



EFEITOS DOS MÉTODOS DE PARALISAÇÃO NA FORMAÇÃO E MORFOLOGIA DA ETRINGITA EM PASTAS CIMENTÍCIAS CONTENDO NANOCARBONATO DE CÁLCIO.

Kelly R. M. Mendonça^{1*}, Hericles C. dos Santos², Ledjane S. Barreto³

1,2,3 - Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe (UFS), São Cristóvão, SE. Avenida Marechal Rondon Jardim s/n – Rosa Elze, São Cristóvão, CEP 49100-000, SE. kellymouraa@hotmail.com.br

RESUMO

Diversos estudos mostraram que não é somente a presença ou ausência de etringita tardia, mas também a morfologia e distribuição da etringita na microestrutura da matriz cimentícia que influencia o processo de expansão de materiais e componentes cimentícios. A caracterização e análise da microestrutura de matrizes cimentícias exige a paralisação da reação de hidratação. Vários métodos de paralisação, individualmente ou combinados, são utilizados, mas pouco se sabe sobre como podem afetar a evolução da etringita, e na presença de aditivos ou substituintes do cimento. Foram estudados os efeitos dos métodos de paralisação na formação e morfologia da etringita e na presença de nanocarbonato de cálcio. As pastas de cimento Portland foram preparadas com adição sulfato de cálcio e com substituição de nanocarbonato de cálcio. Após 24 horas de hidratação as amostras foram submetidas a paralisações com as seguintes condições: (a) álcool isopropílico seguido de estufa com circulação de ar a 40°C, 70°C e 100°C; (b) álcool isopropílico seguido de vácuo, em 45KPa; (c) vácuo a 45KPa; (d) sem paralisação. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise térmica (DTA/DTG). Os métodos de paralisação que incluíram vácuo não alteraram significativamente a morfologia da fase etringita, sendo que para as amostras submetidas a tratamento térmico acima de 70 °C há uma diminuição na faixa de tamanho dos cristais, indicando perda de água de cristalização, possivelmente associada as moléculas de água ligadas por fracas ligações de hidrogênio na estrutura cristalina. As adições de sulfato nas amostras proporcionaram uma maior formação de etringita. Enquanto à adição simultânea de sulfato e de nanocarbonato de cálcio não promoveu a formação de maiores teores de etringita. A temperatura da secagem é fator crucial para alterar os parâmetros dos cristais da etringita. Nota-se em temperaturas mais altas cristais menos desenvolvidos, e faixas de tamanho reduzidas, refletindo a perda de água de cristalização. Independente da temperatura as amostras submetidas a vácuo preservam melhor a estrutura cristalina da etringita. Destaca-se que caracterizações e interpretações sobre o tamanho e distribuição de cristais de etringita podem levar a conclusões equivocadas quanto a previsões e possíveis efeitos de expansão provocados pela presença de etringita tardia, decorrentes do método de paralisação da reação de hidratação que afetam sua morfologia. É fundamental o controle das condições de secagem das amostras, inclusive porque modifica também a decomposição das fases de CSH presentes.

Palavras-chave: morfologia, etringita, nanocarbonato, cimento portland, métodos de paralisação.

INTRODUÇÃO

Compreender e prever as suscetibilidades físico-químicas dos materiais cimentícios é um desafio, pois são formados por uma mistura de vários constituintes com diferentes propriedades. Dessa forma, a caracterização microestrutural dos produtos cimentícios contribui para um melhor controle e compreensão das propriedades mecânicas, resistência química e durabilidade.

Um aspecto relevante no estudo da microestrutura de materiais cimentícios é a necessidade do uso de métodos de paralisação da reação de hidratação, para remover a água presente nos poros, evitando a evolução das reações químicas e afastando a possibilidade de uma análise equivocada dos produtos da hidratação, principalmente nos tempos iniciais de hidratação⁽⁵⁾. Já a remoção da água de cristalização, água quimicamente ligada, é indesejada, pois suas remoções ocasionam alterações na estrutura e morfologia⁽⁶⁾.

Diversos métodos de paralisação são utilizados, de maneira individual ou combinada, com a intenção de preparar as amostras e conservar a microestrutura geral das pastas, como: liofilização, vácuo, estufa, imersão em solventes, etc⁽⁶⁾. No entanto, não existe um método de paralisação ideal, que preserve totalmente a água quimicamente ligada aos hidratos do cimento, com garantia de não interferir na microestrutura⁽⁷⁻⁹⁾.

O método de paralisação por imersão em solvente consiste em submergir as amostras cimentícias submetidas a hidratação em um líquido orgânico de baixa tensão superficial, conseguindo interagir com as moléculas de água presente nos poros capilares⁽⁵⁾. Em seguida, é usado um método de aquecimento para remover o solvente da amostra. Como o solvente tem menor tensão superficial, é necessária uma temperatura menor do que seria necessário para remover a água, afetando menos a microestrutura das amostras durante o procedimento⁽⁸⁾. Comumente é empregado combinado a outros métodos de paralisação, sendo o primeiro passo para a remoção da água presente nos poros das amostras de cimento hidratadas⁽²⁾. Dentre os solventes orgânicos, estudos relataram que o isopropanol é o mais eficaz para a preservação da microestrutura de materiais cimentícios⁽⁸⁻¹⁰⁾ e amostras de etringita sintetizada⁽²⁾.

O método de paralisação a vácuo consiste em um sistema composto por uma bomba a vácuo com pressão normalmente ajustável e uma câmara em temperatura ambiente onde ficam acondicionadas as amostras⁽²⁾. À medida que a bomba aplica um estado de vácuo na câmara, é conseguido um aumento na evaporação da água dos poros, e a diminuição da temperatura da amostra, devido à extração de calor latente. Por conseguinte, as reações de hidratação são interrompidas⁽⁵⁾. Em contraponto, Zhang e Scherer (2011)⁽⁸⁾ relataram que a paralisação a vácuo não paralisa a hidratação de forma eficaz devido à lenta remoção de água e que o método de imersão em solvente é mais eficaz para a preservação da microestrutura. Luo *et al.* (2019)⁽²⁾ apontaram que o método de paralisação somente a vácuo por três dias e o combinado com imersão em isopropanol por 3 dias apresentaram poucas alterações na microestrutura da etringita sintetizada.

O método de paralisação em estufa consiste em secar as amostras em uma estufa sob pressão atmosférica e temperaturas geralmente entre 60°C e 105°C^(8,11). Embora seja um método utilizado para a remoção da água, estudos mostraram que, quando adotada temperaturas superiores a 60°C, pode danificar os cristais de etringita e modificar a morfologia^(8,11). Galan *et al.* (2016)⁽¹⁰⁾ pôde comprovar, ao adotar o método de paralisação por imersão em solvente por 3 dias e estufa a 40°C por 24h, a preservação da cristalinidade da fase etringita, não contribuindo para danos visíveis na microestrutura. Por outro lado, a paralisação em estufa a 105°C por 24h foi suficiente para decomposição da etringita.

Cabe destacar que os poucos estudos que discutem diretamente como os métodos de paralisação afetam a evolução da etringita, foram realizados na fase pura obtidas via síntese química⁽²⁾. A necessidade de avaliar a morfologia da etringita na matriz cimentícia, se deve ao

fato de que a presença de excesso de sulfatos pode ao longo do tempo de vida útil e nas condições de uso, promover a formação de gipsita, taumasita e da etringita tardia, os quais são considerados produtos que potencialmente podem comprometer a durabilidade dos materiais, componentes e sistemas construtivos, causando danos estruturais, principalmente fissuração e expansão. Os estudos de Sato, Saito, Saeki (2020)⁽¹⁾ e Luo *et al.* (2019)⁽²⁾ mostraram que não é somente a presença ou ausência de etringita tardia, mas também a análise da morfologia e distribuição da etringita na microestrutura da matriz cimentícia que pode influenciar no processo de expansão. Outros estudos⁽³⁻⁴⁾ mostraram que a presença de aditivos no cimento também podem influenciar na formação de etringita tardia, por exemplo, a presença de carbonato de cálcio, uma vez que íons sulfato e carbonato podem se substituir mutuamente na sua estrutura cristalina. Portanto o uso de um método de paralisação da reação que altere a morfologia da etringita pode mascarar, durante a caracterização, futuras consequências relativas a durabilidade do material, componente ou sistema construtivo.

Dessa forma, ainda são necessários estudos voltados para o emprego de métodos de paralisação, avaliando como afetam a morfologia da etringita na matriz cimentícia, particularmente na presença de nanoaditivos os quais são potencialmente mais reativos. Foram, então, analisados os efeitos de diferentes métodos de paralisação em relação à formação e morfologia de etringita em pastas de cimento Portland com substituições de nanocarbonato de cálcio, para um tempo de reação de hidratação de 24 horas

MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS

Os materiais que compuseram as amostras de pastas de cimento, analisadas neste estudo, foram: Cimento Portland Comum do tipo CP-I, marca Cimento POTY, fornecido pelo grupo Votorantim Cimentos (Cimento Sergipe S.A.); Nanopartículas de carbonato de cálcio (nano-CaCO₃) fornecidas pela Hebei Pro-Tech International Trade Co. Ltd.; Sulfato de cálcio dihidratado (CaSO₄.2H₂O) da marca Dinâmica com 98% de pureza. A composição química do cimento está presente na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química do Cimento Portland Comum fornecida pela empresa Cimesa/Votorantim.

Óxidos	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Outros
Concentração em massa (%)	61.56	20.07	4.63	3.12	3.05	3.05	0.77	0.19	0.17	3.39

METODOLOGIA

As amostras foram confeccionadas com três tipos de formulações com fator água/ligante de 0.50, seguindo a metodologia proposta por Santos (2020)⁽⁴⁾, conforme a descrição na Tabela 2.

Tabela 2: Formulações das composições das matérias-primas.

Composição	Descrição
P	Pasta de cimento Portland, sem adição de materiais cimentícios suplementares;
P+S	Pasta de cimento Portland com adição de 3% de sulfato de cálcio em relação à massa de cimento;
P+S+Ca	Pasta de cimento Portland com substituição de 5% em massa de carbonato de cálcio e adição de 3% de sulfato de cálcio em relação à massa de cimento.

Os materiais sólidos foram previamente misturados a seco e posteriormente foi adicionada água deionizada até obter uma pasta homogênea. Em seguida, a pasta foi colocada

em moldes de silicone na forma de cubos com dimensões de 25 x 25 x 25 mm³ e hidratadas por 24 horas. As amostras de estudo foram confeccionadas e suas hidratações foram interrompidas 24 horas após a moldagem utilizando diferentes métodos de paralisação e em seguida caracterizadas. Os métodos de paralisação adotados estão descritos no Tabela 3.

Tabela 3: Métodos de paralisação.

Métodos	Descrição
A	Amostra de referência: sem paralisação.
B	Aplicação de vácuo (45KPa) por 90 minutos, sem imersão em solvente.
C	Imersão em álcool isopropílico por 90 minutos e posterior aplicação de vácuo (45KPa) por 90 minutos.
D	Imersão em álcool isopropílico por 90 minutos e posterior secagem em estufa por mais 90 minutos a 40°C.
E	Imersão em álcool isopropílico por 90 minutos e posterior secagem em estufa por mais 90 minutos a 70°C.
F	Imersão em álcool isopropílico por 90 minutos e posterior secagem em estufa por mais 90 minutos a 100°C.

A caracterização das amostras consistiu em análise por difração de Raios X (DRX) em um difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000 com radiação CuK α ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) a uma voltagem de tubo de 40kV, corrente de tubo de 30 mA, largura de passo de 0.02° e intervalo de varredura 2 θ entre 5 e 50° em modo fixed time. Na preparação das amostras que foram submetidas à difração de Raios X, seus fragmentos foram pulverizados com auxílio de almofariz até a obtenção de tamanho máximo de partículas de 75 μm (passante na peneira #200). As análises dos difratogramas foram realizadas utilizando o software X'Pert HighScore Plus 3.0, usando os padrões das cartas cristalográficas do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

Para o cálculo de parâmetro rede do cristal da etringita utilizou a Equação 1. O padrão da etringita de referência empregado foi 00-041-1451 da ficha ICSD, onde a fórmula química: Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂.26H₂O; grupo espacial: P31c; sistema de cristal: hexagonal; dimensões das células unitárias: a=b=11,224 \AA e c=21,408 \AA ; $\alpha/\beta=90^\circ$ e $\gamma=120^\circ$.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Equação 1}$$

Onde: d = distância entre planos adjacentes; a e c = parâmetro de rede da célula unitária; h, k, l = índices de Miller.

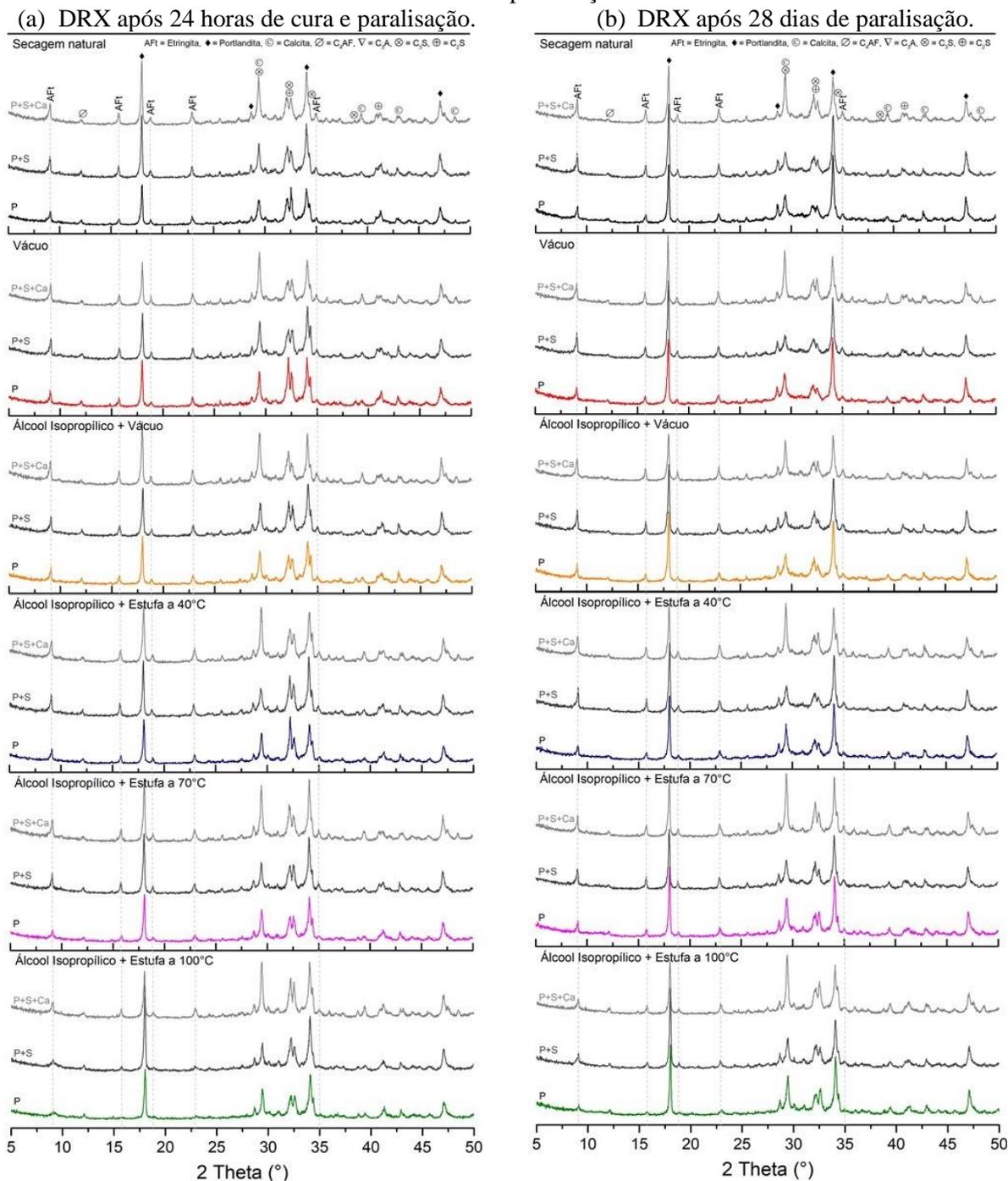
As análises termogravimétricas (TGA/DTG) foram analisadas através do equipamento Shimadzu (TGA-50), em cadinho de platina com massa de aproximadamente 5 mg de pó para cada análise, intervalo de temperatura de 25 a 800 °C, em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento 10 °Cmin⁻¹.

As morfologias foram analisadas na superfície da fratura das amostras com adição de sulfato e nanocarbonato (P+S+Ca) submetidas aos métodos de paralisação por meio de um microscópio eletrônico de varredura - MEV (JEOL JSM-5700), operando a uma tensão de 15kV e resolução de 1 - 10 μm . Quanto à preparação, as amostras foram fragmentadas, fixadas no porta-amostras com fita de carbono e metalizadas com prata por 120 segundos. Para estimar os tamanhos das etringitas, mediu-se o comprimento e largura aparentes das etringitas presentes em três regiões com os mesmos parâmetros das imagens do MEV (zoom de x8000, 5 μm , 15kV). Para o procedimento de medição das etringitas utilizou o auxílio do software ImageJ.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os resultados das análises dos difratogramas de raio X das amostras, sendo o 1(a) realizado logo após a paralisação (24 horas), e o 1(b) após 28 dias para as amostras constituídas de pasta (P), pasta com adição de sulfato (P+S) e pasta com adição de sulfato e substituição de nanocarbonato (P+S+Ca). Verifica-se nos difratogramas picos referentes às principais fases cimentícias, como etringita e portlandita. Conforme a ficha catalográfica de Yunping Xi (1989)⁽¹²⁾ é possível observar a presença de picos de etringita em, aproximadamente, 9.09° , 15.78° , 18.91° , 22.99° e 35.02° para todos os métodos de paralisação, variando apenas a intensidade.

Figura 1: Difratogramas de Raios X das amostras com 24 horas de hidratação e submetidas aos métodos de paralisação.



A Figura 2 apresenta a ilustração da célula unitária da etringita com destaque ao plano (100), que se refere ao pico de maior intensidade da fase etringita ($9,09^\circ$). Observa-se a presença de moléculas de água que interagem predominantemente via ligações de hidrogênio, portanto, ligações fracas e mais suscetíveis a rearranjos.

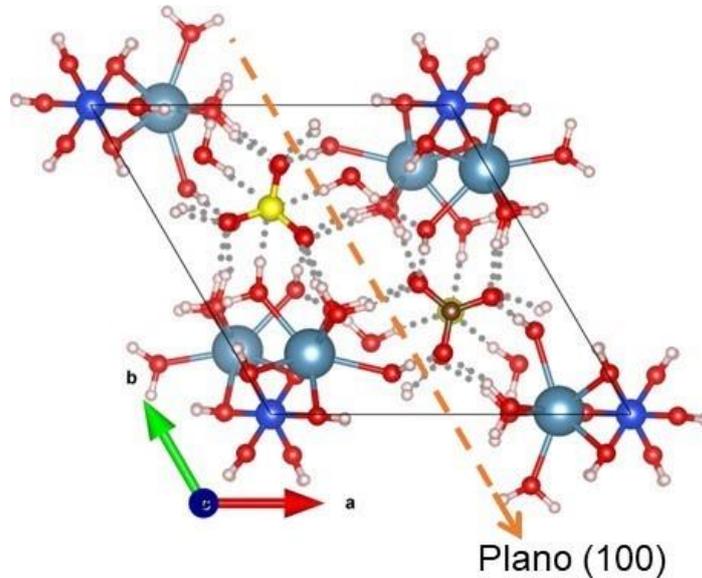


Figura 2: Ilustração da estrutura da célula unitária da Etringita. Onde as linhas pontilhadas representam as ligações de hidrogênio; linhas tracejadas representam os planos analisados (110), (110), (114); as esfera azul claro = Ca, azul escuro = Al, amarelo = S, vermelho = O, marrom = C, rosa = H. Esquema adaptado ⁽¹³⁾.

As amostras com adição (P+S e P+S+Ca) apresentaram uma maior intensidade do pico $9,09^\circ$ da fase etringita, Figura 3, independentemente dos métodos de paralisação, se comparados com as amostras sem adição (P), resultado é consistente com outros relatos da literatura^(14, 6, 4), uma vez que o excesso de íons sulfato favorecem o consumo dos íons aluminatos hidratados ($C_3A/C_4AF + H_2O$) com formação de etringita⁽⁴⁾. Quanto às amostras com adição de sulfato mais nanocarbonato de cálcio (P+S+Ca), observou-se que não apresentaram uma mudança significativa na intensidade do pico principal da fase etringita comparadas com as amostras somente com adição de sulfato. Os íons aluminatos podem reagir com os íons sulfato formando a etringita, enquanto os carbonatos formam os carboaluminatos. Assim o resultado indica que os íons carbonato podem ter reagido formando os carboaluminatos, ou substituindo os íons sulfato na fase etringita formando carbosulfoaluminatos.

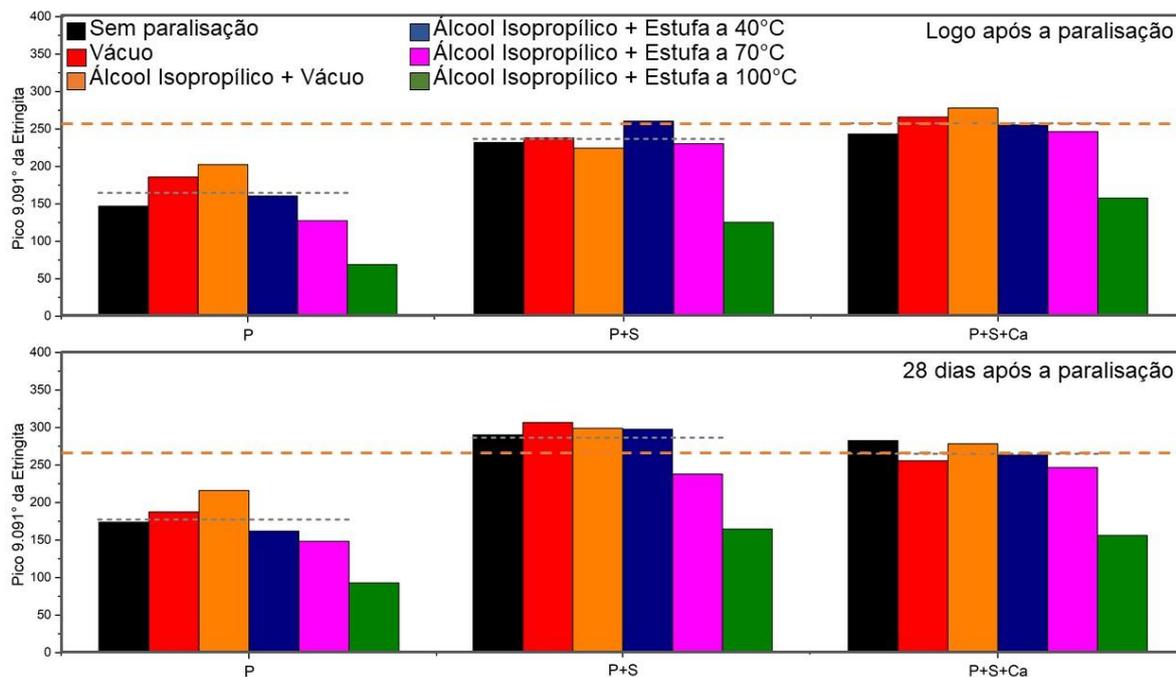


Figura 3: Intensidade dos picos 9.09° da fase Etringita.

O teor de sulfato adicionado favorece cineticamente a formação de etringita, independente da presença dos íons carbonatos. A Figura 4 apresenta uma ilustração das trocas iônicas possíveis entre íons sulfato e íons carbonato durante o processo reacional, os quais dependem das concentrações dos íons presentes na solução dos poros.

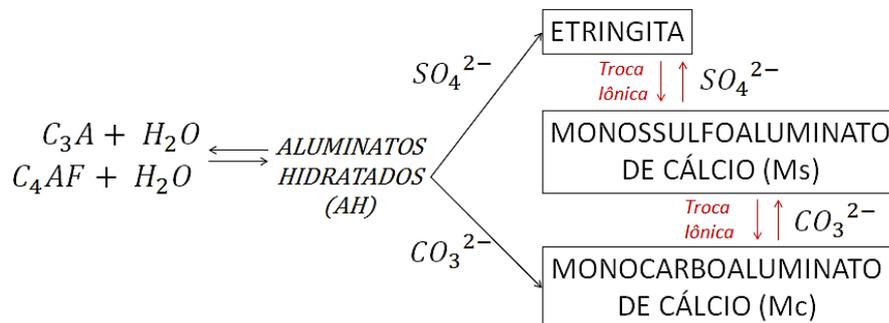
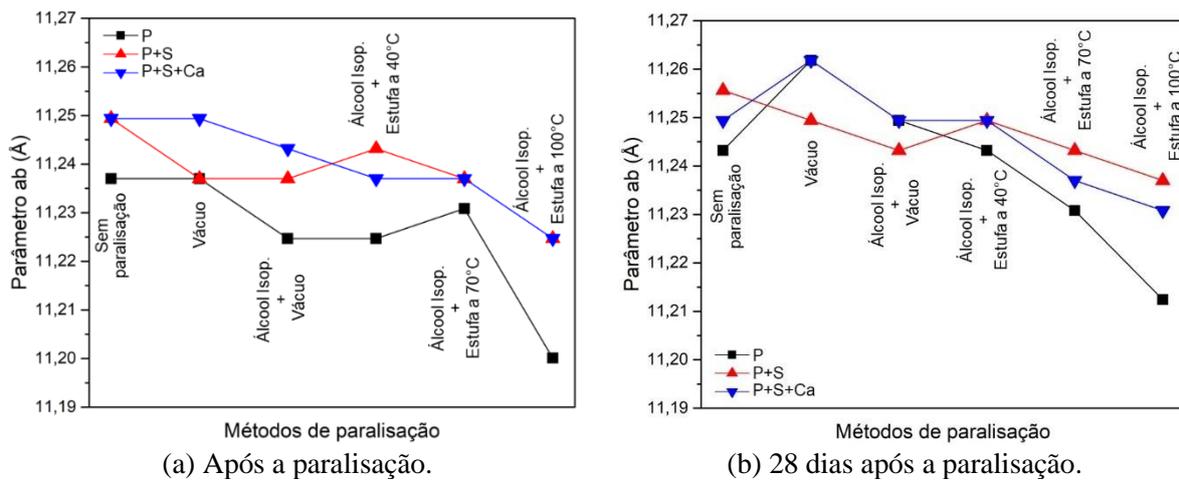


Figura 4: Ilustração das trocas iônicas e possíveis fases formadas ⁽⁴⁾.

Quanto aos resultados em relação ao tempo (Figura 3), ao analisar as amostras de 28 dias após a paralisação, notou-se que houve um aumento na intensidade da fase etringita, em particular para a amostra (P+S), somente com adição de sulfato, também já observado em outros trabalhos^(7,9). No entanto, o aumento foi menos pronunciado nas amostras contendo nanocarbonato, o que pode indicar o consumo de parte dos íons sulfato em excesso para formar também fases carboaluminatos, diminuindo o efeito da formação de fases puramente de etringita. A evolução da reação reforça a percepção de que não existe um método de paralisação absolutamente eficaz quanto à remoção da água da solução dos poros, e isso também se reflete no maior teor de etringita após 28 dias. As reações de hidratação continuaram ao longo do tempo, mas em taxas reduzidas. As amostras submetidas a paralisação com álcool isopropílico mais Estufa a 100°C apresentou as menores intensidades da fase etringita para todas as amostras. Isso se deve a desidratação e decomposição desta fase oriunda da elevada temperatura utilizada neste método ^(2,5,6,15). Os demais métodos de paralisação apresentaram pequenas variações de intensidade da fase etringita.

A Figura 4 mostra os gráficos dos parâmetros de rede “ab” da etringita para as amostras submetidas ao DRX logo após a paralisação e após 28 dias. Foi utilizado o modelo do prisma hexagonal regular para representar a célula unitária da etringita, e avaliar as alterações no plano 100, onde se configura a presença de ligações de hidrogênio, Figura 2. O método de paralisação com imersão em álcool isopropílico mais secagem a 100°C foi o que apresentou os menores valores dos parâmetros “ab”, atribuído a perdas de moléculas de água de cristalização, contidas nesse plano, e mais suscetíveis a efeitos térmicos e de interação com solventes, devido a presença das fracas ligações de hidrogênio. Para as amostras contendo nanocarbonato de cálcio, os valores são maiores que das amostras com somente adição de sulfato, indicando a possível presença de íons carbonato e sulfato simultaneamente, o que promoveria um aumento no parâmetro “ab”, para acomodar os diferentes íons na estrutura cristalina.



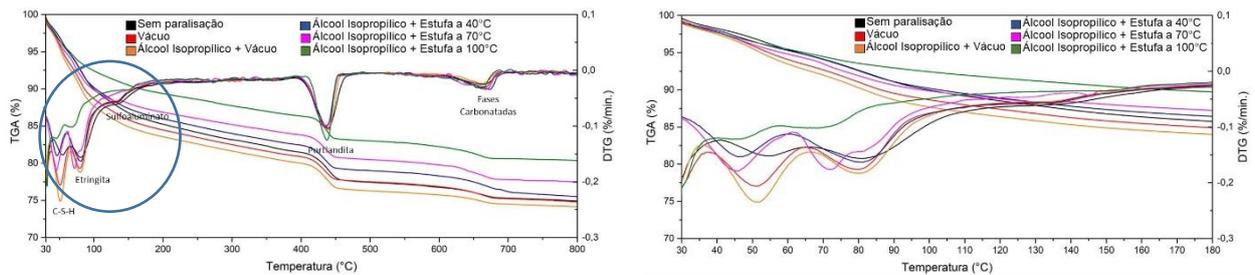
(a) Após a paralisação.

(b) 28 dias após a paralisação.

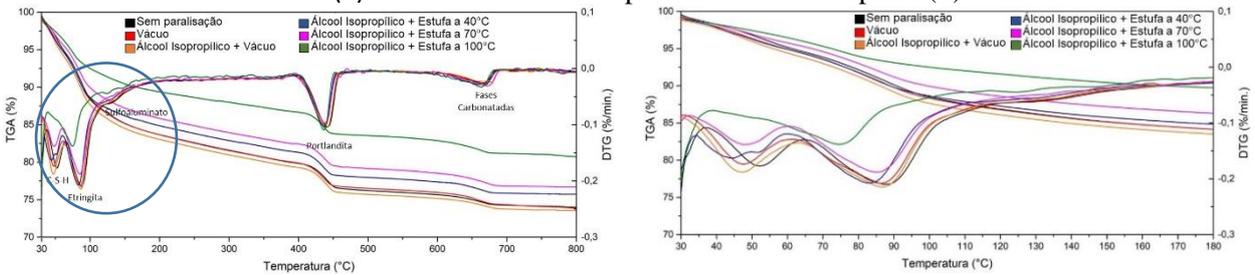
Figura 4: Parâmetro de rede “ab” em relação ao plano (100) da Etringita.

A Figura 5 apresenta as curvas termogravimétricas das composições analisadas submetidas aos métodos de paralisação. As duas primeiras perdas de massa sobrepostas estão associadas a perda de água da solução dos poros e água quimicamente ligada às fases C-S-H e etringita a 40°C-95°C, um ombro correspondente a decomposição dos monossulfoaluminatos a 120°C-150°C, desidroxilação da portlandita a 400°C-450°C e a decomposição de carbonato de cálcio com grau de cristalinidade baixo a 630°C-690°C, esses resultados foram consistentes com a literatura^(17, 9, 4). As amostras com adição de sulfato e sulfato mais nanocarbonato de cálcio apresentaram uma maior estabilidade térmica para a fase etringita e C-S-H, notado pelo deslocamento dos picos de decomposição para temperaturas mais altas.

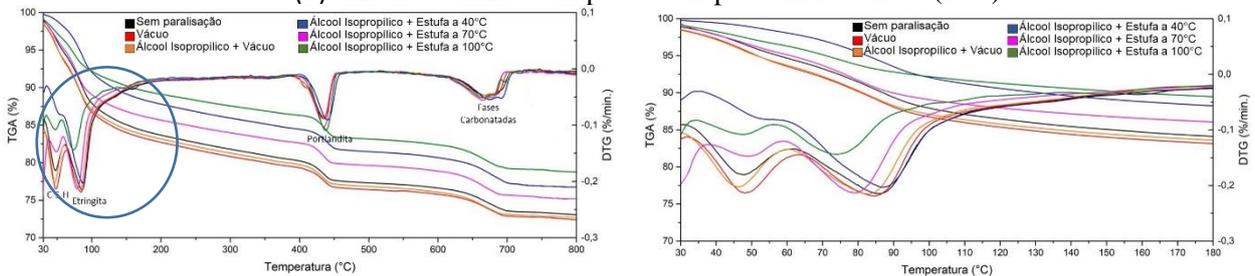
Dentre os métodos de paralisação, aqueles que envolveram secagem em estufa apresentaram uma menor perda de massa na faixa de temperatura de 40°C-95°C comparado com os métodos que envolveram vácuo. O vácuo é mais eficiente para arrastar as moléculas de água da solução dos poros, que ao interagir via ligações de hidrogênio com o álcool isopropílico, são simultaneamente arrastadas devido à baixa pressão de vapor e temperatura de ebulição do álcool isopropílico (~82 °C) inferior a temperatura da água. No caso da fase etringita, as moléculas de água de cristalização que interagem por ligações de hidrogênio na estrutura cristalina, já começam a ser liberadas acima de 70°C, como observado nas variações do parâmetro ab da cela unitária, Figura 4, e nos resultados de DRX, Figuras 1 e 3. Observa-se que a temperatura afeta significativamente a desidratação das fases de CSH e etringita, particularmente na secagem a 100 °C. A decomposição da etringita é observada também pela presença de fases do tipo monossulfoaluminato.



(a) Análise térmica composta com somente pasta (P).



(b) Análise térmica composta com pasta mais sulfato (P+S).



(c) Análise térmica composta com pasta mais sulfato mais nanocarboante de cálcio (P+S+Ca).

Figura 5: Gráfico de TGA e DTG dos métodos de paralisação com 28 dias após a paralisação. A região de decomposição de CSH e etringita marcada com um círculo no gráfico (a), (b) e (c) está ampliada ao lado.

As curvas termogravimétricas das amostras com adição e sem adição de nanocarboante de cálcio, mostram um pico largo na faixa de temperatura de 630°C-690°C (Figura 5). A baixa faixa de temperatura de decomposição, está associada a presença de fases pouco cristalinas ou amorfas. Segundo Gabrovsek, Vuk, Kaucic (2006) ⁽²¹⁾ as fases carbonatadas são de difícil identificação devido a várias decomposições sobrepostas de carbonatos nesta faixa de temperatura.

Na Tabela 4, são apresentadas as diferenças dos percentuais em massa dos carbonatos entre as diferentes amostras, obtidas das curvas termogravimétricas. O teor de carbonatação natural é inibido na presença de excesso de sulfato, comparando %C em (P) e (P+S), e quase não se altera com a adição do nanocarboante, colunas (e) e (f), tabela 4. Isso demonstra que parte do nanocarboante se transforma em formas pouco cristalinas, e outra parte reage formando, possivelmente, fases de carboaluminatos e/ou carboaluminatos. Caracterizações complementares deverão ser realizadas para melhor identificar as fases formadas.

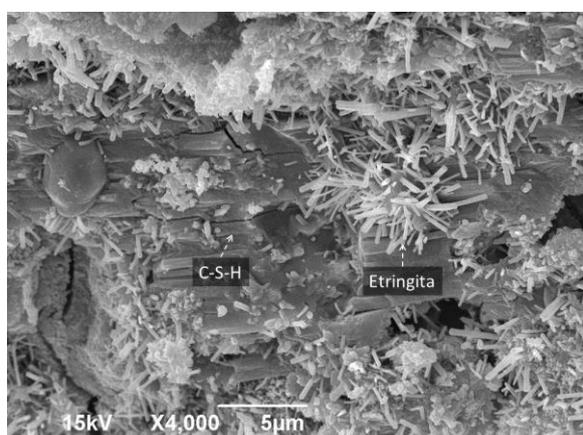
Tabela 4: Diferença em percentuais em massa de carbonatos entre amostras com adição e sem adição de nanocarbonato de cálcio.

Métodos de paralisação	% C					
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
	(P)	(P+S)	[(P) - (P+S)]	[(P+S+Ca)]	[(PS+S+Ca) - (P)]	[(P+S+Ca) - (P+S)]
Sem paralisação	3,26	3,26	0,00	6,54	3,28	3,28
Vácuo	3,64	3,68	0,04	6,72	3,08	3,04
Álcool Isop. + Vácuo	2,80	2,55	-0,25	6,90	4,10	4,35
Álcool Isop. + Estufa a 40°C	4,69	3,40	-1,29	7,06	2,37	3,66
Álcool Isop. + Estufa a 70°C	4,35	3,77	-0,58	7,45	3,10	3,68
Álcool Isop. + Estufa a 100°C	3,65	3,81	0,16	7,31	3,66	3,50

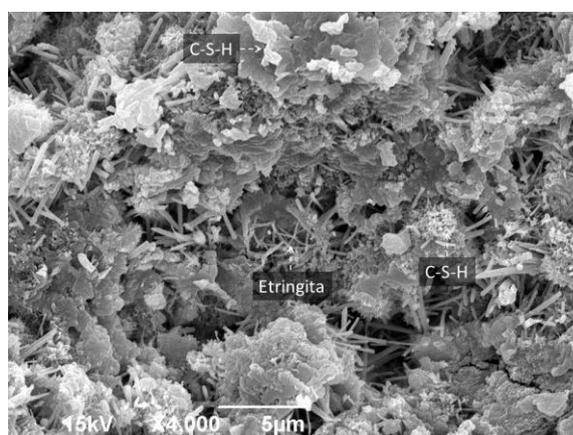
Onde: P = pasta de cimento; P+S = pasta mais 3% de sulfato de cálcio; P+S+Ca = pasta mais 3% de sulfato de cálcio mais 5% de nanocarbonato; C – fases de carbonatos amorfos ou com baixo grau de cristalinidade (Temperatura de decomposição entre 630°C-690°C); S = teor de sulfato de cálcio; Ca = teor de nanocarbonato de cálcio; % - percentual em massa.

As imagens de MEV mostraram a presença de fases com morfologias semelhantes à etringita, portlandita e C-S-H, já observadas na literatura^(2, 4, 18-19). Na Figura 6.a podem ser vistas morfologias de etringita bem definidas com tamanhos variados e semelhantes a cristais aciculares em forma radial. A etringita surge na superfície do C-S-H e nos poros. A Figura 6.b apresenta a fase etringita com tamanhos variados e semelhantes a agulhas com morfologia hexagonal e colunar. Já na Figura 6.c também apresentou cristais de etringita com tamanhos variados, mas algumas com dimensões ainda maiores que aquelas vistas na Figura 6.b. Nas Figuras 6.d e 6.e apresentam os cristais de etringita semelhantes a agulhas, mas em sua maioria com menores dimensões, caracterizando o início da perda de água dos cristais de etringita durante a paralisação.

Na Figura 6.f, que representa uma amostra imersa em álcool isopropílico e seca em estufa a 100°C, observa-se uma maior presença de etringita com dimensões reduzidas. Nesse caso, a mudança morfológica apresentada foi associada a condição de elevada temperatura adotada neste método, induzindo a perda de água de cristalização, isso já foi observado na alteração dos parâmetros de rede “ab”, e no perfil térmico. Enquanto isso, o método de secagem a vácuo apresentou uma menor interferência na morfologia da etringita em comparação aos métodos submetidos a álcool isopropanol e estufa. Portanto, todos os resultados indicam que os métodos de secagem não podem ser ignorados na preparação de amostras para caracterização, para evitar conclusões equivocadas acerca de procedimentos e análises específicas.



(a) Secagem natural



(b) Vácuo

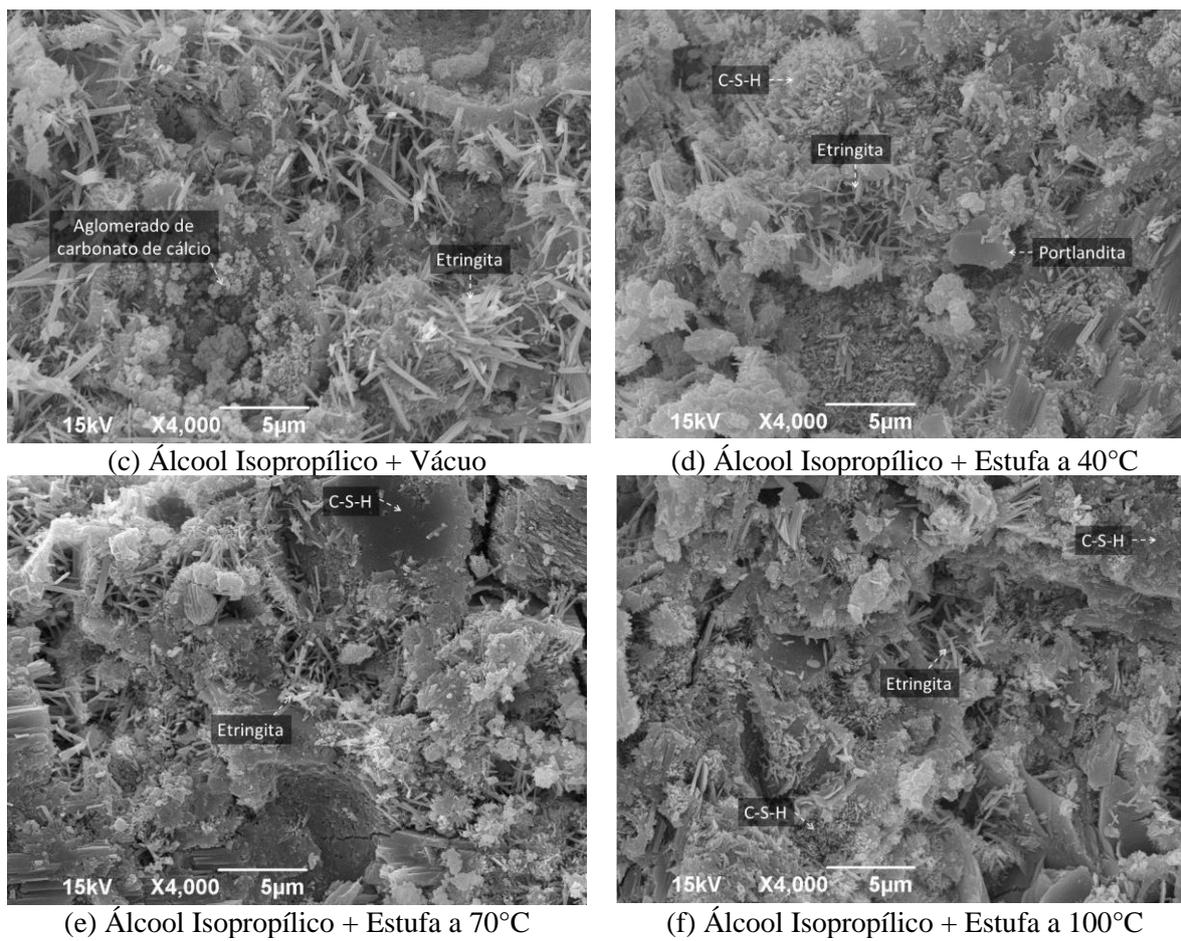


Figura 6: Gráfico de MEV dos métodos de paralisação com 28 dias após a paralisação.

A Tabela 5 apresenta os resultados das dimensões das etringitas medidas. Observou-se que as amostras submetidas as paralisações que envolveram secagem em estufa apresentaram menores amplitudes de comprimento e largura comparado as demais. Conforme o trabalho de Katsioti *et al.* (2011)⁽²⁰⁾, que utilizou amostras com substituição de 25% de calcário, a maioria das agulhas de etringita apresentaram comprimentos de aproximadamente 2 µm, valores condizentes com as faixas de comprimento encontradas neste artigo.

Tabela 5: Valores das faixas de comprimento e largura das etringitas medidas.

Métodos de paralisação	Faixa de Comprimento (µm)	Faixa de Largura (µm)
Sem paralisação	0,838 - 3,998	0,117 - 0,359
Vácuo	0,771 - 2,987	0,126 - 0,369
Álcool Isop. + Vácuo	0,719 - 3,843	0,123 - 0,359
Álcool Isop. + Estufa a 40°C	0,529 - 2,398	0,103 - 0,296
Álcool Isop. + Estufa a 70°C	0,546 - 3,259	0,099 - 0,266
Álcool Isop. + Estufa a 100°C	0,507 - 2,615	0,134 - 0,243

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que:

- Quanto aos métodos de paralisação, os métodos que incluíram vácuo não alteraram significativamente a morfologia da fase etringita, sendo que para todas as amostras submetidas a tratamento térmico há uma diminuição na faixa de tamanho dos cristais, indicando perda de água de cristalização, possivelmente associada as moléculas de água ligadas pelas fracas ligações de hidrogênio na estrutura cristalina.

- Nas condições do estudo observou-se que a reação de hidratação continuou ao longo dos 28 dias.

- Quanto à influência das composições, as adições de sulfato nas amostras proporcionaram uma maior formação de etringita. Enquanto à adição de nanocarbonato de cálcio não promoveu a formação de etringita, mas de fases carbonatadas, possivelmente carbosulfoaluminatos e/ou carboaluminatos.

- A temperatura da secagem é fator crucial para alterar os parâmetros dos cristais da etringita. Nota-se em temperaturas mais altas cristais menos desenvolvidos, e faixas de tamanho reduzidas, refletindo a perda de água de cristalização para temperaturas mais altas. Independentemente da temperatura as amostras submetidas ao vácuo preservam melhor a estrutura cristalina da etringita.

REFERÊNCIAS

1. SATO, K; SAITO, T; SAEKI, T. Effect of Coexisting Materials on Secondary Ettringite Formation. XV International Conference on Durability of Building Materials and Components. 2020.
2. LUO, S; LIU, M; YANG, L; CHANG, J; Effects of drying techniques on the crystal structure and morphology of ettringite. Construction and Building Materials, 2019.
3. SHAMAA, M. A.; LAVAUD, S.; DIVET, L.; COLLIAT, J.B.; NAHAS, G.; TORRENTI, J.M. Influence of limestone filler and of the size of the aggregates on DEF. Cement and Concrete Composites. v.71. 2016.
4. SANTOS, H. C. Influência de nanopartículas de carbonato de cálcio na formação de etringita tardia em pastas de cimento submetidas à cura térmica. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão-SE. 2020.
5. KNAPEN, E; CIZER, O; BALEN, K.V; GEMERT, D. V. Effect of free water removal from early-age hydrated cement pastes on thermal analysis. Construction and Building Materials, 2009.
6. LIU, M.; LUO, S.; YANG, L.; REN, J. Influence of water removal techniques on the composition and microstructure of hardened calcium sulfoaluminate cement pastes. Materials and Structures, 2020.
7. KORPA, A.; TRETTIN, R. The influence of different drying methods on cement paste microstructures as reflected by gas adsorption: Comparison between freeze-drying (F-drying), D-drying, P-drying and oven-drying methods. Cement and Concrete Research, 2006.
8. ZHANG, J.; SCHERER, G. W. Comparison of methods for arresting hydration of cement. Cement and Concrete Research, 2011.
9. SNOECK, D.; VELASCO, L.F.; MIGNON, A.; VLIERBERGHE, S. V.; DUBRUEL, P.; LODEWYCKX, P.; BELIE, N. D. The influence of different drying techniques on the water sorption properties of cement-based materials. Cement and Concrete Research. 2014.
10. GALAN, I; BELTAGUI, H; GARCÍA-MATÉ, M; GLASSER, F.P; IMBABI, M. S; Impact of drying on pore structures in ettringite-rich cements. Cement and Concrete Research, 2016.
11. GALLE, C. Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. Cement and Concrete Research, 2001.
12. XI, Y. China Building Materials Academy, Beijing, China, Private Communication. 1989.

13. SAN, S.; LI, N.; TAO, Y.; ZHANG, W.; CHING, W-Y. Understanding the atomic and electronic origin of mechanical property in thaumasite and ettringite mineral crystals. *Journal American Ceramic Society*. 2018.
14. LAPEYRE, J. et al., Influence of water activity on hydration of tricalcium aluminate-calcium sulfate systems. *Journal The American Ceramic Society*. 2020.
15. GALAN, I; BELTAGUI, H; GARCÍA-MATÉ, M; GLASSER, F.P; IMBABI, M. S; Impact of drying on pore structures in ettringite-rich cements. *Cement and Concrete Research*, 2016.
16. ZHOU, Q.; LACHOWSKI, EE; GLASSER, FP. Metaettringite, a decomposition product of ettringite. *Cement and concrete research*. 2004.
17. LOTHENBACH, B., LE, G., GALLUCCI, E., SCRIVENER, K.. Influence of limestone on the hydration of Portland cements, v. 38. 2008.
18. FRANUS, W; PANEK, R; WDOWN, M. SEM Investigation of Microstructures in Hydration Products of Portland Cement. 2nd International Multidisciplinary Microscopy and Microanalysis Congress, Springer Proceedings in Physics 164, 2015.
19. MEHTA, P. Kumar & MONTEIRO, Paulo J. M. *Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais*. 3. ed. São Paulo, IBRACON, 2008.
20. KATSIOTI, M; PATSIKAS, N.; PIPILIKAKI, P.; KATSOTIS, N; MIKEDI, K.; CHANIOTAKS, M. Delayed ettringite formation (DEF) in mortars of white cement. *Construction and Building Materials*. 2011
21. GABROVSEK, R., VUK, T., KAUCIC, V. Evaluation of the Hydration of Portland Cement Containing Various Carbonates by Means of Thermal Analysis. *Acta Chim. Slov.* v. 53. 2006.

EFFECTS OF DRYING METHODS ON ETRINGITE FORMATION AND MORPHOLOGY IN CEMENT PASTE CONTAINING CALCIUM NANOCARBONATE.

ABSTRACT

Several studies have shown that it is not only the presence or absence of delayed ettringite, but also the morphology and distribution of ettringite in the microstructure of the cementitious matrix that influences the expansion process of cementitious materials and components. The characterization and analysis of the microstructure of cementitious matrices requires stopping the hydration reaction. Several drying methods are used individually or in combination, but little is known about how they can affect the evolution of ettringite, and in the presence of additives or cement substitutes. The effects of drying methods on the formation and morphology of ettringite and in the presence of calcium nanocarbonate were studied. Portland cement pastes were prepared with calcium sulfate addition and calcium nanocarbonate replacement. After 24 hours of hydration, the samples were submitted to drying with the following conditions: (a) isopropyl alcohol followed by an oven with air circulation at 40°C, 70°C and 100°C; (b) isopropyl alcohol followed by vacuum, at 45KPa; (c) vacuum at 45KPa; (d) no drying. Samples with 24 h and 28 days were characterized by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and thermal analysis (DTA/DTG). The drying methods that included vacuum did not significantly alter the morphology of the ettringite phase, and for samples submitted to heat treatment above 70 °C there is a decrease in the crystal size range, indicating loss of crystallization water, possibly associated with water molecules linked by weak hydrogen bonds in the crystal structure. The additions of sulfate in the samples provided a greater formation of ettringite. While the simultaneous addition of sulfate and calcium nanocarbonate did not promote the formation of higher contents of ettringite. The drying temperature is a crucial factor to change the parameters of the ettringite crystals. At higher temperatures, less developed crystals and reduced size ranges are observed, reflecting the loss of water of crystallization. Regardless of temperature, samples submitted to vacuum better preserve the crystalline structure of ettringite. It is noteworthy that characterizations and interpretations of the size and distribution of ettringite crystals can lead to erroneous conclusions regarding predictions and possible expansion effects caused by the presence of late ettringite, resulting from the method of drying the hydration reaction that affect its morphology. It is essential to control the drying conditions of the samples, because it also modifies the decomposition of the CSH phases present.

Keywords: morphology, ettringite, nanocarbonate, portland cement, drying methods.