

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

EVOLUÇÃO DE FASES DURANTE A HIDRATAÇÃO DO CIMENTO
PORTLAND BRASILEIRO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Beatriz Gonçalves

São Carlos - SP
2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

EVOLUÇÃO DE FASES DURANTE A HIDRATAÇÃO DO CIMENTO
PORTLAND BRASILEIRO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Beatriz Gonçalves

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRA EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga
Coorientador: Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa
Agência Financiadora: CAPES/PROEX - Processo 88887.334495/2019-00
CNPq/SET-G – Processo 350450/2019-6

São Carlos - SP
2021

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Sergio e Rosangela, e minha irmã, Cecilia, pelo incentivo aos estudos e apoio incondicional.

Ao meu companheiro Gérson pela compreensão e encorajamento em todos os momentos.

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Itajubá (2017).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Beatriz Gonçalves, realizada em 03/03/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga (UFSCar)

Prof. Dr. Almir Sales (UFSCar)

Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli (UFRN)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga e coorientador Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa por todo conhecimento transmitido e confiança no meu trabalho, especialmente quando aceitei a oportunidade de alteração de tema.

Ao Prof. Dr. Almir Sales e Prof. Dr. Márcio Morelli pela valorosa contribuição no processo de qualificação de mestrado.

Ao Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Saint-Gobain em Capivari/SP, *Saint-Gobain Research Brasil* (SGR Brasil), pelos recursos necessários para o desenvolvimento deste projeto e pelo suporte para o desenvolvimento da dissertação, particularmente ao Me. Caio Exposito. Agradeço também à equipe técnica pela amizade, em especial aos colegas Tiago Lima e Paula Guedes pela disponibilidade para auxiliar nas análises laboratoriais.

Ao departamento técnico da Quartzolit por cederem a matéria-prima e pela execução dos ensaios de resistência à compressão.

Aos especialistas de aplicação da Panalytical, Me. Leandro Almeida e Dr. Luciano Gobbo, pelas importantes discussões durante o desenvolvimento do projeto.

Aos colegas do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), os quais não posso deixar de agradecer, por todo companheirismo durante meu primeiro ano no PPGCEM, especialmente ao mestrando Gabriel Campesan e ao estagiário Victor Eduardo Venerando Silva, *in memoriam*.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa de estudos, processo nº 88887.334495/2019-00, pelo período de 01/03/2019 a 31/12/2019.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa de estudos, processo nº 350450/2019-6, pelo período de 01/01/2020 a 28/02/2021. O estudo é parte do projeto CNPq 403840/2019-8 “Mecanismo de Hidratação do Cimento Portland Brasileiro e Suas Interações

com Aditivos por Difração de Raios X”, no âmbito do Programa Inova Talentos pelo período de 14 meses.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

A mineralogia e a hidratação de cimentos regem diversas propriedades físico-químicas de produtos cimentícios. A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) publicou em 2018 a norma NBR 16697, responsável pela unificação de oito normas referentes ao cimento Portland. As principais alterações se deram na composição, com acréscimos no teor de adições permitidas. O aumento no intervalo de adição nos cimentos provocou a necessidade de uma caracterização mineralógica extensiva e de análise da evolução de fases durante a hidratação. O projeto tem como objetivo a compreensão da evolução de fases durante a hidratação de dois cimentos Portland comerciais (CP II-F 40) utilizando-se a DRX, com enfoque na técnica *in situ*, a qual teve os resultados confrontados com a técnica convencional *ex situ*. Para a compreensão da evolução de fases durante a hidratação, foi adotada a seguinte metodologia: caracterização dos cimentos em pó (anidro), caracterização das pastas cimentícias com diferentes idades de hidratação (entre 15 minutos e 28 dias), caracterização *in situ* e *ex situ* da evolução das fases durante a hidratação. Ensaios complementares normalizados de termogravimetria (TGA) e de resistência à compressão foram realizados, sendo os resultados relacionados com a evolução de fases. O cimento que possui maiores teores de alita e aluminato apresentou desenvolvimento mais rápido das fases C-S-H e portlandita e formação mais pronunciada de fases AFm. A DRX *ex situ* tornou possível a quantificação dos teores de cada constituinte ao longo do tempo, incluindo o conteúdo amorfo, e se mostrou eficaz na identificação de hidratos de aluminato que podem afetar a performance de cimentos CP II-F. O método *in situ* oferece economia de tempo, mas ainda é necessário o desenvolvimento de métodos mais acessíveis para rápida quantificação.

Palavras-chave: Cimento Portland; Hidratação; Difração de Raios X; Método de Rietveld; ABNT NBR 16697; Monocarbonato; Hemicarbonato; DRX *in situ*; DRX *ex situ*.

ABSTRACT

EVOLUTION OF PHASES DURING HYDRATION OF BRAZILIAN PORTLAND CEMENT BY X-RAY DIFFRACTION

The physicochemical properties of cementitious materials are determined by the mineralogy and hydration process of the cement. In 2018, the ABNT NBR 16697 standard was published, unifying eight standards related to Portland cement. The main changes occurred in the composition, with the increase of the permitted content of the additions. The increase of the addition content in the cement indicated the need of a better understanding of its mineralogy and phase evolution upon hydration. The project aims to understand phases evolution during the hydration of two commercial Portland cements (CP II-F 40) using XRD, focusing on the *in situ* technique, which had the results compared with the conventional *ex situ* technique. To understand phases development during hydration, the following methodology were adopted: powdered cements characterization (anhydrous), cementitious pastes characterization with different hydration ages (from 15 minutes to 28 days), *in situ* and *ex situ* characterization of the phases progress within hydration. Complementary standardized thermogravimetry analysis (TGA) and compression tests were performed, and the results related to the evolution of phases. The cement with higher alite and aluminate levels showed faster C-S-H and portlandite phase development and more pronounced formation of AFm phases. The *ex situ* XRD made it possible to quantify the contents of each constituent over time, including amorphous content, and proved to be effective in identifying aluminate hydrates that can affect the performance of CP II-F cements. The *in situ* method offers time savings, but it is still necessary to develop more accessible approaches for rapid quantification.

Keywords: Portland cement; Hydration; X-ray Diffraction; Rietveld method; ABNT NBR 16697; Monocarbonate; Hem carbonate; XRD *in situ*; XRD *ex situ*.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
PRINCIPAIS SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	7
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	9
3.1 Cimento Portland	9
3.2 Cimento Portland brasileiro e os cimentos CP II-F.....	11
3.3 Constituintes anidros.....	13
3.4 Hidratação e constituintes do cimento hidratado.....	16
3.5 Efeito fíler e reação do calcário em cimentos Portland	24
3.6 Fenômenos potencialmente transformadores de fases cristalinas.....	28
3.6.1 Parada de hidratação.....	29
3.6.2 Carbonatação.....	31
3.7 Difração de Raios X: determinação de fases	32
3.7.1 Análise qualitativa de fases.....	33
3.7.2 Análise quantitativa de fases.....	37
3.7.3 Quantificação de fase amorfa pelo método do padrão externo.....	39
3.7.4 DRX <i>in situ</i>	41
3.8 Métodos tradicionais de quantificação	46
3.9 Determinação do grau de hidratação	48
3.10 Considerações finais da revisão da literatura	51
4 MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1 Determinação da composição química	54
4.2 Distribuição granulométrica e densidade	54

4.3	Difração de Raios X	55
4.3.1	Tratamento de dissolução seletiva	55
4.3.2	Estratégias de análise qualitativa e quantitativa.....	56
4.3.3	DRX <i>in situ</i>	57
4.4	Preparo de pasta cimentícia	59
4.5	Parada de hidratação.....	60
4.6	Análise termogravimétrica.....	61
4.7	Resistência à compressão	62
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1	Caracterização do cimento anidro.....	63
5.1.1	Composição química.....	63
5.1.2	Distribuição granulométrica e densidade	64
5.1.3	Análise termogravimétrica.....	65
5.1.3.1	Sulfatos de cálcio	65
5.1.3.2	Portlandita, carbonatos de cálcio e quantificação de água	68
5.1.4	Difração de Raios X	71
5.1.4.1	Análise qualitativa e tratamento de dissolução seletiva	71
5.1.4.2	Análise quantitativa pelo método de Rietveld.....	74
5.1.5	Caracterização anidra pelas diferentes técnicas.....	77
5.2	Caracterização das pastas cimentícias.....	79
5.2.1	Parada de hidratação.....	79
5.2.1.1	Análise termogravimétrica.....	81
5.2.1.2	DRX <i>ex situ</i>	85
5.2.2	Estimativa de teores de fase a partir das reações químicas	90
5.2.3	DRX <i>in situ</i>	92
5.2.4	Caracterização da pasta cimentícia por diferentes técnicas	97
5.3	Resistência à compressão	100
5.4	Discussão geral dos resultados	102
6	CONCLUSÕES	109
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	111
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113
	APÊNDICE A.....	125

APÊNDICE B.....	133
APÊNDICE C	141

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1.1 – Normas unificadas pela ABNT NBR 16697:2018 [1,2].	1
Tabela 1.2 – Quadro sinóptico contendo as principais publicações e evolução do tema.	3
Tabela 3.1 – Categorias de cimento Portland em função da composição [27].	12
Tabela 3.2 – Nomenclatura cimentícia de óxidos constituintes dos cimentos [29].	13
Tabela 3.3 – Constituintes anidros do cimento Portland [38].	14
Tabela 3.4 – Constituintes hidratados do cimento Portland [29].	16
Tabela 3.5 – Massas e volumes molares de fases anidras e hidratadas [48,49].	23
Tabela 3.6 – Influência das fases mineralógicas do cimento no processo de hidratação [50].	24
Tabela 3.7 – Referências ICSD para fases anidras e hidratos [39].	34
Tabela 3.8 – Picos identificáveis e referências ICDD para fases anidras [40].	35
Tabela 3.9 – Relação entre as propriedades dos picos e os parâmetros de estrutura cristalina e seu refinamento em Rietveld [39].	39
Tabela 3.10 – Coeficiente de absorção de massa para alguns óxidos [68].	41
Tabela 3.11 – Valores mínimos, máximos e típicos para cada óxido presente na composição de fases mineralógicas majoritárias do clínquer [84].	48
Tabela 3.12 – Reações com o aumento de temperatura na pasta cimentícia [89].	51
Tabela 4.1 – Configurações do difratômetro para análises em pó no modo reflexão.	55
Tabela 4.2 – Configurações alteradas no difratômetro para análises <i>in situ</i> de pasta cimentícia no modo transmissão.	58
Tabela 4.3 – Tolerâncias de idade conforme norma ABNT NBR 7215 [91].	61
Tabela 4.4 – Configurações do analisador térmico e condições utilizadas.	61
Tabela 5.1 – Composição química por Fluorescência de Raios X (em porcentagem de massa).	63

Tabela 5.2 – Proporções dos compostos do clínquer obtidos pelo método de Bogue (expresso em porcentagem de massa).....	64
Tabela 5.3 – Coeficiente de absorção de massa para os cimentos.	64
Tabela 5.4 – Parâmetros de tamanho de partícula dos cimentos (expressos em μm).	65
Tabela 5.5 – Valores de densidade medida em picnômetro (expressa em g/cm^3).	65
Tabela 5.6 – Teor das fases de sulfato de cálcio para amostras cimentícias, quantificado por TGA (expresso em porcentagem de massa).	67
Tabela 5.7 – Teor de SO_3 para amostras cimentícias, quantificado por TGA (expresso em porcentagem de massa).	68
Tabela 5.8 – Teor de fases para amostras cimentícias, quantificado por TGA na condição para quantificação das fases de portlandita e calcita (expresso em porcentagem de massa).	71
Tabela 5.9 – Presença de fases mineralógicas nos cimentos analisados.	73
Tabela 5.10 – Faixas de concentração por componente cimentício, fornecidas por cada fabricante na FISPQ e limites mínimos e máximos admissíveis estabelecidos pela ABNT NBR 16697:2018.	74
Tabela 5.11 – Composição mineralógica dos cimentos anidros quantificada por Difração de Raios X (expressa em $\text{g}/100 \text{ g}$). Dado o arredondamento do software, é possível que o somatório das fases seja diferente de 100.	76
Tabela 5.12 – Composição química pelo cálculo de Bogue reverso (em porcentagem de massa).	77
Tabela 5.13 – Idade experimental de amostras de parada de hidratação para ambos os cimentos (em horas:minutos).	80
Tabela 5.14 – Perda de massa de 50 a 550 °C e teor de água quimicamente ligada obtido pela análise termogravimétrica (em porcentagem de massa).	82
Tabela 5.15 – Perda de massa observada nas proximidades da faixa teórica de 450 a 550 °C e teor de fase portlandita obtido pela análise termogravimétrica (em porcentagem de massa).	84
Tabela 5.16 – Coeficiente de absorção de massa para as diferentes idades de hidratação em cada cimento.	85

Tabela 5.17 – Composição mineralógica, em diferentes idades de hidratação, quantificada por DRX <i>ex situ</i> conforme método do padrão externo para C1 (em g/100 g de cimento anidro).....	88
Tabela 5.18 – Composição mineralógica, em diferentes idades de hidratação, quantificada por DRX <i>ex situ</i> conforme método do padrão externo para C2 (em g/100 g de cimento anidro).....	88
Tabela 5.19 – Grau de hidratação global dos cimentos em diferentes idades de hidratação (em porcentagem).	90
Tabela 5.20 – Teores de fase portlandita e C-S-H estimados a partir da reação de dissolução da alita (em g/100 g de cimento anidro).	91
Tabela 5.21 – Teores de fase etringita estimados a partir da reação de dissolução da gipsita (em g/100 g de cimento anidro).	91
Tabela 5.22 – Composição mineralógica, em diferentes idades de hidratação, quantificada por DRX <i>in situ</i> conforme método de Rietveld para C1 (em g/100 g de cimento anidro).....	96
Tabela 5.23 – Composição mineralógica, em diferentes idades de hidratação, quantificada por DRX <i>in situ</i> conforme método de Rietveld para C2 (em g/100 g de cimento anidro).....	96
Tabela 5.24 – Valores de resistência à compressão individual, resistência à compressão média e desvio relativo máximo, em cada idade.	101

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 – Publicações disponíveis na base <i>Web of Science</i> , para a expressão de pesquisa “ <i>TS=(cement* AND hydrat* AND x-ray diffraction AND Rietveld)</i> ” [6].	2
Figura 3.1 – Diagrama CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ com composições químicas de cimento Portland e SCMs típicos [adaptado] [31,32].	10
Figura 3.2 – Composição por constituinte na pasta cimentícia para um cimento Portland típico, com 28 dias, razão a/c de 0,5 (expresso em porcentagem de massa) [adaptado] [29].	17
Figura 3.3 – Curva de calorimetria isotérmica da hidratação de um cimento Portland CPI, razão a/c de 0,5 [adaptado] [39].	19
Figura 3.4 – Representação do mecanismo de hidratação durante a cinética de hidratação [adaptado] [46].	20
Figura 3.5 – Desenvolvimento microestrutural durante a hidratação do cimento Portland [adaptado] [47].	21
Figura 3.6 – Esquema da cinética de hidratação do cimento [adaptado] [37].	21
Figura 3.7 – Modelagem termodinâmica do desenvolvimento de fases em uma pasta de cimento Portland hidratada a 20 °C [adaptado] [39].	22
Figura 3.8 – Efeito do fíler calcário na hidratação do cimento [adaptado] [56].	27
Figura 3.9 – Configuração para remoção de isopropanol por filtração à vácuo [adaptado] [39].	31
Figura 3.10 – Micrografia de um cristal de portlandita com cristais de CaCO ₃ [63].	32
Figura 3.11 – Padrões de DRX em pó de uma pasta de cimento Portland em diferentes idades de hidratação (Gy – gipsita, Pt – portlandita e Et – etringita) [64].	33
Figura 3.12 – Comparação de difratogramas de amostras de cimento Portland submetidas a tratamentos de dissolução seletiva [adaptado] [39].	36
Figura 3.13 – Padrão refinado de uma pasta cimentícia a 23 °C e razão a/c de 0,5 após 22 h de hidratação [adaptado] [66].	37

Figura 3.14 – Difração de Raios X de pasta de hidróxido de cálcio contendo adição pozolânica [67].	40
Figura 3.15 – Geometrias experimentais utilizadas em DRX <i>in situ</i> de amostras cimentícias, em (a) reflexão, em (b) transmissão com tubo capilar e em (c) transmissão com amostra plana [adaptado] [73].	43
Figura 3.16 – Suporte contendo pastas cimentícias entre filmes finos [71].	43
Figura 3.17 – Comparação do padrão de DRX considerando preparações <i>in situ</i> e estado fresco [adaptado] [28].	44
Figura 3.18 – Difractograma de DRX <i>in situ</i> para uma amostra cimentícia [adaptado] [81].	46
Figura 3.19 – TGA/DTG de um cimento Portland hidratado contendo 4 %p de calcário, razão a/c de 0,4 [adaptado] [39].	51
Figura 4.1 – Fluxograma da caracterização de amostras cimentícias.	54
Figura 4.2 – Procedimento de cálculo para determinação da composição de fases da pasta cimentícia nos ensaios <i>ex situ</i> (H_{ligada} é a água cristalina ligada).	57
Figura 4.3 – Conjunto de preparação de amostras para modo transmissão.	58
Figura 4.4 – Procedimento de cálculo para determinação da composição de fases da pasta cimentícia nos ensaios <i>in situ</i> (H_{livre} é a água livre na pasta) [adaptado] [12].	59
Figura 4.5 – Método usado para preparação de amostras para DRX [adaptado] [28].	60
Figura 5.1 – Distribuição de tamanho de partícula de amostras cimentícias.	64
Figura 5.2 – DTG de amostras cimentícias na condição para quantificação das fases do gesso.	66
Figura 5.3 – TGA/DTG de C1 na condição para quantificação das fases do gesso.	67
Figura 5.4 – TGA/DTG de C2 na condição para quantificação das fases do gesso.	67
Figura 5.5 – DTG de amostras cimentícias na condição para quantificação de calcita e portlandita.	69

Figura 5.6 – TGA/DTG de C1 na condição para quantificação das fases portlandita e calcita.	70
Figura 5.7 – TGA/DTG de C2 na condição para quantificação das fases portlandita e calcita.	70
Figura 5.8 – Difratoograma do efeito de dissolução seletiva para C1.	72
Figura 5.9 – Difratoograma do efeito de dissolução seletiva para C2.	72
Figura 5.10 – Difratoograma após refinamento para C1 anidro.	75
Figura 5.11 – Difratoograma após refinamento para C2 anidro.	75
Figura 5.12 – Composição e limites mínimos e máximos admissíveis estabelecidos pela ABNT NBR 16697:2018.....	77
Figura 5.13 – Quantificação de óxidos, em (a) C1 e (b) C2 (em g/100 g). Elementar – FRX, Mineralógica – Bogue Reverso.	78
Figura 5.14 – Quantificação de compostos cimentícios, em (a) C1 e (b) C2 (em g/100 g). Elementar – Bogue, Mineralógica – DRX.....	79
Figura 5.15 – Cimento anidro e amostras de parada de hidratação com aumento da idade no sentido horário, em (a) C1 e (b) C2.	80
Figura 5.16 – Evolução da análise termogravimétrica para C1.....	81
Figura 5.17 – Evolução da análise termogravimétrica para C2.....	82
Figura 5.18 – Quantificação de água quimicamente ligada obtida pela análise termogravimétrica.....	83
Figura 5.19 – Difratoogramas <i>ex situ</i> para C1.....	86
Figura 5.20 – Difratoogramas <i>ex situ</i> para C2.....	87
Figura 5.21 – Difratoogramas <i>in situ</i> até 24 horas para C1.....	92
Figura 5.22 – Difratoogramas <i>in situ</i> até 24 horas para C2.....	93
Figura 5.23 – Difratoogramas <i>in situ</i> para C1.....	94
Figura 5.24 – Difratoogramas <i>in situ</i> para C2.....	95
Figura 5.25 – Quantificação de portlandita em idades de hidratação, em (a) C1 e (b) C2 (em g/100 g de cimento anidro).....	98
Figura 5.26 – Quantificação de etringita em idades iniciais de hidratação, em (a) C1 e (b) C2 (em g/100 g de cimento anidro).....	99
Figura 5.27 – Quantificação de fase amorfa e estimativa de C-S-H em diferentes idades, em (a) C1 e (b) C2 (em g/100 g de cimento anidro).....	100

Figura 5.28 – Resistência a compressão de argamassas nas idades de 1, 3, 7, 14 e 28 dias, respectivos desvio padrão e requisitos mínimos conforme norma NBR 16697.....	101
Figura 5.29 – Evolução da composição mineralógica <i>ex situ</i> para C1.	102
Figura 5.30 – Evolução da composição mineralógica <i>ex situ</i> para C2.	103
Figura 5.31 – Evolução da composição mineralógica <i>in situ</i> para C1.	103
Figura 5.32 – Evolução da composição mineralógica <i>in situ</i> para C2.	104
Figura 5.33 – Difractogramas de cimentos com idades superiores a 1 dia, em (a) C1 e (b) C2. Reflexos das fases etringita, hemicarbonato, monocarbonato e ferrita estão indicados.	105
Figura A.1 – TGA/DTG de C1 hidratado por 1 hora.	125
Figura A.2 – TGA/DTG de C1 hidratado por 2 horas.	125
Figura A.3 – TGA/DTG de C1 hidratado por 4 horas.	126
Figura A.4 – TGA/DTG de C1 hidratado por 6 horas.	126
Figura A.5 – TGA/DTG de C1 hidratado por 1 dia.....	127
Figura A.6 – TGA/DTG de C1 hidratado por 7 dias.....	127
Figura A.7 – TGA/DTG de C1 hidratado por 14 dias.....	128
Figura A.8 – TGA/DTG de C1 hidratado por 28 dias.....	128
Figura A.9 – TGA/DTG de C2 hidratado por 1 hora.	129
Figura A.10 – TGA/DTG de C2 hidratado por 2 horas.	129
Figura A.11 – TGA/DTG de C2 hidratado por 4 horas.	130
Figura A.12 – TGA/DTG de C2 hidratado por 6 horas.	130
Figura A.13 – TGA/DTG de C2 hidratado por 1 dia.....	131
Figura A.14 – TGA/DTG de C2 hidratado por 7 dias.....	131
Figura A.15 – TGA/DTG de C2 hidratado por 14 dias.....	132
Figura A.16 – TGA/DTG de C2 hidratado por 28 dias.....	132
Figura B.1 – Refinamento de C1 hidratado <i>ex situ</i> por 1 hora.	133
Figura B.2 – Refinamento de C1 hidratado <i>ex situ</i> por 2 horas.....	133
Figura B.3 – Refinamento de C1 hidratado <i>ex situ</i> por 4 horas.....	134
Figura B.4 – Refinamento de C1 hidratado <i>ex situ</i> por 6 horas.....	134
Figura B.5 – Refinamento de C1 hidratado <i>ex situ</i> por 1 dia.....	135
Figura B.6 – Refinamento de C1 hidratado <i>ex situ</i> por 7 dias.	135

Figura B.7 – Refinamento de C1 hidratado <i>ex situ</i> por 14 dias.	136
Figura B.8 – Refinamento de C1 hidratado <i>ex situ</i> por 28 dias.	136
Figura B.9 – Refinamento de C2 hidratado <i>ex situ</i> por 1 hora.	137
Figura B.10 – Refinamento de C2 hidratado <i>ex situ</i> por 2 horas.	137
Figura B.11 – Refinamento de C2 hidratado <i>ex situ</i> por 4 horas.	138
Figura B.12 – Refinamento de C2 hidratado <i>ex situ</i> por 6 horas.	138
Figura B.13 – Refinamento de C2 hidratado <i>ex situ</i> por 1 dia.	139
Figura B.14 – Refinamento de C2 hidratado <i>ex situ</i> por 7 dias.	139
Figura B.15 – Refinamento de C2 hidratado <i>ex situ</i> por 14 dias.	140
Figura B.16 – Refinamento de C2 hidratado <i>ex situ</i> por 28 dias.	140
Figura C.1 – Refinamento de C1 hidratado <i>in situ</i> por 1 hora.	141
Figura C.2 – Refinamento de C1 hidratado <i>in situ</i> por 2 horas.	141
Figura C.3 – Refinamento de C1 hidratado <i>in situ</i> por 4 horas.	142
Figura C.4 – Refinamento de C1 hidratado <i>in situ</i> por 6 horas.	142
Figura C.5 – Refinamento de C1 hidratado <i>in situ</i> por 1 dia.	143
Figura C.6 – Refinamento de C1 hidratado <i>in situ</i> por 7 dias.	143
Figura C.7 – Refinamento de C1 hidratado <i>in situ</i> por 14 dias.	144
Figura C.8 – Refinamento de C1 hidratado <i>in situ</i> por 28 dias.	144
Figura C.9 – Refinamento de C2 hidratado <i>in situ</i> por 1 hora.	145
Figura C.10 – Refinamento de C2 hidratado <i>in situ</i> por 2 horas.	145
Figura C.11 – Refinamento de C2 hidratado <i>in situ</i> por 4 horas.	146
Figura C.12 – Refinamento de C2 hidratado <i>in situ</i> por 6 horas.	146
Figura C.13 – Refinamento de C2 hidratado <i>in situ</i> por 1 dia.	147
Figura C.14 – Refinamento de C2 hidratado <i>in situ</i> por 7 dias.	147
Figura C.15 – Refinamento de C2 hidratado <i>in situ</i> por 14 dias.	148
Figura C.16 – Refinamento de C2 hidratado <i>in situ</i> por 28 dias.	148

PRINCIPAIS SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Notação Cimentícia

Símbolo	Significado	Fórmula química
A	Óxido de alumínio / Alumina	Al_2O_3
C	Óxido de cálcio / Cal	CaO
c	Dióxido de carbono / Gás carbônico	CO_2
F	Óxido de ferro (III) / Hematita	Fe_2O_3
H	Óxido de hidrogênio / Água	H_2O
M	Óxido de magnésio / Periclásio	MgO
S	Dióxido de silício / Sílica	SiO_2
\$	Trióxido de enxofre	SO_3
C\$	Sulfato de cálcio / Anidrita	$CaSO_4$
C\$H _{1/2}	Hemidrato / Bassanita	$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$
C\$H ₂	Sulfato de cálcio di-hidratado / Gipsita	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
C ₂ S	Silicato dicálcico / Belita	Ca_2SiO_4
C ₄ AF	Ferroaluminato tetracálcico / Ferrita	Ca_2AlFeO_5
C ₃ S	Silicato tricálcico / Alita	Ca_3SiO_5
C ₃ A	Aluminato tricálcico / Aluminato	$Ca_3Al_2O_6$
CH	Hidróxido de cálcio / Portlandita	$Ca(OH)_2$
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado	$xCaO \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$
C ₆ A\$ ₃ H ₃₂	Etringita	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$
C ₄ A\$H ₁₂	Monosulfoaluminato	$Ca_4Al_2(SO_4)(OH)_{12} \cdot 6H_2O$
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas	
a/c	Razão água/cimento	
CP	Cimento Portland	
CP II-F	Cimento Portland composto com material carbonático	
DRX	Difração de Raios X	
NBR	Norma Brasileira	

1 INTRODUÇÃO

Foi publicada em julho de 2018 a norma técnica ABNT NBR 16697 (Cimento Portland – Requisitos), responsável pela unificação de oito normas de especificação referentes ao cimento Portland em documento único, seguindo exemplos internacionais, com objetivo de facilitar a consulta e diferenciação dos vários tipos de cimento [1]. A necessidade de modernização era comum a produtores e consumidores, uma vez que a maioria das normas não era revisada há praticamente 25 anos, conforme Tabela 1.1.

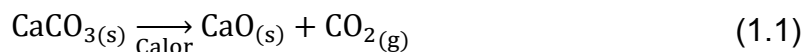
Tabela 1.1 – Normas unificadas pela ABNT NBR 16697:2018 [1,2].

Norma	Tipo de cimento	Ano de publicação
ABNT NBR 5732	Cimento Portland Comum – CP I e CP I-S	1991
ABNT NBR 11578	Cimento Portland Composto – CP II	
ABNT NBR 5735	Cimento Portland de Alto Forno – CP III	
ABNT NBR 5736	Cimento Portland Pozolânico – CP IV	
ABNT NBR 5733	Cimento Portland de Alta Resistência Inicial – CP V-ARI	
ABNT NBR 5737	Cimento Portland Resistente a Sulfatos – RS	1992
ABNT NBR 13116	Cimento Portland de Baixo Calor de Hidratação – BC	1994
ABNT NBR 12989	Cimento Portland Branco – CPB	1993

As principais alterações se deram na composição, com incrementos no teor de adições permitidas. A norma aumentou o teor máximo de material carbonático em 5% para todos os tipos de cimento, exceto o CP II-F, cujo teor máximo permitido passou de 10% para 25%. Além disso, o teor de escória granulada de alto-forno no CP III passou de 70% para 75%. Essas alterações visam a adoção de alternativas para diminuir as emissões de CO₂ por tonelada de cimento produzido, inerente ao processo de produção, conforme recomendação do *Cement Technology Roadmap Brazil 2050* [3].

A substituição parcial de clínquer por pó de calcário ou fíler de calcário na formulação do cimento é uma alternativa para a redução das emissões de CO₂, já que o fíler dispensa tratamento térmico. Calcário é uma rocha composta majoritariamente pelos minerais calcita e aragonita, diferentes formas cristalinas de carbonato de cálcio CaCO₃ [4]. O processo de fabricação do clínquer, principal componente do cimento, envolve a calcinação do calcário,

que é a decomposição química do carbonato de cálcio, resultando em dióxido de carbono e em óxido de cálcio, segundo a Equação 1.1.



A cada 1.000 kg de calcita calcinada, são gerados 560 kg de óxido de cálcio e 440 kg de dióxido de carbono. A calcinação produz aproximadamente 52% das emissões totais de gases [5]. O restante dos gases é emitido devido à queima dos combustíveis, geralmente não renováveis, utilizados no processo de combustão no interior de um forno rotativo.

O aumento no intervalo de adição permitido ao clínquer de maneira geral provocou a necessidade da melhor compreensão da evolução de fases durante a hidratação do cimento. Mesmo que requisitos de desempenho tenham sido mantidos, não se pode prever que diferentes formulações se comportem de maneira semelhante em aplicações não convencionais do cimento Portland, como por exemplo em processos para produção de fibrocimento, em revestimentos internos de tubos por centrifugação, em cimentos para a indústria do petróleo e em outras aplicações que dependem fortemente da química do cimento. Isso porque as reações de hidratação de sistemas contendo cimentos ainda não são quantitativamente conhecidas, e análises envolvendo a técnica de DRX e o método de Rietveld começaram a ser estudadas nos últimos anos, conforme Figura 1.1.

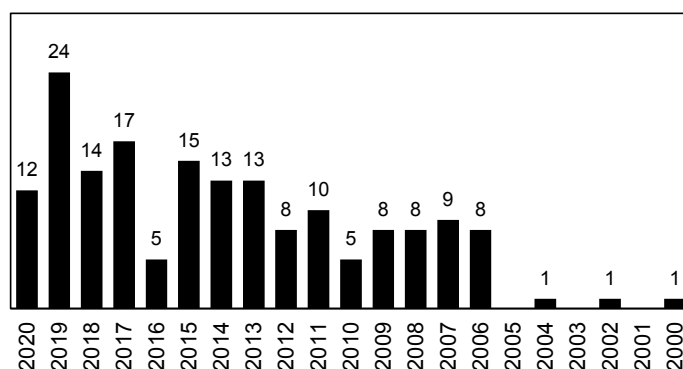


Figura 1.1 – Publicações disponíveis na base *Web of Science*, para a expressão de pesquisa “TS=(cement* AND hydrat* AND x-ray diffraction AND Rietveld)” [6].

As principais produções científicas que permitiram avanços no tópico estão resumidas em um quadro sinóptico na Tabela 1.2. A coluna de metodologia contém palavras-chave relacionadas aos materiais e métodos utilizados em cada publicação. Os critérios principais considerados foram número de citações e relevância.

Tabela 1.2 – Quadro sinóptico contendo as principais publicações e evolução do tema.

Referência	Título	Objetivo	Metodologia	Conclusões
Scrivener et al. 2004 [7]	<i>Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods</i>	Estudo piloto; hidratação de CP típico.	a/c 0,4; padrão interno; câmara climática acoplada; fatias; 1, 2, 3, 7, 14 e 28 dias; isopropanol; TGA; MEV.	Rietveld é um método promissor para o estudo quantitativo das fases da pasta durante a hidratação.
Goetz-Neunhoeffer e Neubauer 2006 [8]	<i>Refined ettringite structure for quantitative X-ray diffraction analysis</i>	Inclusão de posições de hidrogênio no modelo.	síntese de etringita; difratometria do pó; padrão interno; TGA e MEV.	Novo modelo da estrutura da etringita refinado e aprimorado.
Hoshino et al. 2006 [9]	<i>XRD/Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and Limestone Blended Cement</i>	Estudo da hidratação de cimento com adição de escória.	dissolução seletiva; a/c 0,5; 3, 7 e 28 dias; imersão em acetona; TGA; compressão.	Escória acelera a hidratação das fases do clínquer; hemi- e monocarbonato são formados em maior quantidade.
Garbev et al. 2008 [10]	<i>Cell dimensions and composition of nanocrystalline calcium silicate hydrate solid solutions. Part 2: X-ray and thermogravimetry study</i>	Limites de incorporação de cálcio em fases C-S-H	síntese de C-S-H nas razões C/S de 1/5, 2/5, 1/2, 2/3, 3/4, 5/6, 1/1, 6/5, 4/3, e 3/2; TGA.	Existência de C-S-H ordenado com C/S de 2/3 e 5/4.
Renaudin et al. 2009 [11]	<i>Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples - Part I: Long-range order investigated by Rietveld analyses</i>	Investigação de características estruturais de C-S-H.	síntese de C-S-H com diferentes razões C/S; difratometria do pó; TGA.	C-S-H é nanocristalino, em contraste com a descrição anterior de "fase pouco ordenada".
Hesse et al. 2009 [12]	<i>Quantitative in situ X-ray diffraction analysis of early hydration of Portland cement at defined temperatures</i>	Análise <i>in situ</i> utilizando difratômetro de laboratório padrão.	a/c 0,5; cimento branco; experimento <i>in situ</i> com duração de 22 horas e medição a cada 15 minutos; calorimetria.	O método <i>in situ</i> é uma ferramenta viável para investigação de idades iniciais da hidratação.
Ipavec et al. 2011 [13]	<i>Carboaluminate Phases Formation During the Hydration of Calcite-Containing Portland Cement</i>	Estudo de hemi- e monocarbonato.	a/c 0,5; cimento com e sem adição de calcita; 1, 3, 7, 15, 28 e 100 dias; difratometria do pó; TGA.	Hemicarbonato é formado devido a restrições cinéticas e convertido com o tempo em monocarbonato.
Jadhav e Debnath 2011 [14]	<i>Computation of X-ray powder diffractograms of cement components and its application to phase analysis and hydration performance of OPC cement</i>	Cálculo teórico de padrões de difração de diferentes polimorfos das fases principais.	a/c 0,5; 6, 12, 18, 24 horas e 3 dias; imersão em acetona; FRX; tamanho de partícula.	Difratogramas teóricos estabelecem a identidade de cada componente cimentício e auxiliam na identificação da estrutura.
Jansen et al. 2011 [15]	<i>Does Ordinary Portland Cement contain amorphous phase? A quantitative study using an external standard method</i>	Utilização de padrão externo.	dissolução seletiva; padrão externo; cimento anidro.	Padrão externo permite calcular o conteúdo amorfo da pasta durante a hidratação.

Referência	Título	Objetivo	Metodologia	Conclusões
Aranda et al. 2012 [16]	<i>Rietveld Quantitative Phase Analysis of OPC Clinkers, Cements and Hydration Products</i>	Artigo de revisão.	método de Rietveld; padrão interno e externo; preparação de amostra e coleta de dados; dissolução seletiva.	Resume o progresso da análise pelo método de Rietveld na compreensão de cimentos, clínques e pastas cimentícias.
García-Maté et al. 2013 [17]	<i>Hydration studies of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash</i>	Estudo de C\$A com adição de cinzas volantes.	a/c 0,5 e 0,65; 3,7,28 e 180 dias; imersão em acetona; padrão externo; TGA; compressão; porosimetria.	Reações químicas na presença de cinzas volantes não mudam; durabilidade não é comprometida.
Soin et al. 2013 [18]	<i>A combined QXRD/TG method to quantify the phase composition of hydrated Portland cements</i>	Determinação de amorfo sem assumir que a formação de C-S-H é proporcional à de CH.	a/c 0,4; 1 hora, 12 horas, 1, 3, 7, 14, 28, 56 dias; imersão em acetona; MEV.	TGA fornece teor de portlandita total e DRX fornece teor de portlandita cristalina.
Maruyama e Igarashi 2014 [19]	<i>Cement reaction and resultant physical properties of cement paste</i>	Correlação do teor de fases com propriedades físicas do cimento endurecido.	compressão; velocidade de onda ultrassônica; adsorção de vapor de água; condutividade térmica.	Propõe fórmulas de engenharia para prever propriedades físicas.
Choudhary et al. 2015 [20]	<i>Observation of phase transformations in cement during hydration</i>	Compreender o processo de envelhecimento do cimento.	a/c 0,4; difratometria do pó; FTIR; TGA; espectroscopia Mössbauer.	Não participação da fase C ₄ AF durante o processo de hidratação inicial.
Ye e Radlinska 2016 [21]	<i>Fly ash-slag interaction during alkaline activation: Influence of activators on phase assemblage and microstructure formation</i>	Mecanismos de interação entre escória e cinzas volantes	imersão em isopropanol; 1, 7 e 28 dias; MEV.	A natureza das fases formadas depende da idade de hidratação e proporção de escória para cinzas volantes.
Huang et al. 2017 [22]	<i>Effect of cement substitution by limestone on the hydration and microstructural development of ultra-high performance concrete</i>	Microestrutura e cinética de hidratação de concreto com substituição de calcário.	fatias; imersão em isopropanol; 1, 3, 7, 14, 28, 56 dias; calorimetria; TGA; porosimetria; MEV.	Grau de hidratação do cimento é aumentado com 54% de filler calcário.
Joseph et al. 2018 [23]	<i>Effect of the densification of C-S-H on hydration kinetics of tricalcium silicate</i>	Efeito da razão a/c e perfis de temperatura na densificação e cinética.	a/c 0,4, 0,5, 0,66; liofilização; 7 e 28 dias; calorimetria; TGA.	Aumento no teor de CH com o aumento de a/c, embora o grau de hidratação se mantenha inalterado.
Snellings et al. 2018 [24]	<i>Report of TC 238-SCM: hydration stoppage methods for phase assemblage studies of blended cements-results of a round robin test</i>	Identificação dos melhores protocolos disponíveis para fins de pesquisa e padronização.	secagem a 105 °C; substituição por solvente isopropanol; secagem à vácuo; liofilização; TGA.	Substituição por isopropanol é o método de interrupção da reação de hidratação mais adequado para o estudo completo das fases.
Naber et al. 2019 [25]	<i>The PONKCS method applied for time resolved XRD quantification of supplementary cementitious material reactivity in hydrating mixtures with ordinary Portland cement</i>	Determinação da reatividade de materiais cimentícios suplementares em cimentos.	adição de microfílica e metacaulim, 1, 2, 7, 14, 28, 56 e 112 dias; fatias; BET; FRX; calorimetria.	Materiais cimentícios suplementares tem influência na cinética de hidratação inicial e na arranjo de fases final.

Além de tudo, a maioria das análises encontrada foi realizada com utilização de cimentos de formulação europeia. Poucos trabalhos brasileiros envolvendo a técnica de DRX *in situ* foram identificados e não foram encontrados trabalhos científicos sob o aspecto da alteração da norma

brasileira e sua influência na evolução de fases, que a princípio impactou o desempenho de alguns produtos que utilizam cimento como matéria-prima. Os cimentos brasileiros diferem do que é encontrado na Europa, com matérias-primas diferentes, bem como processo produtivo que utiliza aditivos e/ou fontes de energia distintas para produção do clínquer, conferindo assim relevância tecnológica nacional para o presente estudo.

A norma NBR 16697 também alertou para uma possível alteração nos caminhos de reação anteriormente seguidos pelas fases em hidratação. Essas alterações podem induzir efeitos deletérios que, se não conhecidos, podem causar prejuízos para os produtores. Modificações na composição de fases podem gerar efeitos significativos com implicações em propriedades, ainda que não corriqueiras do cimento. Cimentos com endurecimento rápido, por exemplo, têm sido produzidos através da maximização do teor de fase alita e pela melhora dos processos de fabricação, envolvendo a moagem fina de matérias-primas componentes do clínquer e mistura homogênea dos componentes em pó. Por esse motivo, foram comparados dois cimentos que se comportam de maneiras diferentes em processo produtivo e, além do estudo do efeito da composição nas reações de hidratação, foram investigadas possíveis consequências do aumento do teor carbonático.

2 OBJETIVOS

O projeto tem como objetivos gerais a proposição de metodologias de caracterização mineralógica e de evolução de fases por DRX *in situ* e *ex situ* durante a hidratação de dois cimentos Portland (CP II-F, segundo a recente ABNT NBR 16697).

Dentre os objetivos específicos, pode-se destacar:

- A identificação de fases cristalinas de cimentos Portland CP II-F anidros (em pó) e hidratados (após 28 dias) por DRX, e a quantificação de seus teores utilizando o método de Rietveld.
- Aplicação e adaptação de procedimentos de parada de hidratação em diferentes idades para avaliação da evolução de fases (*ex situ*).
- Através da caracterização *ex situ*, o objetivo é validar as informações obtidas através da DRX *in situ*.
- Procedimento analítico para o aumento do conhecimento científico e tecnológico relacionado à metodologia de análise de fases durante a hidratação de materiais cimentícios, descrito de forma que possa ser utilizado pela indústria cimenteira brasileira.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Cimento Portland

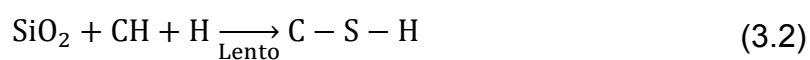
Cimento é um ligante hidráulico, um material inorgânico que possui a característica de reagir com água em condições ambiente para formar um produto endurecido e insolúvel [26]. Os cimentos mais comuns são os baseados em silicatos de cálcio, como o cimento Portland. Esse é obtido pela moagem de clínquer, ao qual se adiciona, durante a fabricação, uma ou mais formas de sulfato de cálcio, além de adições minerais [27].

O cimento é composto principalmente de clínquer Portland, um produto intermediário, obtido a partir da reação entre calcário, argila e compostos químicos a altas temperaturas, em torno de 1450 °C. Cal e sílica reagem entre si formando silicatos de cálcio, alita (Ca_3SiO_5) e belita (Ca_2SiO_4), os quais são os principais minerais do cimento com poder hidráulico [27].

A utilização de materiais cimentícios suplementares (em inglês *Supplementary Cementitious Materials*, SCMs) na produção de cimento é uma estratégia bastante difundida para diminuição de custos de matéria-prima. SCMs são utilizados para substituir parte do clínquer e reduzir o impacto ambiental do cimento, além de favorecerem o uso de materiais locais [28]. Podem ser adicionados calcário, cinzas volantes, escória granulada de alto-forno, pozolanas naturais, argilas calcinadas, e, menos frequentemente, cinzas vegetais, resíduos de vidro ou sílica ativa [29]. Parâmetros como composição química, tamanho de partícula, quantidade de fase amorfa e propriedades da solução reativa afetam a reatividade de cada adição e, portanto, terão um impacto nos próprios níveis de substituição [30]. A Figura 3.1 indica um exemplo de composição do cimento Portland e as adições mais utilizadas no diagrama de fases ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

quimicamente com Ca^{2+} ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na presença de água [28,30]. São resíduos amorfos, porém com núcleo cristalino, resultantes da combustão do carvão mineral, subproduto de usinas termoelétricas. Trata-se de um material sílico-aluminoso heterogêneo com diferentes composições [33]. Fontes alternativas de cinzas volantes incluem materiais orgânicos, como por exemplo a casca de arroz [34]. Combinadas com menos cálcio, tornam o material menos reativo.

Pozolanas naturais são materiais silicosos ou sílico-aluminosos que possuem pouca ou nenhuma atividade hidráulica, mas quando finamente divididos e em contato com a água a temperatura ambiente, reagem com o hidróxido de cálcio, dando origem a compostos com propriedades aglomerantes [27]. A ABNT NBR 12653:2012 estabelece que a soma de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , para pozolanas, deve totalizar no mínimo 50% de sua massa. Um exemplo de reação pozolânica é a reação na qual a sílica presente na pozolana reage com a cal (CaO) contida na portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), em presença de água, formando gel C-S-H conforme a Equação 3.2 [35].



A adição pozolânica é eficaz para preencher parte dos poros remanescentes, pois as micropartículas preenchem os vazios entre as partículas, melhorando o empacotamento. Além disso, o refinamento da estrutura dos poros e do tamanho de grão ao longo do tempo ocorre, pois, essas micropartículas agem como pontos de nucleação [35].

3.2 Cimento Portland brasileiro e os cimentos CP II-F

Os cimentos Portland são normalizados por tipos, que representam a presença de adições e propriedades características. A identificação é realizada através da sigla, seguida da classe de resistência (25, 32, 40 ou ARI), como observado na Tabela 3.1. A classe de resistência indica valores mínimos de resistência à compressão, em MPa, aos 28 dias de cura, exceto no caso de cimentos designados como ARI, alta resistência inicial, que apresentam resistência igual ou maior que 14 MPa com 24 horas de idade. Ainda podem

conter sufixos, como RS e BC, que indicam resistência a sulfatos e baixo calor de hidratação, respectivamente [27].

Tabela 3.1 – Categorias de cimento Portland em função da composição [27].

Sigla	Tipo	Subtipo
CP I	Cimento Portland comum	Sem adição
CP I-S		Com adição
CP II-E	Cimento Portland composto	Com escória granulada de alto-forno
CP II-F		Com material carbonático
CP II-Z		Com material pozolânico
CP III	Cimento Portland de alto-forno	
CP IV	Cimento Portland pozolânico	
CP V	Cimento Portland de alta resistência inicial (ARI)	
CPB	Cimento Portland branco	

O cimento comum é caracterizado por não possuir aditivos, exceto gesso, que tem a função de retardar o início da pega. Os cimentos compostos contêm adição de outros materiais, que conferem menor calor de hidratação por unidade de tempo. São adicionados escória granulada de alto-forno, material pozolânico ou material carbonático. Os cimentos CP III e CP IV permitem limites de adição maiores que os cimentos compostos, o que confere maior estabilidade, durabilidade e impermeabilidade ao produto final. O cimento branco contém adições que não geram alterações em sua coloração, tais como caulim e matérias-primas com baixos teores de ferro [27].

O cimento Portland composto com fíler, CP II-F, contém adição de material carbonático. Esse material deve ser finamente dividido e constituído em no mínimo 75% de carbonato de cálcio, CaCO_3 [27], como o calcário. Calcário é uma rocha composta majoritariamente pelos minerais calcita e aragonita, diferentes formas cristalinas de carbonato de cálcio, além de outras adições como carbonato de magnésio, sílicas, argilas, óxidos de ferro, entre outros [4]. Dentre as adições inertes, os fíleres calcários são os mais empregados devido ao baixo custo e disponibilidade em jazidas próximas às fábricas de cimento.

A descontinuada ABNT NBR 11578 especificava o uso de fíler calcário no CP II-F em teores de 6 a 10%. O aumento na nova norma visa um alinhamento com padrões normativos internacionais, uma vez que a União

Europeia, por exemplo, permite a utilização de até 35% de filer desde 2000, conforme a EN 197-1. A Argentina, por sua vez, tolera até 25% de filer calcário, de acordo com a IRAM 50000 de 2010 [36]. Alterações como essas atendem os direcionamentos da Agência Internacional de Energia (IEA, do inglês *International Energy Agency*) e da Iniciativa pela Sustentabilidade do Cimento (CSI, do inglês *Cement Sustainability Initiative*) na adoção de alternativas ou tecnologias mais avançadas para diminuir emissões de CO₂ [1].

Não se espera observar impactos no desempenho decorrentes do aumento da tolerância de 10 para 25% de filer calcário uma vez que requisitos físicos, reológicos e mecânicos, representados pelos valores de resistência à compressão nas diferentes idades, tempos de pega e expansibilidade, não foram alterados significativamente. Porém, algumas propriedades químicas sofreram ajustes em função do aumento tolerável de adição, como a elevação do teor de perda ao fogo e resíduo insolúvel [27].

3.3 Constituintes anidros

A composição do cimento Portland pode ser expressa por quatro óxidos majoritários, CaO (60 a 65%), SiO₂ (21 a 24%), Al₂O₃ (3 a 8%) e Fe₂O₃ (3 a 8%), além de MgO (até 2%) [37], K₂O e Na₂O. Como as principais fases, tanto no cimento quanto no clínquer, são combinações de óxidos, cada fase é abreviada conforme a nomenclatura específica dos cimentos, de acordo com a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Nomenclatura cimentícia de óxidos constituintes dos cimentos [29].

Constituinte	Fórmula	Nomenclatura
Dióxido de silício	SiO ₂	S
Óxido de cálcio	CaO	C
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	A
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	F
Água	H ₂ O	H
Trióxido de enxofre	SO ₃	\bar{S} ou \$ ou Š
Dióxido de carbono	CO ₂	\bar{C} ou c
Óxido de magnésio	MgO	M

As fases majoritárias presentes no clínquer são a alita, belita, aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) e ferroaluminato tetracálcico ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$). O ferroaluminato tetracálcico e o aluminato tricálcico são fases menores existentes entre os cristais maiores de alita e belita. A Tabela 3.3 indica as principais fases presentes em um cimento Portland anidro: as 4 fases majoritárias presentes no clínquer e 3 formas minerais nas quais o sulfato de cálcio pode ser encontrado. Belita, assim como Alita, são termos gerais que indicam a possibilidade da existência de impurezas e, logo, pequenos desvios nas composições C_2S e C_3S , respectivamente. Todos os componentes do clínquer formam soluções sólidas com pequenas quantidades de cada elemento presente.

Tabela 3.3 – Constituintes anidros do cimento Portland [38].

Fases	Fórmula	Nomenclatura	Composição no cimento (%p)	Classe
Silicato tricálcico / Alita	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_3S	50 - 70	Silicatos
Silicato dicálcico / Belita	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_2S	15 - 30	
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	5 - 15	Aluminatos
Ferroaluminato tetracálcico / Ferrita	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	5 - 10	
Gipsita	$\text{CaO}.\text{SO}_3.2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}\$\text{H}_2$	2 - 5	Sulfatos
Bassanita	$\text{CaO}.\text{SO}_3. \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}\$\text{H}_{\frac{1}{2}}$		
Anidrita	$\text{CaO}.\text{SO}_3$	$\text{C}\$$		

A fase mais abundante existente no clínquer é o silicato tricálcico. É um composto metaestável à temperatura ambiente, podendo se decompor em C_2S e CaO . O silicato tricálcico é a fase de maior influência no desenvolvimento da resistência mecânica do cimento [38]. A alita possui 7 polimorfos em 3 sistemas cristalinos diferentes, ortorrômbico, monoclinico e triclinico [39]. Ocorre tipicamente entre 30 e 70 %p no clínquer de cimento Portland. Normalmente estão presentes os polimorfos monoclinicos M_1 ou M_3 [40].

O silicato dicálcico é uma das fases de maior importância no cimento Portland. As variações cristalográficas da belita são denominadas α , β e γ . No resfriamento a partir de temperaturas elevadas, o α - C_2S se transforma em uma série de polimorfos, α' , α'_L e α'_H , antes de se transformar em β a $630\text{ }^\circ\text{C}$ [38]. A fase β - C_2S é a de maior interesse da indústria. Ela pode ser estabilizada em

baixas temperaturas por resfriamento brusco ou por formação de solução sólida, com impurezas, óxidos [38]. Belita ocorre tipicamente entre 15 e 45 %p no clínquer de cimento Portland, como polimorfo β , monoclinico. Em menores proporções outros polimorfos podem estar presentes [40].

O aluminato tricálcico pode se apresentar sob três formas de estrutura cristalina: cúbica, ortorrômbica e tetragonal. Clínqueres industriais normalmente contém as formas cúbicas ou ortorrômbicas [38]. Essa fase influencia fortemente as características finais do cimento, já que possui rápida hidratação e, com a adição de gesso, define o tempo de pega. O aluminato pode ser modificado em composição e ocasionalmente em estrutura cristalina pela incorporação substancial de íons. É normalmente cúbico quando puro e ortorrômbico ou monoclinico quando em solução sólida com quantidades significativas de sódio [41]. C_3A contendo quantidades consideráveis de ferro em sua composição podem ser menos reativos que o composto puro [37]. No clínquer de cimento Portland, está presente em 2 a 15 %p [40].

O ferroaluminato tetracálcico não possui estequiometria exata; existe solução sólida entre A e F, de modo que a composição varia entre C_6A_2F a C_6AF_2 . O aumento no conteúdo de ferro diminui a reatividade da ferrita [37]. Constitui de 5 a 15 %p de clínquer Portland e é ortorrômbico [40].

Sulfatos de cálcio são adicionados ao clínquer durante a moagem para controlar a hidratação dos aluminatos e, indiretamente, controlam o tempo de pega, desenvolvem a resistência e estabilizam o volume. Diversas fases podem se formar como resultado da desidratação do gesso, por isso, o sulfato de cálcio pode ser encontrado sob as formas minerais de gipsita, hemidrato ou bassanita, e anidrita [27]. O sulfato de cálcio di-hidratado, gesso, possui estrutura monoclinica. As primeiras 1,5 moléculas de água são perdidas entre 0 e 65 °C com pequenas mudanças na estrutura; sulfato de cálcio hemi-hidratado ainda possui estrutura monoclinica. Acima de 95 °C, a meia molécula restante é perdida transformando a estrutura no polimorfo metaestável γ de anidrita de estrutura ortorrômbica [42]. As diferentes fontes de sulfato possuem solubilidade em água e velocidades de dissolução diferentes entre si. Assim,

uma mistura de formas minerais pode ser utilizada para melhor controle da reação com os aluminatos.

Carbonato de cálcio tem estrutura trigonal e pode estar presente no cimento como adição ou devido à carbonatação de cal livre (CaO), que por sua vez é cúbica. Cal livre pode estar presente, mas facilmente é hidratada formando portlandita. Portlandita, por sua vez, pode sofrer carbonatação e formar carbonato de cálcio, geralmente na forma mineral de calcita.

Os sulfatos alcalinos mais conhecidos no clínquer são as formas minerais de arcanita, aftitalita, langbeinita de cálcio e tenardita.

- Arcanita, K_2SO_4 , pode conter íons sódio e cálcio, e CO_3 em solução sólida.
- Aftitalita, $(K_{4-x}, Na_x)SO_4$, (onde x geralmente é 1, e no máximo 3).
- Langbeinita, $K_2Ca_2(SO_4)_3$, pode estar presente em clínqueres ricos em K_2O .
- Tenardita (Na_2SO_4) em clínquer com altas proporções de Na/K [43].

3.4 Hidratação e constituintes do cimento hidratado

A reação de hidratação do cimento Portland é uma reação exotérmica entre o pó mineral e a água. A pasta cimentícia é composta por grãos anidros e hidratos formados. Informações a respeito dos constituintes formados e a proporção por constituinte na pasta cimentícia podem ser encontradas na Tabela 3.4 e na Figura 3.2, respectivamente.

Tabela 3.4 – Constituintes hidratados do cimento Portland [29].

Fases	Nomenclatura	Composição na pasta
Silicato de cálcio hidratado	C-S-H	$xCaO.ySiO_2.zH_2O$
Portlandita	CH	$CaO.H_2O$
Etringita / AFt	$C_6A_3H_{32}$	$6CaO.Al_2O_3.3SO_3.32H_2O$
Monosulfoaluminato / AFm	$C_4A\$H_{12}$	$4CaO.Al_2O_3.SO_3.12H_2O$
Monocarbonato	C_4AcH_{11}	$4CaO.Al_2O_3.CO_2.11H_2O$
Hemicarbonato	$C_4Ac_{0,5}H_{11,5}$	$4CaO.Al_2O_3.0,5CO_2.11,5H_2O$

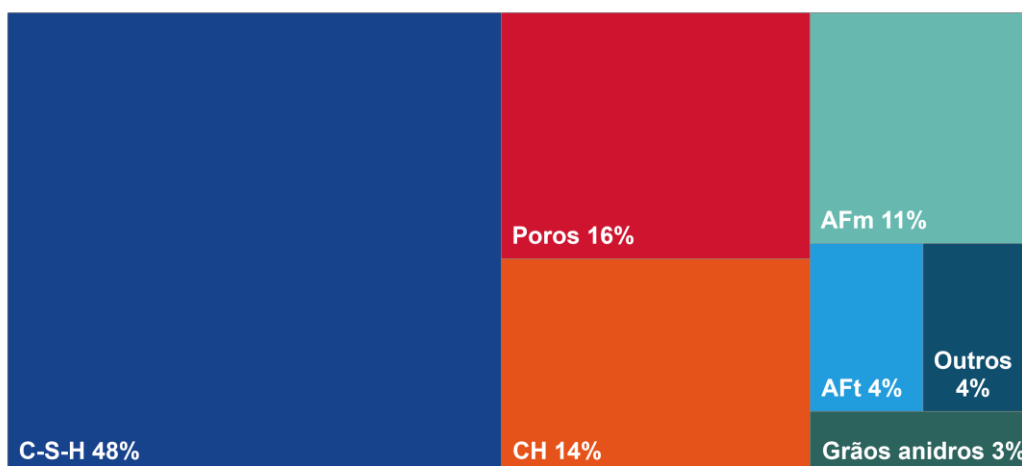


Figura 3.2 – Composição por constituinte na pasta cimentícia para um cimento Portland típico, com 28 dias, razão a/c de 0,5 (expresso em porcentagem de massa) [adaptado] [29].

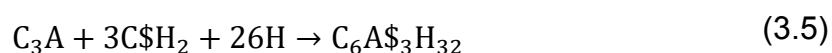
No caso do silicato de cálcio hidratado, a estequiometria não é fixa; hífens indicam variação de proporções, onde a razão x/y está entre 1,5 e 2. Semelhantemente à alita e belita, AFt e AFm são termos que toleram impurezas, enquanto a composição da etringita e do monossulfoaluminato é precisa.

A evolução da pasta cimentícia de um material plástico para um material endurecido ocorre em diversos estágios. Quando cimento em pó é misturado à água, as fases hidratáveis sofrem uma série de reações químicas que eventualmente levam ao endurecimento [37]. O clínquer reage com a água, com evolução do calor, e a solução remanescente nos poros se torna altamente alcalina, $\text{pH} \cong 13$, devido a formação de portlandita e dissolução dos álcalis [28].

Produtos de reação similares são formados na hidratação de ambos os silicatos de cálcio presentes no cimento Portland. As reações estequiométricas para pastas completamente hidratadas, nas quais a composição aproximada de C-S-H corresponde a $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$, podem ser expressas como na Equação 3.3 e Equação 3.4 [44].



O C_3A é a fase mais reativa no cimento anidro. Em contato com água, essa fase reage formando grandes aluminatos de cálcio hidratados (C_4AH_{19} ou C_4AH_{13} , e C_2AH_8) metaestáveis, que induzem o endurecimento [45]. O sulfato de cálcio é adicionado para controlar esse fenômeno, formando trissulfoaluminato de cálcio, ou seja, etringita (Equação 3.5).



Portanto, o início da hidratação é controlado pela quantidade de C_3A , balanceado pela quantidade e tipo de sulfato de cálcio moído com o cimento. Etringita é estável enquanto sulfatos ainda estão disponíveis no sistema. Se o sulfato é consumido antes do C_3A ter sido completamente hidratado, a etringita reage com o C_3A restante e se transforma em monossulfoaluminato [45] (Equação 3.6).



O processo de hidratação pode ser monitorado pelo acompanhamento da taxa de evolução do calor. A Figura 3.3 representa o fluxo de calor em diferentes etapas de hidratação do cimento, como visto em uma medição de calorimetria isotérmica. O primeiro período, A, indica alta taxa de evolução do calor e representa a dissolução de fases anidras e a rápida precipitação de etringita. A rápida evolução do calor inicial é seguida por um período dormente, na qual a evolução do calor é lenta, em uma etapa chamada de período de indução, B. Nessa fase, apesar de uma baixa taxa de reação, etringita ainda está sendo formada a partir dos íons sulfato. A duração é controlada pela formação de filmes de hidratos na superfície de grãos de clínquer. A água difunde através do filme e a reação continua pela ruptura da camada protetiva e ataque direto de água nos grãos minerais. O estágio C, período de aceleração, é referente à nucleação e crescimento de silicato de cálcio hidratado. Núcleos de C-S-H se formam e crescem com taxa de crescimento proporcional à superfície. No início a superfície aumenta, até que os núcleos começam a crescer uns em cima dos outros, então a área disponível para crescimento diminui [29]. O estágio final é o período de desaceleração, D,

quando a taxa de liberação de calor desacelera novamente. O ponto E é referente ao pico de esgotamento de sulfato e marca o início da hidratação secundária do aluminato, quando íons não estão mais disponíveis no sistema e monosulfoaluminato começa a precipitar devido à reação entre etringita e aluminato tricálcico [45].

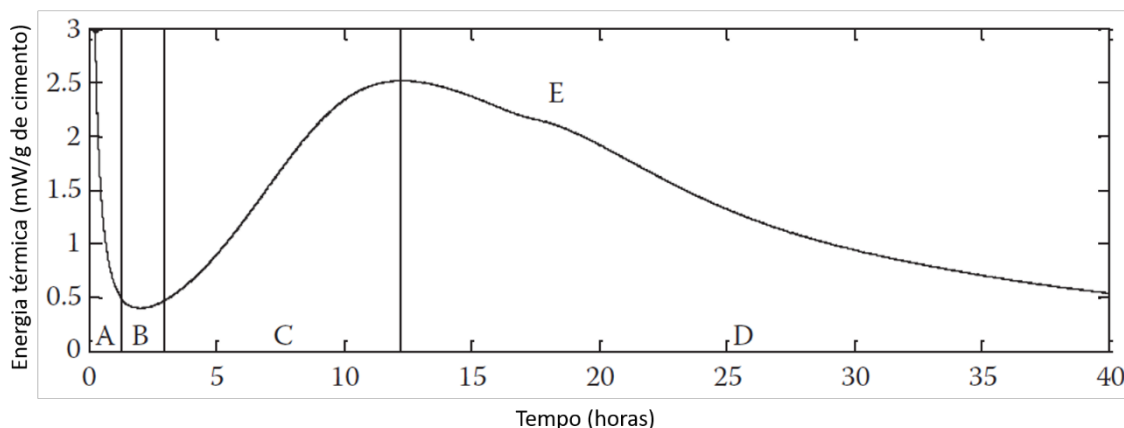


Figura 3.3 – Curva de calorimetria isotérmica da hidratação de um cimento Portland CPI, razão a/c de 0,5 [adaptado] [39].

A calorimetria isotérmica é um método estabelecido para investigar o estágio inicial da hidratação, onde a taxa de calor é relativamente alta. Ela mede a taxa de produção de calor e pode fornecer medições contínuas. A quantidade de calor produzida por grama de cimento em determinados tempos de hidratação é uma medida padronizada da reatividade [39]. Ainda observando dados de calorimetria, a Figura 3.4 ilustra o crescimento de C-S-H nos diferentes estágios da hidratação. Primeiro, C-S-H cresce no formato de agulhas, na superfície exterior dos grãos. Uma vez que a superfície está completamente coberta por agulhas, um segundo modo de crescimento é iniciado. O período de desaceleração pode, deste modo, ser explicado como resultado da restrição de crescimento lateral no ponto máximo do pico. O crescimento de C-S-H se torna limitado e continua no espaço interno.

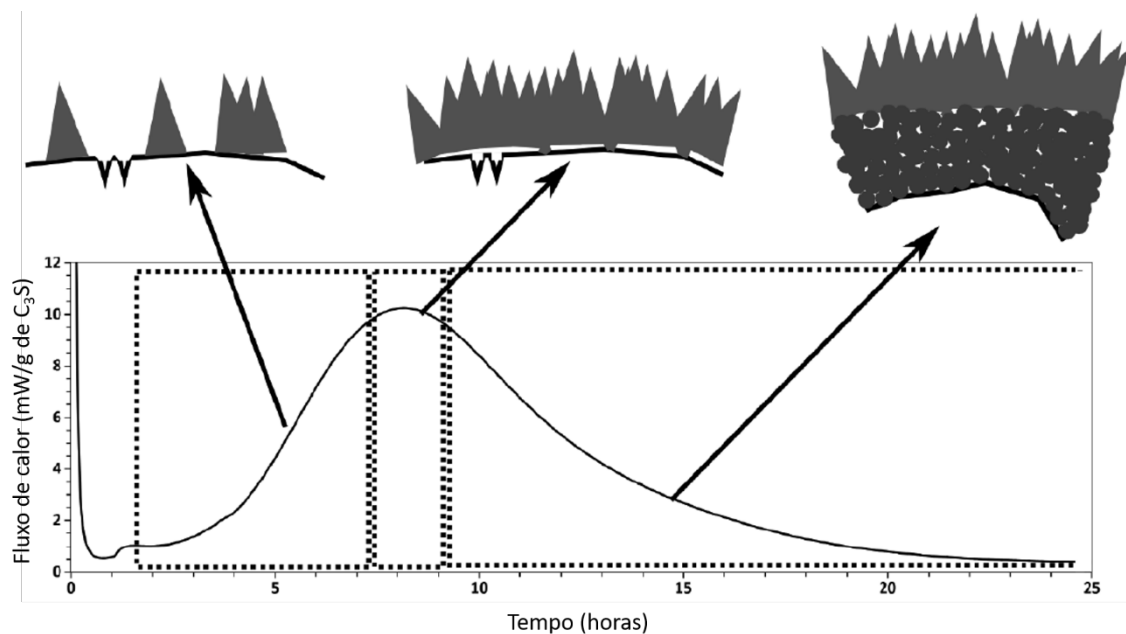


Figura 3.4 – Representação do mecanismo de hidratação durante a cinética de hidratação [adaptado] [46].

Uma explicação mais detalhada sobre o modo como a microestrutura de cada fase é desenvolvida durante a reação contribui com indícios a respeito de possíveis mecanismos de hidratação. A Figura 3.5 resume o desenvolvimento da microestrutura cimentícia em várias etapas. Nessa representação, a escala da fase intersticial (ferrita e aluminato) se encontra exagerada e a fase belita não foi considerada, pois é geralmente encontrada como grãos isolados que hidratam lentamente ou como pequenas inclusões em grãos não reativos. Com aproximadamente 10 minutos do início da reação, uma parcela de C_3A , e/ou fases intersticiais, reage com sulfato de cálcio em solução. Um gel amorfo rico em aluminato se forma na superfície do grão anidro e etringita nucleia ao redor do gel e em solução. Após 10 horas, C_3S reage para produzir C-S-H na rede de etringita, deixando $1\ \mu\text{m}$ entre a superfície do grão e a "concha" hidratada. Depois de 18 horas, tem-se a hidratação secundária de C_3A , produzindo etringita com microestrutura mais alongada. C-S-H começa a se formar no interior da concha a partir da hidratação contínua de alita. Em 1 a 3 dias, o C_3A começa a reagir com etringita, formando monosulfoaluminato. A formação contínua do produto interno reduz a separação entre os grãos anidros e a

casca hidratada. Após 14 dias, C-S-H interno preenche o espaço entre o grão e a casca, e C-S-H externo torna-se mais fibroso [47].

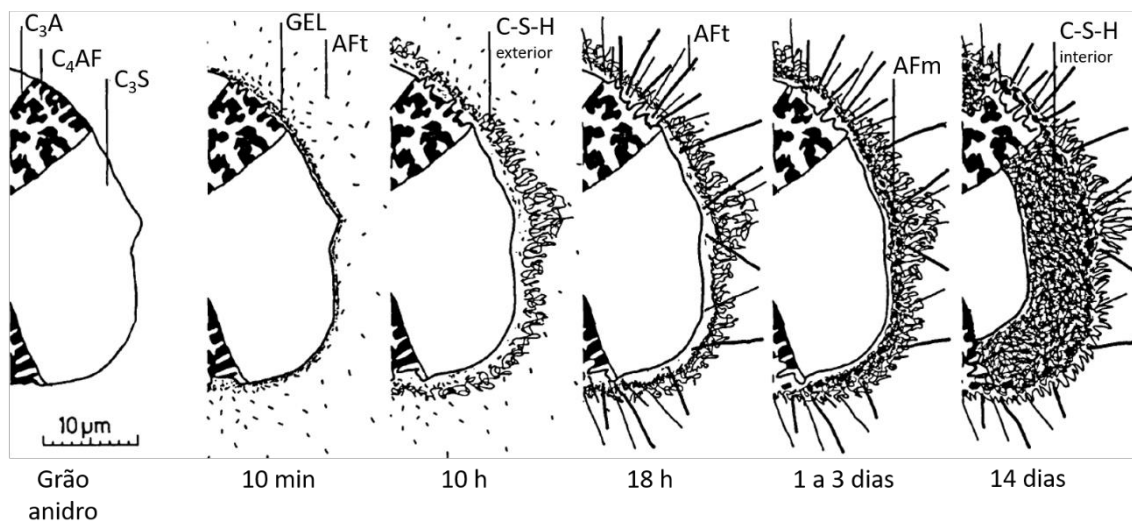


Figura 3.5 – Desenvolvimento microestrutural durante a hidratação do cimento Portland [adaptado] [47].

As reações de hidratação também podem ser convencionalmente divididas cineticamente em três períodos, esquematizados na Figura 3.6.

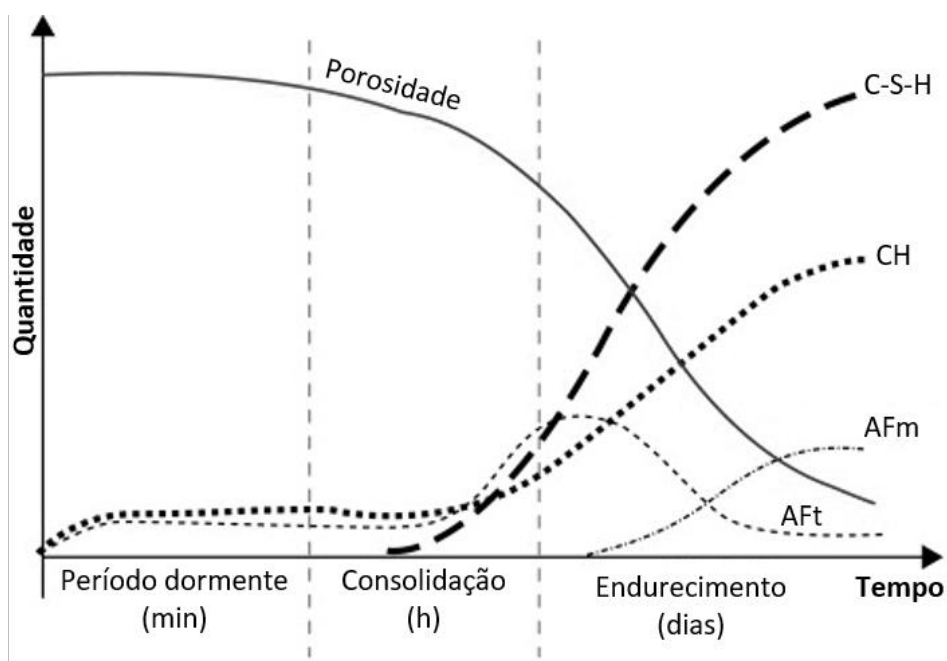


Figura 3.6 – Esquema da cinética de hidratação do cimento [adaptado] [37].

O período dormente geralmente dura de minutos a horas, a consolidação ocorre ao longo de horas, e o endurecimento leva muitos dias ou mais para ser concluído [37]. A formação de etringita e portlandita se inicia ainda no período dormente. Por outro lado, grande parte do C-S-H se forma somente após o fim do período dormente. A utilização de aceleradores e retardantes para controlar o tempo de consolidação reduzem a quantidade de água e afetam a cinética de hidratação em tempos iniciais [28].

Materiais cimentícios exibem retração química durante a hidratação, uma vez que os produtos ocupam menos volume em comparação com os reagentes. O volume absoluto da pasta cimentícia diminui, em 8% de retração em média, pois o volume dos hidratos formados durante a hidratação é menor que a soma do volume do cimento e da água que foi combinada para formá-los. A modelagem combinada da cinética de reação e da configuração de fases fornece meios de estimar a retração química de um sistema, conforme Figura 3.7.

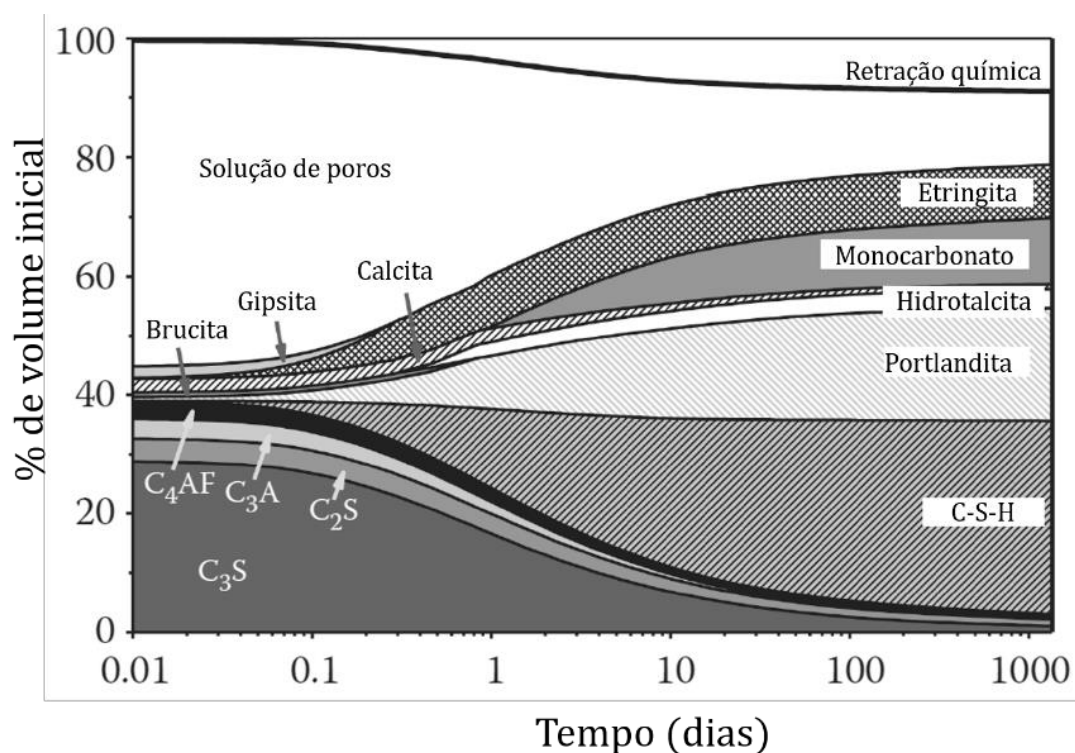


Figura 3.7 – Modelagem termodinâmica do desenvolvimento de fases em uma pasta de cimento Portland hidratada a 20 °C [adaptado] [39].

Uma imagem semelhante à Figura 3.7 pode ser desenvolvida com base em teores em massa, convertendo os valores para uma base em volume ($\text{cm}^3/100 \text{ g}$ de cimento anidro), conforme valores disponíveis na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Massas e volumes molares de fases anidras e hidratadas [48,49].

Fases	Massa Molar (g/mol)	Volume Molar (cm^3/mol)
C_3S	228	73
$\beta\text{-C}_2\text{S}$	172	52
C_3A	270	89
C_4AF	486	130
Gipsita	172	75
Calcita	100	37
Portlandita	74	33
Etringita	1254	707
Hemicarbonato	564	285
Monocarbonato	568	262
$\text{C}_{1,67}\text{SH}_{2,1}$	172	78

As proporções de fases presentes no cimento podem ser favoráveis ou desfavoráveis às propriedades do produto hidratado. Como já mencionado, a alita é a fase de maior influência no desenvolvimento da resistência mecânica do cimento, principalmente nas primeiras idades. Sulfatos alcalinos também podem estar relacionados à resistência inicial. Por outro lado, o elevado teor de belita pode influenciar a resistência em idades mais elevadas e a presença dos sulfatos alcalinos desfavorece essa propriedade [50]. O aluminato tricálcico acelera o tempo de pega do cimento, enquanto a gipsita retarda o processo e é comumente utilizada para esse controle, o que melhora a trabalhabilidade. A Tabela 3.6 apresenta um resumo da importância das principais fases do cimento no processo de hidratação.

Tabela 3.6 – Influência das fases mineralógicas do cimento no processo de hidratação [50].

Composto cimentício	Influência no cimento
Alita	Resistência inicial
Belita	Resistência a 28 dias
Aluminato	Início de pega
Ferrita	Resistência aos sulfatos, ausente em cimento branco
Arcanita	Resistência inicial, redução no tempo de pega
Langbeinita cálcica	
Cal livre/Portlandita	Hidratação expansiva $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$
Periclásio (MgO)	Hidratação expansiva $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2$
Calcita	Carbonatação
Dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)	
Gipsita	Retardador/controlador de pega
Bassanita	Falsa pega
Anidrita	Pega lenta
Etringita	Redução da resistência (quando completamente carbonatada)

Sendo assim, é possível relacionar as fases presentes e suas proporções a características encontradas no produto tais como resistência mecânica, tempo de pega, tonalidade e outros.

3.5 Efeito fíler e reação do calcário em cimentos Portland

O efeito fíler, ou efeito de preenchimento, é a aceleração da hidratação do clínquer causada pela presença física de adições minerais finas e inertes [51,52]. Sua ação se dá nas primeiras 24 horas de reação, quando C-S-H, principalmente, forma conexões entre os grãos anidros, levando ao endurecimento e ao desenvolvimento da resistência. Diferentes mecanismos foram relatados para explicar o efeito de preenchimento.

O primeiro mecanismo proposto estava relacionado à diluição do cimento. A substituição do clínquer por outros materiais resulta em mais espaço disponível para a formação de hidratos. O cimento em uma mistura é, portanto, diluído em comparação com a pasta sem adições. Sob outra perspectiva, o segundo mecanismo sugerido atribuía a nucleação heterogênea de C-S-H ao aumento da área superficial, fornecendo sítios extras para

nucleação e crescimento [52,53]. De fato, existe dependência da porcentagem de substituição, fator determinante no período de aceleração, e correlação com a redução do tamanho de partícula [54]. Porém, notou-se que o aumento da nucleação é baixo em comparação à área adicional [51].

Recentemente, a distância entre partículas e as conseqüentes condições de cisalhamento demonstraram ser os principais fatores que afetam a cinética. Quando fíler com menor tamanho de partícula é usado, a distância entre superfícies, de partículas de cimento e fíler, é reduzida. Além disso, a distância também é afetada pela razão água/cimento (a/c). A substituição de cimento por um material inerte leva a um aumento de a/c , definida utilizando a Equação 3.7.

$$a/c = \frac{m_{H_2O}}{m_{cimento}} \quad (3.7)$$

Quando a/c aumenta, a concentração das espécies iônicas dissolvidas é diminuída. Essa redução poderia estar relacionada à diminuição da concentração de álcalis, que afetam a cinética de hidratação. Porém, experimentos com álcalis em excesso não mostraram efeitos significativos [51]. O aumento de a/c desacelera as taxas de reação a longo prazo, o que indica que a cinética seria controlada pelo preenchimento do espaço disponível (ou seja, desacelera quando há menos espaço para crescimento) [55].

A interpretação de sistemas de argamassa levaram a explicações mecânicas. Notou-se que a adição de areia resulta em aumento da taxa de aceleração quando comparado com pastas cimentícias. Areia, por possuir granulometria grossa, não altera significativamente a área superficial. O aumento do cisalhamento entre partículas, por outro lado, altera a velocidade de mistura em misturador mecânico ou reduz o espaço entre partículas durante a homogeneização, gerando mais sítios de nucleação na superfície dos grãos [51]. O alto cisalhamento pode perturbar a camada que circunda os grãos de cimento quando estão se dissolvendo, movendo íons desse gradiente de concentração e dispersando-os melhor através da mistura [28].

Ainda assim, durante o período de desaceleração, a segunda reação de C_3A ocorre mais cedo e mais rapidamente com o aumento do nível de

substituição de fíler na mistura, devido a duas maiores mudanças atreladas ao teor de sulfato. Uma parte dos íons sulfato são adsorvidos na estrutura C-S-H. A presença de fíler acelera a hidratação, que leva à formação mais rápida de C-S-H. O teor de sulfato decresce mais rapidamente e a dissolução do C_3A recomeça mais cedo. Além disso, o cimento é de fato diluído devido à substituição. Por isso, existe menos íons sulfato presentes para a mesma quantidade de água, o que leva ao esgotamento mais rápido de íons sulfato na solução [55].

Observações confirmaram que a natureza química da superfície também pode afetar a eficiência da nucleação de C-S-H. Quantitativamente, adições da maioria de SCMs se comportam de maneira semelhante. Calcário, por outro lado, além de apresentar a contribuição mecânica também estimula a nucleação de C-S-H, aumentando a eficiência de aceleração da hidratação. Em comparação, acentua-se o período de aceleração e encurta-se o período de indução. Observou-se que C-S-H nucleia preferencialmente em superfícies de calcário, porém com taxas de crescimento semelhantes [51]. O efeito fíler para o calcário é ilustrado esquematicamente na Figura 3.8, que mostra a evolução da taxa de calor durante a hidratação em condições isotérmicas. Um pico extra de hidratação pode ocorrer em algumas combinações de cimento Portland e fíler calcário ricas em aluminatos atribuído à formação da fase monocarbonato, devido à reatividade química do calcário, ainda que limitada, dependendo do teor de Al_2O_3 [56].

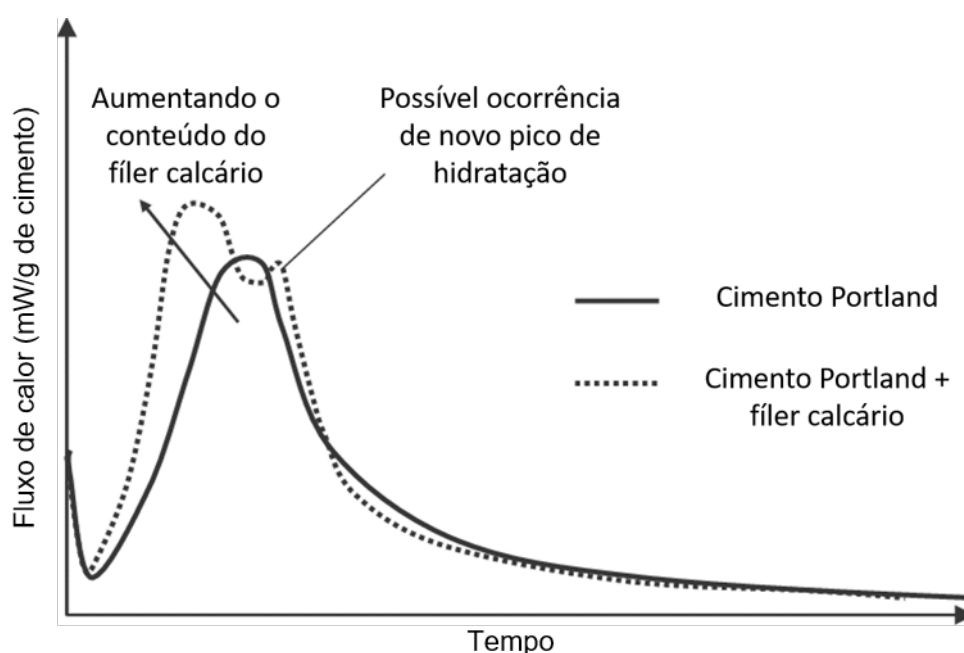


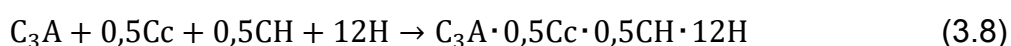
Figura 3.8 – Efeito do fíler calcário na hidratação do cimento [adaptado] [56].

No caso de SCMs como escória e cinzas volantes, acreditava-se que as reações se iniciavam depois do pico principal da reação de C_3S , e, portanto, esses materiais se comportavam de maneira praticamente inerte durante as primeiras horas de hidratação [28]. Porém, conforme o mecanismo de dissolução-precipitação, na realidade ocorre uma liberação rápida inicial de íons Ca^+ , correlacionado com um acúmulo de íons cálcio próximo da superfície. A taxa de reação diminui à medida que o íon disponível localmente é consumido na formação de precipitados C-S-H ou readsorção de íons pela superfície [32]. A dissolução de uma camada hidratada nucleará produtos de hidratação na superfície, que crescerão consumindo elementos em solução e a partir da própria camada hidratada, sugerindo que existe um gradiente de concentração na solução ao redor da superfície [30,57].

Por outro lado, verificou-se que adições acima de 5 %p de calcário ao cimento Portland não só aceleram a reação de hidratação inicial, mas também influenciam a configuração de hidratos das pastas cimentícias [58]. Vários estudos envolvendo cálculos termodinâmicos e observações experimentais indicaram que, na presença de calcário, é favorecida a cristalização de monocarbonato e hemicarbonato em vez de monosulfoaluminato [9,13,59,60].

O hemicarbonato e o monocarbonato pertencem ao grupo de fases AFm ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{mono}$). A designação AFm representa vários hidratos de aluminato de cálcio em camadas, que se formam durante a hidratação das fases de aluminato no cimento Portland a partir do monosulfoaluminato ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), pela substituição parcial dos ânions SO_4^{2-} por outros ânions. Os compostos formados incluem hemicarbonato (contendo OH^- e CO_3^{2-}) e monocarbonato (contendo CO_3^{2-}) [13].

A reação de consumo de portlandita pela formação de hidratos de carbonato quando calcário está presente pode ser descrita pela Equação 3.8.



Assim, etringita não se transforma em monosulfoaluminato e permanece com teor constante de 3 a 28 dias [9].

As fases estáveis em cimentos hidratados contendo carbonato de cálcio são etringita, monocarbonato e calcita, e suas estabilidades dependem das razões $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Hemicarbonato pode ser formado no lugar de monocarbonato se existirem restrições cinéticas [9], mas se torna instável na presença de grandes quantidades de carbonato de cálcio. Ou seja, quando a disponibilidade de aluminato é muito maior do que a disponibilidade de carbonato de cálcio, a baixa proporção molar de carbonato bruto favorece e condiciona a formação de hemicarbonato. À medida que a hidratação progride, ocorre a conversão gradual de hemicarbonato em monocarbonato [13].

Em comparação com cimentos que não contêm adições carbonáticas, a estabilização do monocarbonato indiretamente estabiliza etringita. A estabilização da etringita leva a um aumento do volume total das fases sólidas, pois a etringita tem uma densidade baixa e, portanto, um volume relativamente grande por unidade de fórmula química. Por isso, levam a uma diminuição da resistência à compressão e um aumento da porosidade [60].

3.6 Fenômenos potencialmente transformadores de fases cristalinas

Para caracterizar a composição dos cimentos hidratados em determinada idade, pode ser necessário interromper a reação de hidratação da

pasta cimentícia fresca ou endurecida, já que alguns métodos analíticos não devem ser realizados em amostras úmidas. Porém, interromper a hidratação pode ser um processo complicado. A carbonatação, por outro lado, é um fenômeno que consiste na reação de uma das fases hidratadas do cimento com o CO_2 presente na atmosfera, consumindo-a em parte e resultando em mudanças na microestrutura e nos teores de fase. Serão apresentados os principais aspectos desses dois fenômenos nos itens a seguir.

3.6.1 Parada de hidratação

Interromper o processo de hidratação do cimento pode ser uma etapa necessária durante a preparação de amostras em muitas técnicas de caracterização. O procedimento atua na remoção de água livre, sem retirada parcial de água estrutural e água gel. A parada de hidratação permite a caracterização da mesma amostra cimentícia em um grau de hidratação idêntico usando técnicas complementares, com composição de fase e microestruturas preservadas, além de armazenamento por certo período [39]. Por outro lado, a condução incorreta do processo de parada da reação pode levar à resultados errôneos.

Para explicação do fenômeno, é importante entender que a água pode existir de diversas maneiras na pasta de cimento, com diferentes graus de dificuldade para ser removida.

- Água livre é a água capilar, contida nos poros da pasta cimentícia, disponível para o processo de hidratação e removida através de evaporação ou substituição por solvente orgânico.
- Água estrutural é a água quimicamente ligada, parte integral de fases hidratadas, e extraída pela decomposição dos hidratos.
- Água gel é água entre camadas, retida por tensões capilares e fortes ligações de hidrogênio a silicatos de cálcio hidratados.

A água livre pode ser removida por métodos de secagem direta (em forno, à vácuo ou liofilização) ou substituição por solvente orgânico miscível em água, que então é evaporado (como isopropanol, acetona, metanol ou etanol).

Métodos de secagem direta evitam a carbonatação, mas removem água estrutural, decompondo as fases cristalinas etringita e monosulfoaluminato. Além disso, não removem íons dissolvidos na solução contida nos poros, que pode levar à formação de fases como singenita. Técnicas de substituição por solvente removem os íons, minimizando o acúmulo de íons dissolvidos na fase sólida. Por isso, o solvente ideal deve ter uma dimensão molecular que permita entrar nos poros, mas não substituir a água presente nos hidratos [39].

A substituição por isopropanol, seguida de secagem ou substituição por um segundo solvente facilmente volatilizável [61], é o método mais conhecido para preservar a microestrutura com um efeito mínimo na composição do cimento. Ainda assim, resultados de fases etringita e hemicarbonato podem sofrer alterações. Portlandita e monocarbonato são mais resistentes à substituição por solvente [39]. Isopropanol produz pequenos danos à estrutura do poro, em comparação com outros solventes [61].

A taxa de substituição do solvente é governada pela difusão e depende da dimensão da amostra. Para facilitar esse processo, o solvente deve ser renovado regularmente. A penetração é monitorada pela estabilização da massa. Um baixo ponto de ebulição do solvente facilita a remoção do solvente sem necessidade de aquecimento em temperaturas que podem afetar a composição do cimento [61]. A remoção de isopropanol é facilitada através do processo de filtração à vácuo, esquematizado na Figura 3.9. Além disso, a baixa umidade relativa presente na amostra ajuda a minimizar a carbonatação durante o armazenamento.

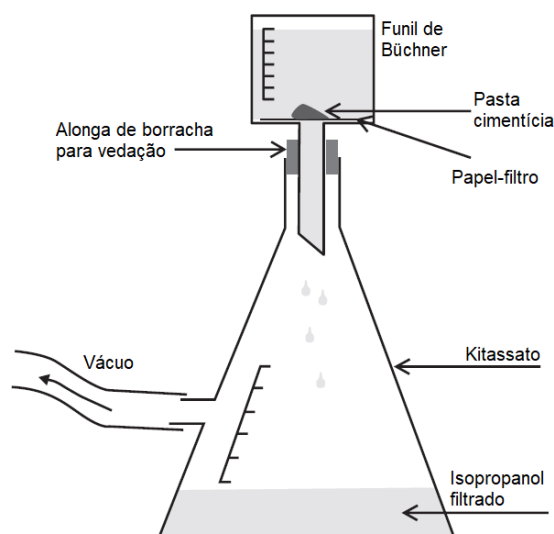
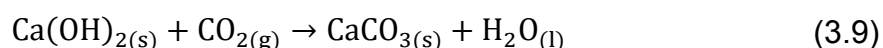


Figura 3.9 – Configuração para remoção de isopropanol por filtração à vácuo [adaptado] [39].

A parada da hidratação é normalmente precedida de uma etapa de moagem. Em muitos casos, a amostra é moída em pó, de dimensões inferiores a 100 μm . A partir desse pó de elevada área superficial, a remoção da água livre é otimizada. Ademais, moer a amostra é eficaz para distribuir e homogeneizar as fases.

3.6.2 Carbonatação

O armazenamento de amostras moídas após parada de hidratação, em ambientes que não possuem umidade controlada, pode levar à carbonatação. Carbonatação é um processo no qual o dióxido de carbono atmosférico reage com hidróxido de cálcio para formar carbonato de cálcio e água, de acordo com a Equação 3.9. Íons hidroxila, OH^- , são consumidos, causando diminuição de pH de 12 para 8, aproximadamente [62].



Assim, a carbonatação cria mudanças estruturais nos produtos de hidratação do cimento e pode induzir à interpretação errônea de análises em DRX, com decréscimo de portlandita e acréscimo de calcário. Fíler calcário está presente em todos os tipos de cimento desde sua composição anidra,

dificultando ainda mais a real quantificação desse composto. Produtos de carbonatação da portlandita podem ser identificados a uma umidade relativa de 30%, como pode ser visualizado na Figura 3.10. O fenômeno pode também levar à decomposição parcial de etringita e monosulfoaluminato [39]. A presença de água ou uma grande área de superfície, no caso de amostras em pó, torna o material mais susceptível [62].

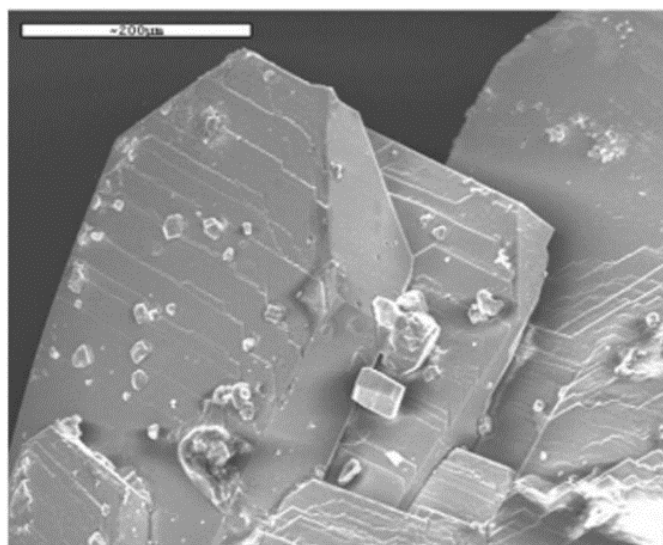


Figura 3.10 – Micrografia de um cristal de portlandita com cristais de CaCO_3 [63].

3.7 Difração de Raios X: determinação de fases

A DRX é uma técnica fundamental na quantificação e evolução de fases mineralógicas presentes em pastas cimentícias e cimentos anidros, permitindo o monitoramento da hidratação ao longo do tempo. Nos itens a seguir serão apresentadas considerações a respeito das análises qualitativas e tratamentos de dissolução seletiva, análises quantitativas pelo método de Rietveld, quantificação de teor amorfo pelo método do padrão externo, DRX *in situ* e por fim breves considerações a respeito do cálculo de Bogue, um método tradicional de quantificação.

3.7.1 Análise qualitativa de fases

Uma identificação qualitativa, ou seja, a determinação de fases pela posição dos picos identificáveis, pode ser realizada através da comparação de posições 2θ de picos, com certa intensidade relativa, não sobrepostos. A comparação é feita com uma base de dados contendo padrões de fases conhecidas ou com os próprios padrões individuais. Filtros químicos e de categoria podem ser utilizados para restringir as opções. A Tabela 3.7 apresenta algumas das principais referências de padrões da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), uma base de estruturas cristalinas inorgânicas, para fases anidras e hidratos. A Figura 3.11 contém um difratograma de uma pasta de cimento Portland, com picos indexados, para diferentes idades de hidratação.

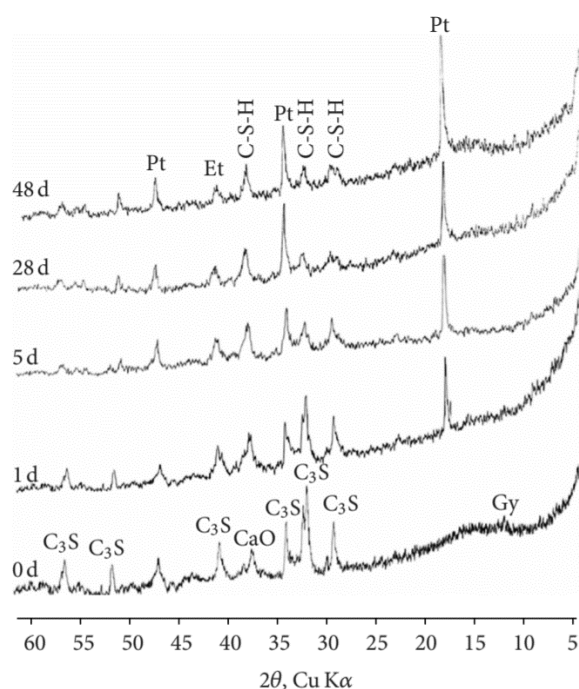


Figura 3.11 – Padrões de DRX em pó de uma pasta de cimento Portland em diferentes idades de hidratação (Gy – gipsita, Pt – portlandita e Et – etringita) [64].

A identificação manual, pela correspondência entre posições de pico e valores de d , espaçamento interplanar, das reflexões mais intensas é uma alternativa à utilização de uma base de dados em conjunto com ferramentas de

pesquisa e correspondência. A Tabela 3.8 apresenta alguns dos picos utilizados para identificação das principais fases anidras. Desta vez, os padrões se referem à outra base de dados, mantida pelo *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), denominada *Powder Diffraction File* (PDF). A intensidade relativa indica quais picos são mais ou menos intensos, com 100% correspondendo à reflexão mais intensa.

Tabela 3.7 – Referências ICSD para fases anidras e hidratos [39].

Fase	Estrutura	ICSD nº	Referência
Alita	Romboédrica	002-2501	Il'inets et al. 1985
	Monoclínica M ₃	009-4742	De la Torre et al. 2002
	Monoclínica M	008-1100	Mumme 1995
	Triclínica T ₃	016-2744	De la Torre et al. 2008
	Triclínica T	000-4331	Golovastikov et al. 1975
Belita	α	008-1099	Mumme et al. 1995
	α _H	008-1097	Mumme et al. 1995
	α _L	008-2996	Mumme et al. 1996
	Monoclínica β	008-1096	Mumme et al. 1995
	γ	008-1095	Mumme et al. 1995
Aluminato	Cúbica	000-1841	Mondal and Jeffery 1975
	Ortorrômbica	000-1880	Nishi and Takeuchi 1975
	Monoclínica	010-0221	Takeuchi et al. 1980
Ferrita	Ortorrômbica	009-8839	Redhammer et al. 2004
		009-8836	
		009-8830	
Gipsita	Monoclínica	040-9581	Boeyens and Ichharam 2002
Bassanita	Monoclínica	007-9529	Bezou et al. 1995
Anidrita	Ortorrômbica	001-5876	Cheng and Zussman 1963
Calcita	...	007-3446	Maslen et al. 1993
Portlandita	...	020-2220	Chaix-Pluchery et al. 1987
Etringita	...	015-5395	Goetz-Neunhoeffer and Neubauer 2006
Monosulfoaluminato	...	010-0138	Allmann 1977
Monocarbonato	...	005-9327	François et al. 1998
Hemicarbonato	...	026-3123	Runčevski et al. 2012

Tabela 3.8 – Picos identificáveis e referências ICDD para fases anidras [40].

Espaçamento <i>d</i> (nm)	2 θ (CuK α = 1,5406 Å)	Fase	Polimorfo	Intensidade Relativa (%)	ICDD (nº PDF)
0,7627	11,593	Gipsita	...	100	33-311
0,7249	12,200	Ferrita	...	45	30-226
0,5997	14,759	Bassanita	...	80	41-224
0,4284	20,717	Gipsita	...	100	33-311
0,4235	20,959	Aluminato	Cúbico	6	38-1429
0,4175	21,264	Arcanita	...	28	5-613
0,4158	21,352	Arcanita	...	23	5-613
0,4079	21,770	Aluminato	Cúbico	12	38-1429
0,3799	23,397	Gipsita	...	17	33-311
0,3670	24,231	Aftitalita	...	20	20-928
0,3653	24,346	Ferrita	...	16	30-226
0,3497	25,450	Anidrita	...	100	37-1496
0,3468	25,666	Bassanita	...	40	41-224
0,3313	26,889	Langbeinita	...	95	19-975
0,3271	27,241	Langbeinita	...	80	19-975
0,3263	27,309	Langbeinita	...	80	19-975
0,3225	27,637	Langbeinita	...	100	19-975
0,3065	29,111	Gipsita	...	75	33-311
0,3040	29,355	Alita	Triclínico	55	31-301
0,3036	29,395	Alita	Monoclínico	40	42-551
0,3025	29,504	Alita	Triclínico	65	31-301
0,3025	29,504	Alita	Monoclínico	75	42-551
0,3002	29,736	Bassanita	...	80	41-224
0,3000	29,756	Arcanita	...	77	5-613
0,2985	29,909	Alita	Triclínico	25	31-301
0,2974	30,022	Alita	Triclínico	18	31-301
0,2965	30,115	Alita	Triclínico	20	31-301
0,2961	30,157	Alita	Monoclínico	25	42-551
0,2940	30,378	Aftitalita	...	75	20-928
0,2902	30,785	Arcanita	...	100	5-613
0,2880	30,960	Arcanita	...	53	5-613
0,2886	31,026	Langbeinita	...	18	19-975
0,2876	31,070	Belita	β	21	33-302
0,2838	31,497	Aftitalita	...	100	20-928
0,2784	32,124	Ferrita	...	25	30-226
0,2714	32,976	Aluminato	Ortorrômico	65	26-957
0,2710	33,026	Belita	α	100	23-1042
0,2698	33,178	Aluminato	Cúbico	100	38-1429
0,2692	33,254	Aluminato	Ortorrômico	100	26-957
0,2644	33,875	Ferrita	...	100	30-226
0,2610	34,330	Belita	β	42	33-302
0,2405	37,360	Calcita	...	100	37-1497
0,2220	40,605	Belita	α	40	23-1042
0,2110	42,920	Periclásio	...	100	4-829
0,1940	46,788	Belita	α	60	23-1042
0,1764	51,783	Alita	Monoclínico	55	42-551
0,1757	52,004	Alita	Monoclínico	30	42-551

3.7.2 Análise quantitativa de fases

Através da análise de fases quantitativa é possível realizar a determinação da proporção em massa de fases individuais no cimento Portland ou clínquer de cimento Portland. O método de Rietveld é um processo de refinamento de variáveis cristalográficas e instrumentais que faz uso da otimização matemática de mínimos quadrados para minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre os valores de DRX observado e calculado para uma ou mais fases, estimando sua quantidade relativa [40]. Modelos de estrutura cristalina, *Crystallographic Information File* (CIF), são usados para simular padrões de difração para cada fase, como padrões de referência. O ajuste desses padrões de referência busca a melhor combinação de intensidades, de acordo com os dados obtidos no experimento. As intensidades relativas e os atributos cristalográficos são usados para calcular a quantidade relativa. A Figura 3.13 mostra um exemplo de DRX de uma pasta de cimento Portland com o refinamento de Rietveld.

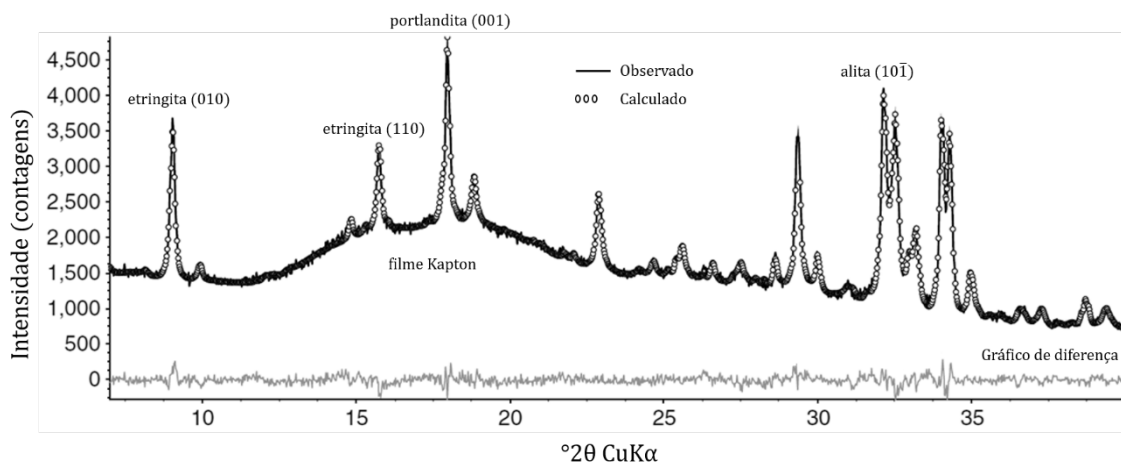


Figura 3.13 – Padrão refinado de uma pasta cimentícia a 23 °C e razão a/c de 0,5 após 22 h de hidratação [adaptado] [66].

As determinações quantitativas de fases de cimentos e clínquer de cimento Portland têm sido difíceis de se obter a partir dos padrões de difração de pó devido ao grande número de fases e à ampla presença de sobreposição nos picos de fases principais e secundárias. O método de Rietveld considera o

perfil experimental completo para ajuste a fim de mitigar os efeitos. A intensidade calculada é determinada pela soma da contribuição do *background* e todas as reflexões vizinhas de fases. Fatores de escala de fase relativos são usados para calcular a quantidade relativa de fase, conforme a Equação 3.10.

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_p S_p(ZMV)_p} \quad (3.10)$$

onde W_p é a fração em massa da fase p , S_p é o fator de escala de Rietveld, Z é o número de unidades da fórmula por célula unitária, M é a massa de uma unidade da fórmula e V o volume da célula unitária [40].

A orientação preferencial, não-aleatória dos grãos em relação à superfície da amostra, causa mudanças na intensidade de certos picos e, portanto, pode ser uma fonte de erro na análise quantitativa. No caso do clínquer, acredita-se que não seja um grande problema, já que as fases presentes normalmente não fraturam ao longo das direções cristalográficas. O refinamento da orientação preferencial de fases que não a alita (fases de menor concentração) pode criar problemas de correlação que levam a refinamentos incorretos [40].

Índices numéricos de ajuste do refinamento quantificam o grau de concordância entre o perfil experimental e o calculado. O R-padrão ponderado, *Weighted R_{profile}* (R_{wp}) atribui mais ênfase aos dados com alta intensidade, como os picos, e menos ênfase em pontos dos dados com baixa intensidade, como o ruído de fundo. Por esse motivo, é um valor muito influenciado pela qualidade dos dados experimentais. O índice de qualidade do ajuste, *Goodness of Fit* (GoF), reduz a dependência da qualidade dos dados, normalizando o peso do padrão residual por um residual esperado [29]. A observação do gráfico de diferença, *Difference Plot*, é, portanto, considerada, em última análise, o melhor meio de avaliar o progresso do refinamento e a qualidade do ajuste.

Na comparação entre resultados de composição por DRX e por métodos de quantificação de fase microscópicos pode haver discrepâncias, uma vez que a análise por DRX fornece a composição média ponderada para vários gramas

de material, enquanto microscópios fornecem a composição de uma pequena fração selecionada da área superficial, requerendo ainda preparação e análise de imagem.

A Tabela 3.9 resume os parâmetros da estrutura cristalina que afetam intensidades, posições e perfis de pico de reflexão e indica se são refinados em uma análise quantitativa de Rietveld comum para amostras cimentícias.

Tabela 3.9 – Relação entre as propriedades dos picos e os parâmetros de estrutura cristalina e seu refinamento em Rietveld [39].

Propriedades de pico	Parâmetros de estrutura cristalina	Refinamento em Rietveld
Posição	Simetria da rede	N/A, Fixo
	Parâmetro de célula unitária	Sim
Intensidade	Tipo atômico	Não
	Coordenadas atômicas fracionais	Não
	Ocupância do sítio	Não
	Parâmetros de deslocamento atômico	Não
Formato, Largura	Tamanho de cristalito	Sim
	Deformação de rede	Não

3.7.3 Quantificação de fase amorfa pelo método do padrão externo

Principalmente no caso de cimentos com adições de SCMs, como escória ou cinzas volantes, é visível a presença de uma banda de baixa intensidade alargada ao longo de uma faixa de ângulos 2θ , devido ao espalhamento difuso, associado a amostras que contém essas fases amorfas constituindo mais de 10 %p [39], conforme Figura 3.14. De maneira semelhante, o C-S-H pode ser pouco cristalino e, portanto, de difícil quantificação. Na análise quantitativa comum, somente proporções relativas de frações em massa podem ser obtidas se a amostra contém fases amorfas ou se uma das fases cristalinas não foi adicionada durante o refinamento de Rietveld. Por isso, diferentes métodos foram desenvolvidos para considerar a presença de fases nanocristalinas ou amorfas na determinação do teor de fases [29].

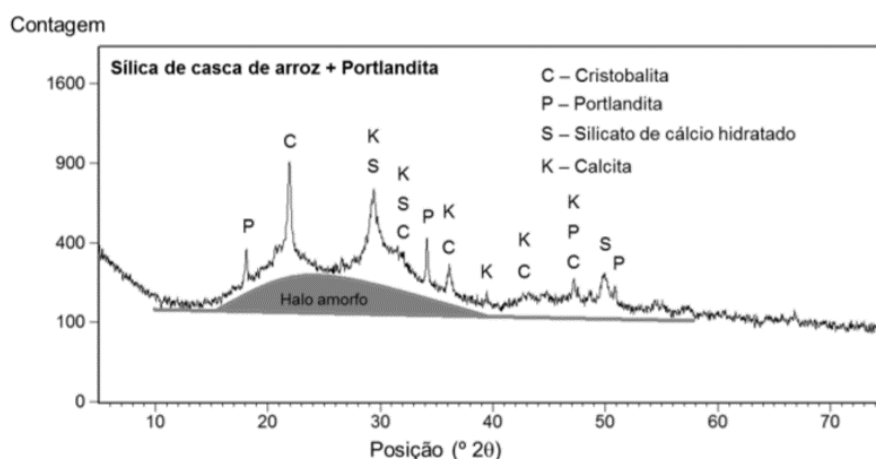


Figura 3.14 – Difração de Raios X de pasta de hidróxido de cálcio contendo adição pozolânica [67].

O método do padrão externo realiza um ajuste da quantificação de fases através da comparação de fatores de escala de uma amostra com o fator de escala de um padrão medido externamente. O teor de amorfo é encontrado subtraindo o teor cristalino do total. Uma fase de alta pureza e cristalinidade conhecida atua como padrão externo e seu padrão de difração é obtido em uma medição separada. Alumina (Al_2O_3) e fluorita (CaF_2) são comumente utilizadas como padrão externo. Uma varredura nos mesmos parâmetros deve ser realizada separadamente para o padrão. O período de tempo decorrido entre a medição do material padrão e a medição da amostra não deve exceder 7 dias, uma vez que o tubo de raios X tende a sofrer uma queda de performance com o tempo [66].

A análise utiliza o padrão externo para definir o *K-Factor*, uma constante do difratômetro, que ajusta quantidades de fase cristalina em uma escala absoluta. Além disso, é necessário o cálculo do Coeficiente de Absorção de Massa, *Mass Absorption Coefficient* (MAC), utilizando a composição química obtida por Fluorescência de Raios X. O MAC considera a porcentagem em massa de cada óxido presente para atribuir um peso à soma das constantes μ para cada óxido na radiação $\text{Cu-K}\alpha$. O cálculo do MAC deve levar em consideração o teor de água. Especificamente para amostras que sofreram parada de hidratação, são necessárias medidas de termogravimetria para determinação do teor restante de água estrutural [39]. A Tabela 3.10 contém o

coeficiente de absorção de massa para alguns óxidos encontrados em cimentos.

Tabela 3.10 – Coeficiente de absorção de massa para alguns óxidos [68].

Óxido	μ Cu-K α (cm ² /g)
CO ₂	9,13
H ₂ O	9,76
Al ₂ O ₃	30,91
CaO	120,47
Fe ₂ O ₃	220,77
K ₂ O	116,82
MgO	27,88
SO ₃	42,48
SiO ₂	34,84

3.7.4 DRX *in situ*

A expressão em latim *in situ* quando utilizada no contexto de uma análise em DRX descreve a maneira como uma medição é realizada, ou seja, nas mesmas condições em que o fenômeno está ocorrendo, sem isolá-lo de outros sistemas ou alterar o ambiente original.

Um dos primeiros registros encontrados de métodos envolvendo DRX *in situ* aplicados a amostras cimentícias se referem ao uso de DRX sincrotron para análise quantitativa de portlandita, em 2003 [69]. Um feixe proveniente de uma fonte sincrotron é mais intenso, e por isso gera difratogramas com altas contagens de pico, aumentando a relação pico/linha de base e reduzindo a interferência de porções amorfas no ruído de fundo. Limitações como essas eram superadas na técnica convencional aumentando-se o tempo total de varredura, porém, no caso específico de amostras de hidratação, as taxas de reação são rápidas o suficiente para causar mudanças composicionais significativas durante um período estendido de coleta de dados. As análises em sincrotron foram comparadas com resultados obtidos utilizando DRX convencional, com o desenvolvimento de um porta amostra específico para observação da hidratação e alteração de parâmetros considerando a natureza dos dados cinéticos sensíveis ao tempo. Como esperado, os difratogramas

sincrotron apresentaram um nível muito mais alto de certeza na quantificação de fases, bem como boa confiança para amostras que continham apenas 5 %p de CH. Por outro lado, a DRX convencional apontou condições experimentais que poderiam ser aprimoradas, como o fechamento hermético do porta amostra para evitar evaporação, em um ensaio *in situ* mais acessível [69]. Estudos como esse abriram caminho para pesquisas com foco maior no desenvolvimento da técnica utilizando equipamentos comerciais. A personalização de porta amostras e a cobertura por um filme de poliimida *Kapton® Film*, para limitar a perda de água e evitar a interação com CO₂ atmosférico, se tornaram frequentes em artigos da área [66,70–72].

Experimentos de difração *in situ* podem ser realizados em difratômetro convencional usando três configurações instrumentais diferentes: i) geometria Bragg-Brentano por reflexão; ii) por transmissão com porta amostras em tubo capilar; iii) por transmissão com amostra plana. As geometrias experimentais estão esquematizadas na Figura 3.15. Na difração por reflexão, a pasta cimentícia é posicionada em porta amostra padrão e coberta por filme Kapton. Na difração por transmissão com amostra plana é utilizado um porta amostra específico para transmissão, com acondicionamento da pasta entre dois filmes Kapton, conforme Figura 3.16. Capilares de vidro borossilicato são preenchidos e selados com cera na difração por transmissão capilar. Após o preparo de amostra, a aquisição de dados é realizada continuamente a cada intervalo de tempo definido pelo operador, entre 10 e 20 minutos, com varreduras nas mesmas condições de intervalo 2θ , passo e tempo de passo [70,73,74].

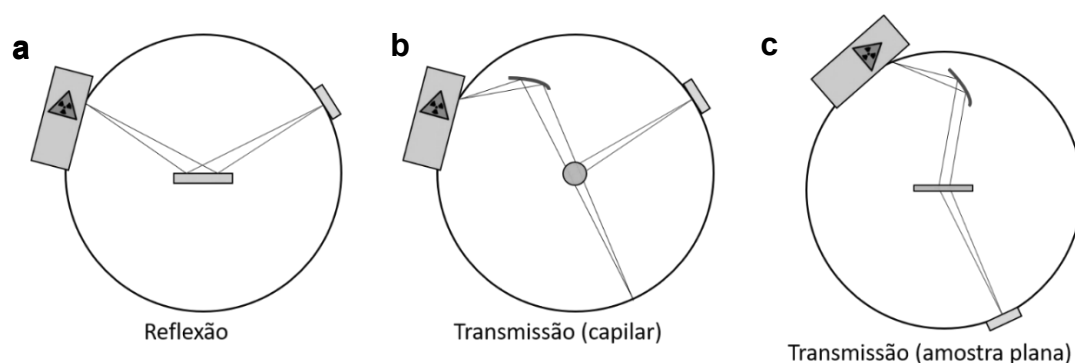


Figura 3.15 – Geometrias experimentais utilizadas em DRX *in situ* de amostras cimentícias, em (a) reflexão, em (b) transmissão com tubo capilar e em (c) transmissão com amostra plana [adaptado] [73].



Figura 3.16 – Suporte contendo pastas cimentícias entre filmes finos [71].

Uma das grandes vantagens de utilização da técnica *in situ*, quando comparada à *ex situ*, é a rapidez na preparação de amostra. Uma única amostra pode ser utilizada na aquisição de dados de hidratação para várias idades, com preparo simples, sem necessidade de parar a reação para análise nem efeitos indesejáveis de moagem e preparação de amostra [75]. A utilização de filme Kapton afeta significativamente o ruído de fundo, mas não altera os picos de fases cristalinas cimentícias, conforme Figura 3.17.

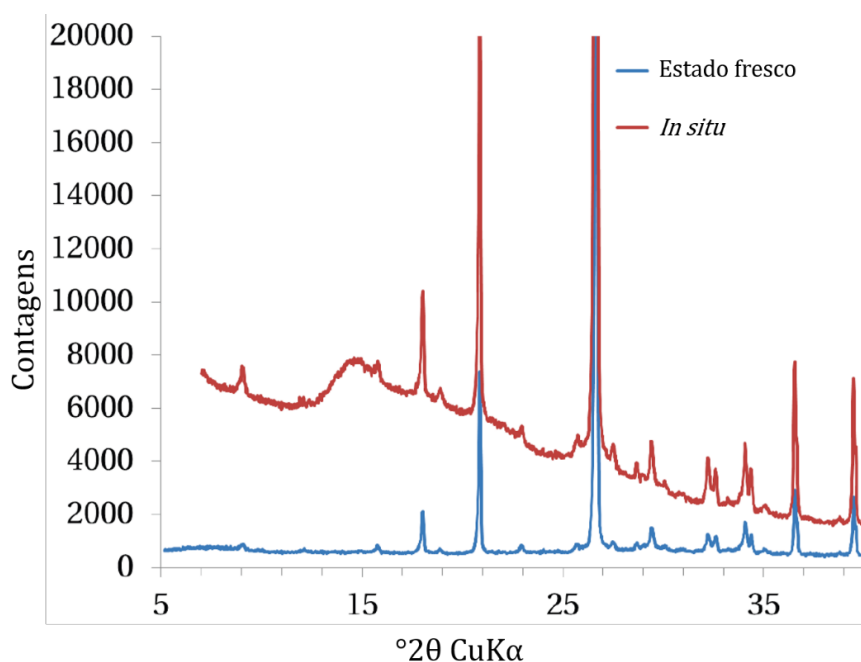


Figura 3.17 – Comparação do padrão de DRX considerando preparações *in situ* e estado fresco [adaptado] [28].

Além disso, a técnica gera padrões de alta intensidade com curto tempo de contagem. Por outro lado, comparações envolvendo diferentes geometrias *in situ* revelaram efeitos de segregação de amostra na geometria de reflexão e dificuldades de obtenção de uma vedação perfeita, e consequente interrupção da hidratação devido à evaporação, em geometria de transmissão em amostras planas [16]. A parada de hidratação indesejada durante o processo *in situ* pode levar ao monitoramento de reações somente nas primeiras 5 horas. Também se observou que amostras planas em transmissão geram menor ruído de fundo associado ao filme Kapton, se comparado com a geometria de reflexão. Efeitos de orientação preferencial podem ser minimizados utilizando transmissão em modo capilar, que também permitem medições em baixo ângulo (a partir de 2° 2θ), porém exigem pastas com alta fluidez (a/c maior que 0,4 sem aditivos) e produzem intensidades mais baixas [73]. Uma câmara climática com controle de temperatura e umidade pode ser instalada no difratômetro para acompanhar a evolução de fases por períodos prolongados, de modo que possibilite a estabilização da umidade relativa (UR) em $95 \pm 2\%$ em um intervalo de 20 a 50

°C. Nesta UR, a secagem da pasta de cimento durante os primeiros 1 ou 2 dias é insignificante e a taxa de hidratação não é afetada [7].

O tratamento de dados de ensaios de DRX *in situ* de amostras hidratadas deve levar em consideração que o próprio método adiciona ruído de fundo não relacionado às fases, que pode impactar a quantificação de fases hidratadas como C-S-H, que forma apenas agregados pouco cristalinos. O filme Kapton, que cobre a amostra, e a água não ligada, no interior da amostra, causam um aumento do ruído de 12 a 25° e de 20 a 35° 2 θ , respectivamente. A modelagem de uma pseudo-estrutura pode otimizar o ajuste dos dados, medindo-se amostras de um padrão cobertas pelo filme Kapton e do padrão misturado com água, nas mesmas condições. Um modelo da fase amorfa C-S-H também é necessário para a quantificação dessa fase com o decorrer da hidratação, podendo ser aproveitados dados do ajuste de Pawley encontrados na literatura [76], como já vem sendo adotado [77]. Os dados obtidos podem ser avaliados convencionalmente pelo método de Rietveld, mas já foram apresentadas metodologias para examinar difratogramas consecutivos de DRX *in situ* usando análise fatorial exploratória, onde alterações sistemáticas são descritas numericamente por valores de pontuação que podem ser usados para correlacionar os dados com outras propriedades não estacionárias da amostra [78].

Resultados de análises *in situ* são geralmente apresentados na forma de gráficos 3D, com eixo x correspondendo ao intervalo de varredura 2 θ , o eixo z indicando a intensidade em contagens de sinal e eixo y o intervalo de tempo referente ao momento zero no qual se iniciou a hidratação, conforme apresentado na Figura 3.18. Dessa maneira são observadas diminuição, aumento, desaparecimento ou aparecimento de picos específicos, correspondendo a transformações de fase ou mudanças na composição, e possíveis alargamentos de pico [79,80].

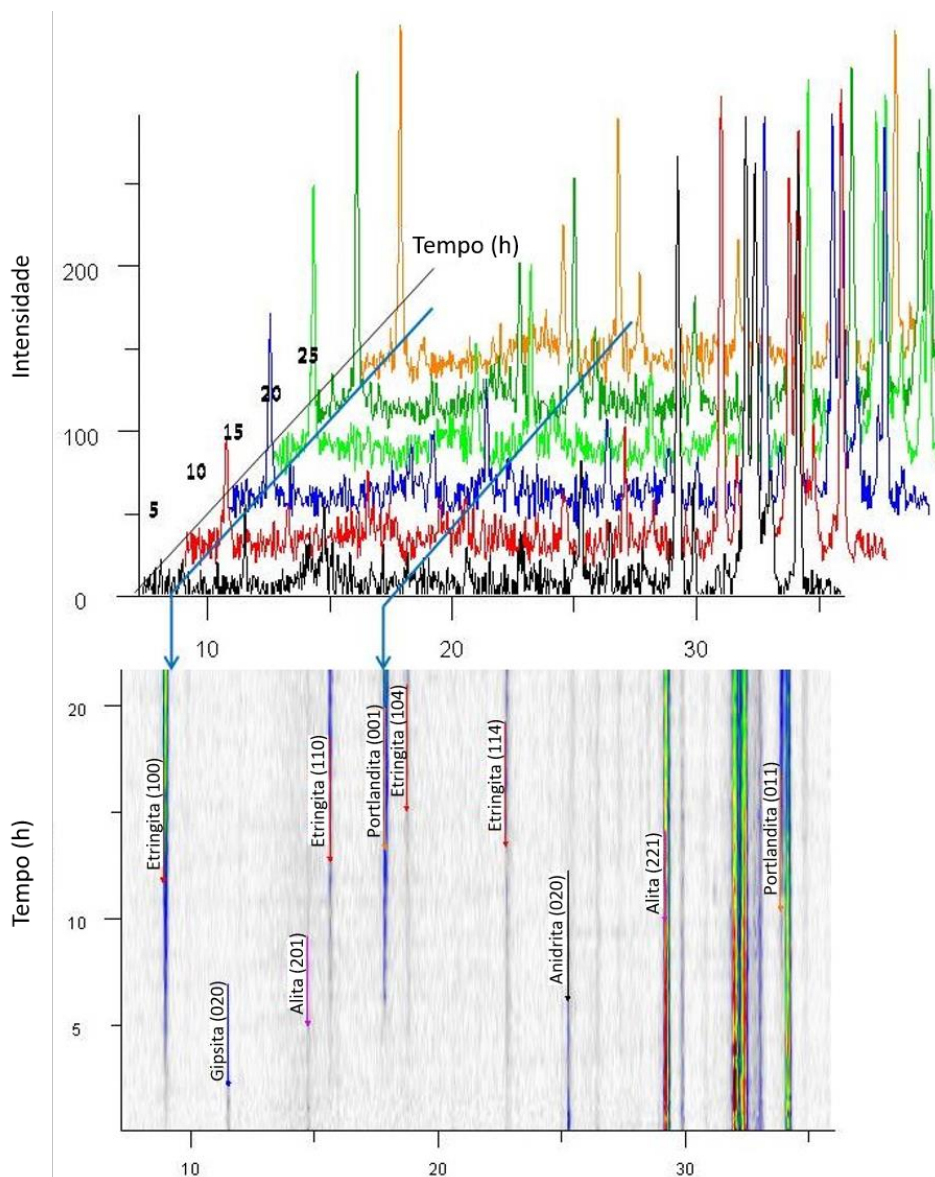


Figura 3.18 – Difratoograma de DRX *in situ* para uma amostra cimentícia [adaptado] [81].

3.8 Métodos tradicionais de quantificação

A análise quantitativa através da técnica de DRX ainda é pouco difundida na indústria de cimento brasileira e atualmente sua aplicação se restringe a centros de pesquisa. A indústria normalmente realiza análises quantitativas das fases do clínquer através do método de Bogue e microscopia óptica para análise da microestrutura.

O cálculo potencial de Bogue é usado para controle do processo de fabricação de cimento e limites de aceitação para algumas especificações. O

cálculo é baseado nas composições químicas de fases puras, uma vez que os tipos e quantidades de solução sólida não eram conhecidos no momento da publicação original. Desse modo, é possível estimar os teores de fases mineralógicas anidras do clínquer através do conjunto de coeficientes determinados por Bogue e de medições de óxidos, conforme as Equações 3.11 a 3.14 [82].

$$C_3S = 4,071 \text{ CaO} - 7,600 \text{ SiO}_2 - 6,718 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,430 \text{ Fe}_2\text{O}_3 - 2,852 \text{ SO}_3 \quad (3.11)$$

$$C_2S = 8,608 \text{ SiO}_2 + 1,071 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 5,703 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 3,075 \text{ CaO} + 2,154 \text{ SO}_3 \quad (3.12)$$

$$C_3A = 2,650 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,692 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \quad (3.13)$$

$$C_4AF = 3,043 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \quad (3.14)$$

Algumas alterações foram sugeridas ao longo do tempo para reduzir o viés da estimativa. No caso específico de cimentos CP II-F, o teor de calcário, que é a característica marcante anteriormente não considerada nos cálculos, pode ser estimado determinando o teor de CO₂ do cimento e calculando o CaO correspondente.

Atualmente sabe-se que uma das principais incertezas relacionada ao método é a diferença entre a fase assumida e a composição real devido à substituição de elementos na rede. Essa incerteza pode explicar as dificuldades para relacionar composições de fase estimadas por Bogue a atributos de desempenho como resistência a sulfatos e cimentos com baixo calor de hidratação.

De maneira inversa ao cálculo de Bogue (também denominado Bogue Reverso), é possível utilizar as concentrações de fases mineralógicas determinadas por Rietveld para estimar os teores de óxidos constituintes, sabendo a proporção presente em cada fase. Esse método permite a existência de óxidos em menor proporção, que podem somar cerca de 8% do clínquer [83]. São reportados valores mínimos, máximos e típicos para cada óxido, considerando cada fase mineralógica majoritária, na Tabela 3.11.

Tabela 3.11 – Valores mínimos, máximos e típicos para cada óxido presente na composição de fases mineralógicas majoritárias do clínquer [84].

Óxidos	Alita			Belita β			Aluminato cúb.			Ferrita		
	Mín	Máx	Típ	Mín	Máx	Típ	Mín	Máx	Típ	Mín	Máx	Típ
Al_2O_3	0,6	2,7	1,0	1,0	3,1	2,0	26	34	31	17	23	22
CaO	69	73	72	59	64	64	52	61	57	46	50	48
Fe_2O_3	0,4	1,7	0,7	0,1	2,3	0,9	3,0	7,1	5,0	20	26	21
K_2O	0,1	0,4	0,1	0,3	3,0	0,9	0,0	0,8	0,7	0,1	0,3	0,2
MgO	0,5	2,1	1,1	0,2	1,0	0,5	0,5	1,5	1,0	1,6	3,3	3,0
Mn_2O_3										0,0	0,7	0,7
Na_2O	0,1	0,3	0,1	0,1	0,8	0,1	0,0	1,9	1,0	0,1	0,3	0,1
SO_3				0,0	0,1	0,1						
SiO_2	25	30	25	26	33	32	3,1	4,3	4,0	2,0	5,5	3,6
TiO_2							0,0	0,4	0,2	0,0	1,6	1,6

A porcentagem de substituição comumente encontrada para a fase alita é de 3 a 4%, com os elementos Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Fe^{3+} possivelmente substituindo o sítio do átomo de Ca^{2+} e Al^{3+} , e P^{5+} e S^{6+} substituindo o átomo de silício Si^{4+} . Semelhantemente, os elementos Na^+ , K^+ e Mg^{2+} podem ser encontrados nas posições do cálcio Ca^{2+} , e Fe^{3+} , Al^{3+} , P^{5+} e S^{6+} ocupando o sítio do silício Si^{4+} para a belita β , somando até 6% de substituição. A ferrita permite 10% de substituição com presença dos elementos Mg^{2+} e Si^{4+} . É recomendado alterar esses valores quando se tem conhecimento da composição de um clínquer produzido em um forno específico ou outras condições particulares [85].

3.9 Determinação do grau de hidratação

A cinética geral e a evolução dos processos de hidratação do cimento pode ser representada por uma taxa de mudança do grau de hidratação, α . O grau de hidratação é entendido como a razão entre o teor de cimento hidratado e o teor de cimento anidro inicial, ou seja, a fração em massa de cimento que reagiu. O grau de hidratação global é escrito em função das principais fases do clínquer [86], e sua quantificação pode ser efetuada através da Equação 3.15,

$$\alpha(t) = \frac{\rho_{C_3S}\alpha_{C_3S}(t) + \rho_{C_2S}\alpha_{C_2S}(t) + \rho_{C_3A}\alpha_{C_3A}(t) + \rho_{C_4AF}\alpha_{C_4AF}(t)}{\rho_{C_3S} + \rho_{C_2S} + \rho_{C_3A} + \rho_{C_4AF}} \quad (3.15)$$

onde ρ_x é o teor de cada fase no cimento anidro e α_x o grau de hidratação para cada fase no tempo t . A determinação do grau de hidratação de cada fase pode ser realizada pela quantificação da fração de fase que não reagiu [87], expressa na Equação 3.16,

$$\alpha_x(t) = 1 - \frac{X_{\text{anidro}}(t)}{X_{\text{anidro}}(t=0)} \quad (3.16)$$

onde $X_{\text{anidro}}(t)$ é a fração em massa da fase X , calculada com a correção do efeito de diluição, e $X_{\text{anidro}}(t=0)$ é a fração inicial em massa da fase anidra, semelhante a ρ_x . O aparente efeito de diluição devido à hidratação pode ser corrigido através da Equação 3.17, permitindo a comparação direta dos valores obtidos para os diferentes tempos de cura [55].

$$X_{\text{anidro}}(t) = X_{\text{Rietveld}}(1 - H_2O_{\text{ligada}}) \quad (3.17)$$

Desse modo, a quantidade de cada fase calculada por Rietveld pode ser normalizada para g/100 g de cimento anidro. De maneira semelhante, se a amostra não estiver seca, como é o caso de amostras frescas, o fator de correção contém a proporção água/cimento da pasta, conforme Equação 3.18 [39].

$$X_{\text{anidro}}(t) = X_{\text{Rietveld}}(1 + a/c) \quad (3.18)$$

A água quimicamente ligada corresponde à perda de massa observada entre 50 e 550 °C, assimilada à água resultante da decomposição de todos os hidratos. A porcentagem de água quimicamente ligada em cada amostra submetida ao ensaio termogravimétrico pode ser quantificada pela Equação 3.19 [88].

$$\%H_2O_{\text{ligada/cimento anidro}} = \frac{\% \text{ perda de massa (50 - 550 °C)} \times 100}{(100 - \% \text{ perda de massa [50 - 550 °C]})} \quad (3.19)$$

Ensaio de quantificação de água não evaporável, através da técnica de termogravimetria, são amplamente utilizados. A análise termogravimétrica

(TGA, *Thermogravimetric Analysis*, ou somente TG) é um método de análise térmica no qual as mudanças nas propriedades dos materiais são medidas em função do aumento da temperatura (com uma taxa de aquecimento constante), ou em função do tempo (com temperatura constante). É utilizada para determinar as características de materiais que exibem perda ou ganho de massa devido à decomposição, oxidação ou perda de materiais voláteis, como umidade. Entre as aplicações mais comuns da TGA estão a caracterização de materiais através da análise dos padrões característicos de decomposição, estudo dos mecanismos de degradação e cinética da reação, determinação do teor de matéria orgânica em uma amostra e determinação do teor de matéria inorgânica.

Em cimentos, o uso de TGA suporta a determinação do teor de fases, proveniente da temperatura de decomposição térmica conhecida. Além disso, permite obter informações sobre o grau geral de reação, medindo o conteúdo total de água, após remoção de água livre por parada de hidratação. Assim, é possível considerar a água quimicamente ligada e corrigir a quantidade de cada fase normalizada pela quantidade inicial de clínquer, permitindo efetuar uma comparação entre diferentes aditivos e formulações. Finalmente, o TGA permite a distinção entre gipsita e bassanita de maneira a verificar as quantidades obtidas por Rietveld [16].

Investigações com técnicas termoanalíticas fazem uso do fato de que, como consequência de aquecimento, a pasta cimentícia sofre uma sequência contínua de reações de decomposição de certa maneira irreversíveis [89]. A Tabela 3.12 reúne as transformações observadas em uma pasta cimentícia submetida a elevadas temperaturas. A Figura 3.19 contém curvas de termogravimetria e termogravimetria derivada (DTG), primeira derivada da curva de perda de massa, para um cimento contendo fíler calcário, em diferentes idades de hidratação. Pode ocorrer hidratação da superfície do cimento durante o intervalo de tempo em que o material permanece armazenado em estoque, o que justifica a presença de sinais relacionados à hidratos em cimentos anidros.

Tabela 3.12 – Reações com o aumento de temperatura na pasta cimentícia [89].

Faixa de temperatura (°C)	Transformações na pasta cimentícia
30 – 105	Liberação de água evaporável e parte da água quimicamente ligada.
110 – 170	Decomposição de gipsita e de etringita, e perda de água de parte dos aluminatos hidratados.
180 – 300	Decomposição de C-S-H e aluminatos hidratados, através da perda de água ligada.
450 – 550	Desidroxilação da portlandita.
700 – 900	Descarbonatação de calcita, CaCO_3 , com liberação de CO_2 .

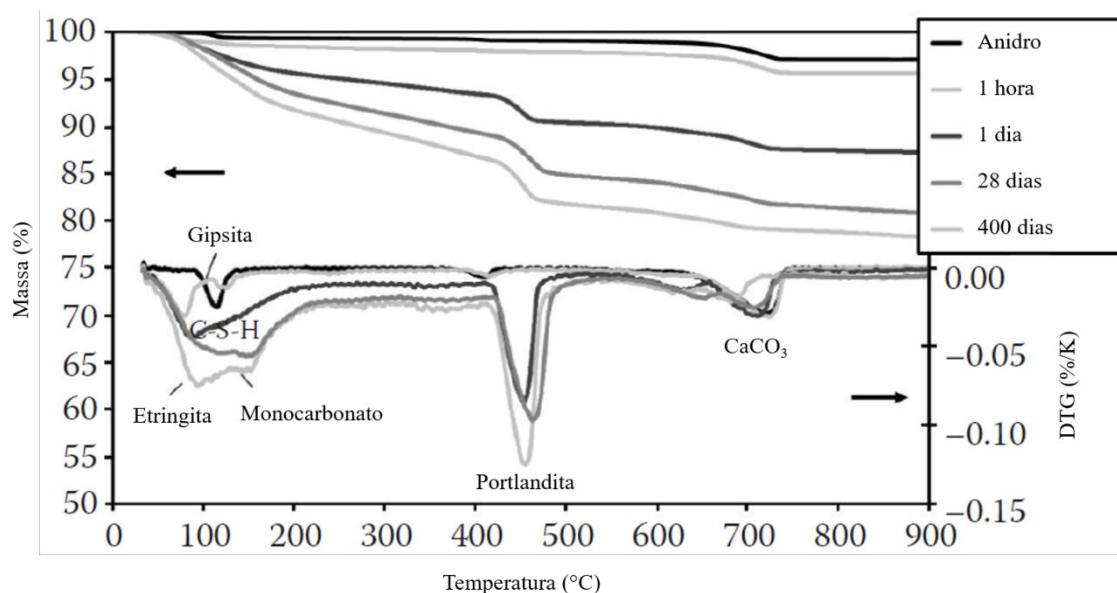


Figura 3.19 – TGA/DTG de um cimento Portland hidratado contendo 4 %p de calcário, razão a/c de 0,4 [adaptado] [39].

O grau de hidratação do cimento depende das condições de cura e de sua duração, bem como da temperatura e umidade [26]. Temperaturas mais altas aceleram o processo de hidratação [28].

3.10 Considerações finais da revisão da literatura

Foi apresentada uma síntese da bibliografia fundamental contendo as características dos cimentos anidros e hidratados com ênfase nas fases mineralógicas presentes, uma revisão da técnica de DRX, principal objeto

deste estudo, e análises quantitativas que podem ser realizadas para comparação do teor de algumas fases cristalinas. A DRX *in situ* pode ser interessante na caracterização de cimentos por entregar resultados mais rápidos do que os pela rota química de parada de hidratação.

Para a compreensão dos fenômenos envolvidos na hidratação de cimentos que se adequam à nova normalização, é fundamental a correta identificação das fases cristalinas, que determinam a evolução da reação, o que passa pelo conhecimento e utilização das técnicas apresentadas. A correlação das proporções de fases e teores amorfos com o desempenho do material curado auxiliará no entendimento para admitir sugestões de alterações nas condições de matéria-prima e processo em indústrias de produtos cimentícios.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras comerciais de dois cimentos CP II-F 40, de diferentes fornecedores, foram usadas para um estudo comparativo da composição de fases ao longo da hidratação até 28 dias. Foram selecionados dois cimentos que se comportam de maneiras diferentes em processo produtivo e necessitam de formulações contendo teores distintos de aditivos. Os cimentos se diferenciam não apenas na localização geográfica da fabricação, mas também na composição das matérias-primas, com diferentes teores de fases cristalográficas majoritárias e fontes de gesso. São cimentos muito utilizados pelos fabricantes de produtos cimentícios no estado de São Paulo devido à proximidade com as unidades produtivas, já que é um material que, por questões econômicas e de sustentabilidade, não é transportado por longas distâncias. Sabe-se que cimentos provenientes de diferentes fornecedores/plantas poderão apresentar variação no comportamento em processo produtivo ou mesmo durante a aplicação do produto final, dependendo dos teores das fases majoritárias.

Para garantir a correta amostragem e representatividade, uma vez que materiais granulares tendem a segregar, o cimento foi misturado no pacote recebido usando uma espátula e, em seguida, foi retirada uma porção de pó do meio do recipiente. Várias amostras pequenas foram extraídas em diferentes intervalos ou posições, e posteriormente homogeneizadas para se obter uma amostra única.

As principais etapas de procedimentos experimentais e caracterização estão contidos no fluxograma da Figura 4.1.

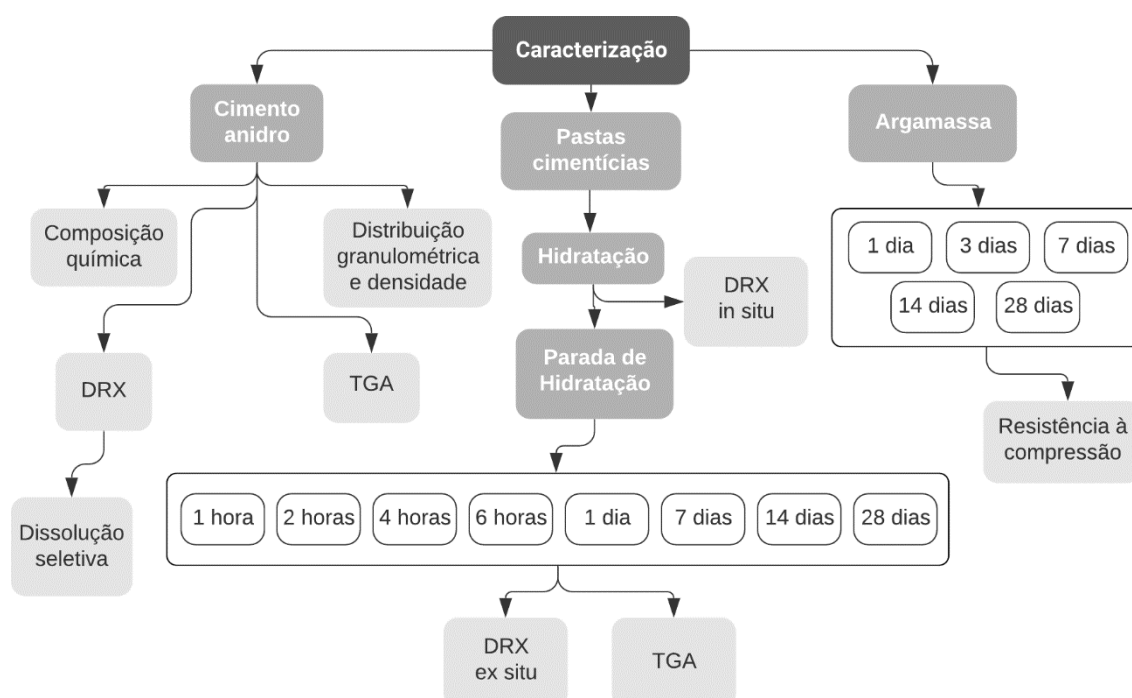


Figura 4.1 – Fluxograma da caracterização de amostras cimentícias.

4.1 Determinação da composição química

Análises em espectrômetro de Fluorescência de Raios X (FRX) foram realizadas em equipamento Panalytical modelo Zetium, configuração Omnian, software SuperQ 6.2C, em pastilhas fundidas com uma mistura de 66% tetraborato de lítio e 34% metaborato de lítio. A perda ao fogo foi realizada em calcinação a 1100 °C.

Os resultados foram utilizados para o cálculo potencial das fases do clínquer pelo método de Bogue, visando a comparação com resultados obtidos pelo método de Rietveld, e para o cálculo do MAC.

4.2 Distribuição granulométrica e densidade

A distribuição de tamanhos de partículas (DTP) para as amostras em pó como recebidas foi determinada através de granulômetro de difração a laser por via úmida, em equipamento CILAS modelo 1064, na faixa de 0,04 a 500 µm com dispersão em álcool isopropílico.

A densidade foi medida em picnômetro, equipamento Quantachrome modelo Ultracycnometer 1000, usando hélio como gás inerte.

4.3 Difração de Raios X

Análises foram realizadas no difratômetro de raios X marca Panalytical modelo Empyrean, a 23 °C, com conjunto de fendas para garantir que o feixe estivesse dentro da área da amostra para toda a faixa angular estudada. As condições instrumentais são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Configurações do difratômetro para análises em pó no modo reflexão.

Configurações da coleta de dados	Características
Geometria	$\theta-2\theta$
Radiação	Cu-K α ($\lambda = 1,5408 \text{ \AA}$)
Operação do gerador	45 kV, 40 mA
Dispositivos de condicionamento de feixe	Bragg-Brentano HD, faca para detector linear
Detector	X'Celerator
Fenda divergente incidente	$\frac{1}{8}$
Máscara	10 mm
Fenda <i>Soller</i> incidente	0,02 rad
Fenda anti-espalhamento incidente	$\frac{1}{2}$
Fenda anti-espalhamento difratado	5 mm
Fenda <i>Soller</i> difratado	0,02 rad
Dimensão da amostra	27 mm
Velocidade de rotação do <i>spinner</i>	0,07°/s
Método de carregamento	<i>backloading</i>
Intervalo angular	5°–70° 2θ
Passo angular	0,02° 2θ
Tempo de passo	30 s
Tempo total de medição	15 min

A identificação das fases cristalinas e posterior refinamento pelo método de Rietveld foi realizada em software HighScore 4.5 e banco de dados de estruturas cristalográficas ICSD. A quantificação de fase amorfa foi realizada pelo método do padrão externo, utilizando Fluorita (CaF₂) como padrão.

4.3.1 Tratamento de dissolução seletiva

Foi empregada a técnica SAM visando a concentração de fases cristalinas minoritárias e dissolução dos silicatos. Em um béquer, 5 g de cimento anidro foram misturados à uma solução de 300 ml de metanol e 25 g de ácido salicílico. A suspensão foi agitada por 1 minuto utilizando a barra magnética de agitação e deixada descansar por 30 minutos; depois filtrada a

vácuo e lavada com metanol. O resíduo contido no filtro papel filtro foi seco em temperatura ambiente, em dessecador a vácuo [39,65].

4.3.2 Estratégias de análise qualitativa e quantitativa

A análise qualitativa foi iniciada pelo ajuste do ruído de fundo, seguido da identificação dos picos. A correspondência com os dados contidos nos padrões foi realizada a partir da criação de uma base de dados customizada, com 79 estruturas contidas nas tabelas A4.1 a A4.7 do livro *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials* [39], que incluem possíveis fases cimentícias. Alternativamente, a assimilação pela comparação de valores de posições de pico com espaçamento interplanar das reflexões mais intensas pôde ser realizada, para encontrar candidatos para picos minoritários não identificados, conforme Tabela 3.8.

O refinamento de Rietveld foi realizado no modo manual, por etapas, após conversão dos padrões definidos em fases. A estratégia de refinamento se inicia pelo ajuste do fator de escala para todas as fases, uma vez que o objetivo principal é a determinação do teor de fases. Os parâmetros de ajuste de ruído de fundo são refinados adicionando um item por vez, sem retirar o anterior (até o coeficiente 2). Em seguida, as posições dos picos são ajustadas, refinando o deslocamento da amostra. O parâmetro W é refinado inserindo valores mínimos e máximos de 0,0001 e 0,2, respectivamente. Os parâmetros de célula unitária são acertados definindo um intervalo de valores relativos de 1% ao redor do valor inicial. Os índices numéricos de ajuste do refinamento aceitáveis para cimentos são definidos entre 5 a 15% para o $Weighted R_{profile}$, e 1 a 5 para o índice $Goodness of Fit$. O parâmetro de $March/Dollase$ foi refinado para orientação preferencial em cimentos anidros para alita M_3 ($60\bar{6}$), gesso (020), bassanita (001) e calcita (104), e para os cimentos hidratados as fases portlandita (002) e etringita (100), quando necessário.

O método do padrão externo foi aplicado nas amostras de pasta cimentícia para quantificação de fase amorfa. Os dados foram ajustados considerando o efeito de diluição (Equação 3.17) e a água quimicamente ligada (Equação 3.19) em cada idade de hidratação [39], conforme Figura 4.2.

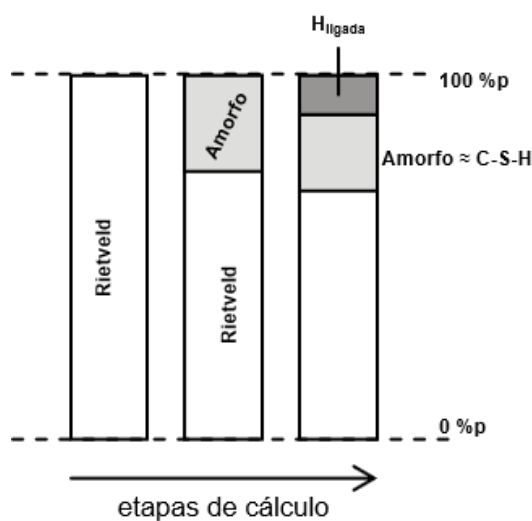


Figura 4.2 – Procedimento de cálculo para determinação da composição de fases da pasta cimentícia nos ensaios *ex situ* (H_{ligada} é a água cristalina ligada).

A comparação de dados de composição de fases das amostras cimentícias obtidas pelo refinamento de Rietveld pôde ser realizada através da semelhança de óxidos determinados por FRX.

4.3.3 DRX *in situ*

Análises de difratometria *in situ* de pastas por transmissão (amostra plana) foram realizadas aferindo-se a umidade da sala, com registro de um difratograma a cada 15 minutos na primeira hora e a cada 1 hora até 24 horas, utilizando o mesmo programa criado para as amostras *ex situ*. Alterações na geometria foram realizadas conforme Tabela 4.2. As amostras *in situ* foram preparadas utilizando porta amostra específico (Figura 4.3). Uma pequena quantidade de pasta, aproximadamente 2 gotas, foi selada entre dois filmes Kapton, para evitar fenômenos como exsudação (*Bleeding*), que modifica localmente a razão a/c. Após a coleta contínua das primeiras 24 horas no equipamento, as amostras foram armazenadas no próprio porta amostra em câmara climática a 23 °C e umidade relativa 50%, e retiradas nos tempos de 7, 14 e 28 dias para coleta de dados e posterior comparação com amostras *ex situ*.

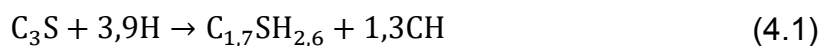


Figura 4.3 – Conjunto de preparação de amostras para modo transmissão.

Tabela 4.2 – Configurações alteradas no difratômetro para análises *in situ* de pasta cimentícia no modo transmissão.

Configurações da coleta de dados	Características
Dispositivos de condicionamento de feixe	Bragg–Brentano HD, sem faca
Fenda divergente incidente	$1/16$
Máscara	20 mm
Fenda anti-espalhamento incidente	Nenhuma
Método de carregamento	Amostra plana modo transmissão

A análise de Rietveld resulta na composição de fases cristalinas da pasta cimentícia. Para possibilitar a comparação dos valores obtidos entre os métodos *in situ* e *ex situ*, optou-se por ajustar os valores considerando a presença de água livre e a formação da fase amorfa C-S-H. O teor de C-S-H foi calculado para cada idade a partir da formação de portlandita, de acordo com a Equação 4.1. Posteriormente, o teor de água livre foi calculado conforme a razão *a/c* e a água quimicamente ligada (Equações 3.17 e 3.19), considerando um somatório de 168 %p (dependente da razão *a/c* usada). A Figura 4.4 ilustra as etapas aplicadas durante o procedimento de cálculo *in situ*.



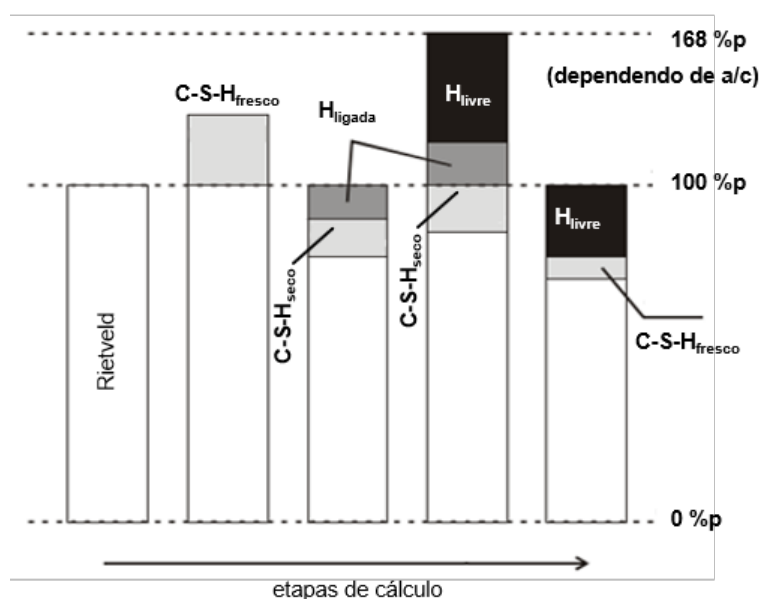


Figura 4.4 – Procedimento de cálculo para determinação da composição de fases da pasta cimentícia nos ensaios *in situ* (H_{livre} é a água livre na pasta) [adaptado] [12].

4.4 Preparo de pasta cimentícia

O preparo de pasta cimentícia conforme norma ABNT NBR 14081-2 envolve quantidades muito maiores (2,5 kg) do que as planejadas para cada cimento [90]. Um método de mistura mecânica de cimento anidro com água utilizando o equipamento *SpeedMixer* da marca FlackTek modelo DAC 150.1 FVZ-K foi utilizado para preparos contendo massa inferior a 100 g.

As massas de cimento e água Milli-Q, com temperatura no intervalo de 23 ± 2 °C, foram inicialmente pesadas separadamente em potes de mistura próprios para utilização no equipamento. O frasco contendo cimento foi agitado manualmente por aproximadamente 30 s para dispersão de possíveis aglomerados. O cimento foi adicionado sobre a água e a mistura foi levemente homogeneizada com uma espátula. O frasco então foi posicionado no misturador para rotação a 800 rpm por 10 s, condição aplicada 3 vezes, conferindo a temperatura da base do pote entre cada repetição para prevenção contra aquecimento da pasta.

Pastas cimentícias foram preparadas com uma relação *a/c* de 0,68, razão utilizada para facilitação do acesso de água para grãos que não reagiram

após 1 dia de hidratação (alto grau de dissolução) [87], e armazenadas em câmara climática a 23 °C e umidade relativa 50%, em frascos poliméricos hermeticamente vedados com Parafilm M Bemis.

4.5 Parada de hidratação

A reação de hidratação foi monitorada por 1, 2, 4, 6 horas e 1, 7, 14 e 28 dias. A idade de cada amostra é contada a partir do instante em que o cimento é colocado em contato com a água de mistura. O tempo de parada de hidratação é definido no momento em que o isopropanol é adicionado para interromper a reação, ou seja, para uma amostra de 24 horas, o isopropanol deve ser adicionado 24 horas após a mistura do cimento em pó com a água.

Usando almofariz e pistilo, as amostras com idades superiores a 24 horas foram desaglomeradas antes da parada de hidratação. Para 1 g de pasta cimentícia, foram misturados 10 mL de isopropanol, deixando a solução descansar por 10 a 15 minutos. A suspensão foi filtrada utilizando funil de Büchner, papel filtro de filtração lenta, Kitassato e bomba de vácuo para remover o excesso de isopropanol. A secagem em temperatura ambiente foi realizada em um dessecador a vácuo, para prevenir carbonatação.

A Figura 4.5 ilustra o procedimento completo de mistura e parada da reação. As tolerâncias de tempo para a parada de hidratação foram definidas conforme norma ABNT NBR 7215, disponível na Tabela 4.3.

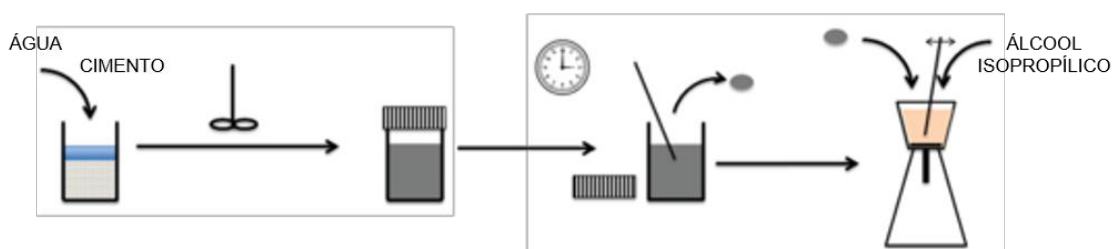


Figura 4.5 – Método usado para preparação de amostras para DRX [adaptado] [28].

Tabela 4.3 – Tolerâncias de idade conforme norma ABNT NBR 7215 [91].

Idade	Tolerâncias
24 horas	± 30 minutos
3 dias	± 1 hora
7 dias	± 2 horas
28 dias	± 4 horas
91 dias	± 24 horas

A coleta de dados foi realizada após secagem por 24 horas, uma vez que o armazenamento por alguns dias resulta na possível desestabilização de fases hidratadas como o hemicarbonato.

4.6 Análise termogravimétrica

A termogravimetria foi realizada em analisador térmico simultâneo (STA) marca Netzsch modelo 449 F3 Jupiter e software de análise Proteus, para quantificação de água ligada em pastas cimentícias e verificação dos resultados da análise de fase quantitativa de Rietveld em cimentos.

As condições são apresentadas na Tabela 4.4. Na caracterização dos cimentos como recebidos foram escolhidas duas condições distintas, uma para quantificação das fases do gesso (denominada **a** na tabela) e outra para quantificação de calcita e portlandita (denominada **b**). A configuração utilizada para as amostras de parada de hidratação foi identificada por **c** na tabela. O cadinho de alumínio utilizado na condição **a** é o único fechado, contendo um orifício de 40 µm de diâmetro presente na tampa, de modo a aumentar a pressão parcial de vapor.

Tabela 4.4 – Configurações do analisador térmico e condições utilizadas.

Parâmetros	Objetivo da análise	Condições utilizadas
Fluxo de gás	a, b, c	N ₂ 50 mL/min
Forno		SiC
Taxa de aquecimento		20 °C/min
Faixa de temperatura	a	40 – 300 °C
	b	40 – 1000 °C
	c	40 – 650 °C
Cadinho	a	Al
	b	Al ₂ O ₃
	c	

4.7 Resistência à compressão

Ensaio de determinação da resistência à compressão de argamassas em corpos de prova cilíndricos, de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, foram realizados. Os parâmetros foram definidos guiando-se pela norma ABNT NBR 7215:2019. O cálculo da resistência à compressão, em MPa, foi realizado dividindo-se a força de ruptura medida pela máquina pela área nominal da seção do corpo de prova [91]. Foram realizados ensaios para as idades de 1 dia, 3 dias, 7 dias, 14 dias e 28 dias e as amostras foram capeadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente são apresentados os resultados da caracterização dos cimentos como recebidos, na forma anidra, denominados C1 e C2. Em seguida, a hidratação dos cimentos foi avaliada até idades de 28 dias, sendo as diferenças relacionadas com suas mineralogias iniciais.

5.1 Caracterização do cimento anidro

5.1.1 Composição química

Os resultados das análises semiquantitativas químicas para os principais óxidos e a perda ao fogo (*Loss on Ignition*, L.O.I.) são apresentados na Tabela 5.1. Onde aparecem reticências, o óxido não foi determinado, pois sua porcentagem se encontra abaixo do limite de detecção.

Tabela 5.1 – Composição química por Fluorescência de Raios X (em porcentagem de massa).

Cimento	L.O.I.	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	SrO	TiO ₂
C1	6,9	4,3	60,1	2,9	0,8	5,7	0,2	1,9	16,8	...	0,2
C2	7,1	3,9	58,8	3,9	0,2	5,3	0,8	2,5	16,1	0,8	0,5

Os cimentos apresentam composições químicas elementares relativamente similares. Entretanto, nota-se maior teor de Al₂O₃, CaO e SiO₂ para o cimento C1, indicativo de maior teor de aluminatos e silicatos de cálcio. O teor de SO₃ é inferior para o cimento C1, sugerindo menor teor de sulfatos. A verificação da conformidade composicional pode ser realizada de acordo com a norma ABNT NBR 16697 para a perda ao fogo e para o teor de SO₃, que, para o tipo CP II-F, são de no máximo 12,5% e 4,5%, respectivamente. Ambos os cimentos estão em conformidade com os requisitos químicos para seu tipo (CP II-F).

Os dados composicionais foram aplicados no cálculo potencial pelo método de Bogue das fases do clínquer, para posterior comparação com outros métodos de quantificação de fases. Os valores se encontram na Tabela 5.2, os quais indicam teores superiores de C₃S e C₃A para o cimento C1, teores superiores de C₂S e C₄AF para o cimento C2.

Tabela 5.2 – Proporções dos compostos do clínquer obtidos pelo método de Bogue (expresso em porcentagem de massa).

Cimento	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Clínquer
C1	42,0	19,2	6,7	8,7	76,6
C2	41,4	17,4	3,6	11,9	74,3

O cálculo do coeficiente de absorção de massa, MAC, foi realizado para correta aplicação do método do padrão externo na quantificação de fase amorfa pela DRX. Os valores podem ser consultados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Coeficiente de absorção de massa para os cimentos.

Cimento	MAC (Cu-K α) (cm ² /g)
C1	90,2
C2	91,7

5.1.2 Distribuição granulométrica e densidade

A análise da distribuição de tamanho de partícula foi realizada. As curvas são comparadas na Figura 5.1, e os principais parâmetros estão resumidos na Tabela 5.4. São mostrados os valores de diâmetro médio e dos parâmetros D₁₀, D₅₀ e D₉₀, que representam os tamanhos abaixo dos quais se encontram 10%, 50% e 90% em volume do material, respectivamente.

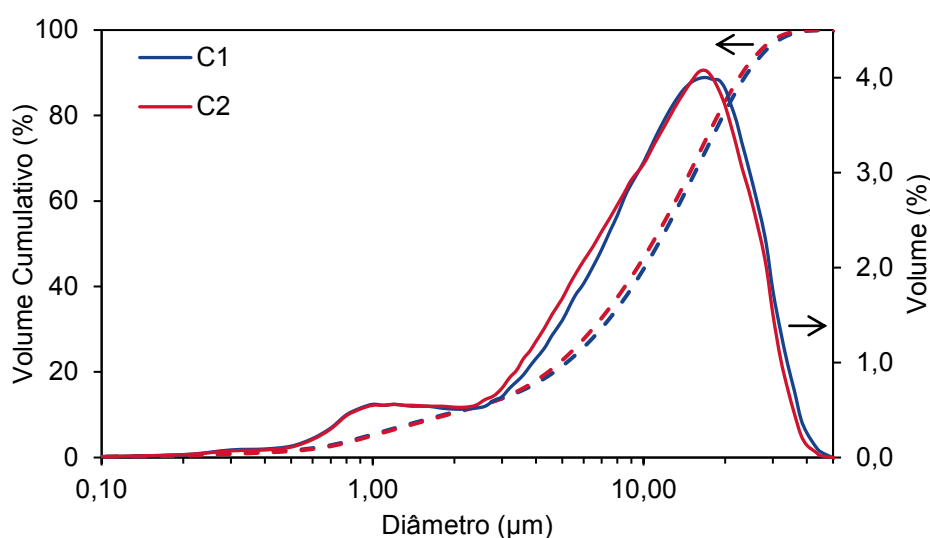


Figura 5.1 – Distribuição de tamanho de partícula de amostras cimentícias.

Tabela 5.4 – Parâmetros de tamanho de partícula dos cimentos (expressos em μm).

Cimento	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	Diâmetro médio
C1	1,83	11,31	24,18	12,45
C2	1,89	10,72	23,12	11,87

Os cimentos apresentam distribuição granulométrica e parâmetros relativamente próximos. A análise indicou D₅₀ de aproximadamente 11 μm para ambos os cimentos, o que geralmente é suficientemente fino para análises de fase quantitativas na DRX. Ainda, nenhum dos cimentos possui partículas com diâmetro maior que 100 μm , que poderiam afetar a resistência a compressão com 28 dias [85].

Os valores encontrados para a densidade medida em picnômetro estão descritos na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Valores de densidade medida em picnômetro (expressa em g/cm^3).

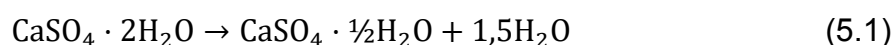
Cimento	Densidade	Desvio padrão (σ)
C1	3,061	0,005
C2	3,0957	0,0009

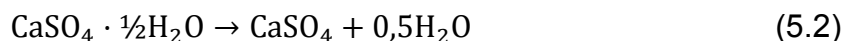
Os cimentos apresentam valores de densidade similares. A densidade medida no estado seco, considerando os vazios existentes entre os grãos, depende do tipo de cimento e do fabricante. A faixa indicada por ambos os fabricantes na Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos, que acompanha o material, é de 2,8 a 3,2 g/cm^3 a 20 °C, e considerando essa faixa os cimentos apresentam valores intermediários.

5.1.3 Análise termogravimétrica

5.1.3.1 Sulfatos de cálcio

A fase gipsita se desidrata em duas etapas, via hemidrato em anidrita, conforme Equação 5.1 e Equação 5.2, respectivamente.





Geralmente, os dois picos de perda de água se sobrepõem, porém, em pressões de vapor altas, essas reações podem ser diferenciadas, já que a desidratação de hemidrato em anidrita ocorre em temperaturas ligeiramente mais altas. A Figura 5.2 indica a DTG registrada por TGA para ambos os cimentos como recebidos, usando aproximadamente 30 mg de amostra e um cadinho de alumínio fechado com orifício de 40 µm na tampa.

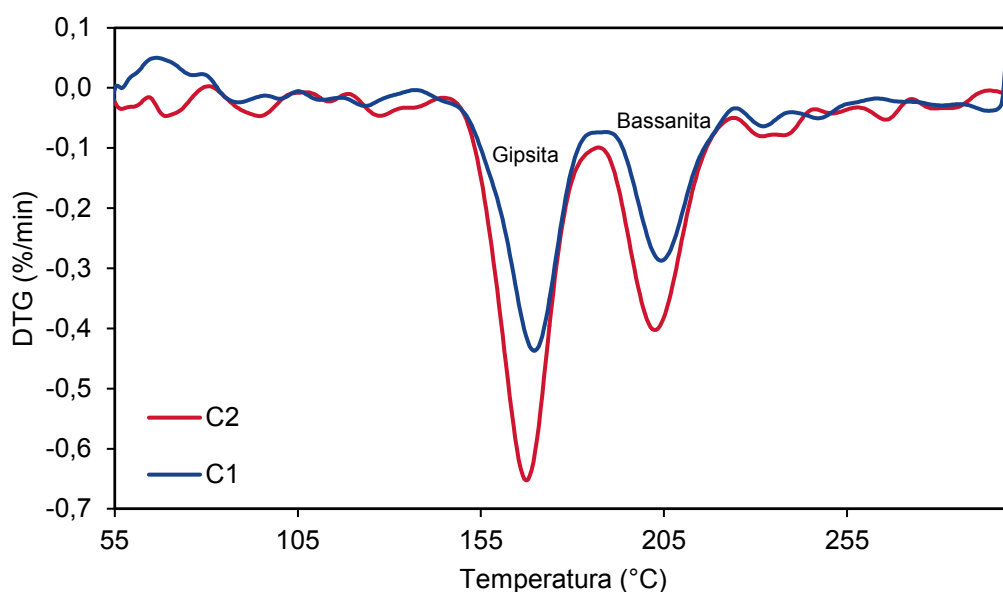


Figura 5.2 – DTG de amostras cimentícias na condição para quantificação das fases do gesso.

A coleta de dados indicou que o C2 apresenta maior teor de sulfatos de cálcio. O cálculo do teor de fases em cada cimento foi realizado com base nas reações e perdas de massa teóricas em comparação com as perdas de massa encontradas. As análises podem ser visualizadas nas Figuras 5.3 e 5.4 para os cimentos 1 e 2, respectivamente. Os valores quantificados de bassanita e gipsita para cada cimento podem ser encontrados na Tabela 5.6.

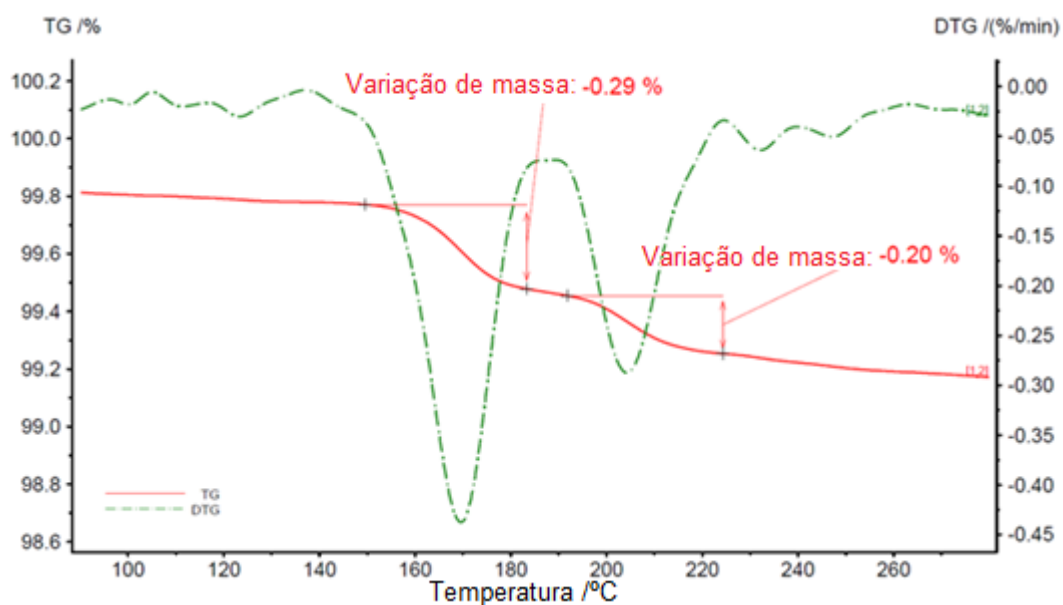


Figura 5.3 – TGA/DTG de C1 na condição para quantificação das fases do gesso.

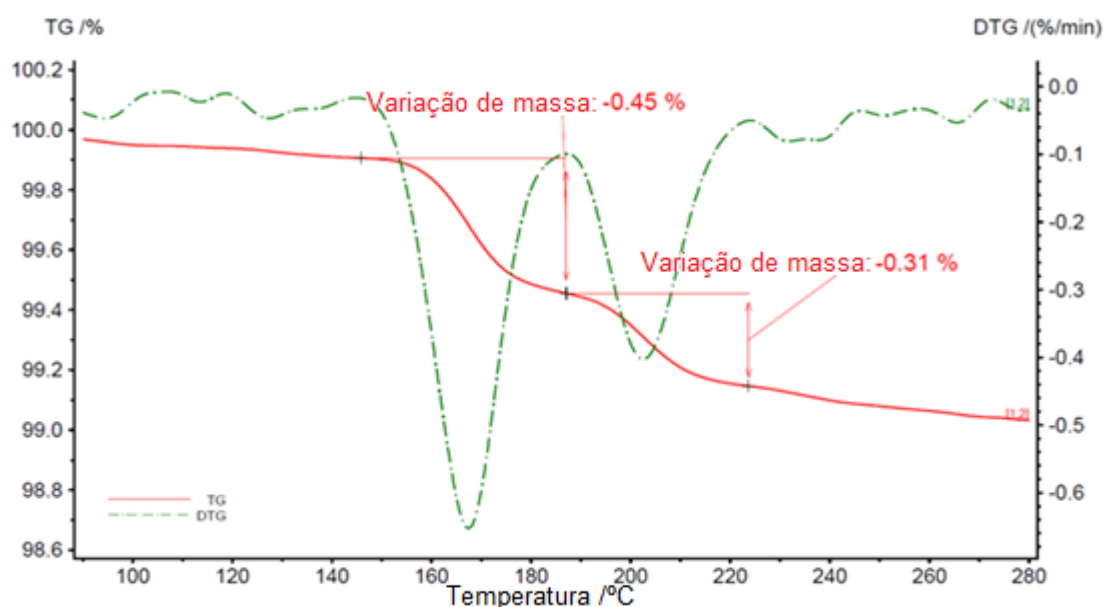


Figura 5.4 – TGA/DTG de C2 na condição para quantificação das fases do gesso.

Tabela 5.6 – Teor das fases de sulfato de cálcio para amostras cimentícias, quantificado por TGA (expresso em porcentagem de massa).

Cimento	Gipsita	Bassanita	Soma (Gipsita + Bassanita)
C1	1,85	1,66	3,5
C2	2,87	2,58	5,4

Com a segunda perda de massa apresentando valores superiores a $\frac{1}{4}$ da perda total, em ambos os cimentos, temos a presença inicial de bassanita além de gipsita.

A norma ABNT NBR 16697 não limita o teor das diferentes formas de sulfato de cálcio no cimento, sendo estabelecidos apenas valores-limite para o SO_3 . Por esse motivo, utilizando a composição química de cada fase (ambas, gipsita e bassanita, possuem uma molécula de SO_3) e o teor de fases encontrado através da perda de massa, foi estimada a quantidade de SO_3 total em cada cimento. Os valores estão na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Teor de SO_3 para amostras cimentícias, quantificado por TGA (expresso em porcentagem de massa).

Cimento	SO_3
1	1,78
2	2,76

Ambos os cimentos estão em conformidade com o requisito químico de no máximo 4,5% para o teor de SO_3 , como já foi demonstrado pela análise de FRX. A quantificação de SO_3 pela perda de massa também possibilitou uma comparação entre as técnicas de FRX e TGA, que apresentaram boa correlação.

5.1.3.2 Portlandita, carbonatos de cálcio e quantificação de água

Ambas as perdas de massa de portlandita e calcita em TGA podem ser usadas para quantificação, pois geralmente são bem separadas da perda de massa de outras fases observadas em cimentos. A fase portlandita se decompõe a cerca de 460 °C, conforme a reação descrita na Equação 5.3, enquanto a calcita se decompõe entre 600 e 800 °C, de modo similar ao já descrito na Equação 1.1. Quando presente, a dolomita se decompõe em duas etapas. MgO e calcita são formados a 650 °C na primeira etapa, e a calcita é posteriormente decomposta na segunda etapa. A Figura 5.5 indica a DTG

registrada por TGA para ambos os cimentos na condição como recebidos, usando aproximadamente 240 mg de amostra.

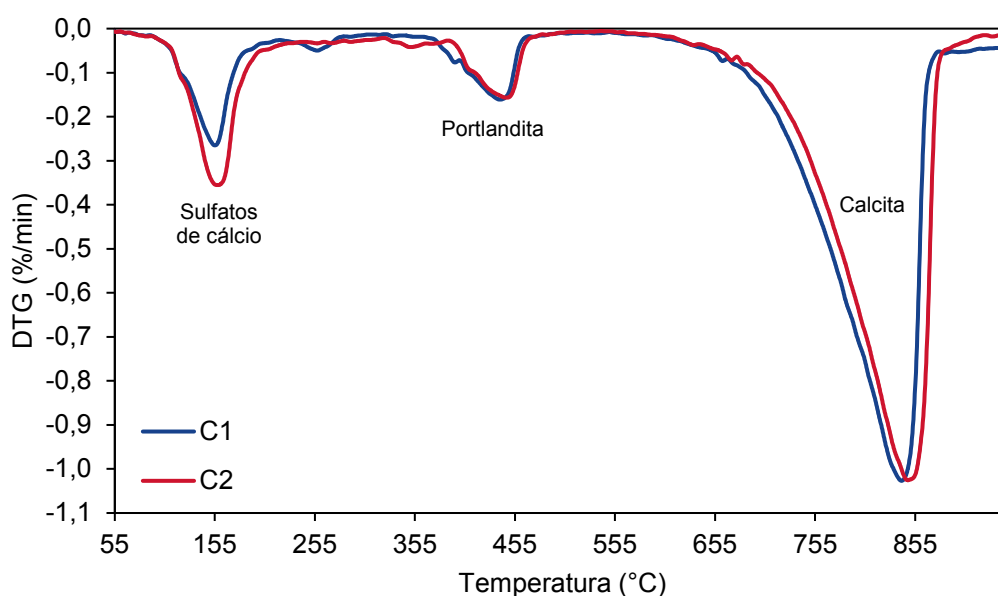


Figura 5.5 – DTG de amostras cimentícias na condição para quantificação de calcita e portlandita.

O primeiro pico indica a presença de sulfatos de cálcio, que já foram devidamente quantificados utilizando outras condições de análise. Somente para fins de comparação, foi calculado o teor de sulfato de cálcio a partir dessa perda de massa coletada em condições não ideais para as fases, considerando toda a perda de massa como decomposição de gipsita.

Os outros dois picos, entre 400 e 500 °C e entre 700 e 900 °C correspondem às decomposições térmicas da portlandita e calcita. As análises detalhadas podem ser visualizadas nas Figuras 5.6 e 5.7 para os cimentos 1 e 2, respectivamente. Os valores quantificados de portlandita e calcita, além da quantidade de água quimicamente ligada, para cada cimento podem ser encontrados na Tabela 5.8.

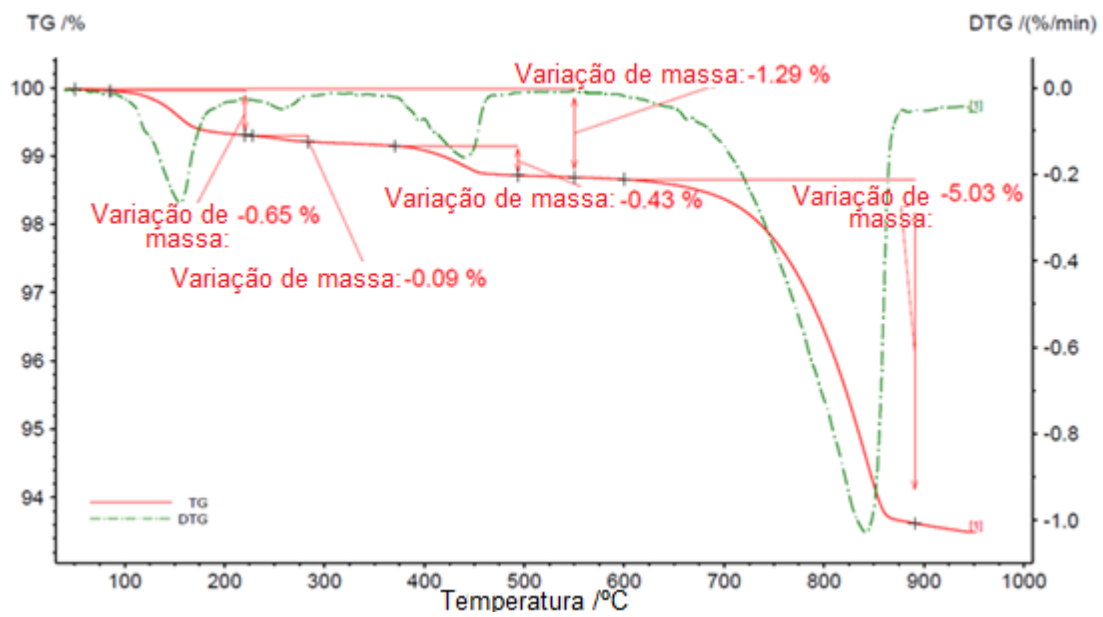


Figura 5.6 – TGA/DTG de C1 na condição para quantificação das fases portlandita e calcita.

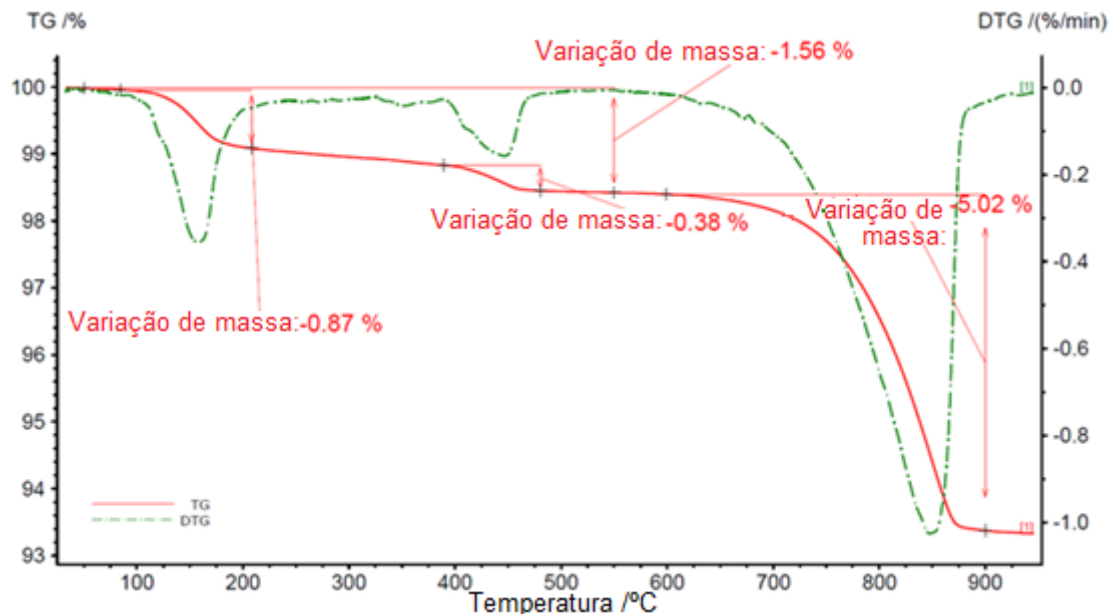


Figura 5.7 – TGA/DTG de C2 na condição para quantificação das fases portlandita e calcita.

Tabela 5.8 – Teor de fases para amostras cimentícias, quantificado por TGA na condição para quantificação das fases de portlandita e calcita (expresso em porcentagem de massa).

Cimento	Gipsita	Portlandita	Calcita	H ₂ O Ligada
C1	4,14	1,77	11,43	1,31
C2	5,54	1,56	11,41	1,58

Ambos os cimentos apresentaram quantidade relativa de material carbonático dentro do teor permitido de acordo com a nova norma (11 a 25%). C2 possui maior porcentagem de água quimicamente ligada, como era esperado, já que esse cimento possui maior teor de sulfatos de cálcio.

Ao se considerar os picos entre 100 e 200 °C para quantificação de gipsita, encontrou-se valores maiores do que os para essa fase, e maiores até do que os valores totais para o sulfato de cálcio, em comparação com a condição de análise correta, indicando a importância da utilização do procedimento mais adequado dependendo do objetivo de quantificação da análise.

Foi identificada uma perda de massa de aproximadamente 0,09 %p entre 250 e 300 °C para C1, que é correspondente à faixa de decomposição de C-S-H e aluminatos hidratados em pastas cimentícias. Porém, por se tratar da análise de um cimento anidro, entende-se que essa perda de massa corresponde à presença de fases minoritárias como muscovita ($\text{Al}_3\text{KSi}_3\text{O}_{12}\text{H}_2$) ou flogopita ($\text{KMg}_3\text{FeSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) que serão posteriormente discutidas nas análises de DRX.

5.1.4 Difração de Raios X

5.1.4.1 Análise qualitativa e tratamento de dissolução seletiva

Os resultados para o tratamento de dissolução seletiva para os cimentos 1 e 2 podem ser encontrados na Figura 5.8 e Figura 5.9, respectivamente. A Tabela 5.9 contém os padrões identificados para cada cimento, conforme a base de dados ICSD.

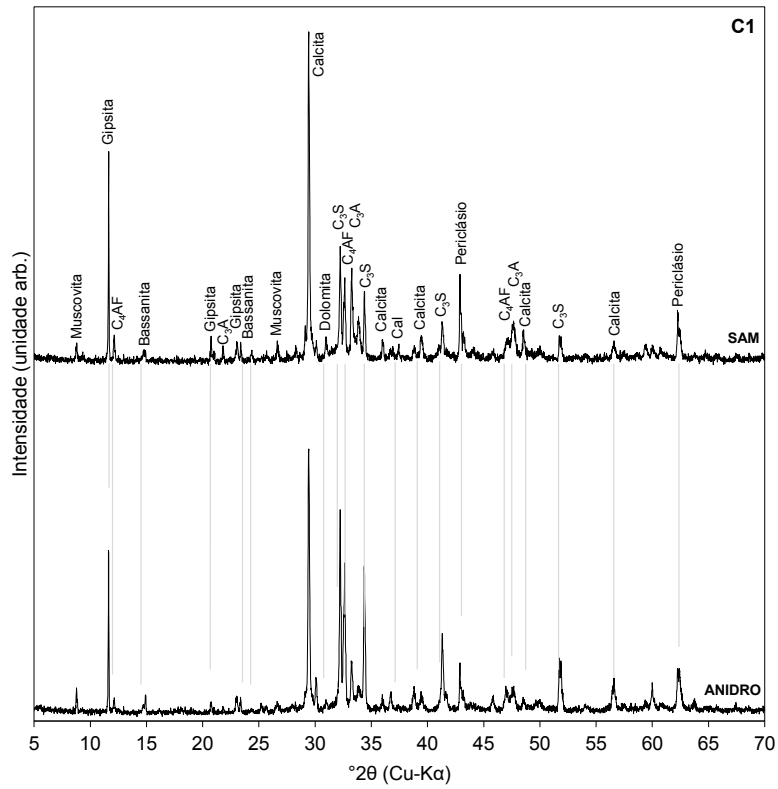


Figura 5.8 – Difratoograma do efeito de dissolução seletiva para C1.

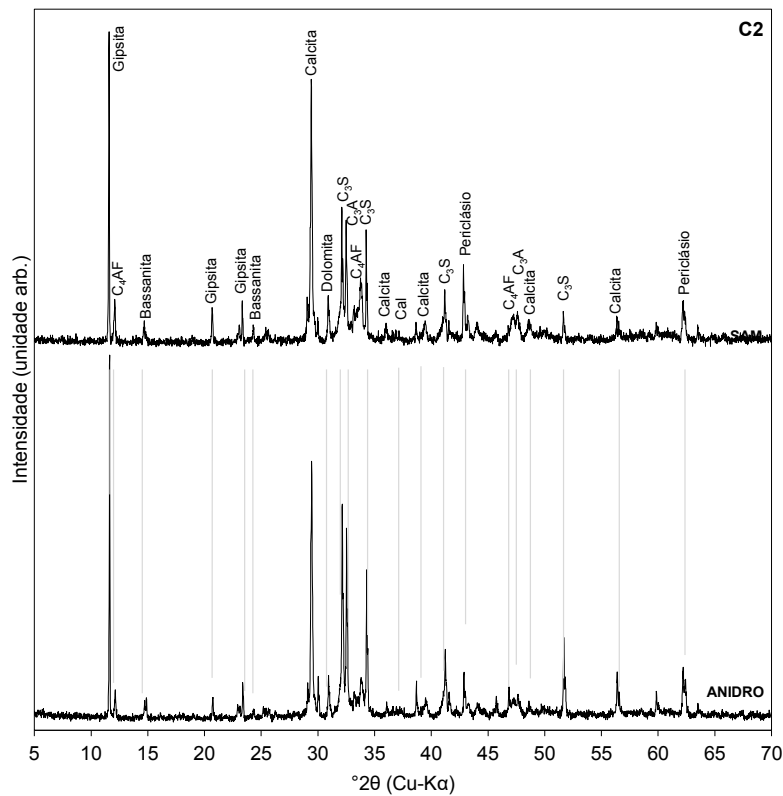


Figura 5.9 – Difratoograma do efeito de dissolução seletiva para C2.

Tabela 5.9 – Presença de fases mineralógicas nos cimentos analisados.

Fases mineralógicas	ICSD n°	Material	Cimento	
			1	2
Alita M ₃	009-4742	Clínquer	✓	✓
Belita β	008-1096		✓	✓
Aluminato cúbico	000-1841		✓	✓
Ferrita	009-8836		✓	✓
Gipsita	040-9581	Sulfatos de cálcio	✓	✓
Bassanita	007-9529		✓	✓
Calcita	007-3446	Material carbonático	✓	✓
Dolomita	006-6333		✓	✓
Periclásio	000-9863	Óxidos dissociados	✓	✓
Cal	007-5786		✓	✓
Muscovita	001-7049	Adição mineral pozolânica	✓	*
Portlandita	020-2220	Produto da reação de hidratação do cimento	✓	✓

O tratamento de dissolução seletiva SAM não foi eficiente em dissolver os silicatos de cálcio presentes no cimento, mas reduziu a intensidade dos picos dessas fases. A identificação de fases minoritárias, como fases formadas a partir dos sulfatos alcalinos, gera maior confiança na quantificação das fases de interesse: fases do clínquer, material carbonático e produtos de hidratação. Porém, neste caso, não foram identificadas com precisão a presença de fases minoritárias diferentes das informadas pelo fabricante na FISPQ.

A presença de dolomita pode ser explicada pela localização geográfica das plantas cimentícias fornecedoras, na região sudeste, que contém jazidas de calcário dolomítico. Por outro lado, o pico em 8° 2θ (Cu-Kα) presente somente em C1 foi sugerido pelo próprio fabricante como sendo a fase muscovita, silico-aluminato hidratado de potássio, um mineral que pode estar associado ao quartzo e aluminossilicatos, o qual é geralmente encontrado no metacaulim [67,92]. Outra possibilidade para a identificação deste pico seria a fase flogopita, geralmente associada ao material carbonático e ao quartzo [85], porém optou-se por seguir a recomendação do fabricante.

As fases encontradas na análise qualitativa foram submetidas à análise quantitativa para determinação do teor de fases.

5.1.4.2 Análise quantitativa pelo método de Rietveld

De acordo com a ABNT NBR 14725-4, o fornecedor de cimento deve fornecer ao usuário uma Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) contendo conhecimentos básicos sobre a formulação do produto. A FISPQ não informa a composição completa, garantindo a proteção do segredo industrial, mas pode servir como referência para quantificação da mistura [93]. As faixas de concentração informadas por cada fornecedor estão reproduzidas na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Faixas de concentração por componente cimentício, fornecidas por cada fabricante na FISPQ e limites mínimos e máximos admissíveis estabelecidos pela ABNT NBR 16697:2018.

Componente	FISPQ C1 (%)	FISPQ C2 (%)	NBR 16697 (CP II-F)
Silicato tricálcico	20 – 70	20 – 70	75 – 89
Silicato dicálcico	10 – 60	10 – 60	
Aluminato tricálcico	1 – 15	1 – 15	
Ferroaluminato de cálcio	5 – 15	5 – 15	
Sulfato de cálcio	2 – 10	2 – 8	
Carbonato de cálcio	0 – 5	0 – 10	11 – 25
Óxido de magnésio	0 – 4	0 – 6	...
Óxido de cálcio (livre)	0 – 0,2	0 – 3	
Ano da referência	2012	2019	2018

Os valores informados na FISPQ para o carbonato de cálcio estão fora dos limites mínimos estabelecidos pela norma, devido a generalização do documento, uma vez que uma mesma FISPQ é utilizada para um conjunto de marcas que inclui diferentes tipos de cimento. Isso significa que cada FISPQ acompanha cimentos com características de composição muito distintas, como cimentos brancos, cimentos para obras estruturais e cimentos de secagem rápida. Cada cimento pode atender a um tipo diferente conforme a norma, variando de acordo com a região. Uma mesma FISPQ empregada para produtos distintos não traz informação qualificada para a análise.

Os difratogramas e os padrões ICSD correspondentes às estruturas cristalinas foram submetidos à análise pelo método de Rietveld. Foram obtidos gráficos com os resultados dos teores das fases cristalinas, apresentados nas Figura 5.10 e Figura 5.11. Ambos os refinamentos resultaram em gráficos de

diferença entre difratograma calculado e observado próximos de uma reta e indicador estatístico GoF abaixo de 2,0. Os resultados de proporções obtidas estão na Tabela 5.11.

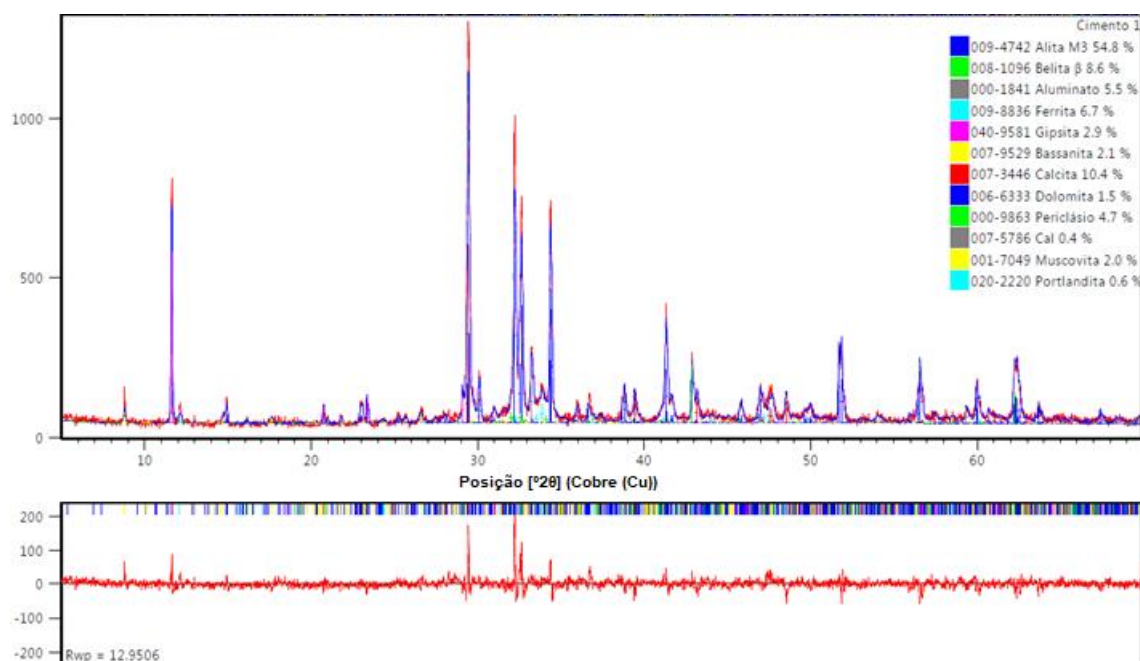


Figura 5.10 – Difratograma após refinamento para C1 anidro.

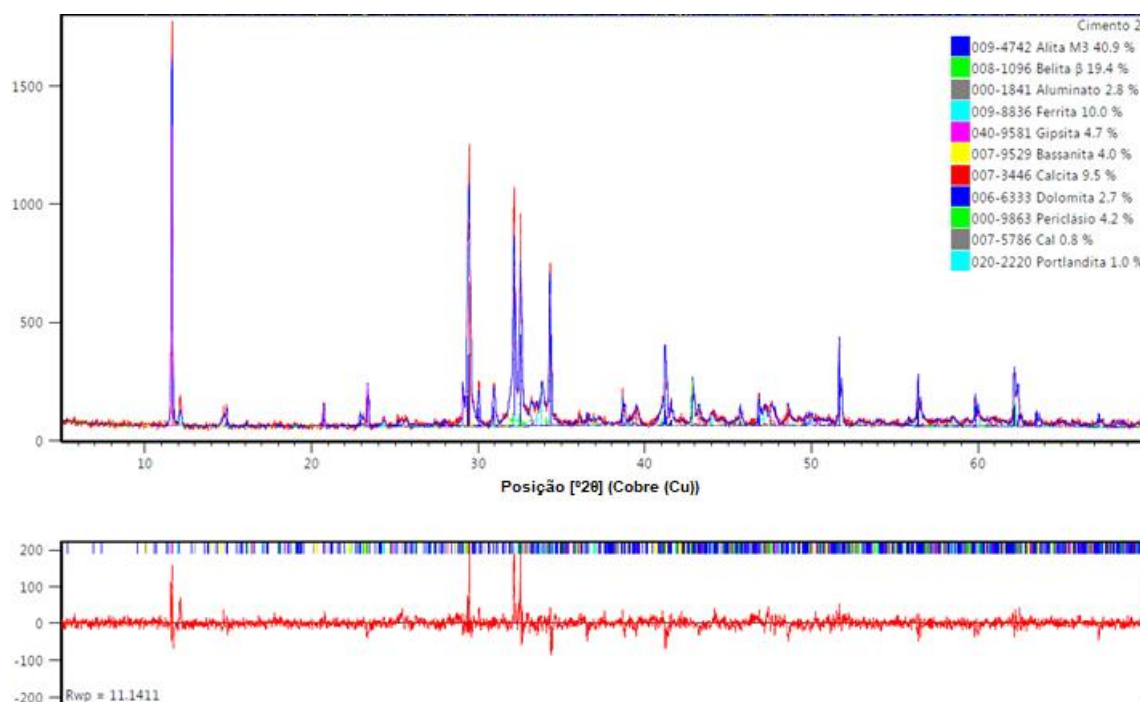


Figura 5.11 – Difratograma após refinamento para C2 anidro.

Tabela 5.11 – Composição mineralógica dos cimentos anidros quantificada por Difração de Raios X (expressa em g/100 g). Dado o arredondamento do software, é possível que o somatório das fases seja diferente de 100.

Fases mineralógicas	Cimento 1	Cimento 2
Alita	54,7	40,9
Belita β	8,6	19,4
Aluminato	5,5	2,8
Ferrita	6,7	10,0
Gipsita	2,9	4,7
Bassanita	2,1	4,0
Calcita	10,4	9,5
Dolomita	1,5	2,7
Periclásio	4,7	4,2
Cal	0,4	0,8
Muscovita	2,0	0,0
Portlandita	0,6	1,0
GoF	1,46	1,38
Rwp	12,95	11,14

Conforme a análise realizada, C1 contém 75 %p de fases do clínquer, enquanto C2 indicou aproximadamente 73 %p de fases anidras. Em relação aos silicatos de cálcio, o cimento C1 contém 54,7 %p de alita e 8,6 %p de belita frente a 40,9 %p de alita e 19,4 %p de belita do cimento C2. O cimento C1 também possui teor superior de aluminato (5,5 %p) em relação ao cimento C2 (2,8 %p), embora o teor de ferrita seja inferior (6,7 %p *versus* 10,0 %p). Com relação às fases do gesso, C1 possui 5,0 %p em sulfatos de cálcio, *versus* 8,7 %p em C2. O material carbonático somou 11,8 %p em C1 e 12,2 %p em C2.

Considerando os dados relatados na FISPQ, C1 apresenta porcentagem de belita ligeiramente abaixo da faixa comumente reportada. Porém, a belita é uma fase de difícil quantificação devido à grande sobreposição de seus picos principais com outras fases presentes. Com relação aos sulfatos de cálcio, os teores encontrados estão dentro da faixa esperada para ambos os cimentos.

Os cimentos apresentam somatória relativa de clínquer e sulfatos de cálcio dentro do teor permitido de acordo com a norma ABNT NBR 16697:2018 e material carbonático também dentro da faixa admissível, conforme representação esquemática na Figura 5.12.

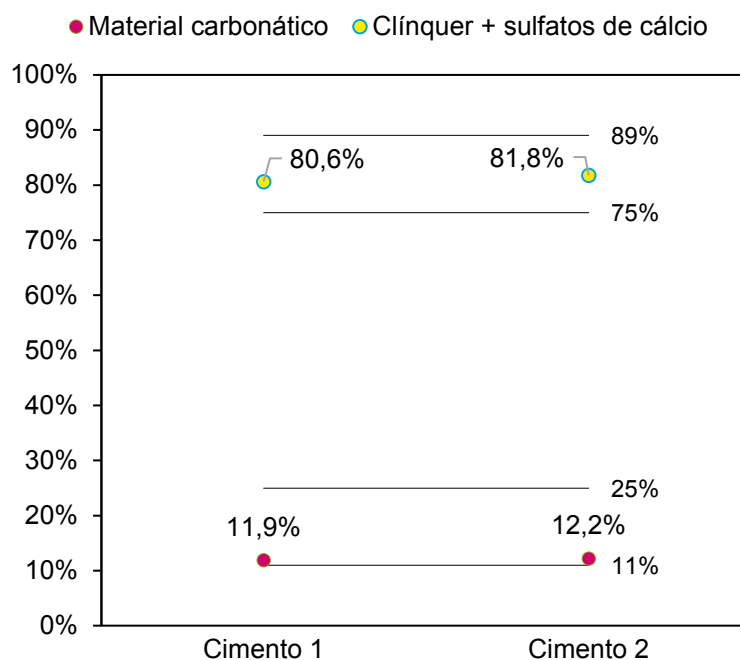


Figura 5.12 – Composição e limites mínimos e máximos admissíveis estabelecidos pela ABNT NBR 16697:2018.

Sabendo a fórmula química e a proporção entre óxidos presentes em cada fase cristalina é possível estimar a quantidade de cada óxido a partir da composição mineralógica obtida por DRX. Os resultados desse cálculo para as porcentagens de fase encontradas estão incluídos na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 – Composição química pelo cálculo de Bogue reverso (em porcentagem de massa).

Cimento	H ₂ O + CO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	SO ₃	SiO ₂	TiO ₂
C1	6,26	4,67	60,20	2,14	0,42	5,93	2,52	17,82	0,12
C2	6,94	3,87	59,04	2,70	0,26	5,67	4,41	16,91	0,17

Como uma verificação adicional, o cálculo da composição química na forma de óxidos a partir dos resultados de DRX é comparado com os óxidos quantificados por FRX no item a seguir.

5.1.5 Caracterização anidra pelas diferentes técnicas

A quantificação das amostras pelas diferentes técnicas teve como objetivo principal a caracterização detalhada de cada amostra de cimento. Um

resumo dos resultados das proporções de óxidos obtidos pelas análises elementar, mineralógica e termogravimétrica compõe a Figura 5.13.

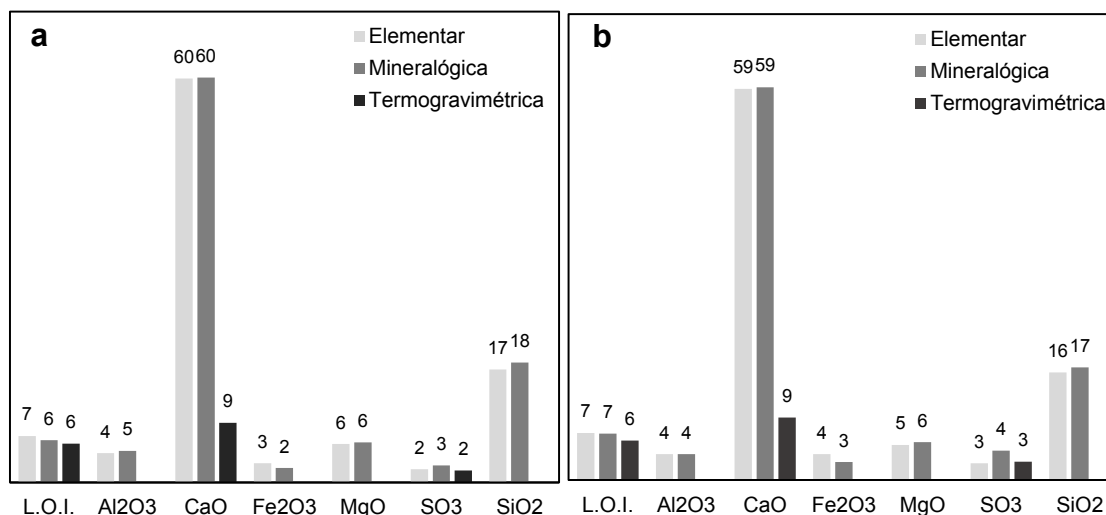


Figura 5.13 – Quantificação de óxidos, em (a) C1 e (b) C2 (em g/100 g). Elementar – FRX, Mineralógica – Bogue Reverso.

A análise mineralógica se aproxima da análise elementar, com valores semelhantes para ambos os cimentos. Maior variação percentual entre essas técnicas foi encontrada para os óxidos SO₃ e Fe₂O₃, indicando possível presença de elementos substituintes que não foram considerados no cálculo da composição de fases.

A comparação de óxidos com os calculados pela análise termogravimétrica pode ser realizada somente para os óxidos contidos nas fases portlandita, calcita, gipsita e bassanita. O teor de CaO para essas fases é somente uma parcela do total desse óxido, já que ele está presente na maioria das fases cristalinas anidras que não são decompostas durante o ensaio de perda de massa. A quantificação de H₂O e CO₂ se aproxima da encontrada pelos outros dois métodos. Para o SO₃, que comumente está presente na forma de sulfatos de cálcio, os valores são similares aos da análise elementar, indicando que a análise mineralógica pode estar superestimando levemente a presença de sulfatos.

Um resumo semelhante pode ser feito, agora considerando as fases cristalográficas, conforme cálculo potencial de Bogue, resultados obtidos pelo método de Rietveld e resultados de teor de fase por termogravimetria. A comparação foi esquematizada na Figura 5.14.

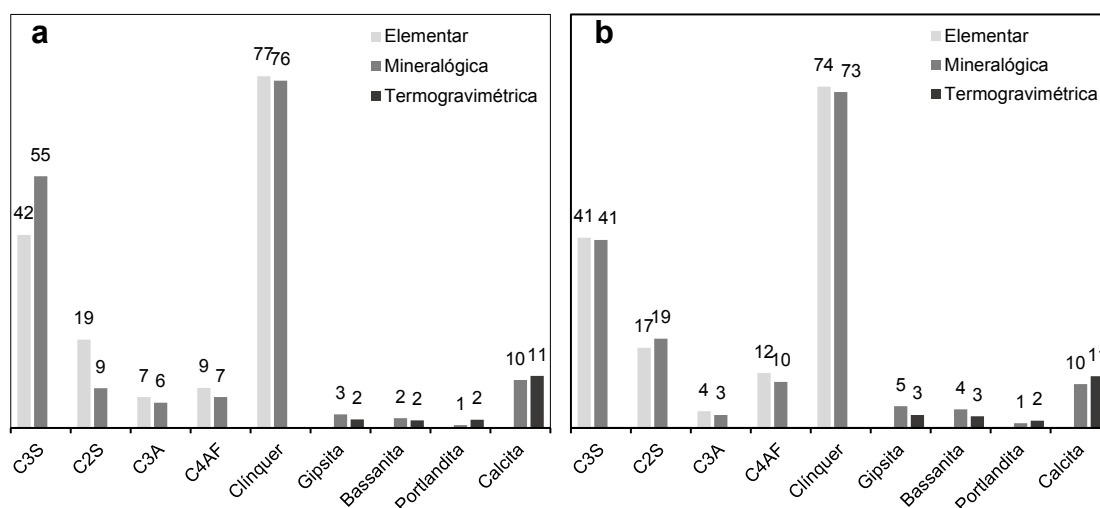


Figura 5.14 – Quantificação de compostos cimentícios, em (a) C1 e (b) C2 (em g/100 g). Elementar – Bogue, Mineralógica – DRX.

Maior variação percentual entre as técnicas foi encontrada para C1, com maior discrepância entre os valores de belita, C₂S. A comparação da técnica mineralógica com a análise elementar, neste caso, destaca o baixo desempenho da abordagem Bogue.

5.2 Caracterização das pastas cimentícias

5.2.1 Parada de hidratação

A água não ligada, presente nos poros capilares, foi removida dos cimentos pela técnica de substituição por solvente. Os intervalos observados entre o instante em que o cimento é colocado em contato com a água e o momento em que o isopropanol é adicionado para interromper a reação estão descritos na Tabela 5.13.

Tabela 5.13 – Idade experimental de amostras de parada de hidratação para ambos os cimentos (em horas:minutos).

Cimento	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	1 dia (24h)	7 dias (168h)	14 dias (336h)	28 dias (672h)
C1	01:00	02:00	04:03	06:01	23:59	169:25	337:16	673:35
C2	01:04	02:00	04:12	06:00	24:00	168:42	336:41	673:42

A tonalidade do cimento foi se alterando ao longo do tempo, de bege claro, anidro, até cinza claro, com 28 dias. A tonalidade final, cinza esbranquiçada, está relacionada ao excesso de água, devido à alta razão água/cimento. Não foi possível observar diferenças significativas na tonalidade entre os dois cimentos. A evolução da coloração das amostras pode ser observada na Figura 5.15.

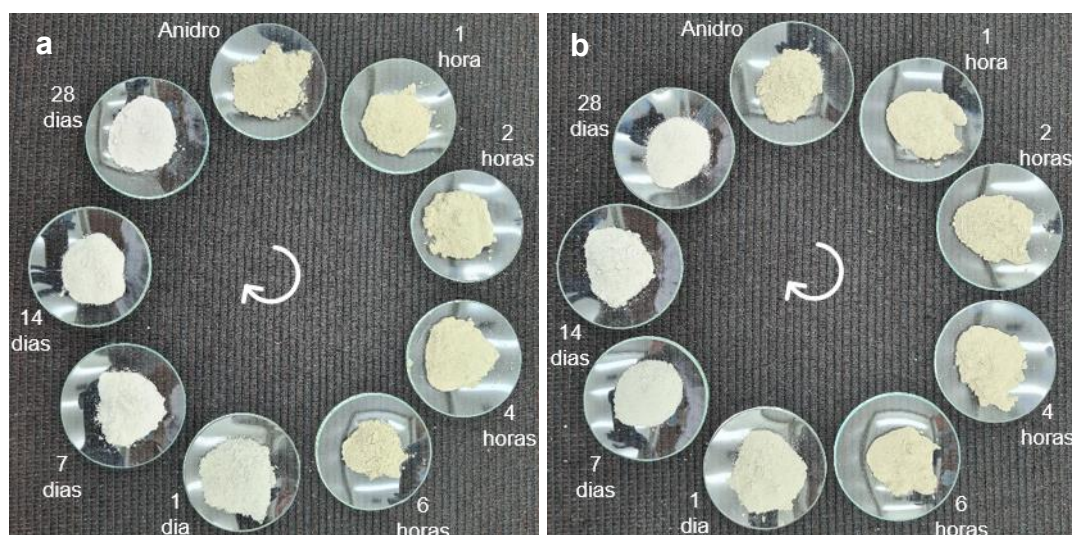


Figura 5.15 – Cimento anidro e amostras de parada de hidratação com aumento da idade no sentido horário, em (a) C1 e (b) C2.

A massa total de sólidos não permanece constante durante a hidratação do cimento, uma vez que a água livre é continuamente ligada aos produtos de hidratação. Por isso, uma medição do teor de água quimicamente ligada por termogravimetria é necessária para redimensionar os resultados.

5.2.1.1 Análise termogravimétrica

As curvas de termogravimetria derivada (DTG), primeira derivada da curva de perda de massa, podem ser visualizadas na Figura 5.16 para C1 e 5.17 para C2. As imagens agrupam as curvas obtidas para melhor visualização, mas as análises para todas as idades podem ser observadas em detalhes e se encontram no Apêndice A.

Observa-se a presença de gipsita até 6 horas de hidratação. Entre 6 horas e 1 dia, a gipsita é praticamente consumida e há um aumento pronunciado da contribuição no sinal de fases hidratadas (C-S-H e etringita). Como resultado da formação considerável de C-S-H neste período, produz-se também portlandita, cujo sinal aumenta consideravelmente. A partir de 1 dia em diante, com a exaustão da fonte de sulfatos, há a formação de monocarbonato e hemicarbonato. Nota-se que o cimento C1 apresenta formação mais pronunciada dessas fases, já que possui maior teor de aluminato e menor teor de sulfato.

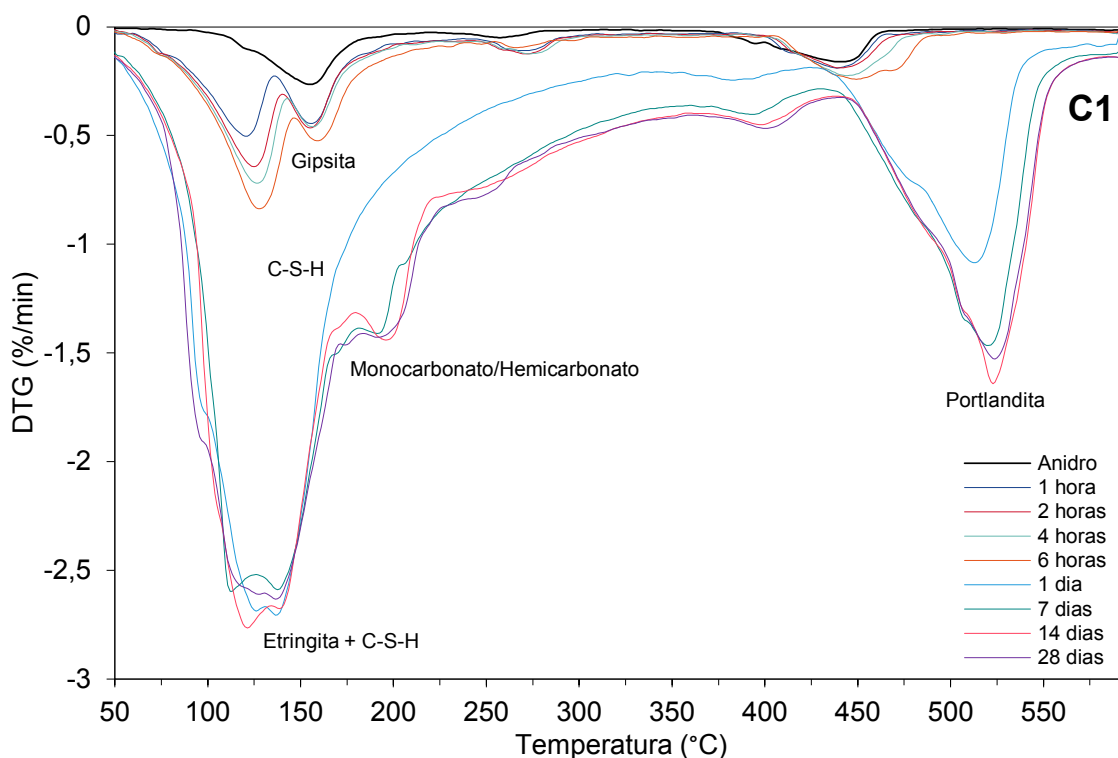


Figura 5.16 – Evolução da análise termogravimétrica para C1.

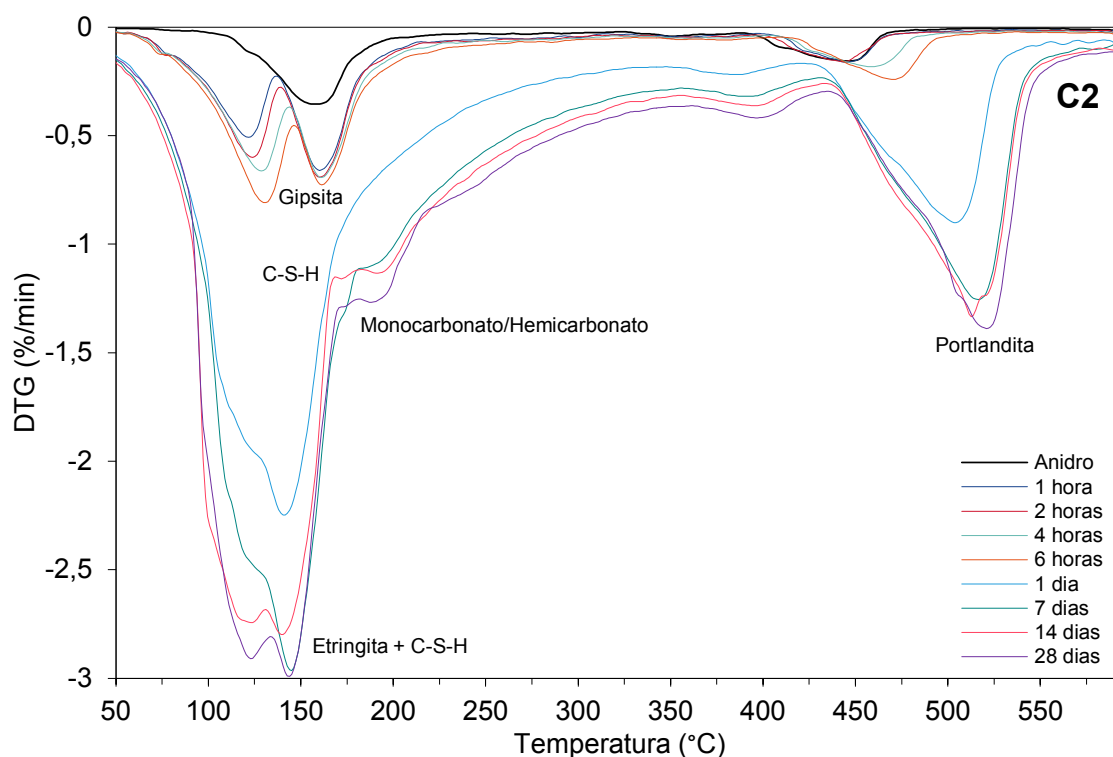


Figura 5.17 – Evolução da análise termogravimétrica para C2.

A perda de massa na faixa de 50 a 550 °C foi determinada para quantificação do teor de água quimicamente ligada, e os valores obtidos estão listados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 – Perda de massa de 50 a 550 °C e teor de água quimicamente ligada obtido pela análise termogravimétrica (em porcentagem de massa).

Idade	Cimento 1		Cimento 2	
	Perda de massa 50 – 550 °C	H ₂ O Ligada	Perda de massa 50 – 550 °C	H ₂ O Ligada
1 hora	3,01	3,10	3,09	3,19
2 horas	3,20	3,31	3,36	3,48
4 horas	3,53	3,66	3,69	3,83
6 horas	4,15	4,33	4,34	4,54
1 dia	17,81	21,67	14,52	16,99
7 dias	21,65	27,63	20,24	25,38
14 dias	22,50	29,03	21,74	27,78
28 dias	23,51	30,74	23,24	30,28

Os valores foram posteriormente aplicados, conforme Equação 3.17, para redimensionamento dos resultados de Rietveld e comparação com os teores anidros.

A quantidade de água quimicamente ligada aumenta com o desenvolvimento da reação de hidratação, conforme esperado. Em idades iniciais, C2 apresenta maior teor de água ligada. Porém, a partir de 24 horas do início da reação de hidratação, C1 passa a apresentar porcentagem maior de água ligada na composição em comparação. A Figura 5.18 ilustra o comportamento para cada cimento.

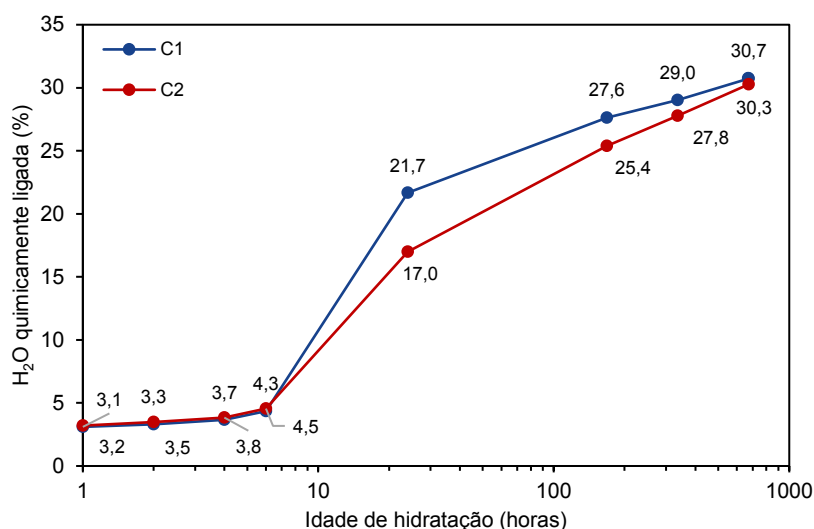


Figura 5.18 – Quantificação de água quimicamente ligada obtida pela análise termogravimétrica.

Nas condições em que foram analisadas as amostras de parada de hidratação para quantificação de água ligada, é possível estimar o teor de fase portlandita. As informações coletadas de decomposição da portlandita e o cálculo resultante o teor de fases estão presentes na Tabela 5.15.

Tabela 5.15 – Perda de massa observada nas proximidades da faixa teórica de 450 a 550 °C e teor de fase portlandita obtido pela análise termogravimétrica (em porcentagem de massa).

Idade	Cimento 1		Cimento 2	
	Perda de massa	Teor de fase	Perda de massa	Teor de fase
1 hora	0,41	1,63	0,33	1,31
2 horas	0,40	1,59	0,36	1,43
4 horas	0,50	1,98	0,44	1,74
6 horas	0,63	2,48	0,57	2,24
1 dia	3,17	10,21	2,73	9,32
7 dias	4,57	13,60	4,02	12,33
14 dias	4,82	14,06	4,18	12,41
28 dias	4,67	13,30	4,33	12,41

Observa-se que a partir de 1 dia de hidratação, o cimento C1 apresenta maior perda de massa e maior teor de portlandita. Comparado com o cimento C2, o C1 apresenta maior fração de alita, fase cuja hidratação se inicia já após algumas horas resultando em C-S-H e portlandita. Ademais, o maior teor de aluminato e o menor teor de sulfatos do cimento C1 favorece a formação mais rápida de etringita e AFm. Os resultados dos teores de fase portlandita obtidos pela termogravimetria podem ser posteriormente comparados com os adquiridos pelo método de Rietveld e padrão externo.

O teor de água quimicamente ligada também é utilizado no cálculo do MAC correspondente a cada idade de hidratação para cada cimento. O cálculo do MAC foi realizado para correta aplicação do método do padrão externo na quantificação de fase amorfa pela DRX. Os valores podem ser consultados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16 – Coeficiente de absorção de massa para as diferentes idades de hidratação em cada cimento.

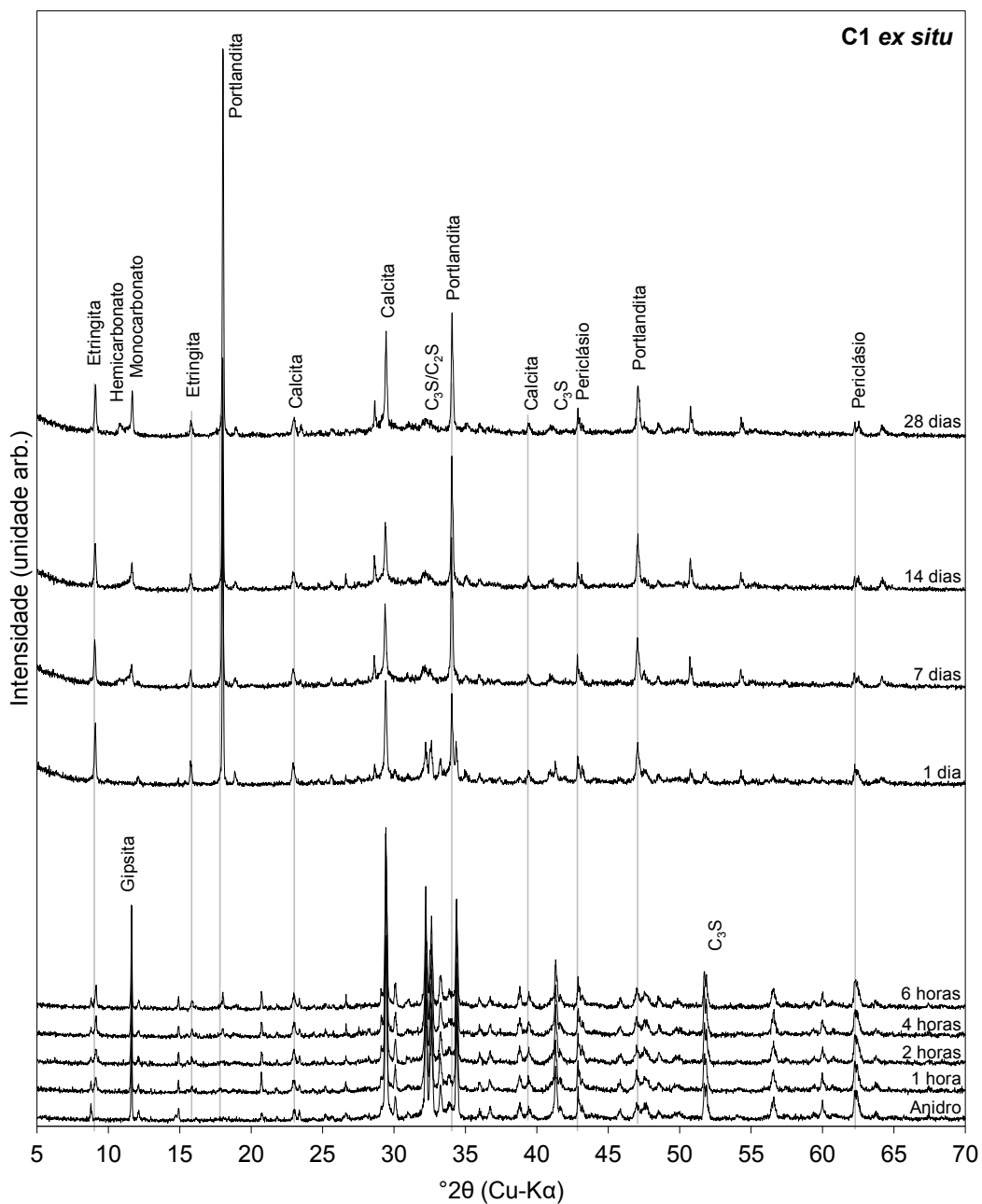
Idade	MAC (Cu-K α) (cm ² /g)	
	Cimento 1	Cimento 2
1 hora	88,7	90,4
2 horas	88,6	90,2
4 horas	88,3	89,9
6 horas	87,8	89,4
1 dia	76,9	81,0
7 dias	73,9	76,4
14 dias	73,3	75,2
28 dias	72,5	74,1

O MAC do cimento hidratado é menor do que o do cimento anidro devido ao maior teor de água ligada.

5.2.1.2 DRX *ex situ*

Os dois cimentos C1 e C2 foram avaliados em diferentes idades de hidratação. As Figuras 5.19 e 5.20 agrupam os difratogramas obtidos para cada formulação para diferentes idades, partindo-se do cimento anidro.

As análises foram submetidas ao método do padrão externo para quantificação de fase amorfa, considerando o MAC calculado para cada idade a partir da composição química, do teor de água ligada e do *K-Factor* obtido com o refinamento do difratograma da fluorita, coletado no mesmo dia. As composições mineralógicas com inclusão do teor amorfo, após cálculo reescalado, estão indicadas nas Tabela 5.17 e Tabela 5.18. As análises para todas as idades podem ser observadas em detalhes no Apêndice B.

Figura 5.19 – Difrátogramas *ex situ* para C1.

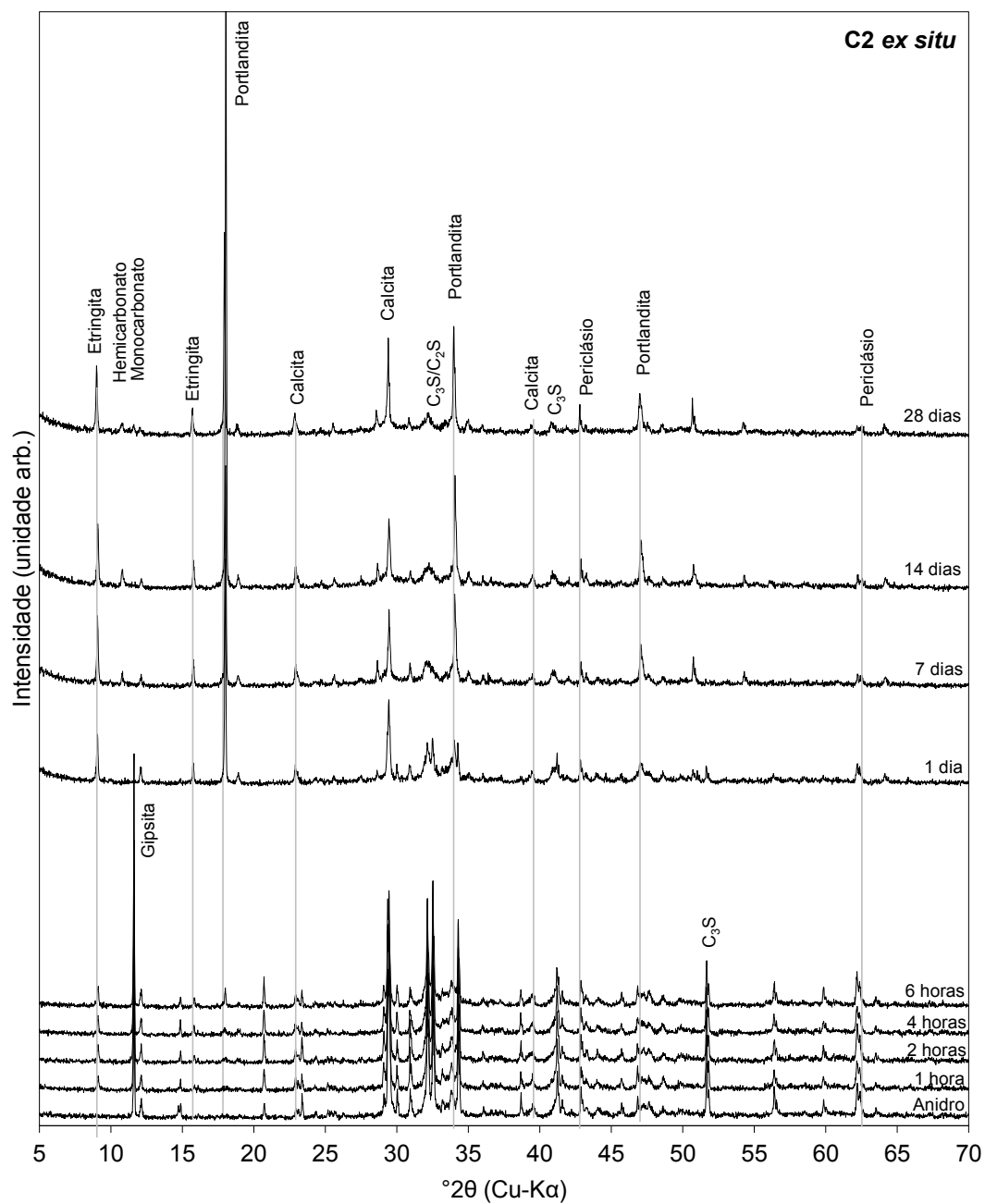


Figura 5.20 – Difratoformas *ex situ* para C2.

Tabela 5.17 – Composição mineralógica, em diferentes idades de hidratação, quantificada por DRX *ex situ* conforme método do padrão externo para C1 (em g/100 g de cimento anidro).

Fases	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	1 dia	7 dias	14 dias	28 dias
Alita M ₃	43,8	43,5	43,5	42,0	7,4	0,5	0,1	0,2
Belita β	5,4	5,5	5,7	5,3	2,3	3,3	3,1	1,5
Aluminato	5,1	4,5	4,7	4,7	1,5	0,0	0,0	0,0
Ferrita	5,0	4,8	4,9	5,2	1,4	0,4	0,2	0,0
Gipsita	2,0	1,9	2,0	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0
Calcita	7,7	9,1	9,2	8,5	4,8	4,3	4,0	4,6
Portlandita	0,7	0,7	0,6	0,5	7,1	9,9	10,6	10,7
Etringita	3,4	3,9	4,0	4,4	6,9	4,8	5,9	5,0
Hemicarbonato	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,7	0,5
Monocarbonato	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,3	1,6	2,5
Amorfo	17,4	17,2	16,1	16,3	44,9	45,3	42,9	42,7
GoF	1,44	1,44	1,51	1,50	1,70	1,67	1,56	1,77
Rwp	12,85	12,83	13,40	13,32	14,25	13,98	13,44	14,67

Tabela 5.18 – Composição mineralógica, em diferentes idades de hidratação, quantificada por DRX *ex situ* conforme método do padrão externo para C2 (em g/100 g de cimento anidro).

Fases	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	1 dia	7 dias	14 dias	28 dias
Alita M ₃	36,1	37,2	33,2	31,3	7,4	0,1	0,4	0,1
Belita β	15,6	18,1	16,4	16,3	6,9	6,4	3,6	2,0
Aluminato	2,8	2,3	2,1	2,6	0,3	0,0	0,0	0,0
Ferrita	8,5	8,7	8,6	8,3	4,0	2,2	1,7	1,8
Gipsita	3,7	6,2	3,0	3,7	0,0	0,0	0,0	0,0
Calcita	7,5	9,2	6,8	6,0	3,9	3,5	3,0	3,6
Portlandita	0,8	0,9	1,0	1,1	4,4	7,8	9,5	7,7
Etringita	3,2	3,9	3,9	4,2	5,7	6,8	5,2	6,8
Hemicarbonato	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5
Monocarbonato	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2
Amorfo	11,9	2,5	15,5	17,4	46,6	44,8	46,5	44,6
GoF	1,48	1,57	1,50	1,48	1,57	1,70	1,93	1,61
Rwp	12,43	12,88	12,72	12,51	12,91	13,93	15,03	13,01

À medida que as fases anidras se dissolvem, diferentes hidratos são formados; inicialmente C–S–H (caracterizado pelo pico difuso na faixa de 28 a 33°), portlandita e etringita. A variação nos teores das fases do clínquer,

principalmente nas idades iniciais, pode ser explicada pela própria natureza da hidratação de cimentos por meio de um processo de dissolução e precipitação, mas também pelo erro relacionado à análise de Rietveld, que pode ser de ± 2 %p para fases com 30 %p ou mais, ± 1 %p para fases entre 10 e 20 %p e $\pm 0,4$ %p para fases menores do que 10 %p [60]. O gesso esgota-se completamente nas primeiras 24 horas de hidratação.

A quantificação da reação de calcita é experimentalmente desafiadora, uma vez que os métodos experimentais não são suficientemente sensíveis para determinar pequenas alterações no teor de calcita. Uma diminuição da fase pode ser observada durante a hidratação em ambos os cimentos, mas, de maneira geral, os valores da diferença se encontram dentro do erro de medição. Sabe-se que apenas uma pequena quantidade de calcita pode reagir na matriz de cimento Portland comum [59], portanto, a reação de calcita também foi investigada indiretamente, acompanhando as mudanças relacionadas às fases hemicarbonato e monocarbonato. Após uma semana, foi identificado hemicarbonato em baixa concentração nos dois cimentos. Sabe-se que essa fase apresenta variações na composição que levam a mudanças na posição e na intensidade dos picos. Sua quantificação pela análise de Rietveld, portanto, não é confiável [60]. Monocarbonato é identificado em diferentes idades para cada cimento e sua intensidade parece aumentar com o tempo.

A composição obtida pelo método de Rietveld para a pasta cimentícia com 28 dias se aproxima da reportada na literatura, conforme representação esquemática na Figura 3.2. Os teores de fase amorfa calculados pelo padrão externo para os cimentos C1 e C2 são de 43 %p e 45 %p, respectivamente. Esses valores são semelhantes ao valor esperado para a fase C-S-H, de 48 %p. Os somatórios de fases anidras correspondem a 2 %p e 4 %p da composição, bem próximos dos 3 %p esperados relativos aos grãos anidros. Portlandita e etringita se distanciam dos teores de referência devido à variação no conjunto de fases encontradas (não houve identificação de fase monosulfoaluminato, mas sim de mono – e hemicarbonato), mas ainda assim apresentam valores relativamente semelhantes, de 11 %p e 8 %p para a

portlandita, versus os 14 %p mencionados na literatura, e de 5 %p e 7 %p para etringita, em comparação com os 4 %p [29].

O grau de hidratação global em cada idade pode ser calculado comparando os teores das fases anidras remanescentes com a composição de cimento anidro inicial. Os graus de hidratação calculados para cada cimento estão apresentados na Tabela 5.19.

Tabela 5.19 – Grau de hidratação global dos cimentos em diferentes idades de hidratação (em porcentagem).

Cimento	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	1 dia	7 dias	14 dias	28 dias
C1	21	23	22	24	83	94	95	98
C2	14	9	18	20	75	88	92	95

O grau de hidratação indica a fração em massa de cimento que reagiu em cada idade. A fração aumenta com o desenvolvimento da reação de hidratação, como esperado. A alta razão a/c favoreceu a cinética de hidratação e permitiu a reação de grande parte dos grãos anidros. O C1 apresenta maior grau de hidratação em todas as idades. Ressalta-se que o cimento C1 possui maior teor de alita (54,8 %p *versus* 40,9 %p de alita para o cimento C2). Resultados de 1 e 7 dias apontam o maior teor de portlandita na pasta de cimento C1, resultante da reação dos silicatos de cálcio, com dominância da alita. Entretanto, os valores calculados de amorfo, associados ao C-S-H, não indicaram valores superiores para as pastas de cimento C1 entre 1 e 7 dias. Deve-se ressaltar que a estimativa de fase amorfa por DRX Rietveld com padrão externo é mais desafiadora do que o de teor de água ligada e portlandita por TGA. Tal fato poderia explicar, em parte, o fato de o teor de C-S-H não ter sido superior para a pasta de cimento C1 em idades entre 1 e 7 dias.

5.2.2 Estimativa de teores de fase a partir das reações químicas

Considerando que a dissolução de alita e a precipitação de portlandita ocorrem de forma síncrona, e assumindo que a precipitação de C-S-H, por sua

vez, ocorre ao mesmo tempo em que ocorre a precipitação de portlandita, é possível estimar o teor de C-S-H sendo formado, de acordo com a reação possível descrita na Equação 4.1 [66]. Sendo assim, os valores teóricos esperados para portlandita e C-S-H, a partir dos teores de alita encontrados na DRX *ex situ* em cada idade de hidratação estão descritos na Tabela 5.20. Os cálculos também assumem que a fase belita não reagiu para formação de C-S-H e portlandita e ignoram a possível incorporação de outros íons.

Tabela 5.20 – Teores de fase portlandita e C-S-H estimados a partir da reação de dissolução da alita (em g/100 g de cimento anidro).

Cimento	Fases	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	1 dia	7 dias	14 dias	28 dias
C1	Portlandita	4,9	5,0	5,0	5,7	20,3	23,2	23,4	23,3
	C _{1,7} SH _{2,6}	9,1	9,3	9,3	10,6	41,3	47,5	47,8	47,7
C2	Portlandita	2,8	2,3	4,0	4,8	14,9	18,0	17,9	18,0
	C _{1,7} SH _{2,6}	3,7	2,8	6,3	8,0	29,2	35,7	35,4	35,7

A reação de formação de etringita (Equação 3.5) também pode ser analisada para obtenção de teores de fase teóricos, a partir dos valores encontrados de aluminato, para posterior comparação entre os métodos. Os valores se encontram na Tabela 5.21.

Tabela 5.21 – Teores de fase etringita estimados a partir da reação de dissolução da gipsita (em g/100 g de cimento anidro).

Cimento	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas
C1	1,4	4,1	3,3	3,4
C2	0,0	2,0	3,0	0,8

Foram considerados somente os valores para as idades iniciais, até 6 horas de hidratação, uma vez que a gipsita é consumida antes das primeiras 24 horas de reação.

5.2.3 DRX *in situ*

Os cimentos tiveram as primeiras 24 horas de hidratação monitoradas através do método *in situ*. Os difratogramas coletados se encontram resumidos nas Figuras 5.21 e 5.22.

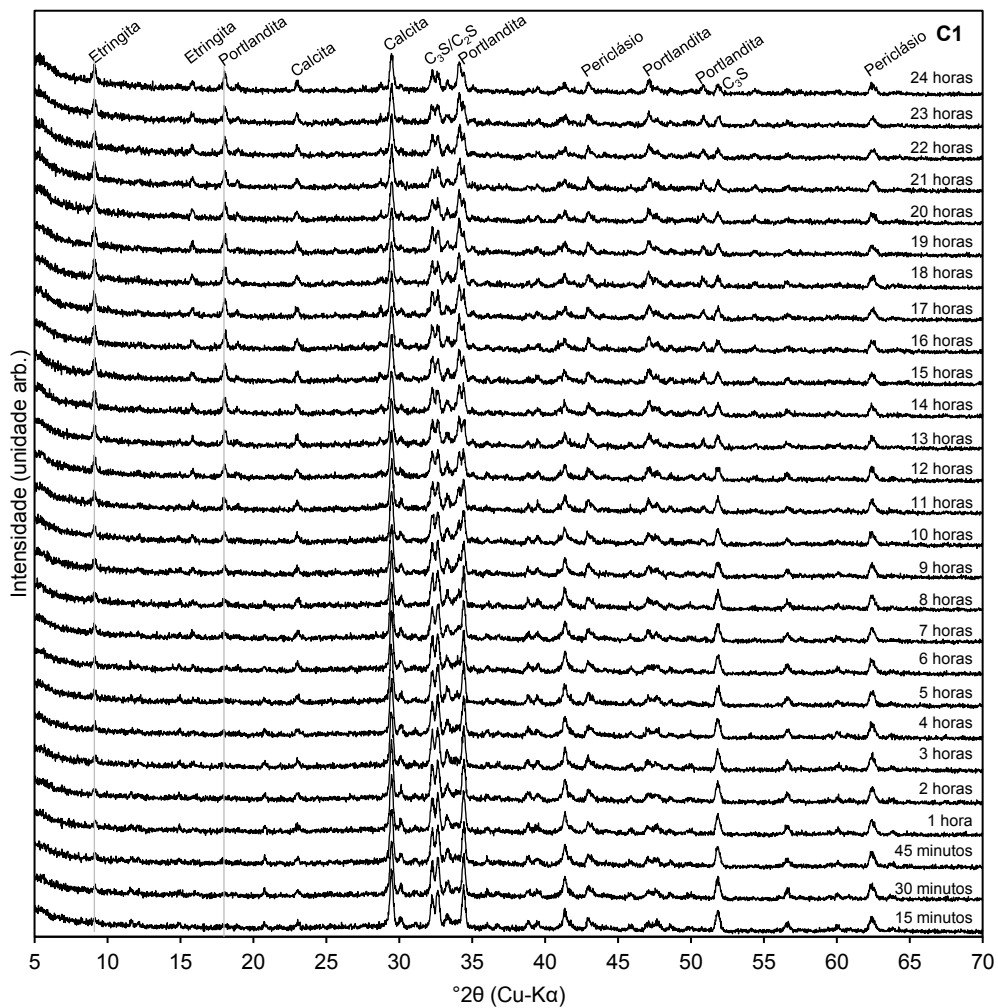


Figura 5.21 – Difratogramas *in situ* até 24 horas para C1.

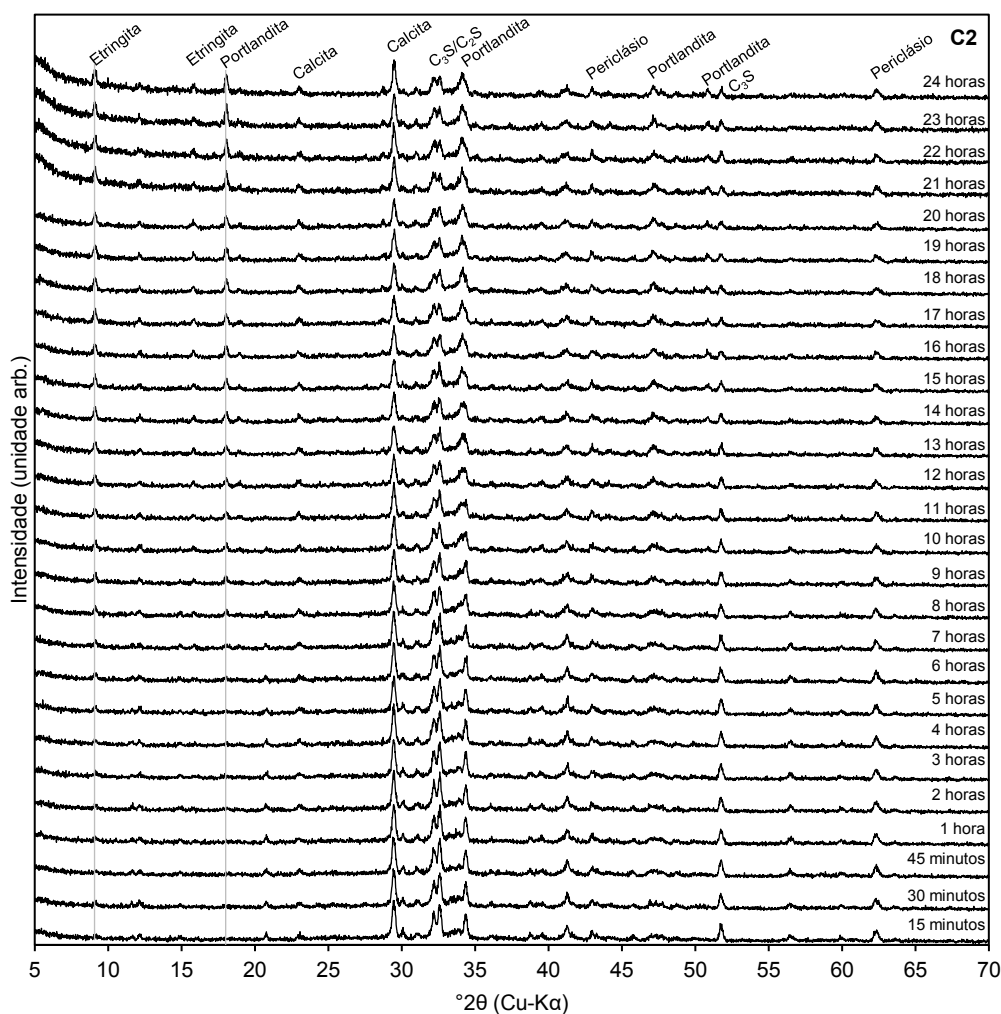


Figura 5.22 – Difrátogramas *in situ* até 24 horas para C2.

Nos dois cimentos é possível acompanhar a evolução dos picos distintos de etringita a $9,1^\circ$ e portlandita a 18° . Etringita é visivelmente identificada com 3 horas de hidratação no C1, enquanto em C2 pode ser mais bem visualizada a partir de 6 horas do início da reação. Portlandita é identificada com 9 horas de reação para C1 e para C2.

As intensidades no modo transmissão são reduzidas pela metade, dificultando a análise pelo método de Rietveld. Para aumentar a intensidade dos difratogramas obtidos seria recomendado limitar a faixa angular de aquisição para 7 a 55° 2θ , passo de $0,02^\circ$ e 0,58 s por passo [66,76]. Os difratogramas para cada idade *ex situ* foram comparados com os obtidos pelo método *in situ*, para uma avaliação preliminar dos dados. A análise preliminar

dos resultados mostra padrões semelhantes. As Figuras 5.23 e 5.24 resumem a evolução dos cimentos até 28 dias pelo método *in situ*.

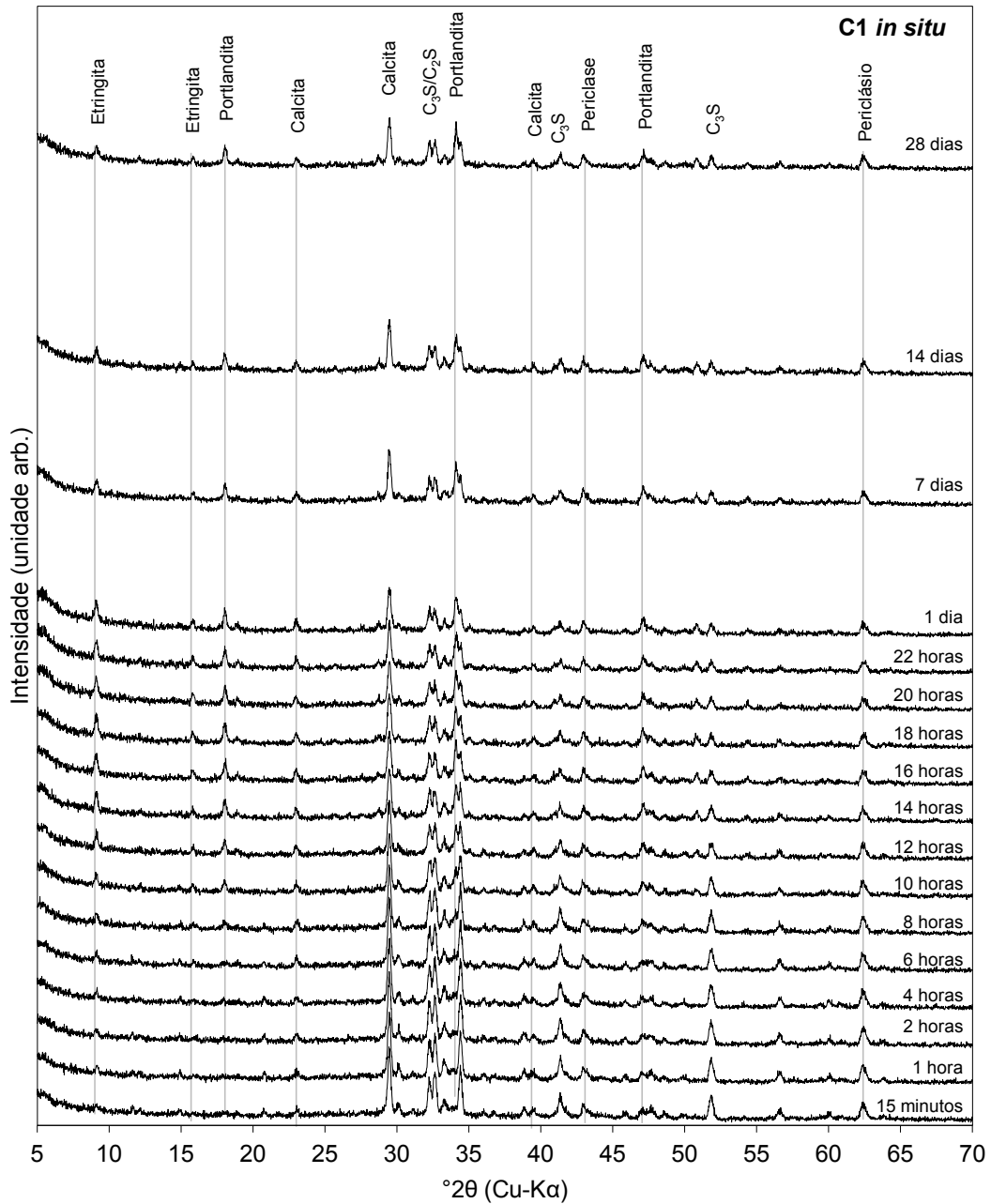


Figura 5.23 – Difratoogramas *in situ* para C1.

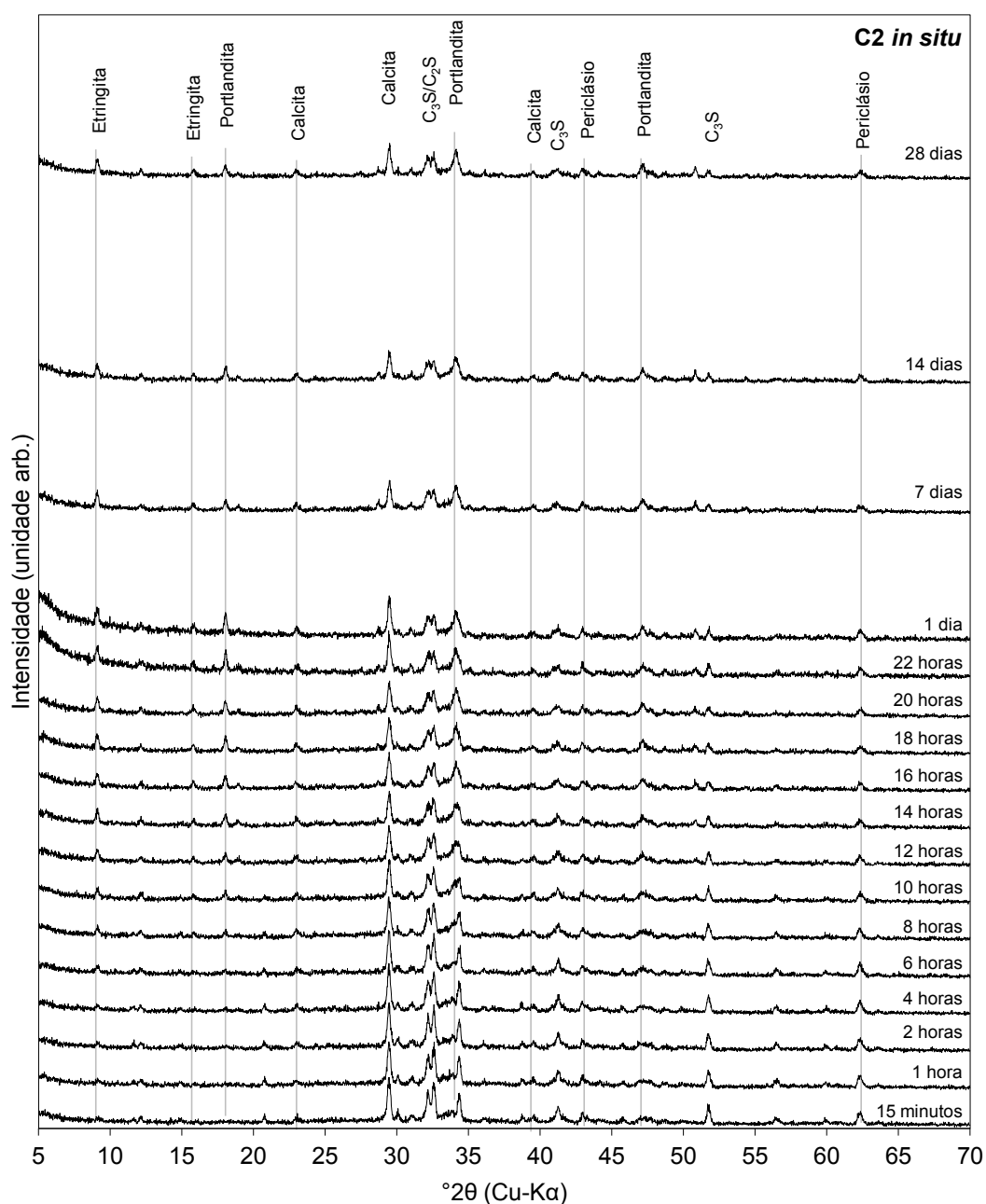


Figura 5.24 – Difratoformas *in situ* para C2.

Os difratogramas para as 8 idades estudadas foram submetidos a análises pelo método de Rietveld, com inclusão dos mesmos padrões utilizados em cada idade correspondente à análise *ex situ*. As composições mineralógicas sem inclusão do teor amorfo, estão indicadas nas Tabela 5.22 e Tabela 5.23. As análises para todas as idades podem ser observadas em detalhes no Apêndice C. O teor de C-S-H foi calculado a partir da formação de portlandita.

Tabela 5.22 – Composição mineralógica, em diferentes idades de hidratação, quantificada por DRX *in situ* conforme método de Rietveld para C1 (em g/100 g de cimento anidro).

Fases	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	1 dia	7 dias	14 dias	28 dias
Alita M ₃	35,8	35,4	33,9	32,4	16,2	18,7	19,8	20,3
Belita β	3,4	5,5	5,7	6,4	5,9	10,5	6,1	6,4
Aluminato	3,1	3,2	3,1	3,2	1,6	2,3	2,3	1,7
Ferrita	3,5	3,3	3,3	4,4	3,5	6,0	3,7	3,7
Gipsita	1,0	0,4	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
Calcita	5,9	5,5	5,8	5,7	6,5	6,7	8,4	7,7
Portlandita	0,5	0,2	0,4	0,3	6,5	4,2	6,2	6,7
Etringita	3,4	3,7	3,7	4,5	11,7	10,2	9,0	8,8
Hemicarbonato	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,3
Monocarbonato	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2
C-S-H	1,0	0,5	0,8	0,6	13,6	8,9	13,0	14,0

Tabela 5.23 – Composição mineralógica, em diferentes idades de hidratação, quantificada por DRX *in situ* conforme método de Rietveld para C2 (em g/100 g de cimento anidro).

Fases	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	1 dia	7 dias	14 dias	28 dias
Alita M ₃	22,5	23,7	23,1	22,3	9,5	9,3	8,3	8,6
Belita β	14,6	16,0	16,2	17,3	13,0	15,2	16,7	17,1
Aluminato	1,4	0,8	0,8	0,2	0,9	1,3	0,1	0,8
Ferrita	5,5	5,4	5,8	5,4	5,9	6,0	6,8	6,8
Gipsita	0,3	0,3	0,6	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
Calcita	5,3	4,8	5,0	5,4	6,5	6,5	8,0	8,0
Portlandita	1,4	1,3	1,2	0,9	4,8	5,7	5,0	5,6
Etringita	4,0	3,3	3,3	4,6	11,0	10,5	12,4	10,5
Hemicarbonato	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,1	0,2
Monocarbonato	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C-S-H	3,0	2,8	2,5	1,9	10,1	12,1	10,5	11,8

O procedimento de cálculo adotado garante a consideração da água livre no sistema, que é consumida e convertida em água quimicamente ligada com o desenvolvimento da reação de hidratação. Porém, a contribuição da água livre no ensaio *in situ* ainda precisa ser melhor entendida. Foi utilizada uma razão a/c em excesso, considerando que a menor a/c capaz de

proporcionar reações de hidratação completas é a de 0,42 [52]. O excesso de água em um sistema selado por dois filmes Kapton, impedindo a evaporação, pode ter afetado o grau de hidratação, indicando a possível existência de faixas ideais de a/c para aplicação do método *in situ*, próximas de 0,42.

Considerando projetos de estruturas de concreto, a norma NBR 6118 indica valores de relação água/cimento conforme a classe de agressividade ambiental, que, de modo geral, variam de 0,45 em ambientes industriais quimicamente agressivos a 0,60 para ambientes urbanos internos secos [94]. O valor utilizado não cumpre nenhuma das exigências da norma porque, no presente estudo, a água foi apenas uma necessidade para obtenção da pasta.

Além disso, a quantificação do teor de fase amorfa ou C-S-H nas análises *in situ* foi baseada em suposições feitas a respeito da estequiometria relativa de CH e C-S-H. Sabe-se que a precisão experimental é afetada quando se assume que a formação de C-S-H é proporcional à de CH [18]. Alguns trabalhos consideram a contribuição do filme Kapton, da fase C-S-H e da água livre pelo método de PONKCS (*Partial Or No Known Crystal Structure*) [25,76,77], porém essas informações se mostraram pouco ágeis para aplicação na indústria. Uma alternativa também seria a utilização de um padrão interno, com a adição de uma pequena quantidade de um sólido cristalino inerte ao cimento.

Por fim, a análise *in situ* não foi capaz de identificar as fases hemi- e monocarbonato uma vez que os picos principais se encontram em baixo ângulo, posições 2θ mais afetadas pelo feixe direto na geometria de transmissão.

5.2.4 Caracterização da pasta cimentícia por diferentes técnicas

Comparações dos teores de algumas fases cristalinas que puderam ser quantificadas por diferentes técnicas analíticas em várias idades foram realizadas de modo a validar a metodologia e identificar possíveis desvios. Um resumo dos resultados das proporções de portlandita e etringita obtidas compõe as Figuras 5.25 e 5.26. A comparação do teor de fase amorfa medido pelo método do padrão externo com a quantidade esperada de C-S-H

conforme reação química compõe a Figura 5.27. Os valores estão aproximados para minimizar o erro das técnicas de DRX e STA, que é de 1 a 2 %p.

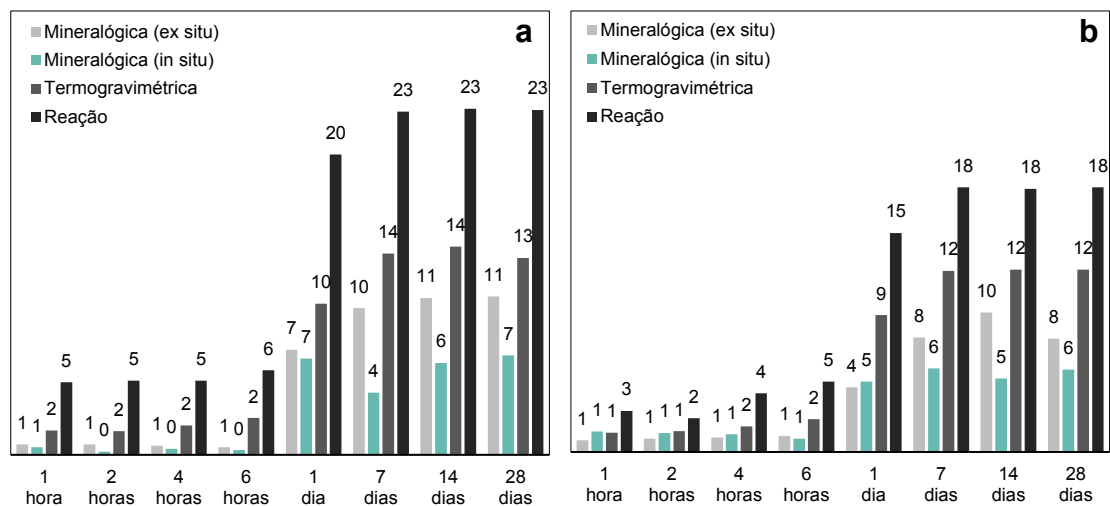


Figura 5.25 – Quantificação de portlandita em idades de hidratação, em (a) C1 e (b) C2 (em g/100 g de cimento anidro).

Os valores de portlandita teóricos calculados a partir das quantidades reagidas de C_3S se distanciam dos teores obtidos por outras técnicas, podendo indicar que a reação escolhida não reflete a reação química que realmente ocorreu na pasta cimentícia. É possível que tenha ocorrido carbonatação, com redução de portlandita, mas esse fenômeno deveria ter sido acompanhado de um aumento expressivo no teor de calcita, o que não ocorreu.

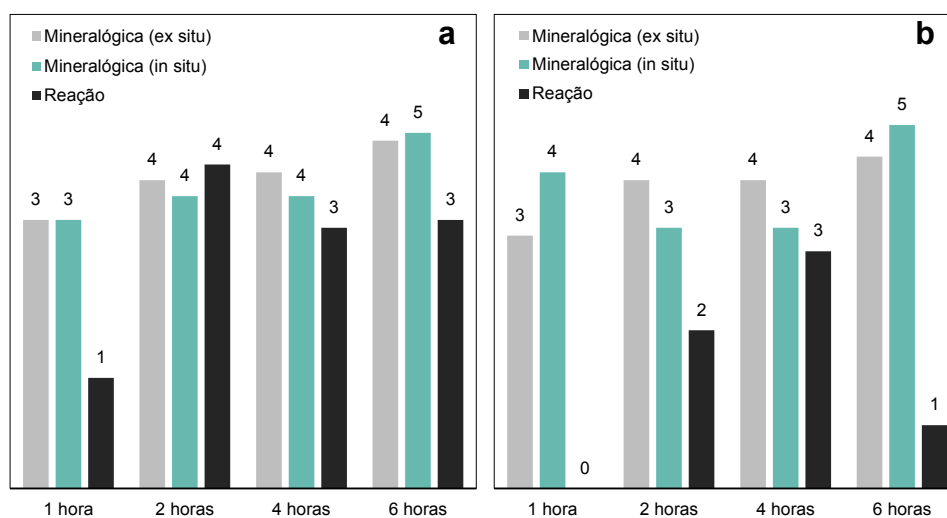


Figura 5.26 – Quantificação de etringita em idades iniciais de hidratação, em (a) C1 e (b) C2 (em g/100 g de cimento anidro).

A etringita quantificada por DRX se aproxima da etringita estimada pela reação para C1. Por outro lado, C2 apresenta resultados muito diferentes para as duas técnicas de quantificação indicando que esse cimento, apesar de apresentar valores muito próximos para a análise mineralógica, pode estar evoluindo de maneira completamente diferente, que se distancia da reação escolhida para estimativa de teores. Diferenças como essas podem explicar por que os cimentos se comportam de maneira diferente em processo produtivo de aplicações não convencionais de cimento Portland, de modo que sejam necessários grandes ajustes na formulação-base de um mesmo produto dependendo do fornecedor/planta utilizado. Os ensaios *in situ* e *ex situ* entregaram valores semelhantes de etringita e portlandita para as idades iniciais, com menor formação de hidratos a partir de 7 dias para as amostras *in situ*.

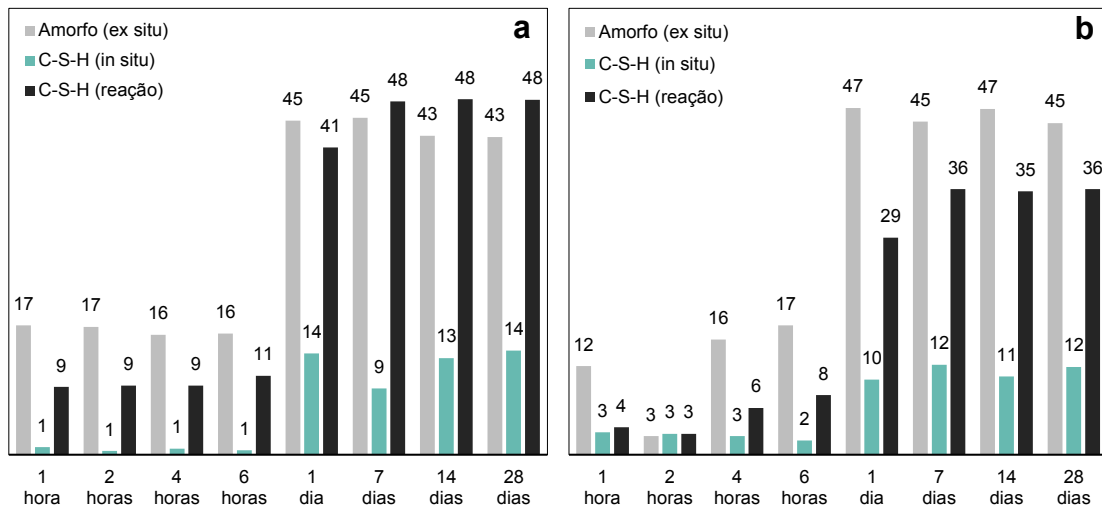


Figura 5.27 – Quantificação de fase amorfa e estimativa de C-S-H em diferentes idades, em (a) C1 e (b) C2 (em g/100 g de cimento anidro).

O C-S-H corresponde a grande parte da porção amorfa dos cimentos hidratados e, por isso, pode ser comparado com o teor de fase amorfa determinado pelo método do padrão externo. Os teores calculados pela reação para a análise de C2 estão abaixo dos citados na literatura, indicando a importância da reação envolvendo a fase belita para esse cimento. Os valores *ex situ* se aproximam dos reportados, sendo 48 %p o valor esperado. A estimativa de formação de C-S-H a partir da formação de portlandita no método *in situ* gerou valores muito inferiores, que não refletem a provável distribuição de fases amorfas na pasta cimentícia.

5.3 Resistência à compressão

Os resultados das medições de resistência à compressão estão resumidos na Tabela 5.24 e na Figura 5.28. Os asteriscos indicam valores desconsiderados, por extrapolarem o desvio relativo máximo de 6% conforme norma [91]. As barras de erro indicam o desvio padrão calculado.

Tabela 5.24 – Valores de resistência à compressão individual, resistência à compressão média e desvio relativo máximo, em cada idade.

Cimento	Idade	Resistência à Compressão Individual (MPa)				Média	Desvio Relativo Máximo (DRM)
		CP I	CP II	CP III	CP IV		
C1	1 dia	21,34*	18,88	18,59	18,86	18,8	1,0%
	3 dias	26,22	23,97	24,72	27,64*	25,0	5,0%
	7 dias	29,48	28,51	30,60	29,37	29,5	3,8%
	14 dias	36,45	35,17	35,25	39,14*	35,6	2,3%
	28 dias	38,58	41,28	38,85	39,97	39,7	4,1%
C2	1 dia	13,52	13,96	14,67	14,79	14,2	5,1%
	3 dias	20,60	21,28	20,08	22,74*	20,7	3,0%
	7 dias	27,42	30,68*	26,33	28,77	27,5	4,6%
	14 dias	29,41	30,53	29,33	32,51*	29,8	2,6%
	28 dias	38,77	40,57	40,04	36,56*	39,8	2,6%

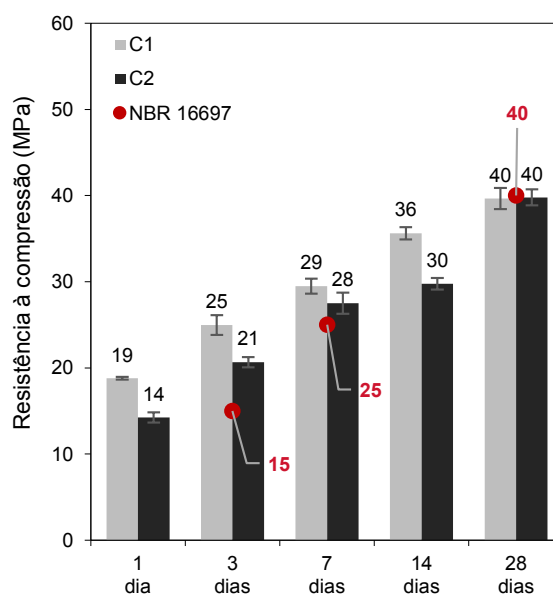


Figura 5.28 – Resistência a compressão de argamassas nas idades de 1, 3, 7, 14 e 28 dias, respectivos desvio padrão e requisitos mínimos conforme norma NBR 16697.

C1 apresentou maior resistência em todas as idades e, para todas as amostras, a resistência à compressão aumenta com o tempo de hidratação. Os cimentos C1 e C2 apresentam distribuição de tamanho de partículas similares (Figura 5.1), além de teor comparável de calcita (~11,4 %p). Em relação as fases que contribuem mais rapidamente para as reações de hidratação, a

saber alita e aluminato, o cimento C1 possui teores maiores (alita: 54,8 *versus* 40,9 %p e aluminato 5,5 %p *versus* 2,8 %p), ver Tabela 5.11. Ademais, em relação ao teor de sulfatos, responsável em regular as reações de hidratação nas primeiras horas, o cimento C1 possui teor menor (5,0 %p contra 8,7 %p). Portanto, é de se esperar que o cimento C1 apresente um grau de hidratação e, portanto, um ganho de resistência inicial superior ao cimento C2.

5.4 Discussão geral dos resultados

Os teores das fases cristalográficas obtidos pelos métodos *ex situ* e *in situ*, em g/100 g de cimento anidro, foram convertidos em volume de sólidos ($\text{cm}^3/100 \text{ g}$ de cimento anidro) para melhor visualização da evolução da mineralogia da pasta cimentícia, nas Figuras 5.29 a 5.32. O teor amorfo, na técnica *ex situ*, foi considerado inteiramente como sendo C-S-H ($\text{C}_{1,67}\text{SH}_{2,1}$).

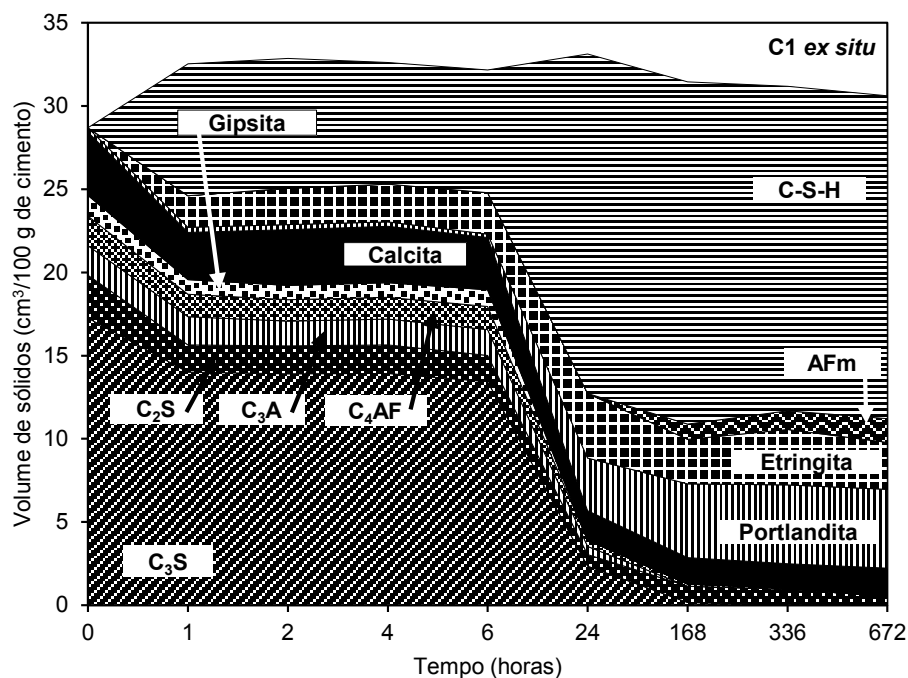


Figura 5.29 – Evolução da composição mineralógica *ex situ* para C1.

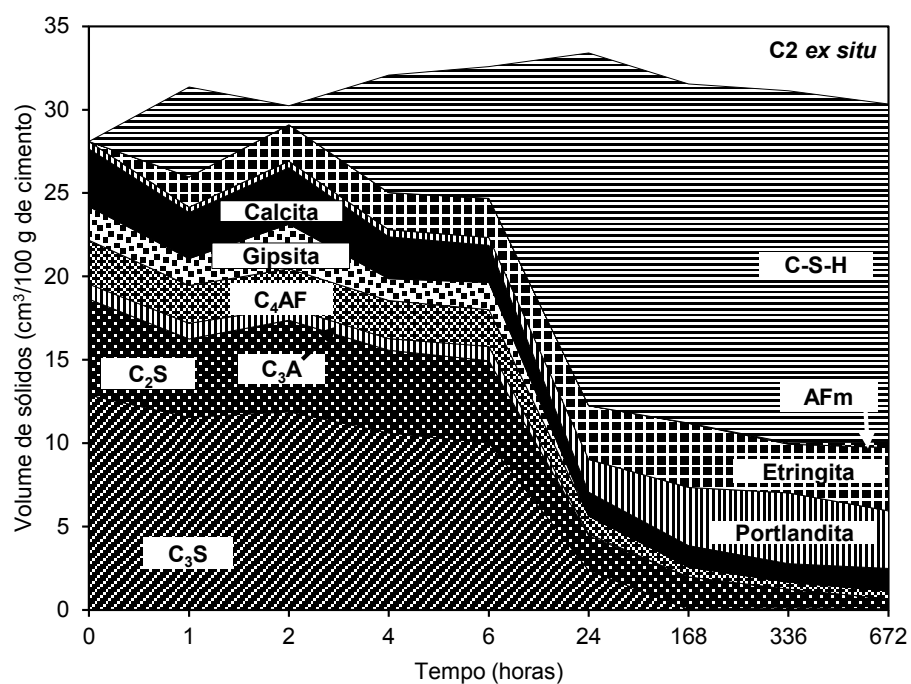


Figura 5.30 – Evolução da composição mineralógica *ex situ* para C2.

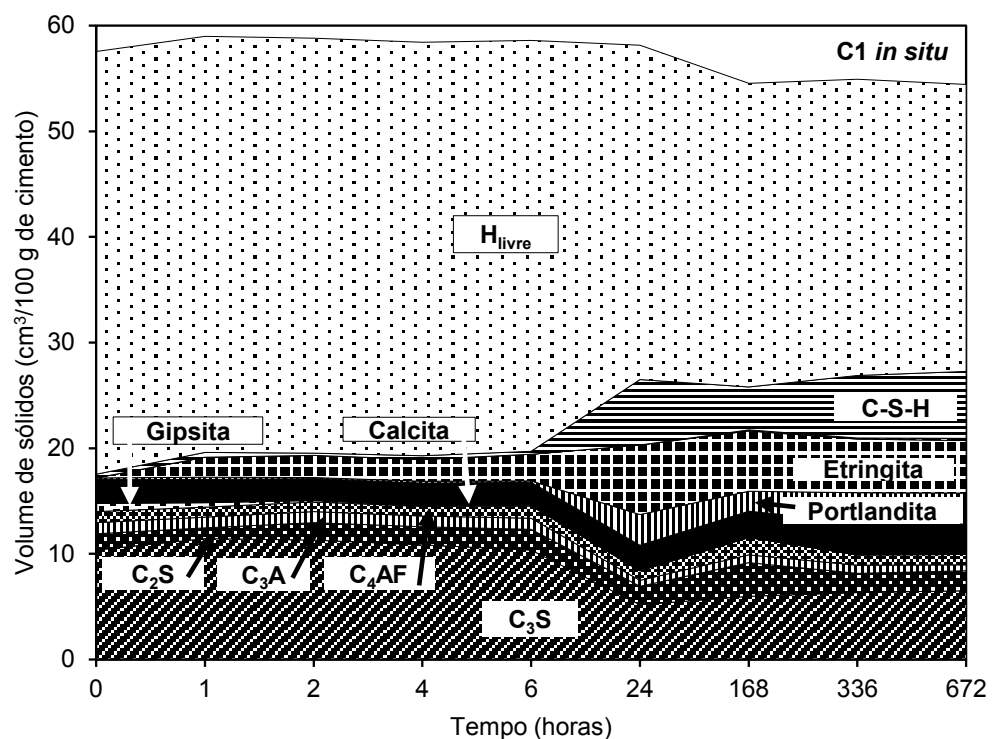


Figura 5.31 – Evolução da composição mineralógica *in situ* para C1.

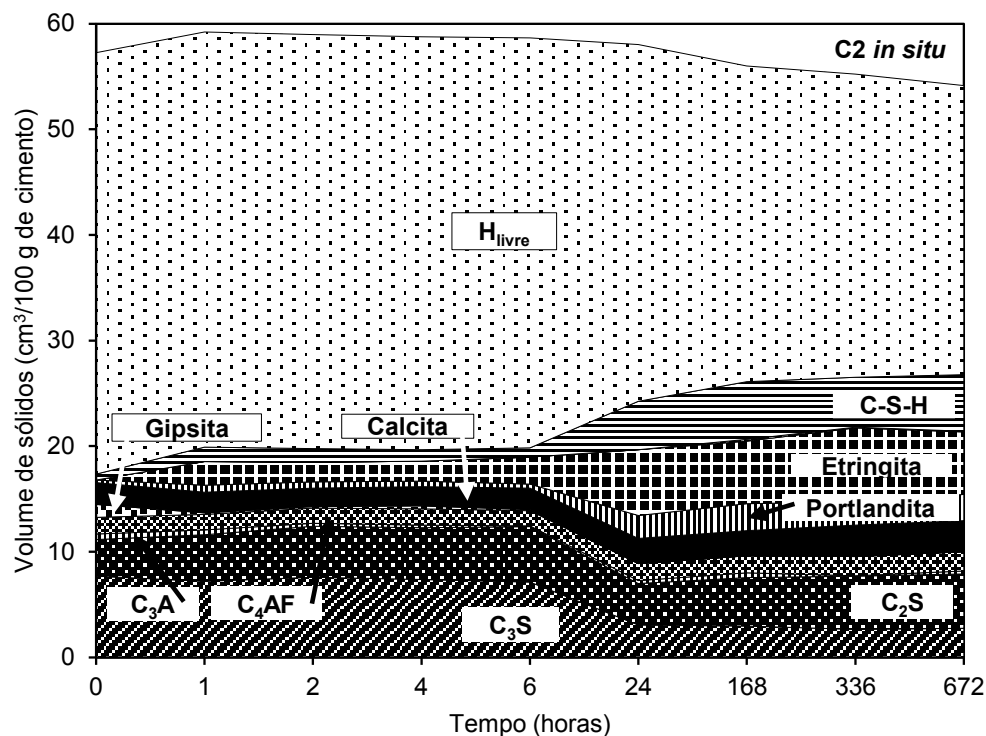


Figura 5.32 – Evolução da composição mineralógica *in situ* para C2.

A evolução de fases durante a hidratação ilustra o impacto das diferenças composicionais no comportamento das reações em cada cimento. Como já foi comentado, C1 possui maiores teores de alita e aluminato e menor teor de sulfatos em comparação com C2, apontando para o desenvolvimento das fases C-S-H e portlandita, e formação mais pronunciada de fases AFm (hemi- e monocarbonato).

A evolução de fases nas análises *in situ* indica o provável excesso de água livre (H_{livre}) nas amostras, diferentemente das amostras *ex situ* que tiveram a água livre retirada pelo método de parada de hidratação. A correta quantificação de C-S-H e fases amorfas pode melhorar o ajuste dos valores *in situ*. Ainda assim, algumas tendências entre os cimentos foram mantidas. Com 28 dias, C2 apresenta maior composição de fases anidras e de etringita, e menor teor de portlandita em comparação com C1.

A comparação entre as duas amostras revela cimentos que se comportam aparentemente de maneira semelhante, ambos com resistência à compressão com 28 dias de 40 MPa, e possuem propriedades físicas e químicas similares, como granulometria e composição de óxidos, mas que

apresentam grandes diferenças na trabalhabilidade e no próprio desenvolvimento da resistência mecânica (verificada pela resistência com 1 dia).

Diferenças significativas também foram encontradas entre os cimentos quando se observou a evolução de hemi- e monocarbonato na DRX *ex situ* para amostras com idades superiores a 24 horas. A principal variação entre os padrões pode ser notada em ângulos baixos, onde os principais picos das fases AFm e AFt são encontrados (Figura 5.33).

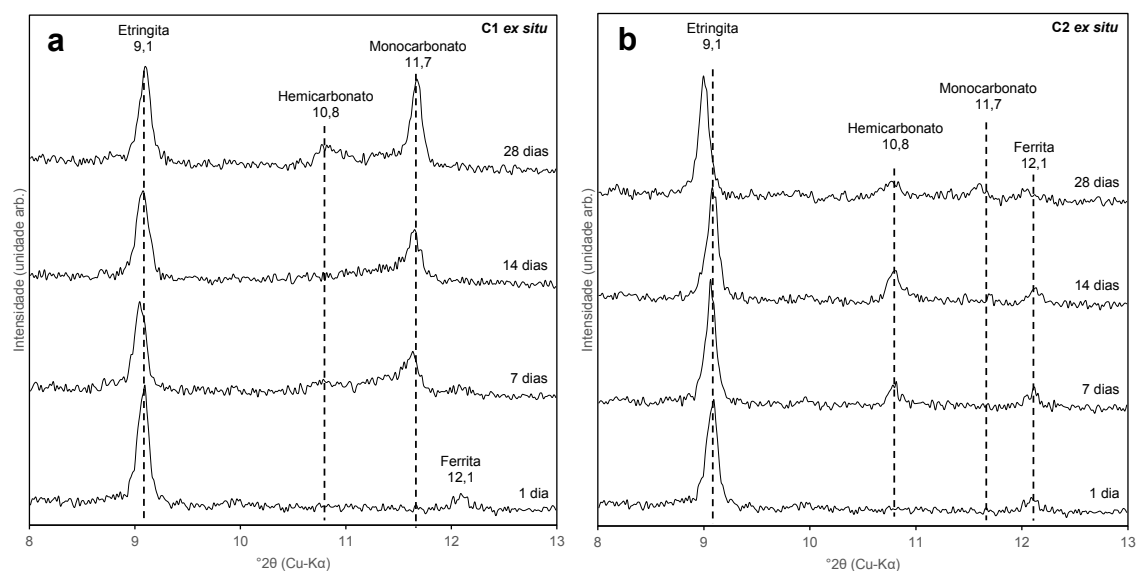


Figura 5.33 – Difratomogramas de cimentos com idades superiores a 1 dia, em (a) C1 e (b) C2. Reflexos das fases etringita, hemicarbonato, monocarbonato e ferrita estão indicados.

Monocarbonato é visível a partir de 7 dias para C1, enquanto um pico visivelmente identificável de hemicarbonato não aparece até os 28 dias. De fato, monocarbonato é a fase mais estável termodinamicamente em cimentos que contém uma faixa semelhante de adição de calcita. Os íons carbonato presentes na calcita se tornam disponíveis e reagem com hidroxilas contidas nas fases monossulfatoaluminato para formar monocarbonato [59].

Por outro lado, em C2 inicialmente é formado hemicarbonato, visível a partir de 7 dias, que então é lentamente transformado em monocarbonato, observado somente com 28 dias. Esse comportamento indica um impedimento

cinético da reação mais estável. A formação intermediária de hemicarbonato é provavelmente causada pela dissolução lenta de calcário, de modo que inicialmente não há suficiente carbonato dissolvido disponível. No entanto, com o tempo, à medida que mais calcita se dissolve, o hemicarbonato se transforma em monocarbonato [13,60].

É possível relacionar a presença das fases mono- e hemicarbonato com o teor de calcita, que diminui em ambos os cimentos ao final de 28 dias e que apresenta maior variação a partir do momento de consumo completo das fases do gesso. As quantidades de monocarbonato com 28 dias são inversamente correlacionadas com a razão SO_3/Al_2O_3 dos cimentos anidros [59]. C1 apresenta razão inferior, menor formação de etringita e, portanto, maior formação de monocarbonato.

O total de hidratos de aluminato é maior em C1 porque o cimento contém uma quantidade maior de Al_2O_3 . A maior resistência à compressão em todas as idades para esse cimento é explicada pelo maior volume de hidratos de aluminato que promove o empacotamento dos poros [9], além do maior teor de alita, fase preponderante para o ganho de resistência até idades de 28 dias.

Levando-se em consideração os aspectos analisados, o método *in situ* oferece economia de tempo em termos de recursos humanos e ocupação do laboratório/instrumentos em comparação com o procedimento tradicional que consiste na parada da reação de hidratação para cada idade da pasta cimentícia e requer muitas amostras para se obter uma curva. Porém, nesse estudo foram utilizados os valores de água quimicamente ligada obtidos por TGA, coletados de amostras que sofreram parada de hidratação, para ajuste dos teores de fase *in situ*. Sendo assim, não houve uma real economia de tempo.

O *in situ* parece ser ideal para aplicação quando o objetivo é monitorar a evolução de fases nas idades iniciais e identificar o momento a partir do qual é possível reconhecer as fases portlandita e etringita no difratograma. Por outro lado, o método *ex situ* se mostrou mais eficaz na identificação de hidratos de aluminato, como hemi- e monocarbonato que podem afetar a performance de cimentos CP II-F.

Em síntese, calcário como matéria-prima do clínquer fornece carbonato de cálcio para a reação de formação das fases C_3S e C_2S , principalmente. Fíler calcário, como aditivo no processo, pode substituir parcialmente o clínquer na formulação de cimento, para redução das emissões de CO_2 por tonelada de cimento produzida. Além disso, pode provocar o efeito filer, que é a aceleração da reação de hidratação pelo aumento do cisalhamento entre as partículas. Por outro lado, a mesma adição pode afetar o desempenho mecânico. Dependendo do teor de aluminatos presentes no clínquer, podem ser formadas as fases hemicarbonato e monocarbonato, que estabilizam a etringita, levando a uma possível diminuição da resistência à compressão devido a um aumento da porosidade. Essa redução não foi observada nos cimentos em questão uma vez que a concentração de material carbonático em ambos se aproxima do limite inferior da faixa de adição. Porém, pode ser esperada com o possível aumento do teor de calcário nas composições de cimento até o limite superior atual (de 25%, conforme norma). Isto significa que além de contribuir para redução de poluentes no processo, o calcário pode acelerar a reação de hidratação, mas, dependendo da composição do cimento, pode resultar em um cimento curado com menor resistência à compressão.

6 CONCLUSÕES

- Os cimentos CP II-F estudados apresentaram valores muito próximos de material carbonático (~12 %p), mas grandes diferenças nos teores de fases mineralógicas do clínquer e sulfatos de cálcio, mesmo dentro dos limites admissíveis.
- O cimento C1 anidro possui teores maiores de alita e aluminato, fases que contribuem mais rapidamente para as reações de hidratação, e menores teores de sulfatos, responsáveis por regular as reações de hidratação nas primeiras horas, o que explica o maior grau de hidratação e, portanto, o ganho de resistência inicial superior em comparação ao cimento C2.
- A composição para ambas as pastas cimentícias com 28 dias é semelhante, com teores de fase amorfa próximos de 45 %p e grãos anidros correspondendo a menos de 5 %p.
- Diferenças significativas foram encontradas entre os cimentos quando se observou a evolução de hemi- e monocarbonato. Monocarbonato é visível a partir de 7 dias para C1. Por outro lado, em C2 inicialmente é formado hemicarbonato, que então é lentamente transformado em monocarbonato, observado somente com 28 dias, indicando um possível impedimento cinético da reação mais estável.
- A caracterização dos cimentos e pastas hidratadas em diferentes equipamentos analíticos permitiu revelar nuances de mineralogia inicial e evolução da hidratação que explicaram a evolução da resistência mecânica em compressão. A quantificação por diferentes métodos e conversão entre fases cristalográficas e óxidos possibilitou a comparação entre as técnicas e gerou maior confiança na quantificação das fases do clínquer, sulfatos e hidratos. A identificação de fases minoritárias, como na dissolução seletiva, é uma ferramenta que pode ser utilizada para aumentar o nível de conhecimento da matéria-prima.
- A DRX *ex situ* tornou possível a quantificação dos teores de cada constituinte ao longo do tempo, incluindo o conteúdo amorfo da pasta durante a hidratação. O método requer muitas amostras para se obter uma curva da evolução, com diversas etapas envolvendo a parada da reação de

hidratação e utilização da técnica de TGA em conjunto, mas entregou valores de composição de fases confiáveis que se aproximam dos reportados na literatura. Além disso, o método *ex situ* se mostrou eficaz na identificação de hidratos de aluminato, como hemi- e monocarbonato que podem afetar a performance de cimentos CP II-F.

- A DRX *in situ* ofereceu economia de tempo, com preparo de amostra simplificado, que permitiu uma avaliação confiável quando o objetivo é monitorar a evolução de fases nas idades iniciais em uma mesma amostra e a formação de portlandita e etringita. Mas, por outro lado, ainda é necessário o desenvolvimento de métodos mais acessíveis para rápida quantificação e obtenção de uma composição de fases confiável por meio dos difratogramas coletados.
- O acompanhamento da hidratação de pastas cimentícias tornou possível a observação da evolução desse processo de desenvolvimento das fases. O uso em conjunto das técnicas *in situ* e *ex situ* pode ser favorável na caracterização do cimento anidro e de sua hidratação tanto para produtores de cimento quanto para empresas que o utilizam como matéria-prima, principalmente em um contexto de mudança da norma.

As metodologias exploradas podem auxiliar as indústrias cimenteiras na avaliação da composição dos cimentos em uso e na verificação dos limites de composição estabelecidos em norma. A determinação da composição de fases mineralógicas é de grande importância no controle de processos industriais no setor cimenteiro, como na verificação da reprodutibilidade da cimenteira. A dissertação também servirá como referência para futuros desenvolvimentos de produto na área de materiais cimentícios, possibilitando o entendimento das diferenças entre cimentos de uma mesma classificação produzidos em diferentes plantas/fornecedores.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Seria interessante o estudo comparativo entre amostras contendo faixas distintas de adição: uma amostra contendo entre 6 e 10% de material carbonático e outra contendo de 11 a 25% de fíler calcário. Uma análise como essa não foi possível devido à indisponibilidade de cimentos comerciais em uso envolvendo a faixa de composição desassistida.

Sugere-se uma avaliação *ex situ* com parada de hidratação incluindo idades entre 6 e 20 horas, que não puderam ser incluídas no presente estudo devido ao horário de funcionamento do centro de pesquisa, mas que apresentam transformações importantes na pasta cimentícia, identificadas no ensaio de calorimetria pelo pico de crescimento de C-S-H e pelo pico de depleção do sulfato. O próprio ensaio de calorimetria pode fornecer não somente o calor de hidratação, mas também informações cinéticas sobre a evolução do calor nas idades iniciais. Os resultados de análises contínuas (DRX *in situ*) e descontínuas (DRX *ex situ* e TGA) podem ser correlacionados com medições calorimétricas, de modo a identificar as fases formadas nos períodos dormente e de consolidação.

A porosimetria de intrusão de mercúrio permite a medição da distribuição do tamanho de poros e o acompanhamento da evolução da porosidade durante a hidratação. Sabe-se que a porosidade de materiais cimentícios hidratados varia com características do cimento anidro, como tamanho de partícula, e de processo, como razão a/c e procedimento de mistura adotado. É possível correlacionar a evolução das fases obtida com os atributos microestruturais e identificar se as alterações são marcantes ou não frente a porosidade de cimentos contendo adições em quantidades conforme normas anteriores.

De maneira semelhante, a microscopia eletrônica de varredura é uma ferramenta muito utilizada no estudo da microestrutura de materiais cimentícios, fornecendo imagens da superfície dos grãos e informações sobre a morfologia e distribuição das fases mineralógicas, principalmente nas idades iniciais. Essas informações podem ilustrar a relação entre as características dos materiais anidros e as medições obtidas por DRX e TGA nos cimentos hidratados.

Por fim, a modelagem termodinâmica pode ser útil na predição do conjunto de fases em cimentos hidratados com base na composição anidra e nas condições de temperatura e pressão. A comparação com dados calculados pelo software GEMS, de minimização da energia livre de Gibbs [60], pode fornecer informações da evolução de fases da hidratação análogas às coletadas pelo método de DRX.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Associação Brasileira de Cimento Portland - ABCP. Conheça a ABNT NBR 16697, nova norma de especificação de cimento 2018. <https://abcp.org.br/imprensa/noticias/conheca-a-abnt-nbr-16697-nova-norma-de-especificacao-de-cimento/?politica=sim> (accessed February 16, 2020).
- [2] Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. ABNT Catálogo n.d. <https://www.abntcatalogo.com.br/> (accessed February 16, 2020).
- [3] Associação Brasileira de Cimento Portland - ABCP. A nova norma de especificação de cimento ABNT NBR 16697: saiba o que mudou e o que não mudou 2018. <https://abcp.org.br/imprensa/a-nova-norma-de-especificacao-de-cimento-abnt-nbr-16697-saiba-o-que-mudou-e-o-que-nao-mudou/> (accessed February 16, 2020).
- [4] Sampaio, J. A; Almeida SLM. Calcário e Dolomito. Rochas e Minerais Ind. - Usos e Especificações, 2008, p. 363–91.
- [5] Costa EB da, Nobre TRS, Guerreiro AQ, Mancio M, Kirchheim AP. Clíntquer Portland com reduzido impacto ambiental. *Ambient Construído* 2013;13:75–86. <https://doi.org/10.1590/s1678-86212013000200007>.
- [6] Web of Science. Análise de resultados n.d. http://wcs.webofknowledge.com/RA/analyze.do?product=WOS&SID=8EFq54M8W8c1pp6tKTn&field=PY_PublicationYear_PublicationYear_en&yearSort=true (accessed December 14, 2020).
- [7] Scrivener KL, Füllmann T, Gallucci E, Walenta G, Bermejo E. Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. *Cem Concr Res* 2004;34:1541–7. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.014>.
- [8] Goetz-Neunhoeffler F, Neubauer J. Refined ettringite structure for quantitative X-ray diffraction analysis. *Powder Diffr* 2006;21:4–11.

<https://doi.org/10.1154/1.2146207>.

- [9] Hoshino S, Yamada K, Hirao H. XRD/rietveld analysis of the hydration and strength development of slag and limestone blended cement. *J Adv Concr Technol* 2006;4:357–67. <https://doi.org/10.3151/jact.4.357>.
- [10] Garbev K, Bornefeld M, Beuchle G, Stemmermann P. Cell dimensions and composition of nanocrystalline calcium silicate hydrate solid solutions. Part 2: X-ray and thermogravimetry study. *J Am Ceram Soc* 2008;91:3015–23. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02601.x>.
- [11] Renaudin G, Russias J, Leroux F, Frizon F, Cau-dit-Coumes C. Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples-Part I: Long-range order investigated by Rietveld analyses. *J Solid State Chem* 2009;182:3312–9. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.09.026>.
- [12] Hesse C, Goetz-Neunhoeffler F, Neubauer J, Braeu M, Gaeberlein P. Quantitative in situ X-ray diffraction analysis of early hydration of Portland cement at defined temperatures. *Powder Diffr* 2009;24:112–5. <https://doi.org/10.1154/1.3120603>.
- [13] Ipavec A, Gabrovšek R, Vuk T, Kaučič V, Maček J, Meden A. Carboaluminate phases formation during the hydration of calcite-containing Portland cement. *J Am Ceram Soc* 2011;94:1238–42. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04201.x>.
- [14] Jadhav R, Debnath NC. Computation of X-ray powder diffractograms of cement components and its application to phase analysis and hydration performance of OPC cement. *Bull Mater Sci* 2011;34:1137–50. <https://doi.org/10.1007/s12034-011-0134-0>.
- [15] Jansen D, Stabler C, Goetz-Neunhoeffler F, Dittrich S, Neubauer J. Does Ordinary Portland Cement contain amorphous phase? A quantitative study using an external standard method. *Powder Diffr* 2011;26:31–8. <https://doi.org/10.1154/1.3549186>.

- [16] Aranda MAG, De La Torre ÁG, León-Reina L. Rietveld quantitative phase analysis of OPC clinkers, cements and hydration products. *Rev Mineral Geochemistry* 2012;74:169–209. <https://doi.org/10.2138/rmg.2012.74.5>.
- [17] García-Maté M, De La Torre AG, León-Reina L, Aranda MAG, Santacruz I. Hydration studies of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash. *Cem Concr Res* 2013;54:12–20. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.07.010>.
- [18] Soin A V., Catalan LJJ, Kinrade SD. A combined QXRD/TG method to quantify the phase composition of hydrated Portland cements. *Cem Concr Res* 2013;48:17–24. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.02.007>.
- [19] Maruyama I, Igarashi G. Cement reaction and resultant physical properties of cement paste. *J Adv Concr Technol* 2014;12:200–13. <https://doi.org/10.3151/jact.12.200>.
- [20] Choudhary HK, Anupama A V., Kumar R, Panzi ME, Matteppanavar S, Sherikar BN, et al. Observation of phase transformations in cement during hydration. *Constr Build Mater* 2015;101:122–9. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.027>.
- [21] Ye H, Radlińska A. Fly ash-slag interaction during alkaline activation: Influence of activators on phase assemblage and microstructure formation. *Constr Build Mater* 2016;122:594–606.
- [22] Huang W, Kazemi-Kamyab H, Sun W, Scrivener K. Effect of cement substitution by limestone on the hydration and microstructural development of ultra-high performance concrete (UHPC). *Cem Concr Compos* 2017;77:86–101. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.12.009>.
- [23] Joseph S, Bishnoi S, Van Balen K, Cizer Ö. Effect of the densification of C–S–H on hydration kinetics of tricalcium silicate. *J Am Ceram Soc* 2018;101:2438–49. <https://doi.org/10.1111/jace.15390>.

- [24] Snellings R, Chwast J, Cizer Ö, De Belie N, Dhandapani Y, Durdzinski P, et al. Report of TC 238-SCM: hydration stoppage methods for phase assemblage studies of blended cements—results of a round robin test. *Mater Struct Constr* 2018;51. <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1237-5>.
- [25] Naber C, Stegmeyer S, Jansen D, Goetz-Neunhoeffler F, Neubauer J. The PONKCS method applied for time resolved XRD quantification of supplementary cementitious material reactivity in hydrating mixtures with ordinary Portland cement. *Constr Build Mater* 2019;214:449–57. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.157>.
- [26] Mehta PK, Monteiro PJM. *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*. McGraw-Hill Companies, Inc.; 2006.
- [27] Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. NBR 16697 Cimento Portland - Requisitos 2018.
- [28] Berodier EMJ. Impact of the Supplementary Cementitious Materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration. L'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL), 2015. <https://doi.org/10.5075/EPFL-THESIS-6417>.
- [29] Scrivener K, Snellings R, Favier A, Li X, Avet F, Hu Z, et al. Open Online Course: Cement Chemistry and Sustainable Cementitious Materials 2017.
- [30] Newlands KC, Foss M, Matschei T, Skibsted J, Macphee DE. Early stage dissolution characteristics of aluminosilicate glasses with blast furnace slag- and fly-ash-like compositions. *J Am Ceram Soc* 2017;100:1941–55. <https://doi.org/10.1111/jace.14716>.
- [31] Eriksson G, Pelton AD. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the CaO-Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂, and CaO-Al₂O₃-SiO₂ systems. *Metall Trans B* 1993;24:807–16. <https://doi.org/10.1007/BF02663141>.
- [32] Newlands KC, Macphee DE. The reactivity of aluminosilicate glasses in

- cements—effects of Ca content on dissolution characteristics and surface precipitation. *Adv Appl Ceram* 2017;116:216–24. <https://doi.org/10.1080/17436753.2017.1299986>.
- [33] Kihara Y. O estudo mineralógico das cinzas volantes brasileiras: origem, características e qualidade. Universidade de São Paulo, 1983.
- [34] Muthukrishnan S, Gupta S, Kua HW. Application of rice husk biochar and thermally treated low silica rice husk ash to improve physical properties of cement mortar. *Theor Appl Fract Mech* 2019;104:102376. <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2019.102376>.
- [35] Costa LF. Estudo do bagaço da cana de açúcar como material para construção civil no estado de Pernambuco - sistema ternário com metacaulim e cal hidratada. Universidade Federal de Pernambuco – Centro Acadêmico do Agreste, 2017. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [36] Battagin AF. Cimento Portland. *Concreto Ciência e Tecnol.*, 2011, p. 185–232.
- [37] Ojovan MI, Lee WE, Kalmykov SN. Immobilisation of Radioactive Wastes in Cement. *An Introd. to Nucl. waste Immobil.*, Elsevier; 2019, p. 179–200. <https://doi.org/10.1016/b978-008044462-8/50019-3>.
- [38] Vilas Bôas SB. Produção de Cimento Portland utilizando aparas de borrachas NR e SBR, resíduos oleaginosos e solventes como constituintes do combustível no pré-calcinador e forno rotativo. Universidade Federal de Itajubá, 2018.
- [39] Scrivener K, Snellings R, Lothenbach B. *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. Boca Raton: Crc Press; 2016.
- [40] American Society for Testing and Materials - ASTM. C1365 - 18 Standard Test Method for Determination of the Proportion of Phases in Portland

- Cement and Portland-Cement Clinker Using X-Ray Powder Diffraction Analysis 2018.
- [41] Takéuchi Y, Nishi F, Maki I. Crystal-chemical characterization of the $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O}$ solid-solution series. *Zeitschrift Für Krist - Cryst Mater* 1980;152:259–307. <https://doi.org/10.1524/zkri.1980.152.14.259>.
- [42] Klein C. *Manual of Mineral Science*. 22nd ed. New York: John Wiley and Sons; 2002.
- [43] Taylor HFW. *Cement chemistry*. 2nd ed. New York: Thomas Telford; 1997. [https://doi.org/10.1016/s0958-9465\(98\)00023-7](https://doi.org/10.1016/s0958-9465(98)00023-7).
- [44] Carvalho EFT de. *Apostila: Materiais de Construção I - CIV237* 2009.
- [45] Marchon D, Flatt RJ. *Mechanisms of cement hydration*. *Sci. Technol. Concr. Admixtures*, Woodhead Publishing; 2016, p. 129–45.
- [46] Bazzoni A. *Study of early hydration mechanisms of cement by means of electron microscopy*. L'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL), 2014.
- [47] Scrivener KL. *The development of microstructure during the hydration of Portland cement*. University of London, 1984.
- [48] Koga GY. *Comportement à la corrosion de renfort en acier noyé dans des matrices de ciment sulfo-alumineux bélitique en fonction de l'hydratation*. Grenoble Alpes, 2017.
- [49] Matschei T, Lothenbach B, Glasser FP. Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$. *Cem Concr Res* 2007;37:1379–410. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.06.002>.
- [50] Gobbo L de A. *Aplicação da Difração de Raios X e método de Rietveld no estudo do cimento Portland*. 2009.

- [51] Berodier E, Scrivener K. Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H. *J Am Ceram Soc* 2014;97:3764–73. <https://doi.org/10.1111/jace.13177>.
- [52] Oey T, Kumar A, Bullard JW, Neithalath N, Sant G. The filler effect: The influence of filler content and surface area on cementitious reaction rates. *J Am Ceram Soc* 2013;96:1978–90. <https://doi.org/10.1111/jace.12264>.
- [53] Berodier E, Gasso BM, Scrivener K. Microstructure development on filler surface in blended systems at the early hydration period. 14th Euroseminar Microsc. Appl. to Build. Mater., Denmark: 2013.
- [54] Berodier E, Scrivener K. Impact of filler on hydration kinetics. 32nd Cem. Concr. Sci. Conf., Belfast: 2012.
- [55] Berodier E, Scrivener K. Evolution of pore structure in blended systems. *Cem Concr Res* 2015;73:25–35. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.025>.
- [56] Schutter G De. Hydration, Microstructure, Transport Properties and Durability of Self-Compacting Concrete. 3rd North Am. Conf. Des. Use Self-Consolidating Concr. Challenges barriers to Appl. (SCC 2008), Center for Advanced Cement-Based Materials; 2009, p. 381–6.
- [57] Newlands KC. The early stage dissolution characteristics of aluminosilicate glasses. University of Aberdeen, 2015.
- [58] Lothenbach B. Thermodynamic equilibrium calculations in cementitious systems. *Mater Struct Constr* 2010;43:1413–33. <https://doi.org/10.1617/s11527-010-9592-x>.
- [59] Zajac M, Rossberg A, Le Saout G, Lothenbach B. Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements. *Cem Concr Compos* 2014;46:99–108. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.11.007>.
- [60] Lothenbach B, Le Saout G, Gallucci E, Scrivener K. Influence of

- limestone on the hydration of Portland cements. *Cem Concr Res* 2008;38:848–60. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.01.002>.
- [61] Zhang J, Scherer GW. Comparison of methods for arresting hydration of cement. *Cem Concr Res* 2011;41:1024–36. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.06.003>.
- [62] Laurens S, Deby F. *Electrochemical Methods. Non-Destructive Test. Eval. Civ. Eng. Struct.*, Elsevier; 2018, p. 173–97.
- [63] Šavija B, Luković M. Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities. *Constr Build Mater* 2016;117:285–301. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.138>.
- [64] Lilkov V, Petrov O, Tzvetanova Y, Savov P, Kadiyski M. Mössbauer, XRD, and complex thermal analysis of the hydration of cement with fly ash. *J Spectrosc* 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/231843>.
- [65] Gutteridge WA. On the dissolution of the interstitial phases in Portland cement. *Cem Concr Res* 1979;9:319–24. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(79\)90124-8](https://doi.org/10.1016/0008-8846(79)90124-8).
- [66] Jansen D, Goetz-Neunhoeffler F, Stabler C, Neubauer J. A remastered external standard method applied to the quantification of early OPC hydration. *Cem Concr Res* 2011;41:602–8. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.004>.
- [67] Hoppe Filho J, Gobbi A, Pereira E, Quarcioni VA, De Medeiros MHF. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chapelle modificado. *Rev Mater* 2017;22. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620170003.0207>.
- [68] Prince E. *International Tables for Crystallography. Volume C: Mathematical, Physical and Chemical Tables.* vol. C. Third edit. Dordrecht/Boston/London: Published for The International Union of

Crystallography by Kluwer Academic Publishers; 2004.

- [69] Williams PJ, Biernacki JJ, Bai J, Rawn CJ. Assessment of a synchrotron X-ray method for quantitative analysis of calcium hydroxide. *Cem Concr Res* 2003;33:1553–9. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00105-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00105-4).
- [70] Bergold ST, Goetz-Neunhoeffler F, Neubauer J. Interaction of silicate and aluminate reaction in a synthetic cement system: Implications for the process of alite hydration. *Cem Concr Res* 2017;93:32–44. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.12.006>.
- [71] Borralleras P, Segura I, Aranda MAG, Aguado A. Influence of experimental procedure on d-spacing measurement by XRD of montmorillonite clay pastes containing PCE-based superplasticizer. *Cem Concr Res* 2019;116:266–72. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.11.015>.
- [72] Hesse C, Goetz-Neunhoeffler F, Neubauer J. A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes: Correlation of heat flow curves with early hydration reactions. *Cem Concr Res* 2011;41:123–8. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.014>.
- [73] Dalconi MC, Favero M, Artioli G. In-situ XRPD of hydrating cement with lab instrument: reflection vs. transmission measurements. *Z Krist. Proc*, 2011, p. 155–61. <https://doi.org/10.1524/9783486991321-028>.
- [74] Jansen D, Goetz-Neunhoeffler F, Lothenbach B, Neubauer J. The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD. *Cem Concr Res* 2012;42:134–8. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.001>.
- [75] Walenta G, Füllmann T. Advances in quantitative XRD analysis for clinker, cements, and cementitious additions. *Powder Diffr* 2004;19:40–4. <https://doi.org/10.1154/1.1649328>.
- [76] Bergold ST, Goetz-Neunhoeffler F, Neubauer J. Quantitative analysis of

- C–S–H in hydrating alite pastes by in-situ XRD. *Cem Concr Res* 2013;53:119–26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.06.001>.
- [77] Hueller F, Naber C, Neubauer J, Goetz-Neunhoeffer F. Impact of initial CA dissolution on the hydration mechanism of CAC. *Cem Concr Res* 2018;113:41–54. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.06.004>.
- [78] Westphal T, Bier TA, Takahashi K, Wahab M. Using exploratory factor analysis to examine consecutive in-situ X-ray diffraction measurements. *Powder Diffraction* 2015;30:340–8. <https://doi.org/10.1017/S0885715615000731>.
- [79] Snellings R, Mertens G, Cizer Ö, Elsen J. Early age hydration and pozzolanic reaction in natural zeolite blended cements: Reaction kinetics and products by in situ synchrotron X-ray powder. *Cem Concr Res* 2010;40:1704–13. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.08.012>.
- [80] Snellings R, Mertens G, Adriaens R, Elsen J. In situ synchrotron X-ray powder diffraction study of the early age hydration of cements blended with zeolite and quartzite fines and water-reducing agent. *Appl Clay Sci* 2013;72:124–31. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.12.002>.
- [81] Goetz-Neunhoeffer F, Neubauer J, Jansen D. *Cement Mineralogy*. GeoZentrum Nord 2017. https://www.gzn.nat.fau.de/mineralogie/forschung/cement-mineralogy/#collapse_1 (accessed March 27, 2020).
- [82] Stutzman P, Heckert A, Tebbe A, Leigh S. Uncertainty in Bogue-calculated phase composition of hydraulic cements. *Cem Concr Res* 2014;61–62:40–8. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.03.007>.
- [83] Gobbo L de A. Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por Difração de Raios X e quantificação por refinamento de Rietveld. 2003.
- [84] PANalytical B. V. Reverse Bogue Calculator scripting 2009.

- [85] Malvern Panalytical. Webinar: O impacto das técnicas analíticas na fabricação do cimento - XRF, XRD e Análise de tamanho de partículas 2020.
- [86] Pang X, Bentz DP, Meyer C, Funkhouser GP, Darbe R. A comparison study of Portland cement hydration kinetics as measured by chemical shrinkage and isothermal calorimetry. *Cem Concr Compos* 2013;39:23–32. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.007>.
- [87] Koga GY, Albert B, Nogueira RP. On the hydration of Belite-Ye'elimite-Ferrite (BYF) cement pastes: Effect of the water-to-cement ratio and presence of fly ash. *Cem Concr Res* 2020;137:106215. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106215>.
- [88] Coats AW, Redfern JP. Thermogravimetric Analysis. *Anal (Royal Soc Chem)* 1963;88.
- [89] Alarcon-Ruiz L, Platret G, Massieu E, Ehlacher A. The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste. *Cem Concr Res* 2005;35:609–13. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.015>.
- [90] Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. NBR 14081-2 Argamassa colante industrializada para assentamento de placas cerâmicas - Parte 2: Execução do substrato-padrão e aplicação da argamassa para ensaios 2015.
- [91] Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. NBR 7215 Cimento Portland — Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos 2019.
- [92] Medina EA. Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com Cimento Portland e hidróxido de cálcio. (Dissertação Mestrado) Univ São Paulo 2011:134.
- [93] Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. NBR 14725-4

Produtos químicos — Informações sobre segurança, saúde e meio ambiente - Parte 4: Ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ) 2010.

- [94] Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. ABNT NBR 6118 Projeto de estruturas de concreto - Procedimento 2003.

APÊNDICE A

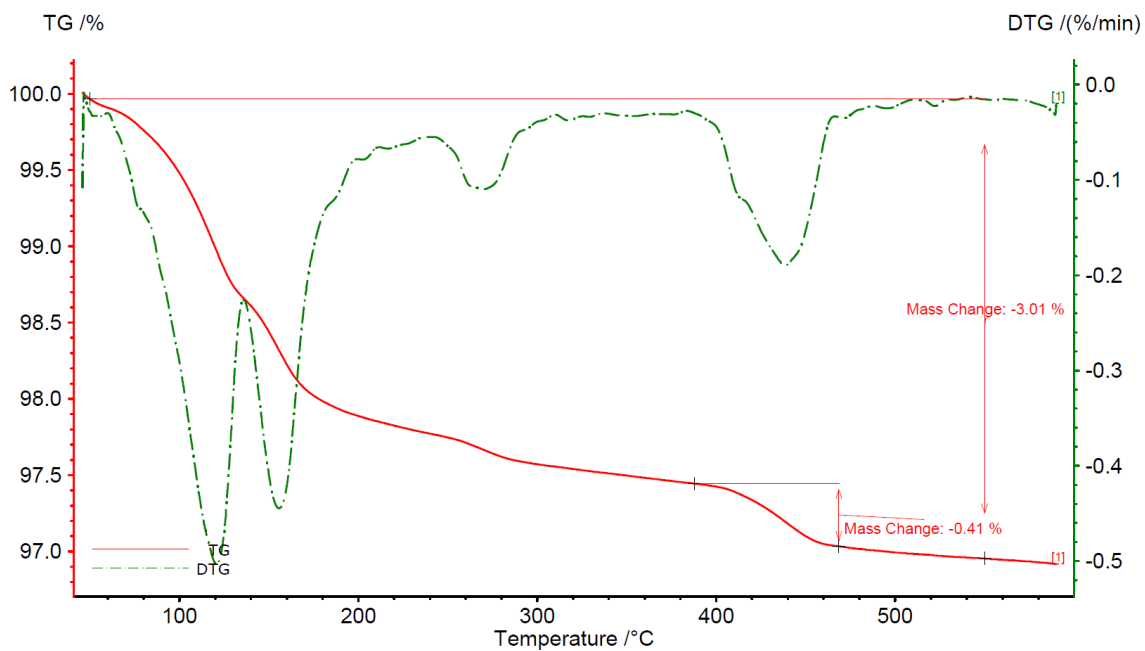


Figura A.1 – TGA/DTG de C1 hidratado por 1 hora.

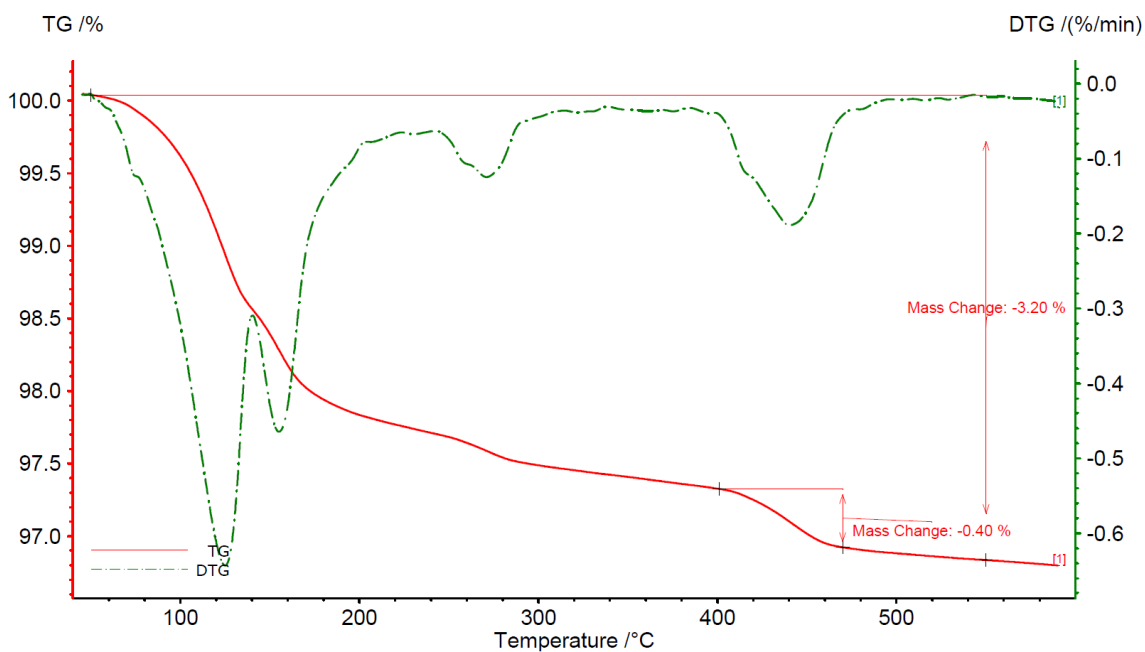


Figura A.2 – TGA/DTG de C1 hidratado por 2 horas.

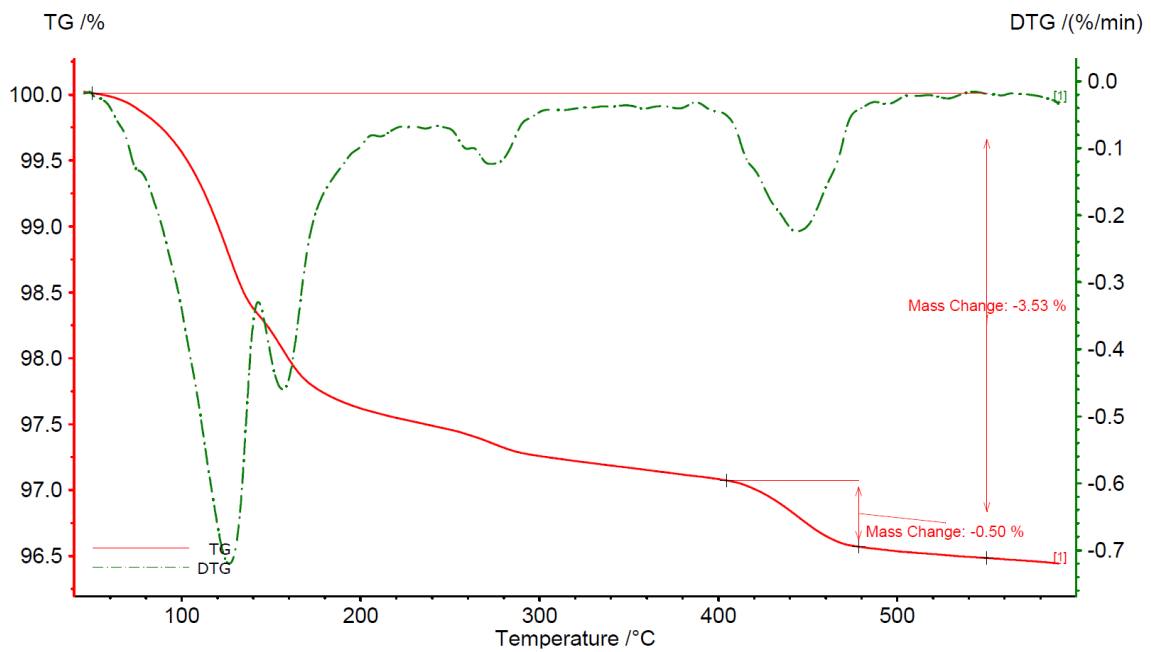


Figura A.3 – TGA/DTG de C1 hidratado por 4 horas.

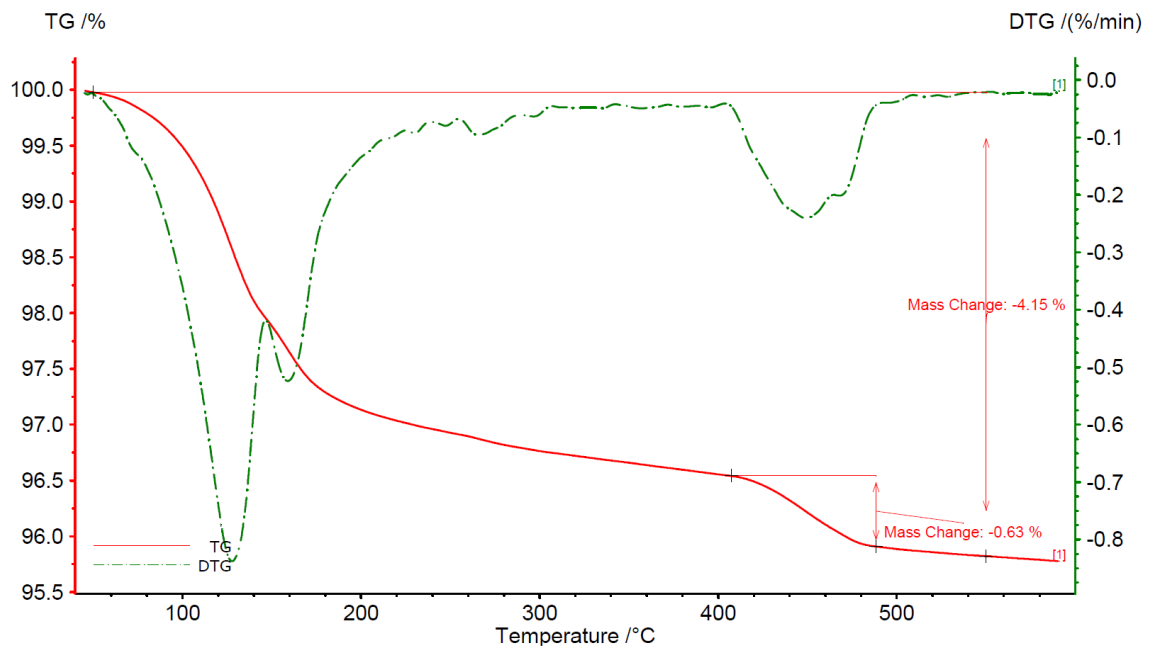


Figura A.4 – TGA/DTG de C1 hidratado por 6 horas.

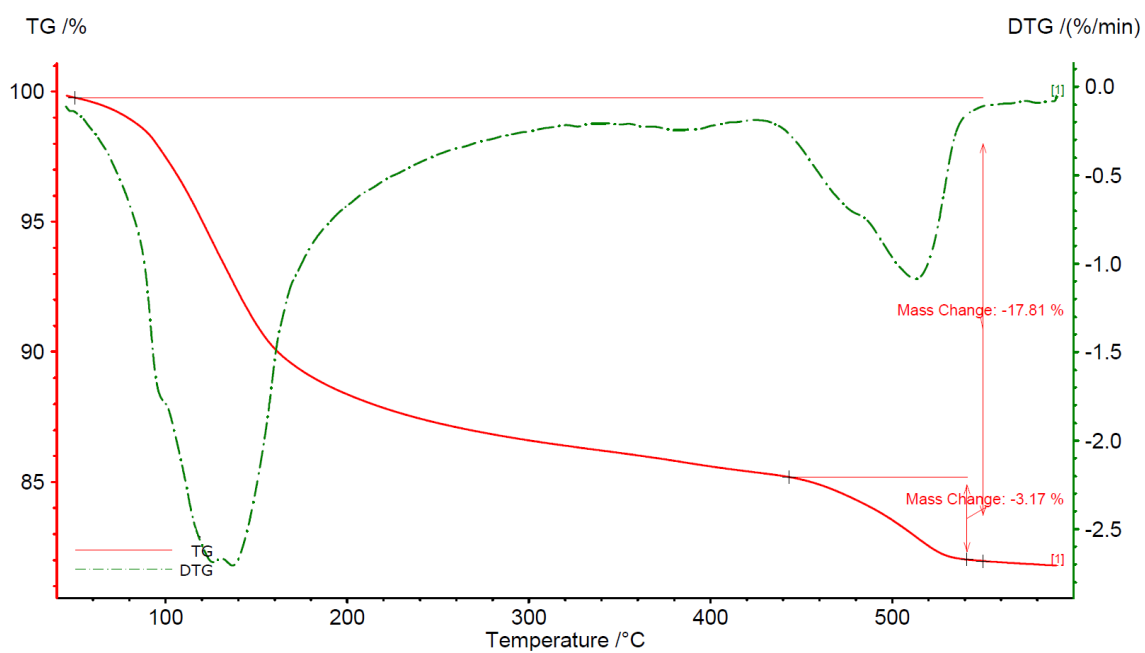


Figura A.5 – TGA/DTG de C1 hidratado por 1 dia.

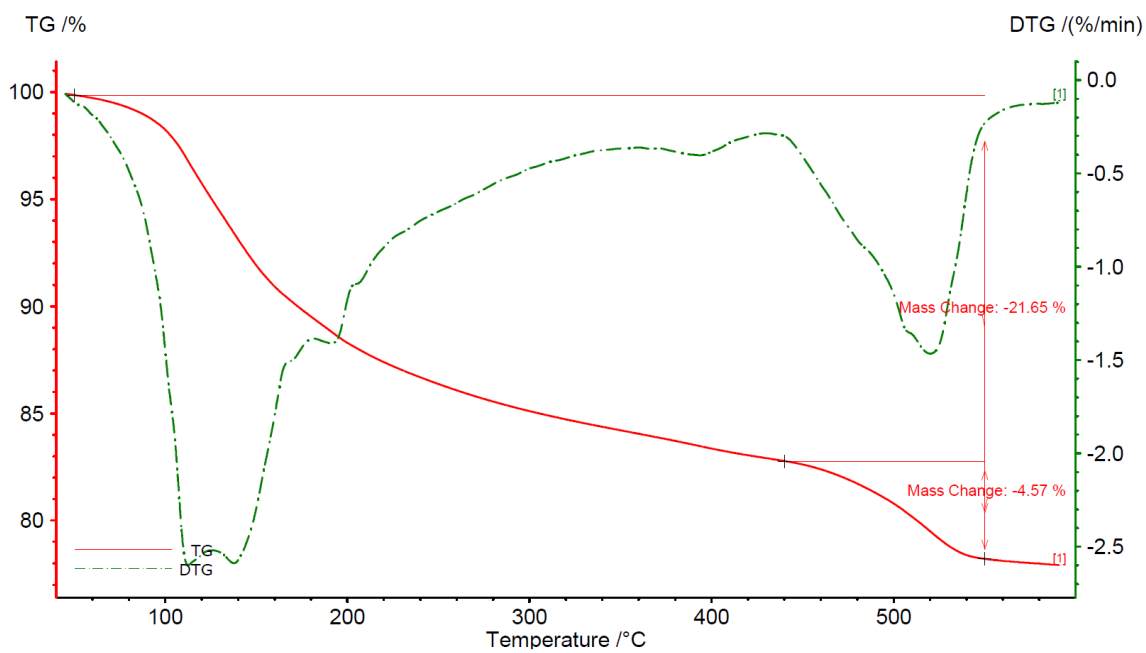


Figura A.6 – TGA/DTG de C1 hidratado por 7 dias.

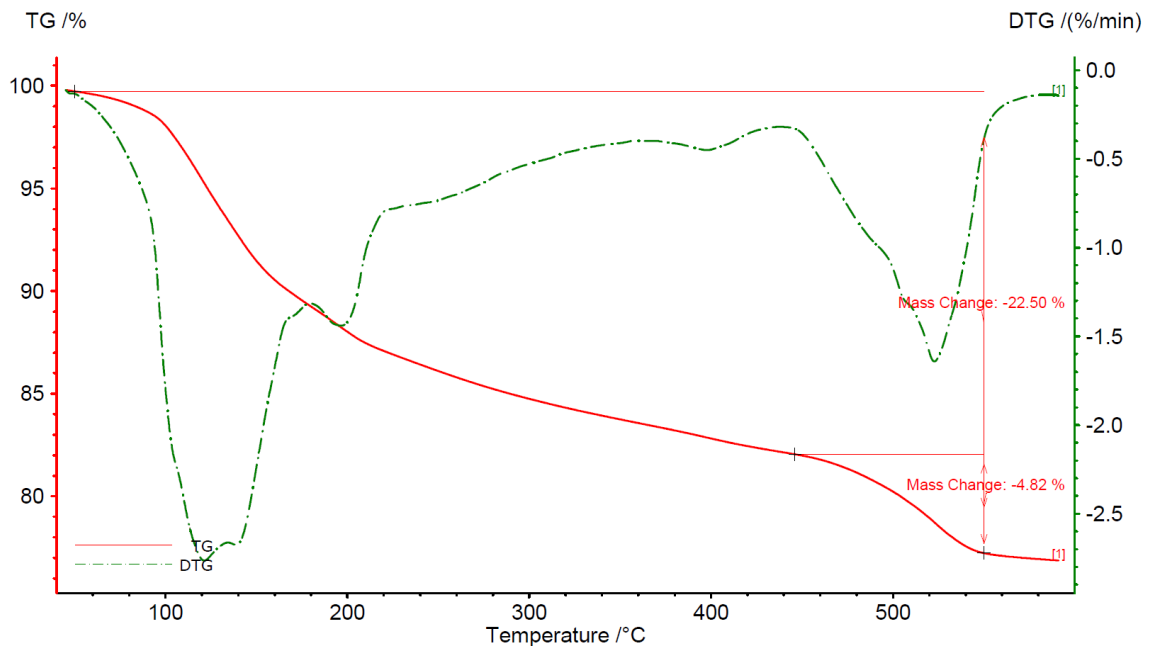


Figura A.7 – TGA/DTG de C1 hidratado por 14 dias.

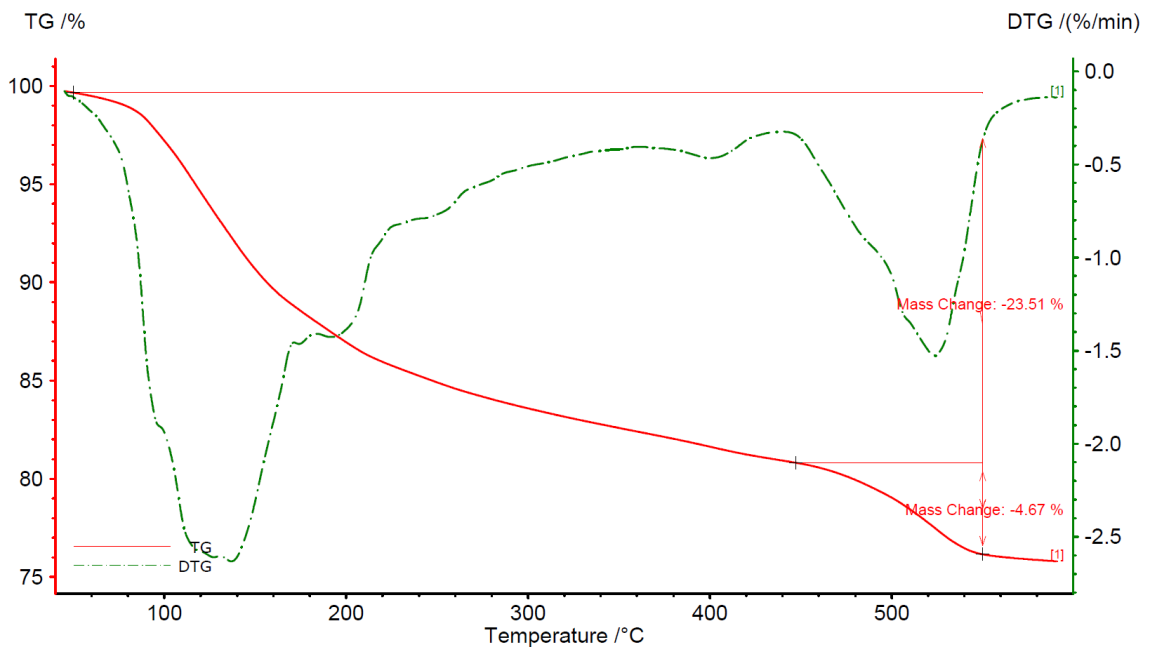


Figura A.8 – TGA/DTG de C1 hidratado por 28 dias.

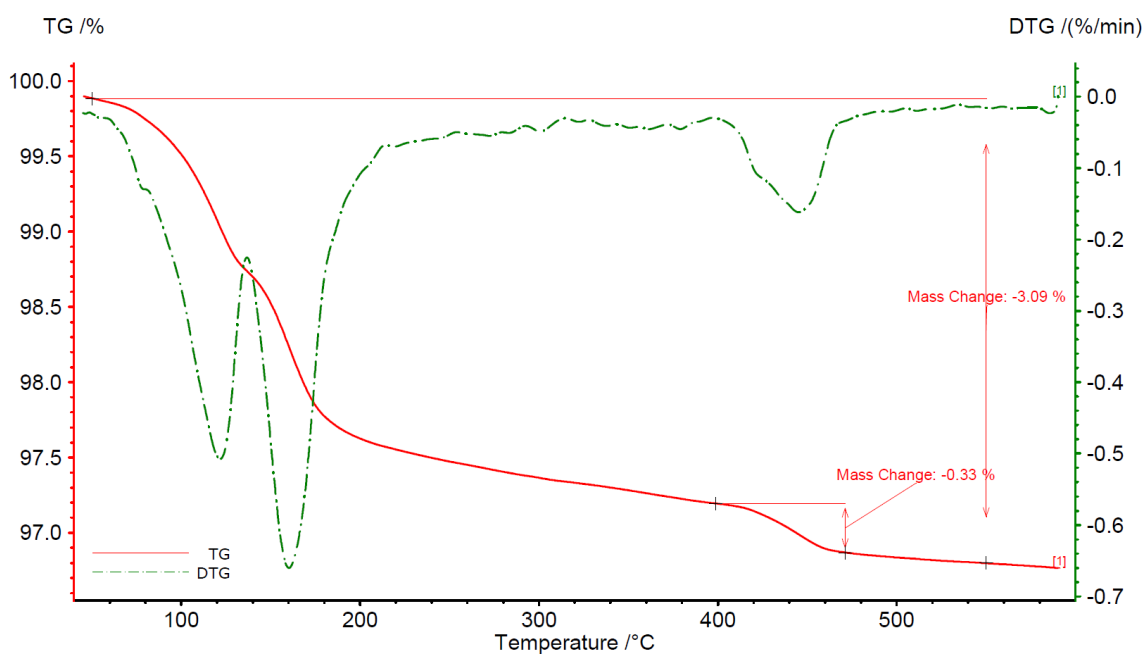


Figura A.9 – TGA/DTG de C2 hidratado por 1 hora.

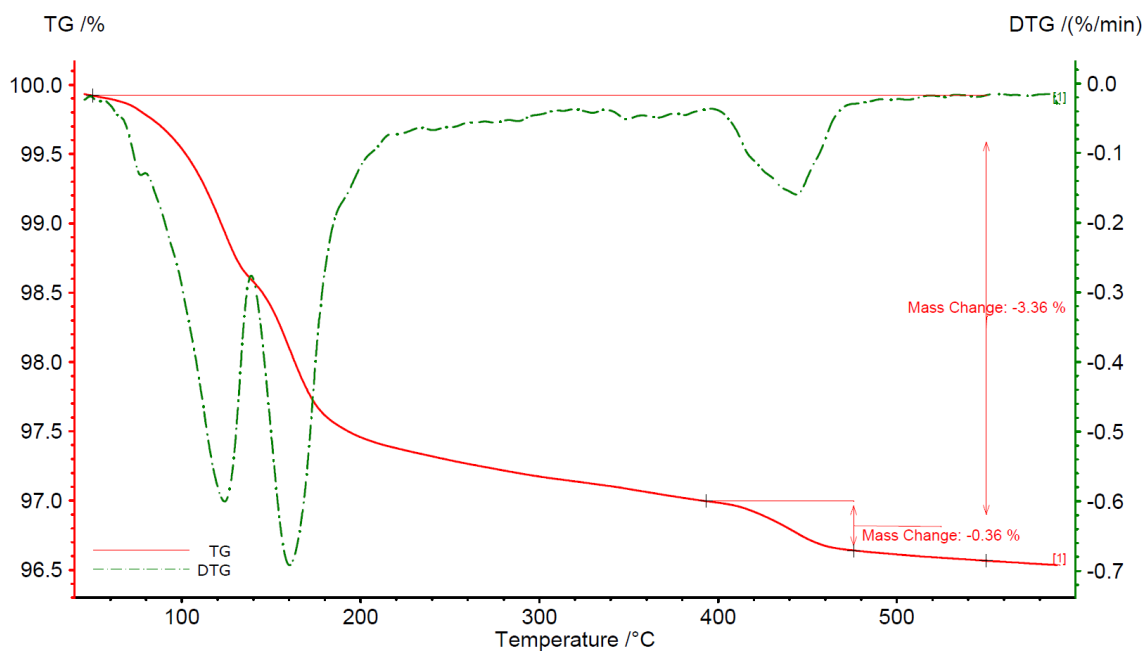


Figura A.10 – TGA/DTG de C2 hidratado por 2 horas.

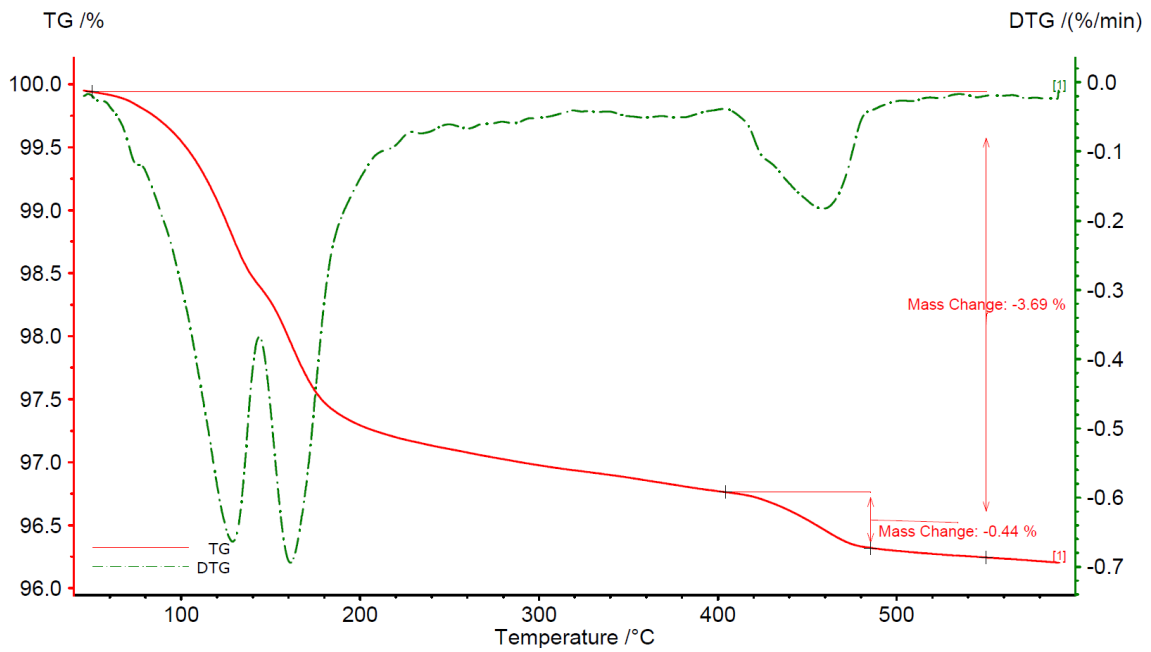


Figura A.11 – TGA/DTG de C2 hidratado por 4 horas.

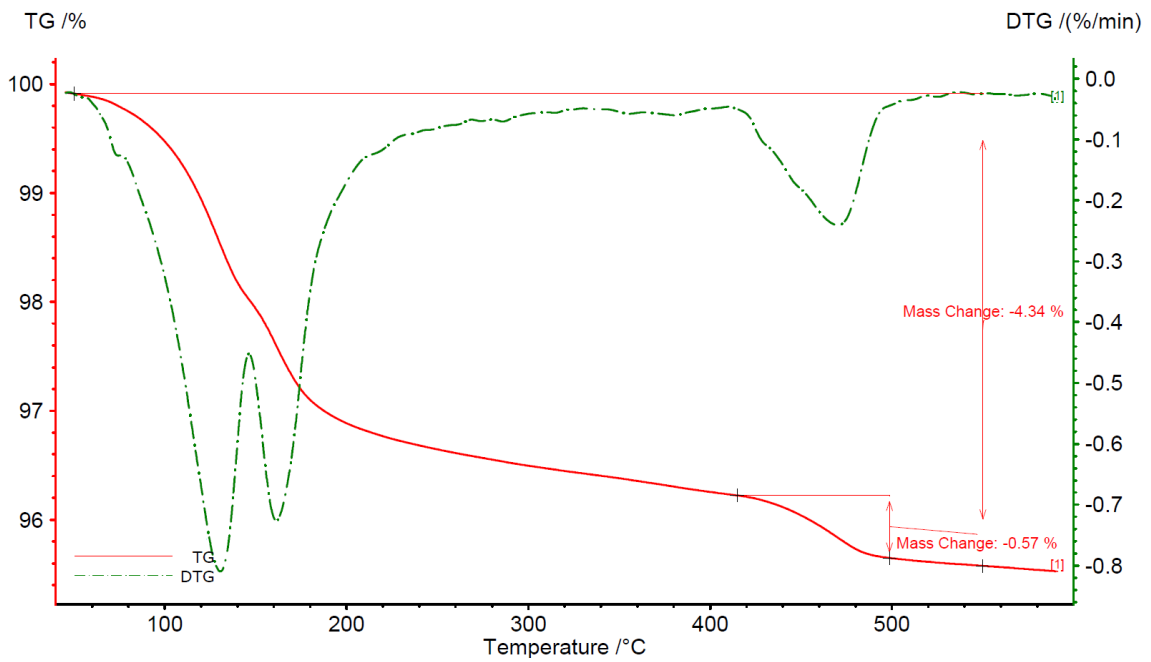


Figura A.12 – TGA/DTG de C2 hidratado por 6 horas.

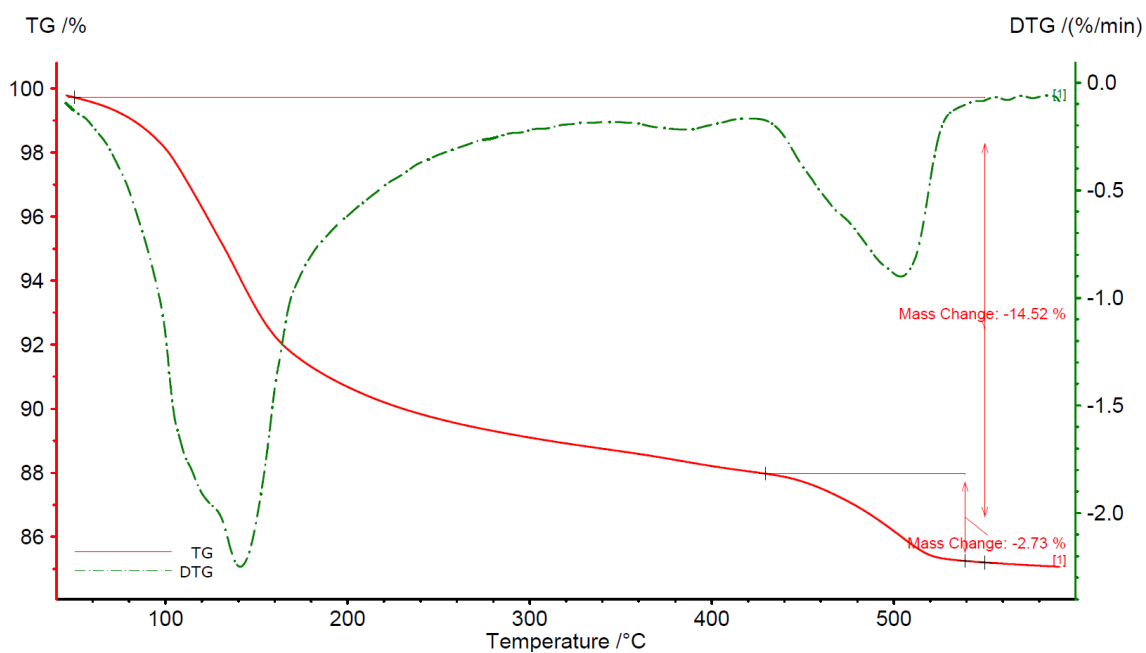


Figura A.13 – TGA/DTG de C2 hidratado por 1 dia.

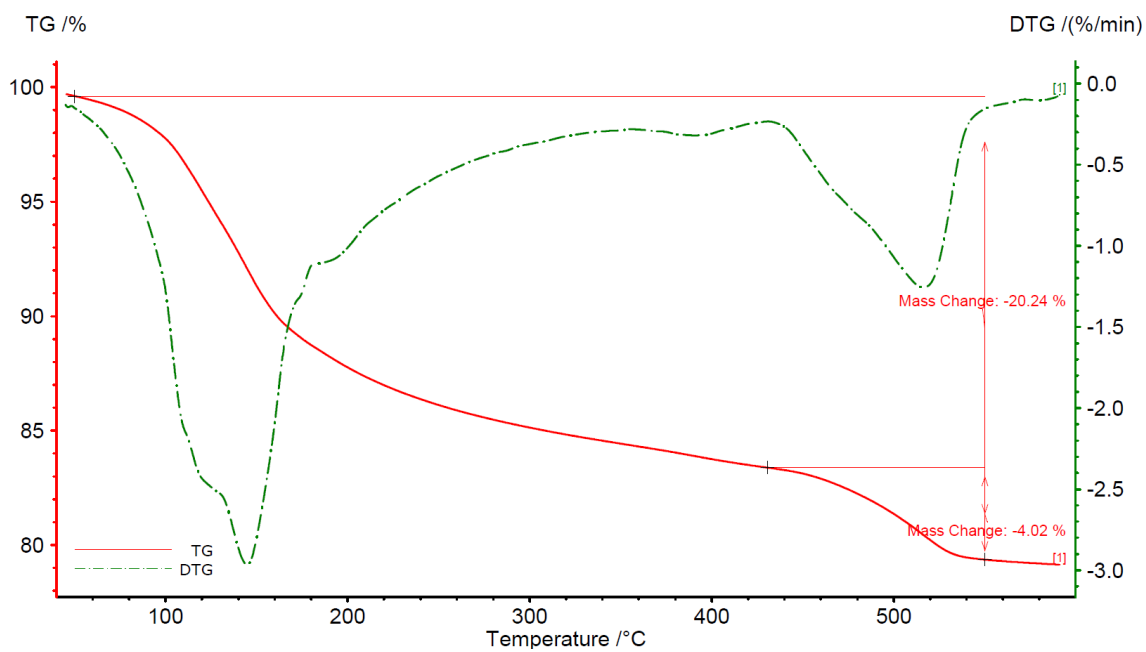


Figura A.14 – TGA/DTG de C2 hidratado por 7 dias.

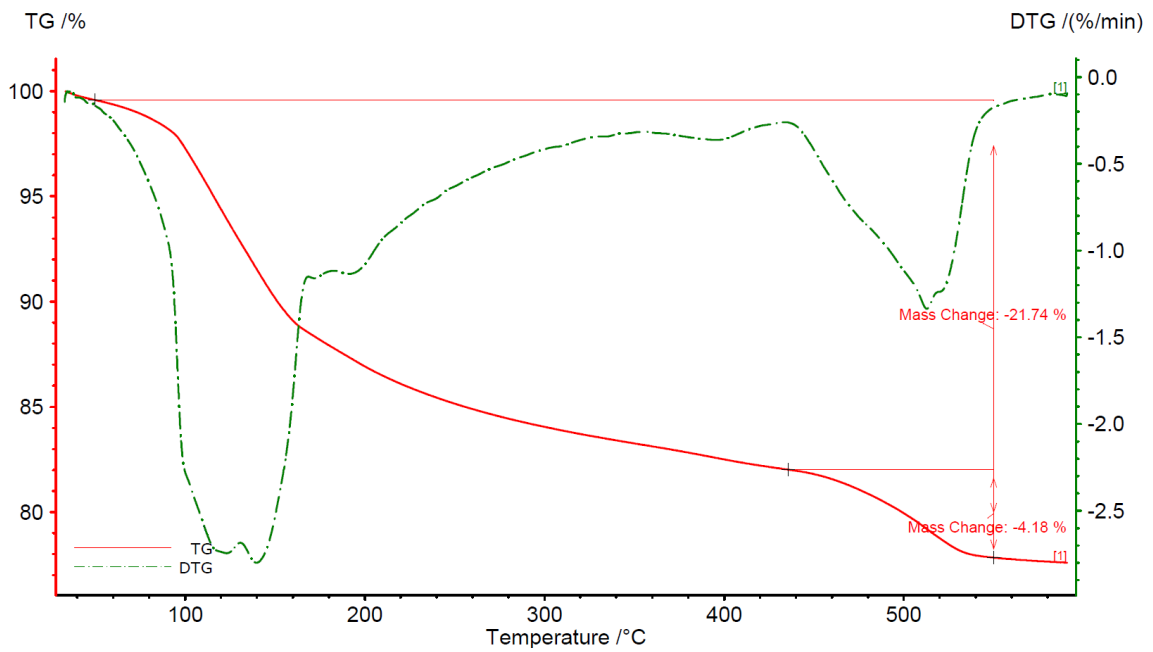


Figura A.15 – TGA/DTG de C2 hidratado por 14 dias.

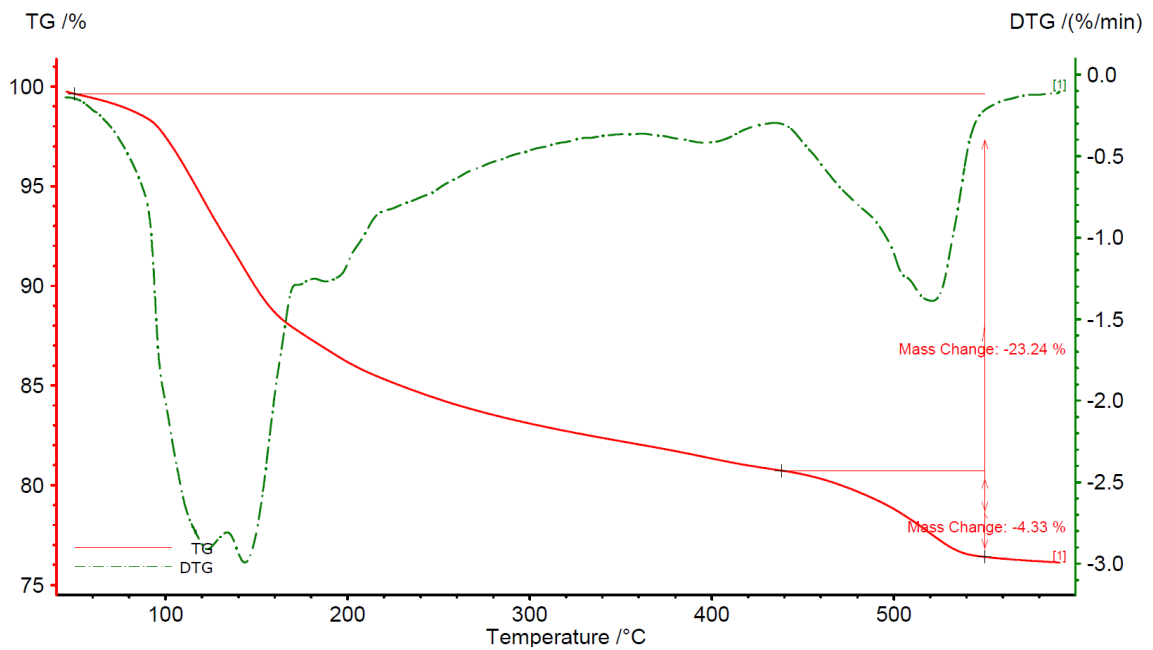


Figura A.16 – TGA/DTG de C2 hidratado por 28 dias.

APÊNDICE B

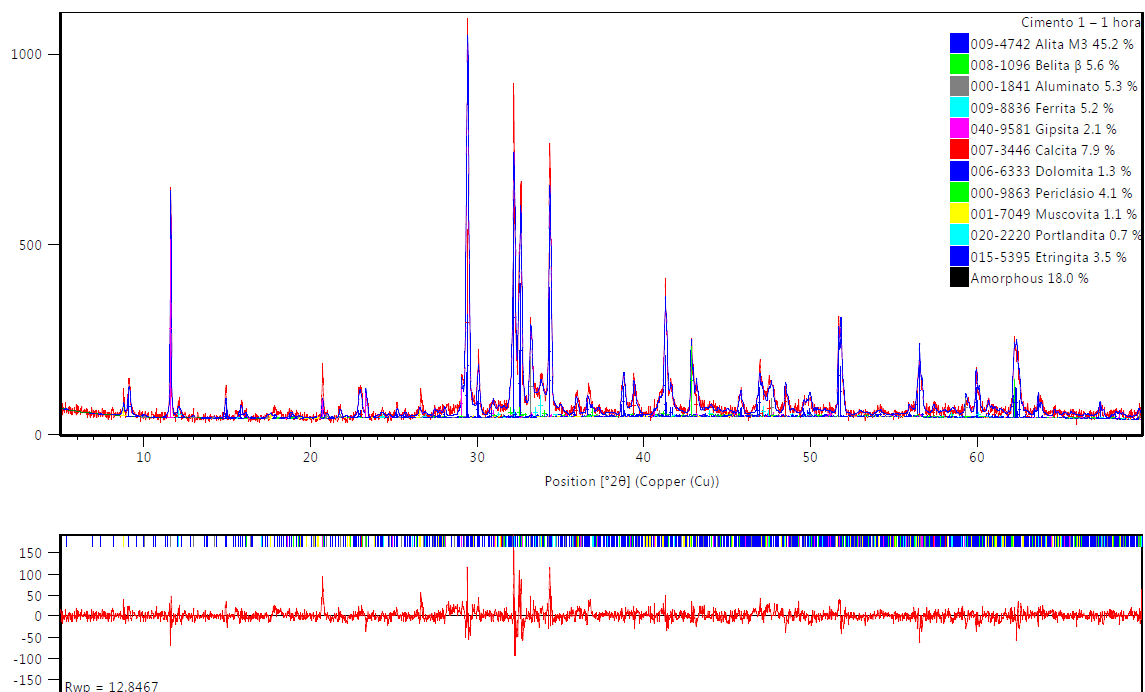


Figura B.1 – Refinamento de C1 hidratado *ex situ* por 1 hora.

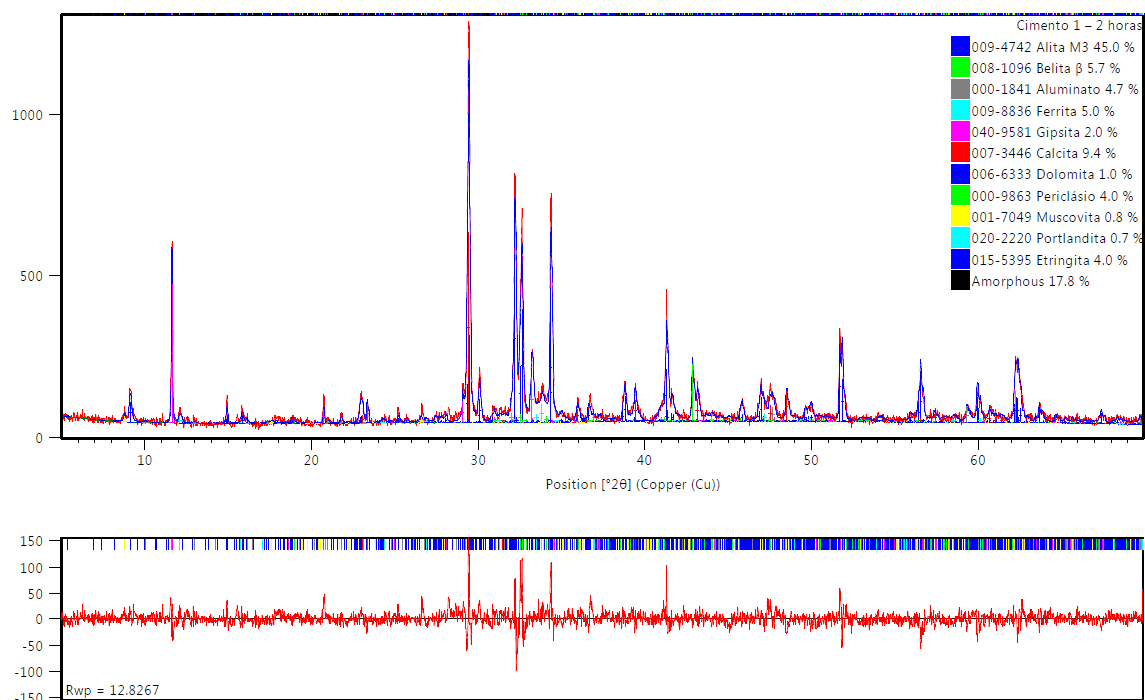


Figura B.2 – Refinamento de C1 hidratado *ex situ* por 2 horas.

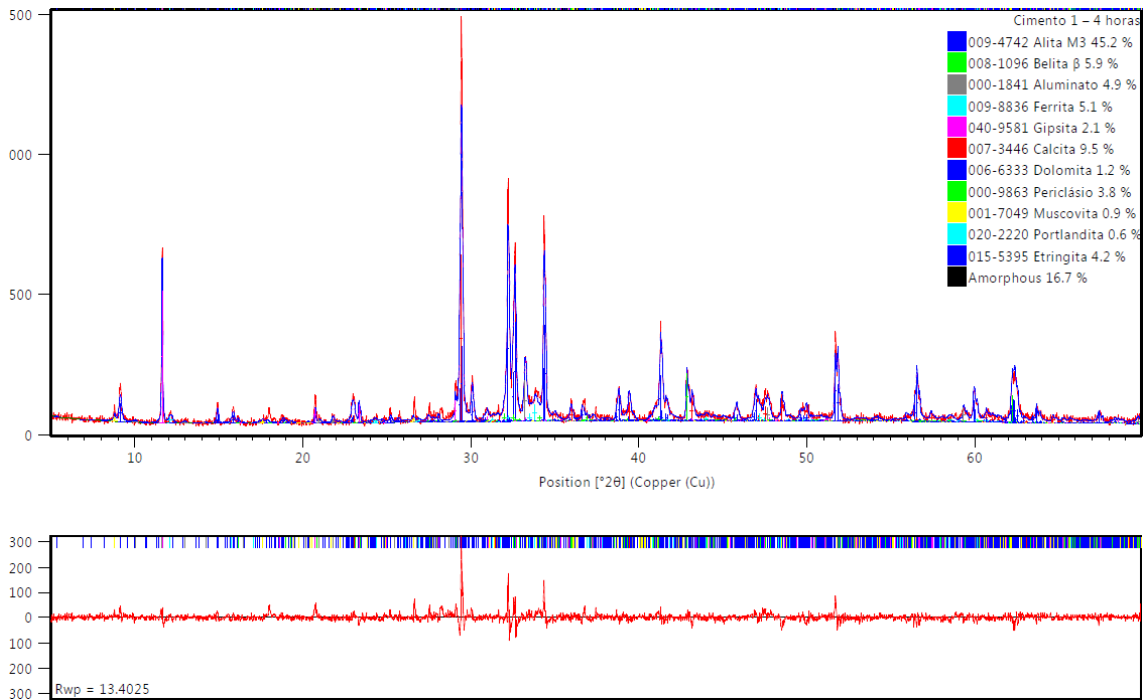


Figura B.3 – Refinamento de C1 hidratado *ex situ* por 4 horas.

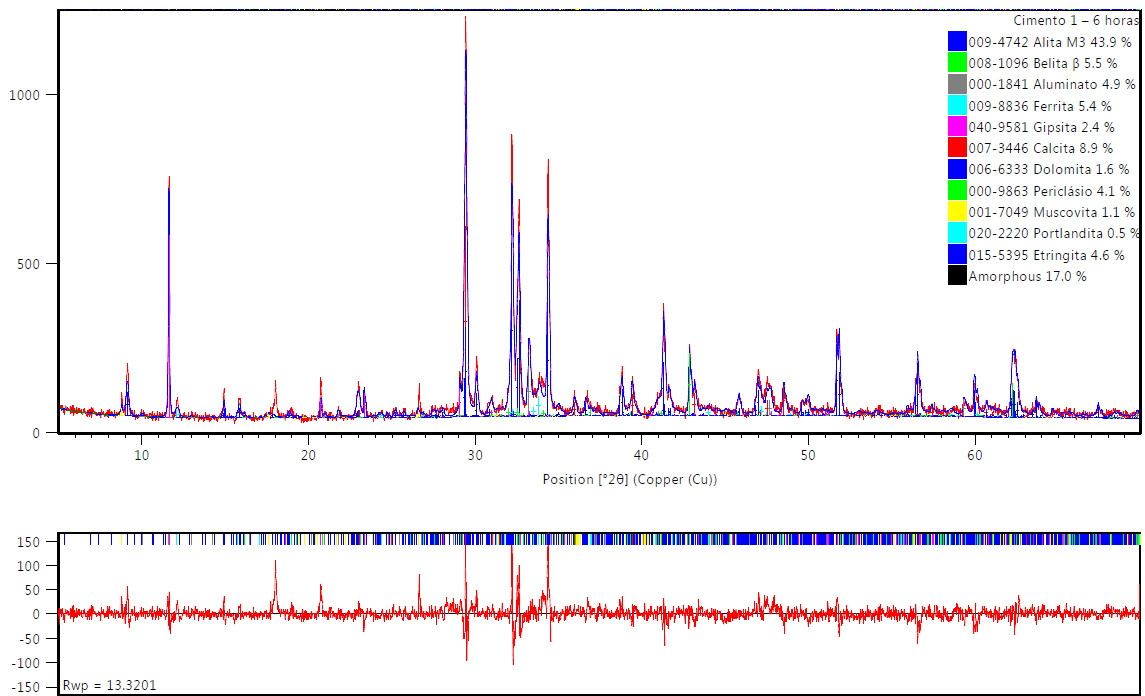


Figura B.4 – Refinamento de C1 hidratado *ex situ* por 6 horas.

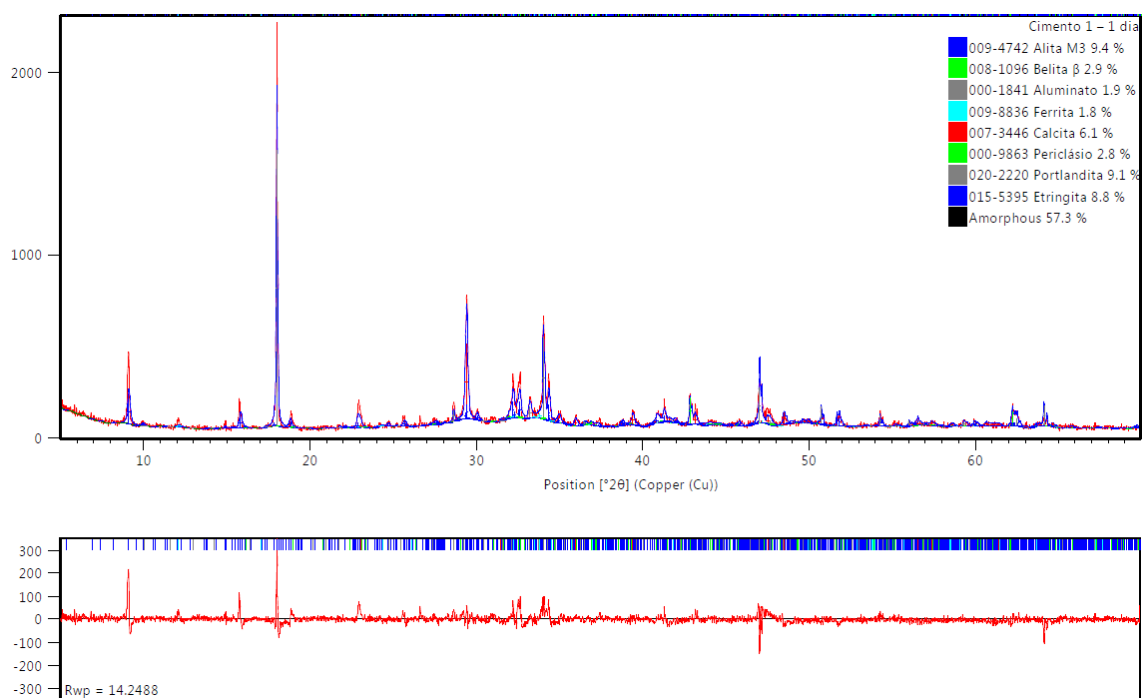


Figura B.5 – Refinamento de C1 hidratado *ex situ* por 1 dia.

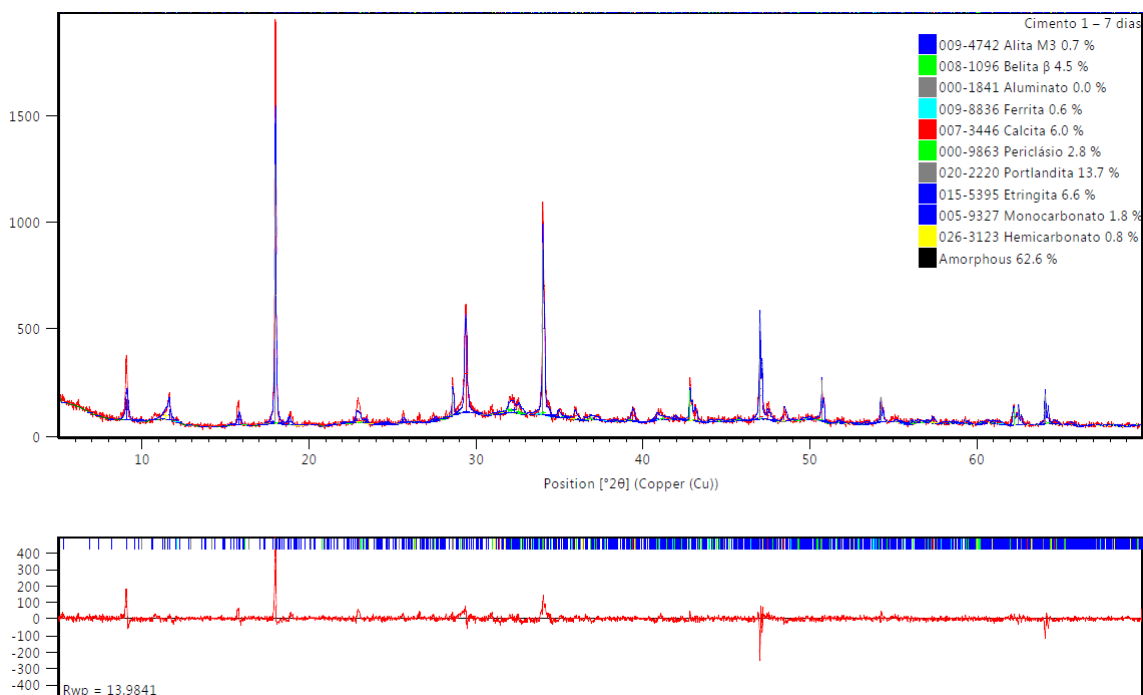


Figura B.6 – Refinamento de C1 hidratado *ex situ* por 7 dias.

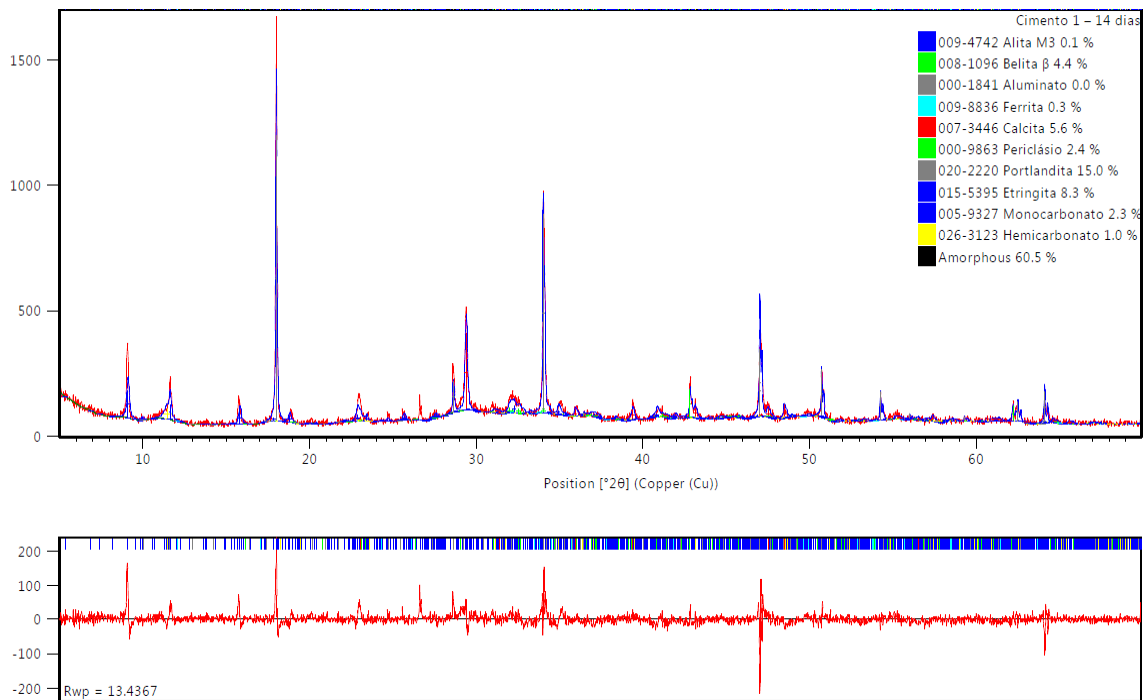


Figura B.7 – Refinamento de C1 hidratado *ex situ* por 14 dias.

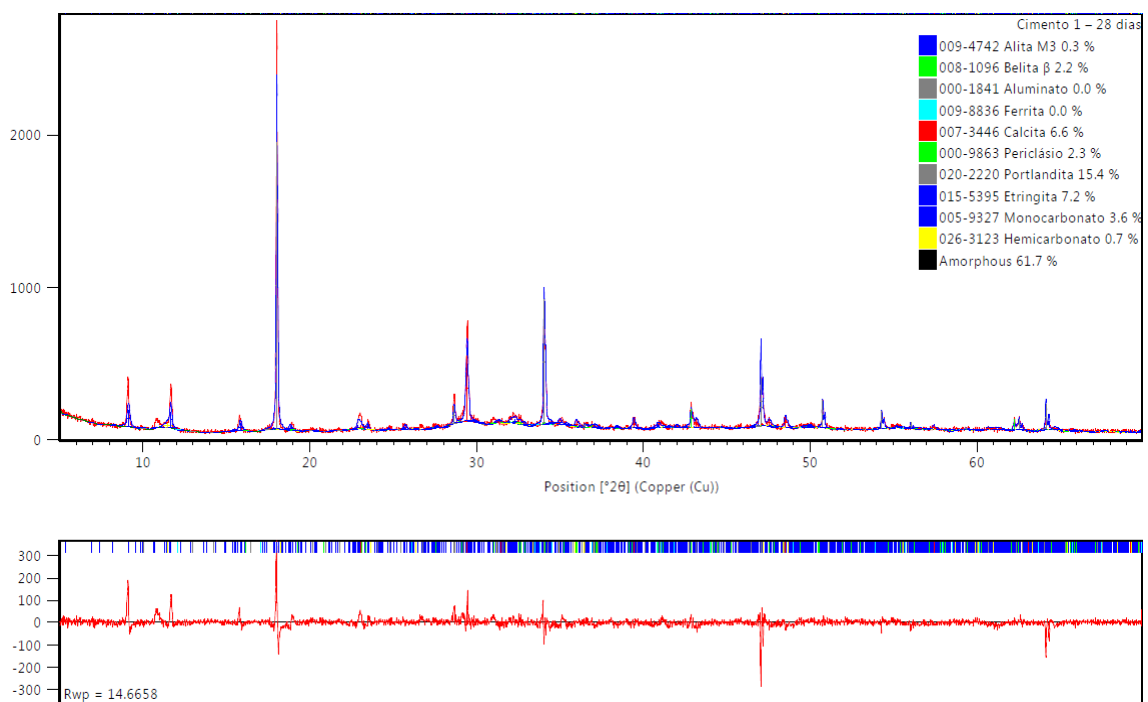


Figura B.8 – Refinamento de C1 hidratado *ex situ* por 28 dias.

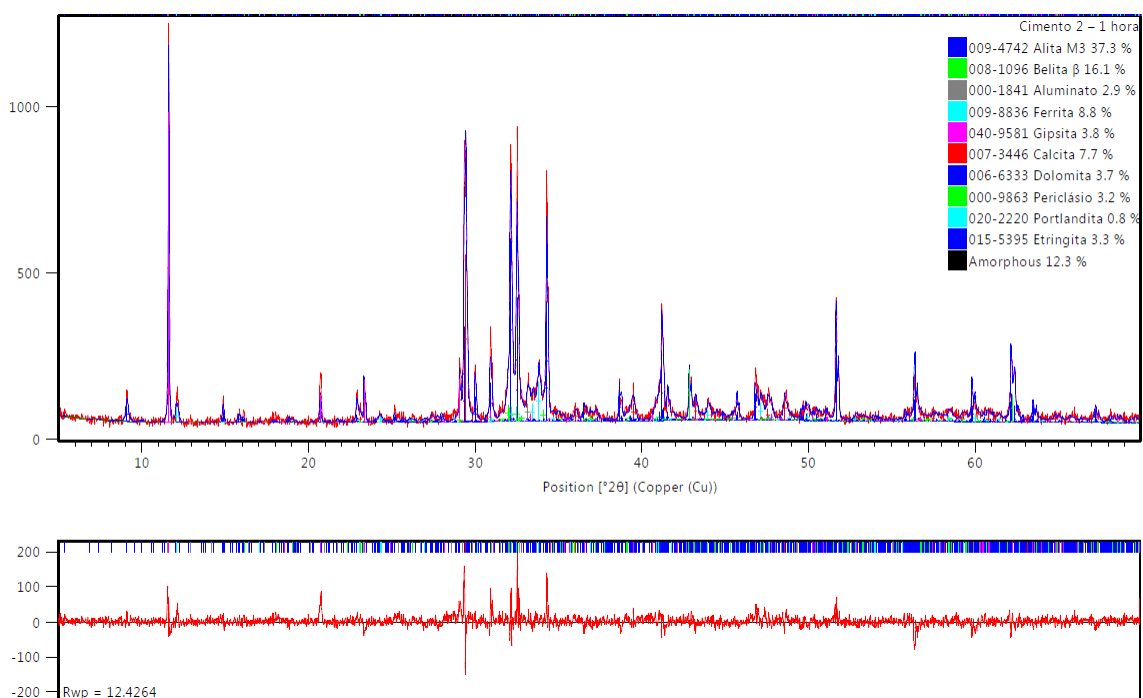


Figura B.9 – Refinamento de C2 hidratado *ex situ* por 1 hora.

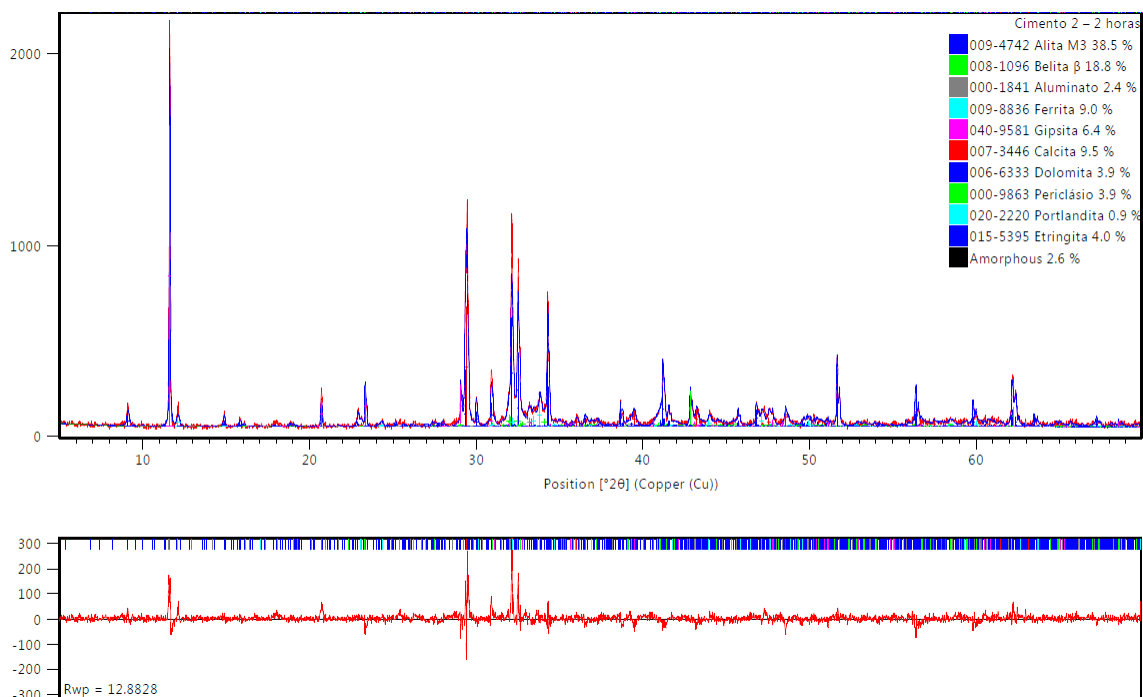


Figura B.10 – Refinamento de C2 hidratado *ex situ* por 2 horas.

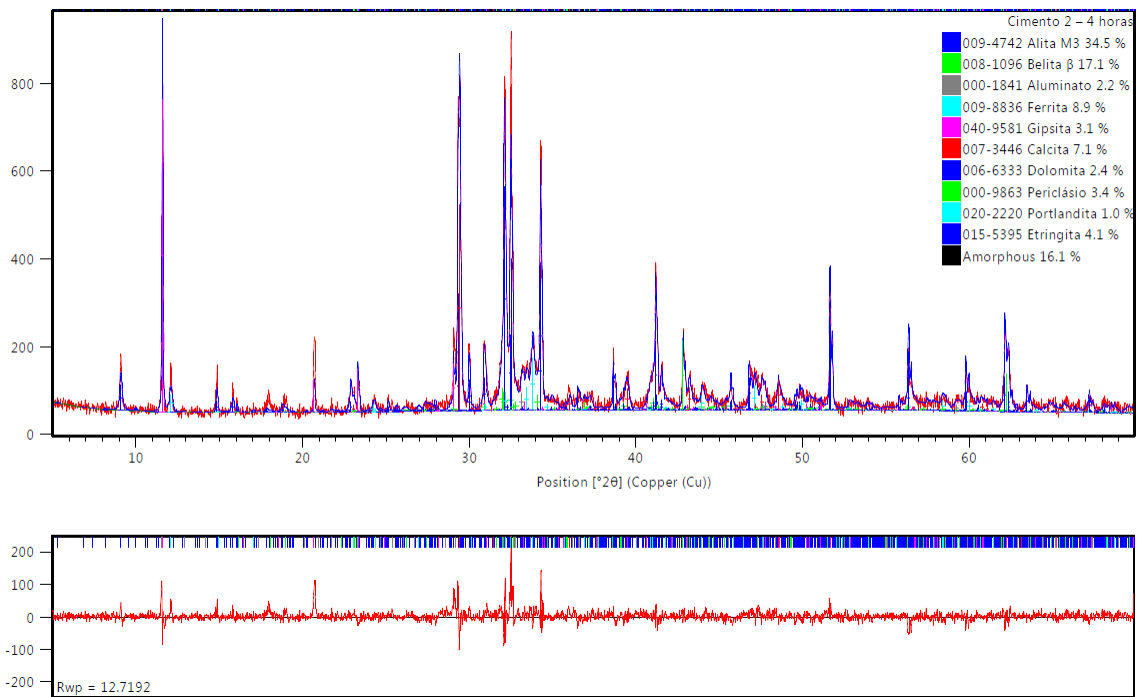


Figura B.11 – Refinamento de C2 hidratado *ex situ* por 4 horas.

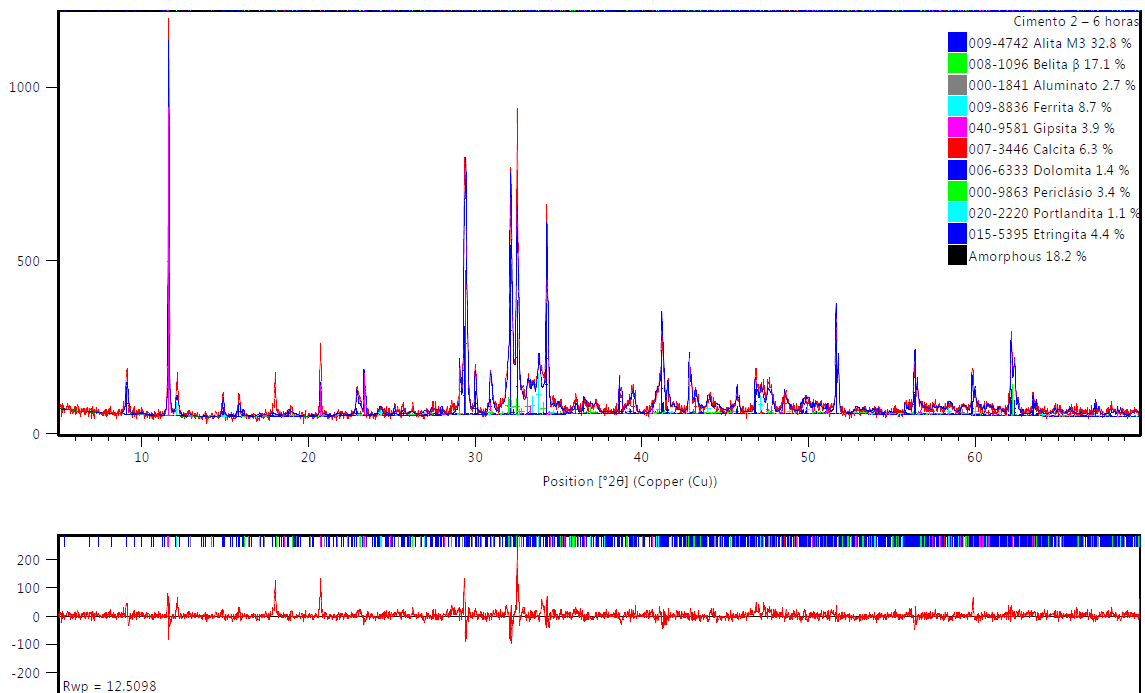


Figura B.12 – Refinamento de C2 hidratado *ex situ* por 6 horas.

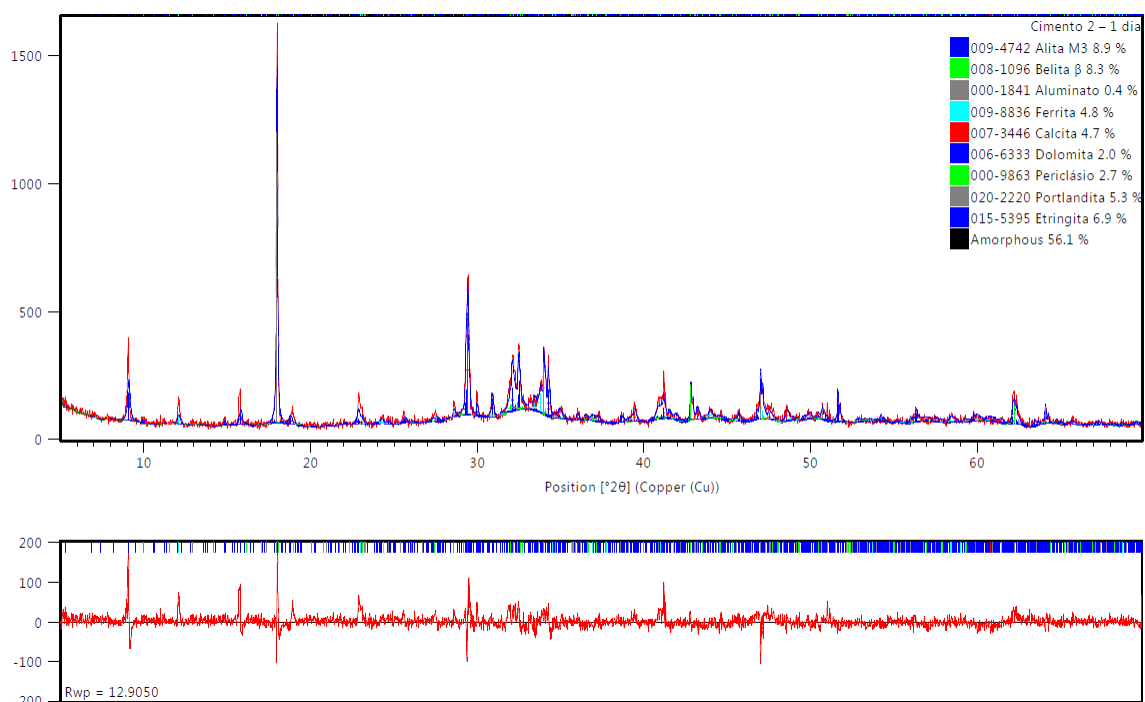


Figura B.13 – Refinamento de C2 hidratado *ex situ* por 1 dia.

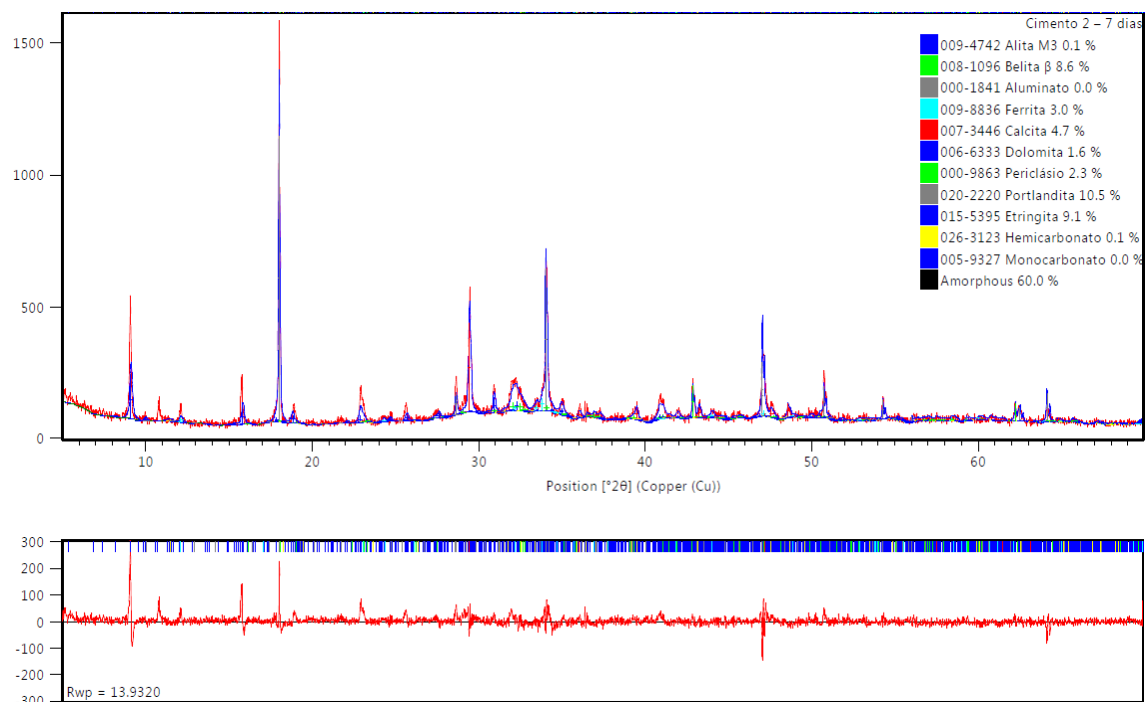


Figura B.14 – Refinamento de C2 hidratado *ex situ* por 7 dias.

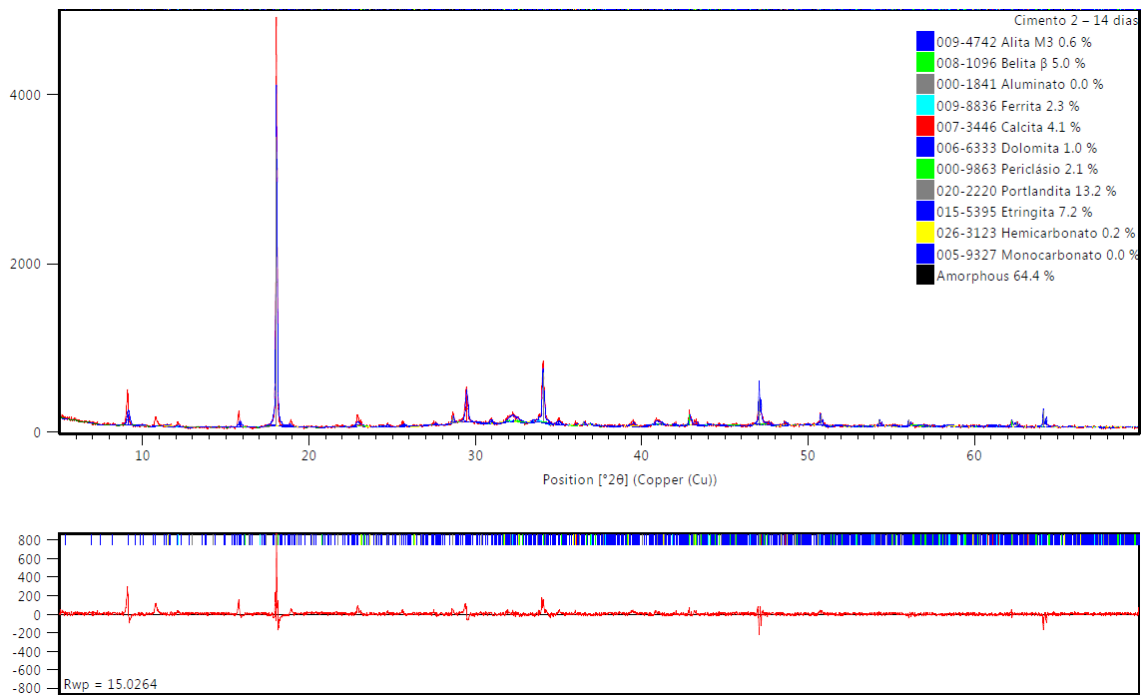


Figura B.15 – Refinamento de C2 hidratado *ex situ* por 14 dias.

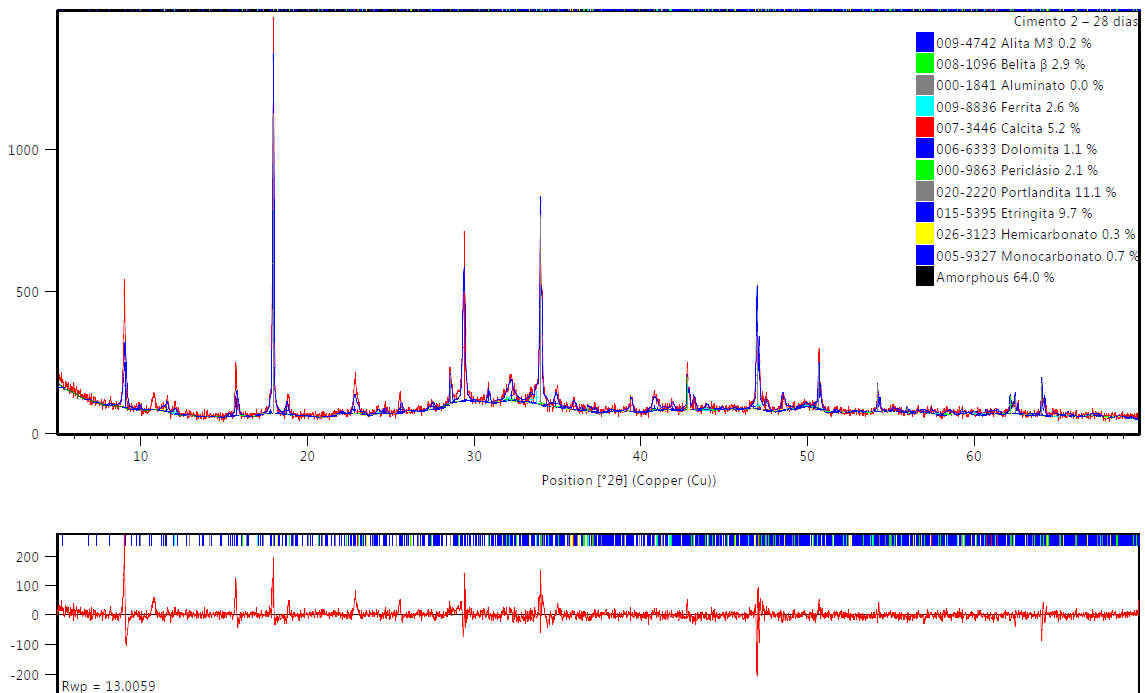


Figura B.16 – Refinamento de C2 hidratado *ex situ* por 28 dias.

APÊNDICE C

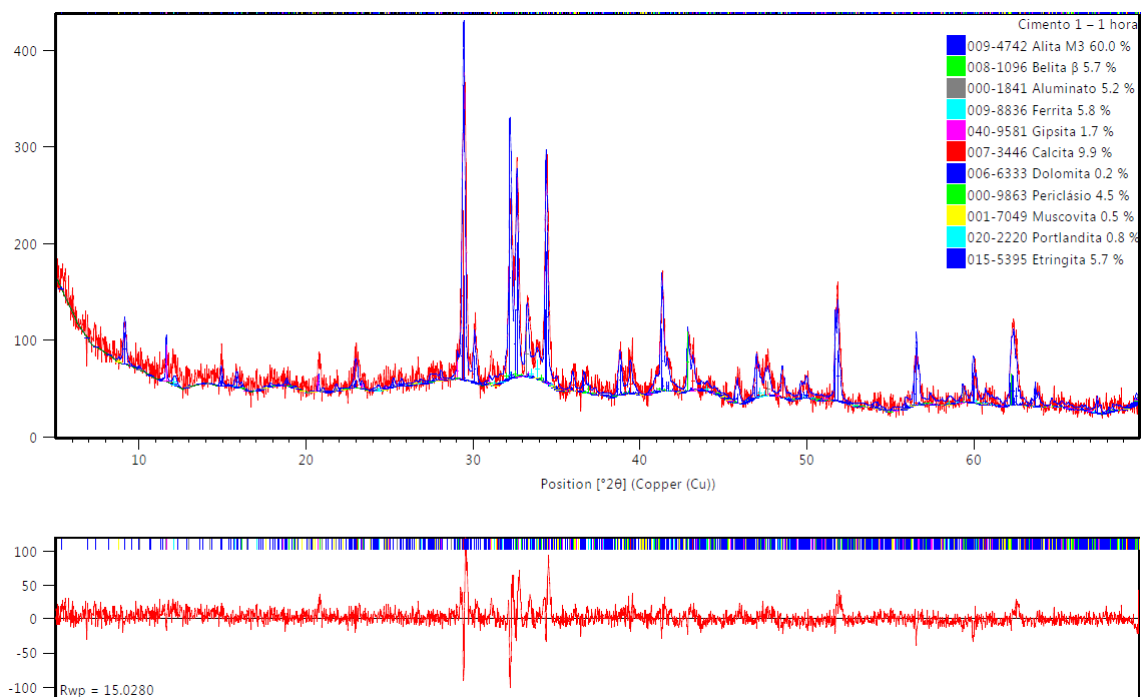


Figura C.1 – Refinamento de C1 hidratado *in situ* por 1 hora.

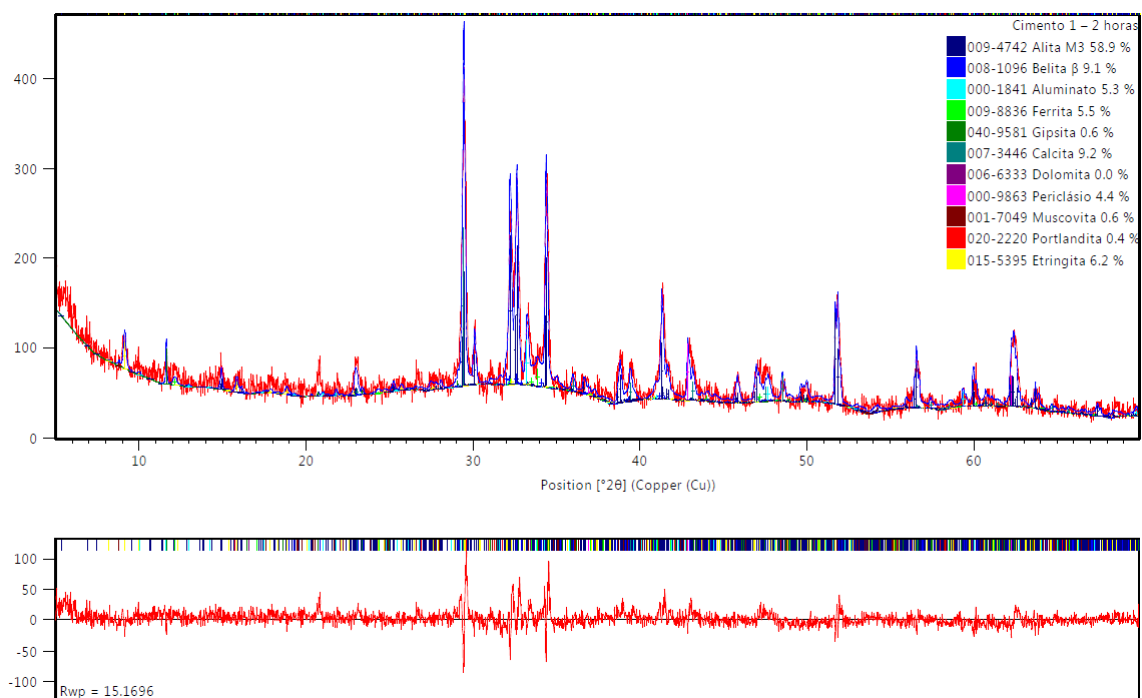


Figura C.2 – Refinamento de C1 hidratado *in situ* por 2 horas.

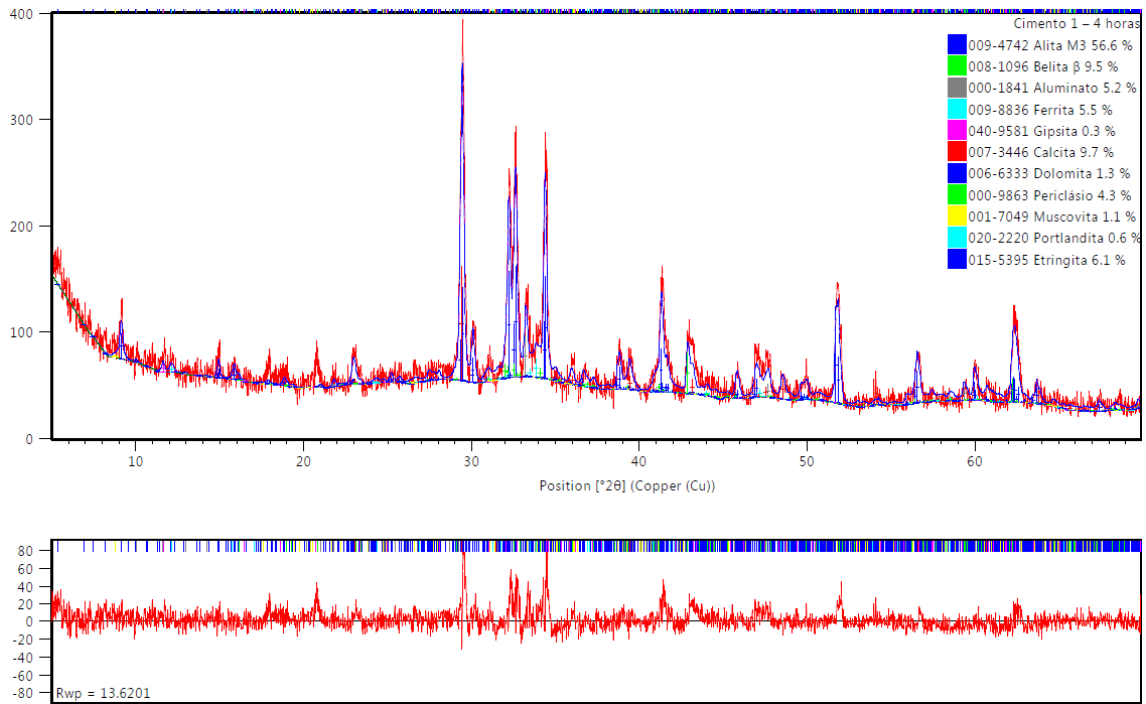


Figura C.3 – Refinamento de C1 hidratado *in situ* por 4 horas.

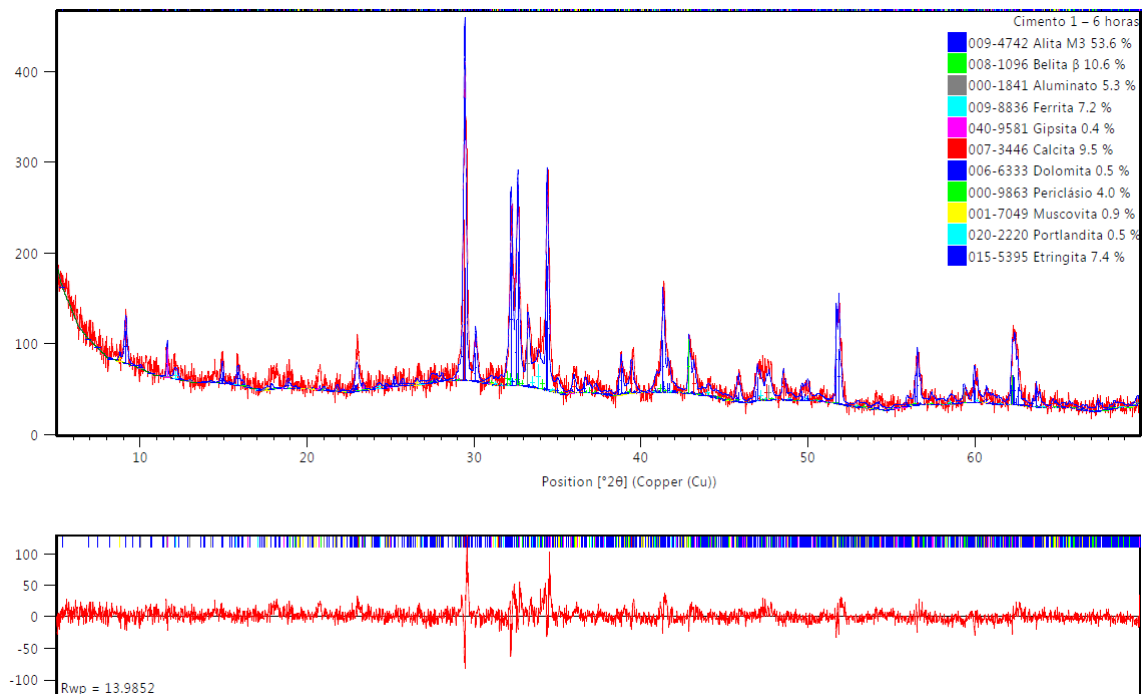


Figura C.4 – Refinamento de C1 hidratado *in situ* por 6 horas.

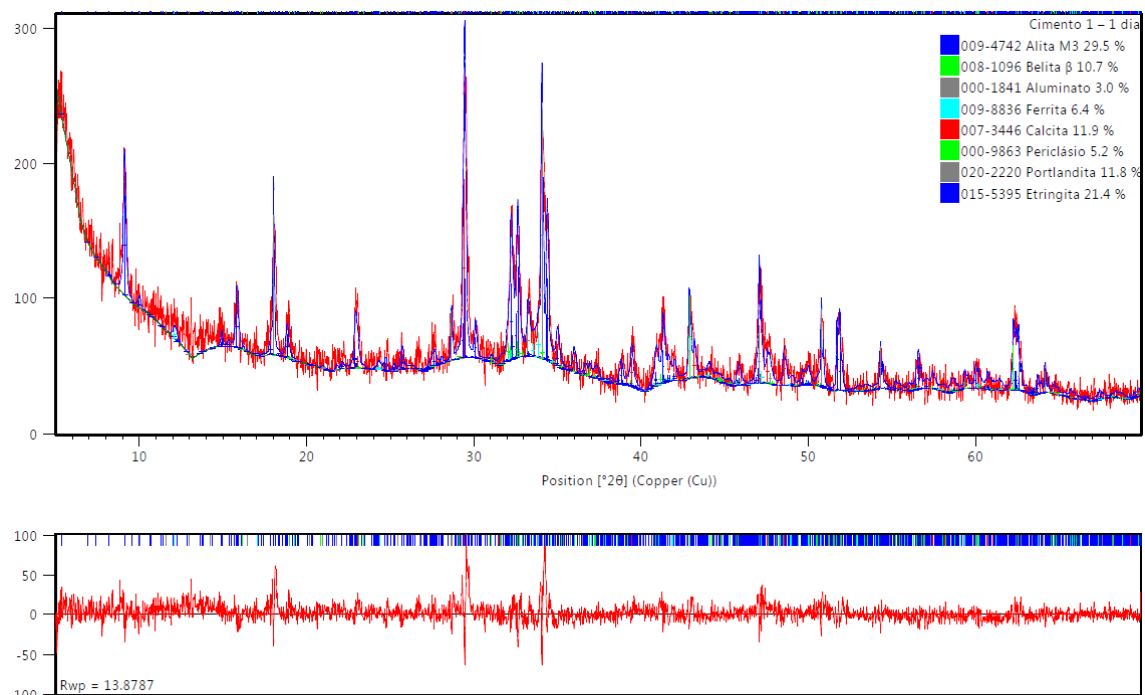


Figura C.5 – Refinamento de C1 hidratado *in situ* por 1 dia.

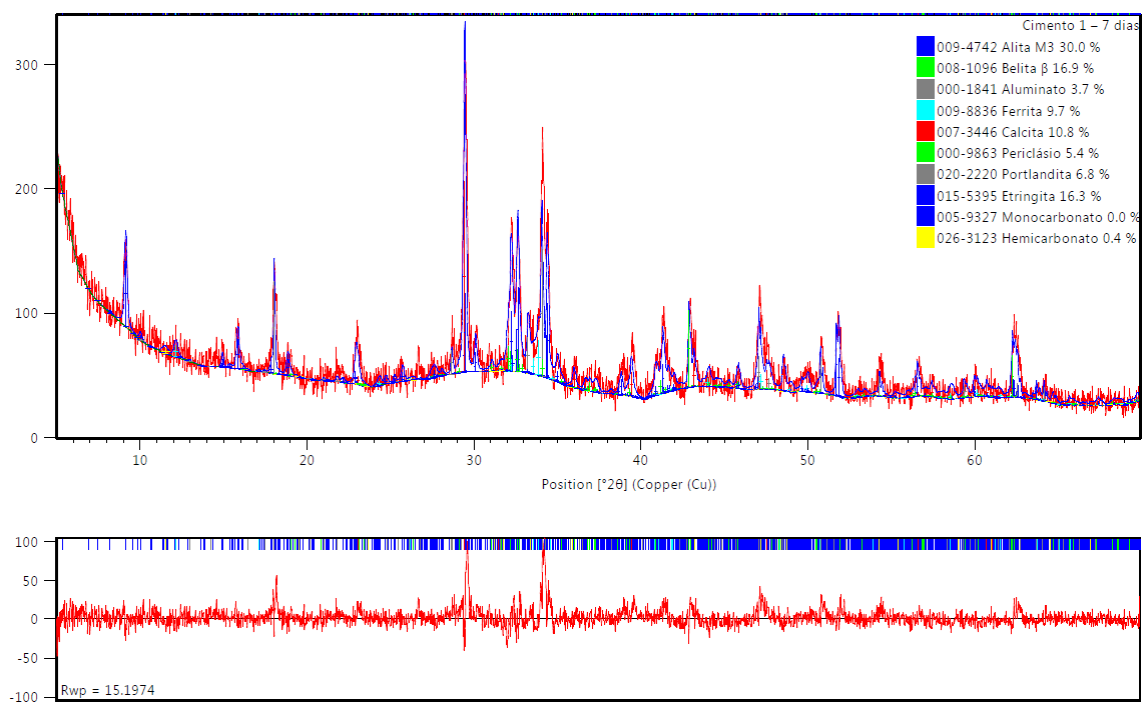


Figura C.6 – Refinamento de C1 hidratado *in situ* por 7 dias.

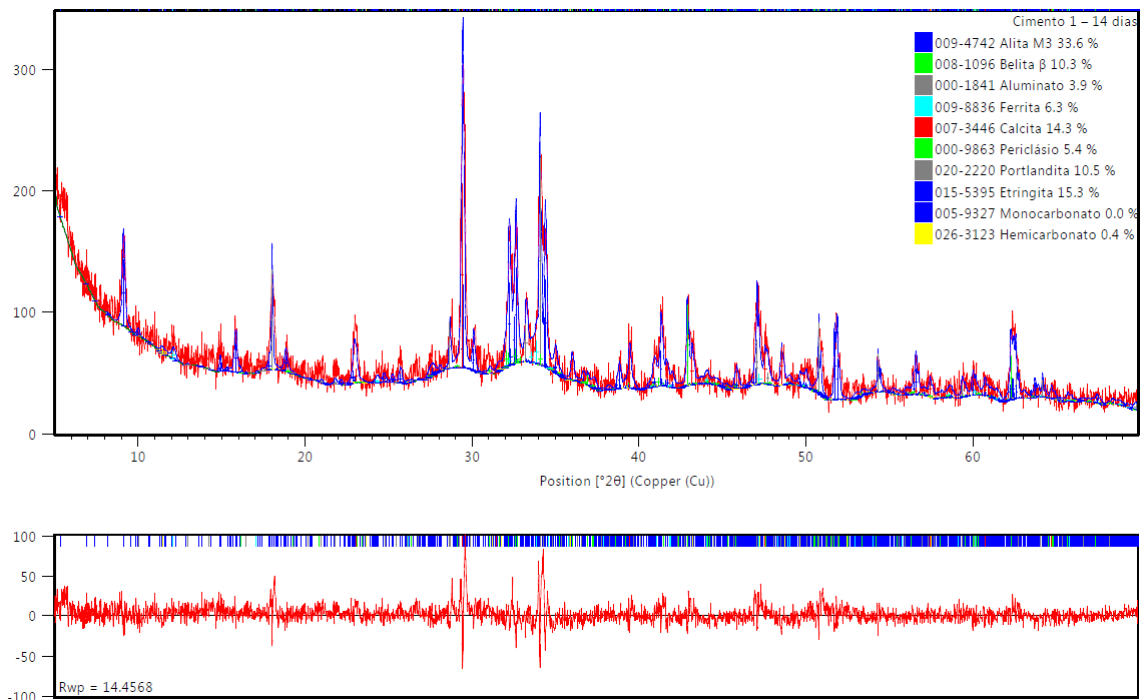


Figura C.7 – Refinamento de C1 hidratado *in situ* por 14 dias.

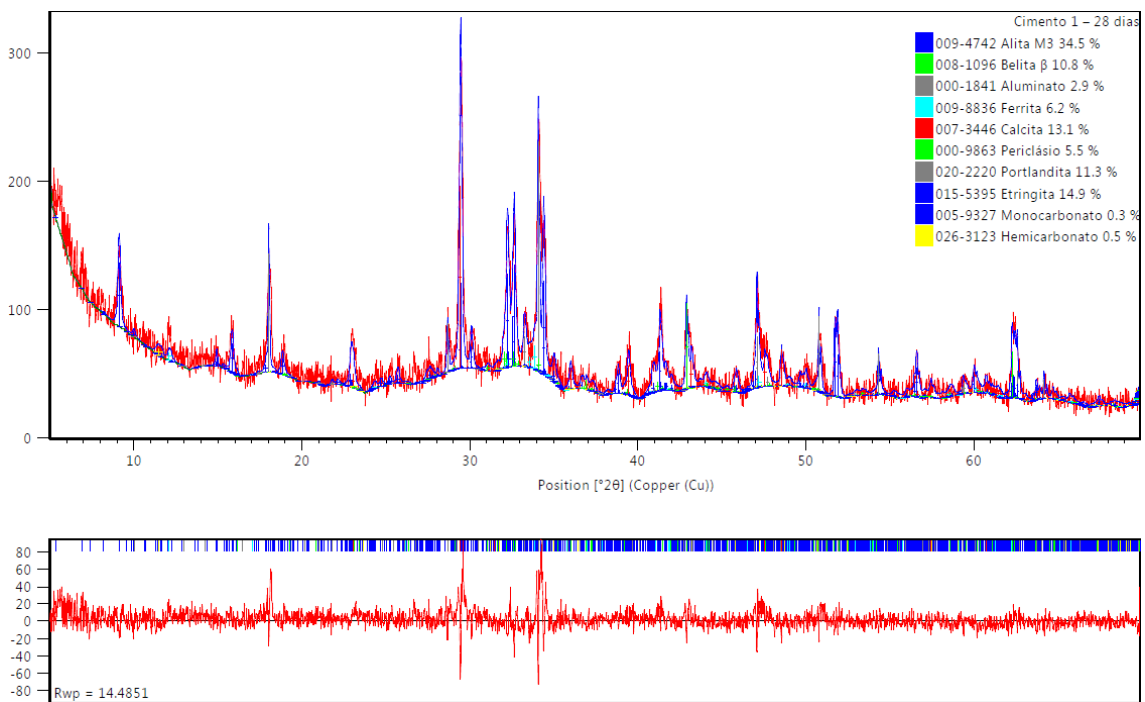


Figura C.8 – Refinamento de C1 hidratado *in situ* por 28 dias.

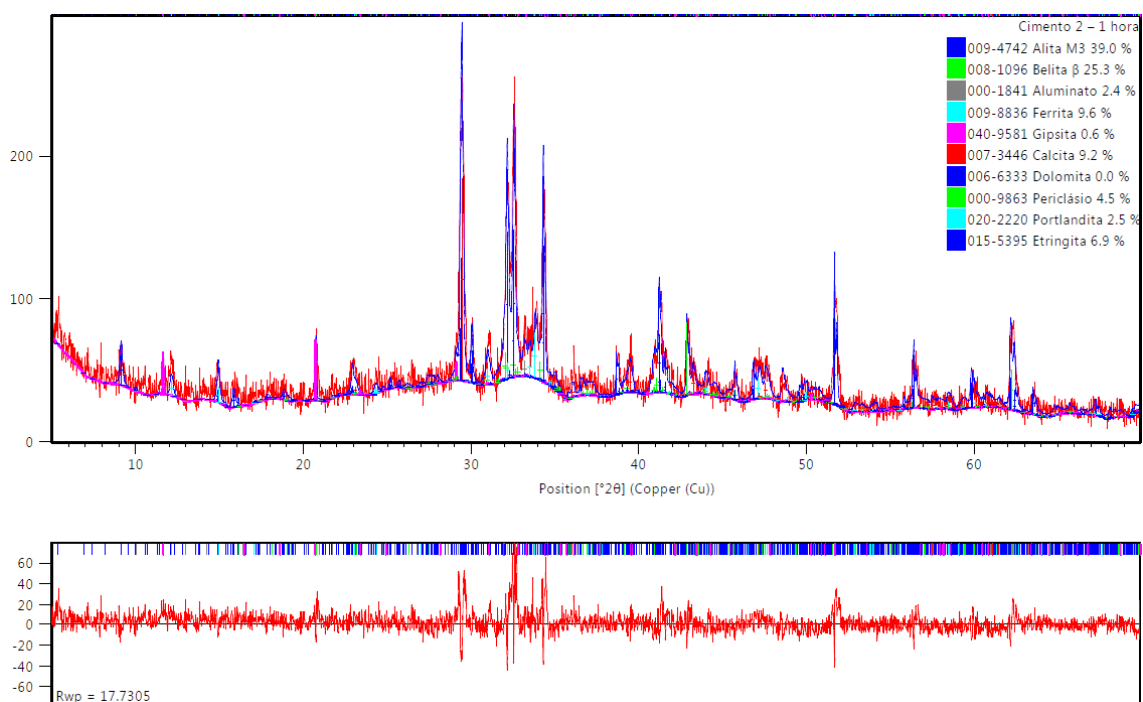


Figura C.9 – Refinamento de C2 hidratado *in situ* por 1 hora.

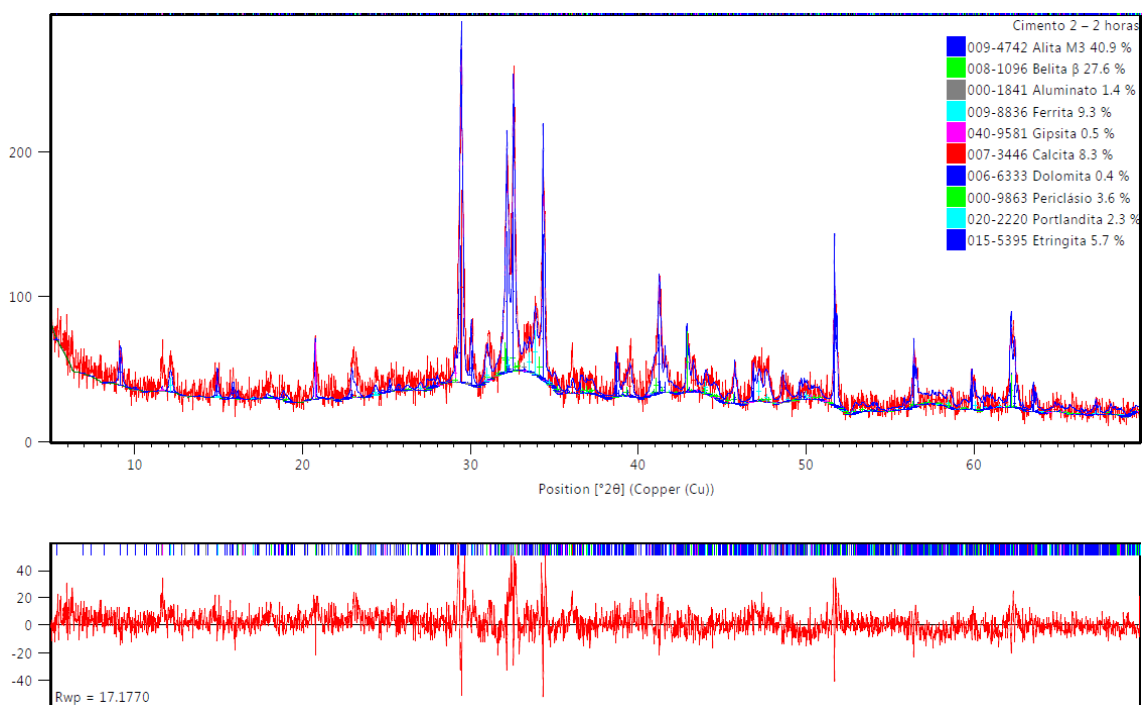


Figura C.10 – Refinamento de C2 hidratado *in situ* por 2 horas.

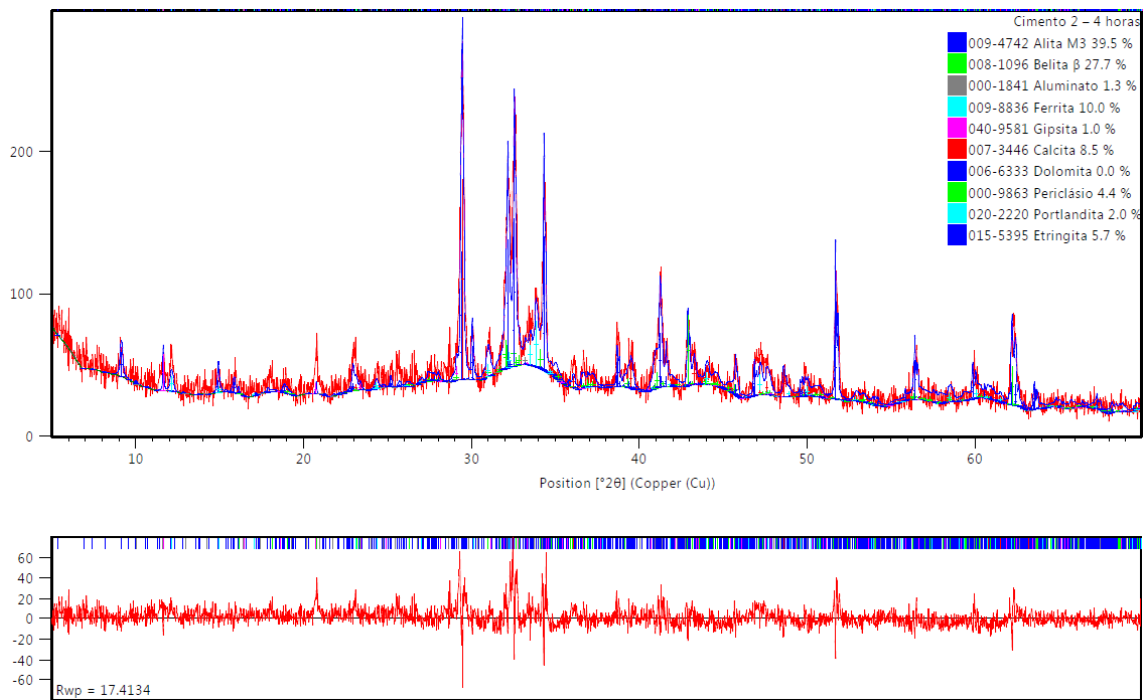


Figura C.11 – Refinamento de C2 hidratado *in situ* por 4 horas.

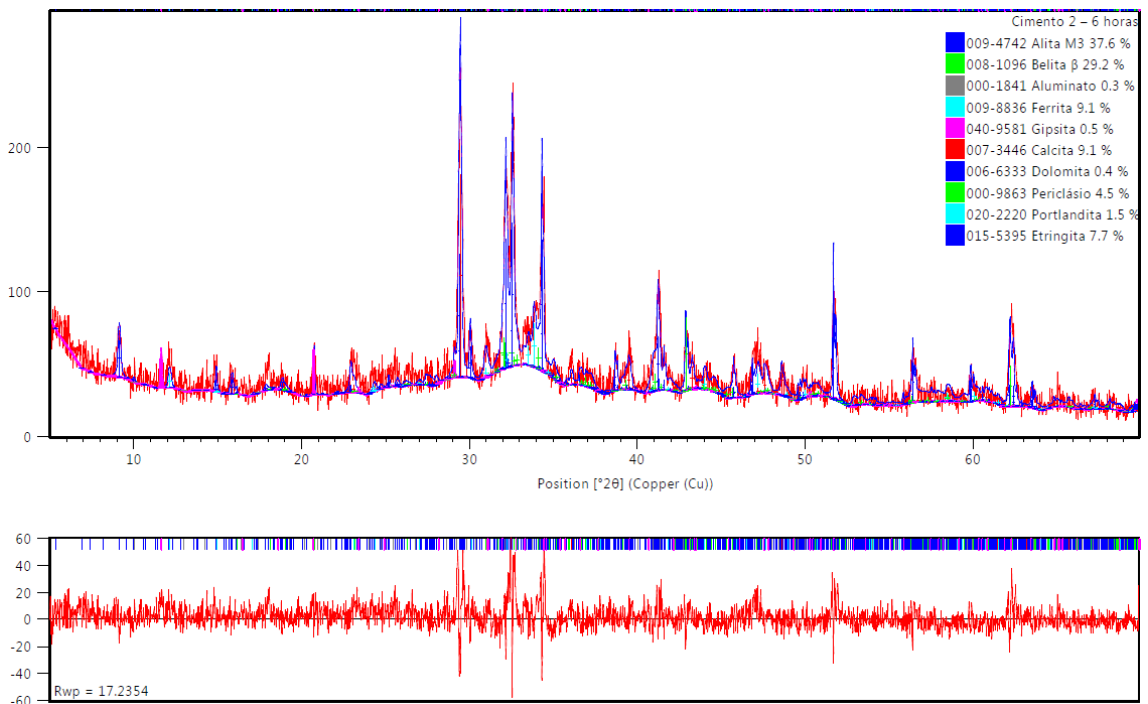


Figura C.12 – Refinamento de C2 hidratado *in situ* por 6 horas.

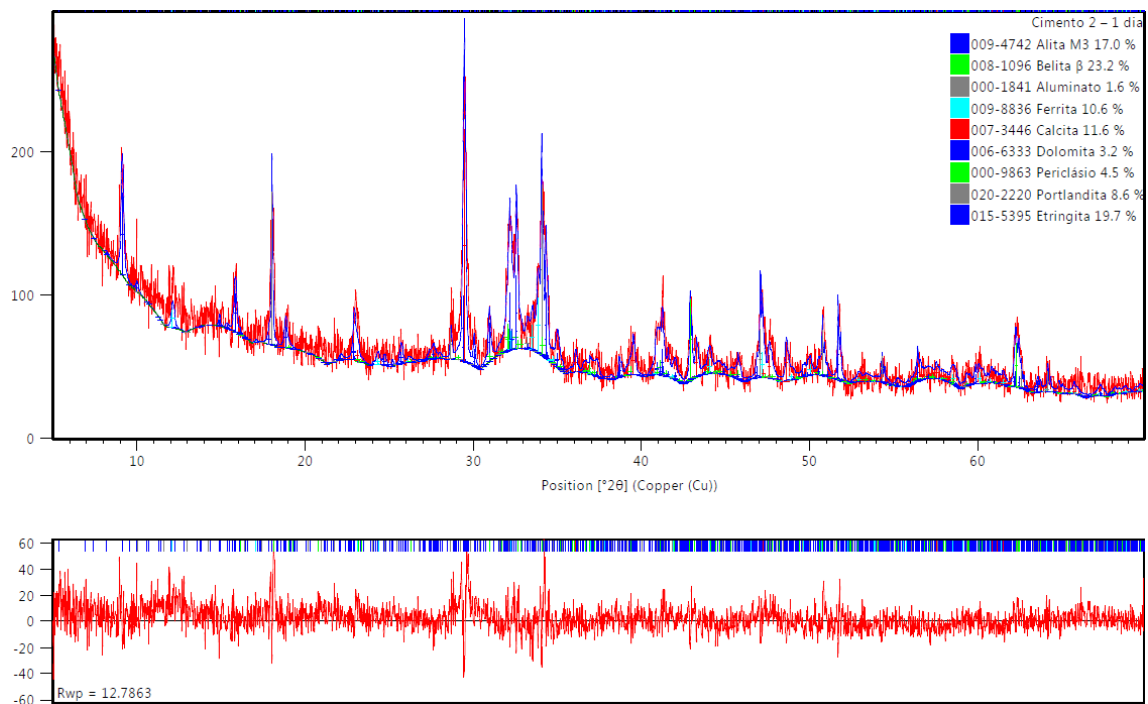


Figura C.13 – Refinamento de C2 hidratado *in situ* por 1 dia.

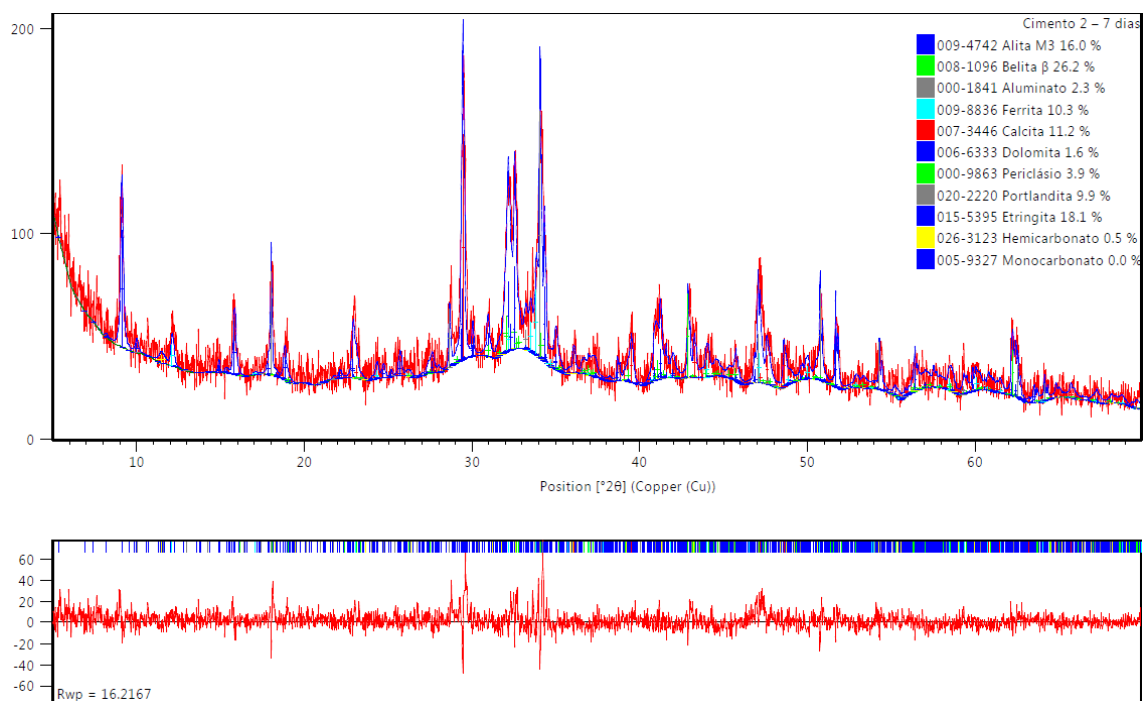


Figura C.14 – Refinamento de C2 hidratado *in situ* por 7 dias.

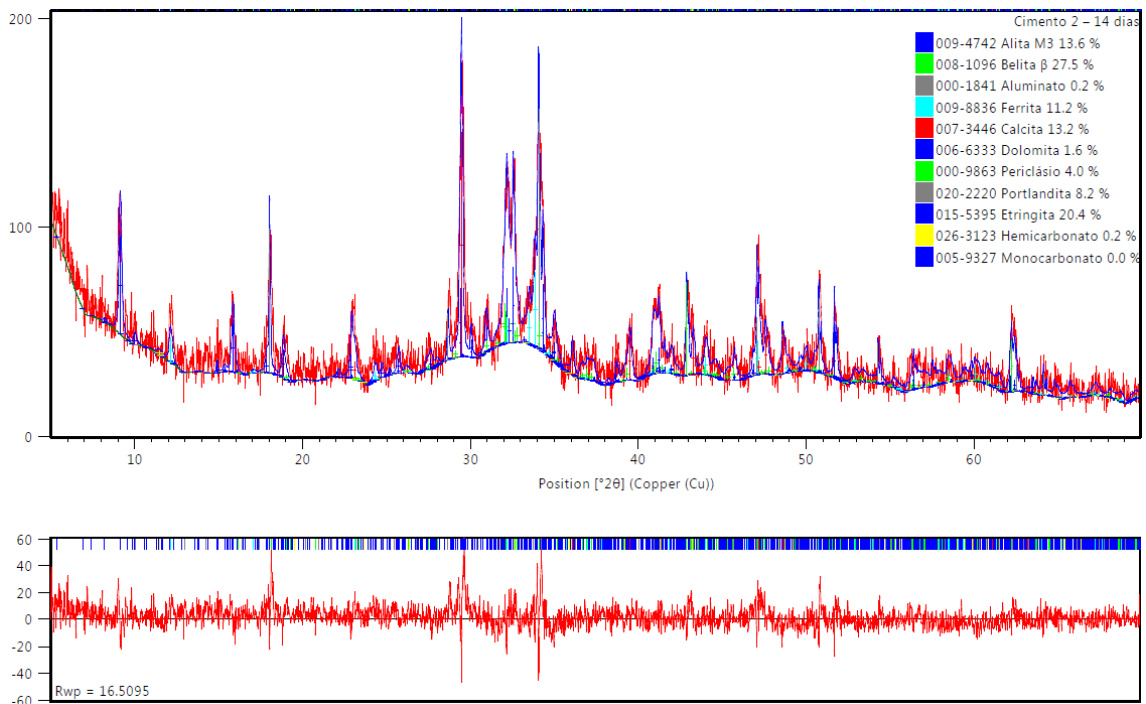


Figura C.15 – Refinamento de C2 hidratado *in situ* por 14 dias.

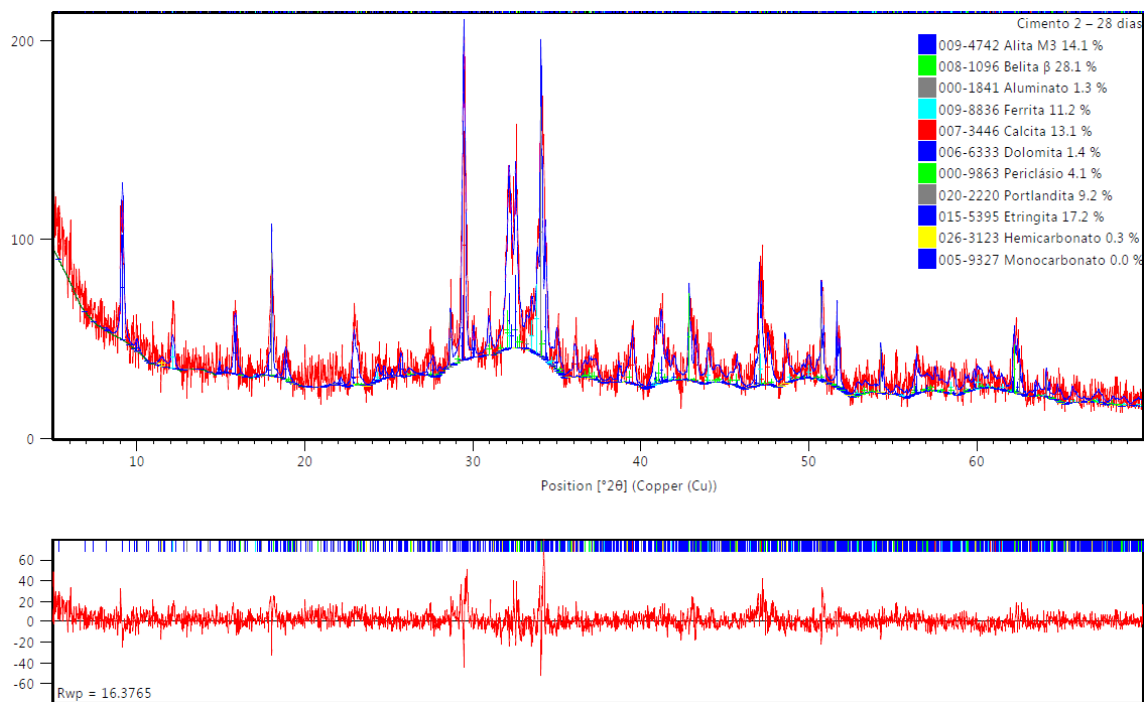


Figura C.16 – Refinamento de C2 hidratado *in situ* por 28 dias.