que propicia a cicatrização autógena no interior das fissuras, (Clear, 1985; Hearn, 1998; Edvardsen, 1999; Yang *et al.*, 2009). Se o concreto for exposto à ciclos de molhagem e secagem, então a liberação retardada de água pelo (PSA), durante os períodos de secagem, também pode ajudar ao autoreparo. Esses efeitos ajudariam a manter a impermeabilidade das estruturas fissuradas. A figura 13 foi obtida a partir do artigo de Lee *et al.*, (2010).



<p>a) O SAP é adicionado ao concreto durante a mistura. O inchamento inicial é confinado. Na medida em o concreto endurece, o polímero retrai fica dormente na microestrutura.</p>	<p>b) Subsequente propagação das fissuras através dos vazios do polímero superabsorvente, expondo o polímero.</p>	<p>c) O ingresso de água causa o inchamento do polímero, expandindo-o no interior da fissura e restringindo o fluxo de água.</p>
--	---	--

Figura 13 - Representação esquemática do mecanismo de funcionamento dos polímeros superabsorventes em uma matriz cimentícia. Imagem obtida a partir do artigo de Lee *et al.*, (2010).

Em ambientes onde a condição de cura ocorre com umidade relativa maior que 90%, os polímeros superabsorventes são capazes de propiciar autoreparo equivalente a ciclos de umedecimento e secagem. Em regiões com ciclos de umedecimento e secagem, a água permanece presente nos polímeros superabsorventes durante os períodos secos. Portanto, o autoreparo pode prevalecer em todos os momentos (Snoeck *et al.*, 2012). Em decorrência dos mecanismos de funcionamento dos polímeros superabsorventes, eles podem ser úteis em regiões com pouca precipitação ou para estruturas que não ficam diretamente expostas à chuva, porque eles têm elevada capacidade de absorção de água, que atua mesmo em regiões com pouca umidade,

consequentemente são potencialmente capazes de fornecer cura à matriz cimentícia.

Os polímeros superabsorventes são produzidos por diferentes fornecedores e apresentam desempenhos bastante diferentes, portanto recomenda-se estudo prévio e cautela, quanto ao emprego dos mesmos.

5.2 Mecanismos de autoreparo empregando agentes adesivos

Conforme Blaiszik *et al.*, (2010) e Bekas *et al.*, (2016) os mecanismos de autoreparo baseados em polímeros e seus compostos podem ser dividir em três, quais sejam: a) self-healing intrínsecos; b) self-healing baseados em cápsulas e, d) self-healing baseados em vascularização.

5.2.1 Sistemas autorreparadores intrínsecos

Conforme Wang *et al.*, (2015), os materiais autoreparativos intrínsecos não possuem um agente cicatrizante confinado, mas possuem uma funcionalidade de autoreparo latente que é ativada com o surgimento do dano ou por um estímulo externo. Estes materiais contam com a mobilidade de uma cadeia e o emaranhamento das mesmas, polimerizações reversíveis, fusão de fases termoplásticas, ligações de hidrogênio, ou interações iônicas para iniciar o autoreparo. Como cada uma dessas reações é reversível, vários eventos de cura são possíveis.

5.2.2 Sistemas baseados em cápsulas

Durante o dano e, conseqüente surgimento das fissuras, as cápsulas são rompidas, dessa forma o mecanismo de autoreparo é acionado, ocorre a liberação e a reação do agente de cura, na região da fissura ou rachadura. Em geral, o uso das cápsulas nos sistemas de autoreparo tem a vantagem de o reparo da fissura ser iniciada quase que imediatamente. Contudo, esse método tem limitação, porque as cápsulas são randomicamente dispersas na matriz e apenas uma pequena parte delas pode ser atingida e romper devido às tensões que dão origem às fissuras. Conseqüentemente, apenas uma pequena quantidade de agente pode ser liberado. Existe a possibilidade de a fissura atingir diferentes números de cápsulas, essa probabilidade depende da dosagem e tamanho das cápsulas, de tal forma que a probabilidade de um determinado número de cápsulas serem atingidas aumenta com a dosagem de cápsulas.

Dry (2000) fez uso de cápsulas de vidro cilíndricas preenchidas com cianoacrilato para curar rachaduras no concreto. Um sistema epóxi de duas partes também foi usado no autoreparo de compósitos cimentíceo (Xing *et al.*, 2008), conforme Wang *et al.*, (2015).

De acordo com Blaiszik *et al.*, (2010), existe uma variedade de técnicas de encapsulamento. As técnicas de encapsulamento mais comuns são a dispersão *in situ*, interfacial e fundível.

Os materiais autoreparadoras que empregam cápsulas foram desenvolvidos para alguns dos polímeros sintéticos e elastômeros mais comumente usados, utilizando-se uma variedade de esquemas de confinamento. Cada esquema confina, em cápsulas discretas, um agente de cura, até que o dano, ao romper as cápsulas, libere o agente de cura e se produza a cura da fissura.

Conforme Huang *et al.*, (2016), o endurecimento dos agentes adesivos nas fissuras tem o potencial de selar as fissuras e conectar ambas superfícies. Esses adesivos podem ser tanto monocomponentes ou possuir dois ou mais componentes. O processo de endurecimento varia com as propriedades dos agentes. Dentre os agentes adesivos está o epóxi, frequentemente usado para autoreparo. Em algumas pesquisas, dois componentes de epóxi foram liberados e misturados entre si. Esses dois componentes reagiram e endureceram para cicatrizar as fissuras. Contudo, essa reação tem algumas limitações, pois pode ser influenciada pela taxa de penetração dos dois componentes na fissura, em função disso, é possível que a mistura não consiga ser otimizada.

Um monocomponente de epóxi tem se mostrado eficiente para autoreparo. Por exemplo, Thao *et al.*, (2009) utilizaram tubos de vidro selados contendo monocomponentes de epóxi. Durante a realização dos ensaios, os tubos que estavam no interior das amostras romperam-se e, o epóxi penetrou na fissura e se polimerizou ao entrar em contato com o ar, melhorando o desempenho do material cimentício. O

metilmetacrilado (MMA) é outro tipo de adesivo que pode ser utilizado para autoreparo, com um ou mais componentes.

Yang *et al.*, (2009) utilizaram microcápsulas dentro das quais havia metilmetacrilato e trietilborane (TEB), para selar as fissuras.

O cianocrilato tem sido empregado como agente adesivo para autoreparo, possui baixa viscosidade e é apto a penetrar nas fissuras da matriz, em decorrência disso, tem sido frequentemente usado no autoreparo de concretos, uma vez que pode reconectar a superfície das fissuras fortemente. Sendo um monocomponente ele pode endurecer dentro de um pequeno intervalo de tempo, após ser exposto ao ar.

Em geral, a eficácia do agente de cura, baseado em agentes adesivos, depende principalmente do tipo de adesivo.

Os monocomponentes são mais fáceis de operar e possuem maior eficácia quando comparado a dois ou múltiplos agentes. Normalmente os agentes adesivos unem as superfícies das fissuras fortemente e, portanto, conduzem a uma boa capacidade de recuperação das propriedades mecânicas, assim como propriedades de durabilidade.

Para Blaiszik *et al.*, (2010), os agentes de cura são confinados em discretas cápsulas até que o dano produza a ruptura e libere o conteúdo das mesmas. O autoreparo baseado em cápsulas inclui quatro esquemas principais de confinamento: a) sistema catalisador de cápsula, que inclui o agente de cura encapsulado e uma fase catalisadora dispersa, (um exemplo é o catalisador de cápsula de dicitlopentadieno (DCPD) -Grubbs); b) sistema de multicápsulas, que

utiliza duas ou mais cápsulas, que confinam componentes separados dos agentes de cura, (um exemplo é o sistema dimetilpolisiloxano PDMS de cápsula dupla); c) sistema de funcionalidade latente, que faz uso de grupos funcionais dentro da fase da matriz, os quais reagem com um agente de cura encapsulado após dano, (um exemplo desse sistema é o sistema epoxi-solvente) e d) sistema separado por fases, que inclui pelo menos um componente de cicatrização que é separado em fases dentro da matriz, enquanto outros componentes podem ser encapsulados, (um exemplo é o sistema separado por fase PDMS catalisado por estanho)

Wang *et al.*, (2015b) citando White *et al.*, (2001), apresenta os mecanismos de funcionamento do autoreparo, por meio de cápsulas e explica os processos de polimerização, os quais são apresentados a seguir, em: 1; 2 e 3.

1) Processo de polimerização em cadeia, com abertura de anel (ROMP). Trata-se de um processo de polimerização em cadeia, em que uma mistura de olefinas cíclicas é convertida em um material polímero abrindo os anéis esticados em monômeros e reconectando-os para formar longas cadeias. Na figura 14, as cápsulas, semelhantes a células, contendo dicitlopentadieno (DCPD) e o catalisador de Grubbs foram dispersos numa matriz polimérica durante a formulação do material. Quando o material é danificado, devido ao surgimento das fissuras, os agentes de cura contidos nas cápsulas serão liberadas devido à fratura do invólucro da cápsula de poli (uréia-formaldeído) (PUF). O agente de cura inunda a fissura e polimeriza o

diciclopentadieno (DCPD), o qual é catalisado pelo catalisador de Grubbs. Como resultado, aproximadamente 75% da rigidez pode ser recuperada em 48 h, em temperatura ambiente. Esta tecnologia foi posteriormente aplicada a compósitos reforçados com fibras (CRF), para produzir compósitos reforçados com fibra de autoreparo (CRFAC), através da cura do material hospedeiro que continha as cápsulas cheias de agente de cura.

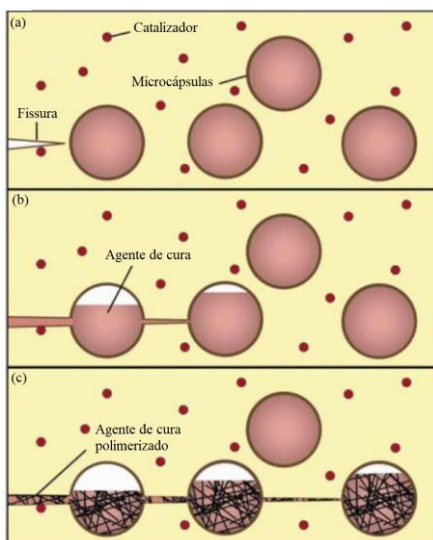


Figura 14- Protótipo de cápsulas baseadas em compósitos autoreparadores (Adaptado de White *et al.*, 2001).

Conforme Wang *et al.*, (2015), os materiais de autoreparo baseados em cápsulas podem ser melhorados em muitos aspectos. No caso dos agentes de cura baseados em cápsulas, isso significa a utilização de agentes de cura mais avançados. Para DCPD e o catalisador Grubbs, existem várias desvantagens. Em relação ao

catalizador de Grubbs, conforme Kamphaus *et al.*, (2008) possui fraca estabilidade, devido ao baixo ponto de fusão, 153 °C, sua reatividade também é influenciada pela exposição prolongada ao oxigênio e umidade (Coope *et al.*, 2011). Adicionalmente, sua aplicação também é limitada devido sua toxicidade e alto preço, conforme Billiet *et al.*, (2012). Além disso, o DCPD requer grandes quantidades de catalisadores para reação rápida (Aïssa *et al.*, 2012). Para aumentar a estabilidade do processo de cicatrização, Kamphaus *et al.*, (2008) testaram o cloreto de tungstênio (WCl₆) como um catalisador alternativo de ROMP devido ao fato de possuir, a mesmo tempo, ponto de fusão relativamente alto a 275 °C e menor custo. Em outro trabalho, apresentado por Lee *et al.*, (2004), o agente cicatrizante DCPD foi substituído por um material mais rentável 5-etilideno-2-norborneno (ENB), que é conhecido por reação ROMP muito mais rápida. No entanto, a principal desvantagem do ENB foi que a estrutura de ligação cruzada formada era menos forte do que a estrutura de cadeia linear polimerizada criada usando o DCPD (Aïssa *et al.*, 2012). Para produzir um resultado equilibrado, Liu *et al.*, (2006) realizaram um plano de mistura no qual DCPD e ENB foram encapsulados, já que a reatividade do DCPD construiu ligações duras e confiáveis e a reatividade ENB forneceu ajuda imediata. Depois, Huang *et al.*, (2011) testaram vários fatores, incluindo a taxa de mistura, a temperatura de cicatrização e o tempo de cicatrização, que afetou o desempenho da cicatrização e propuseram um plano de mistura melhorado. Outros tipos de catalisadores também foram

levados em consideração por Raimondo & Guadagno (2013), tais como: o catalisador de segunda geração da Grubbs (G2); o catalisador de primeira geração da Hoveyda-Grubbs (HG1) e o catalisador de segunda geração de Hoveyda-Grubbs (HG2). Esses novos catalisadores permitem uma temperatura de cura de até 170°C, sem se tornarem desativados e apresentam altos níveis de eficiência de cura. O estabelecimento de agentes de cura e catalisadores alternativos fornece mais opções na aplicação de materiais auto-reparadores baseados em reações ROMP, quando são necessárias temperaturas operacionais mais altas e custos mais baixos.

2) **Processo de policondensação.** A policondensação é um processo que consiste em uma condensação química, na qual se busca formular um polímero ligando monômeros únicos ou múltiplos e, assim formar longas cadeias, liberando água ou uma substância simples similar. Cho *et al.*, (2006) desenvolveram um mecanismo baseado na policondensação usando dilaurato de di-n-butilestanho (DBTL) como catalisador e uma mistura de funcionalização de extremidade de hidroxila e poli (dimetilsiloxano) (HOPDMS) e poli (dietoxisiloxano) (PDES) como agente de cura. O novo mecanismo teve uma eficiência menor em comparação com o DCPD e o catalisador de Grubbs. No entanto, foi mais resistente à desativação pela matriz de ar, água e éster vinílico e teve custo menor, expandindo seus campos de aplicação e tornando-se mais adequado ao uso real (Billiet *et al.*, 2012). Revestimentos autocuráveis desenvolvidos por Cho *et al.*, (2009) e compósitos reforçados com fibras foram

estudados por Moll *et al.*, (2013) e desenvolvidos com base nesse mecanismo. Em outro trabalho Moll *et al.*, (2013), constatou a eficiência da cicatrização, a qual havia aumentado significativamente, obtendo recuperação quase plena.

3) Reações autoreparativas a base de epóxi. Para Wang *et al.*, (2015), as reações curativas à base de epóxi ganharam popularidade. Trata-se de um sistema epóxi-endurecedor (Coope *et al.*, 2011; Yin *et al.*, 2007; Yuan *et al.*, 2006; Yuan *et al.*, 2008; Yuan *et al.*, 2011), a resina epóxi e o endurecedor são encapsulados separadamente e incorporados dentro da matriz composta. Quando surgem as fissuras, ambas as cápsulas se rompem e, a resina epóxi e o endurecedor são misturados e preenchem as fissuras. Além disso, os sistemas de cura de cápsulas com solventes e com epoxi-solvente também foram desenvolvidos para os compósitos poliméricos (Blaiszik *et al.*, 2009; Caruso *et al.*, 2007; Caruso *et al.*, 2008). Quando o solvente encapsulado é liberado, ele se expande localmente e cura a rachadura. A resina epóxi também pode ser adicionada em cápsulas com solvente, promovendo reação de reticulação. Os mecanismos baseados em epóxi tornaram-se os mais populares em comparação com os mecanismos baseados na reação de ROMP e na policondensação, pois são facilmente acessíveis. A caracterização do desempenho de cura do revestimento à base de epóxi foi analisada e resumida por Liao *et al.*, (2011) e Liu *et al.*, (2012).

5.3 Sistemas de autoreparo vascularizados

Conforme Wang *et al.*, (2015), o sistema de autoreparo pode também ser realizados por vascularização. Os materiais de autoreparo vascularizado, conforme figura 15, confinam o agente cicatrizante em uma rede, na forma de capilares ou canais ocos, que podem ser interconectados unidimensionalmente (1D), bidimensionalmente (2D) ou tridimensionalmente (3D), até que o dano ative a autorecuperação. Após o sistema vascular ser danificado e ocorrer a primeira entrega do agente de cura, a rede vascularizada pode ser recarregada, por uma fonte externa ou através de uma região não danificada, mas conectada à rede vascularizada. Essa ação de reabastecimento permite vários eventos de recuperação locais. A figura 15, apresenta de forma esquemática a rede vascularizada, em uma, duas e três dimensões.

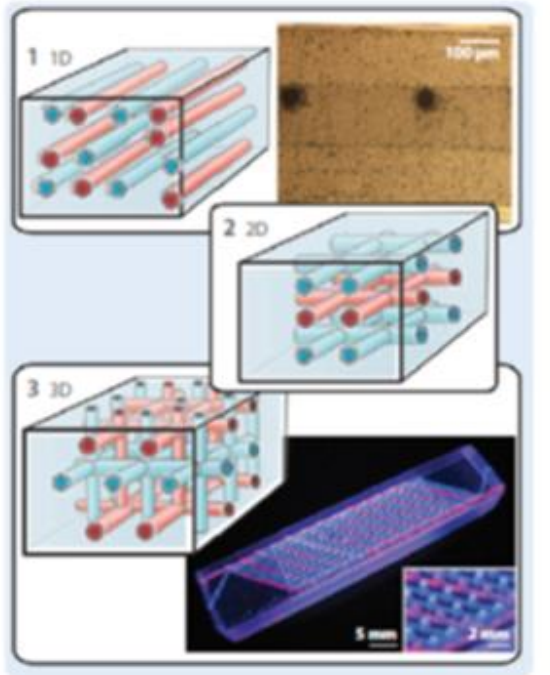


Figura 15 - Representação esquemática de um sistema de vascularização em uma, duas e três dimensões Wang *et al.*, (2015).

Dry & McMilban (1996) utilizaram três componentes de monômeros de Metilmetacrilato (MMA) para autoreparo no concreto. Em seus estudos, como forma de fornecer esses múltiplos componentes no concreto, um sistema vascular foi construído previamente. Comparado com o sistema de dois componentes de epóxi, o MMA tem uma menor viscosidade e portanto, a mistura dos componentes foi mais eficiente. Contudo, devido a viscosidade do MMA ser baixa ele pode facilmente extravasar das fissuras. Esse extravasamento pode reduzir a eficácia de autoreparo. Para superar

esse problema, polimetilmetacrilato com maior viscosidade foi aplicado para substituir o MMA como agente de cura.

REFERÊNCIAS

- Aïssa, B.; Therriault, D.; Haddad, E.; Jamroz, W. Self-healing materials systems: Overview of major approaches and recent developed technologies. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2012, p. 1-17, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1155/2012/854203>
- Bekas, D. G.; Tsirka, K.; Baltzis, D.; Paipetis, A. S. Self-healing materials: A review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques. *Composites Part B: Engineering*, v. 87, p. 92-119, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.09.057>
- Billiet, S.; Van Camp, W.; Hillewaere, X. K. D.; Rahier, H.; Du Prez, F. E. Development of optimized autonomous self-healing systems for epoxy materials based on maleimide chemistry. *Polymer*, v. 53, n. 12, p. 2320-2326, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.03.061>
- Blaiszik, B. J.; Caruso, M. M.; McIlroy, D. A.; Moore, J. S.; White, S. R.; Sottos, N. R. Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials. *Polymer*, v. 50, n. 4, p. 990-997, 2009. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.12.040>
- Blaiszik, B. J.; Kramer, S. L. B.; Olugebefola, S. C.; Moore, J. S.; Sottos, N. R.; White, S. R. Self-healing polymers and composites. *Annual Review of Materials Research*, v. 40, p. 179-211, 2010. doi: <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070909-104532>
- Caruso, M. M.; Delafuente, D. A.; Ho, V.; Sottos, N. R.; Moore, J. S.; White, S. R. Solvent-promoted self-healing epoxy materials. *Macromolecules*, v. 40, n. 25, p. 8830-8832, 2007. doi: <https://doi.org/10.1021/ma701992z>
- Caruso, M. M.; Blaiszik, B. J.; White, S. R.; Sottos, N. R.; Moore, J. S. Full recovery of fracture toughness using a nontoxic solvent-based self-healing system. *Advanced Functional Materials*, v. 18, n. 13, p. 1898-1904, 2008. doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.200800300>

Cho, S. H.; Andersson, H. M.; White, S. R.; Sottos, N. R.; Braun, P. V. Polydimethylsiloxane-based self-healing materials. *Advanced Materials*, v. 18, n. 8, p. 997-1000, 2006. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.200501814>

Cho, S. H.; White, S. R.; Braun, P. V. Self-healing polymer coatings. *Advanced Materials*, v. 21, n. 6, p. 645-649, 2009. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.200802008>

Clear, C. A. The effect of autogenous healing upon leakage of water through cracks in concrete. *Cement and Concrete Association, Technical Report*, 559, Wexham Springs, Slough, UK, 1985.

Coope, T. S.; Mayer, U. F. J.; Wass, D. F.; Trask, R. S.; Bond, I. P. Self-healing of an epoxy resin using Scandium(III) Triflate as a catalytic curing agent. *Advanced Functional Materials*, v. 21, n. 24, p. 4624-4631, 2011. doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201101660>

Dry, C.; McMillan, W. Three-part methylmethacrylate adhesive system as an internal delivery system for smart responsive concrete. *Smart Materials and Structures*, v. 5, n. 3, p. 297-300, 1996. doi: <http://dx.doi.org/10.1088/0964-1726/5/3/007>

Dry, C. M. Three design for the internal release of sealants, adhesives and waterproofing chemical into concrete to release. *Cement and Concrete Research*, v. 30, n. 12, p. 1969-1977, 2000. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00415-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00415-4)

Edvardsen, C. Water permeability and autogenous healing of cracks in concrete. *ACI Materials Journal*, v. 96, n. 4, p. 448-454, 1999.

Gartner, E. M.; Tang, F. J.; Weiss, S. J. Saturation factors for calcium hydroxide and calcium sulfates in fresh Portland cement pastes. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 68, n. 12, p. 667-673, 1985. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb10122.x>

Hearn, N. Self-sealing, autogenous healing and continued hydration: What is the difference? *Materials and Structures*, v. 31, p. 563-567, 1998. doi: <https://doi.org/10.1007/BF02481539>

Huang, G. C., Lee, J. K., & Kessler, M. R. Evaluation of norbornene-based adhesives to amine-cured epoxy for self-healing applications.

Macromolecular Materials and Engineering, v. 296, n. 10, p. 965-972, 2011.
doi: <https://doi.org/10.1002/mame.201100016>

Huang H.; Ye, G.; Qian, C.; Schlangen, E. Self-healing in cementitious materials: Materials, methods and service conditions. *Materials & Design*, v. 92, p. 499-511, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.091>

Huber, K. Calcium-induced shrinking of polyacrylate chains in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*, v. 97, n. 38, p. 9825-9830, 1993.
doi: <https://doi.org/10.1021/j100140a046>

Kamphaus, J. M.; Rule, J. D.; Moore, J. S.; Sottos, N. R.; White, S. R. A new self-healing epoxy with tungsten(VI) chloride catalyst. *Journal of The Royal Society Interface*, v. 5, p. 95-103, 2008. doi:
<https://doi.org/10.1098/rsif.2007.1071>

Lee, J. K.; Hong, S. J.; Liu, X.; Yoon, S. H. Characterization of dicyclopentadiene and 5-ethylidene-2-norbornene as self-healing agents for polymer composite and its microcapsules. *Macromolecular Research*, v. 12, n. 5, p. 478-483, 2004. doi: <https://doi.org/10.1007/BF03218430>

Lee, H. X. D.; Wong, H. S.; Buenfeld, N. R. Potential of superabsorbent polymer for self-sealing cracks in concrete. *Advances in Applied Ceramics*, v. 109, n. 5, 2010. doi: <https://doi.org/10.1179/174367609X459559>

Lee, H. X. D.; Wong, H. S.; Buenfeld, N. R. Self-sealing of cracks in concrete using superabsorbent polymers. *Cement and Concrete Research*, v. 79, p. 194-208, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.09.008>

Liao, L.; Zhang, W.; Xin, Y.; Wang, H.; Zhao, Y.; Li, W. Preparation and characterization of microcapsule containing epoxy resin and its self-healing performance of anticorrosion covering material. *Chinese Science Bulletin*, v. 56, n. 4-5, p. 439-443, 2011. doi: <https://doi.org/10.1007/s11434-010-4133-0>

Liu, X.; Lee J. K.; Yoon, S. H.; Kessler, M. R. Characterization of diene monomers as healing agents for autonomic damage repair. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 101, n. 3, p. 1266-1272, 2006. doi:
<https://doi.org/10.1002/app.23245>

Liu, X. X.; Zhang, H. R.; Wang, J. X.; Wang, Z.; Wang, S. C. Preparation of epoxy microcapsule based self-healing coatings and their behavior. *Surface*

and Coatings Technology, v. 206, n. 23, p. 4976-4980, 2012). doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.133>

Mignon, A.; Snoeck, D.; Dubruel, P.; Van Vlierberghe, S.; De Belie, N. Crack Mitigation in Concrete: Superabsorbent Polymers as Key to Success? *Materials*, v. 10, n. 3, p. 237, 2017. doi: <https://doi.org/10.3390/ma10030237>

Mohammad, J.; Zohuriaan-Mehr, K.K. Superabsorbent polymer materials: A review. *Iran. Polym. J.*, v. 17, p. 451-477, 2008.

Moll, J. L.; Jin, H.; Mangun, C. L.; White, S. R.; Sottos, N. R. Self-sealing of mechanical damage in a fully cured structural composite. *Composites Science and Technology*, v. 79, p. 15-20, 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.02.006>

Raimondo, M.; Guadagno, L. Healing efficiency of epoxy-based materials for structural applications. *Polymer Composites*, v. 34, n. 9, p. 1525-1532, 2013. doi: <https://doi.org/10.1002/pc.22539>

RILEM State-of-the-Art Reports. *Application of Super Absorbent Polymers (SAP) in Concrete Construction: State-of-the-Art Report Prepared by Technical Committee 225-SAP*, V. Mechtcherine & H-W. Reinhardt (Eds.). Springer: Netherlands, 2012. doi: 10.1007/978-94-007-2733-5

Sahmaran, M. Effect of flexure induced transverse crack and self-healing on chloride diffusivity of reinforced mortar. *Journal of Materials Science*, v. 42, n. 22, p. 9131-9136, 2007. doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1932-z>

Schweins, R.; Huber, K. Collapse of sodium polyacrylate chains in calcium salt solutions. *The European Physical Journal E*, v. 5, n. 1, p. 117-126, 2001. doi: <https://doi.org/10.1007/s101890170093>

Seifan, M.; Berenjian, A. Application of microbially induced calcium carbonate precipitation in designing bio self-healing concrete. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 34, p. 168, 2018. doi: <https://doi.org/10.1007/s11274-018-2552-2>

Snoeck, D.; Steuperaert, S.; Van Tittelboom, K.; Dubruel, P.; De Belie, N. Visualization of water penetration in cementitious materials with superabsorbent polymers by means of neutron radiography. *Cement and*

Concrete Research, v. 42, n. 8, p. 1113-1121, 2012. doi:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.05.005>

Thao, T. D. P.; Johnson, T. J. S.; Tong, Q. S.; Dai, P. S. Implementation of self-healing in concrete - proof of concept. *The IES Journal Part A: Civil & Structural Engineering*, v. 2, n. 2, p. 116-125, 2009. doi:
<https://doi.org/10.1080/19373260902843506>

Xing, F.; Ni, Z.; Han, N. X.; Dong, B. Q.; Du, X. X.; Huang, Z.; Zhang, M. Self-healing mechanism of a novel cementitious composite using microcapsules. *Advances in Concrete Structural Durability, In Proceedings of the First International Conference on the Durability of Concrete Structures*, 2008, 1, 2, p. 195-204. Hangzhou, China, 26–27 November 2008.

Yang, Y.; Lepech, M. D.; Yang, E-H.; Li, V. C. Autogenous healing of engineered cementitious composites under wet-dry cycles. *Cement and Concrete Research*, v. 39, n. 5, p. 382-390, 2009. doi:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.013>

Yao, Y.; Zhu, Y.; Yang, Y. Incorporation superabsorbent polymer (SAP) particles as controlling pre-existing flaws to improve the performance of engineered cementitious composites (ECC). *Construction and Building Materials*, v. 28, n. 1, p. 139-145, 2012. doi:
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.032>

Yin, T.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q.; Yang, G. C. Self-healing epoxy composites - Preparation and effect of the healant consisting of microencapsulated epoxy and latent curing agent. *Composites Science and Technology*, v. 67, n. 2 p. 201-2012, 2007. doi:
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.07.028>

Yuan, L.; Liang, G. Z.; Xie, J. Q.; Li, L.; Guo, J. Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins. *Polymer*, v. 47, p. 5338-5349, 2006. doi:
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.05.051>

Yuan, Y. C.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q.; Chen, J.; Yang, G. C.; Li, X. M. Self-healing polymeric materials using epoxy/mercaptan as the healant. *Macromolecules*, v. 41, n. 14, p. 5197-5202, 2008. doi:
<https://doi.org/10.1021/ma800028d>

Yuan, Y. C.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q.; Yang, G. C.; Zhao, J. Q. Self-healing of fatigue crack in epoxy materials with epoxy/mercaptan system. *Express Polymer Letters*, v. 5, n. 1, p. 47-59, 2011. doi: 10.3144/expresspolymlett.2011.6

Wang, P.; Yao, X.; Wittmann, F.H.; Zhang, P.; Zhao, T. Influence of imposed compressive stress and subsequent self-healing on capillary absorption and chloride penetration into UHPFRCC. *High Performance Fiber Reinforced Cement Composites (HPFRCC7)*, Stuttgart, Germany - June 1-3, 2015.

Wang, Y.; Pham, D. T.; Ji, C. Self-healing composites: A review. *Cogent Engineering*, v. 2: 1075686, 2015b. doi: <http://dx.doi.org/10.1080/23311916.2015.1075686>

Wang J, Ersan YC, Boon N, De Belie N (2016) Application of microorganisms in concrete: a promising sustainable strategy to improve concrete durability. *Application Microbiology and Biotechnology*, v. 100, n. 7, p. 2993-3007, 2016. doi: <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7370-6>

White, S. R.; Sottos, N. R.; Geubelle, P. H.; Moore, J. S.; Kessler, M. R.; Sriram, S. R.; Brown, E. N.; Viswanathan, S. Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, v. 409, p. 794-797, 2001. doi: <https://doi.org/10.1038/35057232>

Métodos e ensaios para avaliação de desempenho

Os métodos e ensaios para a avaliação de desempenho dos mecanismos de autoreparo aplicáveis aos materiais cimentícios podem ser divididos em função da escala em: macroscópica, microscópica e nanoscópica. O desempenho pode ser avaliado empregando-se ensaios mecânicos, os quais podem ser relacionados à capacidade de recuperação da resistência à compressão, resistência à flexão. Adicionalmente, pode-se empregar ensaios de resistência à tração, empregando-se diferentes métodos de ensaios e, também ensaios de tenacidade.

Em relação a durabilidade, pode-se empregar ensaios de permeabilidade, absorção por capilaridade, coeficiente de permeabilidade a água, ensaios de permeabilidade a gás, ensaios de porosidade, difusão de cloretos, dentre outros. Pode-se, paralelamente, empregar ensaios não destrutivos, tais como, ensaios de ultrassom, frequência de ressonância, atenuação acústica, eco-impacto, tomografia, dentre outros.

Para além disso, existem também ensaios que analisam a resistência de ligação dos materiais depositados dentro das fissuras.

Várias pesquisas empregam ensaios físicos e mecânicos e, paralelamente, realizam ensaios em escala microscópica para ampliar a confiabilidade dos resultados obtidos.

Para quem está iniciando sugere-se, inicialmente, que seja verificada a viabilidade técnica de realizar de alguns ensaios, principalmente os ensaios que requerem controle de abertura de fissuras. Além disso, deve-se salientar que a pasta, a argamassa e o concreto são materiais frágeis, os quais rompem com baixos níveis de deformação. Portanto, recomenda-se, tanto quanto possível, a inclusão de fibras, que podem ser de aço ou outros materiais.

Deve-se considerar que após os materiais cimentícios serem fissurados ocorre uma pequena redução na abertura das fissuras, razão pela qual a grande maioria dos trabalhos referem-se às fissuras residuais. Recomenda-se, que a amostra seja suficientemente grande, para que erros ou falhas de ensaios possam contornados.

Considerando-se que a capacidade de cicatrização das fissuras depende dos mecanismos empregados, (que podem variar com o tipo e quantidade de bactéria ou tipo e quantidade de adições minerais ou polímeros) das condições ambientais, dos níveis de carregamento ou de tensão, sugere-se a adoção de diferentes aberturas de fissuras, diferentes níveis de tensão e diferentes condições cura, principalmente as seguintes: imersa em água, em contato com a água, em água corrente, ao ar, em ciclos de umedecimento e secagem e, tanto quanto possível em diferentes soluções, dentre elas, uma que possa simular o ambiente marinho.

Embora possa parecer deselegante, sugere-se mais de uma referência para cada mecanismo, condição de ensaio e abertura de fissura, níveis de carregamento e condições de cura. Dito de outra forma, as referências nas quais não se utilizou nenhum mecanismo de autoreparo, devem também fissuradas, com diferentes aberturas de fissuras, carregadas sob os mesmos níveis de tensão e curadas nas mesmas condições das amostras nas quais os mecanismos de autoreparo foram utilizados.

6.1 Ensaios utilizados para produzir fissuras

Existem vários ensaios por meio dos quais pode-se produzir as fissuras. Contudo, em cada ensaio emprega-se corpos-de-prova com características específicas e para cada tipo de material cimentício existe um ou mais ensaios que são mais adequados. Por exemplo, quando o material é argamassa ou concreto sem fibras, pode-se utilizar o ensaio de resistência à compressão, empregando-se prismas. Quando o material a ser analisado possui em sua composição determinado tipo e teor de fibras, O ensaio de tração por compressão diametral, também denominado ensaio brasileiro, poderá ser utilizado. Nesse caso, o ensaio deve ser realizado obedecendo às recomendações da Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 7222:2011, com a devida monitorização da abertura das fissuras e a máquina não poderá parar após o surgimento da primeira fissura. Na figura 16 tem-se representação esquemática desse ensaio.

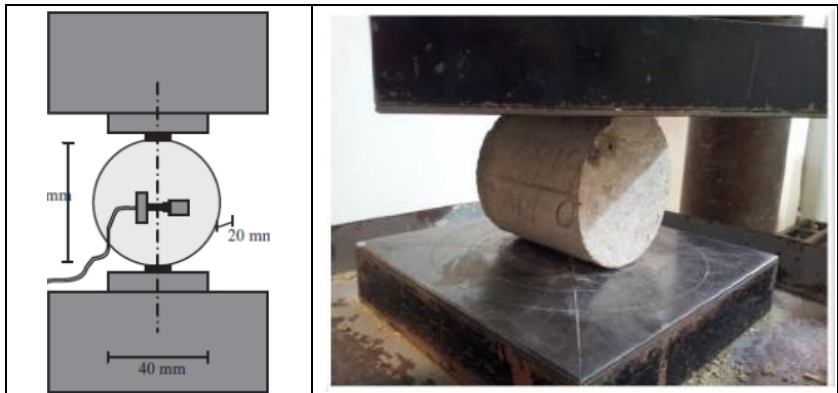


Figura 16 - Representação esquemática do ensaio de tração por compressão diametral com monitoramento da abertura das fissuras. Imagem provenientes de Ferrara *et al.*, (2014).

Também é possível produzir fissuras, em materiais cimentícios contendo fibras, empregando o ensaio de tração na flexão, o qual deve obedecer às recomendações da Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT - NBR7222:2011, ou a ASTM C 78/C78M: 2016-08, Test Method for flexural of concrete, dentre outras, conform figura 17.

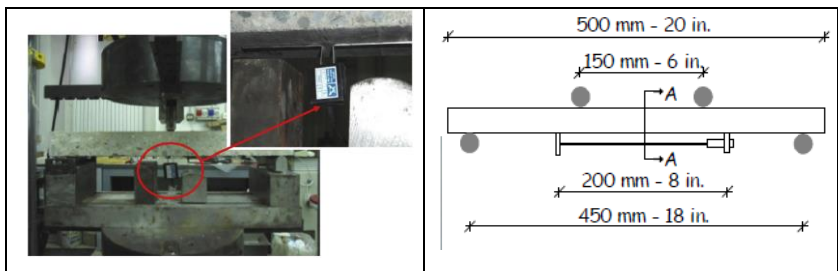


Figura 17- Representação esquemática do ensaio de tração na flexão, com 4 pontos e 3 pontos. Imagem provenientes de Ferrara *et al.*, (2014).

Quando se adota o ensaio de flexão a quatro pontos em materiais cimentícios com fibras, devido a aleatoriedade das mesmas, haverá certo grau de imprevisibilidade na localização das fissuras, conforme pode-se perceber na figura 18. Imagens provenientes de Ferrara *et al.*, (2016).

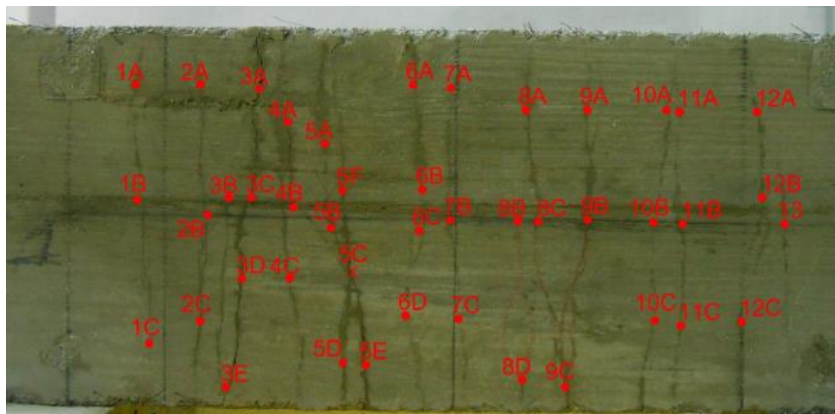


Figura 18- Ensaio de flexão a 4 pontos, realizado em material cimentício com fibras. Imagem de Ferrara *et al.*, (2016).

Pode-se empregar o ensaio de fendilhamento para a produção de fissuras, denominado double edge wedge splitting test, o qual, pode ser traduzido como ensaio de fendilhamento com cunhas duplas nas bordas. A figura 19, do artigo de Ferrara *et al.*, (2018), propicia melhor entendimento do ensaio.

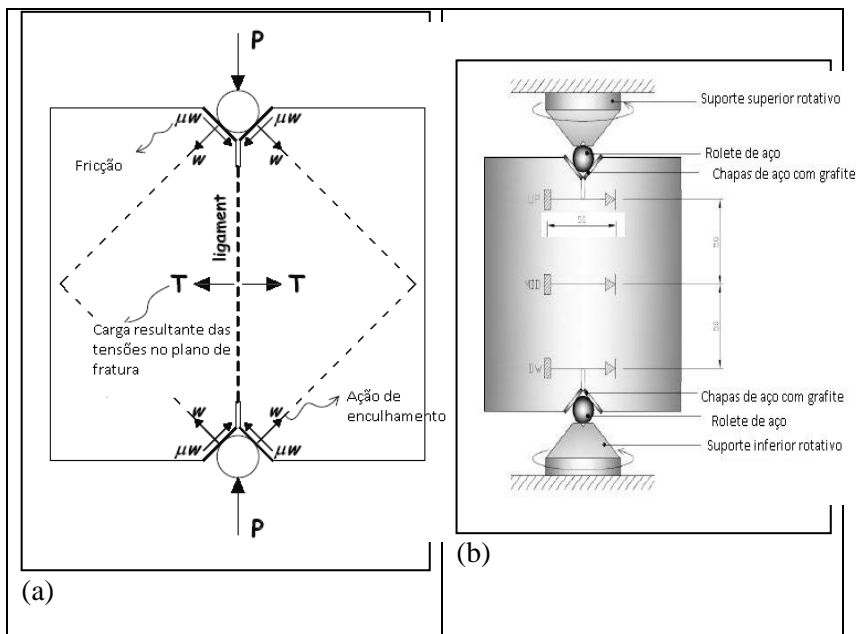


Figura 19 (a) e (b) - Detalhe do ensaio de fendilhamento com cunhas duplas. Imagens provenientes do artigo de Ferrara *et al.*, (2018).

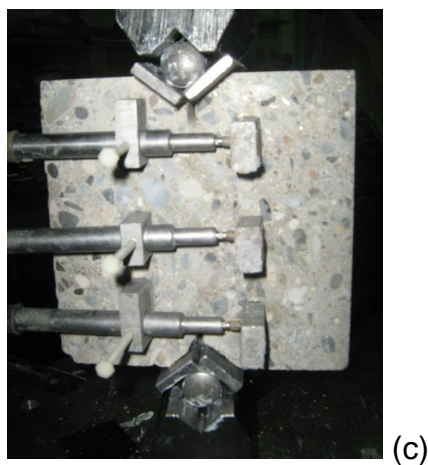


Figura 19(c)- Detalhe do ensaio de fendilhamento com cunhas duplas. Imagens provenientes do artigo de Ferrara *et al.*, (2018).

No entanto, pode-se empregar o ensaio de tração direta, conforme figura 20, em compósitos cimentícios com fibras de alto desempenho. A figura 20 é proveniente do artigo de Li & Yang (2007). Para conduzir o ensaio de tração, recomenda-se a utilização de um sistema servo-hidráulico que funcione no modo deslocamento. A taxa de deformação utilizada pode ser de 0,0025 mm/s para simular uma condição de carga quase estática. Placas de alumínio necessitam ser coladas em ambos os lados das extremidades das amostras. Dois transdutores de deslocamento lineares externas devem ser anexados à amostra para medir a deformação.

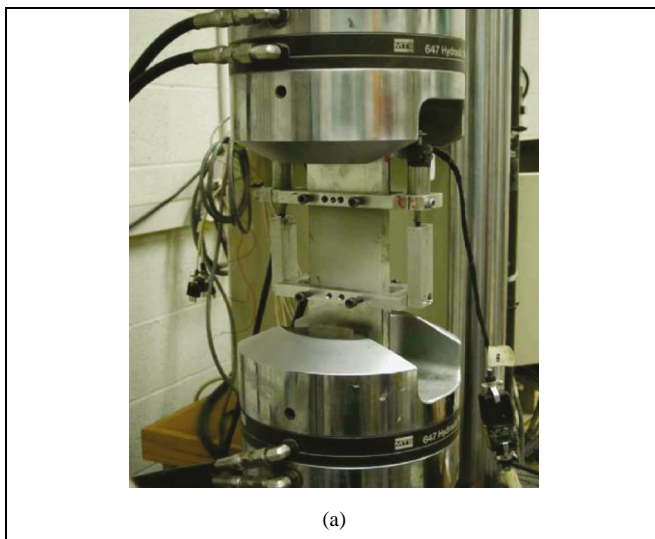


Figura 20 - (a) Ensaio de tração direta. Imagem proveniente de Li & Yang (2007) e

Faz-se necessário refletir sobre a repetitividade dos ensaios, ou seja, o número de repetições e a periodicidade, ou seja, quantos ciclos de carregamento serão adotados. A figura 21, representa um ensaio em um compósito de cimento engenheirado, onde tem-se uma aplicação crescente de tensões e deformações, até o colapso da amostra.

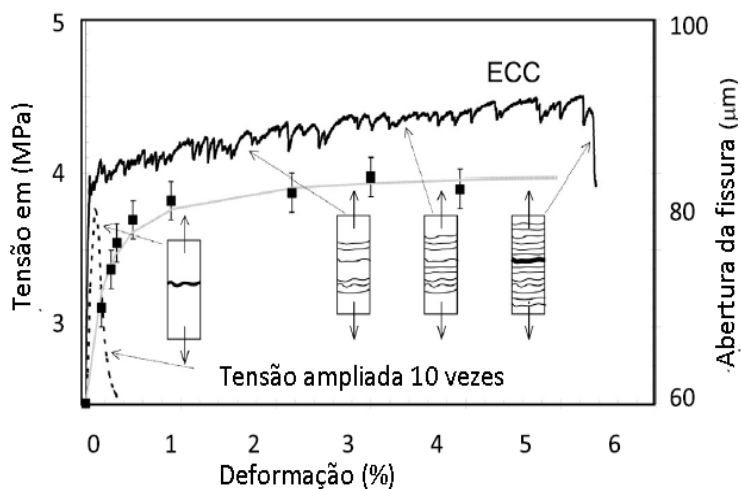


Figura 21- Gráfico relacionando tensão e deformação, em compósitos de cimento engenheirados. Fonte artigo de Yildirim *et al.*, (2015).

Uma vez que as fissuras tenham sido produzidas, a etapa seguinte será a definição do tempo em que as amostras ficarão em cura e em que condições, dado que a robustez de autoreparo deve ser examinada sob uma variedade de exposições ambientais, as quais são tipicamente experimentadas por sistemas de infraestrutura de concreto. Dentre os regimes de condicionamento ambiental Li & Yang (2007) citam os seguintes: *a) CRI* (ciclo água/ar), nesse ciclo as

amostras pré-fissuradas são submetidas a imersão em água em temperatura de 20°C por 24h e, secá-las no laboratório na temperatura de 21°C ± 1°C e umidade relativa de 50% ± 5%. Esse regime é usado para simular a condição ambiental com dias de chuva e dias ensolarados; b) **CR2** (ciclo água/ar quente) consiste em submergir as amostras pré-fissuradas em água à temperatura de 20°C por 24h, secar a amostra em forno à 55°C por 22h e, a seguir, esfriá-las por duas horas, no laboratório à temperatura de 21°C ± 1°C e umidade relativa de 50% ± 5. Este regime é usado para simular ambientes externos cíclicos, com dias chuvosos, seguidos de dias ensolarados de verão, com altas temperaturas; c) **CR3** (em água corrente) consiste em aplicar fluxo de água contínuo, à 20°C, através das fissuras do concreto pré-fissurado por tempo pré-estabelecido. Esse regime simula as condições ambientais de infra-estrutura em contínuo e constante contato com a água, com gradiente hidráulico, tais como reservatório de água, tubulações e canais de irrigação; d) **CR4** (submerso em solução de cloreto) consiste em expor diretamente a amostra pré-fissura a uma solução contendo elevado teor de cloretos. Esse regime é usado para simular a exposição ao descongelamento por sais empregado na infraestrutura de transporte, estacionamentos ou reservatórios de concreto contendo soluções com elevado teor de sal; e) **CR5** (submerso em água) consiste em submergir a amostra em água à 20°C até idades pré-estabelecidas. Esse regime simula as estruturas de concreto submersas.

Cumpridas essas etapas preliminares, faz-se necessário ponderar sobre os procedimentos a serem adotados para medir a eficácia dos mecanismos de autoreparo.

Vários procedimentos podem ser adotados para verificar a eficácia dos mecanismos de autoreparo, dentre eles os seguintes:

a) Índice de cicatrização da fissura. Esse índice é obtido da seguinte maneira: $I.C.F.=[1-(\text{tamanho da abertura da fissura após cicatrização}/\text{tamanho da fissura antes da cicatrização})]$. A figura 22, permite melhor entendimento;

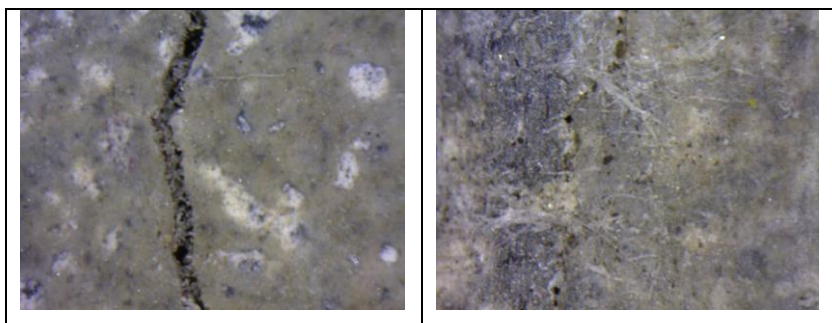


Figura 22 - Imagem da fissura após pré-fissuração e, após autoreparo, provenientes de Ferrara *et al.*, (2014).

b) Quantificação por meio de análise de imagem e binarização de imagem. Essa metodologia de processamento de imagens foi realizada por Ferrara *et al.*, (2018), e consistiu na investigação e quantificação das fissuras empregando análise de imagem. As imagens das fissuras foram registradas em microscópio digital, ao longo de toda a extensão de cada amostra de fissurada. O autoreparo da fissura foi então quantificado por comparação das medições da largura da fissura, através do processamento de imagem,

para a mesma amostra, ao longo do tempo de cura. A figura 23 propicia uma idéia geral da metodologia aplicada;

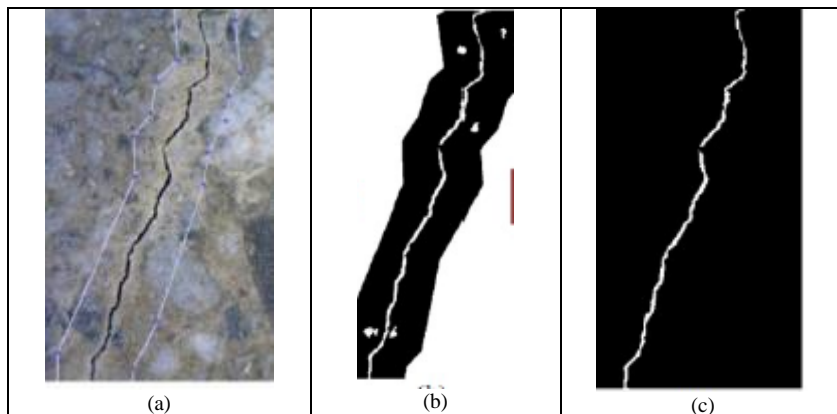


Figura 23 - a) Imagem da fissura; b) e c) Binarização de imagem.

c) Índice de recuperação de carga à flexão. Empregando-se o ensaio de flexão a três pontos, pode-se determinar o índice de recuperação da carga à flexão, como maneira de quantificar a capacidade de autoregeneração das fissuras. Ferrara *et al.*, (2014), propõe procedimento para determinar esse índice. A figura 24 (a) proveniente do referido autor, apresenta um corpo-de-prova pós-condicionamento, ou cicatrização. O gráfico da figura 24 (b) auxilia na compreensão da equação proposta por Ferrara *et al.*, (2014).



Figura 24 (a) - Ensaio de tração na flexão para determinar a capacidade de recuperação de carga na flexão após autoreparo. Imagem proveniente de Ferrara *et al.*, (2014).

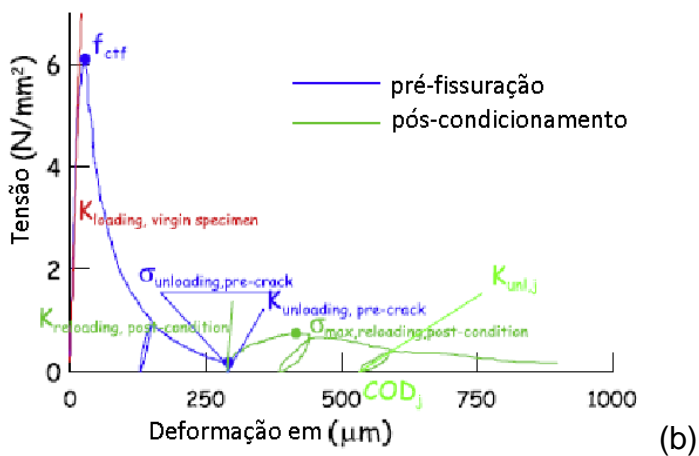


Figura 24 (b) -Ensaio de tração na flexão para determinar a capacidade de recuperação de carga na flexão após autoreparo. Imagem proveniente de Ferrara *et al.*, (2014).

A equação proposta por Ferrara *et al.*, (2014) para determinar o índice de recuperação da carga sob flexão obtido conforme Equação 1.

$$ILR = \frac{\sigma_{N,max \text{ reloading, post-conditioning}} - \sigma_{\text{unloading,pre-crack}}}{f_{ctf} - \sigma_{\text{unloading,pre-crack}}} \quad \text{Equação 1}$$

Yildirim *et al.*, (2015) fizeram revisão dos ensaios adotados para analisar a eficácia do autoreparo em compósitos cimentícios e constataram que ensaios de permeabilidade a água, a penetração rápida de cloretos e permeabilidade a gás, foram utilizados por vários pesquisadores. Além desses, também constataram o emprego de ensaios de difusão e absorção.

Li & Wang, (2007) apresentam alguns ensaios que podem ser utilizados para verificar o desempenho dos sistemas de cicatrização citando os seguintes, redução do coeficiente de permeabilidade e redução do coeficiente de difusão de cloretos. Em relação aos ensaios mecânicos relataram os seguintes, capacidade de recuperação da tensão de tração e capacidade de recuperação da tenacidade dos compósitos cimentícios.

Bekas *et al.*, (2016) propõem técnicas de monitoramento dos mecanismos de autoreparo citando as seguintes: a) ultrassom; b) Emissão acústica; c) espectroscopia Raman. Adicionalmente, propõem algumas técnicas de caracterização, a seguir relacionadas: a) espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier; b) espectroscopia infravermelho próximo; c) espectroscopia de ressonância nuclear magnética; c) Microscopia óticas, Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia eletrônica de transmissão; d) Microscopia de força atômica; e) Análise de difração de raios-X; f)

espectroscopia de fótons emitidos por raios-x; g) reometria, estudos reológicos e comportamento tixotrópico.

Desejando-se realizar diagnóstico tão preciso quanto possível, sugere-se que sejam realizados ensaios combinados, os quais não produzam efeitos colaterais ou acabem por alterar as características na amostra. Neste sentido sugere-se que o monitoramento das fissuras seja feito tanto por meio de ultrassom ou emissão acústica, quanto por meio de análise digital. Paralelamente, para verificar a eficácia dos mecanismos de autoreparo, os ensaios de absorção ou coeficiente de difusão de cloretos poderiam ser empregados. Adicionalmente, poderia-se determinar o módulo dinâmico e, finalmente, a caracterização dos produtos do autoreparo seria realizado por meio de microscopia e difração de raios-x, adotando-se em todo o processo a mesma amostra.

REFERÊNCIAS

Bekas, D. G.; Tsirka, K.; Baltzis, D.; Paipetis, A. S. Self-healing materials: A review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques. *Composites Part B: Engineering*, v. 87, p. 92-119, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.09.057>

Ferrara, L.; Krelani, V.; Carsana, M. A “fracture testing” based approach to assess crack healing of concrete with and without crystalline admixtures. *Construction and Building Materials*, v. 68, p. 535-551, 2014. doi: <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.008>

Ferrara, L.; Krelani, V.; Moretti, F. On the use of crystalline admixtures in cement based construction materials: from porosity reducers to promoters of self healing. *Smart Materials and Structures*, v. 25, n. 8, 2016. doi: 10.1088/0964-1726/25/8/084002

Ferrara, L.; Cuenca, E.; Tejedor, A.; Gastaldo Brac, E. Performance of concrete with and without crystalline admixtures under repeated cracking/healing cycles. *MATEC Web of Conferences*, v. 199, n. 02016, 2018. doi: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201819902016>

Li, V. C.; Yang, E. H. Self-Healing in Concrete Materials. Self Healing Materials: An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science, in *Self Healing Materials: An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science*, Ed. S. Van Der Zwaag, Springer, p. 161-193, 2007. <http://hdl.handle.net/2027.42/84819>

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

Seifan, M.; Berenjian, A. Application of microbially induced calcium carbonate precipitation in designing bio self-healing concrete. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 34, p. 168, 2018. doi: <https://doi.org/10.1007/s11274-018-2552-2>

Yıldırım, G.; Keskin, Ö. K.; Keskin, S. B.; Sahmaran, M.; Lachemi, M. A review of intrinsic self-healing capability of engineered cementitious composites: Recovery of transport and mechanical properties. *Construction and Building Materials*, v. 101, part 1, p. 10-21, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.018>

Wang J, Ersan YC, Boon N, De Belie N (2016) Application of microorganisms in concrete: a promising sustainable strategy to improve concrete durability. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 100, n. 7, p. 2993-3007, 2016. doi: <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7370-6>

Variáveis que afetam o desempenho da autoreparo

7.1 Condições ambientais

Conforme Huang *et al.*, (2016), algumas estruturas são utilizadas em baixo da água, outras são utilizadas para conter ou transportar água. Nessas estruturas, fissuras podem causar problemas de vazamento ou de vida útil. Como discutido acima, o autoreparo é uma solução vital para esses problemas. Uma das condições mais necessárias para o autoreparo autógeno e o autoreparo baseado em bactérias ou adições minerais é a presença de água nas fissuras. Portanto, para estruturas submersas, o autoreparo autógeno e autoreparo baseado em bactérias ou adições minerais podem ser adotadas. O autoreparo baseado em agentes adesivos não é adequada para tais estruturas, porque a presença de água nas fissuras pode inibir a liberação dos agentes nas fissuras e o endurecimento dos agentes adesivos.

Para estruturas construídas no subsolo, tais como armazenamento e garagens, expostas constantemente a água, pode ocorrer que a água pode ocorrer que a água penetre pelas fissuras. Autoreparo autógeno e autoreparo baseado em bactérias ou em adições minerais (cristalizantes ou expansivas) são recomendadas, muito mais do que o autoreparo baseado em agentes adesivos.

Contudo, em algumas regiões a água não é extremamente abundante. Isso pode levar algum tempo para cicatrizar as fissuras. Para esses casos o autoreparo na qual se emprega agentes adesivos pode ser melhor alternativa.

Algumas estruturas ficam expostas a ciclos de secagem e molhagem. Esses ciclos facilitam o ingresso de CO₂, quando parte da estrutura é exposta a ar o CO₂ dissolvido facilita a precipitação da Calcita durante o autoreparo autógeno e o autoreparo baseado em bactérias. Pode-se ainda empregar tanto autoreparo baseado em polímeros expansivos, superabsorventes, quanto as adições minerais cristalizantes.

Para estruturas expostas ao ar, a água, na forma líquida, está ausente nas fissuras. Contudo, as fissuras propiciam o acesso do CO₂ na interface entre a matriz e as barras de aço. A carbonatação do concreto ao redor das barras de aço aumenta o risco da corrosão das barras de aço, além disso íons de cloreto podem estar presentes, aumentando ainda mais o risco de corrosão.

O autoreparo pode mitigar alguns dos problemas relacionados a durabilidade. Contudo, a deficiência da água nas fissuras faz com que o autoreparo autógeno e o autoreparo com bactérias ou mesmo com aditivos químicos seja bastante dificultada. Por essa razão, seria necessário o fornecimento contínuo de água para que referidos mecanismos de autoreparo pudessem atuar de forma eficiente. Dentre as diversas possibilidades, o fornecimento adicional de água poderia ser feito realizado empregando o sistema vascular. Por outro lado,

nessa condição, o autoreparo baseado em agentes adesivos pode ser mais eficiente e conveniente.

Para elementos internos da estrutura o fornecimento adicional de água nas fissuras é bastante difícil, portanto os mecanismos de autoreparo autógeno, com bactérias ou adições minerais devem ser evitados.

7.2 Abertura da fissura

De acordo com Maes *et al.*, (2014), para NBN EN 1992-1-1 [1], a largura admissível de fissura em estruturas de concreto armado depende da classe ambiental e está na faixa de 300-400 μm . Contudo, Win *et al.*, (2004) descobriram que a profundidade de penetração de cloreto -na ponta da fissura- (ver figura 1) de uma fissura de 100 μm era superior a profundidade de penetração de cloretos na superfície. Além disso, de acordo com Ismail *et al.*, (2008) larguras de fissuras de 200 μm e mais largas permitem a difusão ilimitada do cloreto perpendicular à parede da rachadura. Van den Heede *et al.*, (2014) sugerem limitar a largura da fissura abaixo 50 μm para evitar a penetração de cloretos. Então, parece que em ambientes marinhos, a largura das fissuras deve ser limitada a fim de manter ou aumentar a durabilidade das estruturas. Ye *et al.*, (2013) após realizarem ensaios de flexão à três pontos em que as aberturas das fissuras variaram entre 50 e 200 nm, analisaram os perfis de cloretos, após testes de difusão de cloretos, nos quais ficou claro que as concentrações de cloreto aumentam em certas profundidades da superfície exposta, quando a

largura da fissura aumenta. Por outro lado, Sahmaran (2007) descobriu que o efeito de larguras das fissuras abaixo de 135 μm no coeficiente de difusão de cloreto é pouco significativo. Além disso, ele concluiu que quando a largura da fissura aumenta, o coeficiente de difusão aumenta também e esse efeito foi mais pronunciado quando a largura da fissura foi maior que 135 μm .

Qureshi *et al.*, (2019) citando De Nardi *et al.*, (2017) mostraram que o autoreparo autógeno é reduzida com o aumento da idade em que as fissuras são formadas em argamassas de cal e cimento.

Qian *et al.*, (2015) investigaram o potencial de autoreparo de fissuras em idade precoce em materiais à base de cimento, incorporando bactérias que podem produzir anidrase carbônica. As amostras à base de cimento foram pré-fissurados aos 7, 14, 28, 60 dias, para verificar se capacidade de autoreparo era influenciada pela idade em que surgiam as fissuras. Além disso, eles queriam analisar se autoreparo era influenciada pela abertura das fissuras, por essa razão eles produziram nas amostras fissuras com as aberturas entre 0,1 e 1,0 mm. Os resultados experimentais indicaram excelente capacidade de reparação de pequenas fissuras formadas na idade precoce de 7 dias, fissuras abaixo de 0,4 mm foram quase completamente fechadas. A largura das fissuras influenciou significativamente a eficácia da autocorreção. O transporte de CO_2 e Ca^{2+} controlou o processo de autoreparo.

Conforme Qureshi et al., (2019), a idade em que as amostras são pré-fissuradas tem impacto vital sobre a capacidade de autoreparo do concreto ou dos compostos cimentícios com proporção elevada de cimento e materiais cimentícios suplementares (SCMs).

Amostras de compósito cimentício engenheirados com dois tipos diferentes de cinzas volantes (baixo teor de cal e alto teor de cal) e escória de alto forno granulada (GGBS) foram pré-fissuradas até 80% de suas capacidades de deformação aos 7, 28 e 90 dias. Posteriormente, analisou-se o desempenho de autoreparo, o qual foi baseado em testes de absorção e permeabilidade rápida à cloretos. Os resultados revelaram tendência decrescente de cura com o aumento de idade de dano (Alyousif *et al.*, 2015; Yıldırım *et al.*, 2015).

7.3 Reabertura das fissuras

7.3.1 Considerações gerais sobre os custos

Conforme Huang *et al.*, (2016) os mecanismos de autoreparo empregados aos materiais cimentícios tem sido investigado por décadas. Contudo, o autoreparo não tem sido aplicado com sucesso nas estruturas de concreto armado, até agora. As incertezas sobre as vantagens é a principal razão.

Conforme Huang *et al.*, (2016), não existe custo adicional na aplicação do autoreparo autógeno em materiais cimentícios. É um desempenho inerente dos materiais cimentícios, embora esse processo ocorra lentamente e seja apenas capaz de cicatrizar pequenas fissuras, usualmente menor que 50 μm . Como forma de aumentar a capacidade

de autoreparo dos agentes de autoreparo adicionados na mistura do concreto, tais como bactérias, adições minerais e agentes adesivos são necessários. Contudo, o custo do concreto com esses agentes aumenta. Entretanto, como demonstrado por Jonkers *et al.*, (2010), o preço do concreto baseado em bactérias pode reduzir drasticamente se os pesquisadores conseguirem que as bactérias usem um nutriente a base de açúcar no futuro. Por outro lado, quando se emprega os mecanismos de autoreparo baseado em adições minerais, os custos adicionais não serão elevados, quando eles forem usados para substituir parte do cimento no concreto, dado que o valor dos mesmos é próximo a do cimento.

REFERÊNCIAS

Alyousif, A.; Lachemi, M.; Yildirim, G.; Sahmaran, M. Effect of self-healing on the different transport properties of cementitious composites. *Journal of Advanced Concrete Technology*, v. 13, n. 3, p. 112-123, 2015. doi: <https://doi.org/10.3151/jact.13.112>

De Nardi, C.; Cecchi, A.; Ferrara, L.; Benedetti, A.; Cristofori, D. Effect of age and level of damage on the autogenous healing of lime mortars. *Composites Part B: Engineering*, n. 124, p. 144-157, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.05.041>

Huang H.; Ye, G.; Qian, C.; Schlangen, E. Self-healing in cementitious materials: Materials, methods and service conditions. *Materials & Design*, v. 92, p. 499-511, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.091>

Ismail, M.; Toumi, A.; Francois, R.; Gagne, R. Effect of crack opening on the local diffusion of chloride in cracked mortar samples. *Cement and Concrete Research*, v. 38, n. 8-9, p. 1106-1111, 2008. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.03.009>

Jonkers, H. M.; Thijssen, A.; Muyzer, G.; Copuroglu, O.; Schlangen, E. Application of bacteria as self-healing agent for the development of sustainable concrete. *Ecological Engineering*, v. 36, n. 2, p. 230-235, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.12.036>

Maes, M.; Van Tittelboom, K.; De Belie, N. The efficiency of self-healing cementitious materials by means of encapsulated polyurethane in chloride containing environments. *Construction and Building Materials*, v. 71, p. 528-537, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.053>

Qian, C.; Chen, H.; Ren, L.; Luo, M. Self-healing of early age cracks in cement based materials by mineralization of carbonic anhydrase microorganism. *Frontiers in Microbiology*, v. 6, p. 1225, 2015. doi: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.01225>

Qureshi T. S.; Kanellopoulos, A.; Al-Tabbaa, A. Autogenous self-healing of cement with expansive minerals-II: Impact of age and the role of optimised expansive minerals in healing performance. *Construction and Building Materials*, v. 194, p. 266-275, 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.027>

Sahmaran, M. Effect of flexure induced transverse crack and self-healing on chloride diffusivity of reinforced mortar. *Journal of Materials Science*, v. 42, n. 22, p. 9131-9136, 2007. doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1932-z>

Seifan, M.; Berenjian, A. Application of microbially induced calcium carbonate precipitation in designing bio self-healing concrete. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 34, p. 168, 2018. doi: <https://doi.org/10.1007/s11274-018-2552-2>

Van Den Heede, P.; Maes, M.; De Belie, N. Influence of active crack width control on the chloride penetration resistance and global warming potential of slabs made with fly ash + silica fume concrete. *Construction and Building Materials*, v. 67, Part A, p. 74-80, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.032>

Ye, H.L.; Tian, Y.; Jin, N.; Jin, X.; Fu, C. Influence of cracking on chloride diffusivity and moisture influential depth in concrete subjected to simulated environmental conditions. *Construction and Building Materials*, v. 47, p. 66-79, 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.04.024>

Yıldırım, G.; Keskin, Ö. K.; Keskin, S. B.; Sahmaran, M.; Lachemi, M. A review of intrinsic self-healing capability of engineered cementitious composites: recovery of transport and mechanical properties. *Construction and Building Materials*, v. 101, Part 1, p. 10-21, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.018>

Wang, J.; Ersan, Y. C.; Boon, N.; De Belie, N. Application of microorganisms in concrete: a promising sustainable strategy to improve concrete durability. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 100, n. 7, p. 2993-3007, 2016. doi: <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7370-6>

Win, P. P.; Watanabe, M.; Machida, A. Penetration profile of chloride ion in cracked reinforced concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 34, n. 7, p. 1073-1079, 2004. doi: 10.1016/j.cemconres.2003.11.020