



Universidade Federal de Sergipe

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRO-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E
PESQUISA**



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

BERTILIA LAURALEE BARTLEY

**INFLUÊNCIA DO TETRAETILORTOSILICATO E ETILENOGLICOL
NO POLIMORFISMO E MORFOLOGIA DE CaCO_3 EM MATRIZES
CIMENTÍCIAS NA IDADE INICIAL DE HIDRATAÇÃO**

**SÃO CRISTOVÃO, SE – BRASIL
2020**

**INFLUÊNCIA DO TETRAETILORTOSILICATO E ETILENOGLICOL
NO POLIMORFISMO E MORFOLOGIA DE CaCO_3 EM MATRIZES
CIMENTÍCIAS NA IDADE INICIAL DE HIDRATAÇÃO**

BERTILIA LAURALEE BARTLEY

Tese apresentada junto ao curso de Doutorado em
Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade
Federal de Sergipe, na área de concentração ciência
e tecnologia de materiais como requisito necessário
a obtenção do título Doutor.

ORIENTADORA:

Prof^ª. Dr^ª. LEDJANE SILVA BARRETO

**SÃO CRISTOVÃO, SE – BRASIL
2020**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

Bartley, Bertilia Lauralee

B291i Influência do tetraétil-ortosilicato e etilenoglicol no polimorfismo e morfologia de CaCO_3 em matrizes cimentícias na idade inicial de hidratação / Bertilia Lauralee Bartley; orientadora Ledjane Silva Barreto. – São Cristóvão, 2020.

122 f.: il.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, 2020.

1. Engenharia de materiais. 2. Cimento Portland. 3. Carbonato de cálcio. 4. Concreto - Aditivos. I. Barreto, Ledjane Silva, orient. II. Título.

CDU 620.191.33

**“INFLUÊNCIA DO TETRAETILORTOSILICATO E ETILENOGLICOL NO
POLIMORFISMO E MORFOLOGIA DE CaCO_3 EM MATRIZES CIMENTÍCIAS NA
IDADE INICIAL DE HIDRATAÇÃO”**

Bertilia Lauralee Bartley

Tese submetida ao corpo docente do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de DOUTOR em CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:



Profa. Dra. Ledjane Silva Barreto



Profa. Dra. Gisela Azevedo Menezes Brasileiro



Profa. Dra. Eliana Midori Sussuchi



Profa. Dra. Iara de Fátima Gimenez



Profa. Dra. Zélia Soares Macedo

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL.

Fevereiro/2020

This work is dedicated to my dear mother, Cecilia Durand

For the years of sacrifice to get me to this point, who has genuinely encouraged and supported my educational endeavours, and has always made me feel worthy of greater things.

This accomplishment is as much yours as it is mine.

And to myself

For this, my dear, is the hardest thing you have done thus far...

*“ Se cada dia cai, dentro de cada noite, há
um poço onde a claridade está presa.*

*Há que sentar-se na beira do poço da sombra
e pescar luz caída com paciência. ”*

- Pablo Neruda

AGRADECIMENTOS

First and foremost, I would like to give honour to God, for without his blessed grace and guidance I would not have been able to get to this point.

To my parents, Albert and Cecilia, for being my greatest supporters and biggest fans, for encouraging me to believe that I can do all things through Christ, dedication and perseverance. My brother Dylan: for putting up with me throughout my academic career and for being willing always to help me achieve my goal, no matter the direction. My love Julius: for endless days of encouragement, for your patience with me being so far away, and never allowing me to give up.

My deepest gratitude is to my advisor, Dr. Ledjane Silva Barreto. I have been amazingly fortunate to have an advisor who refuses to allow mediocrity.

To Euda, Fernanda A., Thamyres, and Fernanda S.; preservers of my sanity, thank you for enduring countless nights of tears, complaints and drama spells. Your words of encouragement have pushed me through this battle.

To the professors at DCEM: for opening my eyes to a new world and supporting me through every aspect of this course. In particular, Dr. Zora Ionara Gama and Dr. Marcelo Ueki: who provided me with a sense of family; I will forever be grateful for your hospitality.

To Dona Nbia for always treating me with coffee, breakfast and genuine concern after countless nights spent in the lab.

I would like to acknowledge my colleagues at DCEM and SI students: Diego, Leila, Silmara, Renata, Tiago E., Iara, Filipe, Lucas V., Lucas F., Lucas E., Hericles, Reinan, Wallyson, Gustavo, Carol and Thatiana. For support, distracting conversations and hearty laughs.

And to Márcio Silva (02-03-2020), for never letting me forget how far I've come from the first day I set foot into the Department - may your soul rest in peace.

Resumo da tese apresentada ao programa de pós-graduação (P²CEM) da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (D.Sc.)

INFLUÊNCIA DO TETRAETILORTOSILICATO E ETILENOGLICOL NO POLIMORFISMO E MORFOLOGIA DE CaCO₃ EM MATRIZES CIMENTÍCIAS NA IDADE INICIAL DE HIDRATAÇÃO

BERTILIA LAURALEE BARTLEY

FEVEREIRO – 2020

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. LEDJANE SILVA BARRETO

DEPARTAMENTO: CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

O polimorfismo, estabilização e morfologia do carbonato de cálcio (CaCO₃) em sistemas puros e biomineralização é um tópico amplamente discutido. Nas últimas duas décadas, estudos em matrizes cimentícias mostraram que esse composto tem potencial aplicação como agente de autorreparo autógeno de microfissuras em concreto. No entanto, seu comportamento como agente de autorreparo ainda não está plenamente elucidado, particularmente na presença de aditivos. E um dos aspectos a ser considerado é a correlação entre morfologia e capacidade de autorreparo. Para tanto é necessário encontrar as condições de controle e estabilização dos diferentes polimorfos CaCO₃ na presença de aditivos em matriz cimentícia.

Desta forma, foi investigada a influência dos aditivos etilenoglicol (EG) e o tetraétilortosilicato (TEOS), também estudados como agentes de autorreparo, na formação e polimorfismo de CaCO₃ em matriz cimentícia nas idades iniciais de cura. Os materiais resultantes foram caracterizados por MEV, DRX, TGA e FTIR. Os aditivos foram dissolvidos em uma mistura de água deionizada e etanol a 50% (w/w) e posteriormente incorporados à pasta cimentícia. As

amostras foram moldadas por 24 horas a 23°C, depois foram curadas por mais 24 horas a 23 e 75°C.

Os resultados mostram que TEOS e EG exercem um papel significativo na mediação do hábito morfológico dos cristais de CaCO₃. A vaterita é predominante em ambos os sistemas durante a cura a 23°C. O TEOS promove morfologias dendríticas de vaterita, compostas por placas finas alongadas que divergem radialmente, enquanto o EG promove morfologias compactas de “couve-flor”, compostas por cristais aciculares. A 75°C, a aragonita predomina na microestrutura do sistema EG com auto-organização de mesocristais pseudo-hexagonal e o crescimento esferulítico desses cristais com morfologia tipo “ouriços-do-mar”. Após 24h de cura hidrotérmica no sistema TEOS, observa-se o consumo de portlandita para formar C-S-H fibrilar. Os resultados mostram que o EG apresenta uma maior precipitação e diversidade de polimorfos de CaCO₃, indicando uma melhor estabilização das diversas fases, nas condições de tempo e temperatura estudadas. Enquanto que o TEOS mostra influência favorável na formação continuada de C-S-H fibrilar, inclusive a partir do consumo da portlandita, que entrelaça e densifica a microestrutura, demonstrando características favoráveis de autorreparo no sistema via formação do C-S-H.

Palavras-chave: Etilenoglicol; TEOS; Agente de autorreparo; Matriz cimentícia; Carbonato de cálcio; Polimorfismo; Morfologia.

Thesis abstract presented to the post-graduate program (P²CEM) of the Federal University of Sergipe as a partial fulfillment of the requirements for the title of Doctor in Material Science & Engineering (D.Sc.)

INFLUENCE OF TETRAETHYL ORTHOSILICATE AND ETHYLENE GLYCOL ON CaCO₃ POLYMORPHISM AND MORPHOLOGY IN CEMENTITIOUS MATRICES AT INITIAL HYDRATION

BERTILIA LAURALEE BARTLEY

FEBRUARY – 2020

ADVISOR: Prof^a. Dr^a. LEDJANE SILVA BARRETO

DEPARTAMENT: SCIENCE AND ENGINEERING MATERIALS

The polymorphism, stabilization, and morphology of calcium carbonate (CaCO₃) in pure systems and biomineralization is a widely discussed topic. In the last two decades, studies in cementitious matrices have shown that this compound has potential application as an autogenous self-repairing agent for concrete micro-cracks. However, its behavior as a self-repair agent is not yet fully elucidated, particularly in the presence of additives. And one of the aspects to be considered is the correlation between morphology and self-repair capacity. Therefore, it is necessary to find the conditions for the control and stabilization of the different CaCO₃ polymorphs in the presence of additives in cementitious matrix.

In this context, the influence of ethylene glycol (EG) and tetraethyl-orthosilicate (TEOS) were studied as self-healing agents, and on the formation and polymorphism of CaCO₃ in the cementitious matrix at initial curing ages by SEM, XRD, TGA and FTIR. The additives were incorporated into the mixing medium of cement paste in a solution of deionized water and 50%

ethanol(w/w). Specimens were molded for 24 h at 23°C, then cured for an additional 24 h at 23 & 75°C.

Results show that TEOS and EG play a significant role in mediating the morphological habit of CaCO₃ crystals. Vaterite is predominant in both systems throughout curing at 23°C; TEOS promotes dendritic morphologies composed of elongated thin plates that diverge radially, while EG promotes the compact 'cauliflower' morphologies, composed of acicular crystals. At 75°C, aragonite predominates the microstructure of the EG system, from the self-assembly of pseudo-hexagonal mesocrystals to the spherulitic growth of these crystals to 'sea-urchin' morphologies. After 24h of hydrothermal curing, CaCO₃ polymorphs are not prevalent in the TEOS system, yet the consumption of portlandite to form fibril C-S-H is observed. The results show that the EG promotes a greater precipitation and diversity of CaCO₃ polymorphs, indicating better stabilization of the phases, under the studied time and temperature conditions. While TEOS shows favorable influence on the continued formation of fibril C-S-H, from the consumption of portlandite, which intertwines and densifies the microstructure, demonstrating promising characteristics of self-healing in the system via formation of C-S-H.

Keywords: Ethylene Glycol; Tetraethyl Orthosilicate; self-healing agent; Cement matrix; Calcium carbonate; Polymorphism; Morphology

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
Resumo da tese	v
Thesis abstract	vii
SUMÁRIO	ix
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE SIGLAS	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEORICA	4
2.1. Hidratação de cimento Portland	4
2.2. Carbonato de Cálcio (CaCO ₃)	7
3. REVISÃO DE LITERATURA	11
3.1. Fissuração e Autorreparo em pasta de cimento	11
3.1.1. Reparo Autógeno	12
3.2. Formação e Polimorfismo de CaCO ₃ em sistemas cimentícios	16
3.3. Formação e estabilização de polimorfos de CaCO ₃ em sistemas Puros	19
3.4. Potencial de aditivos como agentes de autorreparo	24
3.4.1. Tetra-etil Ortosilicato	25
3.4.2. Etilenoglicol	27
4. OBJETIVOS	30
5. METODOLOGIA	31
5.1. Planejamento da pesquisa	31
5.2. Matéria prima	32
5.3. Metodologia	33
5.3.1. Caracterização da matéria prima	33
5.3.2. Preparação das pastas de cimento	33
5.3.3. Preparação de corpos de prova (CPs)	34
5.4. Caracterização	34
5.4.1. Preparação de amostragem	34

5.4.2.	Técnicas utilizadas	35
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
6.1.	Influência dos aditivos e da temperatura nas fases principais de hidratação de cimento nas pastas CR, CEG e CT.	39
6.1.1.	Identificação das Fases Presentes por Difração de Raios X (DRX).....	39
6.1.1.1.	Região de DRX: $2\theta = 8$ a 17°	39
6.1.1.2.	Região de DRX: $2\theta = 17$ a 19°	41
6.1.1.3.	Região de DRX: $2\theta = 20$ a 50°	42
6.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
6.2.1.	Microscopia eletrônica de varredura das Pastas curadas a 23°C	47
6.2.1.1.	Pastas CR, CEG e CT após 12h de cura	47
6.2.1.2.	Pastas CR, CEG e CT após 24 h de cura	50
6.2.1.2.1.	Pasta de cimento CR.....	51
6.2.1.2.2.	Pasta de cimento CEG	52
6.2.1.2.3.	Pasta de cimento CT	55
6.2.2.	Microscopia eletrônica de varredura das Pastas curadas a 75°C	58
6.2.2.1.	Pasta de cimento CR curada a 24 h.....	58
6.2.2.2.	Pasta de cimento CT curada por 12 e 24 h a 75°C	59
6.2.2.3.	Pasta de cimento CEG curada a 24 h.....	66
6.2.3.	Sumário de Polimorfos e Morfologias observadas por MEV.....	71
6.3.	Análise Termogravimétrica de pasta CR, CEG e CT após 24 h de cura a 23°C e 75°C	72
6.4.	Espectroscopia vibracional na região de Infravermelho (FTIR).....	75
6.4.1.	FTIR das pastas CR e CEG	78
6.4.2.	FTIR das pastas CR e CT.....	77
6.5.	Influência de Aditivo e Temperatura de cura na microdureza superficial das pastas de cimento C e CT.....	80
6.5.1.	Caracterização microestrutural das pastas após 28 dias de cura a 23 e 75°C	88
7.	CONCLUSÕES	92
8.	SUGESTOES DE TRABALHOS FUTUROS	94
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	95

LISTA DE FIGURAS

- Fig. 1. Desenvolvimento típico dos produtos de hidratação de cimento Portland. Figura adaptada de Taylor [22] e Scrivener [23].**..... 5
- Fig. 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das morfologias dos produtos hidratados, a) etringita e portlandita e b) etringita, CSH e portlandita. Figura adaptada de STUTZMAN [26].**..... 7
- Fig. 3. Imagens de microscopia eletrônica de a) transmissão e b) varredura das morfologias do carbonato de cálcio amorfo originando cristais romboédricos de calcita. Figura adaptada de Kellermeier et al. [27].**..... 8
- Fig. 4. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de cristais esferoidais de vaterita formados a partir de partículas de formas irregulares. Figura adaptada de a) Beck e Andreassen [28] e b) Chen; Xianbing e Wang [29].**..... 8
- Fig. 5. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de cristais de aragonita precipitados na forma de agulhas. Figura copiada de Beck e Andreassen [28].**..... 9
- Fig. 6. Imagens de microscopia eletrônica de a) varredura e a) transmissão de cristais de calcita apresentando sua forma característica aproximadamente cúbica. Figura adaptada de Wu et al. [36].**..... 10
- Fig. 7. Imagem representativa do processo de reparo autógeno devido à precipitação de carbonato de cálcio (CaCO_3) na presença de água e CO_2 . Figura adaptada de [11].**..... 14
- Fig. 8. Evidência experimental da precipitação do carbonato de cálcio (CaCO_3) por fotomicrografia [49].**..... 15
- Fig. 9. Morfologias dos polimorfos de CaCO_3 observadas no estudo de Beck e Andreassen[28]: a) sementes de vaterita 16min após nucleação do composto amorfo de CaCO_3 a 30 °C, supersaturação, 2000 rpm; b) policristais de vaterita formados a partir das sementes; c) aragonita monocristalina formada 15min após nucleação a 90 °C, 2000 rpm, baixa saturação; ci) aragonita policristalina formada 20s após nucleação a 90°C, 2000rpm, alta saturação; d) placas hexagonais de vaterita, esferulitos de aragonita e romboedros de calcita, formadas 9min após nucleação a 30 °C, 2000 rpm; di) partículas de aragonita e calcita 22h após de nucleação a 30 °C, 2000rpm.**..... 21
- Fig. 10. Cristalização de vaterita observada por Zhou et al.[11] em solução inicial de CaCl_2 a 25 °C e 37 °C com pH = 1,5; 3,0 e 6,9. As flechas indicam o crescimento romboédrico irregular de calcita.**..... 22
- Fig. 11. Morfologias de vaterita observadas por Sand et al.[16]: a,b) “couve flor” e cristais de calcita-10% etanol, GS/1h; c) “couve flor”- 10%, VS/1h; d,e) estruturas dendríticas e agulhas de aragonita-50% etanol, VS/5h.**..... 23
- Fig. 12. Morfologias de aragonita observadas por Sand et al. [16]: a,b) agulhas associadas com calcita- 10% etanol, GS/1h; c) agrupamento de policristais- 50%, GS/1h; e d) imagem ampliada de (c) entalhes de agulha policristalina.**..... 23

Fig. 13. Morfologias de vaterita observadas por Manoli e Dantas[63] na presença de: a) etanol, b) isopropanol, c) di-etilenoglicol e d) sem aditivo.....	24
Fig. 14. Estrutura molecular de Tetraetil-Ortosilicato (TEOS).	26
Fig. 15. Estrutura molecular do etilenoglicol.	28
Fig. 16. Fluxograma da preparação da pasta de cimento (PC).....	33
Fig. 17. Difractogramas de pastas CR, CT e CEG após 12 e 24h a) 23 °C e b) 75 °C. E – etringita; V – vaterita; Hc – hemicarboaluminato; e C₄AF – ferro aluminato de cálcio.	40
Fig. 18. Gráfico de DRX ilustra pico característico de portlandita nos sistemas CR, CT, e CEG após 12h e 24h de cura a: a) 23 °C e b) 75 °C.	41
Fig. 19. DRX dos sistemas CR, CT e CEG após 12 e 24 h curadas a 23 °C, onde: Δ- C₂S; *- C₃S; • - C-S-H; V- vaterita; A- aragonita; C – calcita, E – etringita; e P - portlandita.	43
Fig. 20. DRX dos sistemas CR, CT e CEG após 12 e 24 h curadas a 75 °C, onde: Δ- C₂S; *- C₃S; • - C-S-H; V- vaterita; A- aragonita; C – calcita, E- etringita; P – portlandita e Q- quartzo.....	44
Fig. 21. Imagem MEV de pasta CR após 12h de cura a 23 °C.....	47
Fig. 22. Imagens MEV de partículas de semente de vaterita na superfície de agregado de portlandita no sistema: a,b) CT e c,d) CEG após 12h de cura a 23 °C.	48
Fig. 23. Imagem ampliada ilustrando a nucleação das partículas de semente de vaterita observada.	48
Fig. 24. Ilustração da provavel formação de partículas esféricas de vaterita após a) aquecimento por 15s; b) aquecimento por 30s e c) após 10 min a 90 °C. Imagen copiada de Chen et al. [29].	49
Fig. 25. a) Imagem de MEV da pasta CR após 24 h de cura a 23 °C, ilustrando regiões de portlandita (P) e b) ampliação ilustrando regiões de etringita (E) e C-S-H.....	51
Fig. 26. Imagens de MEV da pasta CEG após 24 h de cura a 23 °C: a) diversas morfologias de CaCO₃ e b) aglomeração de glóbulos.	52
Fig. 27. Imagens de MEV da pasta CEG após 24 h de cura a 23 °C (a e b), apresentando: placas hexagonais de vaterita (1), cristais romboédricos de calcita com alterações nas faces (2), aglomerados globulares (3) em regiões de morfologias fibrilares (4), e cristais dendríticos de aragonita na forma ‘dumbell’(5).	53
Fig. 28. Imagem de MEV da pasta CEG após 24 h de cura a 23 °C (a) e ampliação (b), apresentando policristal de vaterita tipo “couve-flor” entrelaçado com morfologias fibrilares.	54
Fig. 29. Imagem de MEV da pasta CT após 24h de cura a 23 °C (a) e ampliação (b), mostram placas hexagonais de vaterita (V), cristais octaédricos, aglomerados globulares em regiões de morfologias fibrilares e policristais.	55

Fig. 30. Imagem de MEV da pasta CT após a 24 h de cura a 23 °C, mostrando policristais de vaterita tipo “couve-flor” em regiões de morfologias globulares e fibrilar, onde: 1- Vaterita hexagonal; 2- glóbulos; 3- cristais romboédricos; e 4- agulhas de etringita.....	56
Fig. 31. Imagem de MEV da pasta CT após 24 h de cura a 23 °C, mostrando policristais de vaterita tipo dendrítica em regiões de morfologias semicristalinas e fibrilar.....	57
Fig. 32. Imagem de MEV da pasta CR após 24 h de cura a 75 °C (a) e ampliação (b), onde: E- ettringita, P- portlandita.....	59
Fig. 33. Imagens de MEV da pasta CT após 12 h de cura a 75 °C, mostram em: a) portlandita massiva em regiões de morfologias diversas e b) regiões de C-S-H tipo papel alumínio. Onde: P-portlandita, C-calcita.	60
Fig. 34. Imagens de MEV da pasta CT após 24 h de cura a 75 °C mostrando: a) cristais individuais, e b) agregado e empilhamento de portlandita.	62
Fig. 35. Imagens (a e b) de MEV da pasta CT após 24 h de cura a 75 °C, ilustrando cristais grandes de portlandita (indicado pelas setas) em regiões densas de C-S-H fibrilar e “clusters” de C-S-H de forma esferulítica (indicado pelos círculos).	63
Fig. 36. Imagens de MEV da pasta CT após 24 h de cura a 75 °C ampliadas para ilustrar: a) formação e b) entrelaçamento de C-S-H fibrilar, onde: P- portlandita.	64
Fig. 37. Imagens de MEV do sistema CEG após a) 12h e b) 24h de cura a 75°C. As áreas numeradas representam: 1- vaterita hexagonal, 2- cristal em transição de vaterita para calcita, 3- cristal cúbico característico de calcita, 4- cristais octaédricos/multidirecionais de portlandita e/ou calcita, 5- cristais de aragonita na forma de bastões, divergindo radialmente pelos extremos, formando 6- esferulitos de aragonita.	66
Fig. 38. Imagens de MEV da pasta CEG após 24h de cura a 75 °C mostram: a) prismas de aragonita orientados em dois sentidos com crescimento esferulítico (extremos radiais) junto com romboedros de calcita, onde: 1 – cristais prismáticos de aragonita e círculos indicam a nucleação de cristais de calcita na superfície da aragonita e b) morfologias tipo 2- esferulitos compactos e radiais de aragonita e 3- “clusters” de cristais octaédricas e romboédricas.....	69
Fig. 39. Imagem de MEV da pasta CEG após 24h de cura a 75 °C mostrando cristais poliédricos de aragonita junto com cristais romboédricos de calcita.	70
Fig. 40. Imagem de MEV da pasta CT após 24h de cura a 75 °C mostra cristais esferulíticos de calcita com degraus em regiões densas de morfologia característica do C-S-H “gel”.	71
Fig. 41. Curvas DTG das amostras CR, CT e CEG após 24h a 23 e 75°C.	73
Fig. 42. Espectros vibracionais das pastas de cimento Portland após 24 h de cura a 23 e 75°C na região de 4000 a 600 cm⁻¹.	76
Fig. 43. Espectros vibracionais das pastas de cimento CR e CT após 24 h de cura a 23 e 75°C na região de 1200 a 800 cm⁻¹.	77

Fig. 44. Espectros FTIR das pastas de cimento CR e CEG após 24 h de cura a 23 e 75 °C nas regiões de a) 1600 a 1300 cm⁻¹ e b) 1000 a 600 cm⁻¹, onde: V- vaterita; A- aragonita e C – calcita.	79
Fig. 45. Microscopias de pontos de microdureza na pasta de cimento Portland sem aditivos (CR) após 28 dias de cura a 23 °C. A região de cada ponto é indicada na imagem respectiva.	82
Fig. 46. Microscopias de pontos de microdureza na pasta de cimento Portland com TEOS (CT) após 28 dias de cura a 23 °C. A região de cada ponto é indicada na imagem respectiva.	83
Fig. 47. Gráficos de resíduos do modelo obtido por análise de regressão linear- R.....	85
Fig. 48. Distribuição de valores de microdureza superficial para CR e CT após 28 dias de cura a 23 e 75 °C.....	86
Fig. 49. Imagens de MEV da pasta CR curada por 28 dias, sendo: a, ai) a 23°C e b, bi) a 75 °C.	88
Fig. 50. Imagens de MEV da pasta CT curada por 28 dias, sendo: a, ai) a 23 °C e b, bi) a 75 °C.....	89
Fig. 51. Difratoogramas da pasta CR curada por 28 dias a 23 e 75 °C, onde: P- portlandita; C- calcita; V- vaterita; • - C-S-H, e *- C₃S.....	90
Fig. 52. Difratoogramas da pasta CT curada por 28 dias a 23 e 75 °C, onde: P- portlandita; C- calcita; V- vaterita; • - C-S-H, e *- C₃S.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição elementar do cimento CP I obtidos por FRX. Os dados estão representados como óxidos equivalentes (%).	36
Tabela 2. Valores de tamanho de cristalito de portlandita nas pastas CR, CT e CEG.	42
Tabela 3. Sumário de polimorfos e morfologias observados por MEV	72
Tabela 4. Sumário de Números de onda e atribuições nas pastas CT e CEG.	80
Tabela 5. Sumário de Números de onda e atribuições nas pastas CR e CT.	78

LISTA DE SIGLAS

A	=	Aragonita
ACC	=	Carbonato de cálcio amorfo
AFm	=	Monosulfato
AFt	=	Trisulfoaluminato de cálcio hidratado ou etringita
C	=	Calcita
C₂S	=	Silicato dicálcio ou belita
C₃S	=	Silicato tricálcio ou alita
C₃A	=	Aluminato tricálcio ou aluminato
C₄AF	=	Ferro aluminato tetra cálcio ou ferrita
CA	=	Carboaluminatos
CEG	=	Pasta de cimento preparada com etilenoglicol
CT	=	Pasta de cimento preparada com TEOS
CaCO₃	=	Carbonato de cálcio
Ca(OH)₂	=	Hidróxido de cálcio hidratado ou Portlandita
CO₂	=	Dióxido de carbono
C-S-H	=	Silicato de cálcio hidratado
CR	=	Pasta de cimento de referência
DRX	=	Difração de raios X
EG	=	Etilenoglicol
FRX	=	Fluorescência de raios X
FTIR	=	Espectroscopia vibracional na região de Infravermelho
Hc	=	Hemicarboaluminato
MEV	=	Microscopia eletrônica de varredura
OPC	=	Cimento Portland ordinário
P	=	Portlandita
PC	=	Pasta de cimento Portland ordinário
S	=	Saturação
TG/DTG	=	Análise termogravimétrica
V	=	Vaterita
TEOS	=	Tetraétil-Ortosilicato

1. INTRODUÇÃO

A fissuração pode acontecer por várias causas durante todas as etapas da vida útil na estrutura do concreto, fato que promove o acesso e a penetração de agentes quimicamente ativos do ambiente e água. Com isso, a formação de fissuras, que ocorre nos níveis micro e macro, é detectada na superfície da estrutura, dentro da matriz da pasta de cimento, argamassa, concreto massivo, e ao redor das hastes de aço no concreto armado. Diversos estudos discutem a necessidade da reparação de materiais cimentícios afetados por fissuras, a fim de estabelecer estratégias para manter a vida útil de estruturas e melhorar a durabilidade dos mesmos em ambiente de serviço. Alguns relatam a possível diminuição da fissuração ao ajustar as matérias-primas [1], bem como ao implementar diferentes métodos e condições de hidratação da matriz cimentícia [2], introduzindo agentes artificiais ou naturais na etapa de produção. Tal solução alternativa para a fissuração foi chamada “self-healing” ou autorreparo.

O conceito do autorreparo surgiu de observações da formação/precipitação de CaCO_3 nas fissuras de estruturas de concreto [1], [3]–[6], o que levou ao fechamento das mesmas. Esse comportamento de formação de CaCO_3 não é incomum em sistemas de cimento, pois é natural na matriz através da reação de íons livres de Ca^{2+} com CO_3^{2-} formado na solução dos poros devido a dissolução de CO_2 do ambiente. Por isso, o CaCO_3 é considerado o produto principal de autorreparo autógeno de fissuras em materiais cimentícios [7]–[9].

Existe uma extensa fundamentação sobre a formação e estabilização de CaCO_3 , justamente, por ser um material amplamente estudado em sistemas puros e biomineralização, como também para utilização em vários setores tecnológicos, onde sua aplicação é determinada pela pureza, dimensão de partícula, textura, estrutura e morfologia. No entanto, existe uma lacuna em pesquisas

que demonstrem a formação desse composto em sistemas cimentícios. Os relatos na literatura não consideram a influência dos polimorfos de CaCO_3 na capacidade de autorreparo em sistemas cimentícios [9],[10], ainda que a estrutura e a morfologia dos cristais nesse sistema possam ter papel significativo nas propriedades intrínsecas do cimento hidratado. Consequentemente, estudos para melhor a compreensão e o controle da formação de CaCO_3 nas estruturas de cimento ainda são necessários para otimizar as tecnologias de autoreparo, particularmente quando se utilizam aditivos [11],[12].

Embora o material cimentício tenha naturalmente capacidade de autorreparo, sabe-se que ela é ineficiente pela ausência de controle desse processo no ambiente de serviço. Sendo assim, uma alternativa promissora para potencializar esse fenômeno é o emprego de aditivos como agentes de autorreparo. Os métodos mais eficientes de autorreparo relatados na literatura envolvem a interação química com a matriz cimentícia, devido a aditivos incorporados no sistema diretamente ou por encapsulação [1],[6]. Nesse contexto, o sucesso desses aditivos como agentes de autorreparo depende da sua capacidade de produzir, ou seja, provocar a precipitação de carbonato de cálcio e/ou induzir a capacidade própria da matriz cimentícia para formar mais produtos de hidratação. Porém, ainda existem questões em aberto quanto à seleção de aditivos compatíveis; a sua interação com a matriz cimentícia; aos mecanismos de precipitação e estabilização de CaCO_3 ; e ao efeito de parâmetros como estrutura e morfologia de CaCO_3 .

Diante disso, foi investigada a formação e o polimorfismo do carbonato de cálcio na matriz cimentícia nas idades iniciais de hidratação, influenciado pelos aditivos Tetraetil-Ortosilicato (TEOS) e etilenoglicol (EG) incorporados durante a produção de pasta de cimento.

O etilenoglicol (EG) é um dos aditivos mais utilizados para investigação de mecanismos de crescimento, precipitação, polimorfismo e estrutura de carbonato de cálcio em meios variados

[15]–[18], decorrente de seu comportamento como agente de complexação de cálcio, que facilita a nucleação dos cristais de cálcio pela interação entre os íons minerais e as moléculas do EG. Por outro lado, o tetraetil-ortosilicato (TEOS) pode interagir com íons cálcio e silicatos presentes no cimento e com os produtos principais de hidratação do cimento, tais como a portlandita. Os grupos silanóis podem interferir no processo de autocura pela formação de fases do tipo C-S-H.

O emprego de tecnologias de autorreparo engloba três conceitos principais: custo; sustentabilidade e inovação. Vê-se então, que o prolongamento da vida útil da estrutura, especialmente em condições ambientais de elevada agressividade, não é uma medida interventiva prioritária, o que resulta em elevados custos para reposição desses materiais. Grandes custos estão envolvidos nos monitoramento, inspeção, manutenção e reparo das fissuras das estruturas de concreto todos os anos. Portanto, a melhor maneira de solucionar ou diminuir o efeito desse problema é acionando um mecanismo de reparo sem intervenção humana; conseqüentemente, a inspeção e o monitoramento não são mais necessários ou com uma frequência reduzida [19].

Assim, o desenvolvimento de materiais cimentícios com capacidade de autorreparo possibilita o aprofundamento do conhecimento sobre uma medida inovadora e emergente, com vasto campo de conhecimento a ser explorado.

Os estudos sobre o autorreparo de fissuras em materiais cimentícios são recentes e demonstram que ainda há um vasto campo de conhecimento a ser explorado e há poucas informações sobre os processos de formação, polimorfismo e estabilização de CaCO_3 em sistemas complexos como as matrizes cimentícias.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Hidratação de cimento Portland

O cimento Portland é um aglomerante hidráulico produzido a partir da moagem de uma mistura inicial denominada clínquer e de adições. A composição típica do clínquer é de aproximadamente de 67% CaO (cal), 22% SiO₂ (sílica), 5% Al₂O₃ (alumina), 3% Fe₂O₃ (óxido de ferro) e 3% de outros componentes. O clínquer constitui-se de quatro compostos principais: silicato dicálcico (2CaO·SiO₂ – C₂S ou belita), silicato tricálcico (3CaO·SiO₂ – C₃S ou alita), aluminato tricálcico (3CaO·Al₂O₃ – C₃A ou aluminato), e ferroaluminato tetracálcico (Al₂O₃·Fe₂O₃ – C₄AF ou ferrita). Vários outros compostos, como sulfatos básicos e óxido de cálcio estão normalmente presentes em menores quantidades [20].

O processo de hidratação do cimento Portland é um processo de dissolução-precipitação que começa logo após a mistura das partículas de cimento com água. Quando a partícula de cimento anidro entra em contato com a água, a dissolução dos íons cálcio, Ca²⁺, e silício, H₂SiO₄²⁻, provenientes dos principais constituintes do cimento Portland, C₃S e C₂S, se inicia. Ao mesmo tempo, o C₃A libera os íons Ca²⁺ e Al(OH)₄⁻ em solução [21]. É importante notar que o cimento é um sistema multicomponente, portanto, sua hidratação é um processo bastante complexo que envolve numerosas reações simultâneas, sucessivas e que podem durar longos períodos de tempo.

A hidrólise dos silicatos de cálcio forma silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e hidróxido de cálcio ou portlandita [Ca(OH)₂], e os aluminatos de cálcio hidratam e formam etringita (sulfoaluminato de cálcio hidratado – AFt) e monossulfato hidratado (AFm) [20]. A formação de gel de C-S-H é resultado do crescimento e nucleação rápida dos grãos de cimento, seguida pela precipitação de portlandita e a cristalização das fases sulfoaluminatos na morfologia de etringita (Fig. 1).

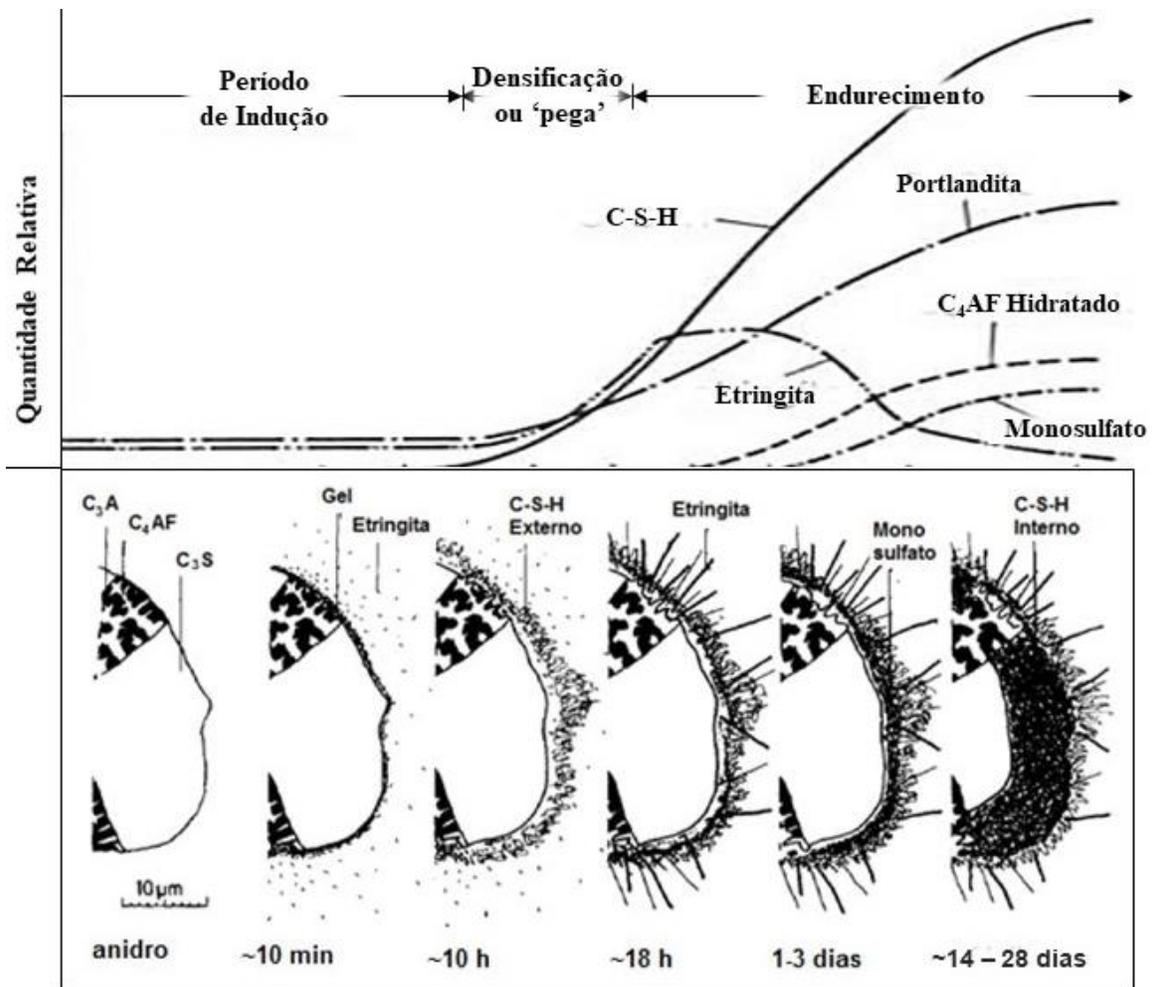


Fig. 1. Desenvolvimento típico dos produtos de hidratação de cimento Portland. Figura adaptada de Taylor [22] e Scrivener [23].

O C-S-H é o principal componente do cimento Portland hidratado, responsável pelo o desenvolvimento das propriedades mecânicas. Tem uma estrutura com baixa cristalinidade e com composição variável, devido às variações nas relações Ca/Si e no teor de água quimicamente combinada. Durante o período de indução, o C-S-H surge a partir da solução alcalina formada nos primeiros segundos que o cimento anidro reage com água. A morfologia de C-S-H consta de várias etapas de cristalização devido a sua composição química [24] e é identificada por dois tipos: Tipo I - caracterizado por fibras curtas (comprimento médio de 2 μm [25]), individuais ou na forma de

“clusters” (aglomerados), redes reticuladas ou peneiras (denominado favo de mel); e Tipo II - consta de formas semelhantes a folhas no formato floral ou com a aparência de papel alumínio amassado e, finalmente, numa massa sem forma com aparência característica de gel [26]. As morfologias de C-S-H ocupam 50-60% do volume das fases sólidas na pasta de cimento.

A portlandita é o segundo produto de hidratação mais abundante, formada nas primeiras horas da mistura de água com o cimento [9]. Existem duas morfologias comuns de portlandita: cristais alargados e cristais massivos. Os cristais alargados são seções transversais de placas hexagonais, a principal característica morfológica da portlandita. Essas placas hexagonais têm diâmetro característico de 40 μ m e ocorrem onde o crescimento do grão é relativamente irrestrito [26]. O termo portlandita “massiva” pode ser usado onde a formação não demonstra uma forma de cristal específica. Essas massas preenchem vazios entre morfologias de C-S-H, motivo pelo qual se discute que massas ou agregados de portlandita é a morfologia final do produto. Em pasta de cimento, a portlandita ocupa aproximadamente 25% da fase sólida em volume.

No final do período de indução, algum C₃A reage com o sulfato de cálcio em solução. Na superfície do grão, forma-se gel amorfo rico em aluminatos e a etringita (AFt) se forma. A característica principal da morfologia da etringita é a estrutura de agulhas com comprimento médio típico de 5-10 μ m [26]. As agulhas tendem a formar feixes nos poros e vazios encontrados na microestrutura da pasta de cimento.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura na **Fig. 2** ilustram a morfologia de portlandita, C-S-H e etringita na microestrutura da pasta de cimento.

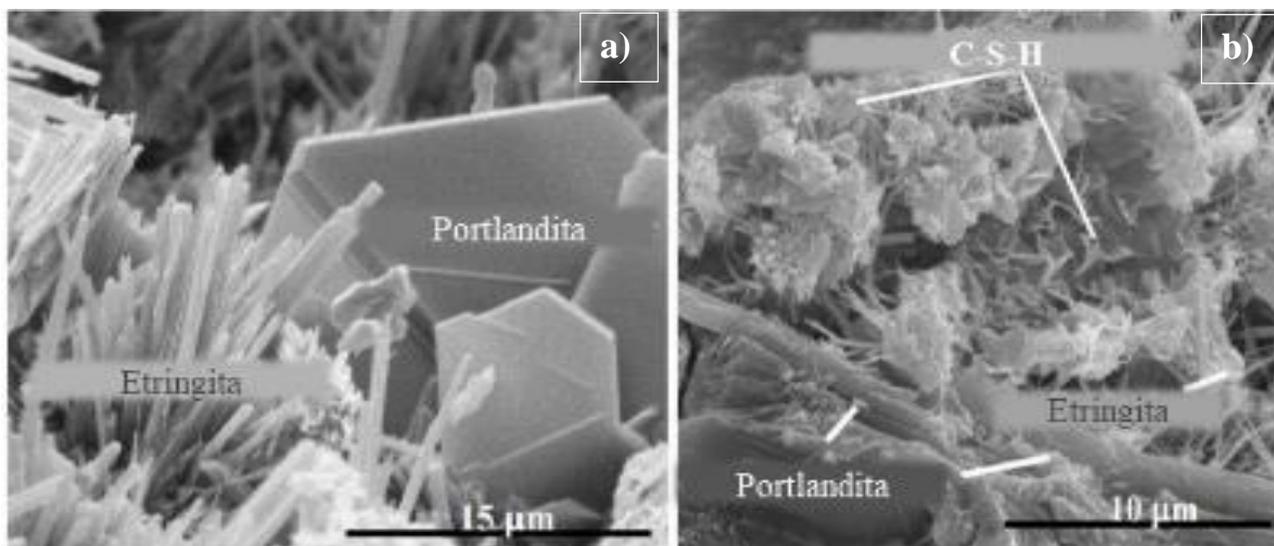


Fig. 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das morfologias dos produtos hidratados, a) etringita e portlandita e b) etringita, CSH e portlandita. Figura adaptada de STUTZMAN [26].

2.2. Carbonato de Cálcio (CaCO_3)

O carbonato de cálcio é uma das substâncias de maior ocorrência por depósito carbonático, devido a diversos fatores, como a alta disponibilidade de cálcio no meio, sua baixa solubilidade, e as condições termoquímicas favoráveis à sua gênese. O composto pode ocorrer na forma de três polimorfos cristalinos (fases anidras): calcita, aragonita e vaterita ou em três fases hidratadas: carbonato de cálcio amorfo, mono-hidratado (monohidrocalcita) ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e hexa-hidratado (ikaita) ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

A fase amorfa do carbonato de cálcio é o polimorfo com a maior solubilidade e de grande instabilidade. Transforma-se rapidamente em uma mistura de calcita e vaterita a baixas temperaturas (14–30°C), em aragonita a altas temperaturas (60–80°C), e a temperaturas intermediárias (40–50°C) quaisquer das três fases são observadas. A **Fig. 3** abaixo mostra cristais romboédricos de calcita nucleando a partir de carbonato de cálcio amorfo (ACC).

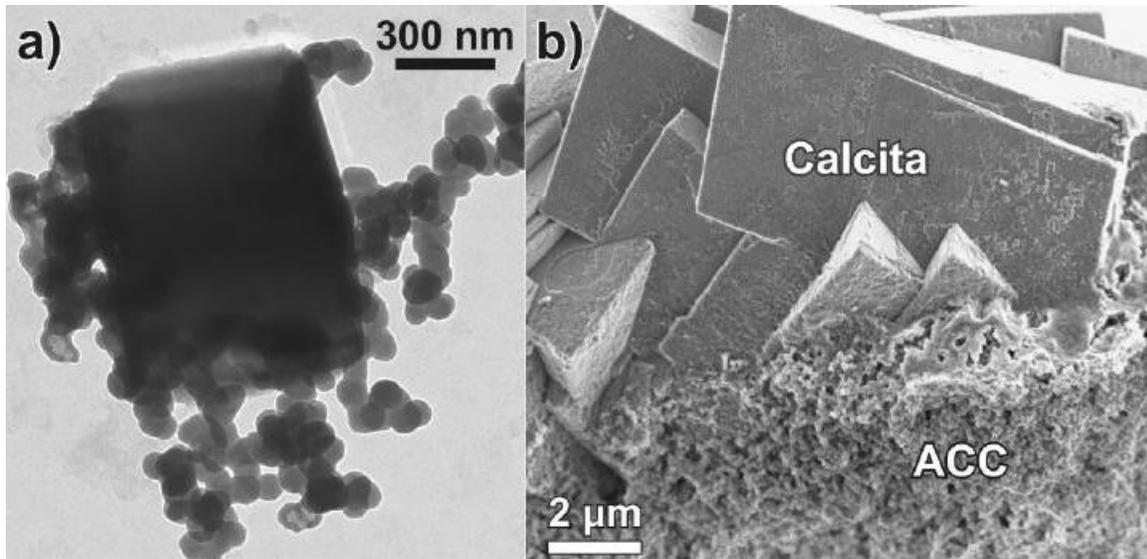


Fig. 3. Imagens de microscopia eletrônica de a) transmissão e b) varredura das morfologias do carbonato de cálcio amorfo originando cristais romboédricos de calcita. Figura adaptada de Kellermeier *et al.* [27].

A vaterita é um cristal hexagonal metaestável que normalmente se converte prontamente em estruturas mais estáveis – calcita e/ou aragonita. Enquanto a calcita e a aragonita têm propriedades cristalográficas que diretamente refletem o arranjo do seu engradamento cristal, este não é o caso para a vaterita, pois normalmente precipita em um hábito de esferas (Fig. 4) [23],[25], apesar de a estrutura do seu engradamento cristal ser semelhante ao da calcita.

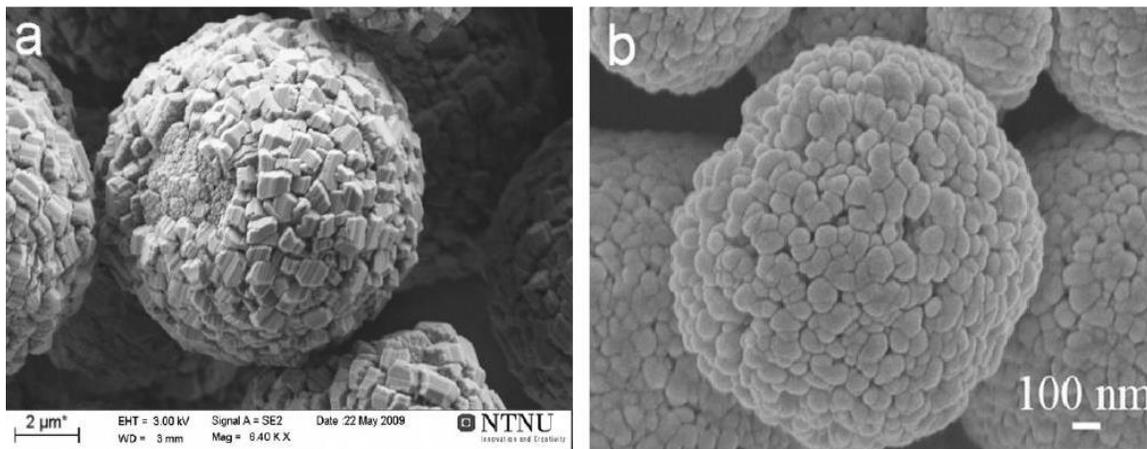


Fig. 4. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de cristais esferoidais de vaterita formados a partir de partículas de formas irregulares. Figura adaptada de a) Beck e Andreassen [28] e b) Chen; Xianbing e Wang [29].

As morfologias de vaterita são relatadas como estruturas hexagonais ou partículas esféricas que resultam em partículas esferulíticas e policristais semelhantes a “couve-flor” [30]–[32]. Essas morfologias são raramente encontradas na natureza, que, fácil e irreversivelmente, transformam-se em uma fase termodinamicamente mais estável. Em casos isolados a vaterita pode ser o principal sólido. Flaten *et al.*[18] identificaram a formação de vaterita em dutos de transferência de gás e condensado quando a injeção de mono-etileno glicol (MEG) era realizada para inibir a formação de hidratos.

Cristais de aragonita têm simetria ortorrômbica e com características aproximadamente hexagonais semelhantes à calcita [33]. Podem precipitar em diversas formas, contudo geralmente apresentam-se como agulhas pseudo-hexagonais [10],[12] (**Fig. 5**).

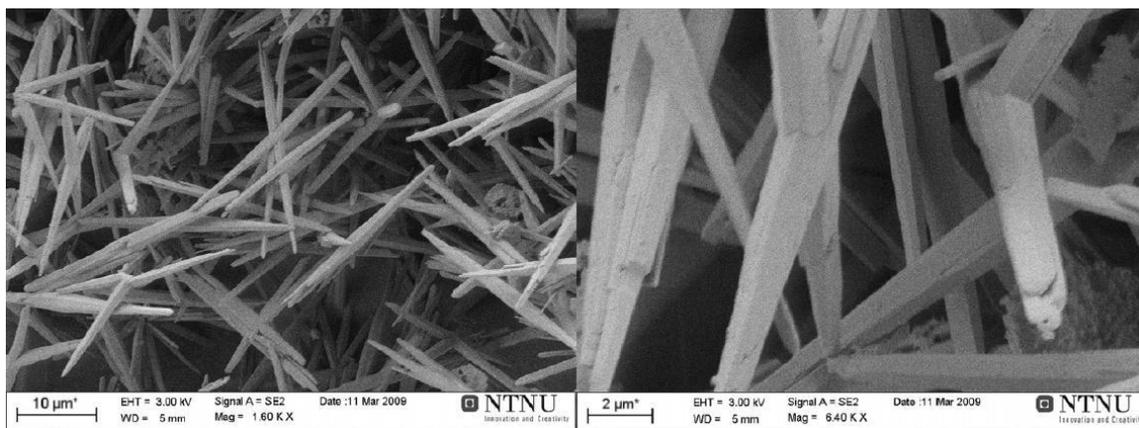


Fig. 5. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de cristais de aragonita precipitados na forma de agulhas. Figura copiada de Beck e Andreassen [28].

A aragonita, assim como a vaterita, pode ser estabilizada sob certas condições de temperatura ou na presença de outros íons [35]; é menos comum e menos estável que a calcita, embora possam ser encontradas em conjunto.

A calcita é o polimorfo mais estável do carbonato de cálcio por ser o de menor solubilidade. Geralmente precipita num hábito aproximadamente cúbico (romboédrico) [7] (**Fig. 6**), refletindo seu sistema cristal, classificado como trigonal-hexagonal escalenoédrico.

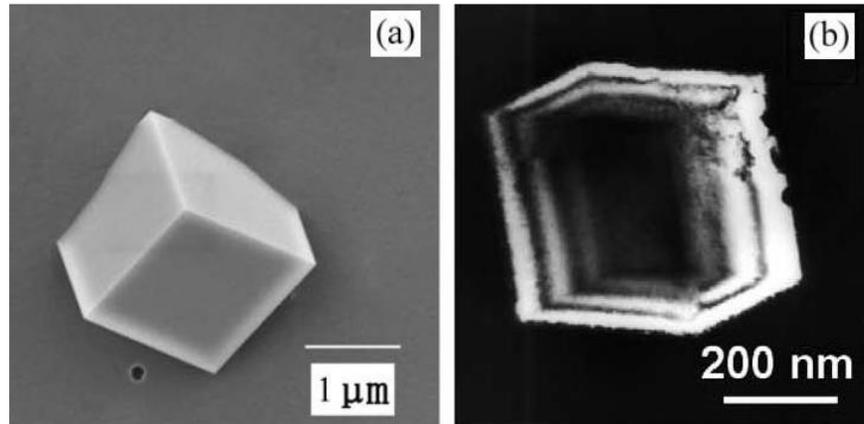


Fig. 6. Imagens de microscopia eletrônica de a) varredura e a) transmissão de cristais de calcita apresentando sua forma característica aproximadamente cúbica. Figura adaptada de Wu *et al.* [36].

A calcita é mais frequentemente encontrada como depósito nas estruturas de cimento, pois tem a maior estabilidade sob as circunstâncias das operações oriundas a essa atividade. Em certas condições especiais, cristais de calcita podem ser encontrados juntamente com aragonita e vaterita. Apesar da aragonita ser considerada o polimorfo metastável, só a vaterita é capaz de se transformar diretamente na calcita em soluções aquosas a uma temperatura relativamente baixa (23-25 °C), em aproximadamente 3h [7],[14].

A precipitação do carbonato de cálcio e a morfologia do cristal é dependente da composição da solução (pH, concentração de cálcio e concentração de carbonato) e os parâmetros do ambiente (temperatura, porcentagem de CO₂ etc.)[39]. Contudo, mudanças em variáveis, como temperatura, pH, força iônica, e/ou concentração dos íons de cálcio e carbonato (Ca²⁺ e CO₃⁼, respetivamente) afetam a supersaturação da solução, que é o fator mais importante para a formação do carbonato de cálcio e a transformação dos polimorfos.

*“A bend in the road is not the end of the road...
Unless you fail to make a turn.”*
– Helen Keller

3. REVISÃO DE LITERATURA

A estrutura da revisão de literatura foi segmentada em quatro partes: (i) fissuração em pasta de cimento; (ii) conceito e métodos de autorreparo; (iii) formação e estabilização de CaCO_3 em sistemas cimentícios; e (iv) formação de CaCO_3 em sistemas puros.

3.1. Fissuração e Autorreparo em pasta de cimento

Em pastas de cimento Portland, a propagação de fissuras ocorre, quase exclusivamente, através do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e da portlandita [40]. Ambas as fases são precipitadas simultaneamente, resultado da hidrólise dos silicatos de cálcio anidros presente no cimento, silicato dicálcico – $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S) e silicato tricálcico – $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S). Essas são as duas principais fases que influenciam as propriedades mecânicas e a durabilidade do cimento endurecido. Por conseguinte, particularidades da precipitação e do hábito morfológico dos cristais de portlandita e de C-S-H na hidratação inicial são de especial interesse para o controle da microfissuração precoce na pasta de cimento.

O principal conceito de autorreparo envolve um processo que deve ocorrer sem intervenção manual ou externa. Vários grupos de pesquisa têm direcionado a atenção para aditivos com potencial de ativar os mecanismos de autorreparo [6], pois a área de estudo demonstra significativa possibilidade de melhoria nas propriedades, como permeabilidade, resistência e, conseqüentemente, a durabilidade de estruturas de concreto e de outros materiais cimentícios.

Os materiais cimentícios que possuem habilidade de recuperar suas propriedades estruturais após a formação de fissuras na micro e macro escala são considerados materiais de autorreparo. A partir disso, a literatura faz referências ao uso de agentes que promovem o autorreparo, tais como, polímeros expansivos, fibras ocas naturais e sintéticas [6] aditivos minerais [41], e microrganismos [42]. Esses agentes, quando incorporados às matrizes cimentícias, podem melhorar a capacidade de autorreparo do material.

Os mecanismos de autorreparo podem ser classificados em quatro categorias:

a) Reparo autógeno: hidratação contínua do cimento não hidratado; recristalização de portlandita [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] e a formação de carbonato de cálcio na matriz cimentícia;

b) Autorreparo baseado em aditivos minerais (expansivo ou cristalino): reação dos minerais com a água que permeia as fissuras existentes e promovem a formação de produtos;

c) Autorreparo baseado em agentes de vedação: endurecimento dos agentes tem potencial de selar as fissuras e conectar as superfícies;

d) Autorreparo baseado na incorporação de bactéria: promoção da precipitação de carbonato de cálcio (CaCO_3) nas fissuras por vários meios metabólicos, como a hidrólise de ureia e a oxidação de ácidos orgânicos.

O presente estudo aborda a formação de carbonato de cálcio na matriz cimentícia na presença de aditivos. Portanto, o mecanismo de reparo autógena será apresentado por seguinte.

3.1.1. Reparo Autógeno

Neville [43] correlacionou o reparo autógeno ao reparo de fissuras finas em baixas condições de umidade. O autor descreve o fechamento das fissuras pelo enchimento com produtos

hidratados. Conforme Neville, a hidratação retardada do cimento não hidratado e a carbonatação são os principais processos no reparo autógeno. Esse tipo de reparo é estudado há anos, mas com resultados inconsistentes e de pouca reprodutividade.

No final dos anos 1900, Hyde notou o fenômeno de reparo autógeno em estruturas de retenção de água, bueiros e tubulações [6]. A hipótese corrobora estudos mais recentes (a partir de 2006), em que amostras danificadas foram submetidas a reparo em água com exposição atmosférica.

Autores como Jacobsen e Sellevold [44] reportaram formações de C-S-H, portlandita e etringita [45] nas fissuras em concreto de alto desempenho, reparado em água por três meses, com exposição atmosférica. Formações de C-S-H também foram detectadas em amostras de concreto fissurado reparado em água durante 56 dias por Schlangen e Ter Heide [46], para eles o reparo autógeno foi promovido pela hidratação do clínquer não hidratado.

Segundo Taleikhozan *et al.* [47], o autorreparo pode ocorrer naturalmente pelos seguintes processos: expansão da matriz cimentícia hidratada, formação de CaCO_3 , preenchimento de fissuras pelas impurezas presentes na água e hidratação retardada de cimento residual. Edvardsen [48] encontrou CaCO_3 em fissuras após o reparo autógeno. O autor explica que, quando o CO_2 do ar dissolve-se na água, íons de carbonato penetram nas fissuras pela abertura e, quando os íons de cálcio e de carbonato atingem a supersaturação, o CaCO_3 precipita nas fissuras, **Fig. 7**.

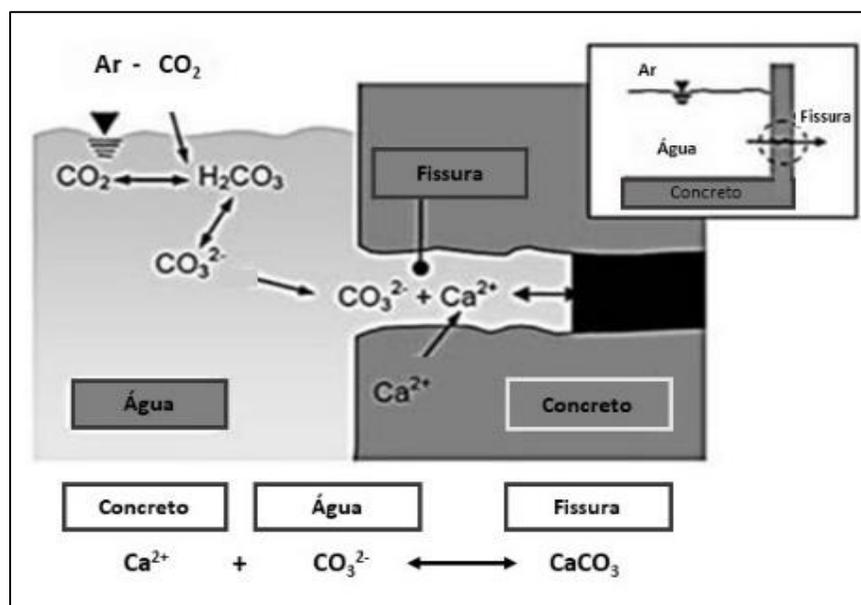


Fig. 7. Imagem representativa do processo de reparo autógeno devido à precipitação de carbonato de cálcio (CaCO_3) na presença de água e CO_2 . Figura adaptada de [11].

Investigações de Yang *et al.* [4] e Qian *et al.* [7] também confirmaram a existência de CaCO_3 nas fissuras. No entanto, Sisomphon [49] discute que, como a concentração dos íons de carbonato é maior em torno da boca da fissura do que na parte interna, o CaCO_3 tende a precipitar na superfície e nas proximidades da entrada da fissura, **Fig. 8**. Parks *et al.* [50] encontraram resultados similares, onde a calcita não foi detectada nas fissuras internas do concreto, mas nas regiões expostas à atmosfera.

A encapsulação também é uma técnica utilizada para a realização desse tipo de autorreparo [51]. Huang *et al.* [52] investigaram a capacidade de autorreparo de uma solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada, aplicada com o uso de cápsulas e um sistema poroso vascularizado. De acordo com Huang, os íons de Ca^{2+} , além de SiO_2 (aq), são liberados quando o cimento não hidratado entra em contato com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado na matriz cimentícia.

Como o Ca(OH)_2 já está saturado na solução, a interação com Ca^{2+} promove formação de Ca(OH)_2 sólido, que depois se precipita na fissura [52], [53].

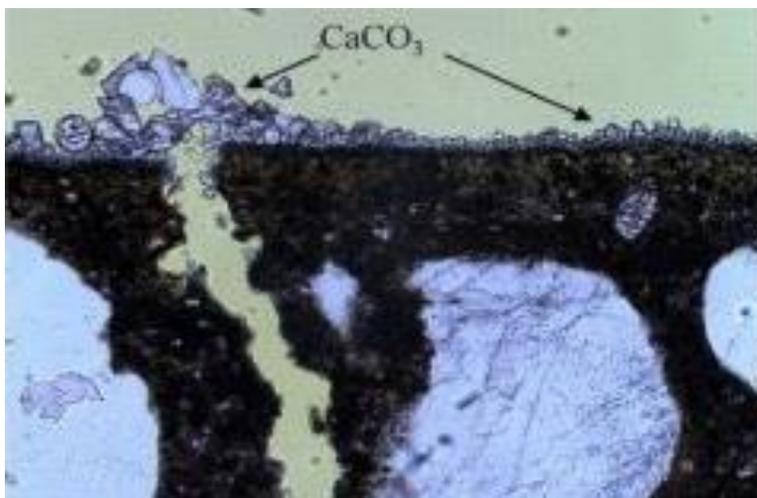


Fig. 8. Evidência experimental da precipitação do carbonato de cálcio (CaCO_3) por fotomicrografia [49].

Quanto aos produtos da hidratação formados, a literatura corrobora que o reparo autógeno é comprovado pela formação dos produtos de hidratação detectados nas fissuras. Diante disso, consideram-se os seguintes processos físico-químicos associados a reparo autógeno: i- a hidratação retardada do cimento não hidratado; ii- a recristalização de portlandita [Ca(OH)_2] e iii- a formação de calcita (CaCO_3), que podem ocorrer, simultaneamente, com taxas diferentes. Em vista disso, o conhecimento sobre a hidratação de cimento leva em consideração o tipo de cimento, condições de ambiente e os reagentes necessários para o processo de autorreparo.

Nas próximas seções serão abordadas a formação e a estabilização de CaCO_3 na matriz cimentícia e sua interação com os produtos de hidratação, além das morfologias registradas de CaCO_3 em sistemas puros e a biomineralização.

3.2. Formação e Polimorfismo de CaCO₃ em sistemas cimentícios

A formação de CaCO₃ em sistemas cimentícios está relacionada com a carbonatação do sistema devido à interação de seus componentes com o CO₂ oriundo da atmosfera. O processo de carbonatação em si não possui um efeito negativo nas propriedades da pasta de cimento. Em alguns casos, pode até resultar em uma redução da porosidade do material e favorecer a formação de uma camada protetora na superfície do concreto. No entanto, a literatura sobre o polimorfismo de CaCO₃ em sistemas cimentícios não são consistentes, fato que dificulta a compreensão do tema.

Em sistemas cujo pH é elevado – acima de 9,5, assim como o de cimento hidratado, haverá um predomínio de íons carbonato sobre os íons bicarbonato. Nesses sistemas, a formação do sal carbonato de cálcio pode ser descrita pela simples associação do cátion e do ânion, em que os íons de carbonato reagirão com íons Ca²⁺ na solução porosa.



Isso levará a uma menor concentração de Ca²⁺, que, por sua vez, levará à dissolução do hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂ ou portlandita] principalmente. Visto que, a solubilidade do CaCO₃ é muito menor que a do Ca(OH)₂.



Assim, o Ca(OH)₂ se dissolverá e o CaCO₃ precipitará e o processo continuará até que todo o Ca(OH)₂ seja consumido. Além do Ca(OH)₂, a pasta de cimento contém hidratos de silicato de cálcio (C-S-H) e sulfo-aluminato de cálcio, conhecido como etringita e monossulfato (AFt e AFm, respetivamente) que estão em equilíbrio e estabilizados por pH alto e íons Ca²⁺ na solução presente nos poros. Desse modo, quando o Ca(OH)₂ é consumido, o pH e a concentração de íons Ca²⁺

diminuem e o C-S-H se dissolve congruentemente. Por conseguinte, o monossulfato (AFm) se decompõe a um pH em torno de 11,6 e, posteriormente, a etringita (AFt) se decompõe a um pH em torno de 10,6. A partir de um valor de pH < 9,2, nenhuma das fases originais contendo Ca^{2+} permanecem. Com isso, a maior parte do Ca^{2+} do C-S-H deve estar ligado ao carbonato de cálcio, mas algum Ca^{2+} permanecerá sempre como gel de sílica.

A transformação mais complexa é a da fase principal da pasta de cimento C-S-H, já que o silicato de cálcio hidratado é constituído por cadeias curtas de sílica unidas por íons de Ca^{2+} e OH^- . Desde o momento inicial do processo, a carbonatação reduz o conteúdo de Ca^{2+} na solução porosa, isso será compensado pela liberação de Ca^{2+} da estrutura de C-S-H, o que muda sucessivamente a composição do C-S-H e proporciona uma menor razão Ca /Si. Eventualmente, quando a razão Ca/Si cai para menos de 1, e o pH estiver em torno de 10, ele se transformará em um “gel” de sílica [54].

Em geral, as discussões apontam que a carbonatação leva à transformação progressiva dos principais constituintes da matriz: portlandita, C-S-H e calcita. Diversos autores investigaram a influência dos tipos de cimento, agregado, aditivos minerais, do tempo e da condição de reparo na formação de polimorfos de CaCO_3 pela carbonatação do material cimentício. Slegers e Rouxhet [55] estudaram a carbonatação dos produtos hidratados de C_3S puro a 30 °C, concluindo que há um aumento no teor de vaterita proporcional à taxa de hidratação de C_3S , enquanto aragonita é mais abundante em baixo grau de hidratação.

Pham e Prince [56] investigaram a carbonatação acelerada (20% CO_2) de argamassas compostas de cimento puro e cimento aditivado com cinzas vulcânicas. Sugerem, a partir desses estudos, que a carbonatação de C-S-H formará, preferencialmente, vaterita e aragonita na argamassa aditivada, enquanto estes polimorfos não foram observados no sistema de cimento puro.

O estudo de Villain *et al.*[57] abordou os perfis de carbonatação de argamassa composta por agregados calcários e/ou silícios, reparados em água por 3 meses. Assim, observaram a presença de aragonita e vaterita em zonas coincidentes com zonas onde a carbonatação de C-S-H foi mais progressiva. Concluíram, então, que a vaterita se formou pela carbonatação de C-S-H, enquanto a calcita se formou principalmente pela carbonatação da portlandita.

Blocos de concreto foram submetidos à carbonatação (3 e 0,3% CO₂) por 160 dias a 20 °C no estudo de Matsushita *et al.*[58]. Com base na carbonatação de C-S-H, o espectro de ressonância magnética nuclear (Si MAS-NMR) das amostras indicou a vaterita e a calcita como as fases predominantes, enquanto a aragonita não foi observada. Contrariamente, Borges *et al.*[59] observou uma quantidade significativa de aragonita em pasta de cimento composta de escória, com alto conteúdo de C-S-H. Nesse caso, as pastas foram reparadas a 20 e 60 °C e submetidas à carbonatação acelerada (5% CO₂). Concluiu-se portanto, que a alta temperatura promoveria a hidratação da escória e uma microestrutura mais densa, reduzindo a difusão de CO₂, e atribuindo a formação da aragonita à carbonatação do C-S-H a 20 °C. Um relatório elaborado por Lagerblad [60], sobre a absorção de CO₂ durante o ciclo de vida do concreto, relata que a calcita e vaterita são comumente encontrados em concreto carbonatado, e, presumivelmente, a vaterita metaestável se transformará em calcita estável ao longo do tempo.

Outros estudos consideram que o produto mais afetado pela carbonatação é portlandita, devido à reatividade da portlandita frente ao CO₂ gasoso ou íon carbonato aquoso, disponível até uma conversão total de portlandita para o CaCO₃ [61]. Isso significa que a portlandita, que muitas vezes é a fase predominante em sistemas de cal/água e cimento/água, também é instável em condições típicas de superfície e ambiente úmido.

3.3. Formação e estabilização de polimorfos de CaCO_3 em sistemas puros

O polimorfismo de CaCO_3 tem sido associado com o tempo, o teor, a fonte de cálcio e aos métodos de precipitação. Em sistemas puros, parâmetros definitivos como teor de Ca^{2+} em reação com CO_3^{2-} , ao adicionar CO_2 , podem ser controlados. Tempo, temperatura, pH e concentração de aditivo também são parâmetros controláveis [8],[10],[12]. Além disso, a presença de outros agentes no sistema aquoso pode inibir ou aumentar a probabilidade de ocorrer uma fase ou outra, favorecendo o crescimento de faces cristalinas específicas e alterando a taxa de cristalização. Por exemplo, enquanto alguns aditivos orgânicos alteram a morfologia e aumentam o tamanho do cristal de calcita, outros inibem a formação de vaterita ou aragonita, promovendo a formação imediata de calcita [37]. Devido a isso, o controle de crescimento do sistema cristalino requer o entendimento das relações entre os agentes externos e a superfície do CaCO_3 .

Os mecanismos de formação dos polimorfos de CaCO_3 , com ou sem aditivo, são discutidos extensivamente em sistemas puros e na biomineralização. De forma geral, dois mecanismos são propostos: o crescimento cristalino clássico e não clássico [62]. Todavia, as discussões sobre as morfologias ainda não são conclusivas quanto aos mecanismos específicos, mas sim pela associação de diferentes morfologias observadas.

Autores atribuíam a formação e o crescimento de vaterita, aragonita e calcita à nucleação e ao crescimento por “Ostwald Ripening” (fenômeno de crescimento competitivo) [12],[13]. O fenômeno foi reconhecido e formulado em 1902 por Ostwald com sua Lei de Estágios (Law of Stages), a qual afirma que fases menos estáveis, tendo maior solubilidade, precipitam primeiro, e conseqüentemente se transformam em fases mais estáveis. Outros ponderam que os parâmetros mais importantes que influenciam o processo geral de precipitação são a supersaturação da solução

e a solubilidade da(s) fase(s) sólida(s) envolvida(s) que ocorrem na transformação de fase no estado sólido [14],[15] e nos crescimento esferulítico e nano-agregação [12],[14],[15].

Os polimorfos se mostram em situações específicas, tais como: adição de carbonato, tempo, meios de mistura, temperatura e a incorporação de aditivos orgânicos [37]. Em sistemas puros ou na biomineralização, a fase vaterita, geralmente, é encontrada em níveis superiores de supersaturação de CaCO_3 amorfo, com precipitação da primeira fase. Tal fato demonstra que a fase é termodinamicamente instável por natureza, transformando-se rapidamente em aragonita ou calcita. Adicionalmente, os polimorfos mais estáveis: calcita – precipita a temperaturas mais baixas ($<40^\circ\text{C}$) e aragonita – a temperaturas acima de 40°C [6],[7].

As imagens de MEV ilustradas da **Fig. 9** a **Fig. 13** resumem as morfologias dos polimorfos de CaCO_3 reportadas na literatura e nas condições nos quais foram observados.

Beck e Andreassen [28] investigaram a evolução de CaCO_3 de 30 e 90°C , variando a saturação do precursor de CaCO_3 e a velocidade de agitação: 300 rpm e 2000 rpm. Os polimorfos resultantes estão observados na **Fig. 9**. Os autores discutem a influência de saturação e temperatura na cristalização dos polimorfos. A 30°C , as sementes de vaterita crescem formando policristais de pequenas “subunidades”: **(a)** a alta supersaturação inicial, **(b)** a calcita monocristal cúbica se forma a partir de vaterita metaestável, **(c)** em baixa saturação, a aragonita cristaliza como agulhas monocristalinas, enquanto o **(ci)** crescimento policristalino acontece a razões maiores de supersaturação. Além disso, a formação de esferulitos **(d, di)** é promovida em baixa temperatura (30°C).

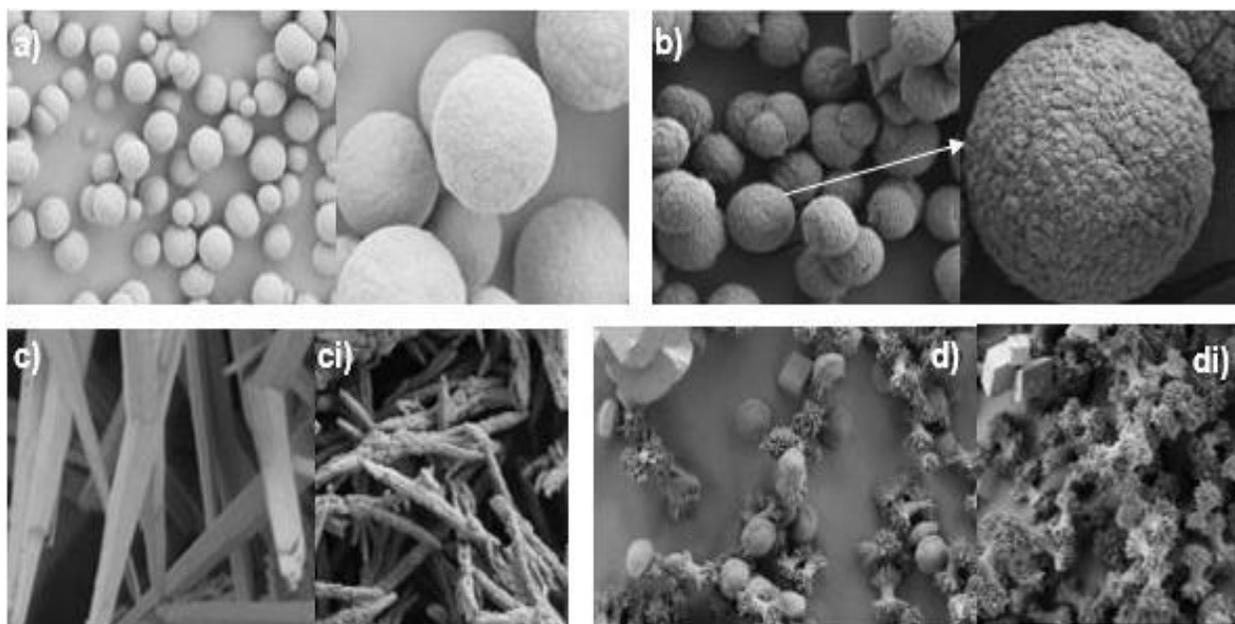


Fig. 9. Morfologias dos polimorfos de CaCO_3 observadas no estudo de Beck e Andreassen[28]: a) sementes de vaterita 16min após nucleação do composto amorfo de CaCO_3 a 30°C , supersaturação, 2000 rpm; b) policristais de vaterita formados a partir das sementes; c) aragonita monocristalina formada 15min após nucleação a 90°C , 2000 rpm, baixa saturação; ci) aragonita policristalina formada 20s após nucleação a 90°C , 2000rpm, alta saturação; d) placas hexagonais de vaterita, esferulitos de aragonita e romboedros de calcita, formadas 9min após nucleação a 30°C , 2000 rpm; di) partículas de aragonita e calcita 22h após de nucleação a 30°C , 2000rpm.

Zhou *et al.* [11], por meio de uma síntese controlada de cloreto de cálcio (CaCl_2) e carbonato de sódio (Na_2CO_3), demonstram a transição de vaterita para calcita em temperaturas de 25°C e 30°C , variando pH: 1,5, 3,0 e 6,9. As morfologias observadas estão apresentadas na **Fig. 10**. Observe-se que a vaterita precipitada em $\text{pH} = 6,9$ apresenta morfologia esférica em as ambas temperaturas. Destaca-se também a formação de calcita com morfologia romboédrica a $\text{pH} = 6,9$. Porém, quando $\text{pH} = 1,5$ a 35°C , a vaterita possui forma dendrítica da precipitação inicial (P) até 5 h, enquanto a morfologia tipo “couve-flor” foi obtida a 25°C .

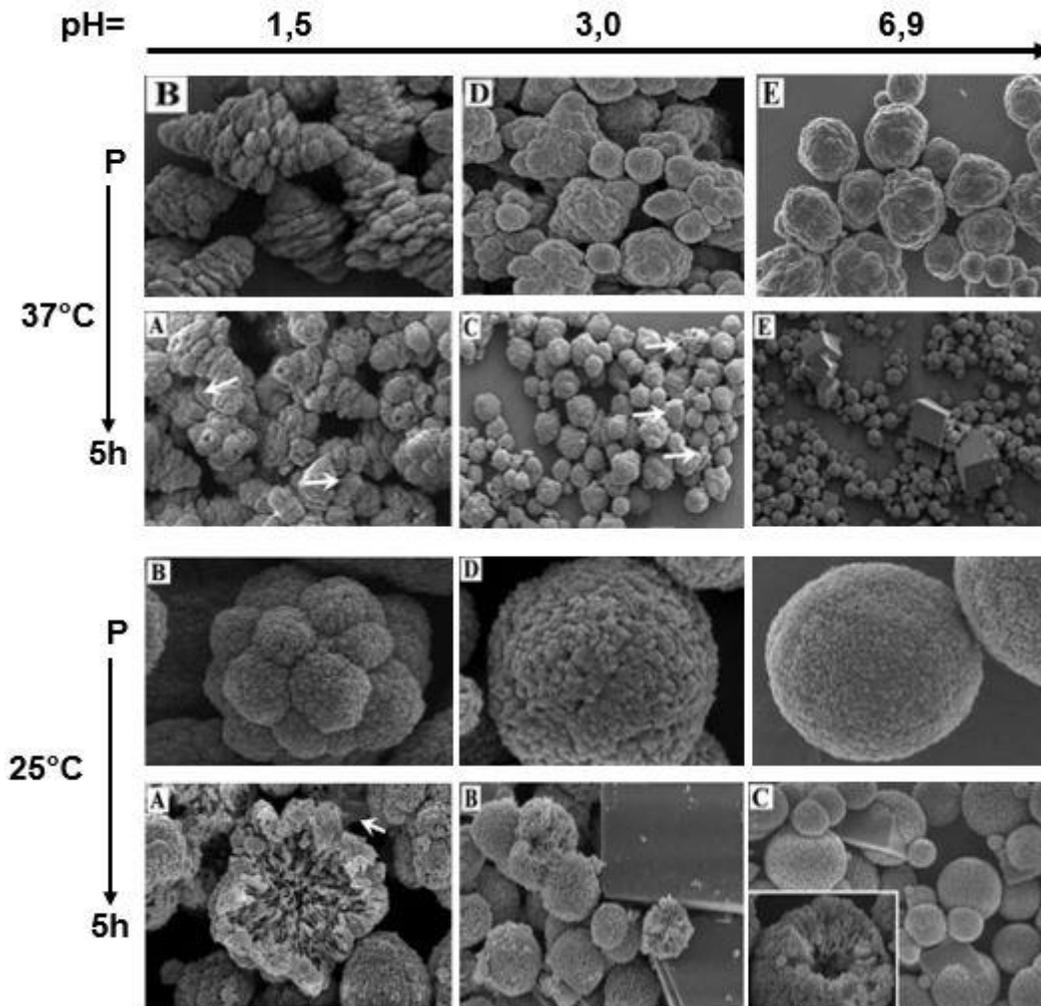


Fig. 10. Cristalização de vaterita observada por Zhou *et al.*[11] em solução inicial de CaCl_2 a 25 °C e 37 °C com pH = 1,5; 3,0 e 6,9. As flechas indicam o crescimento romboédrico irregular de calcita.

Os autores discutem que a transição polimórfica de vaterita a calcita com o tempo origina-se da dissolução de vaterita como precursor e a subsequente precipitação de calcita. Simultaneamente, um processo de “Ostwald Ripening” (crescimento competitivo) conduz à formação final de calcita romboédrica.

Huang *et al.* [64] mostraram que a adição de surfactantes é muito efetiva no controle da morfologia de materiais inorgânicos em sistemas aquosos, porém, de efeito não previsível. Enquanto alguns aditivos orgânicos alteram a morfologia e aumentam o tamanho do cristal, outros

inibem a formação de vaterita ou aragonita, promovendo a formação imediata de calcita [38]. Apesar da investigação das várias condições macroscópicas sobre a morfologia de CaCO_3 , tais como, aditivos, pH e meio, ainda falta informação em relação à seleção do solvente para obter cristais de morfologia específica [65].

No estudo de Sand *et al.*[16] a temperatura foi fixada em 24°C , variando o teor de etanol na solução de 10 e 50% (v/v) e o tipo de agitação, suave (GS) ou vigorosa (VS). As morfologias observadas no estudo estão apresentados na **Fig. 11** e **Fig. 12**.

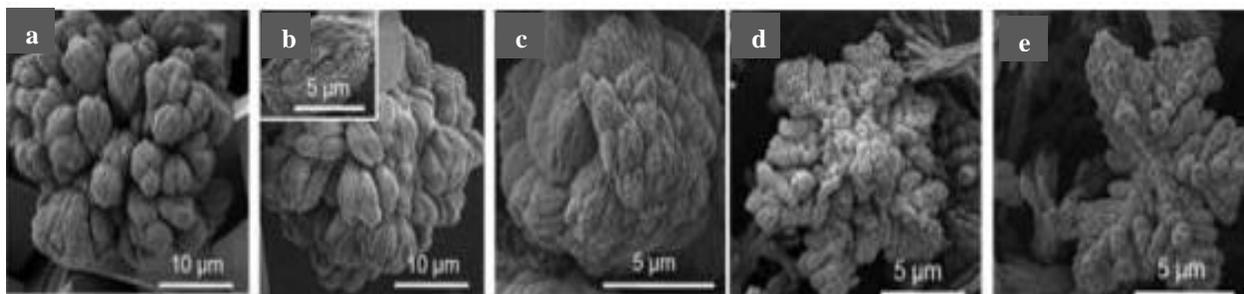


Fig. 11. Morfologias de vaterita observadas por Sand *et al.*[16]: a,b) “couve flor” e cristais de calcita- 10% etanol, GS/1h; c) “couve flor”- 10%, VS/1h; d,e) estruturas dendríticas e agulhas de aragonita- 50% etanol, VS/5h.

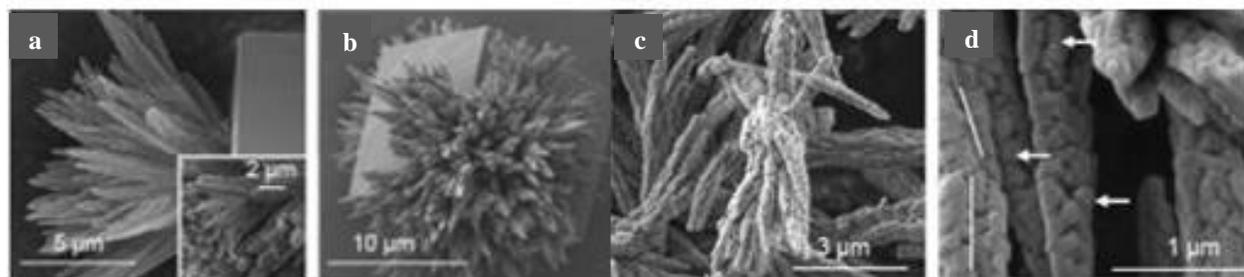


Fig. 12. Morfologias de aragonita observadas por Sand *et al.* [16]: a,b) agulhas associadas com calcita- 10% etanol, GS/1h; c) agrupamento de policristais- 50%, GS/1h; e d) imagem ampliada de (c) entalhes de agulha policristalina.

Corroborando esse estudo, Manoli e Dantas [63] observaram a estabilização de vaterita na presença de etanol, isopropanol e di-etilenoglicol, a 25°C com $\text{pH} = 8,5$ (**Fig. 13**). Os autores

relataram que os cristais precipitados de vaterita são altamente agregados devido aos aditivos no soluto, o que, provavelmente, influencia a carga da superfície dos cristais.

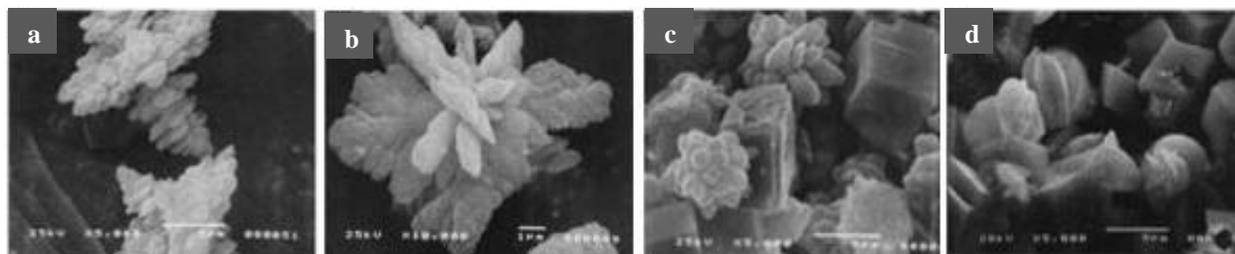


Fig. 13. Morfologias de vaterita observadas por Manoli e Dantas[63] na presença de: a) etanol, b) isopropanol, c) di-etilenoglicol e d) sem aditivo.

3.4. Potencial de aditivos como agentes de autorreparo

Os estudos já realizados permitiram sugerir alguns mecanismos envolvidos no autorreparo, a partir de abordagens teóricas e procedimentos experimentais. Resultados recentes apontam dois mecanismos principais de autorreparo: (i) a hidratação tardia ou contínua dos grãos de cimento anidro e (ii) a precipitação de carbonato de cálcio nas faces da fissura. Destaca-se também a recristalização do hidróxido de cálcio lixiviado do interior da pasta como um terceiro mecanismo de maior relevância. Outro aspecto estudado foi o polimorfismo e a morfologia do carbonato de cálcio em sistemas puros na presença de aditivos, que são uma base para avaliar a influência dos aditivos TEOS e etilenoglicol na matriz cimentícia.

A proposta desse trabalho é investigar a eficiência dos aditivos na formação de polimorfos de carbonato de cálcio, visando contribuir com a previsão do comportamento dos mesmos no sistema cimentício na idade inicial de hidratação.

3.4.1. Tetraétil-Ortosilicato

A associação de organosilanos a materiais cimentícios tem sido um tópico de interesse na construção civil [15],[24],[37],[47]–[49], devido à possibilidade das interações entre os materiais ocorrerem em condições ácidas e alcalinas [40][50],[51]. Os mecanismos catalisados por ácido são precedidos pela protonação de substituintes OH^- ou OR^- ligados ao Si, enquanto que, em condições básicas, os ânions hidroxila ou silanolato atacam diretamente o Si [52],[53]. Esses materiais são tipicamente hidrolisados em compostos multi-hidroxila, que subsequentemente condensam em estruturas "tipo gel" [54],[55] e também são classificados como agentes de acoplamento. Os agentes de acoplamento são utilizados como “primers” (iniciadores) e surfactantes por sua capacidade de melhorar a coesão, elasticidade e reduzir a permeabilidade em materiais cimentícios. Um exemplo principal de agente é o tetraetil ortosilicato (TEOS), cujos subprodutos também são considerados compatíveis com os materiais constituintes do cimento [75].

Além de seu papel como agente de acoplamento, o TEOS é utilizado como um ativador para reações pozolânicas em material cimentício, como uma fonte alternativa para a sílica tradicional [75],[76]. A reação pozolânica é uma reação química que ocorre durante a hidratação de cimento Portland ao adicionar pozolanas. As pozolanas são uma classe ampla de materiais silicosos ou silico-aluminosos que não possuem características cimentícias, mas, na forma fina e na presença de água, reagem quimicamente com o hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ para formar compostos com características cimentícias, como C-S-H [78],[79]. Em soluções saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, de acordo com Moropoulo *et al.* [80], o TEOS otimiza a taxa de reação da fonte de silício e promove a formação de C-S-H de estruturas variadas em dependência da razão Ca/Si. A estrutura e a morfologia do C-S-H obtido a partir da reação pozolânica promovida pela presença de TEOS em argamassa degradada é semelhante ao C-S-H produzido pela hidratação de C_3S na presença de

sílica ativa. Isso é esperado, uma vez que ambas as reações de hidrólise e condensação do TEOS e cimento envolvem mecanismos semelhantes [71],[78].

O TEOS hidrolisado fornece grupos hidroxila, com isso, ligações de siloxano polar (Si-O) são quebradas através de um ataque nucleofílico dos grupos OH⁻, formando Si-OH [82]. Em seguida, a estrutura molecular de TEOS hidrolisado favorece a formação de íons de sílica aquosos para formar mais C-S-H na presença de Ca²⁺ dissolvido e íons OH⁻.



Ao adicionar o silano na pasta de cimento, processos físico-químicos estão envolvidos no momento que o silano entra em contato com água e a fase de cimento. A hidrólise do TEOS leva à transformação dos grupos -OCH₃ e -OH, e a subsequente condensação dos grupos -OH provoca a geração ou formação de siloxano, e/ou a absorção do silano nas superfícies contendo -OH, tais como o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e a portlandita [Ca(OH)₂].

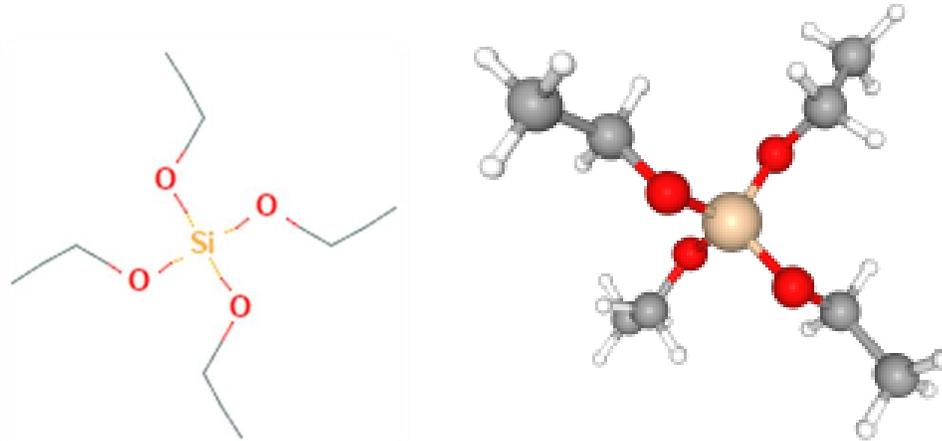


Fig. 14. Estrutura molecular de Tetraetil-Ortosilicato (TEOS).

Dessa forma, ao incorporar o TEOS, ocorre a absorção direta das moléculas de silano e a formação de ligações covalentes entre os grupos siloxano e as fases de silicato na matriz cimentícia, interferindo preferencialmente na formação de C-S-H. Por outro lado, grupos silanóis remanescentes em solução poderão interagir com a portlandita para formar C-S-H.

O TEOS usado para modificação da superfície indicou estabilidade a longo prazo com o substrato de concreto [56],[57]. O TEOS polimerizado na matriz de cimento interage com o substrato, modificando os principais produtos de hidratação, portlandita e C-S-H [84]. Além disso, estudos mostram o potencial desse aditivo no autorreparo de microfissuras em produtos de cimento [37],[48],[49].

Avanços e indicações do uso de TEOS em estruturas de concreto envelhecido levaram a considerar que, uma abordagem experimental para a formação, modificação e monitoramento de portlandita e C-S-H na presença de TEOS na matriz de cimento, pode fornecer uma base para o autorreparo da matriz cimentícia pelo desenvolvimento dos próprios produtos de hidratação.

3.4.2. Etilenoglicol

Etilenoglicol (EG) é um dos aditivos mais utilizados para investigações de mecanismos de crescimento, precipitação, polimorfismo e estrutura de carbonato de cálcio em meios variados [15]–[18], decorrente de seu comportamento como agente de complexação de cálcio, que facilita a nucleação dos cristais pela interação entre os íons minerais e as moléculas do EG.

O etilenoglicol interage facilmente com íons Ca^{2+} livre ou ligados ao CaO e $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Como é um álcool poli-hidroxilado (**Fig. 15**), o EG pode dissolver compostos iônicos via grupos -OH. Isso ocorre pela solvatação de ânions, por meio de ligações de hidrogênio e de cátions,

através dos pares de elétrons não compartilhados no oxigênio. O solvente dissolve completamente o óxido e o hidróxido de cálcio, sem decompor os silicatos hidratados ou aluminatos [13],[62]. Logo, o EG apresenta-se com um aditivo para promover a precipitação de CaCO_3 em material cimentício.

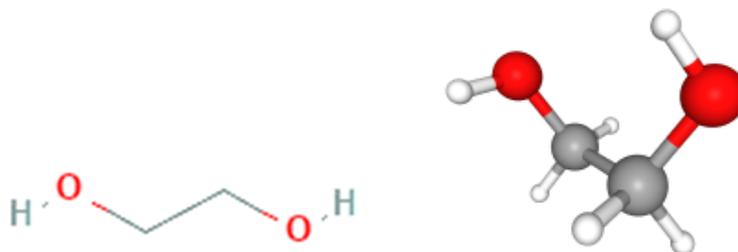


Fig. 15. Estrutura molecular do etilenoglicol.

O etilenoglicol é um aditivo muito utilizado em estudos de CaCO_3 em sistemas puros por ser um composto orgânico que afeta as características das partículas de CaCO_3 , tais como a forma e a morfologia do cristal [85]. Além disso, a presença de EG pode favorecer o crescimento de um polimorfo particular e/ou inibir o crescimento de certas fases cristalinas na matriz, fato que o torna promissor para o controle de formação de um determinado polimorfo de CaCO_3 .

A precipitação de CaCO_3 em meios de EG, água e/ou co-solventes como álcoois, também são investigados na literatura. Según Lyskawa *et al.*[85] mostraram que partículas de CaCO_3 com características específicas podem ser obtidas pela seleção das condições de precipitação, incluindo temperatura e composição de solvente. Em um sistema saturado de Ca(OH)_2 com meio de EG-etanol-água a 20 °C, reportam um aumento na taxa de nucleação de CaCO_3 precipitado com o aumento de EG no sistema. Além disso, a concentração de etanol de 20 a 40% (vol) promove a precipitação de calcita, enquanto uma mistura de vaterita, aragonita e calcita foi obtida em concentrações de 60, 80 e 100% (vol) de etanol. A presença de etanol, isopropanol e di-etilenoglicol em sistemas reativos líquido-líquido resulta na aceleração da taxa de crescimento dos

cristais precipitados [6],[7],[10]. Contudo, o uso de álcoois na síntese de CaCO_3 é relatado para estabilização de vaterita e aragonita [6],[8],[14],[16]. Sand *et al.*[86] discutem que a adição de etanol inibe o crescimento em algumas faces cristalinas dos polimorfos de CaCO_3 . Os autores também relatam que o etanol bloqueia superfícies e inibe o transporte de íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} , diminuindo a taxa de recristalização.

Além disso, a estabilização dos polimorfos menos estáveis em sistemas de etilenoglicol-água a várias temperaturas são reportadas. De acordo com Flaten *et al.* [15], o tempo de indução para a precipitação de CaCO_3 em misturas de EG e água é significativamente prolongado com o aumento de concentrações de EG (0 – 60% em massa), particularmente em baixa temperatura (25 °C), Portanto, a supersaturação inicial do sistema também tem efeito na taxa de nucleação e crescimento, onde a taxa de nucleação de partículas sementes de vaterita aumenta, enquanto a taxa de crescimento foi retardada [18].

Com base na revisão de literatura sobre o autorreparo autógeno e o autorreparo por incorporação de aditivos, o processo de autorreparo promovido pelo TEOS e etilenoglicol será considerado autógeno estimulado, pois considera-se que a formação de produtos de autorreparo é estimulada pela presença dos aditivos no início da hidratação de cimento ou pela precipitação e cristalização de carbonato de cálcio na matriz cimentícia pela interação com o CO_2 .

4. OBJETIVOS

O desenvolvimento do presente trabalho envolveu as seguintes etapas:

- a) Através da caracterização microestrutural de pastas de cimento curadas por 12 e 24 h a 23° e 75 °C:
 - Avaliar a influência do TEOS e do etilenoglicol na hidratação do cimento pelo desenvolvimento dos produtos principais de hidratação;
 - Investigar o efeito do TEOS e do etilenoglicol na formação de carbonato de cálcio na matriz cimentícia;
 - Investigar os polimorfismos e a morfogêneses do carbonato de cálcio nos sistemas de pasta, baseado em mecanismos e observações relatadas na literatura para sistemas puros;
- b) Investigar o efeito do TEOS na microdureza superficial da pasta de cimento curada por 28 dias a 23 e 75 °C;
- c) Avaliar a influência do do TEOS na característica microestrutural das pastas de cimento curadas por 28 dias.

5. METODOLOGIA

5.1. Planejamento da pesquisa

Para a análise experimental, foram eleitas as seguintes variáveis:

- **Um único tipo de cimento Portland**, ou seja, tipo CP-I, cimento Portland comum, ou seja, sem quaisquer adições minerais além do gesso (utilizado como retardador da pega). Foi selecionado devido à ausência de adições minerais (pozolonas, escórias de alto forno e fíler calcário) usualmente incorporadas aos cimentos brasileiros, a fim de observar o efeito da presença dos aditivos TEOS e EG sobre o polimorfismo do carbonato de cálcio após a hidratação exclusiva do clínquer, sem a presença adicional de outros materiais carbonáticos.

- **Concentração de aditivo de 0,1 mol/L**, baseado na literatura que trata da incorporação de TEOS e etileno glicol, em sistemas puros e sistemas cimentícios, e suas relações com o polimorfismo de carbonato de cálcio.

- **Uso de etanol** no meio da mistura¹ das pastas de cimento. A síntese de carbonato de cálcio usando aditivos e co-solventes foi amplamente investigada [61],[62]. Estudos relatam que a cristalização dos polimorfos de carbonato de cálcio passa por transformações em misturas de água-álcool, que conseqüentemente indica o potencial de crescimento e estabilidade [16]. A partir da literatura, estudos foram realizados para avaliar a influência do etanol no estado fresco das pastas e da microestrutura nas idades estudadas.

- **Razão solução/cimento = 0,45**, em massa, aplicada para o conjunto principal de pastas estudadas. Este parâmetro comum possibilitou obter-se pastas sem exsudação aparente e

¹ Neste caso, o meio da mistura se refere à solução, constituído pelo aditivo, água deionizada e etanol, utilizado para preparar as pastas.

trabalháveis, definidos a partir de estudos de referência. Taylor [22], ao introduzir o capítulo que trata da hidratação do cimento Portland, informa que a maioria dos estudos de hidratação de cimento, genericamente, referem-se a pastas com razão água/cimento entre 0,45 e 0,65, realizados entre 15-25 °C.

- **Temperaturas de cura térmica de 23 °C e 75 °C**, baseado na literatura sobre condições de serviço de estruturas de material cimentício e condições de temperatura de polimorfismo de CaCO_3 .

- **Técnica de paralisação de hidratação**. A paralisação da hidratação nas pastas de cimento é um passo importante no estudo microestrutural a uma idade específica. A troca de solventes, imersão e/ou “quenching” (resfriamento brusco) são os métodos mais praticados de paralisação da hidratação em pesquisas com cimento, devido à natureza prática e controlada [87]. Diante disso, amostras foram submersas em acetona por 1 hora e 30 minutos e depois foram secas em estufa por 1 hora a 70 °C.

5.2. Matéria prima

O cimento Portland comum, CP-1, fornecido pela Cimento Sergipe S. A. – CIMESA, do grupo Votorantim Cimentos, foi utilizado neste estudo. Os aditivos poliméricos foram: 1- Etilenoglicol (**EG**) e 2- Tetraetil-Ortosilicato (**TEOS**). O solvente usado para preparação das soluções foi o álcool etílico.

5.3. Metodologia

5.3.1. Caracterização da matéria prima

Foram realizados ensaios que permitem detalhar a composição dessas matérias, tais como: análise química do cimento utilizado por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e análise térmica (TG/DTG). O conhecimento da composição do cimento é fundamental para interpretar o comportamento das pastas com a evolução da hidratação, bem como avaliar a influência dos aditivos incorporados ao sistema.

5.3.2. Preparação das pastas de cimento

Os aditivos foram dissolvidos em uma mistura de água deionizada e etanol a 50% em massa (%m/m) e, posteriormente, incorporados a pasta cimentícia. A preparação de pasta de cimento (PC) está ilustrada na **Fig. 16**.

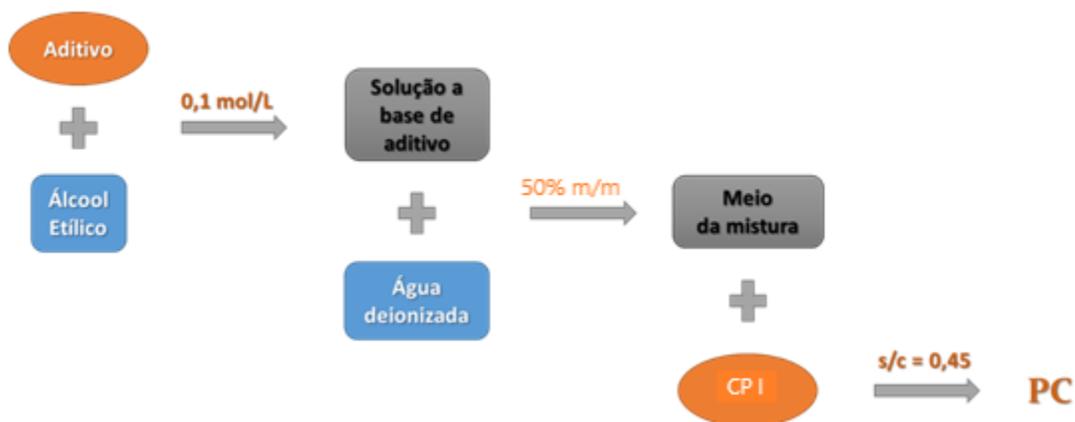


Fig. 16. Fluxograma da preparação da pasta de cimento (PC).

i) Uma solução de cada aditivo, respectivamente, TEOS e EG, foi preparada a partir da mistura de álcool etílico com o aditivo numa concentração de 0,1 mol/L. Depois cada solução foi

misturada com água deionizada numa razão de 1:1 em massa. A solução resultante de cada aditivo foi submetida a ultrassom por 60 minutos em um tubo de polietileno fechado.

ii) Para produzir as pastas de cimento, separadamente, cada solução resultante de TEOS e EG foi incorporada ao cimento CP I numa razão solução/cimento (s/c) de 0,45 em massa. Cada pasta de cimento foi misturada a mão por três minutos.

iii) Assim, foram preparados três tipos de pastas: CT – pasta de cimento com solução de TEOS, e CEG – pasta de cimento com solução de etilenoglicol e CR – pasta de cimento em solução etílica (pasta de referência sem aditivo).

5.3.3. Preparação dos corpos de prova (CPs)

Imediatamente após a mistura, as pastas foram colocadas em discos acrílicos lubrificados de 5cm em diâmetro e 1cm de espessura) e foram deixadas em atmosfera aberta por 24 h a 23 °C.

Após 24 h da conformação, os corpos de prova foram desmoldados e colocados em cura totalmente submersos em água deionizada à temperatura de 23 e 75 °C por 24 h.

5.4. Caracterização

5.4.1. Preparação das amostras

A preparação das amostras para caracterização seguiu os passos descritos a seguir. Após a cura de 24 h, foi realizada a paralisação do processo de hidratação em cada idade de estudo, 12 e 24 h. Os CPs de pasta de cimento foram submersos em acetona por 1 hora e 30 minutos e

depois colocados para secar na estufa por 1 h a 70 °C. As amostras para ensaios de microdureza foram curadas por 28 dias.

a) Amostras para análise em pó: os CPs foram fragmentados e macerados em almofariz até obter um pó fino de 0,625µm.

b) Amostras sólidas para análise de microscopia: os CPs foram fragmentados e três amostras de cada CP foram selecionadas. As amostras foram montadas nos suportes do próprio aparelho de microscopia com a utilização de fita de carbono, e cobertas com ouro por ‘sputtering’.

c) Amostras sólidas para análise de microdureza: A superfície das amostras foi polida utilizando lixas #120, 800, 1000, e 1200 em sequência. Após o polimento, as amostras foram metalizadas com prata, a fim de otimizar a observação na análise por microscopia óptica e impedir interferências nas amostras antes da análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5.4.2. Técnicas utilizadas

a) Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

A FRX é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos químicos presentes em uma amostra (qualitativa) assim como estabelece a proporção (concentração) de cada elemento presente nessa amostra. Assim, a composição elementar do cimento Portland utilizado no presente estudo foi obtida por essa técnica e está apresentada na **Tabela 1** como óxidos equivalentes. O equipamento utilizado para essa análise foi o espectrômetro de fluorescência Bruker-S8 Tiger X-ray (FRX) do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais/ Universidade Federal de Segripe (DCEM/UFS).

Tabela 1. Composição elementar do cimento CP I obtidos por FRX. Os dados estão representados como óxidos equivalentes (%).

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃
63,78	20,14	4,03	5,89	0,2	0,65	1,71	3,59

b) Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV foi utilizado para avaliar a microestrutura dos compostos de cimento hidratado e os possíveis polimorfos de carbonato de cálcio. A análise por MEV foi realizada no JEOL JSM-5700, do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais/ Universidade Federal de Segripe (DCEM/UFS), com resolução mínima de 5nm e aceleração de voltagem variável de 5Kv a 20Kv. As imagens foram obtidas com aumento de 500x a 20000x, essa larga variação de ampliação foi para que houvesse uma visão detalhada da presença e distribuição de fases na matriz cimentícia.

c) Difração de raios X (DRX)

A técnica de DRX foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes nas pastas, e monitorar o desaparecimento das fases anidras e a formação das fases hidratadas do cimento, além da formação de fases de carbonato de cálcio. A análise por DRX foi realizada usando o SHIMADZU XRD-6000, do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais/ Universidade Federal de Segripe (DCEM/UFS), em modo de operação de varredura com velocidade de 2°/min na faixa de 5 a 60°, radiação de Cu- K α ($\lambda= 1,5418\text{\AA}$), filtro de níquel com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A atribuição das fases foi realizada pelo programa X'Pert Highscore. A análise foi realizada com 0,55 g de amostra.

d) Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A técnica foi selecionada objetivando quantificar o teor de portlandita e de água quimicamente combinada aos hidratos (proveniente de etringita + C-S-H + aluminatos +

compostos de magnésio). Para essa análise termogravimétrica (TG/DTG), o NETZSCH STA 449 F1 Jupiter, do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais/ Universidade Federal de Segripe (DCEM/UFS), na faixa de temperatura de 25 – 950 °C. Foram utilizadas amostras de $56,0 \pm 0,5$ mg.

e) Espectroscopia vibracional na região de Infravermelho (FTIR)

A técnica FTIR foi utilizada para identificar as bandas características dos grupos funcionais presentes nas pastas de cimento, e dos polimorfos de carbonato de cálcio, e avaliar possíveis diferenças ou alterações. Os espectros de FTIR foram adquiridos no modo transmitância na região do infravermelho médio de 400 a 4000 cm^{-1} utilizando um espectrômetro VARIAN 640-IR no modo ATR, do Laboratório de corrosão e nanotecnologia/ Universidade Federal de Segripe (LCNT/UFS). Os espectros foram acumulados por 32 scans com uma resolução de 4 cm^{-1} e espectral manipulação, incluindo ajuste da linha de base, suavização, normalização e a análise dos componentes de banda foi realizada.

f) Microdureza Vickers

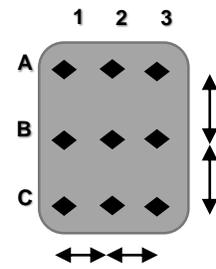
O teste de microdureza Vickers foi utilizado para avaliar a resistência superficial das pastas endurecidas após 28 dias. Os ensaios foram realizados no Future-Tech Microhardness Tester FM-800, do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais/ Universidade Federal de Segripe (DCEM/UFS), com carga de 1kgf em três pontos a 1mm, acumulados em 3 regiões com tempo de carga de 10s. Foi utilizado um indentador Vickers (pirâmide de base quadrada), seguindo os procedimentos recomendados pela literatura para determinação da microdureza da pasta de cimento. Os detalhes das amostras são apresentados a seguir.

- **Regiões de indentação.**

Distância entre região A, B, C: 10-12mm

Distância entre ponto 1, 2, 3: 1mm

Microdureza testada em cada ponto: 3 pontos/região; 9 pontos/amostra



Posteriormente aos ensaios de microdureza, as amostras foram caracterizadas por MEV/EDS para analisar o comportamento da superfície em razão da carga aplicada nas regiões de cada indentação, além da composição química por EDS.

- **Análise de MEV/EDS:** realizada nas mesmas amostras, nas regiões de indentação.

- 10 pontos (EDS) / indentação (X_1 , X_2 , X_3)
- 30 pontos/região

As médias das porcentagens atômicas dos elementos C, O, Na, Mg, Al, Si, S, K e Ca de cada região de indentação, obtidas por meio da técnica de EDS foram tabeladas para correlacionar resultados de EDS aos de microdureza, de forma a considerar, isoladamente, as fases principais e identificar as diferenças de resistência à deformação na matriz modificada com TEOS (CT) e na matriz de referência (CR).

Análise Estatística. Os valores de microdureza foram submetidos a uma análise de regressão linear utilizando o programa **R 3.5.0** pelo método dos mínimos quadrados para um intervalo de confiança de 95%. A análise de regressão consiste na realização de uma análise estatística com o objetivo de verificar a existência de uma relação funcional entre uma variável dependente com uma ou mais variáveis independentes. Desta forma, foi utilizada a fim de relacionar a propriedade mecânica das amostras com três parâmetros: composição da pasta, temperatura de cura e região de indentação.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Influência dos aditivos e da temperatura nas fases principais da hidratação do cimento Portland nas pastas CR, CEG e CT.

Por meio da difração por raios X (DRX) foi acompanhada a hidratação da pasta de cimento puro e das pastas aditivadas, com objetivo de acompanhar a formação dos compostos hidratados de cimento e do carbonato de cálcio por influência do TEOS e etilenoglicol, em condições de tempo e temperatura, e conferir com os dados de MEV.

6.1.1. Identificação das fases presentes por difração de raios X (DRX)

Devido às baixas intensidades relativas associadas com os produtos cristalinos e não cristalinos na matriz cimentícia, os difratogramas de DRX, obtidos de cada amostra a 12 e 24 h para as temperaturas de 23 e 75 °C, foram separados por trechos a fim de otimizar a visualização dos picos. Os difratogramas das pastas CR, CEG e CT são semelhantes em relação aos picos característicos dos principais produtos de hidratação do cimento, tais como a etringita, o C-S-H, e o hidróxido de cálcio ou portlandita. Além dos produtos da hidratação, os três polimorfos de CaCO_3 , vaterita, aragonita e calcita, foram identificados pelos difratogramas, que serão discutidos adiante.

6.1.1.1. Região de DRX: $2\theta = 8$ a 17°

A presença de ferro-aluminato de cálcio [$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF ou ferrita)] é também observada, já que há uma fase constituinte de cimento Portland anidro obtida a partir de CaCO_3 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Verificou-se também a fase hemicarboaluminato (Hc), detectada apenas nas pastas

curadas a 75 °C em $2\theta = 10^\circ$, isso é atribuído à reação do sistema com o CO_2 oriundo da atmosfera. Picos característica à fase etringita ($2\theta = 8^\circ$ e 15°) foram identificados apenas nas pastas de CR e CT curada a 23 °C, porém não se apresentam nas pastas curadas a 75 °C. Percebeu-se que a alta temperatura favorece a solubilidade de sulfato, enquanto estabiliza os carboaluminatos. Por isso, a etringita é observada nas amostras de 23 °C e não a 75 °C, conforme **Fig.17** a seguir.

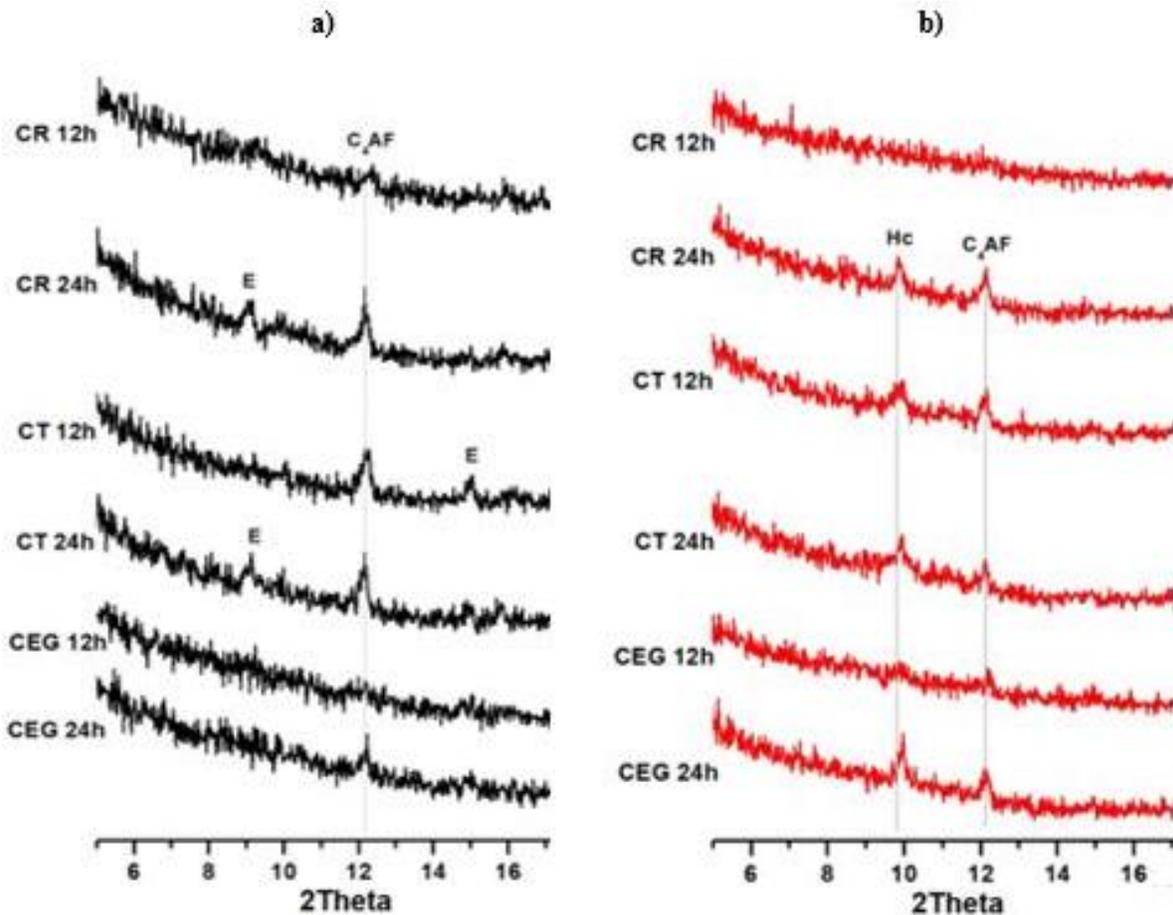


Fig. 17. Difratomogramas de pastas CR, CT e CEG após 12 e 24h a) 23 °C e b) 75 °C. E – etringita; V – vaterita; Hc – hemicarboaluminato; e C₄AF – ferro aluminato de cálcio.

6.1.1.2. Região de DRX: $2\theta = 17$ a 19°

O C-S-H gel e a portlandita são os primeiros produtos formados pelas reações de hidratação dos silicatos dicálcico e tricálcico (C_2S e C_3S , respectivamente). A portlandita [$Ca(OH)_2$] é formada em menor quantidade que o C-S-H, mas é um produto com característica cristalina, com o pico de maior intensidade em $2\theta = 18^\circ$. Esse pico está apresentado nas pastas curadas a 23 e $75^\circ C$ demonstrados, respectivamente, na **Fig 18**.

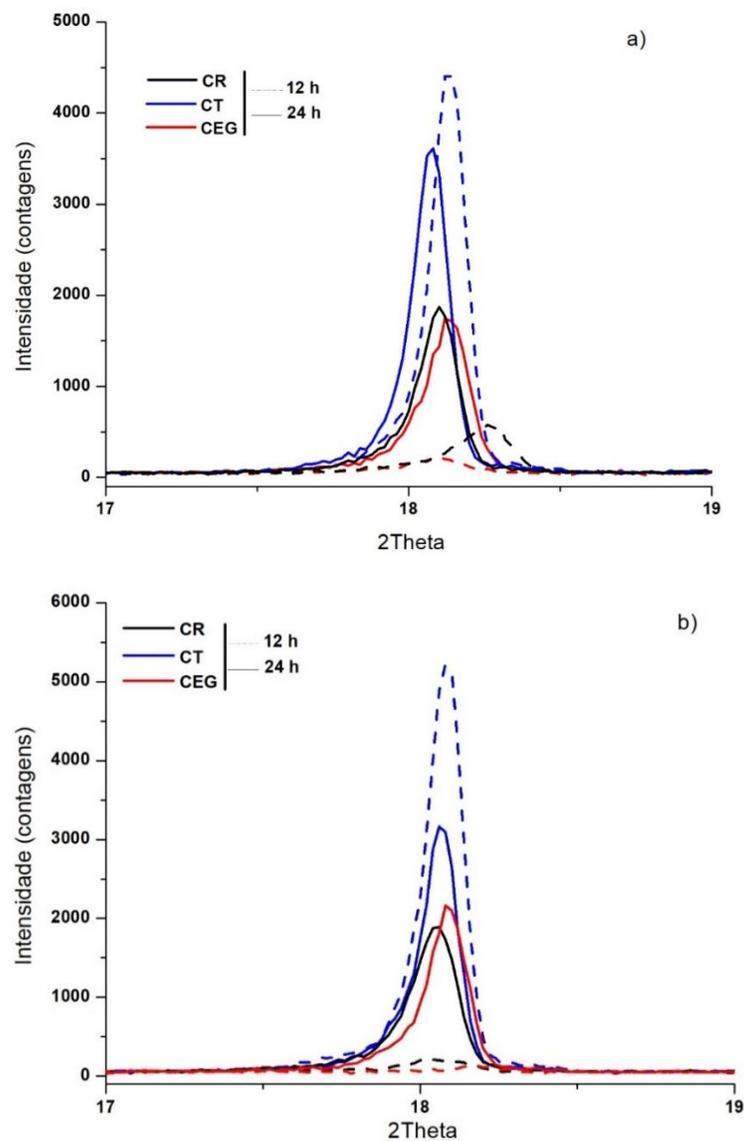


Fig. 18. Gráfico de DRX ilustra pico característico de portlandita nos sistemas CR, CT, e CEG após 12h e 24h de cura a: a) $23^\circ C$ e b) $75^\circ C$.

O deslocamento do pico nas pastas curadas a 23 °C indica uma modificação na distância inter-planar do plano (001) de portlandita. A intensidade e forma do pico indica um menor desenvolvimento da fase no CR e CEG, e um maior ordenamento na presença de TEOS a 12 e 24 h. Em ambas as condições de temperatura, a pasta CT é a única que apresenta uma redução de intensidade do pico. Isso sugere que há consumo da portlandita produzida no intervalo de 12 a 24 h na presença de TEOS. Observa-se ainda um comportamento oposto no sistema CEG, onde a adição de etilenoglicol inibe a cristalização da portlandita a 12 h em ambas as condições de temperatura.

Com os dados de DRX aplicados à equação de Scherrer se obtém o tamanho dos cristalitos. Assim, comprovou-se que ocorre um aumento do tamanho de partícula de portlandita na presença de TEOS no sistema cimentício comparado. Os valores estão apresentados na **Tabela 2**.

Tabela 2. Valores de tamanho de cristalito de portlandita nas pastas CR, CT e CEG.

Tempo de cura (h)	20	Pasta	Temp. de cura (°C)	Tamanho de cristalito (nm)	Pasta	Temp. de cura (°C)	Tamanho de cristalito (nm)
12	18	CR	23	384	CR	75	185
24				576			401
12		CT		681	CT		676
24				563			656
12		CEG		346	CEG		51
24				75			63

6.1.1.3. Região de DRX: 20 = 20 a 50°

Com o decorrer do tempo de cura, o consumo de C₃S pelas reações de hidratação é reduzido, comportamento visto também com o crescer dos picos de portlandita adjacentes. Isto é evidente nas pastas CR e CT em ambas condições de cura e tempo, porém, a formação resultante

de portlandita é somente observada na pasta CEG após 24 h a 75 °C. O retardo e a inibição da fase de portlandita nas pastas CEG é indicado pelo comportamento dos picos na **Fig. 18**, e evidenciado pelo comportamento da fase C₃S (2θ = 32,7°; 34,5° e 47,5°) e portlandita (2θ = 34° e 47°) na **Fig. 19** e **Fig. 20**.

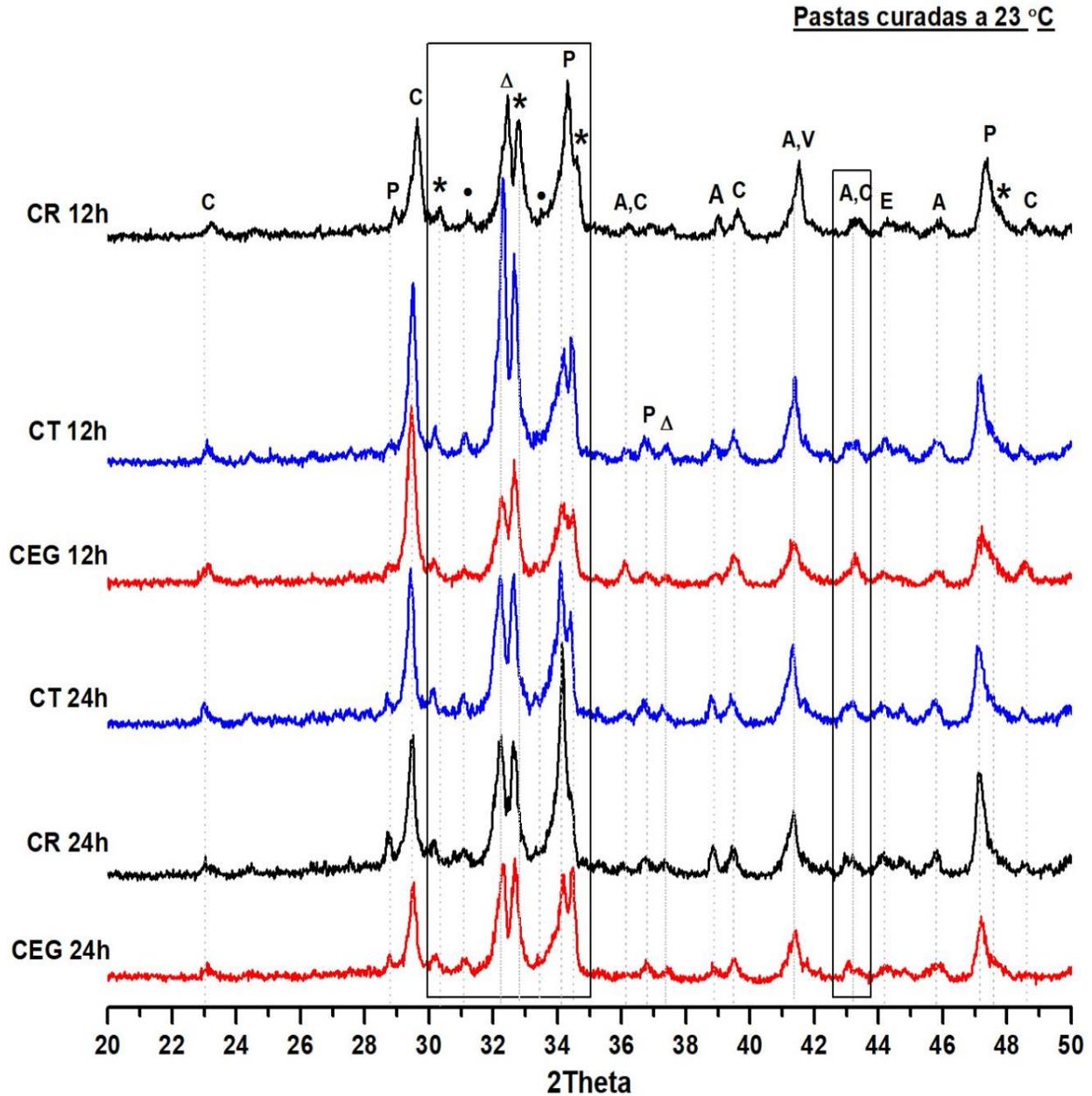


Fig. 19. DRX dos sistemas CR, CT e CEG após 12 e 24 h curadas a 23 °C, onde: Δ- C₂S; *- C₃S; • - C-S-H; V- vaterita; A- aragonita; C - calcita, E -etringita; e P - portlandita.

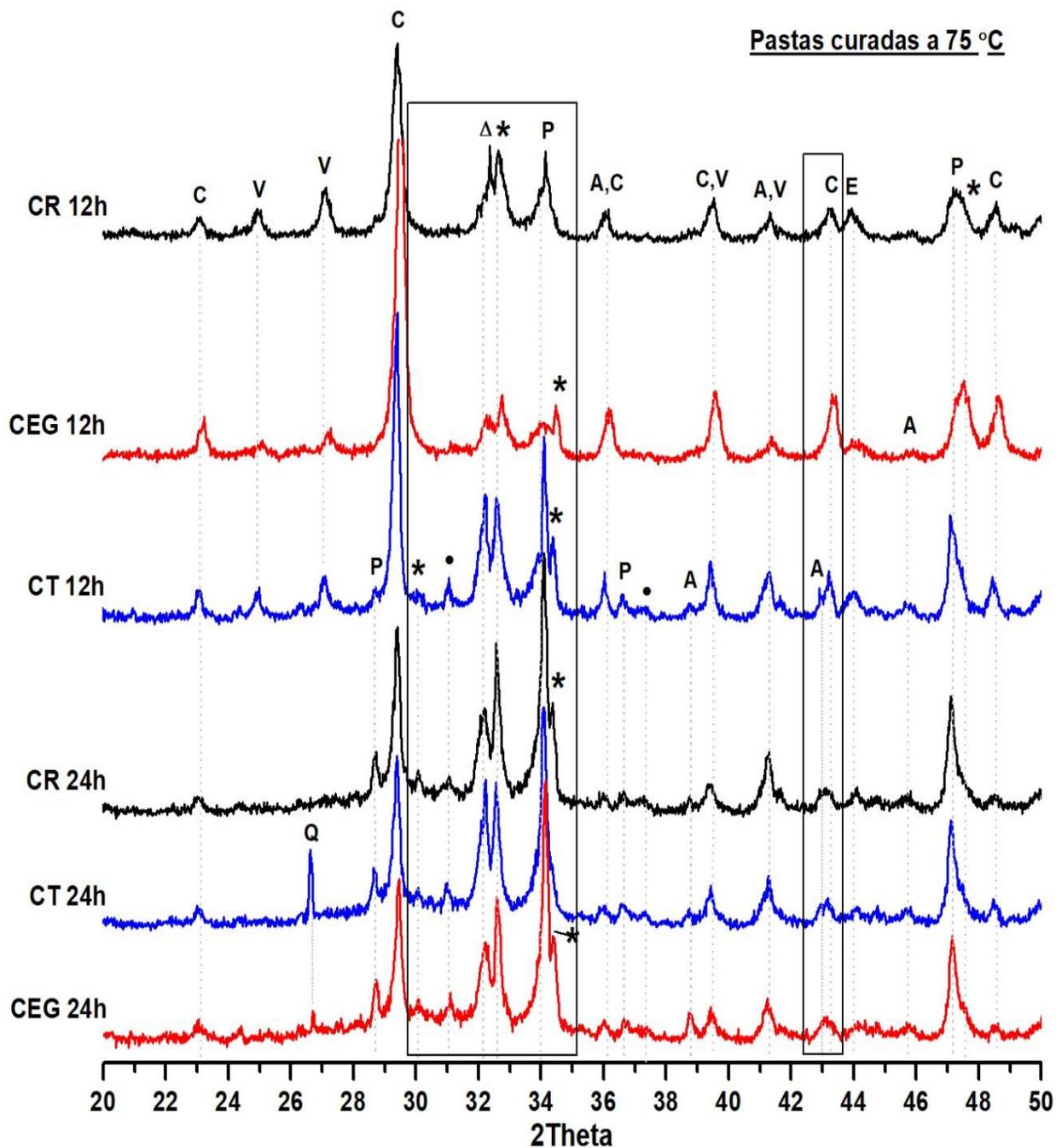


Fig. 20. DRX dos sistemas CR, CT e CEG após 12 e 24 h curadas a 75 °C, onde: Δ- C₂S; *- C₃S; • - C-S-H; V- vaterita; A- aragonita; C – calcita, E- etringita; P – portlandita e Q- quartzo.

A presença de etilenoglicol, como complexante de cálcio no sistema, causa elevada perturbação a 12 h, inibindo a hidrólise de C_3S e C_2S a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ para formar C-S-H e portlandita pela competição pelo Ca^{2+} na solução aquosa. Após de 24 h, o sistema entra em equilíbrio, o que é indicado, nos os resultados de DRX, pela formação tardia de portlandita em ambas as condições de temperatura.

A partir dos difratogramas de DRX da amostra CT e CEG, observa-se o pico destacado em $2\theta = 26,6^{\circ}$, atribuído ao quartzo nas pastas CT e CEG curadas a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ após 24 h. No caso de CT, o pico é bem definido com alta intensidade relativa. Tal fato pode ter sido induzido pela adição de TEOS no meio aquoso, reduzindo a relação Ca/Si, e promovendo a precipitação de partículas de SiO_2 . Enquanto na pasta CEG, os processos de complexação de cálcio em solução também reduzem a razão Ca/Si e o excesso de íons silicatos em solução induz a precipitação de SiO_2 . Em ambos os casos, a temperatura de cura foi um parâmetro relevante, porém, a intensidade e a forma do pico indicam maior cristalinidade na pasta CT. Um estudo feito por Kong *et al.* [66] aborda a influência de diferentes tipos de silano na cinética de hidratação da pasta de cimento. Os autores discutem que a concentração de Si inicial na matriz pode ser muito alta e sugerem que, quando o silano é adicionado na pasta, o Si detectado na fase aquosa resulta, principalmente, devido à presença residual de grupos silano.

A atribuição dos picos por DRX apresenta uma alta dificuldade em sistemas complexos com forte sobreposição de picos, como o sistema do cimento hidratado. Assim, observações significativas em relação as fases de CaCO_3 podem ser derivadas dos gráficos de DRX nas **Fig. 19** e **Fig. 20**.

Na pasta CEG a 12 h, os picos são definidos com maior intensidade relativa, que é uma diferença significativa aos outros perfis de DRX. Observa-se então, que os picos atribuídos à

aragonita/calcita em $2\Theta = 36^\circ$ e 43° exibem comportamento similar nas pastas em ambas as condições de temperatura, exceto na pasta CT curada a 12 h. Porém, nas amostras de CT a 12 h curadas a 75°C , o pico aparece definido em $2\Theta = 36^\circ$, com forma dobrada em $2\Theta = 43^\circ$, mostrando claramente a separação de uma fase e outra. Isso pode ser uma indicação de uma mudança no ordenamento da estrutura da fase com menor cristalinidade. O pico atribuído à aragonita/vaterita em $2\Theta = 41^\circ$ sofre uma redução notável de intensidade com o aumento da temperatura de cura, indicando a mudança na estrutura cristalina da fase. Picos atribuídos à calcita são mantidos de 12 a 24 h em ambas as condições de temperatura nas pastas CR e CT, enquanto na pasta CEG os picos desaparecem ou são reduzidos significativamente. A estabilização dos polimorfos menos estáveis, vaterita e aragonita, está indicada nos perfis pela presença de picos atribuídos às vaterita e aragonita de 12 a 24 h.

Pelos resultados do DRX, conclui-se que o sistema CT tem uma maior quantidade de portlandita cristalina bem orientada e C-S-H, enquanto o CEG indica maior formação de carbonato de cálcio e portlandita menos cristalina após 24 h. Análises de microscopia foram necessárias para observar as fases na microestrutura dos sistemas para ratificar as observações de DRX.

6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resultados da investigação da microestrutura por MEV estão agrupados pela condição de cura. Desta maneira, para cada temperatura de cura (23 e 75° C) são apresentadas as características das pastas CR, CT e CEG em função do tempo (12 e 24h).

6.2.1. Microscopia eletrônica de varredura das pastas curadas a 23 °C.

6.2.1.1. Pastas CR, CEG e CT após 12h de cura

As imagens de MEV apresentadas nas seguintes figuras demonstram a microestrutura da pasta CR (**Fig. 21**), CEG e CT (**Fig. 22**) após 12 e 24 h de cura a 23 °C.

A **Fig. 21** ilustra a microscopia da pasta de cimento sem aditivos (CR) com regiões misturadas de C-S-H, ettringita e portlandita e/ou grãos de cimento não hidratadas. Nas **Fig. 22a** e **Fig. 22c** a seguir, a portlandita na forma de agregado é cercada por regiões de aglomerados ou “clusters” globulares, associados à nucleação e crescimento de partículas sementes de vaterita, observados em imagens ampliadas para ambos os sistemas nas **Fig. 22b** e **Fig. 22d**.

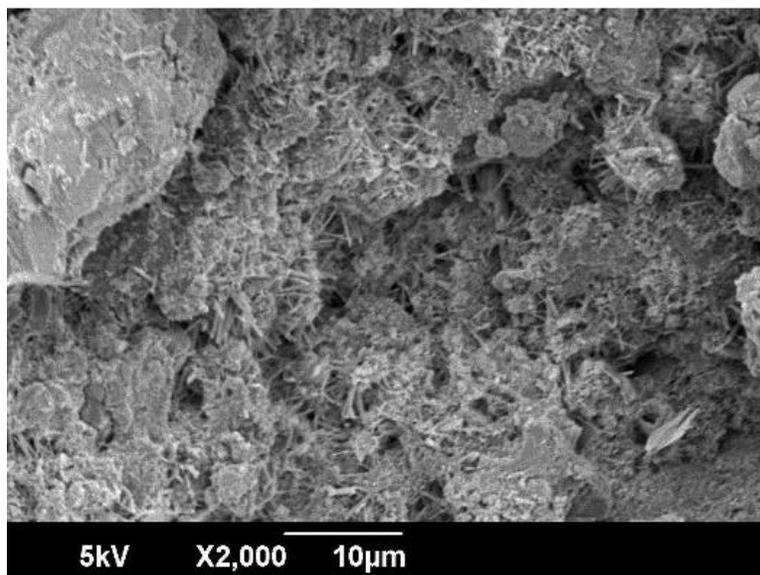


Fig. 21. Imagem MEV de pasta CR após 12h de cura a 23 °C.

Esses aglomerados indicam o crescimento e nucleação típicos de partículas sementes de vaterita para formar morfologias de “couve-flor”, característica da formação policristalina da fase.

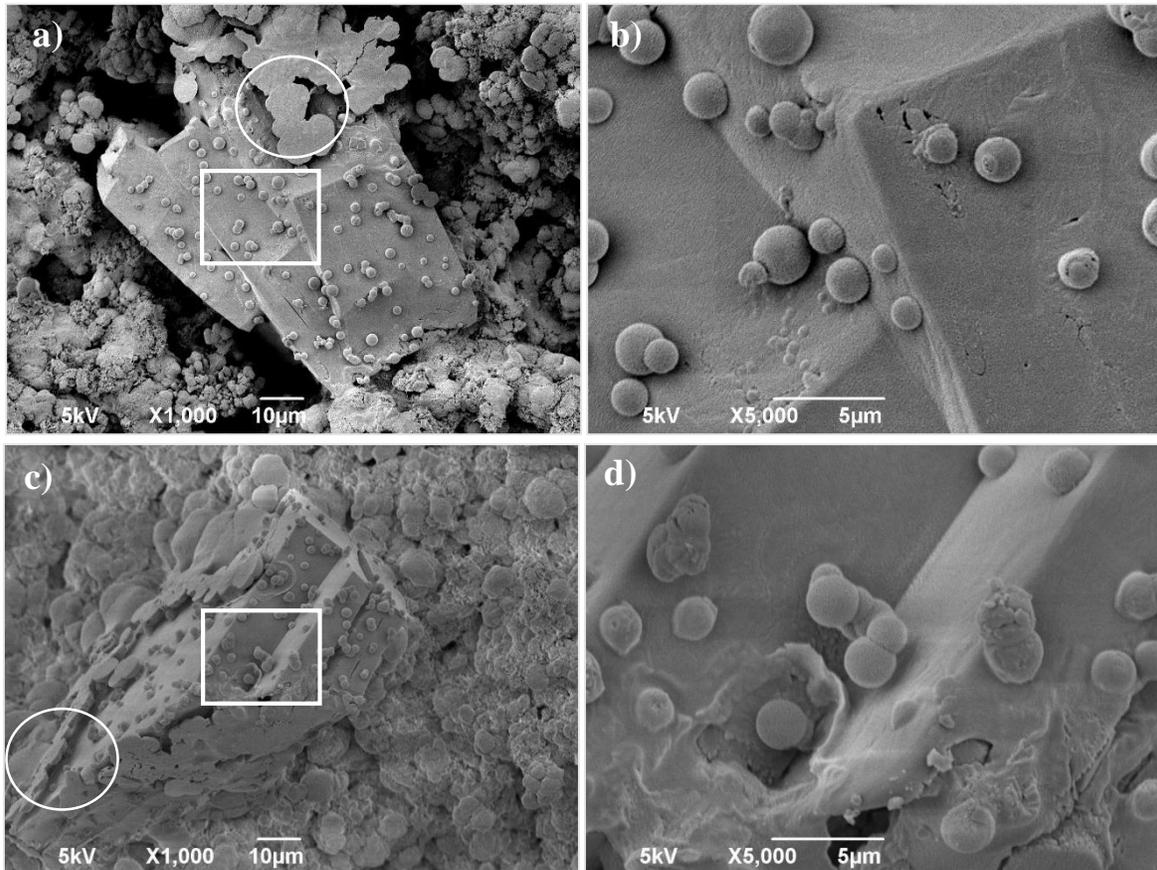


Fig. 22. Imagens MEV de partículas de semente de vaterita na superfície de agregado de portlandita no sistema: a,b) CT e c,d) CEG após 12h de cura a 23 °C.

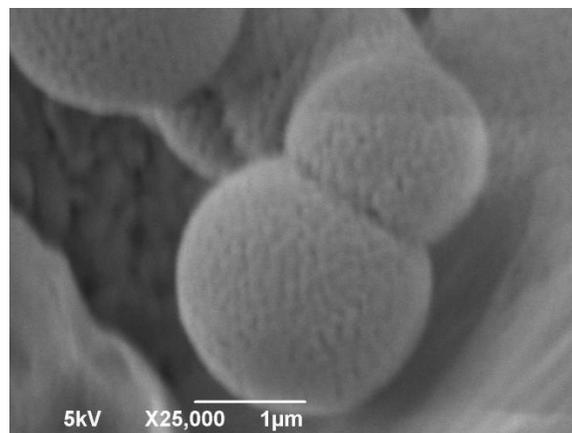


Fig. 23. Imagem ampliada ilustrando a nucleação das partículas de semente de vaterita observada.

Muitos estudos experimentais relatam a precipitação sintética de várias formas de carbonato de cálcio em condições de supersaturação inicial, temperatura, pH, hidrodinâmica e na presença de aditivos, em que a nucleação nas fases iniciais é promovida pela precipitação com o subsequente crescimento de cristal ao longo do tempo. As imagens na **Fig. 24** ilustram partículas esféricas de vaterita semelhantes às partículas observadas neste estudo (**Fig. 22** e **Fig. 23**), produzidas por Chen *et al.* [29] a partir da reação de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ numa solução de água e etilenoglicol por radiação de microondas.

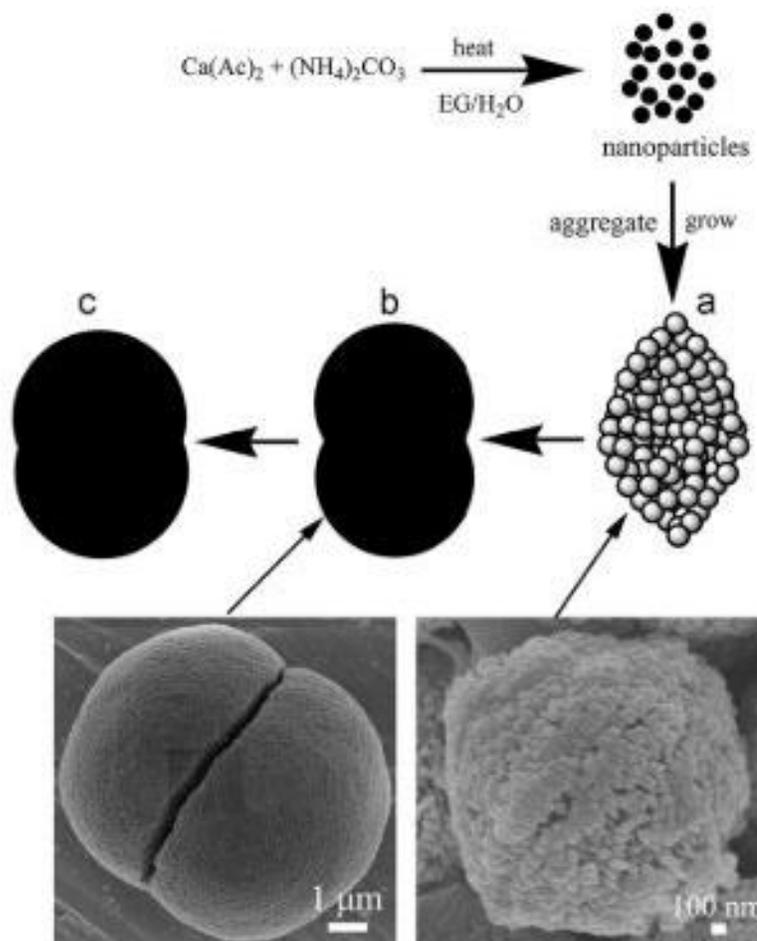


Fig. 24. Ilustração da provável formação de partículas esféricas de vaterita após a) aquecimento por 15s; b) aquecimento por 30s e c) após 10 min a 90 °C. Imagem copiada de Chen *et al.* [29].

Investigaram-se os mecanismos de crescimento de partículas esferoidais de vaterita a temperatura ambiente e a 90 °C em intervalos de tempo até 10 minutos. Concluiu-se que as

partículas foram resultantes da agregação orientada de nanopartículas, geradas via precipitação pela nucleação e crescimento ao tempo inicial da reação.

A morfologia esférica da vaterita foi observada por Beck e Andreassen [28], [32], em que partículas sementes foram obtidas a 30 °C, 16 minutos após a nucleação de CaCO₃ amorfo, a partir da adição de solução aquosa de K₂CO₃ a uma solução de Ca(CH₃COO)₂.H₂O. O estudo indica a supersaturação como o parâmetro principal da taxa de crescimento dos cristais e a morfologia esférica da vaterita. No entanto, a presença de fontes de cálcio e carbonato, no sistema de cimento, pode influenciar na produção dessas partículas em condições de cristalização parecidas.

Neste estudo, a formação de vaterita, aparentemente, resulta da carbonatação de portlandita, como está evidenciado pelo crescimento das partículas esféricas de vaterita na superfície da portlandita lixiviada em **Fig. 22b** e **Fig. 22d**. A reação de CO₂ com o Ca(OH)₂ envolve a dissolução das partículas reagentes e a formação simultânea das partículas de CaCO₃. Isto significa que a vaterita precipita na superfície da portlandita que, por sua vez, forma uma camada ao redor da portlandita (indicado por círculos). O volume excedente da nucleação de vaterita parece promover a densificação da microestrutura, particularmente no sistema CEG, **Fig. 22c**.

6.2.1.2. Pastas CR, CEG e CT após 24 h de cura

A 24 h de cura, observou-se uma maior presença de diversas morfologias de CaCO₃ nas pastas aditivadas comparado à pasta de referência CR.

6.2.1.2.1. Pasta de cimento CR

A pasta CR mostra morfologias fibrilares típico de agulhas de ettringita em regiões densas de C-S-H, conforme Fig. 25.

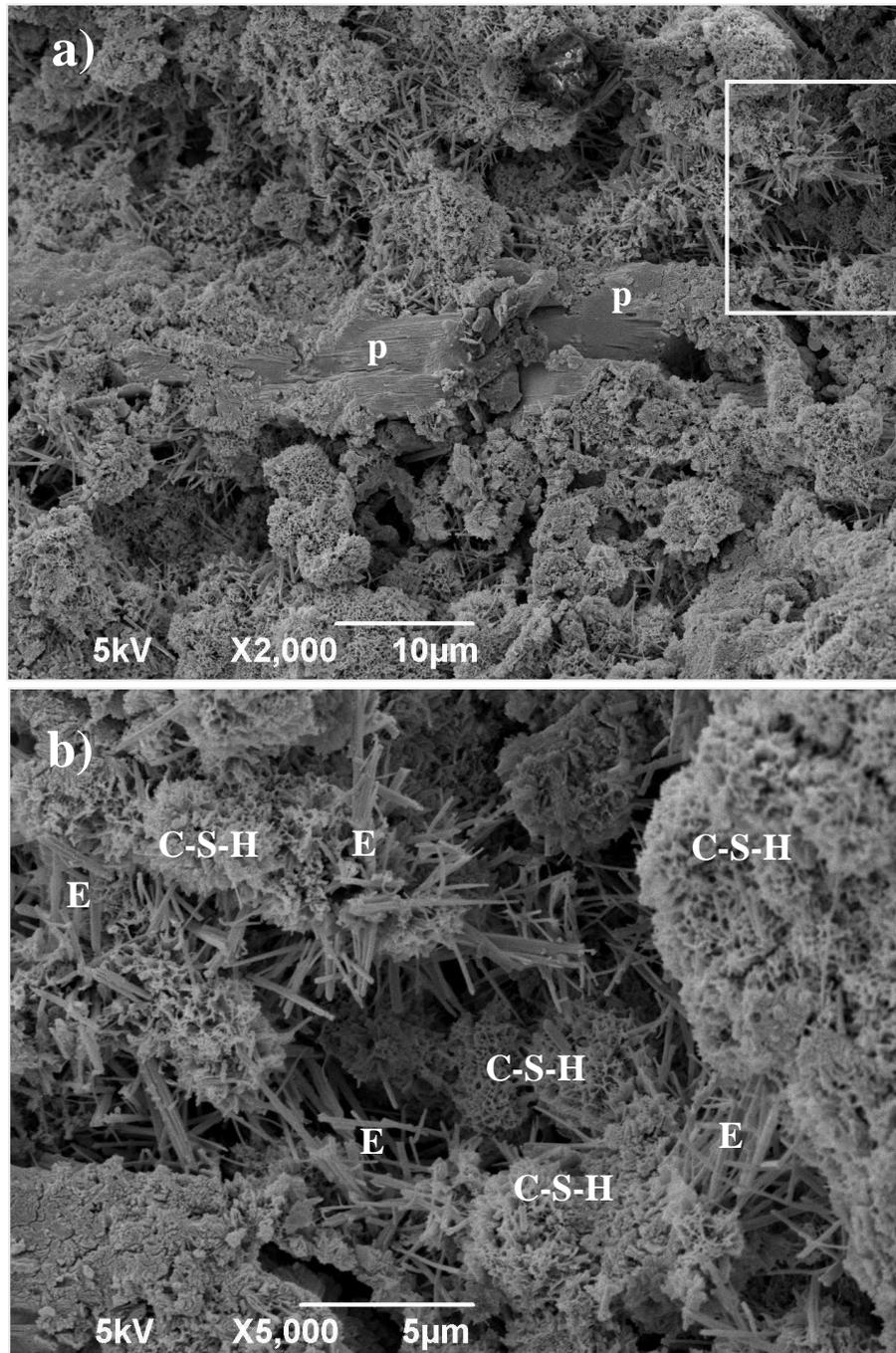


Fig. 25. a) Imagem de MEV da pasta CR após 24 h de cura a 23 °C, ilustrando regiões de portlandita (P) e b) ampliação ilustrando regiões de etringita (E) e C-S-H.

6.2.1.2.2. Pasta de cimento CEG

Nas pastas CEG (**Fig. 26** e **Fig. 27**) e CT, morfologias definidas de CaCO_3 foram notadas, através de cristais romboédricos, característicos da formação de portlandita e calcita, placas hexagonais de vaterita e policristais tipo “couve-flor” e dendríticos em regiões fibrilares de etringita e C-S-H e aglomerações globulares.

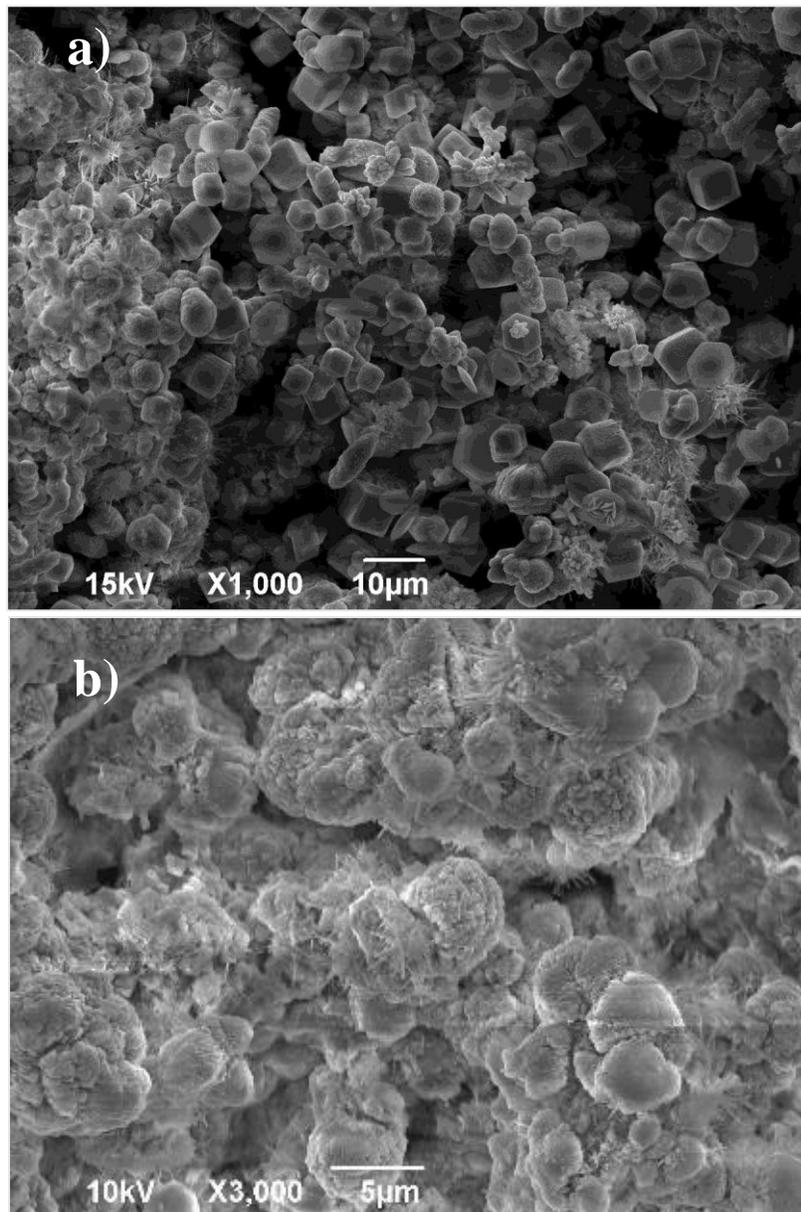


Fig. 26. Imagens de MEV da pasta CEG após 24 h de cura a 23 °C: a) diversas morfologias de CaCO_3 e b) aglomeração de glóbulos.

Evidências da estabilização da vaterita são observadas nas imagens de CEG, na **Fig. 26** acima. A **Fig. 27** mostra o sistema CEG com uma microestrutura mais organizada com morfologias associadas a policristais de vaterita e calcita/portlandita².

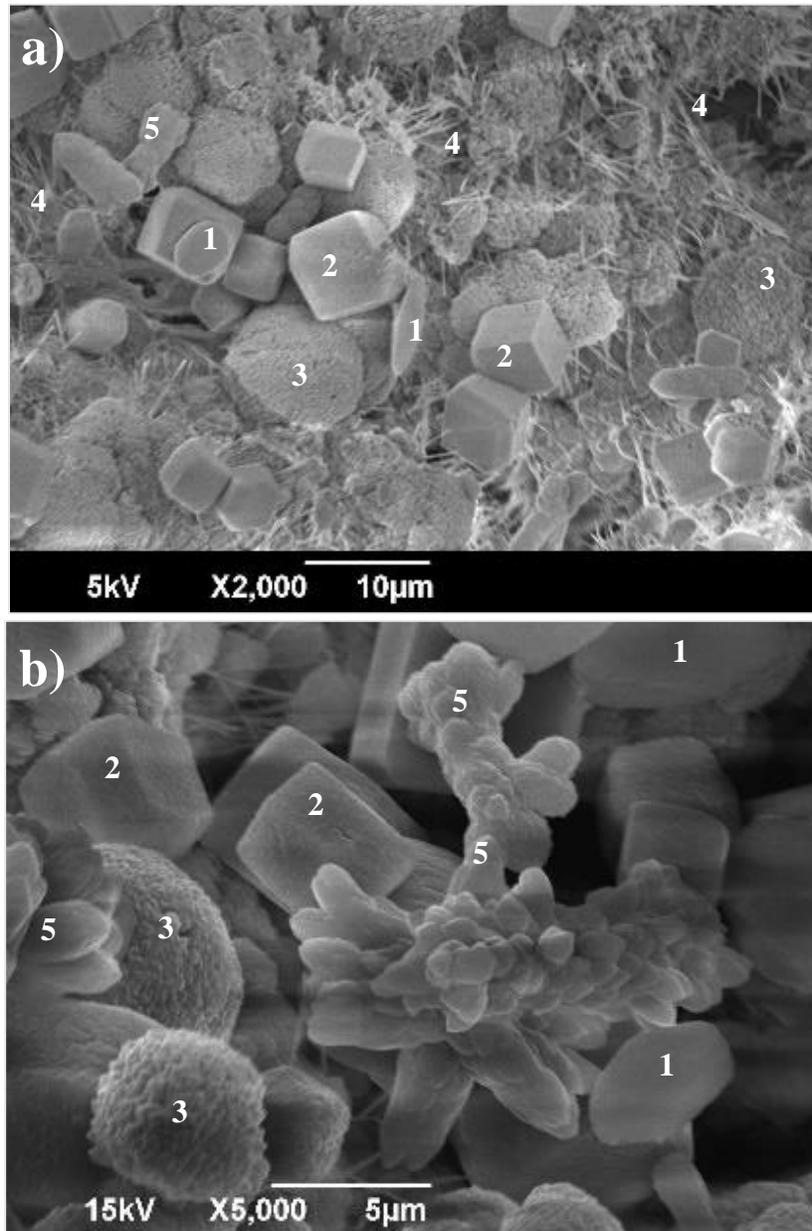


Fig. 27. Imagens de MEV da pasta CEG após 24 h de cura a 23 °C (a e b), apresentando: placas hexagonais de vaterita (1), cristais romboédricos de calcita com alterações nas faces (2), aglomerados globulares (3) em regiões de morfologias fibrilares (4), e cristais dendríticos de aragonita na forma ‘dumbell’(5).

² Cristais de forma ortoédrica são característica portlandita e calcita.

A Fig. 28 também mostra evidências da estabilização da vaterita, em que regiões de morfologias globulares recristalizam para formar policristais.

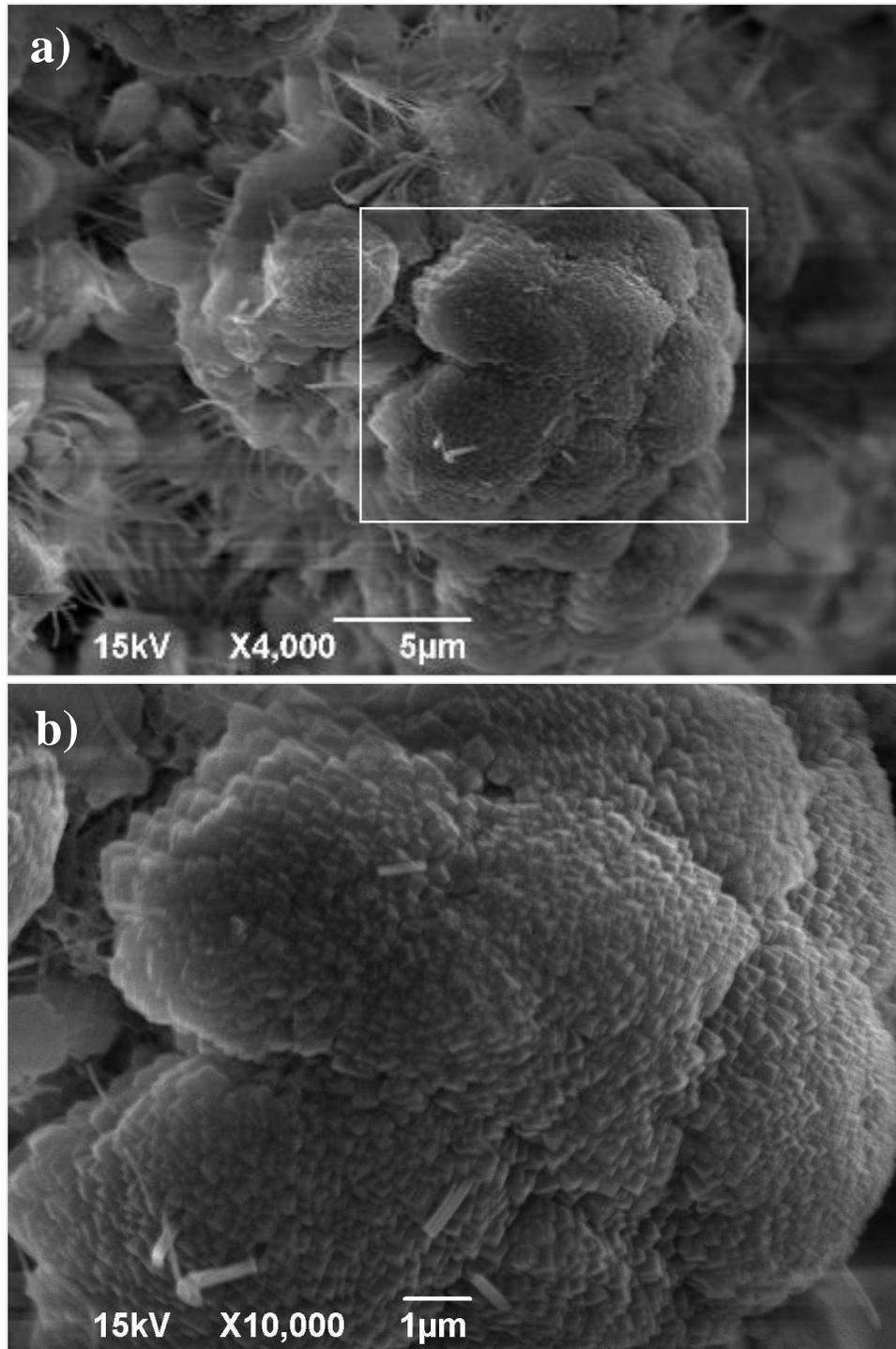


Fig. 28. Imagem de MEV da pasta CEG após 24 h de cura a 23 °C (a) e ampliação (b), apresentando policristal de vaterita tipo “couve-flor” entrelaçado com morfologias fibrilares.

6.2.1.2.3. Pasta de cimento CT

Uma microestrutura mais compacta com a presença de diversas morfologias de vaterita é ilustrada pelas imagens de MEV da pasta CT (**Fig. 29**).

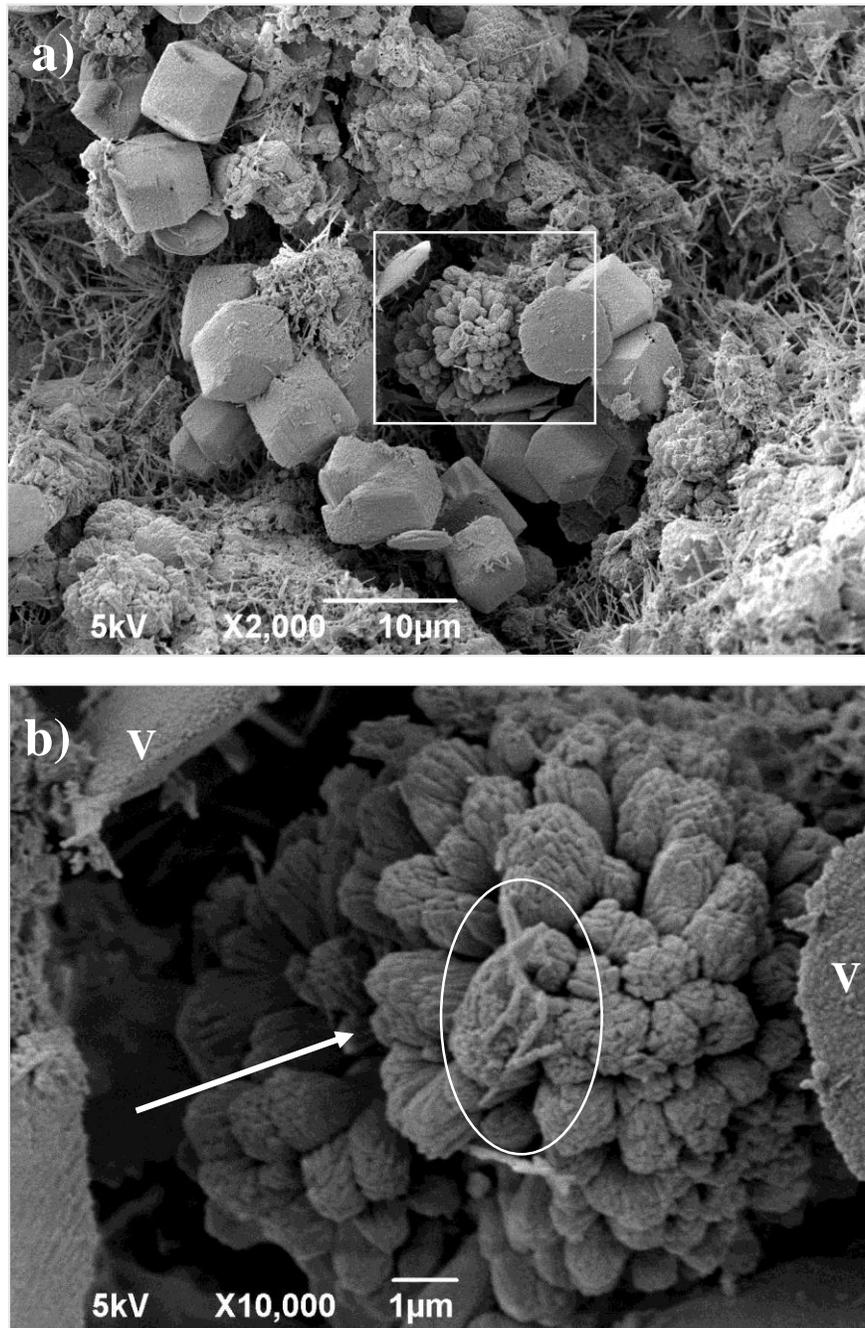


Fig. 29. Imagem de MEV da pasta CT após 24h de cura a 23 °C (a) e ampliação (b), mostram placas hexagonais de vaterita (V), cristais octaédricos, aglomerados globulares em regiões de morfologias fibrilares e policristais.

Destaca-se, pela imagen da **Fig. 30**, a recristalização de placas hexagonais de vaterita a vaterita policristal e romboédros de calcita (indicada pelos círculos) após 24 h de cura.

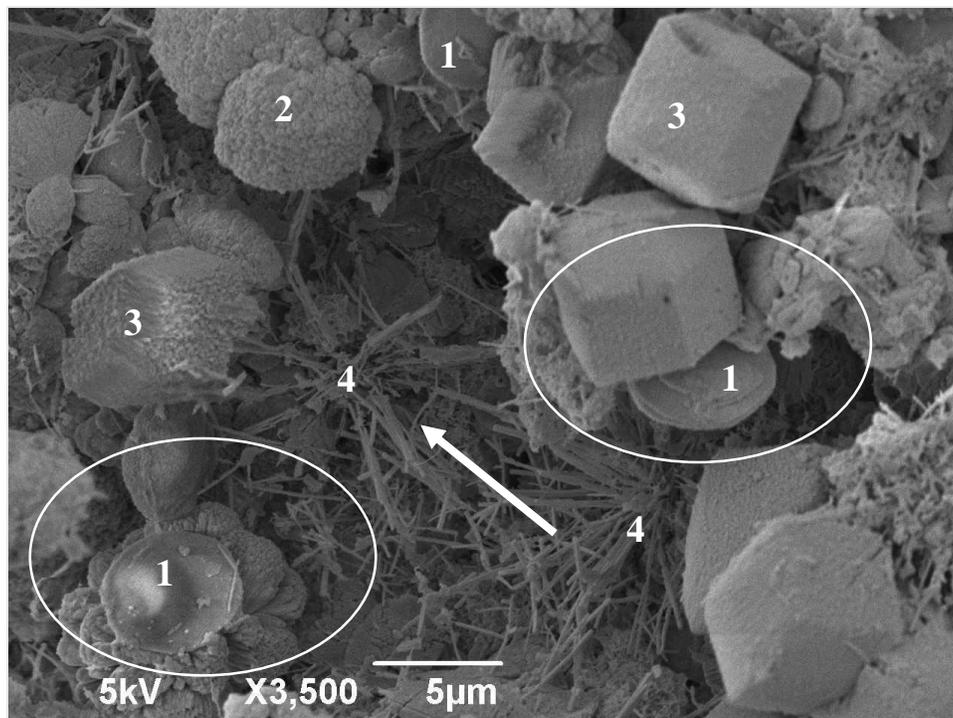


Fig. 30. Imagem de MEV da pasta CT após a 24 h de cura a 23 °C, mostrando policristais de vaterita tipo “couve-flor” em regiões de morfologias globulares e fibrilar, onde: 1- Vaterita hexagonal; 2- glóbulos; 3- cristais romboédricos; e 4- agulhas de etringita.

As imagens ampliadas dos sistemas CT (**Fig. 31 e Fig. 29b**) e CEG (**Fig. 28b**) destacam a influência do tipo de aditivo no hábito morfológico da vaterita nos sistemas após 24 h de cura. Na presença de TEOS, a vaterita policristalina favorece uma forma dendrítica [9], [11], [16] que consiste em placas finas empilhadas, divergindo em um ponto (indicado pela seta na **Fig. 29b**). A morfologia associada a partículas policristalinas de aragonita [88] também é observada na superfície do policristal (região destacada pelo círculo). Entretanto, a vaterita policristalina tende à forma típica de “couve-flor” [9], [15] na presença de etilenoglicol, fato atribuído ao crescimento

esferulítico da vaterita [66],[67], que é uma estrutura compacta, formada pelo agrupamento de pequenos cristais aciculares.

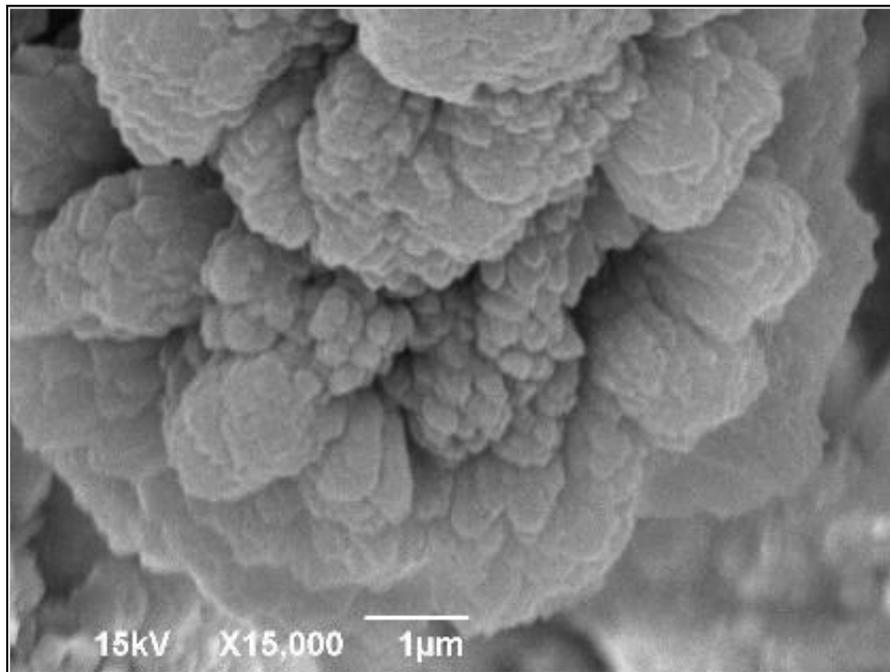


Fig. 31. Imagem de MEV da pasta CT após 24 h de cura a 23 °C, mostrando policristais de vaterita tipo dendrítica em regiões de morfologias semicristalinas e fibrilar.

Nas imagens de MEV das pastas CEG e CT após 24 h de cura a 23 °C podem ser observadas placas hexagonais, características da vaterita. Normalmente, é difícil encontrar cristais de vaterita com a face (001) exposta, a qual consiste de uma rede (“lattice”) hexagonal de íons de carbonato ou íons de cálcio. De acordo com Lyskawa *et al.* [85], aditivos tipo surfactantes, como o TEOS e etilenoglicol, são um grupo importante de compostos orgânicos que podem controlar a forma e a morfologia de cristais precipitados [13],[71]. Além disso, a presença de um co-solvente (etanol) é relatada por afetar a taxa de nucleação, aumentando o tempo de transição de polimorfos metaestáveis de CaCO_3 [16]. Isto indica uma sinergia entre os aditivos e o etanol na matriz

cimentícia e sugere que o aditivo atua como um agente de estabilização na temperatura de ambiente.

A evolução morfológica da vaterita de 12 h a 24 h a 23 °C representa os mecanismos de crescimento Ostwald (“*Ostwald ripening*”) –, nucleação de sementes de vaterita em ambos os sistemas para aglomerados globulares e o crescimento esferulítico da vaterita durante a cura. Na idade inicial de precipitação do carbonato de cálcio, os cristais exibem uma carga negativa relativamente alta, devido à alta concentração de Ca^{2+} . O pH do sistema reativo é alto nessa etapa (pH = 12,4), tanto em sistemas puros quanto na hidratação de cimento e a força de repulsão elétrica impede a agregação das partículas. Com o decorrer as reações, os íons de cálcio relaxam e a condutividade do sistema diminui, tornando mais forte a interação entre as partículas de vaterita, e promove a integração/formação de aglomerados, conforme visto na **Fig. 26**.

6.2.2. Microscopia eletrônica de varredura das pastas curadas a 75 °C.

As pastas aditivadas exibem um comportamento morfológica completamente distintas a 75 °C. Por isso, o estudo de microscopia será apresentado por tipo de pasta de cimento.

6.2.2.1. Pasta de cimento CR curada a 24 h.

Pelas imagens de MEV da pasta de referência (CR) a 24 h, destacam-se morfologias de etringita na forma de agulhas formadas nos poros da microestrutura da pasta, além de placas e agregados de portlandita e C-S-H.

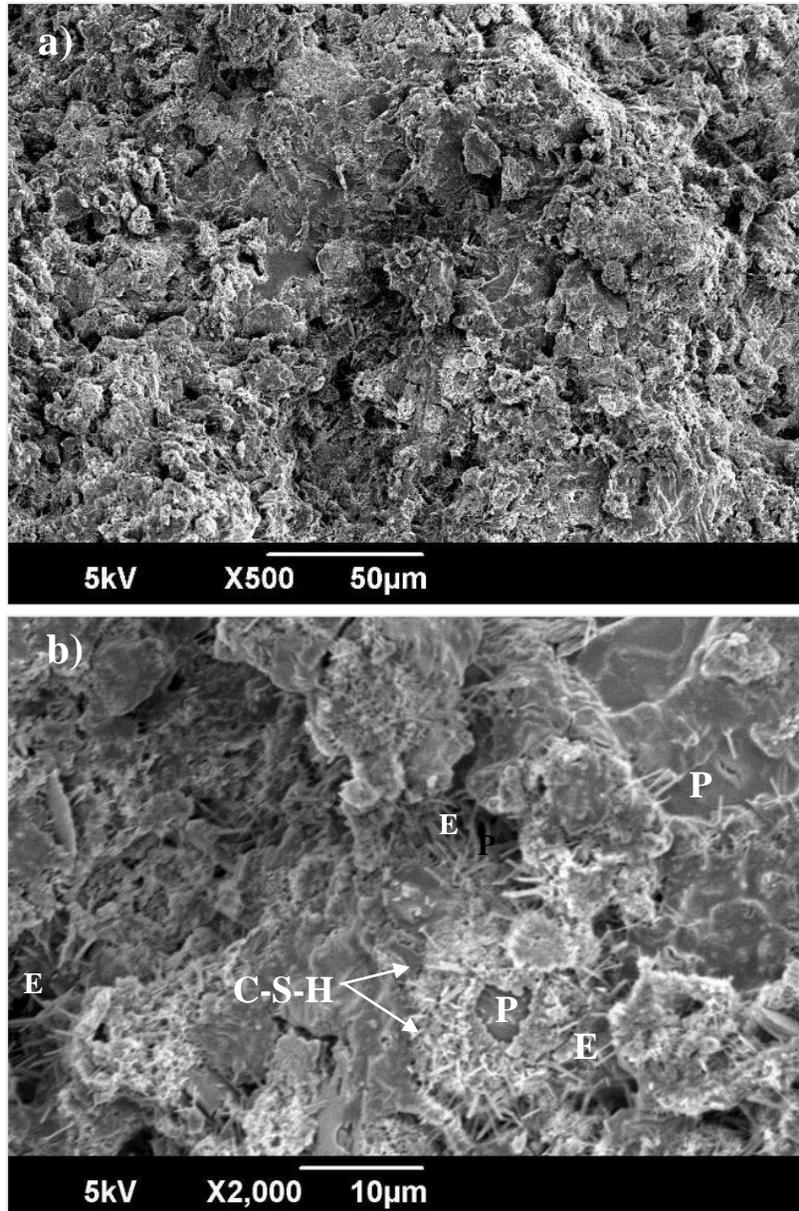


Fig. 32. Imagem de MEV da pasta CR após 24 h de cura a 75 °C (a) e ampliação (b), onde: E- ettringita, P- portlandita

6.2.2.2. Pasta de cimento CT curada por 12 e 24 h a 75 °C.

A partir da imagem de MEV do sistema CT às 12 h na **Fig. 33a**, pode-se observar regiões características do gel, atribuídos à formação típica de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) em sistemas cimentícios, bem como grandes cristais associados à formação de portlandita. Como o

TEOS favorece, principalmente, a polimerização de silicatos, assim a formação de C-S-H gel e portlandita prevalecem na microestrutura. Aglomerados da fase gel e estruturas octaédricas combinada de calcita/aragonita também podem ser observados (indicado pelo círculo).

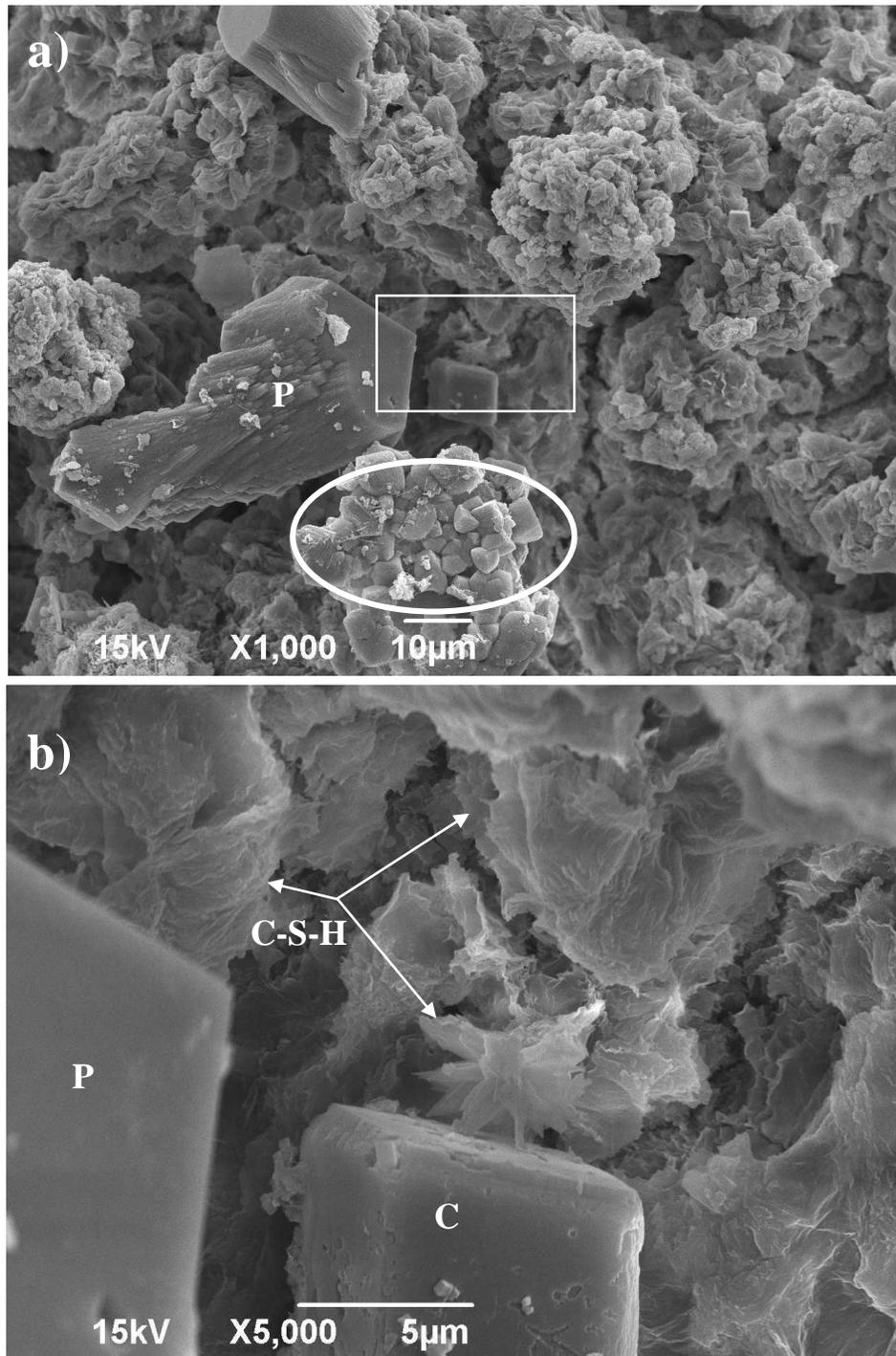


Fig. 33. Imagens de MEV da pasta CT após 12 h de cura a 75 °C, mostram em: a) portlandita massiva em regiões de morfologias diversas e b) regiões de C-S-H tipo papel alumínio. Onde: P-portlandita, C-calcita.

Destacam-se na **Fig. 33**, regiões de C-S-H com morfologia de papel alumínio. Moroupoulou *et al.* [80] observaram este hábito morfológico de C-S-H em um estudo que o TEOS foi utilizado como uma fonte alternativa para sílica tradicional em argamassa (sílica ativa). Observaram que o C-S-H obtido foi semelhante ao produto de C₃S hidratado na presença de sílica ativa e foi concluído que, em alta temperatura, a fase de C-S-H é desenvolvida a partir de partículas finas de sílica que se aglomeram para formar essa morfologia de papel alumínio.

As morfologias, tamanho e definição dos cristais de portlandita observados na microestrutura de CT após 24 h de cura a 75 °C corroboram os resultados de DRX do sistema, em que os picos de portlandita foram bem definidos e com alta intensidade.

Na **Fig. 34**, observam-se placas hexagonais bem definidas e de tamanho tão grande que são visíveis em ampliação pequena como 30x. Agregados de portlandita entrelaçados em regiões densas, característica de C-S-H, são observados na **Fig. 35**, junto com a formação de C-S-H a partir da superfície do agregado portlandita (indicado pelas setas). Além disso, a presença de C-S-H esferulítico é evidenciado pelas morfologias esféricas ou “clusters” de C-S-H fibrilar, divergindo de um núcleo individual (círculos).

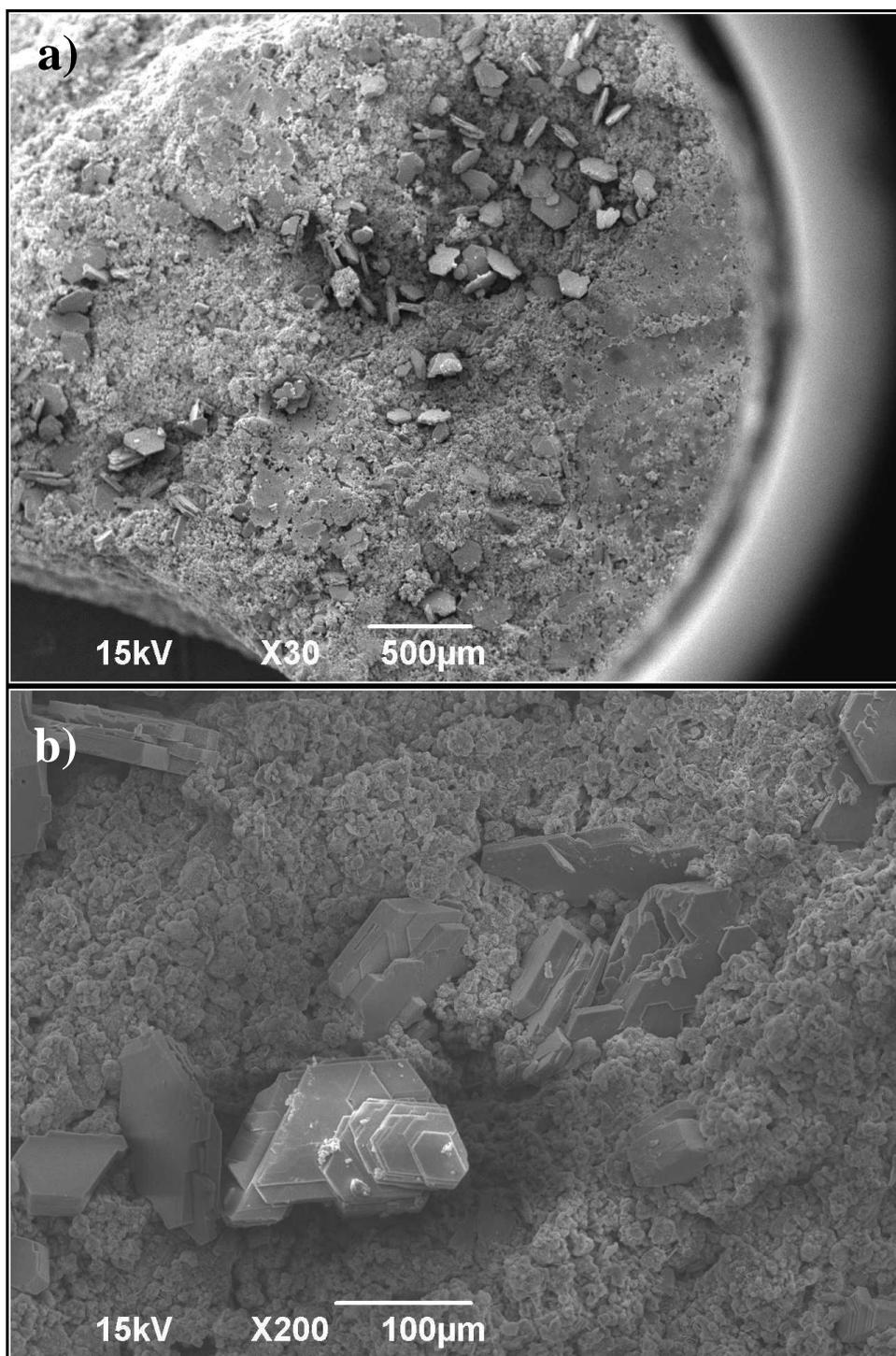


Fig. 34. Imagens de MEV da pasta CT após 24 h de cura a 75 °C mostrando: a) cristais individuais, e b) agregado e empilhamento de portlandita.



Fig. 35. Imagens (a e b) de MEV da pasta CT após 24 h de cura a 75 °C, ilustrando cristais grandes de portlandita (indicado pelas setas) em regiões densas de C-S-H fibrilar e “clusters” de C-S-H de forma esferulítica (indicado pelos círculos).

Ampliações da imagem na **Fig. 35b** sugerem a desintegração de placas finas de portlandita, formação consequente de C-S-H fibrilar (indicado pelas setas na **Fig. 36**).

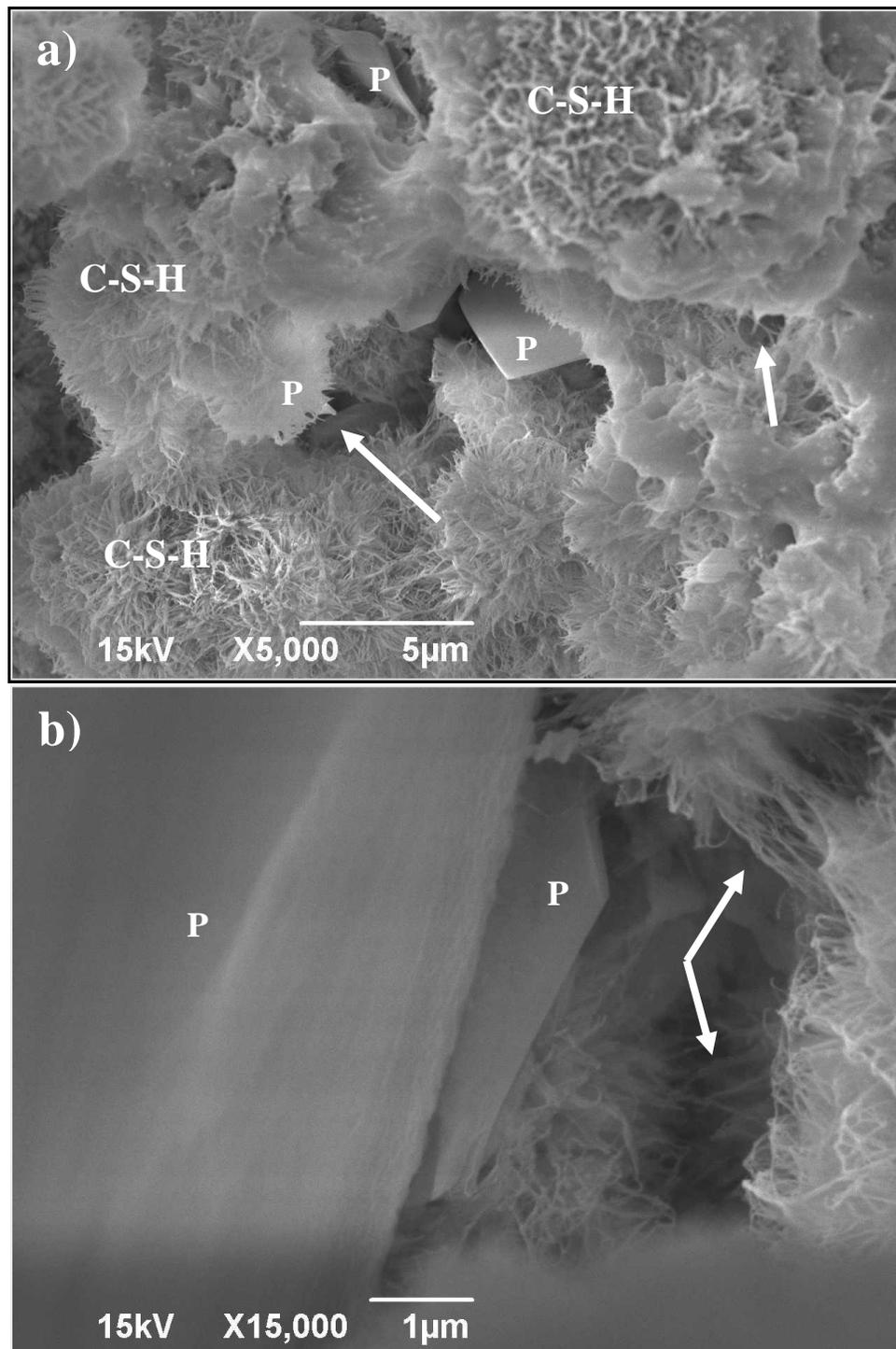


Fig. 36. Imagens de MEV da pasta CT após 24 h de cura a 75 °C ampliadas para ilustrar: a) formação e b) entrelaçamento de C-S-H fibrilar, onde: P- portlandita.

Como descrito por Barberena-Hernández *et al.* [84], a tendência desse novo C-S-H, formado pela influência de TEOS no sistema, é entrelaçar³, ou seja, promover a densificação da estrutura. Este comportamento é observado neste estudo pelas características de C-S-H fibrilar na imagem de MEV da **Fig. 36b**. A polimerização de TEOS é acelerada em temperaturas altas, porém essa polimerização pode ser alterada pela reação dos grupos silanóis e os íons de cálcio no meio aquoso, induzindo à formação de C-S-H “gel”. Ampliações dessas regiões demonstraram a formação da fase a partir da superfície de portlandita. Isso indica que o Si introduzido no meio aquoso pela presença de TEOS provoca uma interação com os hidratos do cimento para formar redes de silicato, como sugerido no estudo de Barberena-Fernandez *et al.*

Resultados similares foram observados por Moropoulou *et al.* [80] por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET), em que o C-S-H gel foi identificado como produto da reação de uma solução saturada em portlandita com a adição de vários teores de TEOS. Sandrolini *et al.* [76] também demonstrou a formação de compostos de C-S-H em misturas de TEOS e cal. Portanto, os resultados do presente estudo demonstram uma interação favorável entre TEOS e a matriz cimentícia na idade inicial da hidratação, e indica seu potencial como agente de reparo pela formação de C-S-H fibrilar via consumo de portlandita. Pelos resultados de MEV da pasta CT a 75 °C, foram observadas regiões densas de morfologias características de C-S-H fibrilar e “gel” a partir da superfície lixiviada de portlandita. Uma característica também evidenciada pela densificação da microestrutura do sistema CT após 24 h nas imagens obtidas por MEV.

Em contraste, as morfologias características de carbonato de cálcio foram predominantes na pasta CEG a 12 e 24 h, conforme ilustrado na **Fig. 37**.

³ Ao crescer, as fibras de C-S-H se entrelaçam formando uma rede de silicato.

6.2.2.3. Pasta de cimento CEG curada a 24 h.

As imagens de MEV do sistema CEG, curado por 12 e 24 h a 75 °C na **Fig. 37** mostram a presença predominante de aragonita na microestrutura.

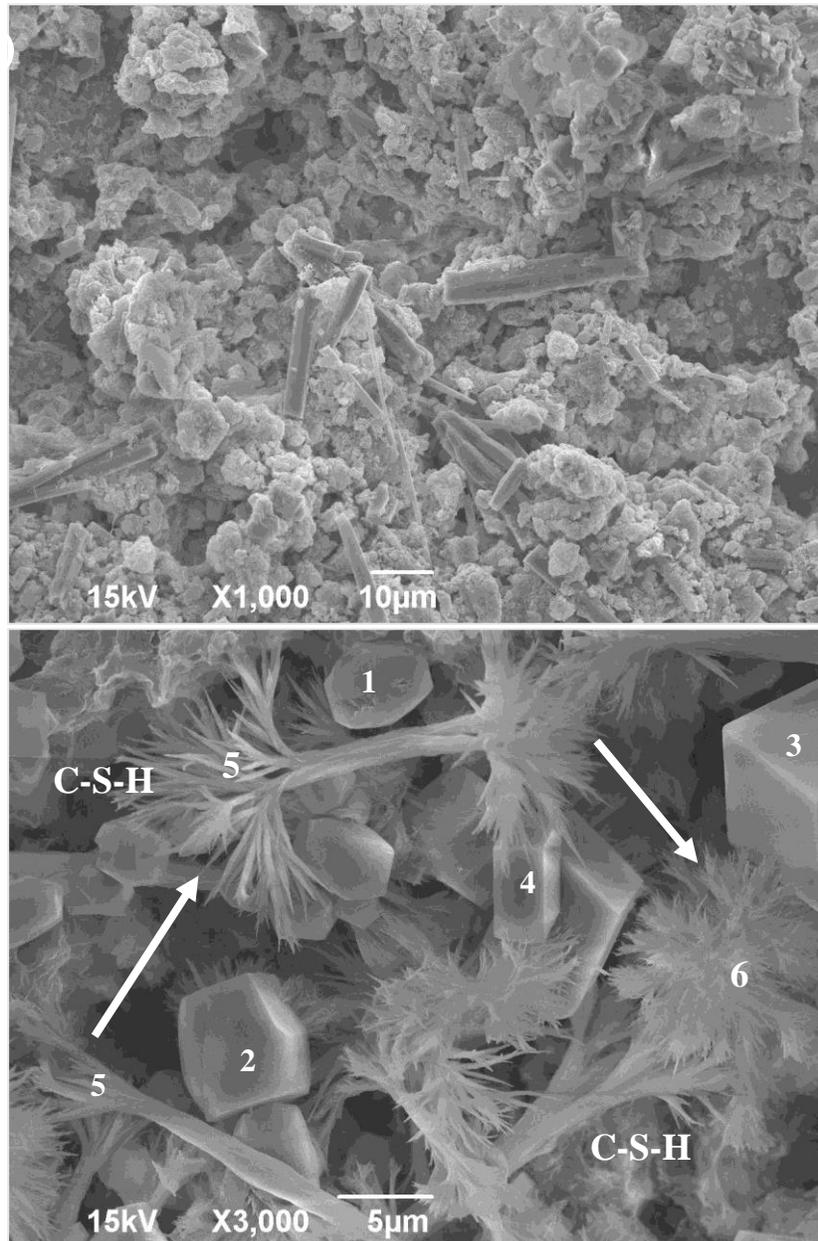


Fig. 37. Imagens de MEV do sistema CEG após a) 12h e b) 24h de cura a 75°C. As áreas numeradas representam: 1- vaterita hexagonal, 2- cristal em transição de vaterita para calcita, 3- cristal cúbico característico de calcita, 4- cristais octaédricos/multidirecionais de portlandita e/ou calcita, 5- cristais de aragonita na forma de bastões, divergindo radialmente pelos extremos, formando 6- esferulitos de aragonita.

Um exemplo clássico de crescimento esferulítico de aragonita (indicado pelo fluxo de flechas na **Fig. 37**) pode ser observado das 12 h às 24 h de cura. Um resumo desse mecanismo em sistemas puros é descrito por Granasy *et al.* [91] em uma modelagem “coarse-grained” (em granulação grossa) do crescimento policristalino de aragonita.

No presente estudo, vê-se que a partir das 12 h, as agulhas pseudo-hexagonais começam a se abrir nas extremidades para formar estruturas de “gravata borboleta”. O processo continua para dentro até as ramificações cristalinas divergirem radialmente, e formam partículas esféricas na forma de “ouriços do mar”, que preenchem os vazios do sistema. Esta é uma boa indicação da estabilidade de aragonita no sistema CEG curada em alta temperatura, pela capacidade de preenchimento da aragonita esferulítica na matriz cimentícia, e conseqüentemente, um potencial polimorfo no fechamento de microfissuras.

A partir de 24 h de cura, foram observadas morfologias hexagonais de vaterita, cristais cúbicos de calcita e cristais ortorrômbicos/multidirecionais. A cristalização de vaterita através de altas temperaturas é um processo, particularmente, sensível que leva a considerar a supressão dos outros polimorfos termodinamicamente estáveis. Pesquisadores, como Dupont *et al.* [92], precipitaram placas hexagonais monocristalinas a 95 °C, porém, o resultado não foi satisfatório, por causa da inibição do crescimento da aragonita e da calcita depois da adição de teores pequenos de surfactante ácido etidrônico difosfônico (HEDP). No estudo de Yang *et al.* [93] foi relatada a formação de cristais de morfologia semelhante de vaterita hexagonal depois da exposição a temperaturas de 90 a 120 °C e 150 °C.

O etilenoglicol, como um agente complexante do cálcio, compete com o Ca^{2+} no sistema para formar complexos estáveis de cálcio em solução aquosa, portanto tem menos íons de cálcio livres no sistema para precipitar portlandita. Essa dissolução de portlandita em íons de Ca^{2+} e

OH⁻, além da dissolução de CO₂ no meio, produz íons de CO₃²⁻ e contribui para a precipitação de carbonato de cálcio. Por outro lado, a solubilidade da portlandita é reduzida em temperaturas altas, o que favorece a precipitação e o crescimento de cristais de portlandita, mesmo na presença de etilenoglicol, observada na microestrutura do sistema curado a 75 °C.

Morfologias de prismas e esferulitos de aragonita e de cristais poliédricos de aragonita estão observadas nas imagens de MEV nas **Fig. 38** e **Fig. 39**, além da nucleação de cristais de calcita na superfície da aragonita (indicada pelos círculos).

Estruturas prismáticas de aragonita foram utilizadas como adições de “whiskers” de carbonato em pasta de cimento por Li *et al.* [10]. Os autores relataram um aumento significativo da habilidade de restringir a formação de fissuras e aumento da resistência à compressão, indicando um benefício dessa morfologia de aragonita como agente de autorreparo em pasta de cimento.

Beck e Andreassen [28] relataram mudanças polimórficas na variação de supersaturação e temperatura, em que agulhas monocristalinas de aragonita foram obtidas em baixa supersaturação inicial e alta temperatura ($S = 3,1$; 90 °C) e a transição para aragonita policristalina de forma esferulítica foi observada a $S = 9,9$. Porém, a baixa temperatura (30 °C) favorece a formação esferulítica com mais ramificações. Isso sugere que, além da razão de supersaturação, a temperatura tem efeito significativo no modo de crescimento das partículas de aragonita.

Os resultados corroboram a observação predominante de aragonita em pastas de cimento compostos por escória, curadas a 60 °C por Borges *et al.* [59]. O sistema referido foi exposto a carbonatação acelerada e analisado aos 7 e 21 dias. Neste estudo, resultados semelhantes foram alcançados em uma atmosfera não controlada, dentro de um intervalo de tempo menor.

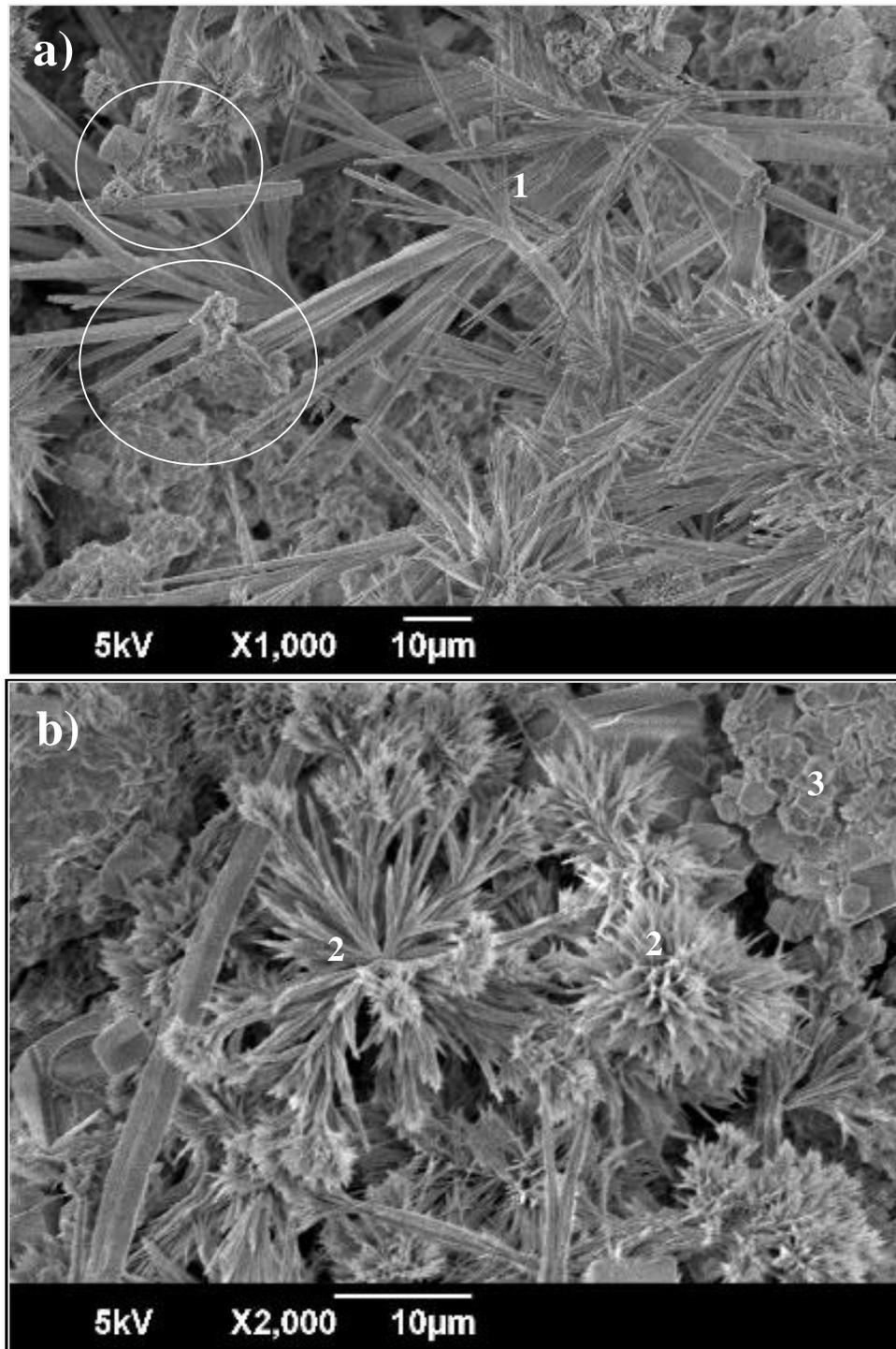


Fig. 38. Imagens de MEV da pasta CEG após 24h de cura a 75 °C mostram: a) prismas de aragonita orientados em dois sentidos com crescimento esferulítico (extremos radiais) junto com romboedros de calcita, onde: 1 – cristais prismáticos de aragonita e círculos indicam a nucleação de cristais de calcita na superfície da aragonita e b) morfologias tipo 2- esferulitos compactos e radiais de aragonita e 3- “clusters” de cristais octaédricos e romboédricos.

Com base nas morfologias descritas na literatura, as morfologias observadas nas imagens de MEV das **Fig. 37** a **Fig. 39**, demonstram a formação esperada de aragonita monocristalina por auto-organização [11],[66],[74] a temperaturas acima de 40 °C [73],[86].

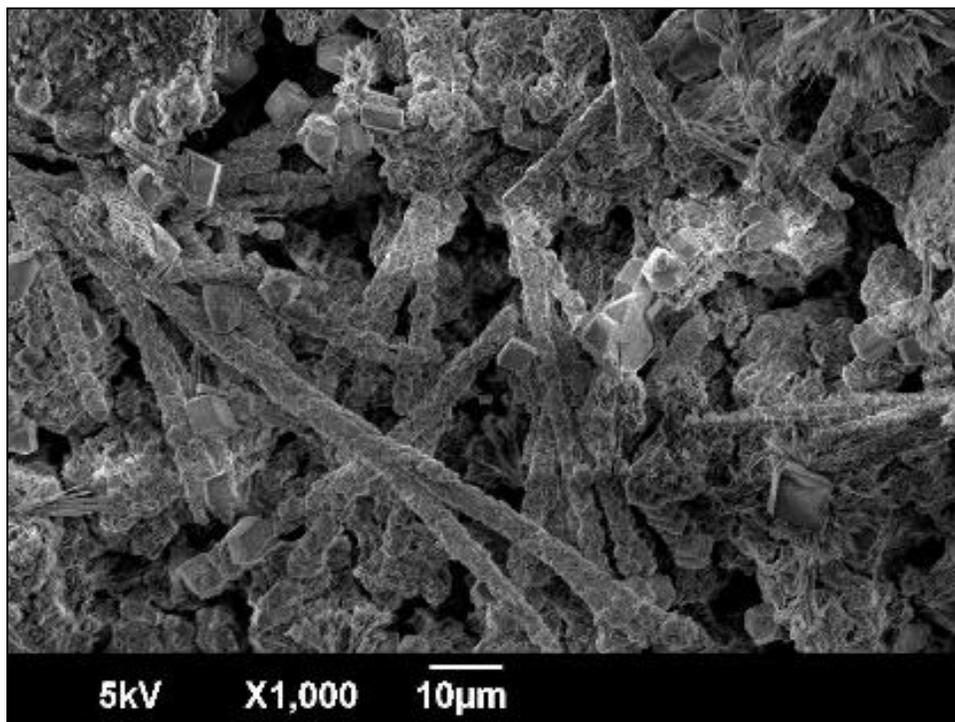


Fig. 39. Imagem de MEV da pasta CEG após 24h de cura a 75 °C mostrando cristais poliédricos de aragonita junto com cristais romboédricos de calcita.

A presença de vaterita e aragonita no sistema da pasta CT curada a 75 °C não é observada como no sistema CEG nas mesmas condições. Portanto, a imagem de MEV na **Fig. 40** apresenta uma região de cristais esferulíticos de calcita com degraus, regiões densas de morfologia característica do C-S-H “gel”. A formação esferulítica de calcita também foi observada na imagem de MEV da pasta CEG após 24 h a 23 °C na **Fig. 40**, resultante da recristalização de glóbulos de vaterita.

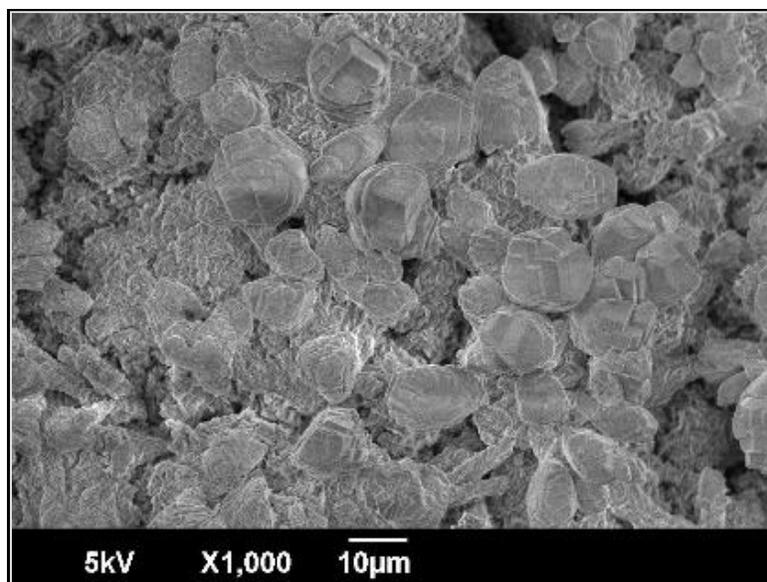


Fig. 40. Imagem de MEV da pasta CT após 24h de cura a 75 °C mostra cristais esferulíticos de calcita com degraus em regiões densas de morfologia característica do C-S-H “gel”.

Na literatura há poucos relatos sobre esferulitos de calcita, e alguns desses estudos descrevem essa formação na presença de íons de magnésio e sulfato e em solução de alta concentração de nitrato de amônia, além da adição de moléculas orgânicas. Relatos da literatura demonstram que o volume excedente de calcita precipitada preenche os espaços disponíveis no sistema capilar e assim provoca a densificação da microestrutura.

6.2.3. Sumário de Polimorfos e Morfologias observadas por MEV.

Para concluir o estudo de microscopia das pastas de cimento Portland com aditivos, um resumo das fases hidratadas de cimento, polimorfos de CaCO_3 e as respectivas morfologias observadas estão apresentadas a seguir.

Tabela 3. Resumo de fases e morfologias observados por MEV

Pasta	23 °C		75 °C	
	12 h	24 h	12 h	24 h
CR	Etringita: agulhas Portlandita: agregado C-S-H: gel; fibrilar; interlaçado (favo de mel)			
CEG	Aglomerções globulares	Glóbulos esféricos	C-S-H: gel	C-S-H: papel alumínio
	Vaterita: partículas esféricas	Calcita: romboédrica e octaédrica	Aragonita: agulhas pseudo-hexagonais	Calcita: cubos; romboédrica/octaédrica
		Aragonita: dendrítica forma 'dumbell'		Vaterita: placas hexagonais em transição
	Portlandita: agregado	Vaterita: placas hexagonais; policristais aciculares compacta tipo couve-flor		Aragonita: bastões divergindo radialmente pelos extremos; esferulítico
CT	Aglomerções globulares	Aglomerções globulares	Portlandita: massiva	Portlandita: placas hexagonais; placas hexagonais empilhados; agregado
		C-S-H: gel; fibrilar		
	Vaterita: partículas esféricas	Etringita: agulhas	C-S-H: gel; papel alumínio	C-S-H: gel; fibrilar; esferulítico; intelaçado (favo de mel)
		Calcita: romboédrica e octaédrica		
Portlandita: agregado	Vaterita: placas hexagonais; policristais dendrítica			

6.3. Análise termogravimétrica das pastas CR, CEG e CT após 24 h de cura a 23 °C e 75 °C.

A análise TG/DTG forneceu informações úteis quanto à desidratação e decomposição dos compostos das pastas hidratadas, particularmente, das fases de C-S-H, etringita, portlandita e os carbonatos. Tal análise facilita a identificação de um composto a partir da curva de perda de massa.

Nesta etapa, foram estudadas somente as pastas de cimento curadas por 24 h devido ao desenvolvimento das fases observadas por DRX e MEV. Sendo assim, a série completa de curvas TG/DTG referentes as pastas CR, CT e CEG após 24 h de cura a 23 e 75 °C estão apresentadas na

Fig. 41.

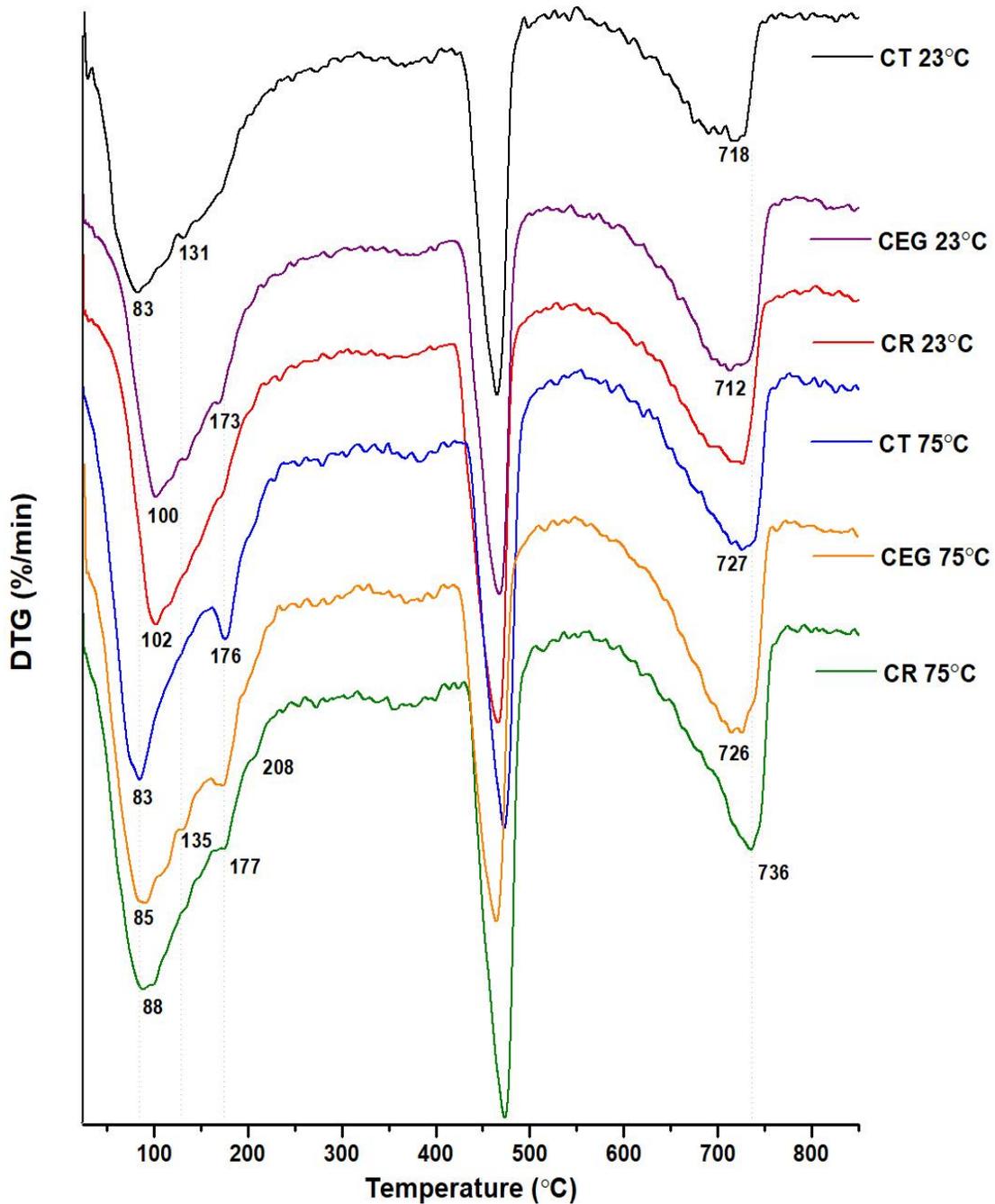


Fig. 41. Curvas DTG das amostras CR, CT e CEG após 24h a 23 e 75°C.

As três etapas principais de perda de massa da pasta de cimento são atribuídas à desidratação de C-S-H e etringita entre 50 - 200 °C, a desidroxilação da portlandita entre 380 - 550 °C e a descarbonatação do carbonato de cálcio entre 550 - 800 °C, eventos observados em todas as pastas.

Nas curvas de DTG, observou-se que a decomposição do carbonato de cálcio em todas as pastas se mantiveram na faixa de temperatura, e as curvas de cura a 23 °C foram consistentes na forma, com a exceção de CT, que não apresenta picos bem definidos na região. Além disso, a pasta CT curada a 23 °C apresentou a menor porcentagem de fases carbonatadas.

Cole e Kroone [94] mostraram, por DRX, TG e DTA, que, em argamassas de cimento curadas ao ar livre, o CO₂ é, em grande parte, quimicamente ligado com vaterita, aragonita, e calcita menos cristalizadas, cuja decomposição seria representada pelo menor efeito endotérmico observado em pastas carbo-aluminatadas a 600 ± 750 °C. Com isso, a posição do pico a uma temperatura maior pode ser atribuído à decomposição de calcita bem cristalizada.

Outros estudos que tratam de termogravimetria de cimento hidratado também relatam picos pequenos correspondentes a fases de carbonato menos cristalinas nas curvas DTG [82],[98],[106]–[108]. Os autores propõem que essas fases se decompõem a temperaturas menores do que o CaCO₃ estável ou calcita, a fase resultante da transformação e a recristalização das mesmas.

Neste estudo, o efeito da cura térmica na evolução do carbonato de cálcio nas pastas pode ser observado pela região de carbonato (550 - 800 °C) nas curvas DTG, conforme **Fig. 41**, em que a forma dos picos das pastas curadas a 23 °C é larga e menos definida do que aqueles a 75 °C. Isso indica a presença de fases de carbonato mal cristalizadas. Com base na literatura, pode ser concluído que a presença de picos pequenos nas curvas DTG foi atribuída à decomposição das fases não cristalinas de CaCO₃ em temperaturas menores.

A curva DTG da pasta CT curada a 75 °C mostra dois picos bem definidos em 83 °C e 176 °C, enquanto leves ombros são observados nas outras pastas de 172 - 177 °C. Além disso, as amostras de CEG e CR curado a 23 °C mostram um deslocamento para uma temperatura de desidratação maior de 102 °C, ou seja, 20 °C acima das outras pastas, indicando um maior grau de fases cristalinas nesta condição de cura.

Um relatório compilado por N.C. Collier [99] sobre temperaturas de decomposição e transição das fases de cimento mostrou que as fases hidratadas de silicato de cálcio e aluminatos de cálcio são desidratadas na faixa de temperatura entre 50 – 200 °C. Como C-S-H e etringita possuem a maior taxa de perda na faixa entre 100-150 °C, isto sugere uma quantidade maior de produtos de hidratação no sistema de CT a 75 °C.

6.4. Espectroscopia vibracional na região de Infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR é útil para identificar alguns componentes hidratados na complexa composição de cimento Portland. Logo, as amostras das pastas foram caracterizadas por FTIR a fim de observar as bandas de absorção características dos componentes da pasta de cimento. Os espectros estão apresentados na **Fig. 42**.

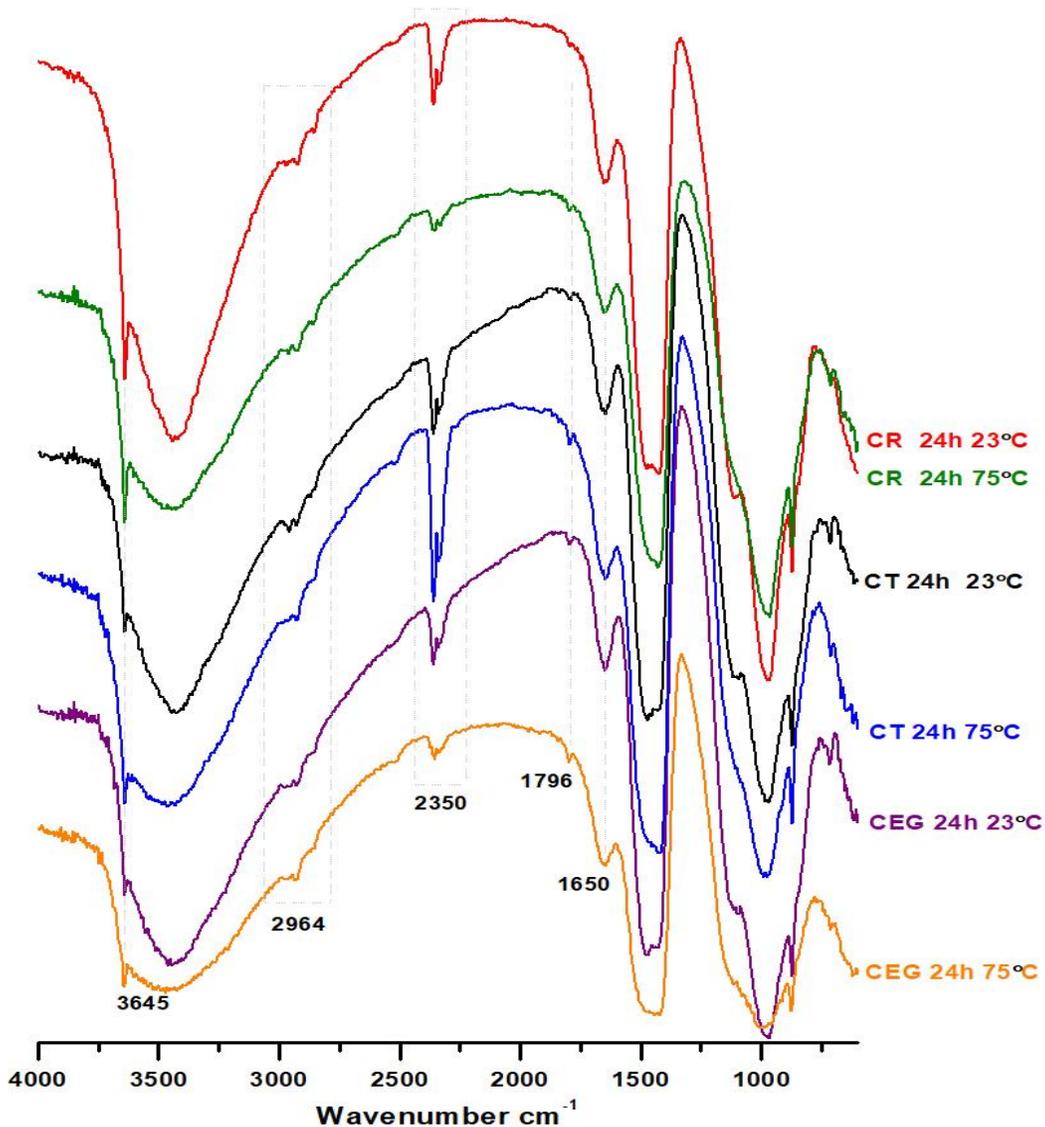


Fig. 42. Espectros vibracionais das pastas de cimento Portland após 24 h de cura a 23 e 75°C na região de 4000 a 600 cm^{-1} .

Os espectros vibracionais na região de infravermelho das pastas CR, CT e CEG são muito semelhantes, sugerindo estruturas químicas similares. A banda em 3645-3641 cm^{-1} corresponde às vibrações de estiramento OH^- da portlandita. Bandas relativas as vibrações dos grupos OH^- de silicatos hidratados ou de água absorvida na solução de poros de pasta de cimento aparecem em torno de 3457-3446 cm^{-1} e 1637 cm^{-1} .

6.4.1. FTIR das pastas CR e CT

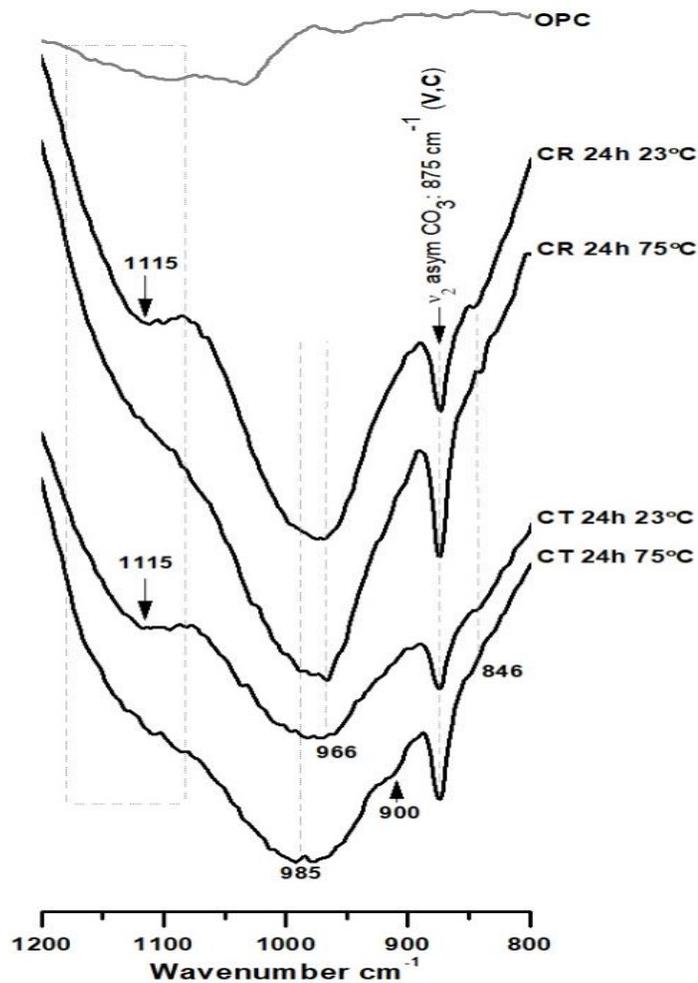


Fig. 43. Espectros vibracionais das pastas de cimento CR e CT após 24 h de cura a 23 e 75°C na região de 1200 a 800 cm⁻¹.

Os eventos na região de 1200 a 700 cm⁻¹ (Fig. 44) ocorrem, principalmente, devido ao estiramento ν_1 do grupo CO_3^{2-} formado na hidratação, ν_3 do grupo SO_4^{2-} e do Si-O, deformação ν_2 do CO_3 . Essa é uma indicação de sílica polimerizada e de deformação angular no plano (ν_4) do SiO_4 . A banda intensa em 1086-1083 cm⁻¹ é atribuída às vibrações de estiramento Si-O das unidades tetraédricas SiO_4 , características de material rico em SiO_2 ou com presença de misturas de silicatos de cálcio hidratados. Portanto, a banda característica da presença de silicatos de cálcio

hidratados (C-S-H “gel”) é devida às vibrações de estiramento Si-O, e aparece em 983 cm⁻¹, dependendo da estrutura do gel.

As atribuições das bandas de absorção obtidas nesse estudo estão descritas na **Tabela 4**.

Tabela 4. Sumário de números de onda e atribuições nas pastas CR e CT.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição de banda	Atribuição	Referência
950	Vibrações de estiramento de Si-O	Grupos residual de silanol	[73],[100]
989 - 978	Vibrações de estiramento Si-O	C-S-H gel, e geis deficientes em Ca ²⁺ , e sílica amorfa	[73],[100]
1030	Polimerização de SiO ₄ : Vibrações estiramento de Si-O-C e Si-OSi	TEOS reticulado	[73], [101], [100]
1120	Vibração de sulfoaluminato de cálcio hidratado [v ₃ de S-O]	Etringita	[90]
1650-1640	v ₂ de H ₂ O	Água capilar dos produtos	[90]
2980	Vibrações de estiramento assimétricos de C-H	TEOS	[100]
3446-3645	Vibrações de estiramento OH ⁻ de Ca(OH) ₂	Portlandita	[90]

6.4.2. FTIR das pastas CR e CEG

De acordo com a **Fig. 45**, as bandas em 1500 a 1400 cm⁻¹ correspondem às vibrações de estiramento assimétrico dos grupos CO₃²⁻ de carbonato de cálcio. Foi observado, a partir dessas bandas, o deslocamento do pico à direita nas curvas das pastas curadas a 75 °C em 1458 cm⁻¹, atribuído à calcita, enquanto as curvas das pastas curada a 23 °C demonstram uma banda de forma dobrada, com pico adicional em 1540 cm⁻¹ atribuído à vaterita. A banda favorece a vibração de vaterita nas pastas CEG, com forma mais definida em CEG, enquanto a calcita prevalece na CR.

Isso corrobora os resultados de MEV onde diversas morfologias de vaterita predominam na microestrutura de CEG a 23 °C.

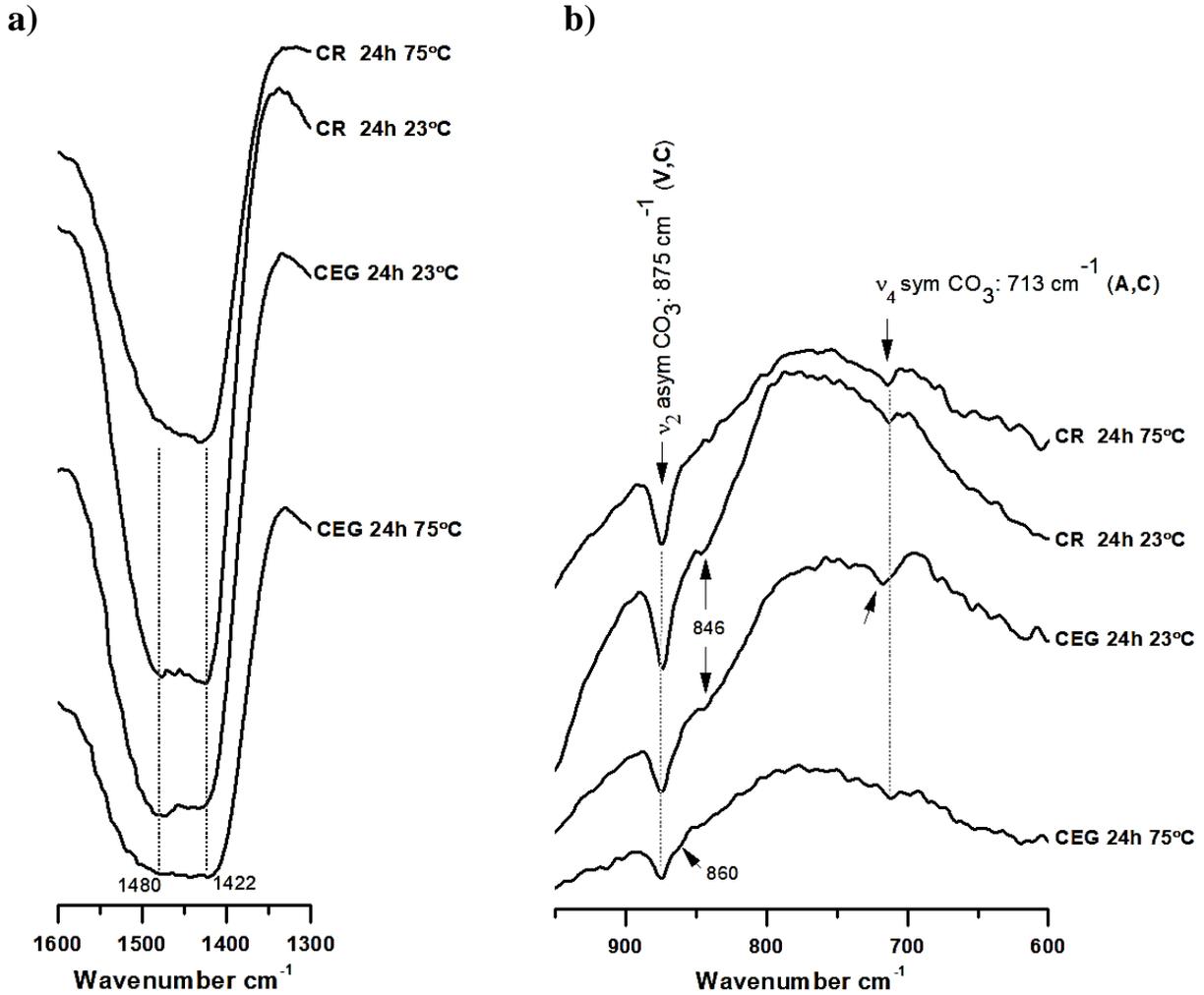


Fig. 44. Espectros FTIR das pastas de cimento CR e CEG após 24 h de cura a 23 e 75 °C nas regiões de a) 1600 a 1300 cm⁻¹ e b) 1000 a 600 cm⁻¹, onde: V- vaterita; A- aragonita e C – calcita.

Bandas de absorção de cristal estão apresentados em 875 cm⁻¹ e 713 cm⁻¹, correspondentes ao modo de deformação CO₃²⁻ fora do plano da calcita (v₂), atribuídas à formação de calcita/vaterita [101] e estiramentos duplamente degenerados (v₄) no plano O-C-O, comportamento atribuído às fases de calcita/aragonita respectivamente [102]. Essas bandas são

mais definidas em CR, o que indicam polimorfos mal estruturados e, portanto, uma interação entre as fases dentro do sistema.

Observa-se na região do espectro da pasta CEG curada por 24 h a 75 °C (indicada pela **Tabela 5**) um grupo de picos discretos de 713 a 700 cm^{-1} , além disso, percebe-se a formação de um ombro em 860 cm^{-1} , que representa o modo de deformação CO_3^{2-} fora-do-plano da aragonita [103]. A presença de polimorfos não cristalinos de aragonita e vaterita está evidenciada nos resultados de MEV da pasta CEG, em que estão observadas morfologias variadas de calcita/portlandita e vaterita, em meio de aragonita esferulítica.

As atribuições das bandas de absorção obtidas neste estudo estão descritas na **Tabela 5**.

Tabela 5. Sumário de Números de onda e atribuições nas pastas CT e CEG.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição de banda	Atribuição	Referência
612	Vibrações de estiramentos assimétricos Si-O do SiO_2 [ν_4 de SiO_4]	C-S-H gel	[90], [100]
713	ν_4 de CO_3 Vibrações de estiramento de banda C-O e O-C-O [ν_2 de CO_3]	Aragonita, Calcita	[102], [103]
743		Vaterita	
846, 875		Vaterita, Calcita	[103]
1458	Vibrações de estiramento de banda C-O e O-C-O [ν_2 de CO_3]	Calcita	[103]
1540		Vaterita	

6.5. Influência do aditivo e da temperatura de cura na microdureza superficial das pastas de cimento C e CT.

O desenvolvimento do presente trabalho envolveu a avaliação da influência de TEOS e etilenoglicol na hidratação do cimento Portland nas primeiras 24 horas de cura a 23 e 75 °C. Com isso, o efeito dos aditivos na matriz cimentícia e nas precipitação, polimorfismo e morfogêneses

do carbonato de cálcio no sistema cimentício foi avaliado por DRX, MEV, TG/DTG e FTIR. A partir dos resultados provenientes da aplicação dessas técnicas de análise, decidiu-se que o TEOS seria escolhido para a avaliação de resistência pelo teste de microdureza em pasta de cimento curada por 28 dias.

Em vários estudos de pasta de cimento percebe-se a utilização do teste de microdureza para avaliar as propriedades dos materiais cimentícios [104]–[106]. Além disso, é amplamente utilizado na área de geotecnia para avaliar a dureza de minerais ou fases específicas, por exemplo, no grupo de silicatos, acoplado a técnicas de microscopia e análise de elementos químicos.

Os métodos de microanálises por sonda de elétrons (EPXM), MEV e EDS são usados por um grande número de pesquisadores [109],[110],[28]–[30] para estudar a zona de transição entre o agregado e a pasta de cimento. Existe um elevado teor de portlandita nessas regiões, e a influência da zona de transição interfacial afeta, diretamente, as propriedades mecânicas da argamassa ou concreto [111],[112]. Assim, a microdureza pode refletir as características da zona de transição da interface do concreto, incluindo o tamanho do cristal, o tamanho da porosidade e o índice de orientação do cristal.

Para a avaliação da influência do aditivo e da temperatura nos micromecanismos das pastas após 28 dias de cura, foram realizados ensaios de microdureza. Este estudo foi conduzido com o objetivo de avaliar, comparativamente, a superfície das pastas curadas a temperatura de 23°C e a composição química das regiões testadas pela microdureza superficial. As imagens de MEV apresentadas nas **Fig. 45** e **Fig. 46** mostram as indentações do ensaio de microdureza Vickers na superfície de amostras sólidas de pasta CR e CT, respectivamente.

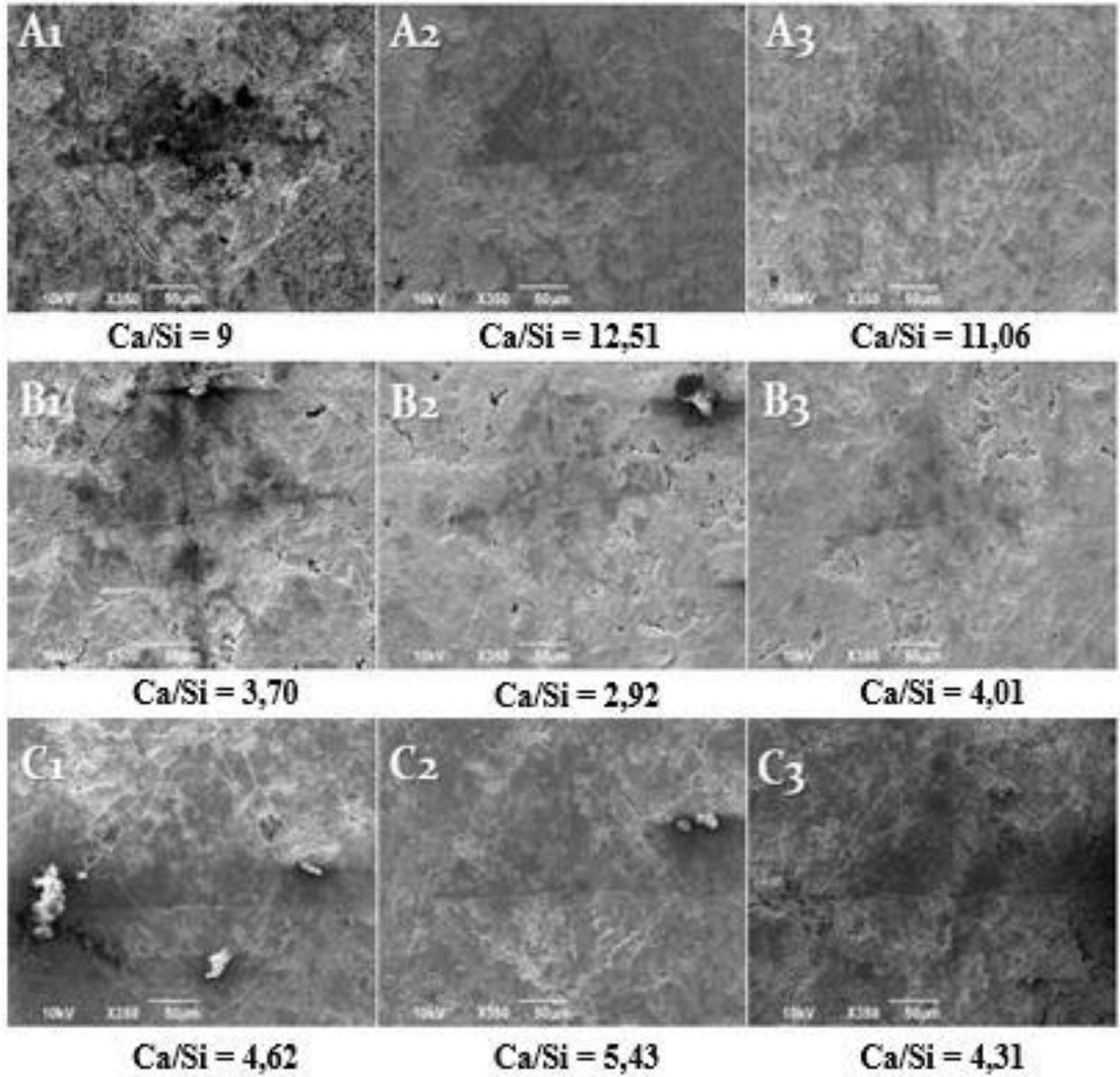


Fig. 45. Microscopias de pontos de microdureza na pasta de cimento Portland sem aditivos (CR) após 28 dias de cura a 23 °C. A região de cada ponto é indicada na imagem respectiva.

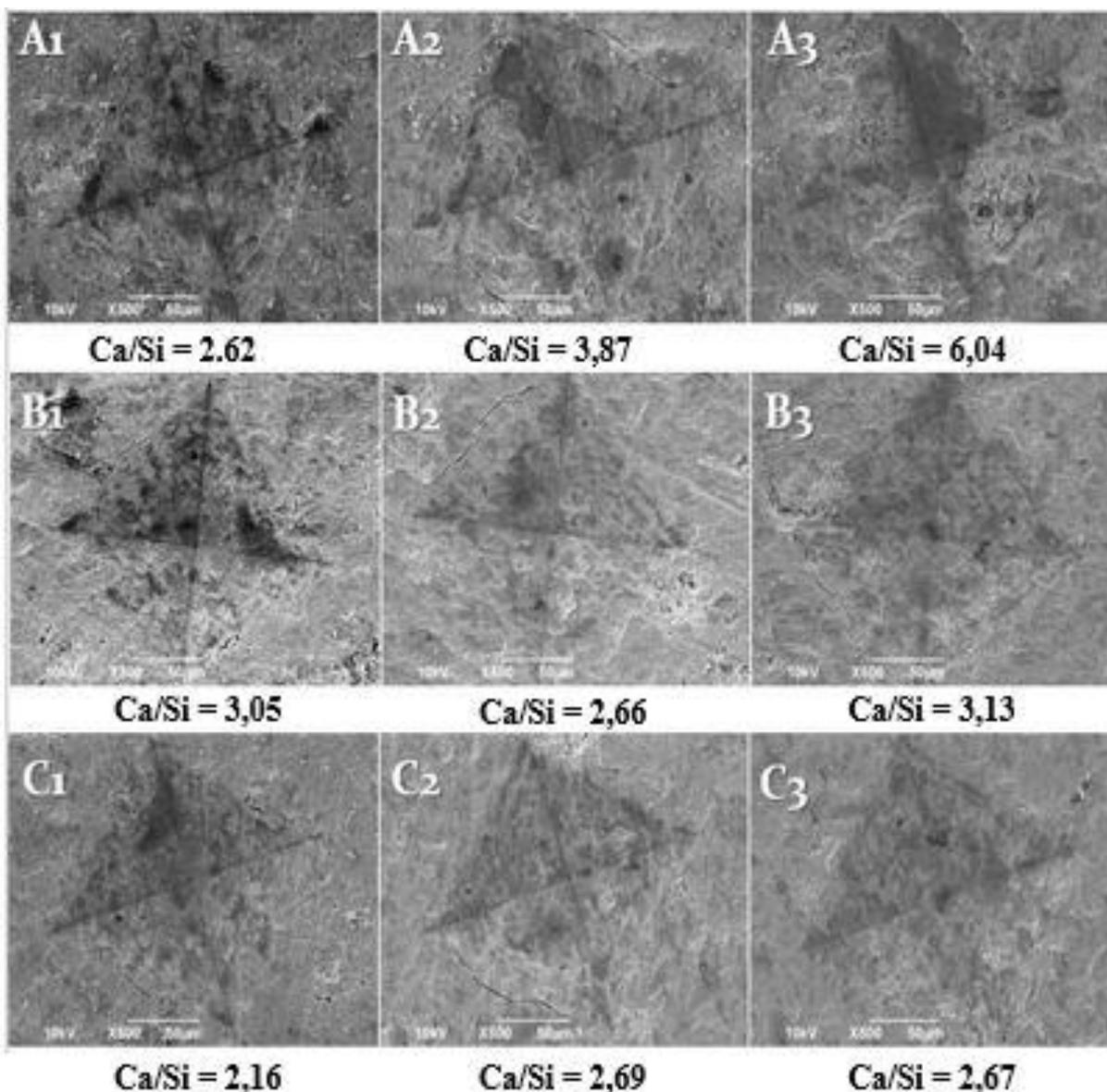


Fig. 46. Microscopias de pontos de microdureza na pasta de cimento Portland com TEOS (CT) após 28 dias de cura a 23 °C. A região de cada ponto é indicada na imagem respectiva.

Levando em consideração a variância obtida pelos valores experimentais e o intervalo de confiança desejado no estudo, os valores para os desvios não seriam suficientes para o objetivo do estudo. O grau de variabilidade em estudos de microdureza, particularmente, em material cimentício é alto, mas isto pode ser devido a muitos fatores, tais como a presença de microfissuras nos cristais, a presença de diferentes elementos-traços na mesma fase mineral, a proximidade da

indentação com a borda dos cristais, a orientação dos cristais, a influência de poros ou zonas de cristais presentes, o tamanho dos cristais e, especialmente, o desmembramento dos cristais. Por esses motivos, como as matrizes das pastas são heterogêneas, os valores foram ajustados e avaliados por regressão linear.

Na presente seção será realizada a análise comportamental dos valores de microdureza das pastas CR e CT em função da temperatura e região de indentação pelo software 'R'. Assim, a partir do estudo de microdureza, utilizou-se o método dos mínimos quadrados para identificar os coeficientes de correlação, sendo estes substituídos na equação encontrada a fim de se determinar o grau de relacionamento entre a resposta de microdureza superficial e a temperatura, a presença de aditivo, e região de indentação, por meio da regressão linear múltipla.

O resultado da análise de regressão é descrito no seguinte modelo:

$$E(y|x) = 18,42 + 0,35T + 14,98A + 10,42R_B - 0,26TA - 0,18TR_B - 7,04AR_B + 0,12TAR_B$$

Onde:

A – aditivo,
T – temperatura, e
R_x – região de indentação.

O modelo obtido indica que:

- i) Pelos coeficientes, os parâmetros mais significativos nos sistemas cimentícios são o aditivo e a região de indentação;
- ii) Existe uma interferência fraca entre a temperatura e o aditivo nos sistemas após 28 dias de cura;
- iii) A região de indentação demonstra uma interação forte quanto a presença do aditivo no sistema.

Pelos gráficos residuais na **Fig. 47**, nota-se que a análise de resíduos do modelo de regressão linear múltipla produziu bons resultados na adequação e qualidade do ajuste.

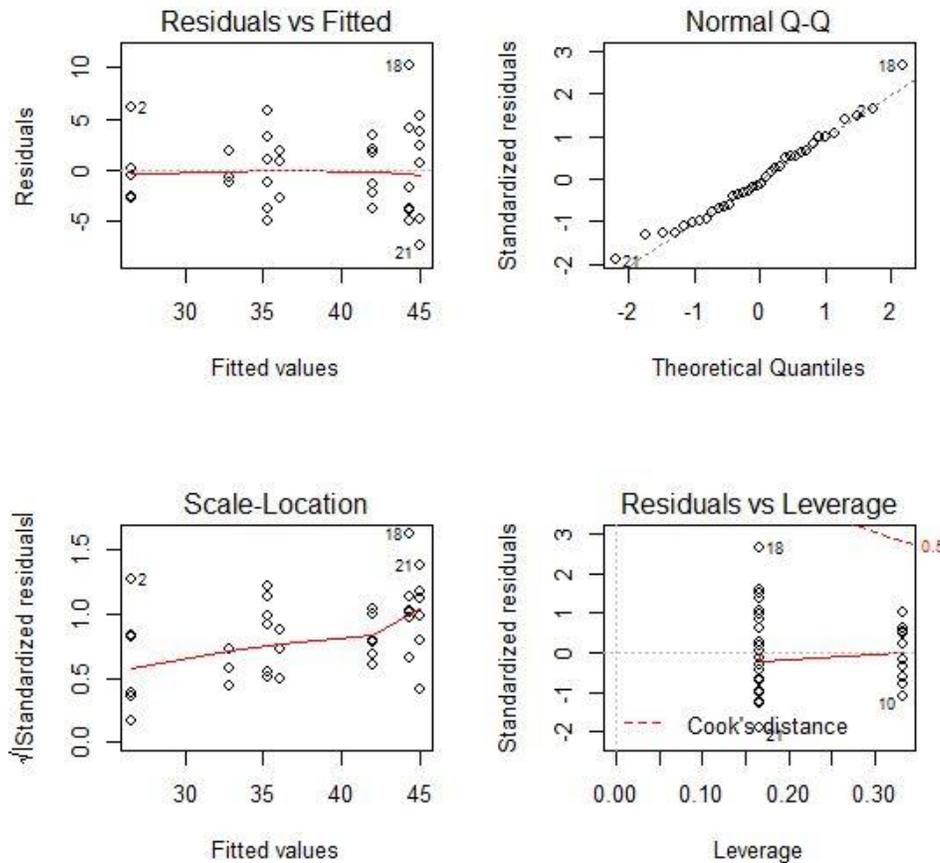


Fig. 47. Gráficos de resíduos do modelo obtido por análise de regressão linear- R.

Os gráficos serão apresentadas na **Fig. 48** para facilitar a visualização dos resultados de microdureza e as medidas estatísticas. Com isso, informações podem ser extraídas referentes ao comportamento dos quartis das amostras. Um quartil é qualquer um dos três valores que divide o conjunto ordenado de dados em quatro partes iguais, e assim cada parte representa 1/4 da amostra ou população, assim quartil 25% = Q1, quartil 50% = Q2 = mediana e quartil 75% = Q3. Esse tipo de estatística auxilia na análise de assimetria dos dados e pode ser representada visualmente pelo gráfico de “boxplot” (diagrama de caixa).

Os gráficos na **Fig. 48b** apresentam os valores ajustados de microdureza pelo método de regressão linear em função de composição de pasta (com e sem aditivo, CR e CT, respectivamente) e em função da composição e da temperatura, respectivamente.

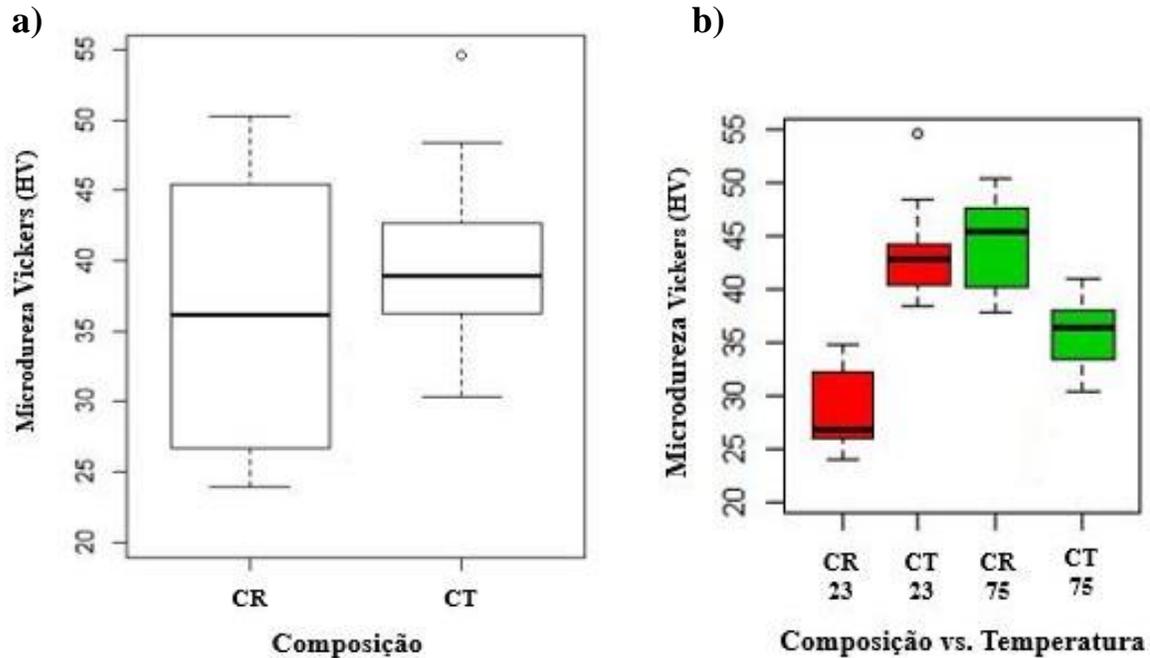


Fig. 48. Distribuição de valores de microdureza superficial para CR e CT após 28 dias de cura a 23 e 75 °C.

A forma das caixas dos “boxplot” indicam o grau de variabilidade dos dados. Nota-se que o sistema CR tem forma mais alongada e difere do CT de forma mais compacta. Vê-se também que, apesar do sistema CT ter o maior valor de desvio padrão, o sistema CR é o que apresenta a maior variância relativa. Isto indica que a presença de TEOS na matriz cimentícia produziu uma estrutura mais homogênea.

O gráfico em função da composição da pasta de cimento Portland na **Fig. 48a** ilustra que a maioria dos valores de microdureza estão no quartil superior Q3, acima de 52 HV, além da mediana maior da pasta CR. O CT foi a única composição que apresentou valores anômalos na porção

superior dos dados. A presença de valores anômalos é, frequentemente, associada a maiores diferenças entre valores de média e mediana, porém, por ser um único valor deveria ser desconsiderado. Nesse caso, as pastas CR e CT produziram mais da metade das estimativas acima de 35 HV, com CT demonstrando valores maiores. Portanto, o resultado sugere que, independente da temperatura, CT obteve um melhor desempenho de microdureza. Isto corrobora a hipótese do modelo, onde o aditivo tem maior influência no comportamento no sistema do que a temperatura. Porém, pelo gráfico apresentado na **Fig. 48b**, onde a resposta mecânica das pastas foi considerada em relação as temperatura e composição, observou-se que o desempenho das pastas varia em função da temperatura. De tal forma que a microdureza da pasta CR aumentou de 27 HV a 45 HV quando houve um aumento da temperatura de 23 °C a 75 °C, já a microdureza da pasta CT diminuiu com o aumento a 75 °C, de 43 HV a 37 HV.

A pasta CT produziu valores com menor variabilidade e com o maior percentual de valores acima das medianas (Q2) em ambas as condições de cura, 23 e 75 °C. Isso indica um melhor desempenho do aditivo TEOS na pasta CT a temperatura ambiente (23 °C), além da regularidade da propriedade mecânica de CT a temperatura alta de 75 °C. Além disso, a forma das caixas observadas na **Fig. 48** indica menor variabilidade em todas as pastas a temperatura ambiente.

A partir da análise das imagens, é possível observar que a superfície da pasta CT é mais conformada em comparação à pasta CR. Considerando que o procedimento de polimento das amostras feito sob as mesmas condições, pode ser concluído que a presença do aditivo TEOS promove uma microestrutura mais homogênea nas zonas de interface na matriz cimentícia. Isso corrobora os resultados apresentados nos estudos anteriores de CT curado a temperatura de 23 °C e reflete a menor variabilidade de microdureza superficial.

6.5.1. Caracterização microestrutural das pastas após 28 dias de cura a 23 e 75 °C.

Conforme os resultados de microdureza, o efeito da composição e da temperatura de cura nas características microestruturais das pastas CR e CT curadas por 28 dias a 23 e 75 °C foi avaliado por MEV e DRX e os resultados estão apresentados nas **Fig. 49** e **Fig. 50** a seguir.

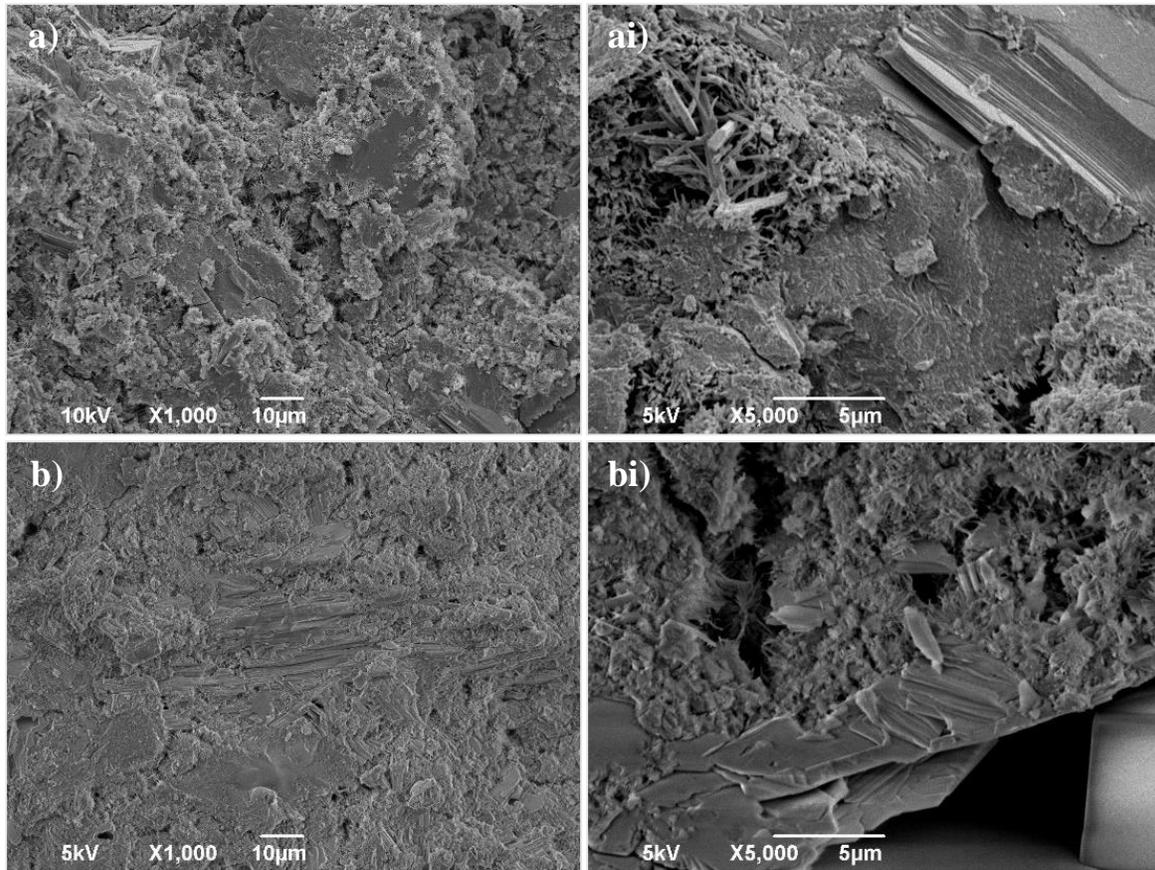


Fig. 49. Imagens de MEV da pasta CR curada por 28 dias, sendo: a, ai) a 23°C e b, bi) a 75 °C.

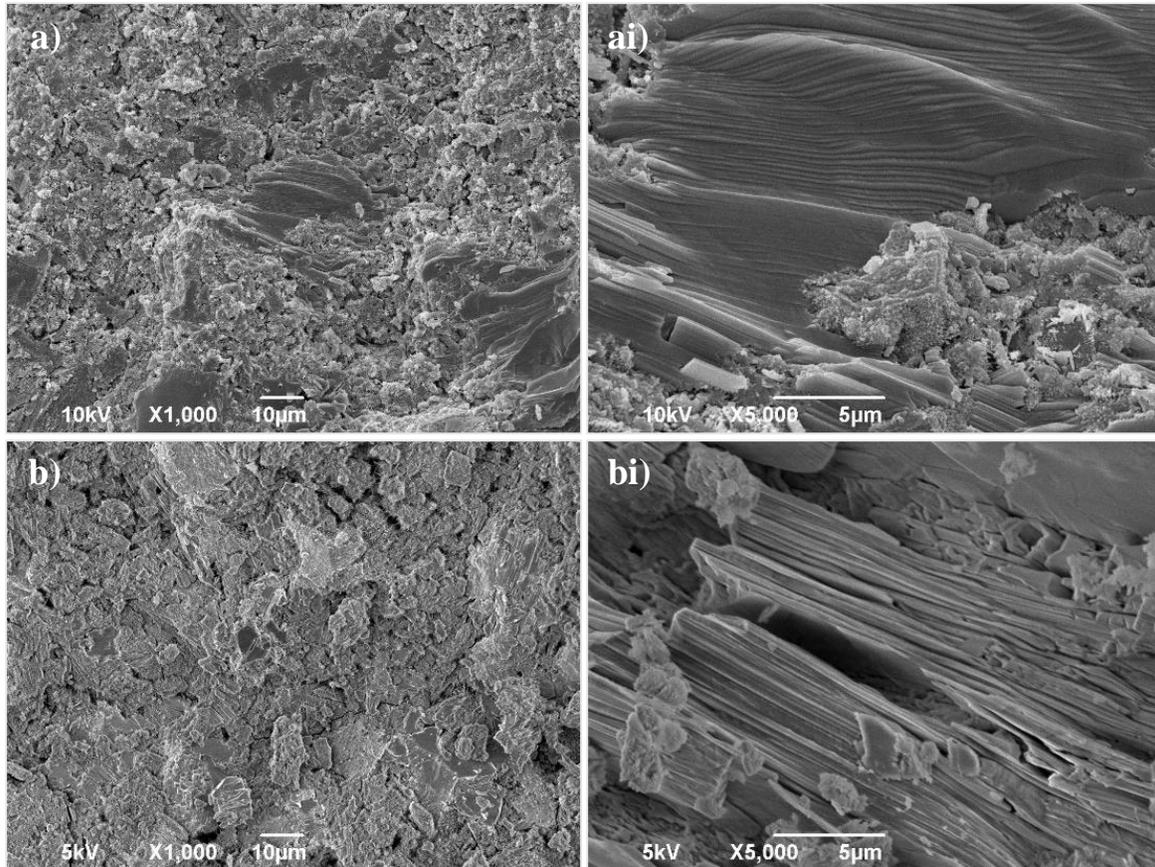


Fig. 50. Imagens de MEV da pasta CT curada por 28 dias, sendo: a, ai) a 23 °C e b, bi) a 75 °C.

Pelas imagens de MEV, percebe-se que existe um maior empilhamento de placas de portlandita na pasta CT a 75 °C nas **Fig. 50a** e **Fig. 50ai**, onde as placas se agregam de forma compacta em regiões bem distribuídas pela imagem. Os perfis de DRX corroboram estas observações, uma vez que a intensidade dos picos atribuídos aos planos (001) da fase portlandita em $2\theta = 18^\circ$ e (101) em $2\theta = 34,4^\circ$ tem uma alta variação de intensidade relativa. É importante destacar o pico em $2\theta = 18^\circ$ na pasta CT, curada a temperatura de 23 °C, pois atingiu uma intensidade que foi maior do que o dobro do mesmo pico nas demais pastas. Isso indica que a interação do TEOS na matriz cimentícia favorece a formação de portlandita altamente cristalina com orientação preferencial no plano (001).

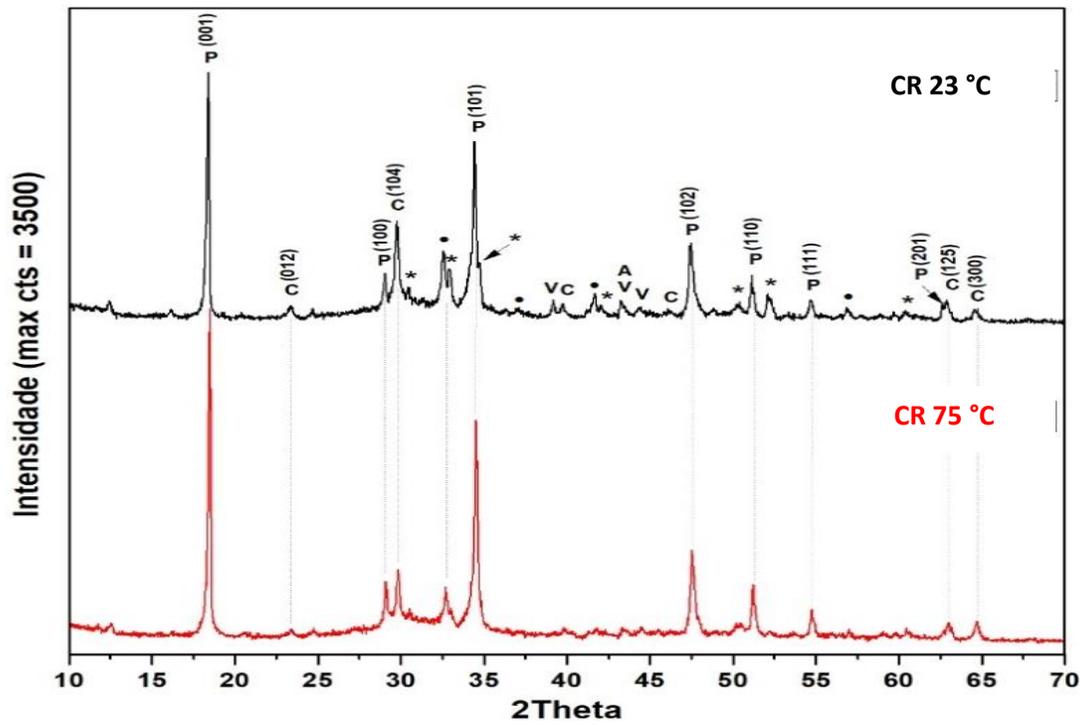


Fig. 51. Difratomogramas da pasta CR curada por 28 dias a 23 e 75 °C, onde: P- portlandita; C- calcita; V- vaterita; • - C-S-H, e *- C₃S.

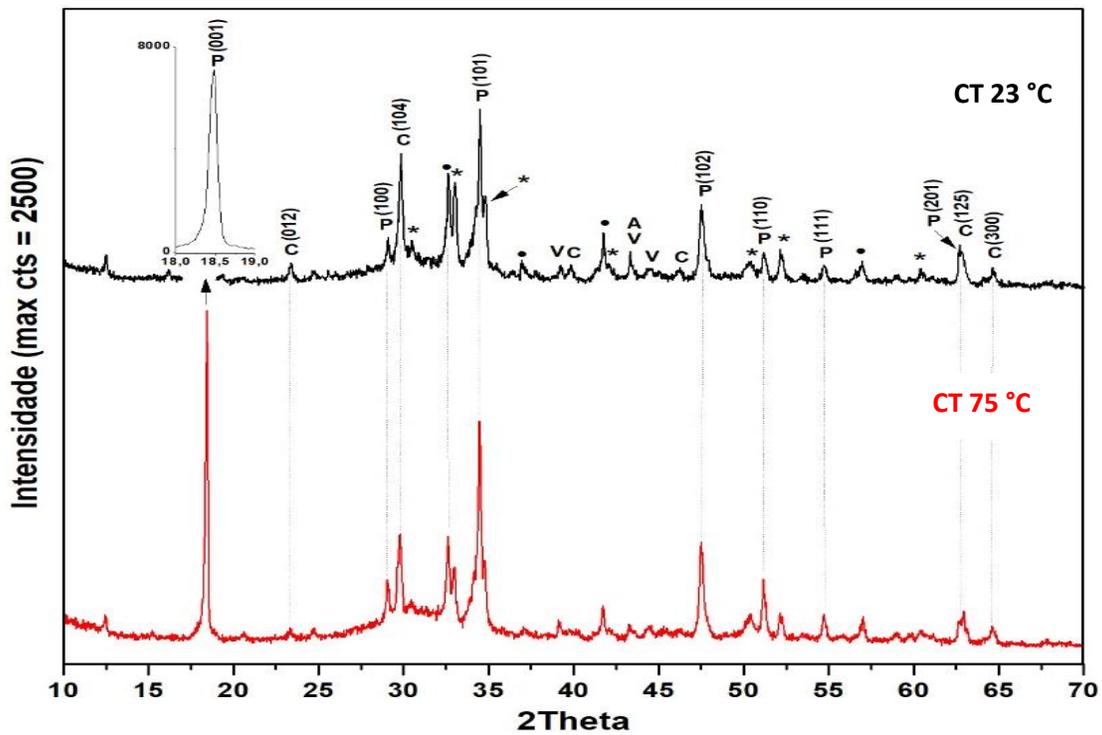


Fig. 52. Difratomogramas da pasta CT curada por 28 dias a 23 e 75 °C, onde: P- portlandita; C- calcita; V- vaterita; • - C-S-H, e *- C₃S.

A pasta estudada com aditivo TEOS (CT) demonstrou um desempenho mecânico maior, após cura a 23 °C, pela variância estatística menor do que pasta de cimento de referência (CR) quanto aos valores de microdureza. Ao comparar as pastas curadas a 75 °C, esta situação é invertida, pois a pasta CR atingiu a maior microdureza. Isso é justificado pela caracterização microestrutural das pastas, em que a microestrutura da pasta CT é mais densa e tem uma matriz melhor compactada a 23 °C.

7. CONCLUSÕES

O estudo foi baseado na avaliação da influência dos aditivos na formação de carbonato de cálcio, que é um relevante produto de autorreparo em matriz cimentícia. O etilenoglicol mostrou uma maior influência na precipitação de polimorfos de CaCO_3 e na estabilização dos mesmos em função do tempo e da temperatura, enquanto que o TEOS mostrou uma tendência ao desenvolvimento dos produtos da hidratação no sistema cimentício a partir das primeiras 12 h de cura.

7.1. Influência da temperatura e dos aditivos (TEOS e etileno glicol) no desenvolvimento da microestrutura da pasta de cimento

A presença de etilenoglicol na matriz cimentícia demonstrou um efeito inibidor da formação dos produtos de hidratação do material nas primeiras idades.

O TEOS induziu à formação de C-S-H na microestrutura pela presença de regiões entrelaçadas de C-S-H fibrilar mesmo com a carbonatação/lixiviação de portlandita.

7.2. Influência dos aditivos no polimorfismo e na morfologia de CaCO_3 no sistema cimentício

Com base nos resultados, pode ser concluído que a temperatura e o aditivo têm papel significativo na mediação da morfogênese e da morfologia dos cristais de CaCO_3 e essa sinergia pode ser utilizada para controlar tais parâmetros no sistema cimentício.

TEOS e etilenoglicol induzem o crescimento esferulítico dos polimorfos de CaCO_3 após 24h de cura a 23 e 75 °C. A 23 °C os policristais de vaterita são afetados pelo tipo de aditivo no sistema. O aditivo TEOS promoveu morfologias dendríticas compostas de placas finas e alongadas

que divergiram radialmente, enquanto o aditivo EG promoveu uma morfologia compacta de “couve flor”, composta por cristais aciculares. Viu-se também que, na temperatura de cura de 75°C, a aragonita predomina na microestrutura do sistema CEG, tanto ao longo da cura e da auto-organização dos mesocristais a 12 h, quanto no crescimento esferulítico de 12-24 h de cura. Já a presença da calcita é evidente nos sistemas em ambas as temperaturas, porém as estruturas possuíram características mais definidas no sistema CEG.

Um aprofundamento maior nos estudos desses potenciais ainda é necessário para correlacionar o controle morfológico de CaCO_3 e o autorreparo de microfissuras em pastas de cimento.

7.3. Influência de TEOS nas propriedades micromecânicas de pasta de cimento

Os resultados indicam que a adição de TEOS na matriz cimentícia promove uma microestrutura densa e compacta. Isto foi refletido nos resultados de microdureza superficial, em que a pasta CT apresentou valores de menor variabilidade em relação à temperatura e composição.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

a) Estudar a influência da razão Ca/Si/aditivos na estabilização e na morfologia do carbonato de cálcio;

b) A realização de ciclos de fissuração/autorreparo em amostras com adição de TEOS e etilenoglicol, considerando as ações provocadas pelo tempo e temperatura, em condições de laboratório e ambiente real;

c) Avaliar a interação dos aditivos com fases puras constituintes principais do cimento e dos produtos de hidratação: C_3S , C_2S , C-S-H e portlandita;

d) Estudos com os diferentes polimorfos do carbonato de cálcio puros para avaliar sua influência nas condições de autoreparo;

e) Estudar a encapsulação de TEOS e EG para avaliar a sua ação com agentes de autoreparo em condições modelo que simulem os sistemas reais.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MUHAMMAD, N. Z., *et al.*, “Tests and methods of evaluating the self-healing efficiency of concrete: A review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 112, pp. 1123–1132, 2016.
- [2] ZHOU, J., YE, G., e VAN BREUGEL, K., “Cement hydration and microstructure in concrete repairs with cementitious repair materials,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 112, pp. 765–772, 2016.
- [3] SURYANTO, B., *et al.*, “Materials Characterization Monitoring micro-crack healing in an engineered cementitious composite using the environmental scanning electron microscope,” *Mater. Charact.*, vol. 119, pp. 175–185, 2016.
- [4] YANG, Y., *et al.* “Autogenous healing of engineered cementitious composites under wet-dry cycles,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, no. 5, pp. 382–390, 2009.
- [5] STUCKRATH, C., *et al.*, “Quantification of chemical and biological calcium carbonate precipitation: Performance of self-healing in reinforced mortar containing chemical admixtures,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 50, pp. 10–15, 2014.
- [6] HUANG, H., *et al.* “Self-healing in cementitious materials: Materials, methods and service conditions,” *Materials Design*, v. 92, pp. 499–511, 2016.
- [7] QIAN, S., *et al.*, “Self-healing behavior of strain hardening cementitious composites incorporating local waste materials,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 31, no. 9, pp. 613–621, 2009.
- [8] DE MUYNCK, W., DE BELIE, N., VERSTRAETE, W. “Microbial carbonate precipitation in construction materials: A review,” *Ecol. Eng.*, vol. 36, no. 2, pp. 118–136, 2010.
- [9] CHOI, H., INOUE, M., e SENGOKU, R., “Control of the Polymorphism of Calcium Carbonate Produced by Self-Healing in the Cracked Part of Cementitious Materials,” *Appl. Sci.*, vol. 7, no. 6, p. 546, 2017.
- [10] LI, L., CAO, M., e YIN, H., “Comparative roles between aragonite and calcite calcium carbonate whiskers in the hydration and strength of cement paste,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 104, no. September 2018, 2019.
- [11] ZHOU, G.-T., *et al.*, “Controlled crystallization of unstable vaterite with distinct morphologies and their polymorphic transition to stable calcite,” *Eur. J. Mineral.*, vol. 22, no. 2, pp. 259–269, 2010.

- [12] GUO, X. H., XU, A. W., e YU, S. H., “Crystallization of calcium carbonate mineral with hierarchical structures in DMF solution under control of poly(ethylene glycol)-b-poly(L-glutamic acid): Effects of crystallization temperature and polymer concentration,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 8, no. 4, pp. 1233–1242, 2008.
- [13] PARIDA, S. K., *et al.*, “Adsorption of organic molecules on silica surface.,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 121, no. 1–3, pp. 77–110, Sep. 2006.
- [14] YU, D., ZHI, M., QIU, M., “Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents : From design to preparation,” *Progress in Polymer Science.* vol. 50, pp. 175–220, 2015.
- [15] FLATEN, E. M., SEIERSTEN, M., e ANDREASSEN, J. P., “Induction time studies of calcium carbonate in ethylene glycol and water,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 88, no. 12, pp. 1659–1668, 2010.
- [16] SAND, K. K., *et al.*, “Crystallization of CaCO₃ in water-Alcohol mixtures: Spherulitic growth, polymorph stabilization, and morphology change,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 12, no. 2, pp. 842–853, 2012.
- [17] LI, Q., *et al.*, “Solvothermal growth of vaterite in the presence of ethylene glycol, 1,2-propanediol and glycerin,” *J. Cryst. Growth*, vol. 236, no. 1–3, pp. 357–362, 2002.
- [18] FLATEN, E. M., SEIERSTEN, M., e ANDREASSEN, J. P., “Polymorphism and morphology of calcium carbonate precipitated in mixed solvents of ethylene glycol and water,” *J. Cryst. Growth*, vol. 311, no. 13, pp. 3533–3538, 2009.
- [19] LU, Z., e CHEN, D., “Overview of recent work on self-healing in cementitious materials,” vol. 64, no. 316, 2014.
- [20] TAYLOR, H. F., *Cement Chemistry*, 2nd ed. Thomas Telford Publishing, 1997.
- [21] ROSSETTO, H. L., DE SOUZA, M. F., E PANDOLFELLI, V. C., “Adesão em materiais cimentícios: ‘In-built nanotechnology,’” *Ceramica*, vol. 55, no. 334, pp. 199–205, 2009.
- [22] TAYLOR, H. F., *Cement Chemistry*, 2nd ed. Thomas Telford Publishing, 1997.
- [23] SCRIVENER, K. L. E TAYLOR, H. F., “Microstructural development in pastes of a calcium aluminate cement,” in *Calcium aluminate cements*, London: E & FN Spon, 1990, pp. 41–51.
- [24] FRANUS, W., PANEK, R., e WADOWIN, M., “Sem investigation of microstructures in

- hydration products of portland cement,” *Springer Proc. Phys.*, vol. 164, pp. 105–112, 2015.
- [25] DIAMOND, S., “The Microstructure of cement paste in concrete,” in *8th International Congress on the Chemistry of Cement*, 1986, pp. 113–121.
- [26] STUTZMAN, P. E., “Scanning Electron Microscopy in Concrete Petrography,” *Am. Ceram. Soc.*, pp. 59–72, 2000.
- [27] KELLERMEIER, M., *et al.*, “Stabilization of amorphous calcium carbonate in inorganic silica-rich environments,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 50, pp. 59–66, 2010.
- [28] BECK, R., e ANDREASSEN, J. P., “Spherulitic growth of calcium carbonate,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 10, no. 7, pp. 2934–2947, 2010.
- [29] CHEN, Y., JI, X ., E WANG, X., “Microwave-assisted synthesis of spheroidal vaterite CaCO₃ in ethylene glycol – water mixed solvents without surfactants,” vol. 312, pp. 3191–3197, 2010.
- [30] ANDREASSEN, J. P., “Formation mechanism and morphology in precipitation of vaterite - Nano-aggregation or crystal growth?,” *J. Cryst. Growth*, vol. 274, no. 1–2, pp. 256–264, 2005.
- [31] DE LEEUW, N. H. E PARKER, S. C., “Surface Structure and Morphology of Calcium Carbonate Polymorphs Calcite, Aragonite, and Vaterite: An Atomistic Approach,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 16, pp. 2914–2922, 1998.
- [32] BECK, R., e ANDREASSEN, J. P., “Spherulitic growth of calcium carbonate,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 10, no. 7, pp. 2934–2947, 2010.
- [33] DE VILLIERS, J. P. R., “CRYSTAL STRUCTURES OF ARAGONITE, STRONTIANITE AND WITHERITE” *Am. Mineral.*, vol. 56, pp. 758–767, 1971.
- [34] ZHOU, G. T., *et al.*, “Formation of aragonite mesocrystals and implication for biomineralization,” *Am. Mineral.*, vol. 94, no. 2–3, pp. 293–302, 2009.
- [35] NANCOLLAS, G. H. E SAWADA, K., “Formation of Scales of Calcium Carbonate Polymorphs: the Influence of Magnesium Ion and Inhibitors.,” *JPT, J. Pet. Technol.*, vol. 34, no. 3, pp. 645–652, 1982.
- [36] WU, Z., DAVIDSON, J. H., e FRANCIS, L. F., “Effect of water chemistry on calcium carbonate deposition on metal and polymer surfaces,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 343, no. 1, pp. 176–187, 2010.

- [37] NISSENBAUM, J., STIPP, S. L. S., e JOHNNSON, A., “Transformation of calcium carbonate polymorphs: preliminary results,” *Mineral. Mag.*, vol. 72, no. 1, pp. 473–476, 2008.
- [38] OGINO, T., SUZUKI, T., e SAWADA, K., “The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 51, no. 10, pp. 2757–2767, 1987.
- [39] CHEN, J. e XIANG, L., “Controllable synthesis of calcium carbonate polymorphs at different temperatures,” vol. 189, no. 50574051, pp. 64–69, 2010.
- [40] BALDIE, K. D., e PRATT, P. L., “Crack Growth in Hardened Cement Paste,” *MRS Proc.*, vol. 64, p. 47, Jan. 1985.
- [41] AHN, T. H., KISHI, T., “Crack Self-healing Behavior of Cementitious Composites Incorporating Various Mineral Admixtures,” *J. Adv. Concr. Technol.*, vol. 8, no. 2, pp. 171–186, 2010.
- [42] KHALIQ, W., e EHSAN, M. B., “Crack healing in concrete using various bio influenced self-healing techniques,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 102, pp. 349–357, 2016.
- [43] NEVILLE, A. M., *Properties of Concrete*. 5 ed. London, Pearson, 2011.
- [44] JACOBSEN, S., MARCHAND, J., HORNAIN, H., “Sem observations of the microstructure of frost deteriorated and self-healed concretes,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, no. 8, pp. 1781–1790, 1995.
- [45] NAGATAKI, S., e GOMI, H., “Expansive admixtures (mainly ettringite),” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 20, pp. 163–170, 1998.
- [46] SCHLANGEN, K., TER HEIDE, E., e VAN BREUGEL, N., “Crack healing of early age cracks in concrete,” in *16th European Conference of Fracture*, Jul 2006.
- [47] TALAIEKHOZAN, A., *et al.*, “A Review of Self-healing Concrete Research Development,” *J. Environ. Treat. Tech.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–11, 2014.
- [48] EDVARDBSEN, C., “Water permeability and autogenous healing of cracks in concrete,” *ACI Materials Journal*, vol. 96, no. 4. pp. 448–454, 1999.
- [49] SISOMPHON, K., COPUROGLU, O., e KOENDERS, E. A. B., “Self-healing of surface cracks in mortars with expansive additive and crystalline additive,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 34, no. 4, pp. 566–574, 2012.
- [50] PARKS, A. D. J., EDWARDS, M., e VIKESLAND, P., “Effects of bulk water chemistry

- on autogenous healing of concrete,” *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 22, no. 5, pp. 515–524, 2010.
- [51] WHITE, S. R., *et al.*, “Autonomic healing of polymer composites,” *Nature*, vol. 409, no. 6822, pp. 794–797, 2001.
- [52] HUANG, H., YE, G., e SHUI, Z., “Feasibility of self-healing in cementitious materials - By using capsules or a vascular system?,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 63, pp. 108–118, 2014.
- [53] VAN TITTELBOOM, K., *et al.*, “Influence of mix composition on the extent of autogenous crack healing by continued hydration or calcium carbonate formation,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 37, pp. 349–359, 2012.
- [54] STRONACH, S. A., *et al.*, “ORIGINAL CONTRIBUTION REACTIONS BETWEEN CEMENT AND As (III) OXIDE : THE SYSTEM CaO-SiO₂-As₂O₃-H₂O AT 25 ° C,” *Science (80-.)*, vol. 17, no. 1, pp. 9–13, 1997.
- [55] SLEGGERS, P. A., e ROUXHET, P. G., “Carbonation of the hydration products of tricalcium silicate,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 6, no. 3, pp. 381–388, 1976.
- [56] PHAM, S. T., e PRINCE, W., “Influence of the Type of Cement on the Formation of Calcium Carbonate Polymorphs due to Carbonation of Cement Materials,” *Appl. Mech. Mater.*, vol. 529, pp. 49–53, 2014.
- [57] VILLAIN, G., THIERY, M., e PLATRET, G., “Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 8, pp. 1182–1192, 2007.
- [58] MATSUSHITA, F., AONO, Y., e SHIBATA, S., “Calcium silicate structure and carbonation shrinkage of a tobermorite-based material,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 7, pp. 1251–1257, 2004.
- [59] BORGES, P. H. R., *et al.*, “Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 2, pp. 284–292, 2010.
- [60] LAGERBLAD, B., *Carbon dioxide uptake during concrete life cycle – State of the art.* 2005.
- [61] REARDON, E. J., e FAGAN, R., “The calcite/portlandite phase boundary: Enhanced calcite solubility at high pH,” *Appl. Geochemistry*, vol. 15, no. 3, pp. 327–335, 2000.

- [62] NIEDERBERGER, M., e CÖLFEN, H., “Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, no. 28, pp. 3271–3287, 2006.
- [63] MANOLI, F., e DALAS, E., “Spontaneous precipitation of calcium carbonate in the presence of ethanol, isopropanol and diethylene glycol,” *J. Cryst. Growth*, vol. 218, no. 2, pp. 359–364, 2000.
- [64] HUANG, J. H., MAO, Z. F., e LUO, M. F., “Effect of anionic surfactant on vaterite CaCO₃,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 42, no. 12, pp. 2184–2191, 2007.
- [65] ZHANG, L., *et al.*, “Disruptive effect of alcohol-water mixed solvents on growth morphology of calcium carbonate crystals,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 34, pp. 10668–10674, 2008.
- [66] KONG, X. M., *et al.*, “The influence of silanes on hydration and strength development of cementitious systems,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 67, pp. 168–178, 2015.
- [67] XIE, Y., *et al.*, “Composites : Part A Silane coupling agents used for natural fiber / polymer composites : A review,” *Compos. Part A*, vol. 41, no. 7, pp. 806–819, 2010.
- [68] FENG, H., *et al.*, “Effects of silanes and silane derivatives on cement hydration and mechanical properties of mortars,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 129, pp. 48–60, 2016.
- [69] SCHEINER, M., DICKENS, T. J., e OKOLI, O., “Progress towards self-healing polymers for composite structural applications,” *Polym. (United Kingdom)*, vol. 83, pp. 260–282, 2016.
- [70] FONSECA, P. C., e JENNINGS, H. M., “The effect of drying on early-age morphology of C-S-H as observed in environmental SEM,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 12, pp. 1673–1680, 2010.
- [71] YE, J. M., *et al.*, “Organic-acid-catalyzed sol-gel route for preparing poly(methyl methacrylate)-silica hybrid materials,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 110, no. 4, pp. 2108–2114, 2008.
- [72] BRINKER, C. J., “Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects on Structure,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 100, pp. 31–50, 1988.
- [73] GLASSER, F. P., “The Role of Ca(OH)₂ in Portland cement concretes,” in *Material Science of Concrete, Special Volume: Calcium Hydroxide in Concrete*, I. Skalný,

- J. Gebauer, I. Odler, Ed. Westville: The American Ceramic Society, pp. 11– 35, 2001.
- [74] GALMARINI, S., *et al.*, “Changes in portlandite morphology with solvent composition: Atomistic simulations and experiment,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1330–1338, 2011.
- [75] HOU, P., *et al.*, “In situ Ca (OH)₂ consumption of TEOS on the surface of hardened cement-based materials and its improving effects on the Ca-leaching and sulfate-attack resistivity,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 113, pp. 890–896, 2016.
- [76] SANDROLINI, F., FRANZONI, E., e PIGINO, B., “Ethyl silicate for surface treatment of concrete - Part I: Pozzolanic effect of ethyl silicate,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 34, no. 3, pp. 306–312, 2012.
- [77] SHI, C., e DAY, R. L., “Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 1, pp. 51–58, 2000.
- [78] RICHARDSON, I. G., “The nature of C-S-H in hardened cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1131–1147, 1999.
- [79] CAI, Y., *et al.*, “The use of tetraethyl orthosilicate silane (TEOS) for surface-treatment of hardened cement-based materials: A comparison study with normal treatment agents,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 117, no. May 2016, pp. 144–151, 2016.
- [80] MOROPOULOU, A., *et al.*, “Accelerated microstructural evolution of a calcium-silicate-hydrate (C-S-H) phase in pozzolanic pastes using fine siliceous sources: Comparison with historic pozzolanic mortars,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 1, pp. 1–6, Jan. 2004.
- [81] WHEELER, G., *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone*, vol. 46, no. 2. 2005.
- [82] MARAGHECHI, H., *et al.*, “Effect of calcium on dissolution and precipitation reactions of amorphous silica at high alkalinity,” *Cement and Concrete Research*, vol. 87, pp. 1–13, 2016.
- [83] Richardson, I. G., “Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: Applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakao,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 1733–1777, 2004.

- [84] BARBERENA-FERNÁNDEZ, A. M., *et al.*, “Interaction of TEOS with cementitious materials : Chemical and physical effects,” *Cement & Concrete Composites*, vol. 55, pp. 145–152, 2015.
- [85] KONOPACKA-ŁYSKAWA, D., KOŚCIELSKA, B., e KARCZEWSKI, J., “Controlling the size and morphology of precipitated calcite particles by the selection of solvent composition,” *J. Cryst. Growth*, vol. 478, pp. 102–110, 2017.
- [86] SAND, K. K. *et al.*, “Binding of ethanol on calcite: the role of the OH bond and its relevance to biomineralization.,” *Langmuir*, vol. 26, no. 6, pp. 15239–15247, 2010.
- [87] ZHANG, J., e SCHERER, G. W., “Comparison of methods for arresting hydration of cement,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 10, pp. 1024–1036, 2011.
- [88] HONGXIA, G., *et al.*, “Crystallization of aragonite CaCO₃ with complex structures,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 22, no. 6, pp. 777–783, 2011.
- [89] ASENATH-SMITH, E., *et al.*, “Crystal growth of calcium carbonate in hydrogels as a model of biomineralization,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 14, pp. 2891–2914, 2012.
- [90] BARBERENA-FERNÁNDEZ, A. M., *et al.*, “Interaction of TEOS with cementitious materials : Chemical and physical effects,” *Cement & Concrete Composites*, vol. 55, pp. 145–152, 2015.
- [91] GRÁNÁSY, L., *et al.*, “Growth and form of spherulites,” *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 72, no. 1, 2005.
- [92] DUPONT, L., PORTEMER, F., e FIGLARZ, M., “Synthesis and study of a well crystallized CaCO₃ vaterite showing a new habitus,” *J. Mater. Chem.*, vol. 7, no. 5, pp. 797–800, 1997.
- [93] YANG, B., e NAN, Z., “Abnormal polymorph conversion of calcium carbonate from calcite to vaterite,” vol. 47, pp. 521–526, 2012.
- [94] COLE, B., KROONE, W.F., “Carbonate minerals in hydrated portland cement,” *Nature*, vol. 57, 1959.
- [95] GABROVŠEK., R., VUK, T., e KAUČIČ, V., “Evaluation of the hydration of Portland cement containing various carbonates by means of thermal analysis,” *Acta Chim. Slov.*, vol. 53, no. 2, pp. 159–165, 2006.
- [96] BONAVETTI, V. L., RAHHAL, V. F., e IRASSAR, E. F., “Studies on the carbo- aluminate

- formation in limestone filler-blended cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 6, pp. 853–859, 2001.
- [97] IPAVEC, A., *et al.*, “Carboaluminate phases formation during the hydration of calcite-containing Portland cement,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 4, pp. 1238–1242, 2011.
- [98] DWECK, J., *et al.*, “Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate,” *Thermochim. Acta*, vol. 346, no. 1–2, pp. 105–113, 2000.
- [99] COLLIER, N. C., “Transition And Decomposition Temperatures Of Cement Phases – A Collection Of Thermal Analysis Data,” *Ceramics-Silikáty*, vol. 60, no. 4, pp. 338–343, 2016.
- [100] RUBIO, F., RUBIO, J., e OTEO, J. L., “A FT-IR study of the hydrolysis of Tetraethylorthoselicate (TEOS),” *Spectrosc. Lett.*, vol. 31, no. 1, pp. 199–219, 1998.
- [101] RODRIGUEZ-BLANCO, J. D., SHAW, S., e BENNING, L. G., “The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 1, pp. 265–271, 2011.
- [102] ŠEVČÍK, R., *et al.*, “Characterization of vaterite synthesized at various temperatures and stirring velocities without use of additives,” *Powder Technol.*, vol. 284, pp. 265–271, 2015.
- [103] YAO, C. L., *et al.*, “Unusual morphology of calcium carbonate controlled by amino acids in agarose gel,” *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 55, no. 2, pp. 270–273, 2010.
- [104] QIANQIAN, L., QIUYI, L., e GONGBING, Y., “Application of Microhardness Analysis in Multiple Interface Structure of Recycled Concrete,” vol. 135, no. 1, pp. 486–492, 2017.
- [105] IGARASHI, S., BENTUR, A., e MINDESS, S., “Microhardness testing of cementitious materials,” *Adv. Cem. Based Mater.*, vol. 4, no. 2, pp. 48–57, 1996.
- [106] SUBAER, J. J., *et al.*, “The relationship between Vickers microhardness and compressive strength of functional surface geopolymers,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1885, 2018.
- [107] COELHO, B. N., *et al.*, “Automatic Vickers microhardness measurement based on image analysis,” *19th Int. Conf. Image Process. Comput. Vision, Pattern Recognit.*, pp. 249–255, 2015.

- [108] WANG, Z. J., *et al.*, “Effects of mineral admixtures and superplasticizers on micro hardness of aggregate-paste interface in cement concrete,” *J. Shanghai Jiaotong Univ.*, vol. 17, no. 5, pp. 629–634, 2012.