

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e
Infraestrutura

**Cinética da hidratação do aluminato tricálcico cúbico e
ortorrômbico na primeira hora: estudo com fases cristalinas
sintéticas e extraídas do clínquer Portland**

Lucas Serrano Giroto

Porto Alegre
agosto de 2018

LUCAS SERRANO GIROTTO

**CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DO ALUMINATO TRICÁLCICO
CÚBICO E ORTORRÔMBICO NA PRIMEIRA HORA: ESTUDO
COM FASES CRISTALINAS SINTÉTICAS E EXTRAÍDAS DO
CLÍNQUER PORTLAND**

Defesa de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia. Orientação: Prof.^a Dr.^a Ana Paula Kirchheim. Co-orientação: Prof. Dr. John L. Provis

Porto Alegre
2018

LUCAS SERRANO GIROTTO

**CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DO ALUMINATO TRICÁLCICO
CÚBICO E ORTORRÔMBICO NA PRIMEIRA HORA: ESTUDO
COM FASES CRISTALINAS SINTÉTICA E EXTRAÍDAS DO
CLÍNQUER PORTLAND**

Esta defesa de doutorado foi julgada adequada para o andamento da obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA, Área de Construção, e aprovada em sua forma final pelo Professor orientador e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 22 de agosto de 2018

Prof.^a Ana Paula Kirchheim
Dr.^a, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Orientadora

Prof. Dr. John L. Provis
PhD, University of Melbourne
Co-orientador

Prof. Dr. Carlos Torres Formoso
Coordenador do PPGCI/UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Denise Carpena Coitinho Dal Molin (UFRGS)
Dr.^a pela Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Luciano de Andrade Gobbo
Dr. pela Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Paulo J. M. Monteiro (Universidade da Califórnia)
Dr. pela Universidade da Califórnia, Berkeley

Prof. Dr. Mauricio Mancio (UNISINOS)
Dr. pela Universidade da Califórnia, Berkeley

“O sonho é que leva a gente pra frente. Se a gente for seguir a razão, fica aquietado, acomodado”.
Ariano Suassuna

Dedico este trabalho à minha família e aos amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus e à família Serrano Giroto por todo apoio e formação do meu caráter. Em todos os momentos de dificuldades e alegrias, sempre pude contar com conselhos firmes e acolhedores.

Aos mestres e anjos que passaram por toda a minha formação até o término do ensino médio. Em especial ao Professor Floriano o qual me inspirou a seguir uma carreira como engenheiro.

Aos professores, técnicos e funcionários da UFRGS, que sem estas pessoas dedicadas e prestativas, nada disso seria possível.

Agradeço aos Professores Maurício Mancio, Denise Dal Molin, Erich David Rodriguez Martinez, John L. Provis e Susan Bernal, pelas valiosas considerações e conselhos desde o início, praticamente, dos estudos deste trabalho de doutorado.

Às Universidades de Sheffield – UK e de Allès – FRA, por todo suporte, acolhimento e orientação nos trabalhos desenvolvidos. Agradecimento especial aos Professores John Provis e Gwenn Le Saout, os quais me orientaram tanto culturalmente quanto academicamente, sem me esquecer de toda equipe que me apoiou nestas Universidades, em minha passagem pela Europa.

Agradeço a todos os amigos que levarei para sempre de nossa equipe do Núcleo Orientado para a Inovação da Edificação (NORIE) – perdoem-me por não citar todos os nomes, de todos os colegas, pois certamente irei me esquecer de alguma pessoa, e não me perdoaria por isso; todos vocês fazem parte da minha família, tenham certeza disso.

Agradeço à CAPES ao CNPq pelo auxílio financeiro, que possibilitou a minha total dedicação aos estudos, tanto no Brasil quanto no exterior.

Esta parte final dedico à Professora Ana Paula Kirchheim, obrigado pela paciência, amizade, confiança e pelos puxões de orelha quando necessário, tudo isso possibilitou a realização deste trabalho, e meu crescimento pessoal e profissional.

Por fim, dedico este doutorado a algumas pessoas que amo muito. Meus pais (João, Dulce, José e Jane), irmã querida Sarinha, dona Alzira (vozinha) e ao meu amor Gaby que sempre me incentivaram e fizeram-me ser uma pessoa melhor. Professor Serrano (vôzão), essa foi pra você cara, sinto muito sua falta.

RESUMO

Durante o processo de produção do clínquer Portland ocorrem fusões parciais da matéria prima e nódulos de clínquer de cimento Portland são produzidos. As características físico-químicas destes nódulos influenciam diretamente a cinética de hidratação do cimento, sendo a fase cristalina do aluminato tricálcico (C_3A) uma das principais responsáveis pelas reações iniciais de hidratação. O C_3A puro tem sua estrutura cristalina cúbica. A presença de elementos menores, principalmente o Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} e Si^{4+} , derivado das matérias primas e/ou combustíveis, durante a clinquerização podem modificar a estrutura cristalina do C_3A , em substituição aos íons Ca^{2+} . Quando há incorporação destes íons em teores suficientes na estrutura cristalina do C_3A , esta pode ser modificada de cúbica para ortorrômbica, sendo os compostos $Na-C_3A$ e $K-C_3A$ as principais e mais comumente fases polimórficas encontradas nas composições de clínqueres comerciais. A reação do C_3A com a água é quase instantânea, com grande liberação de calor, caracterizando um processo exotérmico. O processo de liberação de calor é controlado com adição de uma fonte de sulfato de cálcio ao material, tendo como produto formado pela hidratação na reação com C_3A , as fases trissulfoaluminato de cálcio hidratado (AFt ou etringita) e monossulfoaluminato de cálcio (AFm). Estudos apresentam resultados contraditórios quanto à influência dos tipos de estrutura cristalina do C_3A durante o processo de hidratação, mediante o sistema $C_3A-Ca-SO_4-H_2O$. A influência de cada uma dessas estruturas é preferencialmente estudada de forma isolada, sendo estas produzidas sinteticamente, o que gera questionamentos quanto à validade destes resultados quando comparados à hidratação do cimento Portland, visto que as fases sintéticas produzidas em laboratório, diferentemente das encontrados no cimento, são puras. Apesar de todo conhecimento acumulado, ainda existem lacunas importantes a serem preenchidas quanto à hidratação das fases C_3A na ausência ou na presença de sulfato de cálcio. Esta pesquisa visa utilizar fases de C_3A sintéticas produzidas em laboratório e extraídas de clínqueres Portland (com diferentes teores de C_3A cúbico e ortorrômbico) através da técnica de dissolução seletiva (DS), no estudo da hidratação na ausência e na presença de gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) e anidrita ($CaSO_4$). Foram testados dois métodos de DS, sendo um deles adaptado após os resultados preliminares. A validação dos resultados exigiu uma gama de técnicas as quais, em associação, permitiram o avanço na pesquisa, tendo sido utilizada a Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX) e espectroscopia RAMAN para tal objetivo. Os resultados indicaram a completa extração das fases aluminatos das amostras de clínquer Portland analisadas mediante modificação do processo com solução de ácido maleico/metanol (AMM). Os estudos de hidratação comprovaram uma maior reatividade do C_3A cúbico na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio, e na presença, a maior reatividade para C_3A ortorrômbico até a primeira hora de hidratação, sendo que para as amostras sintéticas a presença da anidrita teve maior influência na reação de hidratação. Os resultados evidenciaram a eficiência das análises com uso de fases sintéticas, no entanto os dados experimentais comprovaram que as fases C_3A extraídas apresentam maior reatividade, quando comparadas a fases sintéticas em condições similares. Entretanto, algumas fases do clínquer que não foram possíveis de ser extraídas, como periclásio e ferroaluminato, podem ter influenciado os resultados, o que indica o necessário aprimoramento da técnica de DS ou utilização de clínquer branco para esse método modificado.

Palavras-chave: C_3A cúbico, C_3A ortorrômbico, etringita, dissolução seletiva.

ABSTRACT

During clinker production partial fusions of the raw materials occurs and nodules of clinker are produced. The physicochemical characteristics of these nodules can directly influence the cement hydration kinetics, and the crystalline phase of tricalcium aluminate (C_3A) is the main responsible for the initial hydration reactions. The pure C_3A has cubic crystal structure. The presence of minor elements, mainly Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} and Si^{4+} , derived from raw materials and/or fuels during clinkerization can modify the crystalline structure of C_3A . When sufficient amount of these ions is incorporated into the C_3A crystalline structure, it can be modified from cubic to orthorhombic. $Na-C_3A$ and $K-C_3A$ are the main polymorphs compounds and the most commonly found in the commercial clinker composition. The C_3A reaction with water is almost instantaneous with large heat release featuring an exothermic process. The heat release is controlled adding a calcium sulphate source, the main hydrate products of the reaction are ettringite (AFt) and calcium monosulfate (AFm). Previous research shows conflicting results regarding the influence of the C_3A crystalline structure types during the hydration in the $C_3A-Ca-SO_4-H_2O$ system. The influence of each of these structures are rather studied using pure phases produced in laboratory, which leads to questions about the validity of these results against the real Portland cement phases hydration due to the high purity of these materials produced in laboratory. Despite all accumulated knowledge, there are still significant gaps to be filled about the hydration of C_3A phases in the absence or presence of calcium sulfate sources. This research aims to study the hydration of C_3A phases produced in laboratory and extracted from Portland clinkers using selective dissolution technique, in the absence and presence of gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) and anhydrite ($CaSO_4$). To elucidate the reactivity between the cubic and orthorhombic C_3A phases, investigations will be carried out in clinkers with different amounts of cubic and orthorhombic C_3A in their compositions. Two selective dissolution methods were tested and after previous results one of them was adapted. X ray diffraction (XRD), X ray fluorescence (XRF), isothermal calorimetry among other techniques were used. The results indicated the complete extraction of the aluminate phases of the Portland clinker samples. The hydration studies indicated higher reactivity for cubic C_3A in the absence of calcium sulphate sources and for orthorhombic in presence of calcium sulphate sources in the first hour of hydration, in addition, for synthetic samples, the presence of anhydrite had a major influence on the hydration reaction. Results corroborate the efficiency in the use of synthetic phases for hydration tests, but the samples using the extracted aluminate phases showed higher reactivity. However, non-extracted phases such as periclase and C_4AF may have influenced the results. Further studies are necessary to improve the DS method or the use of white Portland clinker in the dissolution.

Keywords: cubic C_3A , orthorhombic C_3A , ettringite, selective dissolution.

SUMÁRIO

RESUMO.....	7
ABSTRACT.....	8
LISTA DE FIGURAS.....	13
LISTA DE TABELAS.....	19
LISTA DE SIGLAS.....	21
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	22
1.1 OBJETIVO	27
2 ALUMINATOS TRICÁLCICOS: ESTRUTURAS CRISTALINAS E PRODUTOS FORMADOS NA HIDRATAÇÃO	28
2.1 INTRODUÇÃO	28
2.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO C ₃ A	30
2.2.1 Modificações na fase C ₃ A devido aos materiais utilizados na sinterização do clínquer...	32
2.3 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND	34
2.4 HIDRATAÇÃO DO C ₃ A CÚBICO E ORTORRÔMBICO NA AUSÊNCIA DE SULFATO DE CÁLCIO.....	39
2.4.1 Mecanismo da reação	39
2.4.2 Influência da forma cristalina do C ₃ A na hidratação	44
2.4.3 Morfologia dos produtos formados.....	46
2.5 HIDRATAÇÃO DO C ₃ A CÚBICO E ORTORRÔMBICO NA PRESENÇA DE SULFATO DE CÁLCIO.....	47
2.5.1 Mecanismo da reação	47
2.5.2 Influência de diferentes fontes de sulfato de cálcio	52
2.5.3 Influência da forma cristalina do C ₃ A na hidratação	56
2.5.4 Morfologia dos produtos formados.....	57

3	DISSOLUÇÃO SELETIVA APLICADA NA EXTRAÇÃO DO C₃A	63
3.1	HISTÓRICO.....	64
3.2	FATORES INTERVENIENTES NO PROCESSO.....	66
3.3	DISSOLUÇÃO SELETIVA DE ALUMINATOS.....	68
4	PROGRAMA EXPERIMENTAL	70
4.1	FASE 1 – COLETA E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	71
4.1.1	Materiais	71
4.1.2	Granulometria a laser	72
4.1.2.1	Considerações gerais sobre a técnica	72
4.1.2.2	Procedimento experimental.....	73
4.1.3	Área superficial BET	73
4.1.3.1	Considerações gerais sobre a técnica	73
4.1.3.2	Procedimento experimental.....	73
4.1.4	Difração de Raios X (DRX) com refinamento pelo Método de Rietveld	74
4.1.4.1	Considerações gerais sobre a técnica	74
4.1.4.2	Procedimento experimental.....	75
4.1.5	Fluorescência de Raios X (FRX).....	76
4.1.5.1	Considerações gerais sobre a técnica	76
4.1.5.2	Procedimento experimental.....	76
4.1.6	Análise Termogravimétrica (TGA).....	77
4.1.6.1	Considerações gerais sobre a técnica	77
4.1.6.2	Procedimento experimental.....	77
4.2	FASE 2 – DISSOLUÇÃO SELETIVA (DS)	77
4.2.1	Reagentes químicos.....	78
4.2.2	Dissolução Seletiva adaptada de Cabrera e Plowman (1988).....	78
4.2.3	Dissolução Seletiva pelo método proposto por Gutteridge (1979)	79
4.2.4	Caracterização das amostras extraídas.....	81
4.3	FASE 3 – ANÁLISE DOS PRODUTOS FORMADOS PELA HIDRATAÇÃO DO ALUMINATO TRICÁLCICO CÚBICO E ORTORRÔMBICO: SINTÉTICO E EXTRAÍDO DO CLÍNQUER PORTLAND NA PRESENÇA OU AUSÊNCIA DE FONTE DE SULFATO DE CÁLCIO	81
4.3.1	Proporções de mistura analisadas	82
4.3.2	Mistura dos materiais secos.....	85
4.3.3	Calorimetria de condução	86
4.3.3.1	Considerações sobre a técnica	86

4.3.3.2	Procedimento experimental adotado.....	86
4.3.4	Espectroscopia Raman	87
4.3.4.1	Considerações sobre a técnica	87
4.3.4.2	Procedimento experimental adotado.....	87
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	89
5.1	FASE 1 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	89
5.1.1	Clínquer de cimento Portland.....	89
5.1.1.1	Granulometria a laser e BET	89
5.1.1.2	Fluorescência de raio-X (FRX).....	90
5.1.1.3	Difração de raio-x com refinamento por Rietveld	91
5.1.1.4	Análise termogravimétrica.....	95
5.1.2	Fonte de sulfato de cálcio (gipsita e anidrita).....	97
5.1.2.1	Granulometria a laser e BET	97
5.1.2.2	Difração de raios X com refinamento por Rietveld.....	98
5.1.3	Aluminato tricálcico sintético	98
5.1.3.1	Granulometria a laser e BET	99
5.1.3.2	Difração de raios X	100
5.1.4	Considerações finais da Fase 1	101
5.2	FASE 2 – DISSOLUÇÃO SELETIVA APLICADA EM CLÍNQUER DE CIMENTO PORTLAND PARA EXTRAÇÃO DA FASE ALUMINATO TRICÁLCICO	102
5.2.1	Escolha do método de dissolução seletiva (DS).....	102
5.2.1.1	Difração de raio-X e Refinamento pelo método de Rietveld.....	102
5.2.1.2	Granulometria a laser e BET	105
5.2.2	DS modificado com solução AMM	107
5.2.2.1	Granulometria a laser e BET	107
5.2.2.2	Difração de raio-X e termogravimetria	108
5.2.2.3	Espectroscopia Raman	113
5.2.3	Considerações finais da Fase 2	115
5.3	FASE 3 – ANÁLISE DOS PRODUTOS FORMADOS PELA HIDRATAÇÃO DO ALUMINATO TRICÁLCICO CÚBICO E ORTORRÔMBICO	116
5.3.1	Pastas na ausência de fonte de sulfato de cálcio	116
5.3.1.1	pH das pastas.....	117
5.3.1.2	Calorimetria isotérmica.....	117
5.3.1.3	TG/DTG	123
5.3.1.4	DRX e refinamento por Rietveld.....	125
5.3.1.5	Espectroscopia Raman	127
5.3.2	Pastas na presença de fonte de sulfato de cálcio.....	129

5.3.2.1	pH das pastas.....	129
5.3.2.2	Calorimetria isotérmica.....	130
5.3.2.2.1	Na presença de gipsita	130
5.3.2.2.2	Na presença de anidrita.....	134
5.3.2.2.3	Discussões	137
5.3.2.3	TGA/DTG.....	140
5.3.2.4	Espectroscopia Raman	149
5.3.2.5	DRX e refinamento por Rietveld.....	154
6	CONCLUSÕES	159
6.1	QUANTO À DISSOLUÇÃO SELETIVA.....	159
6.2	QUANTO À ANÁLISE DOS PRODUTOS FORMADOS PELA HIDRATAÇÃO DO ALUMINATO TRICÁLCICO CÚBICO E ORTORRÔMBICO: SINTÉTICO E EXTRAÍDO DO CLÍNQUER PORTLAND NA PRESENÇA OU AUSÊNCIA DE FONTE DE SULFATO DE CÁLCIO (FASE 3).....	160
6.2.1	Pastas na ausência de fonte de sulfato de cálcio	160
6.2.2	Pastas na presença de fonte de sulfato de cálcio.....	163
6.3	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	168
	BIBLIOGRAFIA	170
	ANEXO A – GRÁFICOS DE REFINAMENTO DE MATERIAIS ANIDROS.....	179
	ANEXO B – GRÁFICOS DE REFINAMENTO DE PASTAS HIDRATADAS	185

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Visualização das principais fases cristalinas. (a) Representação de uma seção de um grão de cimento anidro; (b) Seção polida de clínquer de cimento Portland. 29
- Figura 2 – Anel de Al_6O_{18} na estrutura do C_3A , mostrando as situações dos átomos de alumínio próximos aos cantos do cubo. 30
- Figura 3 – Picos de fichas de DRX de clínquer Portland. (a) Estrutura cristalina cúbica; (b) Estrutura cristalina ortorrômbica. Os picos marcados como A e F são as fases aluminato e ferrita, respectivamente..... 32
- Figura 4 – Fotomicrografia pelo ensaio de MEV do C_3A . (a) formado com alto teor de Na_2O ; (b) formado com baixo teor de Na_2O ; (c) formado com quase que inexistência de Na_2O 33
- Figura 5 – Fotomicrografia pelo ensaio de MEV com aumento de 1000x do C_3A . (a) formado com alto teor de K_2O - ortorrômbica; (b) formado com baixo teor de K_2O - cúbica 34
- Figura 6 – Esquematização do processo de liberação de calor durante a hidratação do cimento Portland. 36
- Figura 7 – Calorimetria de cimento Portland com diferentes adições de gipsita..... 37
- Figura 8 – Calorimetria de cimento Portland. 38
- Figura 9 – Comparação de dados experimentais e modelo teórico da hidratação do C_3A puro..... 40
- Figura 10 – Curvas de solubilidade das fases hidratadas no sistema $CaO-Al_2O_3-H_2O$. A solubilidade da fase C_3A está representada arbitrariamente, o produto de solubilidade não é bem conhecido. 41
- Figura 11 – Ensaio de DRX para pastas hidratadas de C_3A . Legenda: A - C_3A ; # - C_4AH_{19} ; O - $Ca_8Al_2CH_{23}$; M - $Ca_4Al_2CH_{11}$; X - C_3AH_6 42
- Figura 12 – Difratoograma de DRX de ângulo dispersivos com utilização de luz Síncrotron: Sistema de $Na_{0,36}Ca_{2,82}Al_2O_6-H_2O$ 43
- Figura 13 – Difratoograma de DRX de ângulo dispersivos com utilização de luz Síncrotron: Sistema de amostras extraídas $C_4AF-[Na-C_3A]-H_2O$ 43
- Figura 14 – Difratoograma de DRX de ângulo dispersivos com utilização de luz Síncrotron: Sistema de amostras extraídas C_3A-H_2O , contendo as fases C_3S , $\beta-C_2S$ e C_4AF 44

Figura 15 – Hidratação de C_3A com relação água/material seco = 5 através de ensaios em MEV ambiental. (a) 5 minutos de hidratação e barra de escala de 15 μm ; (b) 1 hora de hidratação e barra de escala de 20 μm ; (c) 8 horas de hidratação e barra de escala de 20 μm	47
Figura 16 – Curvas de fluxo de calor obtidas por calorimetria isotérmica (20°C) do sistema C_3A /sulfato de cálcio com diferentes teores de gipsita. (a) Lote 1; (b) Lote 2.	51
Figura 17 – Evolução das fases monitoradas por DRX <i>in-situ</i> e comparadas às curvas de calorimetrias de amostras de C_3A com teor de 35% de sulfato de cálcio.	52
Figura 18 – Análises de DSC do sistema C_3A cúbico/anidrita.	53
Figura 19 – Análises térmicas do processo de hidratação do C_3A (em diferentes teores de dopagem) com e sem a presença de anidrita. (a) hidratação de K- C_3A na ausência de anidrita; (b) hidratação de K- C_3A na presença de anidrita; (c) hidratação de Na- C_3A na ausência de anidrita; (d) hidratação de K- C_3A na presença de anidrita.	54
Figura 20 – Análises térmicas do processo de hidratação do C_3A puro (em diferentes finuras) com e sem a presença de anidrita	55
Figura 21 – Curvas de Fluxo de calor de sistemas C_3A -sulfato de cálcio. (a) Gipsita ; (b) Hemidrato.	56
Figura 22 – Aspectos das pastas de C_3A sintéticas (cúbico e ortorrômbico) na presença de gipsita com cura de 7 dias	57
Figura 23 - imagens <i>in situ</i> da hidratação de partículas de C_3A cúbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 50$ ml/g. Tempo de hidratação indicado. As barras de escala correspondem a 1 μm	58
Figura 24 - imagens <i>in situ</i> da hidratação de partículas de C_3A ortorrômbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 50$ ml/g. Tempo de hidratação indicado. As barras de escala correspondem a 1 μm	59
Figura 25 – Imagens com MEV do sistema C_3A /anidrita. (a) 30 minutos de hidratação; (b) 3 horas de hidratação	59
Figura 26 - Microestruturas da hidratação de pasta de C_3A cúbico + gipsita, após 7 dias....	60
Figura 27 – Micrografias da hidratação da pasta de C_3A ortorrômbico + gipsita – visualização dos cristais de etringita	60

Figura 28 – Morfologia de plaquetas AFm em diferentes teores de gipsita em reação de hidratação com C ₃ A (~15kV e 8µm). (a) teor de gipsita de 10%; (b) teor de gipsita de 20%; (c) teor de gipsita de 35%..	61
Figura 29 – Microestrutura de pasta de C ₃ A + 20% de gipsita. (a) Antes do consumo do sulfato de cálcio; (b) Após 12 horas de reações de hidratação; (c) Após 24 horas de reações de hidratação	62
Figura 30 - Microestrutura de pastas de C ₃ A com adição de gipsita após três dias de reações de hidratação (~15kV e 8µm). (a) teor de 10% de gipsita; (b) teor de 20% de gipsita 20%; (c) teor de 35% de gipsita..	62
Figura 31 – Relação entre a quantidade de alita e belita dissolvida de clínquer de cimento Portland ES 1925 e a concentração de ácido salicílico/solução de metanol – 30 minutos de mistura.	67
Figura 32 – Fluxograma do programa experimental.....	70
Figura 33 – Equipamento utilizado na Fase 1. (a) Moinho de bolas com esferas de ágata; (b) Dessecadora vácuo para armazenamento e conservação das amostras.....	72
Figura 34 – Comparativo entre curvas de valores acumulados de granulometria a laser das amostras de clínquer.....	90
Figura 35 – Difratomogramas dos clínqueres. (a) clínquer C48-O52; (b) clínquer C100; (c) clínquer C72-O28.....	92
Figura 36 – Quantificação dos elementos por Rietveld. (a) clínquer C48-O52; (b) clínquer C100; (c) clínquer C72-O28.	94
Figura 37 – Análises termogravimétricas dos clínqueres. (a) clínquer C48-O52; (b) clínquer C100, (c) clínquer C72-O28.	96
Figura 38 – Comparativo entre curvas de valores acumulados de granulometria a laser das amostras de Gipsita e Anidrita.	97
Figura 39 – Difrátograma da gipsita. (a) Gip; (b) Ani.	98
Figura 40 – Comparativo entre curvas de valores acumulados de granulometria a laser das amostras das fases aluminatos sintéticas.	99
Figura 41 - Difratomogramas das fases sintéticas Cc (cúbico) e Co (ortorrômbico).	100
Figura 42 - Difrátograma das amostras extraídas e sintéticas em 2θ 30-35.....	103
Figura 43 - Difrátograma das amostras extraídas e sintéticas no intervalo 45-50° 2θ	103

Figura 44 - Difratoograma das amostras extraídas e sintéticas no intervalo 58-62° 2 θ	104
Figura 45 - Distribuição do tamanho das partículas e o BET das amostras antes e depois de cada DS com soluções AMM e ASM.....	106
Figura 46 - Diferenças dos valores obtidos, antes e após DS das soluções de ASM e AMM, de BET.....	106
Figura 47 – Comparação da distribuição do tamanho das partículas das amostras extraídas e sintéticas.....	107
Figura 48 – Amostras clínquer C100 e C100-Ex. a) DRX; b) TGA. C ₃ S (A); C ₂ S (B); C ₃ A (C); C ₄ AF (F); Portlandita (T); fase referente à carbonatação (D).....	109
Figura 49 – Amostras clínquer C48-O52 e C48-O52-Ex. a) DRX; b) TGA. C ₃ S (A); C ₂ S (B); C ₃ A (C); C ₄ AF (F); Portlandita (T); fase referente à carbonatação (D); K-C ₃ A ort. (K); periclásio (P).....	110
Figura 50 – Amostras clínquer C72-O28 e C72-O28-Ex. a) DRX; b) TGA. C ₃ S (A); C ₂ S (B); C ₃ A (C); C ₄ AF (F); Portlandita (T); fase referente à carbonatação (D); K-C ₃ A ort. (K); periclásio (P).....	111
Figura 51 – Quantificação pelo método de Rietveld das amostras extraídas dos clínqueres Portland através de DS com solução AMM modificada. a) C100-Ex; b) C48-O52-Ex; c) C72-O28-Ex.....	112
Figura 52 – Bandas Raman entre 470-570 cm ⁻¹	114
Figura 53 – Bandas Raman entre 700-800 cm ⁻¹	115
Figura 54 – pH das pastas na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio e da água utilizada.....	117
Figura 55 - Gráfico de evolução do fluxo de calor durante a primeira hora das amostras hidratadas na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio.	118
Figura 56 - Gráfico do calor acumulado para pastas na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio em uma hora de hidratação.	122
Figura 57 – TG/DTG para pastas na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio em uma hora de hidratação.	124
Figura 58 – DRX para pastas na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio em uma hora de hidratação. C (fase aluminatos de cálcio); Fe (ferrita); Mc (monocarboaluminato de cálcio); H (hidrogranada); P (periclásio); L (fluoreto de lítio).....	125

Figura 59 – Bandas de espectroscopia Raman entre 400-1200 cm ⁻¹ das pastas na ausência de fonte de sulfato de cálcio em uma hora de hidratação. C ₃ A cúbico (C); Hidrogranada (H); Monocarboaluminato (M); C ₄ AH ₁₉ ou C ₂ AH ₈ (*).	129
Figura 60 – Bandas de espectroscopia Raman entre 200-400 cm ⁻¹ das pastas na ausência de fonte de sulfato de cálcio em uma hora de hidratação.	129
Figura 61 - pH das pastas na presença de uma fonte de sulfato de cálcio.	130
Figura 62 – Fluxo de calor para amostras na presença de gipsita. (a) relação SO ₃ /C ₃ A de 0,17; (b) relação SO ₃ /C ₃ A de 0,30.	132
Figura 63 – Calor acumulado para amostras na presença de gipsita. (a) relação SO ₃ /C ₃ A = 0,17; (b) relação SO ₃ /C ₃ A = 0,30.	134
Figura 64 - Fluxo de calor para amostras na presença de anidrita. (a) relação SO ₃ /C ₃ A de 0,17; (b) relação SO ₃ /C ₃ A de 0,30.	135
Figura 65 – Calor acumulado para amostras na presença de anidrita. (a) relação SO ₃ /C ₃ A = 0,17; (b) relação SO ₃ /C ₃ A = 0,30.	137
Figura 66 – Fluxo de calor máximo das amostras na presença de gipsita ou anidrita no final do período de 1 hora com relação SO ₃ /C ₃ A = 0,17 e 0,30.	139
Figura 67 – Calor acumulado das amostras na presença de gipsita ou anidrita no final do período de 1 hora com relação SO ₃ /C ₃ A = 0,17 e 0,30.	140
Figura 68 – TGA para amostras com relação SO ₃ /C ₃ A de 0,17. a) Cc e C100-Ex com gipsita; b) Cc e C100-Ex com anidrita.	141
Figura 69 – TGA para amostras com relação SO ₃ /C ₃ A de 0,17. a) C48-O52-Sint e C48-O52-Ex com gipsita; b) C48-O52-Sint e C48-O52-Ex com anidrita.	142
Figura 72	143
Figura 71 – TGA para amostras com relação SO ₃ /C ₃ A de 0,17. a) C72-O28-Sint e C72-O28-Ex com gipsita; b) C72-O28-Sint e C72-O28-Ex S com anidrita.	143
Figura 72 – TGA/DTG para amostras com relação SO ₃ /C ₃ A de 0,30. a) Cc e C100-Ex com gipsita; b) Cc e C100-Ex com anidrita.	144
Figura 73 – TGA/DTG para amostras com relação SO ₃ /C ₃ A de 0,30. a) C48-O52-Sint e C48-O52-Ex com gipsita; b) C48-O52-Sint e C48-O52-Ex com anidrita.	145
Figura 74 – TGA/DTG para amostras com relação SO ₃ /C ₃ A de 0,30. a) C72-O28-Sint e C72-O28-Ex com gipsita; b) C72-O28-Sint e C72-O28-Ex com anidrita.	146

Figura 75 – Comparação das perdas de massas totais entre amostras com maior teor de C ₃ A cúbico (Cc e C100-Ex) e maior teor de C ₃ A ortorrômbico (C48-O52-Sint e C48-O52-Ex).	149
Figura 76 – Bandas Raman das amostras com gipsita e relação SO ₃ /C ₃ A de 0,17 no período de 1 hora de hidratação. E (etringita); G (gipsita); C (aluminato tricálcico); Hm (hemidrato de cálcio).....	151
Figura 77 – Bandas Raman das amostras com gipsita e relação SO ₃ /C ₃ A de 0,30 no período de 1 hora de hidratação. E (etringita); G (gipsita); C (aluminato tricálcico); Hm (hemidrato de cálcio).....	152
Figura 78 – Bandas Raman das amostras com anidrita e relação SO ₃ /C ₃ A de 0,17 no período de 1 hora de hidratação. E (etringita); A (anidrita); C (aluminato tricálcico); Hm (hemidrato de cálcio).....	153
Figura 79 – Bandas Raman das amostras com anidrita e relação SO ₃ /C ₃ A de 0,30 no período de 1 hora de hidratação. E (etringita); A (anidrita); C (aluminato tricálcico); Hm (hemidrato de cálcio); N (Na-C ₃ A ort.).....	153
Figura 80 – DRX das amostras com 1 hora de hidratação na presença de gipsita e relação SO ₃ /C ₃ A de 0,3. E (etringita); G (gipsita); Fe (ferrita); H (hidrogranada); C (aluminato tricálcico); P (periclásio); L (fluoreto de lítio).	154
Figura 81 – DRX das amostras com 1 hora de hidratação na presença de anidrita e relação SO ₃ /C ₃ A de 0,3. E (etringita); A (anidrita); Hm (hemidrato); Fe (ferrita); H (hidrogranada); C (aluminato tricálcico); P (periclásio); L (fluoreto de lítio).....	155

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Modificações na estrutura cristalina do C ₃ A com fórmula geral Na _{2x} Ca _(3-x) Al ₂ O ₆	31
Tabela 2 - Estudos que reportaram maior reatividade da fase cristalina cúbica do C ₃ A em comparação a fase ortorrômbica com dopagem por sódio	45
Tabela 3 - Estudos que reportaram a fase cristalina ortorrômbica, com dopagem por sódio do C ₃ A, como mais reativa que a fase cúbica	46
Tabela 4 – Materiais utilizados.....	71
Tabela 5 – Propriedades físico-químicas dos reagentes utilizados nas dissoluções seletivas.	78
Tabela 6 – Procedimento DS-I proposto por Cabrera e Plowman (1988) e adaptado.	79
Tabela 7 – Procedimento DS-II proposto por Gutteridge (1979).	80
Tabela 8 – Relação SO ₃ /C ₃ A adotada.....	82
Tabela 9 – Cálculo estequiométrico para formação da fase Etringita.....	82
Tabela 10 – Nomenclatura as amostras analisadas.....	84
Tabela 11 – Proporções das amostras na ausência de fonte de sulfato de cálcio.....	84
Tabela 12 – Proporções das amostras na presença de gipsita com relação SO ₃ /C ₃ A de 0,17.	84
Tabela 13 – Proporções das amostras na presença de gipsita com relação SO ₃ /C ₃ A de 0,30.	85
Tabela 14 – Proporções das amostras na presença de anidrita com relação SO ₃ /C ₃ A de 0,17.....	85
Tabela 15 – Proporções das amostras na presença de anidrita com relação SO ₃ /C ₃ A de 0,30.....	85
Tabela 16 – Diâmetro médio e BET das partículas encontradas nos clínqueres.....	90
Tabela 17 – Composições químicas dos clínqueres (% em massa).....	91
Tabela 18 – Composição dos clínqueres de cimento Portland através dos ensaios de DRX.	93
Tabela 19 – Principais dimensões das partículas encontradas nas fontes de sulfato de cálcio.....	98
Tabela 20 – Diâmetro médio e BET das partículas encontradas dos aluminatos sintetizados.	100
Tabela 21 Análise de Rietveld das amostras em % para cada método de dissolução seletiva.	102
Tabela 22 Relação entre as fases e GOF das amostras antes e depois da DS.	105
Tabela 23 - Comparação do BET das amostras extraídas e sintéticas.	107

Tabela 24 – Relações entre fases e índice GOF das amostras antes e após DS com solução AMM modificada.	112
Tabela 25 Raman shifts.	113
Tabela 26 – Dados calorimétricos da primeira hora de hidratação das pastas na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio em uma hora de hidratação.....	120
Tabela 27 – Valor máximo do calor acumulado na primeira hora de hidratação das pastas na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio.....	122
Tabela 28 Perda de massa por faixa de temperatura pastas na ausência de fonte de sulfato de cálcio em uma hora de hidratação.....	124
Tabela 29 Quantificação por Rietveld das amostras na ausência de fonte de sulfato de cálcio em uma hora de hidratação.	126
Tabela 30 Bandas Raman – na ausência de fonte sulfato de cálcio.	128
Tabela 31 Perda de massa das pastas na presença de fonte de sulfato de cálcio com relação SO_3/C_3A de 0,17 no período de 1 hora de hidratação.....	147
Tabela 32 Perda de massa das pastas na presença de fonte de sulfato de cálcio com relação SO_3/C_3A de 0,30 no período de 1 hora de hidratação.....	148
Tabela 33 Bandas Raman.	150
Tabela 34 Quantificação por Rietveld das amostras na presença de gipsita em uma hora de hidratação.	156
Tabela 35 Quantificação por Rietveld das amostras na presença de anidrita em uma hora de hidratação.	157
Tabela 36 Principais conclusões sobre pastas na ausência de fonte de sulfato de cálcio – Parte 1	161
Tabela 37 Principais conclusões sobre pastas na ausência de fonte de sulfato de cálcio – Parte 2	162
Tabela 38 Principais conclusões sobre pastas na presença de fonte de sulfato de cálcio – Parte 1	164
Tabela 39 Principais conclusões sobre pastas na presença de fonte de sulfato de cálcio – Parte 2	165
Tabela 40 Principais conclusões sobre pastas na presença de fonte de sulfato de cálcio – Parte 3	166
Tabela 41 Principais conclusões sobre pastas na presença de fonte de sulfato de cálcio – Parte 4	167

LISTA DE SIGLAS

C – CaO

S – SiO₂

A – Al₂O₃

F – Fe₂O₃

M – MgO

K – K₂O

\bar{S} – SO₃

N – Na₂O

T – TiO₂

P – P₂O₅

H – H₂O

\bar{C} – CO₃

DS – Dissolução Seletiva

DRX – Difração de Raios X

FRX – Fluorescência de Raios X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PIB – Produto Interno Bruto

CP – Cimento Portland

ARI – Alta Resistência Inicial

P.A. – para análise

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O concreto tem em sua constituição basicamente cimento, água, agregados e algumas vezes adições minerais, além da possibilidade de contar com aditivos, pigmentos, fibras e agregados especiais. Dentre estes, o cimento Portland é o principal material responsável pelas propriedades de enrijecimento no processo de hidratação. Este é obtido pela moagem do clínquer Portland, em conjunto com uma ou mais formas de sulfato de cálcio, em proporções que variam aproximadamente de 3-5 % (em massa), e adições minerais conforme o tipo de cimento, durante o processo de fabricação (BATTAGIN; BATTAGIN, 2010; HELENE; ANDRADE, 2010).

O clínquer Portland é um material sinterizado e peletizado, resultante da calcinação a cerca de 1450 °C de uma mistura adequada de calcário e argila, sendo sua propriedade mais importante a de ser um ligante hidráulico (BATTAGIN; BATTAGIN, 2010). Este é constituído em sua maior parte por silicatos (cerca de 75%) e em proporções menores de aluminatos e ferro-aluminatos de cálcio. As fases cristalinas mais importantes do clínquer Portland são: Silicato tricálcico (Ca_3SiO_2 , C_3S ou alita); Silicato dicálcico (Ca_2SiO_2 , C_2S ou belita); Aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, C_3A) e fases Ferro-aluminatos de cálcio ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, C_4AF) (BATTAGIN; BATTAGIN, 2010; TAYLOR, 1997).

A fase C_3A é a mais reativa do clínquer Portland. Sua reação com a água é quase instantânea, com reações químicas exotérmicas durante hidratação, a qual quando em elevadas taxas de calor pode dificultar o processo de mistura, transporte e lançamento do concreto nas fôrmas (BULLARD et al., 2011; SCRIVENER; NONAT, 2011). Além deste ser um dos principais compostos existentes no cimento Portland, é particularmente encontrado em maiores teores no cimento Portland branco. Embora o teor de C_3A no clínquer Portland seja relativamente baixo (~5-10 % - em massa), seu comportamento é crucial no controle do tempo de pega durante o processo de hidratação do cimento (TAYLOR, 1997).

As propriedades hidráulicas do cimento têm ampla dependência de suas fases cristalinas, sendo esta, condicionada ao processo de produção. Portanto, o conhecimento das fases presentes pode prover informações valiosas sobre a formação e o desenvolvimento das propriedades da matriz cimentícia (HJORTH; LAURÉN, 1971). Além disso, as propriedades

de tempo de pega, resistência a sulfatos e durabilidade são influenciadas pela quantidade e características do C_3A (NEVILLE, 1969).

O C_3A possui estrutura cristalina cúbica formada por íons Ca^{2+} e anéis de 6 tetraedros de AlO_4 . Sua estrutura cristalina pode ser modificada através da incorporação de impurezas, as quais podem ser advindas tanto do material utilizado na sinterização quanto no combustível de alimentação da chama do forno de sinterização, sendo os íons sódio (Na^+) e/ou potássio (K^+) os mais comumente encontrados inseridos na estrutura cristalina do C_3A . A incorporação de íons Na^+ ocorre pela substituição de íons cálcio (Ca^{2+}) com inclusão de um segundo íon Na^+ , assim acarretando em uma solução sólida de fórmula geral $Na_{2x}Ca_{(3-x)}Al_2O_6$ (TAKEUCHI; NISHI, 1980). No entanto, a substituição não necessariamente provoca mudança na estrutura cristalina (TAYLOR, 1997), sendo estável para os teores entre 1,8-2,5% de Na_2O . Por outro lado, quando contiver Na_2O entre 3,5-4,2 % (em massa) induz a formação de uma estrutura ortorrômbica (OSTROWSKI; ŽELAZNY, 2004). Em cimentos Portland o C_3A ocorre na estrutura cúbica ou em combinação com a ortorrômbica. Entretanto, se teores suficientes de álcalis estiverem disponíveis, a quantidade de C_3A ortorrômbico formado será maior, e é crescente devido ao rápido resfriamento do clínquer (TAYLOR, 1997).

O processo de hidratação do C_3A gera uma grande quantidade de calor: cerca de 1260 J/g para a fase cristalina pura (BULLARD et al., 2011b; SCRIVENER; NONAT, 2011). Os produtos de hidratação formados são hidróxidos de alumínio e cálcio ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$) ou hidróxidos de alumínio (C_2AH_8 , C_4H_{13} e C_4H_{19}), os quais são fases metaestáveis, que mais tarde são transformadas em um produto tipo hidrogranada (C_3AH_6) estável. O rápido tempo de pega do C_3A é controlado pela adição de uma fonte de sulfato de cálcio para desacelerar a velocidade das reações de hidratação do C_3A com água. A presença dos sulfatos afeta consideravelmente o mecanismo de hidratação do C_3A e dois estágios da reação podem ser identificados: inicialmente a reação entre o C_3A , sulfatos e água formando trissulfoaluminato de cálcio hidratado, ou etringita ($Ca_6Al_3(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$, AFt); como o teor de sulfato de cálcio decresce, o C_3A remanescente reage com água e a etringita previamente formada reage para formar produtos do tipo monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm). Portanto, dependendo dos teores de gipsita e água durante a reação em idades mais avançadas de hidratação pode haver a formação de AFm 14 e/ou 12 (as quais são $Ca_3Al_2O_6(SO)_4 \cdot 14H_2O$, $C_4A\$H_{14}$ e $3CaOAl_2O_3CaSO_4 \cdot 12H_2O$, $C_4A\$H_{12}$, respectivamente) (BREVAL, 1976b; QUENNOZ; SCRIVENER, 2012b).

Além disso, apenas recentemente foram melhores apresentados os mecanismos de controle no primeiro estágio das reações (primeira hora de reações) do sistema C_3A -gipsita, esclarecendo como a fonte de sulfato de cálcio, presente no sistema, desacelera as reações

de hidratação (MINARD et al., 2007; POURCHET et al., 2009; SCRIVENER; PRATT, 1984). A partir destes estudos foi desmistificada a teoria de que a formação da fase etringita funcionaria como uma barreira do transporte de íons entre as reações de hidratação (BROWN; LIBERMAN; FROHNSDORFF, 1984; COLLEPARDI et al., 1978; STEIN, 1964).

Ainda que grandes avanços tenham sido conquistados ao longo dos anos de estudo da hidratação das fases do cimento, ainda há grandes lacunas frente ao comportamento de cada fase cristalina do C_3A diante a sua hidratação. Trabalhos anteriores têm mostrado que a hidratação entre o C_3A cúbico e ortorrômbico ($Na-C_3A$) ocorre de diferentes maneiras, formando distintos produtos de hidratação e morfologias (BOIKOVA et al., 1977; JUENGER; JENNINGS, 2001; KIRCHHEIM et al., 2009, 2010, 2011; MYERS et al., 2017; STEPHAN; WISTUBA, 2006b; WISTUBA et al., 2007).

Pesquisas apontam diferenças deste comportamento sobre a reatividade no processo de hidratação do C_3A , sendo em alguns casos a estrutura cristalina cúbica mais reativa do que a ortorrômbica na ausência de sulfato de cálcio (BOIKOVA et al., 1977; KIRCHHEIM et al., 2011; MORTUREUX; HORNAIN; REGOURD, 1980; MYERS et al., 2017; STEPHAN; WISTUBA, 2006b; TAYLOR, 1997), entretanto verificam-se trabalhos que relatam que a estrutura cristalina ortorrômbica é mais reativa na ausência de sulfato de cálcio (GLASSER; MARINHO, 1984; MASSAZZA; DAIMON, 1992; PAURI; COLLEPARDI, 1987; SAMET; SARKAR, 1997).

No entanto, tais estudos da reatividade do C_3A na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio não seguiram as mesmas condições de ensaios na maioria das vezes, possibilitando resultados específicos para condição estudada. Em alguns casos, autores analisaram a reatividade do C_3A em presença de outras fases do clínquer Portland, como por exemplo: Mortureux et al. (1980) apresentaram seus resultados diante do sistema C_3S-C_3A com relação água/sólidos (a/s) de 0,35; Samet e Sarkar (1997) estudaram o C_3A baseado em resultados de hidratação com clínqueres utilizando a relação a/s de 0,5; Boikova et al. (1977) sintetizaram suas amostras com teor máximo de Na_2O de 6%, entretanto com residual de CaO de 3% nas mesmas, além da relação a/s de 0,80.

Em outros casos, foram estudadas amostras em elevada diluição e/ou utilização de água saturada com hidróxido de cálcio, a exemplo de Glasser e Marinho (1984) que avaliaram a hidratação utilizando água saturada com hidróxido de cálcio com relação a/s de ~360 (altamente diluído).

Estudos com os aluminatos na presença de fontes de sulfato apontam que a estrutura cristalina ortorrômbica foi mais reativa do que a cúbica (KIRCHHEIM et al., 2011), ou ainda, as análises de Stephan e Wistuba (2006) que especificaram uma maior reatividade para o

caso de dopagem com potássio (K-C₃A) quando comparado com C₃A dopado com sódio (Na-C₃A). Por outro lado, Odler e Wonnemann (1983), e Samet e Sarkar (1997) indicaram que a fase cúbica do C₃A foi mais reativa do que a fase ortorrômbica (Na-C₃A).

Myers et al. (2017), em estudos da hidratação do C₃A cúbico e ortorrômbico com relação líquido/sólidos (l/s) de 10 e gipsita/C₃A de 0,4, relataram que pastas de C₃A ortorrômbico com gipsita apresentam, ao longo da hidratação, o consumo mais acelerado da gipsita quanto comparadas a pastas com C₃A cúbico. No entanto, no final de 48 horas de hidratação ambas amostras mostraram mesmo calor acumulado.

Entretanto, assim como para estudos sem a presença de uma fonte de sulfato de cálcio, também são diferentes as condições de ensaios e análise da influência do C₃A na hidratação:

- Kirchheim et al. (2011) estudaram a hidratação do C₃A cúbico e ortorrômbico (dopagem com sódio, Na-C₃A) na presença de gipsita com relações de solução/aluminatos de 5 ml/g, 10 ml/g e 50 ml/g (soluções saturadas com hidróxido de cálcio);
- Odler e Wonnemann (1983) estudaram o efeito dos alcalis incorporados nos clínqueres na hidratação do cimento Portland. Os autores apresentaram seus resultados mediante influência de outras fases de clínquer Portland (produção sintética de clínquer em laboratório). Os clínqueres foram moídos com gipsita, mantendo uma proporção de 3,0% de SO₃. As pastas foram confeccionadas com relação água/aglomerante de 0,5 em ambiente de 20 °C;
- Stephan e Wistuba (2006) estudaram o refinamento da estrutura cristalina e comportamento da hidratação de aluminatos tricálcico. Assim, realizaram estudos com relação água/aglomerante de 0,75 e C₃A/SO₃ de 12;
- Samet e Sarkar (1997) estudaram a influência do tipo da fonte de sulfato de cálcio nas primeiras horas das reações de hidratação de clínqueres contendo diferentes combinações de álcalis. A relação de água/aglomerante usada foi de 0,5 com adição da fonte de sulfato de cálcio mantendo um nível de 2,5% de SO₃ na mistura;
- Myers et al. (2017) estudaram a solução química da hidratação do C₃A cúbico e ortorrômbico. Foi utilizada uma relação líquido/massa de sólidos de 10, sendo a gipsita misturada com C₃A antes da adição de água deionizada e a relação molar de C₃A/gipsita de ~0,15. Ainda, um redutor de água sulfonato de polinaftaleno (PSN) foi adicionado a algumas amostras com relação em massa de 0,06 PNS:1 cub-C₃A.

Grande maioria destes estudos foram obtidos com a utilização de amostras sintéticas puras, ou seja, aluminatos tricálcicos puros, produzidas em laboratório em condições de alto controle tecnológico. Sabe-se que durante a clínquerização os compostos formados, principalmente os aluminatos tricálcicos, são afetados por vários fatores incluindo o tipo de combustível utilizado na chama do forno rotativo ou na matéria prima. Estas condições de produção na indústria modificam não somente a formulação dessas moléculas, mas também, seu comportamento durante as reações de hidratação (CHRISTENSEN et al., 2004).

Uma das razões do uso de amostras sintéticas seria pela complexidade do estudo de sistemas multifásico como é o caso do clínquer Portland, aliado ao fato de que a completa separação mecânica utilizando somente propriedades físicas seja quase impossível, uma vez que as fases do clínquer raramente encontram-se fraturadas ao longo do contorno do grão (GUTTERIDGE, 1979). Outra razão é a facilidade dos estudos em fases puras, as quais resultam em um número menor e previsível, muitas vezes, dos produtos de hidratação.

No entanto, estudos através de amostras extraídas de clínquer Portland ratificariam as assertivas das análises realizados com amostras sintéticas diante de exemplares mais próximos da realidade industrial. Logo, a técnica de dissolução seletiva mostra-se como uma ferramenta importante e eficiente na extração das fases do clínquer. Esta é empregada comumente na caracterização dos minerais industriais, sendo utilizada na engenharia civil como uma técnica alternativa para determinação do teor de adições minerais (escória de alto forno, sílica ativa ou metacaulim) no cimento Portland ou para aumento da concentração de fases de interesse para posterior análise (BRUNET et al., 2010; GOBBO, 2009; KOCABA; GALLUCCI; SCRIVENER, 2012; LUKE; GLASSER, 1988, 1987; OUESLATI; DUCHESNE, 2014; WEI et al., 2012).

Além disso, há a influência do tipo de fonte de sulfato de cálcio utilizada quando estudados aluminatos na presença de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou anidrita (CaSO_4 – comumente utilizada na Ásia (WANG et al., 2012)), os quais são geralmente incorporados ao cimento Portland (BULLARD et al., 2011).

Diante deste cenário, este trabalho propõe elucidar os aspectos que envolvem a hidratação até a primeira hora do C_3A , analisando a influência de sua estrutura cristalina, cúbica e ortorrômbica, mediante a interação com a gipsita e a anidrita. Para tanto, a hidratação de fases sintéticas produzidas em laboratório foi comparada com a de fases cristalinas extraídas de clínqueres Portland. A abordagem do estudo de hidratação através de fases extraídas de clínquer não é amplamente investigada, apesar de estudos anteriores já relatarem a importância de pesquisas nesta linha.

1.1 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a hidratação dos aluminatos tricálcico cúbico e ortorrômbico extraído de clínqueres Portland a partir de dissolução seletiva e de fases sintéticas produzidas em laboratório na presença e na ausência de gipsita e anidrita.

Diante desta proposta os objetivos secundários da pesquisa são:

- a) verificar a eficiência da técnica de dissolução seletiva na extração dos aluminatos em amostras de clínquer de cimento Portland sem danificar ou alterar estas fases;
- b) verificar as diferenças de reatividade das fases aluminatos sintéticas (produzidas em laboratório) e extraídas, durante a primeira hora de hidratação;
- c) analisar os produtos de hidratação formados na ausência e na presença de dois tipos diferentes de fontes e concentrações de sulfato de cálcio;
- d) analisar de que forma a relação gipsita/C₃A em solução saturada com CH influenciam a hidratação de cada fase (C₃A cúbico e ortorrômbico) sintética ou extraída, observando a formação de etringita.

2 ALUMINATOS TRICÁLCICOS: ESTRUTURAS CRISTALINAS E PRODUTOS FORMADOS NA HIDRATAÇÃO

2.1 INTRODUÇÃO

O cimento Portland é um material hidráulico o qual, fundamentalmente, é produzido pela pulverização de clínqueres consistindo essencialmente de silicatos e aluminatos de cálcio hidráulicos de natureza cristalina, e um baixo teor de uma ou mais formas de sulfato de cálcio. Os clínqueres após sinterização têm nódulos de dimensões em média entre 5-25 mm. Este processo de fusão é realizado através de proporção e composição aceitáveis de matérias-primas (calcário, argila, entre outras), ocorrendo em altas temperaturas (MEHTA; MONTEIRO, 2013).

A proporção individual das fases cristalinas, bem como sua composição, obtidas do clínquer Portland após sinterização influenciam diretamente as propriedades do cimento como o tempo de pega e o desenvolvimento da resistência mecânica (STEPHAN; WISTUBA, 2006).

O tamanho e forma dos cristais encontrados no clínquer Portland são influenciados pelo processo de queima durante sua clinquerização, como: chama do forno rotativo, tempo de queima, temperatura máxima atingida, atmosfera dentro do forno rotativo, resfriamento realizado, entre outros (GOBBO, 2009).

A Figura 1a ilustra uma representação esquemática do corte seccional de um grão de cimento comum, apontando as morfologias das principais fases cristalinas encontradas. A Figura 1b ilustra uma seção polida de clínquer Portland obtida por microscopia óptica, exibindo uma distribuição relativa heterogênea.

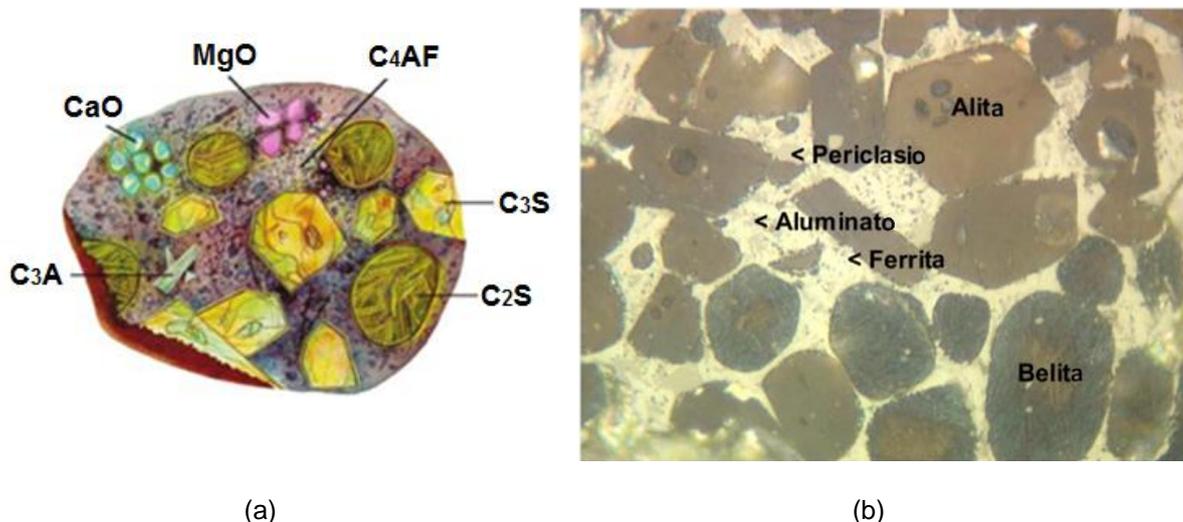


Figura 1 – Visualização das principais fases cristalinas. (a) Representação de uma seção de um grão de cimento anidro (BISHOP; BOTT; BARRON, 2003 - modificado); (b) Seção polida de clínquer de cimento Portland. (STUTZMAN; LEIGH, 2002 - modificado)

A alita, também conhecida como silicato tricálcico (Ca_3SiO_5 , C_3S), constitui cerca de 50-70% do clínquer Portland (ODLER, 1998), entretanto nos clínqueres mais atuais este teor pode chegar até 90%, sendo assim, é a fase de maior teor presente neste material. Esta fase pode ser modificada em sua composição e estrutura cristalina pela presença de impurezas, tais como Mg^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} . Reage relativamente rápido com água, e no CP é a fase mais importante para o desenvolvimento da resistência mecânica para idades de até 28 dias (ODLER, 1998).

O silicato dicálcico (Ca_2SiO_5 , C_2S , belita) é a segunda maior fase constituinte do clínquer de cimento Portland, com cerca de 15-30% (TAYLOR, 1997), e assim como a fase alita, teve seu teor modificado diante a necessidade cada vez maior de velocidade de cura nos cimentos Portland atuais. Reage lentamente com a água, deste modo contribui pouco para a resistência nos primeiros 28 dias, mas contribui substancialmente na resistência mecânica ao longo do tempo. Contudo, esta fase ainda pode ser modificada pela incorporação de impurezas, tornando-se uma fase β -polimorfo (TAYLOR, 1997).

Outra fase cristalina importante é o ferroaluminato tetracálcico ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$, C_4AF , ferrita), a qual constitui cerca de 5-15% do clínquer de cimento Portland. Esta fase é substancialmente modificada em sua composição pela variação na relação Al/Fe e incorporação de impurezas. A reatividade no processo de hidratação é dependente de sua composição cristalina e/ou características como imperfeições geradas pela presença de impurezas. Nas primeiras horas sua taxa de hidratação é elevada, e em idades mais avançadas, é intermediária entre as taxas de hidratação das fases alita e belita (ODLER, 1998).

A fase pesquisada neste estudo, a qual constitui entre 5-10% da maioria dos clínqueres de cimento Portland, é o aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, C_3A) (ODLER, 1998; TAYLOR, 1997) e será abordada em maior profundidade nos próximos itens.

2.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO C_3A

Um dos primeiros estudos experimentais sobre a estrutura cristalina das fases aluminatos foi conduzido por Steele e Davey em 1929, porém, a estrutura cristalina do C_3A somente foi reportada a partir dos estudos de Mondal e Jeffery, em 1975 (MANZANO; DOLADO; AYUELA, 2009).

O C_3A possui estrutura cristalina cúbica, com $a^1=1,5263$ nm, grupo espacial² $\text{Pa}3$ e $Z^3=24$; a estrutura cristalina é formada por íons Ca^{2+} e 6 anéis tetraedros de AlO_4 , de formula Al_6O_{18} ¹⁸⁻. Esses anéis têm átomos de alumínio os quais se encontram em seis extremidades do cubo (Figura 2). A célula unitária é composta de 64 (4^3) subcelas, de tamanho de borda 0,3816 nm. Destas subcelas, 8 são ocupadas por anéis Al_6O_{18} . Os íons Ca^{2+} estão presentes no centro do corpo de algumas das células remanescentes e próximos dos cantos de outros, com estes últimos possuindo coordenação octahedral, enquanto que dessas subcelas o centro dos corpos é irregular, quer seja com 5 ou 6 átomos de oxigênio com tamanho de 0,28 nm (MONDAL; JEFFERY, 1975; TAYLOR, 1997).

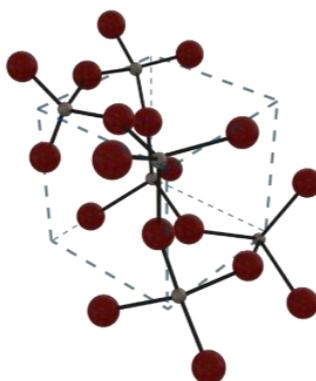


Figura 2 – Anel de Al_6O_{18} na estrutura do C_3A , mostrando as situações dos átomos de alumínio próximos aos cantos do cubo (TAYLOR, 1997 - modificado).

¹ Parâmetro de rede de comprimento de uma célula unitária (CALLISTER JR., 2012).

² Grupos espaciais são resultantes das operações de simetria de cada um dos 32 grupos pontuais cristalográficos aplicadas aos 14 retículos de Bravais. Os 230 grupos espaciais descrevem, de maneira unívoca, todo arranjo de objetos idênticas, dispostos em um retículo periódico infinito (CALLISTER JR., 2012).

³ Classificação dos isômeros quanto sua distribuição espacial em cis (Z; do mesmo lado, juntos, no mesmo lado do plano de simetria) ou trans (E; em lados opostos do plano de simetria) (CALLISTER JR., 2012).

O C_3A pode ser modificado em sua estrutura cristalina pela incorporação de impurezas, especialmente o Si^{4+} , Fe^{3+} , Na^+ e K^+ (ODLER, 1998). A incorporação de íons sódio (Na^+) ocorre pela substituição de íons cálcio (Ca^+) com inclusão de um segundo íon Na^+ , assim acarretando em uma solução sólida de fórmula geral $Na_{2x}Ca_{(3-x)}Al_2O_6$. A Tabela 1 apresenta os teores aproximados de Na_2O que proporcionam, ou não, a mudança da estrutura cristalina do C_3A , bem como o grupo espacial pertencente. Na ausência de outros íons substituintes, o maior limite de substituição de Na_2O é 5,7% (TAKEUCHI; NISHI, 1980; TAYLOR, 1997).

Tabela 1 – Modificações na estrutura cristalina do C_3A com fórmula geral $Na_{2x}Ca_{(3-x)}Al_2O_6$ (TAYLOR, 1997).

Teor aproximado de Na_2O (%)	Intervalo da composição (x)	Designação	Sistema cristalino	Grupo espacial
0 – 1,0	0 – 0,04	C_I	Cúbico	Pa3
1,0 – 2,4	0,04 – 0,10	C_{II}	Cúbico	P213
2,4 – 3,7	0,10 – 0,16	$C_{II} + O$	---	---
3,7 – 4,6	0,16 – 0,20	O	Ortorrômbico	Pbca
4,6 – 5,7	0,20 – 0,25	M	Monoclínico	P21/a

A estrutura designada como C_I é a estrutura típica do C_3A puro, com até aproximadamente 1% de Na_2O presente. A estrutura C_{II} é uma menor variante, de menor simetria comparada ao modelo calculado pela Difração de Raios X (DRX), mostrando assim que há uma pequena possibilidade de distingui-las por DRX, ao menos que por precisões muito refinadas de parâmetros de cela, C_{II} , com 2,4% de Na_2O e com $a=1.5248$ nm. No C_{II} , e por analogia também no C_I , os íons adicionais Na^+ são locados no centro dos anéis de Al_6O_{18} (ODLER, 1998; TAYLOR, 1997).

A estrutura O (ortorrômbica) se assemelha às estruturas C_I e C_{II} no que diz respeito à célula unitária a qual é composta de subcelas pseudocúbicas de comprimento de borda $\sim 0,38$ nm, contendo íons Ca^+ e anéis Al_6O_{18} . Um possível arranjo para a composição de fórmula $Na_{0.875}Ca_{8.25}Al_6O_{18}$ (5,7% de Na_2O) obteve $a=1.0877$ nm, $b=1.0854$ nm, $c=1.5135$ nm, $\beta^4=90,1^\circ$, $Z=4$ (ODLER, 1998; TAYLOR, 1997).

A fase C_3A cúbica no clínquer Portland apresenta padrão de DRX caracterizado como fortes picos únicos em $33,3^\circ$, $47,7^\circ$ e $59,4^\circ$ [2θ (Cu $K\alpha_1$)] como ilustrado pela Figura 3a. O composto de estrutura ortorrômbica apresenta padrão de DRX de um forte pico único em aproximadamente $33,2^\circ$ e um mais fraco, pico duplo próximo em $32,9^\circ$ - $33,0^\circ$ (Figura 3b) (REGOURD et al., 1973).

⁴ Parâmetro de rede angular de uma célula unitária (CALLISTER JR., 2012).

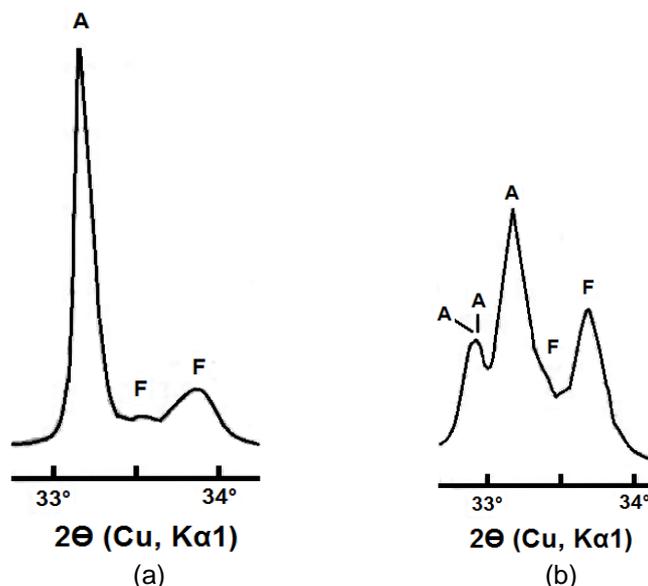


Figura 3 – Picos de fichas de DRX de clínquer Portland. (a) Estrutura cristalina cúbica; (b) Estrutura cristalina ortorrômbica. Os picos marcados como A e F são as fases aluminato e ferrita, respectivamente (REGOURD et al., 1973).

A estrutura cristalina do C_3A pode ser modificada por substituição de outros íons citados anteriormente, como Fe^{3+} e Si^{4+} . Porém, os limites de incorporação são diferentes do sódio, sendo reportados aproximadamente de 2% para SiO_2 , e 3-4% para o Fe_2O_3 (LEE; BANDA; GLASSER, 1982).

As modificações das estruturas cristalinas do C_3A podem ocorrer devido à incorporação de diferentes óxidos advindos da matéria-prima ou combustíveis utilizados no forno para sinterização, ou até mesmo, através da temperatura do processo envolvido na formação desta molécula (GOBBO; AGOSTINO; GARCEZ, 2004).

2.2.1 Modificações na fase C_3A devido aos materiais utilizados na sinterização do clínquer

O polimorfismo da estrutura cristalina do C_3A em clínqueres industriais foi investigada por Gobbo et al. (2004) a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS. A Figura 4 apresenta o C_3A formado a partir de diferentes teores de Na_2O no material sinterizado para produção de clínquer Portland.

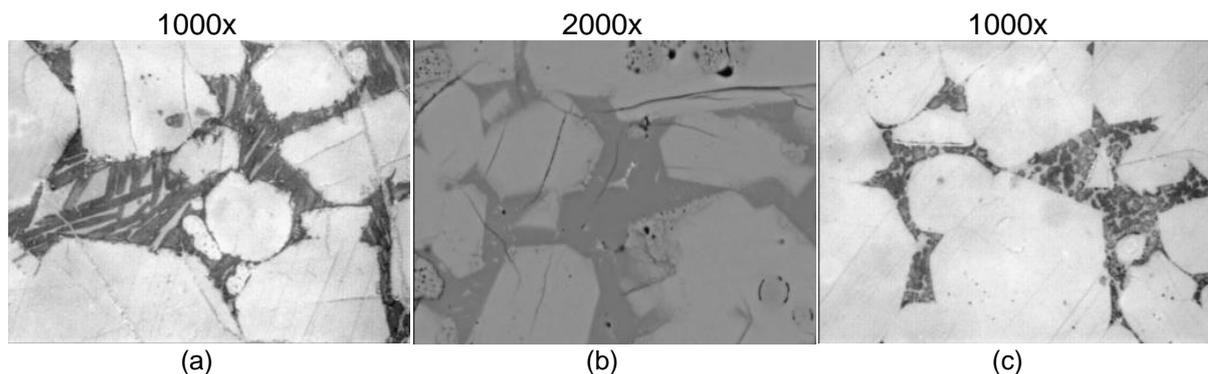


Figura 4 – Fotomicrografia pelo ensaio de MEV do C_3A . (a) formado com alto teor de Na_2O ; (b) formado com baixo teor de Na_2O ; (c) formado com quase que inexistência de Na_2O (GOBBO; AGOSTINO; GARCEZ, 2004).

Segundo os autores, a matéria-prima utilizada para produção do clínquer Portland cinza apresentou um maior teor de K_2O do que Na_2O devido à utilização de diferentes misturas de combustível, como carvão natural e coque de petróleo que apresenta maior presença da substância SO_3 em comparação aos outros combustíveis. Por outro lado, clínqueres Portland branco apresentaram teores variados de Na_2O quando utilizado na sinterização rochas silicosas ou enriquecimento com quartzo fino, tendo óleo como combustível. Além disso, os autores concluíram que nos cimentos brancos estudados o alto teor de Na_2O na composição da matéria-prima conduziu à formação de C_3A ortorrômbico. Contudo, a mudança da matéria-prima por rocha com teores menores de Na_2O permitiu a formação do C_3A cúbico, juntamente com uma quantidade considerável da fase ortorrômbica do mesmo.

A Figura 5 apresenta as diferentes morfologias dos cristais de C_3A ortorrômbico (Figura 5a) e cúbico (Figura 5b), quando utilizado diferentes combustíveis na produção de clínquer Portland cinza. De acordo com Gobbo et al., (2004) este polimorfismo está relacionado ao alto teor de SO_3 liberado na mistura e propiciado pela utilização de coque de petróleo como combustível no processo de sinterização.

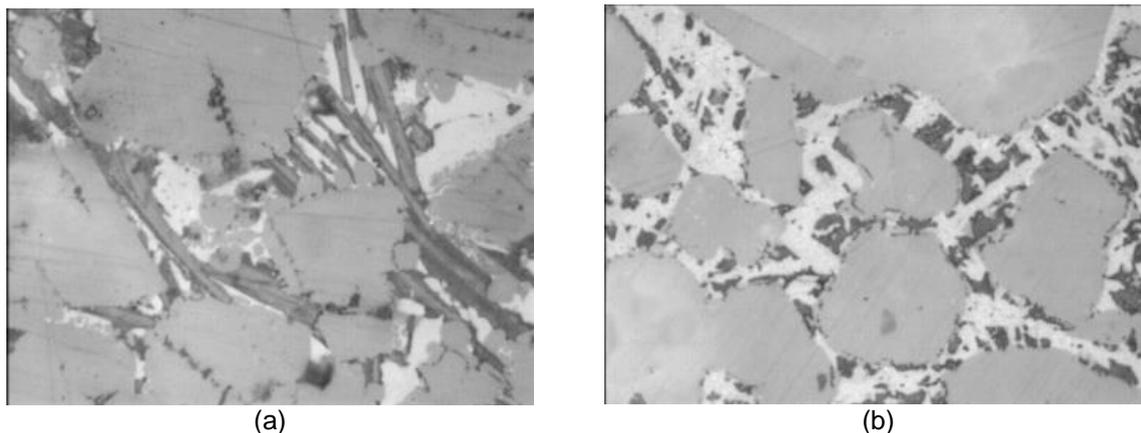


Figura 5 – Fotomicrografia pelo ensaio de MEV com aumento de 1000x do C_3A . (a) formado com alto teor de K_2O - ortorrômbica; (b) formado com baixo teor de K_2O - cúbica (Gobbo et al., 2004).

2.3 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

De acordo com SCRIVENER e NONAT (2011) a hidratação do cimento Portland é um processo pelo qual uma suspensão fluida é transformada em um sólido rígido, em temperatura ambiente, sem necessidade de calor ou outros agentes externos e com variação mínima de volume em massa. Neste processo, ocorrem mudanças químicas e físico-mecânicas do sistema, como o tempo de pega e endurecimento (ODLER, 1998). Segundo BULLARD et al., (2011) a hidratação do cimento Portland se caracteriza por ser uma reação complexa, o que torna difícil a compreensão dos mecanismos e parâmetros individuais de suas fases. Os autores ainda afirmam que o estudo da hidratação oferece significantes desafios científicos sobre as técnicas experimentais e modelos teóricos em multiescala.

A hidratação do cimento Portland é acompanhada principalmente pela liberação de calor e a evolução do calor na sua hidratação, para a tecnologia do concreto, é muito importante. No entanto, o calor de hidratação pode algumas vezes ser um obstáculo (estruturas que utilizam grande volume de concreto ou ambientes com elevada temperatura), e outras vezes útil (concretagens em ambiente com inverno rigoroso, tal que a temperatura pode ser muito baixa para fornecer a energia de ativação para as reações de hidratação). A quantidade total e as taxas de calor liberado pela hidratação individual dos componentes podem ser utilizadas como índices de sua reatividade, bem como caracterizando o comportamento de tempo de pega e endurecimento dos cimentos (MEHTA; MONTEIRO, 2013).

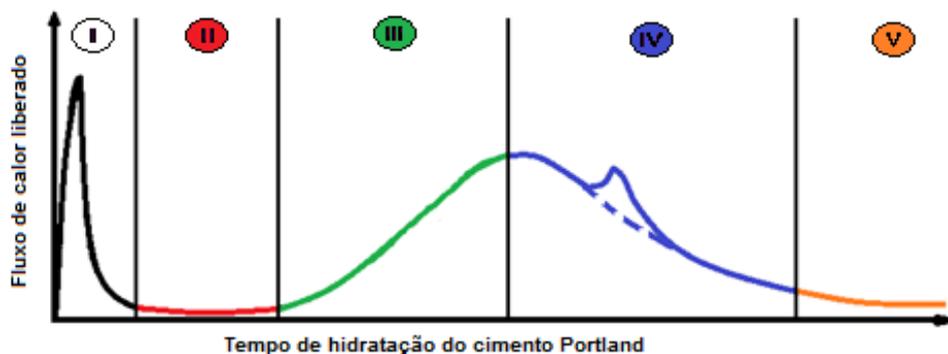
O índice de hidratação é variável para cada fase cristalina contida no clínquer de cimento Portland, sendo caracterizado pela dependência sobre a formação cristalina na queima, estrutura cristalina (tamanho, geometria, imperfeições), distribuição no clínquer, área superficial, entre outros. Dentre as principais fases, a reatividade em ordem crescente é C_2S ,

C_4AF , C_3S e C_3A , visto que as duas últimas fases são as que mais interferem no calor de hidratação (RAMACHANDRAN; BEAUDOIN, 1999).

Bullard et al. (2011) descreveram os mecanismos de hidratação como um conjunto de processos químicos intercorrelacionados, cada um ocorrendo a uma taxa, sendo determinada tanto pela natureza do processo quanto pelo estado do sistema em um dado instante. Estes processos podem operar em série, em paralelo, ou em alguma outra combinação. Cada etapa pode ser resumida da seguinte forma:

- *Dissolução/dissociação*: envolve o destacamento das unidades moleculares advindas da superfície de um sólido em contato com a água (DOVE; HAN, 2007; DOVE; HAN; YOREO, 2005);
- *Difusão*: descreve o transporte dos componentes em solução através do volume de poros da pasta de cimento ou ao longo das superfícies dos sólidos nas camadas de adsorção (ADAMSON; GAST, 1997; MILLS; LOBO, 1989);
- *Crescimento*: envolve a fixação de uma superfície – a incorporação de unidades moleculares nas estruturas dos sólidos cristalinos ou amorfos em sua própria camada de adsorção (BURTON; CABRERA; FRANK, 1951);
- *Nucleação*: inicia a precipitação heterogênea dos sólidos sobre as superfícies dos sólidos ou de forma homogênea na solução (KASCHIEV; ROSMALEN, 2003);
- *Complexação*: reações entre íons simples para formar íons complexos ou adsorver complexos moleculares nas superfícies sólidas (MOREL, 1983; STUMM; MORGAN, 1972);
- *Adsorção*: acúmulo de íons ou outras unidades moleculares em uma interface, assim como a superfície das partículas sólidas em um líquido (ADAMSON; GAST, 1997; MOREL, 1983).

A Figura 6 apresenta uma representação das cinco etapas do processo de liberação de calor durante a hidratação do cimento Portland (JAWED; SKALNY; YOUNG, 1983; QUARCIONI; CINCOTTO, 2008; ZAMPIERI, 1989). A termodinâmica das reações químicas permite a visualização deste perfil a partir da determinação do perfil calorimétrico de uma pasta de cimento Portland.



I – Estágio inicial ou de pré-indução; II – Período de indução; III – Período de aceleração; IV – Período de desaceleração; V – Período de reação lenta.

Figura 6 – Esquematização do processo de liberação de calor durante a hidratação do cimento Portland. (baseado nos trabalhos de JAWED; SKALNY; YOUNG, 1983; QUARCIONI; CINCOTTO, 2008; ZAMPIERI, 1989)

Durante o primeiro período de pré-indução, o silicato tricálcico (C_3S) e o aluminato tricálcico (C_3A) entram em contacto com água e começam a reagir durante os primeiros 15-20 minutos. No segundo período, conhecido como dormência ou indução, a taxa de reação do C_3S e C_3A diminuem, podendo estender-se durante algumas horas. Quando presente o sulfato de cálcio hidratado, a fase etringita ($6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_4 \cdot 32H_2O$) começa a formar-se como principal produto de hidratação do aluminato tricálcico (C_3A). No terceiro período, conhecido como de aceleração, ocorre a cristalização do hidróxido de cálcio (portlandita, $Ca(OH)_2$) e tobermorita ($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot xH_2O$) formados a partir da hidratação do C_3S , sendo caracterizado o início de pega do material, com a taxa de calor aumentando de forma significativa até seu valor máximo. O quarto período, chamado de pós-aceleração, é caracterizado por uma desaceleração da taxa de reação, e neste período há uma formação contínua de produtos de hidratação. Após a quarta fase, existe apenas uma lenta formação de produtos, por meio de reações de difusão controlada, caracterizada pelo quinto período (DWECK et al., 2003).

A Figura 7 ilustra um pico amplo e intenso através da calorimetria associado à formação do AFm em cimentos com 2,4% (em massa) de adição de SO_3 , o qual é frequentemente confundido com um ombro observado após o pico principal do silicato. Embora este ombro observado encontre-se em uma etapa de aceleração da hidratação da fase aluminato e corresponda ao ponto em que o sulfato de sódio é exaurido, o principal produto de hidratação do aluminato até este momento ainda é a etringita. Entretanto, esta etringita é formada a partir do sulfato previamente absorvido na fase C-S-H (GALLUCCI; MATHUR; SCRIVENER, 2010).

O segundo pico (Figura 7), detectado através de leitura de dados de calorimetria, em cimentos Portland convencionais, pode ocorrer após um importante pico de hidratação atribuído à fase alita (≈ 10 horas) (LERCH, 1946 *apud* BULLARD et al., 2011), sendo que é relevante destacar

neste estudo o alto teor de C_3A ($\approx 14\%$ definido por Bogue) encontrado nas amostras. Os autores salientaram que devido ao baixo teor de adição de SO_3 de $1,5\%$ (em massa), um pico intenso e agudo, correspondente à reação de hidratação da fase aluminato para formar a fase AFm, ocorreu antecipadamente e a reação de hidratação da fase alita foi atrasada e suprimida. Já com $2,4\%$ (em massa) de adição de SO_3 , a qual o autor relatou correspondente à sulfatação adequada, um pico típico da reação de hidratação da alita ocorreu primeiramente precedido por um pico largo e agudo correspondente à transformação de C_3A em AFm. Entretanto, para o cimento com $3,5\%$ (em massa) de adição de SO_3 , a qual corresponderia a um teor mais próximo da composição incorporada nos cimentos datados da década de 40, a fase AFm não foi detectada até 50 horas de hidratação.

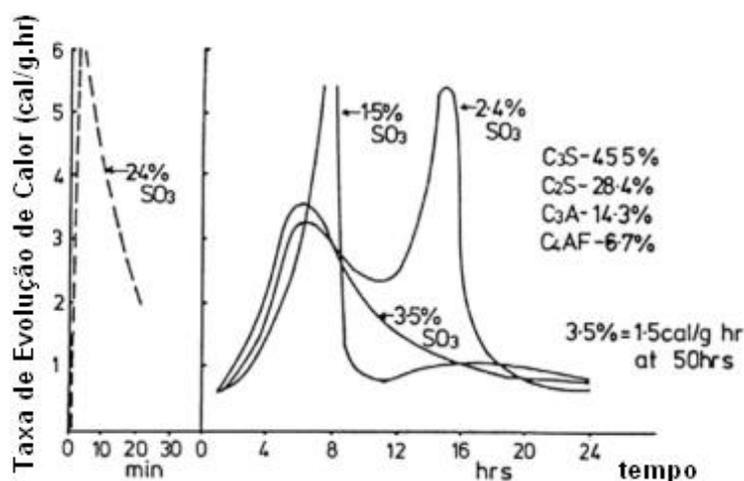


Figura 7 – Calorimetria de cimento Portland com diferentes adições de gipsita (LERCH, 1946 apud BULLARD et al., 2011 - modificado).

Em seguida, um pico amplo e de baixa intensidade pode ser identificado entre 20-30 horas (Figura 8), o qual parece correlacionar com a formação das fases AFm. Conclusões em relação às reações químicas pode se tornar complexa até este estágio devido a qualquer uma das várias fases AFm que podem ser formadas, dependendo da temperatura e da disponibilidade de íons carbonato ou outros ânions como os cloretos (BULLARD et al., 2011).

Mesmo com apenas sulfato (proveniente da gipsita) presente, assumiu-se que o AFm se formou primeiro, mas este pode, em último caso, converter-se para uma solução com hidroxialuminato. Estas observações indicaram a complexidade quando apenas correlacionam-se à hidratação do C_3A com a fase alita na presença de uma fonte de sulfato de cálcio (BULLARD et al., 2011).

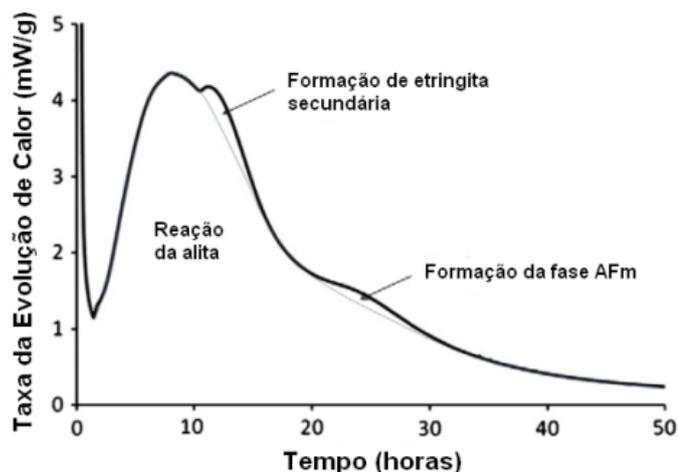


Figura 8 – Calorimetria de cimento Portland (BULLARD et al., 2011 - modificado).

Várias revisões tem sido reportadas sobre os mecanismos que governam a cinética de hidratação em materiais cimentícios (TAYLOR, 1997). Sua problemática envolve a origem do mecanismo do período de indução, os mecanismos de controle de taxa durante o período de aceleração, os fatores mais importantes responsáveis para subsequente desaceleração da hidratação, entre outros. Além disso, muitos avanços estão sendo feitos através do desenvolvimento de técnicas experimentais e modelos teóricos (BULLARD et al., 2011) e também através do estudo de fases puras.

Hoje é absolutamente claro que a hidratação é fundamentalmente um processo de dissolução-precipitação. Há 100 anos a primeira Conferência de Química do Cimento, realizada em Londres, debateu opiniões apoiando-se nos conceitos de hidratação “através da solução”, defendido por Le Chatelier, e da teoria do estado sólido, proposta por outros pesquisadores. Desde aquela época, o conhecimento das estruturas cristalinas das fases anidras e hidratadas deixa claro que não se pode transformar uma fase em outra sem a passagem de íons através da solução. Da mesma forma a dissolução de todas as fases anidras deve ser globalmente congruentes, bem como o equilíbrio de carga e da estrutura cristalina impedem a dissolução de certas espécies sem a presença de outras (SCRIVENER; NONAT, 2011).

O trabalho desenvolvido por Scrivener e Nonat (2011) diante do assunto da hidratação dos materiais cimentícios faz uma abordagem generalizada do processo de hidratação, assim como, sobre a preditividade do sistema através de variáveis como: taxa de dissolução, taxa de precipitação, dependência da área de interface entre o sólido e a solução, extensão da interface e energia da interface cristal-solução. Mesmo diante de casos mais simples sobre hidratação de materiais cimentícios, uma das principais conclusões foi que os modelos devem

considerar muitos parâmetros e para serem preditivos estes parâmetros devem estar relacionados com a física e química do sistema, em vez de dados empíricos simplesmente encaixados. Nenhum desses modelos é perfeito devido, provavelmente, à dependência sobre o tipo de algoritmo escolhido, não sendo possível levar todos os parâmetros em consideração.

A seguir serão observados pontos referentes à hidratação dos aluminatos tricálcicos na presença e ausência de uma fonte de sulfato de cálcio, detalhando os mecanismos de reação e morfologia dos produtos de hidratação formados.

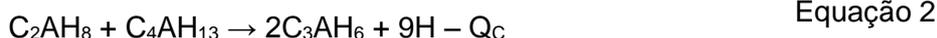
2.4 HIDRATAÇÃO DO C₃A CÚBICO E ORTORRÔMBICO NA AUSÊNCIA DE SULFATO DE CÁLCIO

A hidratação do C₃A na ausência de sulfato de cálcio exibe uma cinética de reação elevada, diferentemente do comportamento verificado para a fase C₃S, a qual apresenta menor calor liberado durante os primeiros instantes em relação ao C₃A, sendo para este último a pega é considerada quase que instantânea (BULLARD et al., 2011b).

A seguir, serão verificados os principais pontos em relação ao mecanismo das reações, influência da forma cristalina do C₃A e a morfologia dos produtos formados no processo de hidratação na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio.

2.4.1 Mecanismo da reação

Na hidratação inicial do C₃A são formadas fases metaestáveis, cuja estrutura cristalina é hexagonal, em forma de aluminatos dicálcicos (C₂AH₈) e tetracálcicos (C₄AH₁₃) (BREVAL, 1976a; CORSTANJE; STEIN; STEVELS, 1973, 1974a, 1974b; TAYLOR, 1997). Estas primeiras reações são dispostas pela Equação 1 e Equação 2 (POMMERSHEIM; CHANG, 1986):



onde: Q_X e Q_C representam o calor emitido e absorvido correspondente para a formação, respectivamente, dos hidratos hexagonal e cúbico.

A Equação 1 representa a formação do conjunto de hidratos metaestáveis primeiramente formados. A formação da fase estável de hidrogranada (C₃AH₆) (Equação 2) inicia-se entre 25 minutos em condições de temperatura ambiente (CORSTANJE; STEIN; STEVELS, 1973),

sendo que a taxa de transformação para a fase aumenta com o aumento da temperatura (BULLARD et al., 2011b).

As taxas de evolução de calor (dQ/dt) propiciam evidência indireta para ambas as reações citadas acima nas equações 1 e 2. Dois picos desta evolução de calor são comumente encontrados. O primeiro, o qual provavelmente corresponde à Q_x , ocorre logo após o início da hidratação, enquanto o segundo pico, o qual aparece relacionado com a conversão dos hidratos hexagonais intermitentes para a fase cúbica, ocorre após algumas horas (POMMERSHEIM; CHANG, 1986). A Figura 9 ilustra esta evolução de calor mediante comparação de dados experimentais de Stein (1963) com relação água/ $C_3A=1$, e um modelo proposto por Pommersheim e Chang (1986).

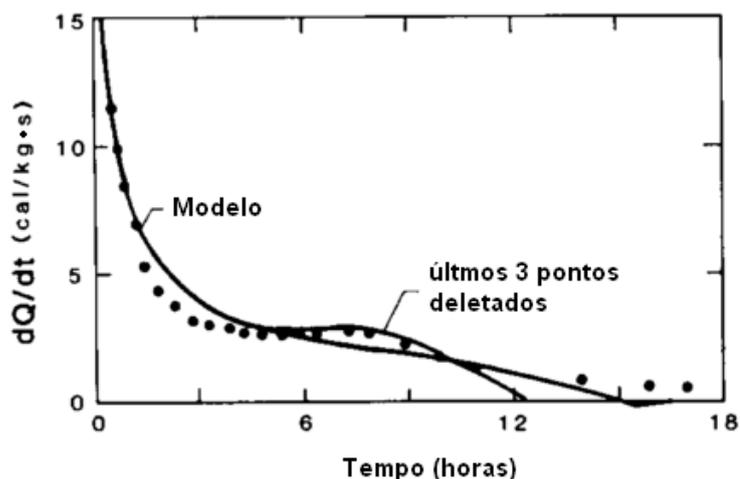


Figura 9 – Comparação de dados experimentais e modelo teórico da hidratação do C_3A puro (POMMERSHEIM; CHANG, 1986 - adaptado de STEIN, 1963).

A nucleação de pequenos grãos de C_3AH_6 , densamente cristalizados, podem ser detectados nos instantes iniciais das reações de hidratação através da técnica de DRX (POMMERSHEIM; CHANG, 1986). Esta fase pode ser formada rapidamente quando o C_3A é misturado com um teor limite de água a temperatura ambiente (NEVILLE, 1963; POMMERSHEIM; CHANG, 1986; STEIN, 1963).

O C_3AH_6 é conhecido por cristalizar-se em diferentes formas cúbicas. Estudos baseados em DRX e análises de diagrama de fases $CaO-Al_2O_3-H_2O$ demonstraram a diferença entre estas fases sendo prováveis misturas incorporadas com composição morfológica de placas hexagonais de C_2AH_8 e C_4AH_{13} . Além disso, curvas de solubilidade destes compostos

mostraram que a hidratação do C_2AH_8 e C_4AH_{13} seriam similares podendo intercrystalizar-se, sendo que o C_2AH_8 pode ser convertido a partir do C_4AH_{13} , mediante um ciclo de desidratação e reidratação reversível, mantendo uma estrutura cristalina hexagonal (POMMERSHEIM; CHANG, 1986).

De acordo com o diagrama de solubilidade apresentado na Figura 10, a fase menos solúvel é a C_3AH_6 , mas a formação desta fase é mais lenta do que as fases C_2AH_8 ou C_4AH_{13} , as quais são mais solúveis, sendo estes dois últimos formados primeiro. No entanto, a formação da fase C_3AH_6 é favorecida em maiores temperaturas (GOSSELIN; GALLUCCI; SCRIVENER, 2010).

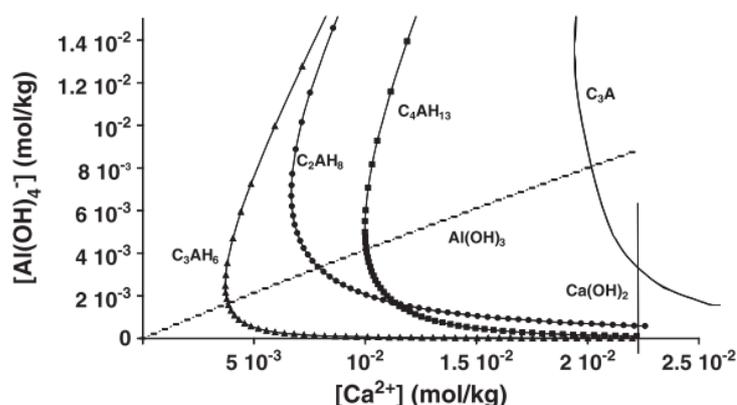


Figura 10 – Curvas de solubilidade das fases hidratadas no sistema $CaO-Al_2O_3-H_2O$. A solubilidade da fase C_3A está representada arbitrariamente, o produto de solubilidade não é bem conhecido (PEREZ, 2002 *apud* SCRIVENER; NONAT, 2011).

A Figura 11 ilustra os dados de DRX da hidratação do C_3A , a uma relação a/c de 1, na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio ao longo do tempo, mostrando claramente que durante as primeiras 24 horas grande parte do C_3A foi hidratado. No período inferior a 28 dias não houve mudança das fases presentes, entretanto a intensidade dos picos foi alterada, bem como a quantidade e/ou a cristalinidade destas fases variou. Observa-se o domínio dos picos em $11,65^\circ$ e $10,75^\circ$ 2θ , referentes ao monocarboaluminato de cálcio (M) e hemicarboaluminato de cálcio (H), respectivamente, provavelmente formados devido carbonatação do C_4AH_{13} (indicado nos picos de DRX na Figura 11 por #) (BLACK et al., 2006).

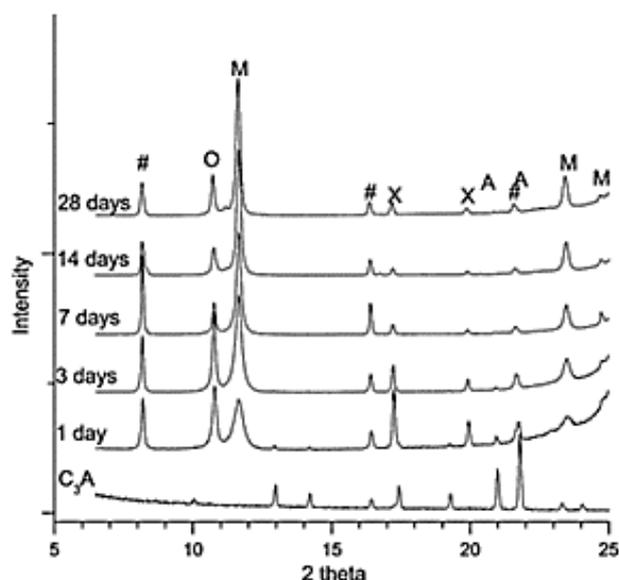


Figura 11 – Ensaio de DRX para pastas hidratadas de C_3A . Legenda: A - C_3A ; # - C_4AH_{19} ; O - $Ca_8Al_2(OH)_{23}$; M - $Ca_4Al_2(OH)_{11}$; X - C_3AH_6 (BLACK et al., 2006).

Christensen e Jensen (2004) estudaram a hidratação do C_3A puro e dopado com sódio ($Na-C_3A$) com substâncias sintéticas e fases extraídas de clínquer Portland, sem a presença de uma fonte de sulfato de cálcio. Os autores realizaram uma investigação *in situ* com utilização da luz Síncrotron ($\lambda = 0,92018 \text{ \AA}$) pela técnica de difração de raios X de ângulo dispersivo com variação de temperatura entre $25^\circ-170^\circ\text{C}$. Em todos os casos estudados foi observado que o produto final foi $Ca_3Al_2(OH)_{12}$. Entretanto, a formação da fase intermediária se diferiu entre amostras extraídas de clínquer Portland e sintéticas: para as amostras extraídas clínquer Portland foi observada a formação de fases $Ca_4Al_2O_7 \cdot xH_2O$, $x = 11, 13$ ou 19 , já quando fases sintéticas foram utilizadas foi observado apenas fase $Ca_4Al_2O_7 \cdot 19H_2O$.

As misturas com fases sintéticas de $Na-C_3A$ (Figura 12), mostraram que o C_4AH_{19} foi formado como uma fase intermediária precursora para a formação do produto final C_3AH_6 . Na Figura 12 pode ser observado que o C_4AH_{19} , bem como o C_3AH_6 , são produzidos imediatamente no início das reações (CHRISTENSEN et al., 2004).

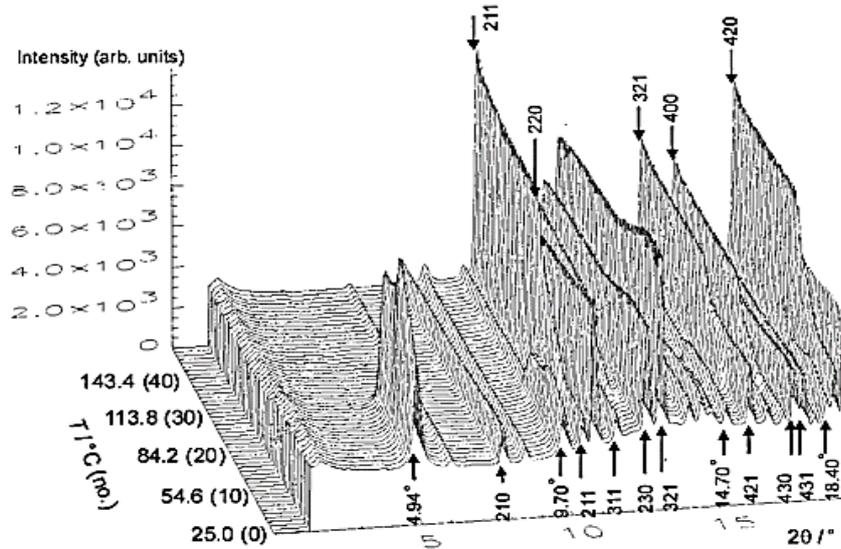


Figura 12 – Difratoograma de DRX de ângulo dispersivos com utilização de luz Síncrotron: Sistema de $\text{Na}_{0,36}\text{Ca}_{2,82}\text{Al}_2\text{O}_6\text{-H}_2\text{O}$ (CHRISTENSEN et al., 2004).

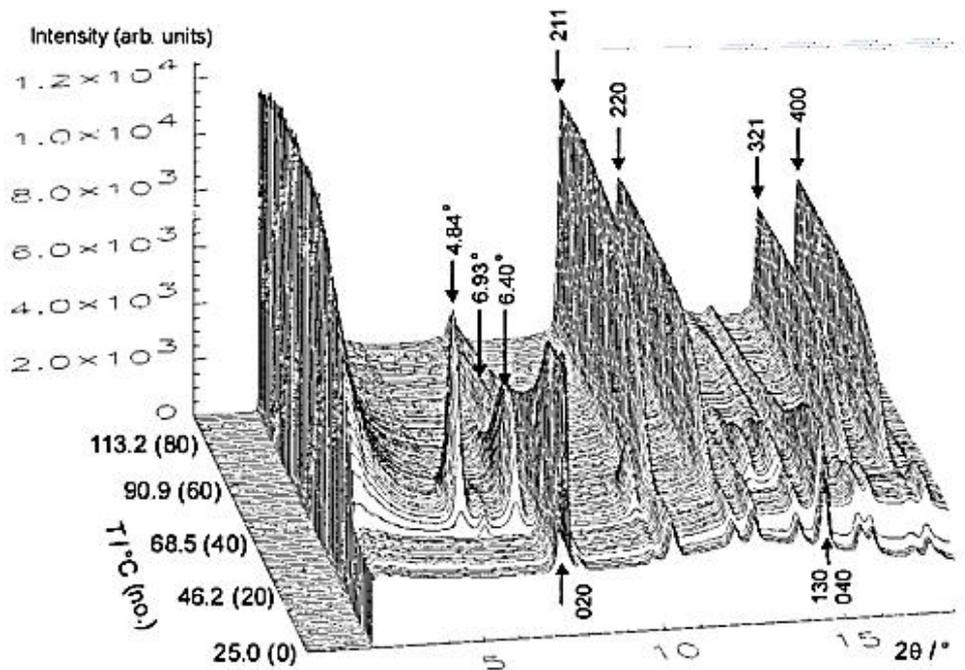


Figura 13 – Difratoograma de DRX de ângulo dispersivos com utilização de luz Síncrotron: Sistema de amostras extraídas $\text{C}_4\text{AF-[Na-C}_3\text{A]-H}_2\text{O}$ (CHRISTENSEN et al., 2004).

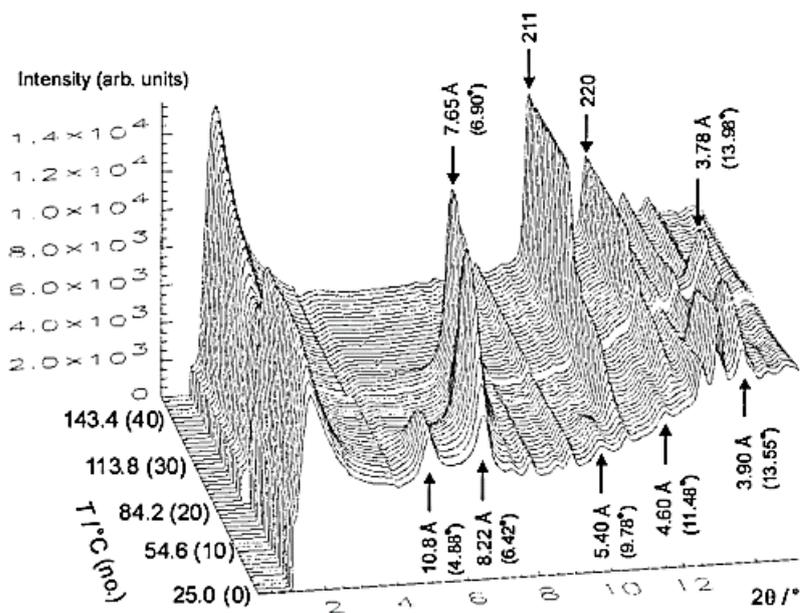


Figura 14 – Difratoograma de DRX de ângulo dispersivos com utilização de luz Síncrotron: Sistema de amostras extraídas C_3A-H_2O , contendo as fases C_3S , $\beta-C_2S$ e C_4AF (CHRISTENSEN et al., 2004).

Entretanto, quando analisados os resultados nas amostras extraídas de clínqueres Portland, os autores observaram resultados diferentes. Para as amostras contendo C_4AF-C_3A (Figura 13) e $Na-C_3A$ (Figura 14), três produtos das reações foram formados antes do produto final C_3AH_6 , sendo eles: C_4AH_{19} , C_3AH_{13} e C_4AH_{11} . Segundo os autores, a ocorrência de um *background* pronunciado em baixo ângulo ($2\theta = 2^\circ$) nestas amostras foi devido a formação de material amorfo. Esta formação de fases amorfas consome água, resultando na conversão da fase C_4AH_{19} em C_3AH_{13} , e mais tarde em C_4AH_{11} (CHRISTENSEN et al., 2004).

Das amostras extraídas os autores argumentam uma maior reatividade para o C_3A cúbico (Figura 14) do que $Na-C_3A$ ortorrômbico (Figura 13), sendo esta última com reatividade similar à amostra sintética (Figura 12) (CHRISTENSEN et al., 2004). Os autores concluíram que os estudos em fases extraídas de amostras de clínquer Portland devem ser acessadas visto que as impurezas afetam sua hidratação.

2.4.2 Influência da forma cristalina do C_3A na hidratação

Diante do aprimoramento do clínquer de cimento Portland mediante estudo de suas fases cristalinas, a fase dos aluminatos tricálcicos foi analisada para melhor compreensão das reações e produtos de hidratação, conforme descrito no item anterior. Entretanto, grande parte dos estudos foram realizados não somente com amostras sintéticas, mas também sob

condições de dosagem diferentes. Além disso, as conclusões acerca da reatividade do C_3A foram distintas frente ao tipo cristalino de sua estrutura, cúbico ou ortorrômbico, na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio.

Assim, a seguir a Tabela 2 descreve os estudos que reportaram maior reatividade da fase cristalina cúbica do C_3A em comparação a fase ortorrômbica com dopagem por sódio é apresentada.

Tabela 2 - Estudos que reportaram maior reatividade da fase cristalina cúbica do C_3A em comparação a fase ortorrômbica com dopagem por sódio

Estudos	Descrição e observações
(BOIKOVA et al., 1977)	sintetizaram suas amostras com teor máximo de Na_2O de 6%, entretanto com residual de CaO de 3% nas mesmas, além da relação a/s de 0,80
(SAMET; SARKAR, 1997)	estudou o C_3A baseado em resultados de hidratação com clínqueres utilizando a relação a/s de 0,5
(STEPHAN; WISTUBA, 2006)	estudaram o refinamento da estrutura cristalina e comportamento da hidratação de aluminatos tricálcico. Assim, realizaram estudos com relação água/aglomerante de 0,75 e C_3A/SO_3 de 12
(KIRCHHEIM, 2008)	estudou a hidratação e os produtos de hidratação dos aluminatos cúbico e ortorrômbico dopado com sódio com relação água/materiais secos de 1,2 mediante água com e sem saturação de hidróxido de cálcio.
(MYERS et al., 2017)	investigaram a solução química da hidratação do C_3A cúbico e ortorrômbico. Foi utilizada uma relação líquido/massa de sólidos de 10, sendo a gipsita misturada com C_3A antes da adição de água deionizada e a relação molar de C_3A /gipsita de ~0,15. Ainda, um redutor de água sulfonato de polinaftaleno (PSN) foi adicionado a algumas amostras com relação em massa de 0,06 PNS:1 cub- C_3A .

Entretanto, também há estudos que reportaram a fase cristalina ortorrômbica, com dopagem por sódio do C_3A , como mais reativa que a fase cúbica (Tabela 3).

Tabela 3 - Estudos que reportaram a fase cristalina ortorrômbica, com dopagem por sódio do C_3A , como mais reativa que a fase cúbica

Estudos	Descrição e observações
(PAURI; COLLEPARDI, 1987)	estudou da hidratação do C_3A com adição de Na_2O em sua composição
(GLASSER; MARINHO, 1984)	o estudo considerou amostras em elevada diluição e/ou utilização de água saturada com hidróxido de cálcio, a exemplo de Glasser e Marinho (1984) que realizaram a hidratação utilizando água saturada com hidróxido de cálcio com relação a/s de ~360 (altamente diluído).

Além disso, como já citado anteriormente, o trabalho de (CHRISTENSEN et al., 2004) demonstra que entre as amostras extraídas houve uma maior reatividade para o C_3A cúbico (Figura 14) do que $Na-C_3A$ ortorrômbico (Figura 13), sendo esta última com reatividade similar à amostra sintética (Figura 12). Além disso, os autores concluíram que os estudos em fases extraídas de amostras de clínquer Portland devem ser acessadas visto que as impurezas afetam sua hidratação. No entanto, os autores não deram continuidade aos estudos.

2.4.3 Morfologia dos produtos formados

Meredith et al. (2004) estudaram a hidratação do C_3A cúbico sintético na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio através de ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) ambiental. Tal técnica permitiu a análise de uma mesma amostra durante o tempo de hidratação, além de possibilitar um ambiente de ensaio da amostra sem a presença de CO_2 . As A hidratação do C_3A com relação água/material seco (a/ms) = 5 durante o tempo de 5 minutos, 1 hora e 8 horas pode ser observada na Figura 15. Inicialmente (Figura 15a) observou-se uma camada semitransparente amorfa. Em seguida, Figura 15b, o desenvolvimento de pequenas placas dentro da camada em gel podem ser evidenciados, os quais provavelmente são aluminatos de cálcio hidratados hexagonais poucos cristalinos (C_2AH_8 , C_4AH_{13} , C_4AH_{19}), estes foram convertidos na fase cúbica mais estável (C_3AH_6) após 8 horas (Figura 15c) (MEREDITH et al., 2004).

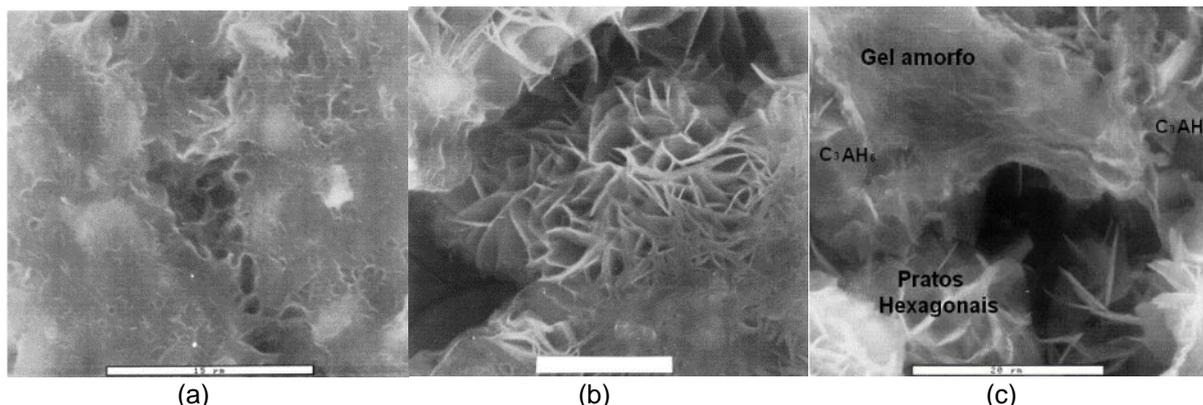


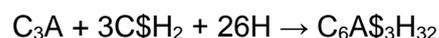
Figura 15 – Hidratação de C_3A com relação água/material seco = 5 através de ensaios em MEV ambiental. (a) 5 minutos de hidratação e barra de escala de $15\ \mu\text{m}$; (b) 1 hora de hidratação e barra de escala de $20\ \mu\text{m}$; (c) 8 horas de hidratação e barra de escala de $20\ \mu\text{m}$ (MEREDITH et al., 2004 - modificado).

2.5 HIDRATAÇÃO DO C_3A CÚBICO E ORTORRÔMBICO NA PRESENÇA DE SULFATO DE CÁLCIO

2.5.1 Mecanismo da reação

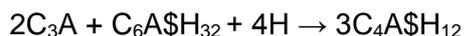
O comportamento de pega instantânea, propiciado pela hidratação do C_3A , é indesejável no concreto, onde um período de trabalhabilidade é necessário antes da pega para permitir o transporte e adensamento do material. O controle dessa reação é realizado com a mistura de uma fonte de sulfato de cálcio ao clínquer durante o processo de moagem.

A compreensão das reações básicas do sistema C_3A /sulfato de cálcio é crucial no entendimento da hidratação do cimento nas primeiras horas (SCRIVENER; WIEKER, 1988). As reações de hidratação podem ser divididas em dois estágios. O primeiro ocorre quando o sulfato de cálcio está presente no sistema e a fase etringita (AFt) é formada (Equação 3). O tamanho dos cristais de etringita formados dependem da quantidade de sulfato de cálcio no sistema.



Equação 3

O segundo estágio das reações começa quando a quantidade disponível de sulfato de cálcio é exaurida, ocorrendo a formação do monossulfoaluminato de cálcio (fase AFm) mediante reação do C_3A remanescente com etringita e água (Equação 4), no entanto esta mesma reação pode formar a fase hidróxi-AFm (Equação 1) dependendo do teor inicial de sulfato de cálcio (BULLARD et al., 2011a; QUENNOZ; SCRIVENER, 2012b; TAYLOR, 1997).



Equação 4

Bullard et al. (2011) relataram que a principal questão acerca dos mecanismos de hidratação do C_3A na presença de sulfato de cálcio está sobre a rápida redução das reações iniciais:

- a formação de etringita diminui a reação pela formação de uma barreira difusiva na superfície do C_3A ;
- algumas outras fases, o AFm, por exemplo, diminui a reação de alguma maneira;
- a reação é diminuída diretamente pela adsorção de algumas espécies de soluto provindas pela dissolução do sulfato de cálcio.

Quennoz e Scrivener (2012) descrevem os estudos mais recentes neste tema, os quais tiveram como foco de pesquisa o mecanismo de controle do primeiro estágio das reações do sistema C_3A /sulfato de cálcio. Duas principais teorias têm sido relatadas durante as últimas décadas, para explicar o fato relacionado a desaceleração das reações iniciais do C_3A , quando na presença de sulfato de cálcio.

A primeira teoria relatava que as reações eram limitadas por uma barreira formada por produtos de hidratação, identificada como sendo de etringita (BULLARD et al., 2011b; COLLEPARDI et al., 1978; STEIN, 1964), da mesma forma a fase AFm era reportada como uma barreira da hidratação (BROWN; LIBERMAN; FROHNSDORFF, 1984; BULLARD et al., 2011; CORSTANJE; STEIN; STEVELS, 1973, 1974a, 1974b; GUPTA; CHATTERJI; JEFFREY, 1973; SCRIVENER; WIEKER, 1988), isto pode ser explicado através do trabalho anteriormente citado de Kuzel e Pollmann (1991). No entanto, evidências já mostraram que a morfologia da etringita (de agulhas finas e prismáticas) se mostra improvável na formação de uma obstáculo substancial para barrar o transporte de íons (SCRIVENER; WIEKER, 1988).

O mecanismo de controle do primeiro estágio das reações do sistema C_3A /sulfato de cálcio também foi foco dos estudos de Scrivener e Wieker (1988) que reportaram algumas observações sobre o tema. A primeira delas é referente ao equilíbrio local predizer a possibilidade da existência de camadas em uma região intersticial entre a partícula anidra de C_3A e a etringita formada; foram reportadas pequenas quantidades de fases AFm como evidências coletadas através de técnicas como a microscopia eletrônica de transmissão (MET), analisando a hidratação *in situ* de uma partícula de C_3A hidratada ao longo do tempo. Observou-se primeiramente uma fase que provavelmente seria a formação de etringita devido

sua morfologia acicular, e possivelmente um produto amorfo entre as partículas de C_3A anidro e a etringita.

A segunda observação de Scrivener e Wieker (1988) foi referente à diferença entre a redução gradual da taxa de calor na formação da etringita e à queda acentuada durante o período de indução na hidratação do C_3S . Sendo assim, este fato poderia inferir que os produtos formados no caso do C_3A são mais permeáveis do que o C-S-H formado inicialmente durante a hidratação do C_3S . Muitos trabalhos reportaram que a formação da etringita é regida por um processo de difusão em contraste com outros trabalhos que indicam que esta formação seria de controle químico, através de evidências de cálculos da energia de ativação, que indicam valores de 1 kcal/mol para controle difusivo e de 12 kcal/mol para controle químico (SCRIVENER; WIEKER, 1988).

A teoria mais atual propõe que a adsorção dos íons cálcio e do sulfato diminui a taxa de reação de hidratação do C_3A (FELDMAN; RAMACHANDRAN, 1966; MINARD et al., 2007; POURCHET et al., 2009; SKALNY; TADROS, 1977), mostrando claramente que a fase aluminato de cálcio, a qual pode ser observada na superfície do C_3A no início das reações, é uma fase de AFm hidratada (MINARD et al., 2007). No entanto, esta fase AFm hidratada forma-se durante a hidratação do C_3A puro, diferentemente quando na presença de uma fonte de sulfato de cálcio (POURCHET et al., 2009). Portanto, esta camada formada não pode ser a origem da diminuição das reações (BULLARD et al., 2011; QUENNOZ; SCRIVENER, 2012).

Ademais, o trabalho realizado por Minard et al. (2007) relata uma taxa constante de hidratação do C_3A durante o primeiro estágio das reações do sistema C_3A /sulfato de cálcio, dando suporte consistente à segunda teoria apresentada anteriormente de inibição por adsorção de íons sulfato em sítios reativos, embora Pourchet et al. (2009) afirmem que a precipitação de etringita pode também ter papel importante controlando a composição da solução (QUENNOZ; SCRIVENER, 2012b).

Além disso, dados reportados sobre o primeiro estágio de reação de hidratação do sistema C_3A /sulfato de cálcio realizados por Quennoz e Scrivener (2012) indicaram uma forte influência da área superficial das partículas de C_3A em relação à taxa de hidratação, com elevada energia de ativação calculada para o sistema neste estágio. Tais conclusões são coerente com as reportadas por Minard et al. (2007) sobre a taxa do mecanismo de controle da dissolução do C_3A frente à adsorção de íons sulfato.

O tempo que a formação de monossulfoaluminato inicia-se é dependente principalmente do teor de sulfato de cálcio presente, mas será também afetado pela reatividade e a distribuição

de tamanho de partícula do C_3A . Normalmente, a relação S/A^5 é de 0,5-1 para o cimento Portland comum. Baseado em trabalhos anteriores sobre calorimetria, o tempo no qual a formação de monossulfoaluminato começa para uma relação $S/A=0,52$ ($a/ms^6=1$, $CH:C_3A^7=1,2$ molar) é de 16 horas. Já para uma relação $S/A=1$ ($a/ms=0,68$, solução saturada de CH) o tempo é de 7 dias. Adições de hidróxido de cálcio (CH) também foram reportadas para o retardo do surgimento da fase monossulfoaluminato, no entanto, tal efeito não foi considerado significativo. Uma vez que a reação de formação do monossulfoaluminato tem início, está se desenvolve rapidamente, e muitas vezes produz um pico duplo na curva de evolução de calor. Apesar de haver poucos trabalhos sobre a cinética da formação de monossulfoaluminato, Pommersheim e Chang (1988) relatam em seu estudo um modelo matemático satisfatório baseado na difusão através de uma fina camada de etringita utilizando dados experimentais (SCRIVENER; WIEKER, 1988).

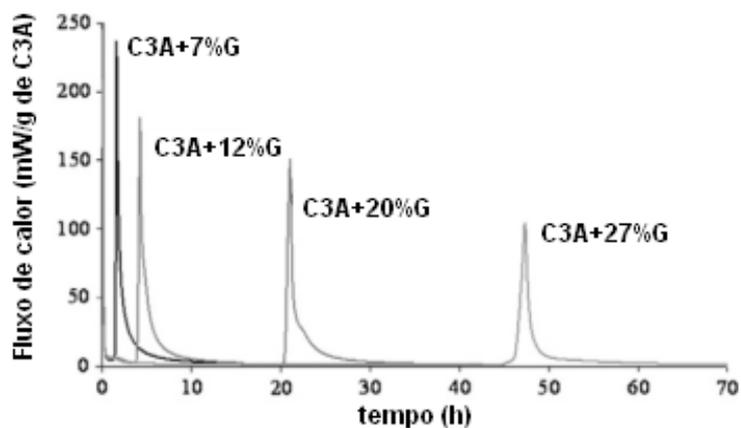
Quennoz e Scrivener (2012) estudaram com maior profundidade a hidratação do sistema C_3A /sulfato de cálcio no segundo estágio das reações, o qual se inicia após esgotamento do sulfato. Os autores, investigaram o desenvolvimento de formação de fases e microestrutura a partir de diferentes temperaturas e diferentes teores de gipsita em termos de cinética. A influência dos parâmetros como área superficial do C_3A e a relação a/ms sobre a cinética das reações foi analisada para identificar o mecanismo de controle da taxa de hidratação.

A Figura 16 apresenta as curvas da evolução do fluxo de calor para duas séries de experimentos, pelos quais pode ser observado o pico exotérmico caracterizando o início do segundo estágio de reações de hidratação de sistemas C_3A /sulfato de cálcio, com a utilização de gipsita como fonte de sulfato de cálcio. Observa-se a influência da área superficial do C_3A devido a utilização de dois lotes diferentes deste material (lote1 Figura 16a e lote 2 na Figura 16b) e do teor de sulfato de cálcio ao longo do tempo (QUENNOZ; SCRIVENER, 2012b). Os autores salientam que mesmo diante de todos os cuidados na padronização da produção destes lotes de C_3A , podem ser observados diferentes taxas das reações de hidratação devido aos diferentes tamanhos de partículas das distribuições granulométricas.

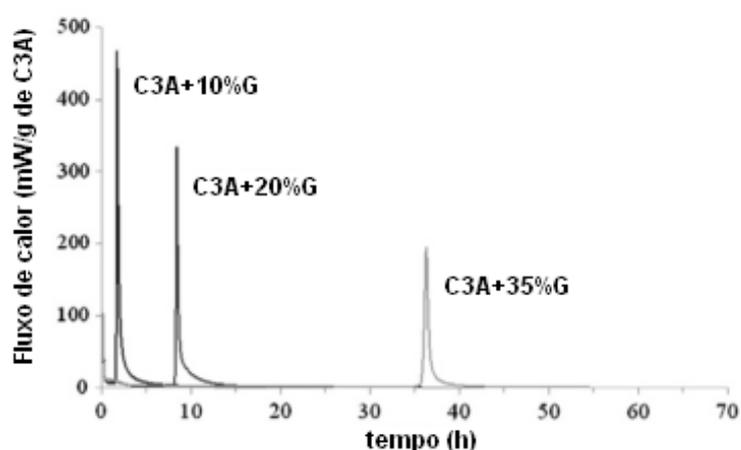
⁵ S/A – relação entre fonte de sulfato de cálcio e fase dos aluminatos de cálcio.

⁶ a/ms – relação água e material seco;

⁷ $CH:C_3A$ – relação hidróxido de cálcio e aluminato tricálcico.



(a)



(b)

Figura 16 – Curvas de fluxo de calor obtidas por calorimetria isotérmica (20°C) do sistema C₃A/sulfato de cálcio com diferentes teores de gipsita. (a) Lote 1; (b) Lote 2. (QUENNOZ; SCRIVENER, 2012 - modificado).

A evolução das fases monitoradas por DRX *in situ* é apresentada na Figura 17. A partir dessa técnica foi possível acompanhar a cinética da evolução das fases durante a hidratação de amostras de C₃A com teor de 35% de gipsita. Observou-se que o C₃A e a etringita dissolvem-se rapidamente e simultaneamente logo após o esgotamento da fonte de sulfato de cálcio presente no sistema (QUENNOZ; SCRIVENER, 2012). No entanto, esses resultados não corroboram com os dados reportados no estudo de Minard et al. (2007) que avaliou amostras diluídas. Segundo Minard et al. (2007) a dissolução da etringita não ocorreria logo após o consumo da fonte de sulfato de cálcio e a formação da fase monossulfoaluminato seria um processo lento.

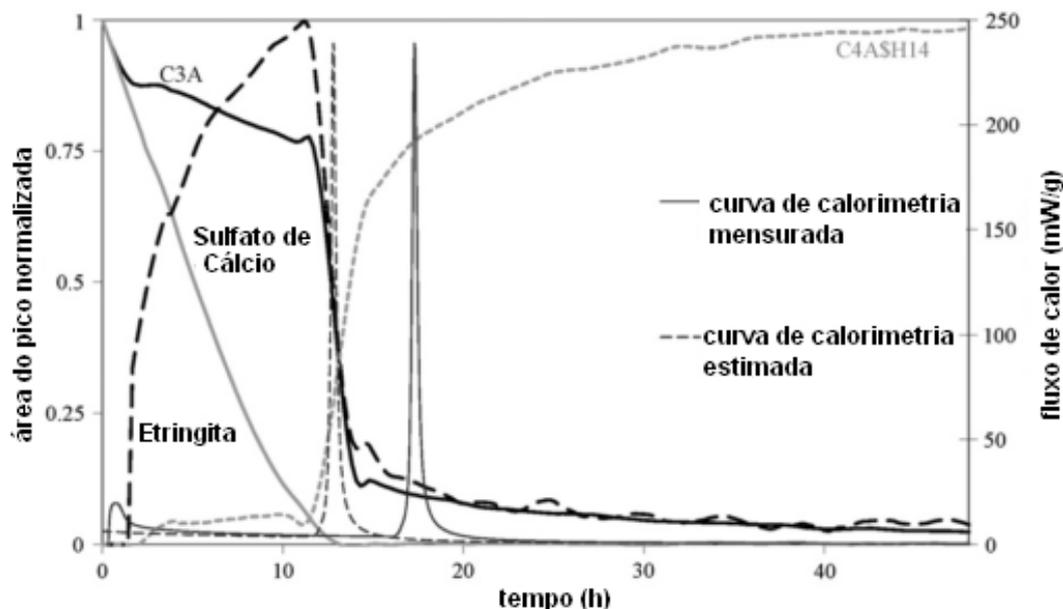


Figura 17 – Evolução das fases monitoradas por DRX *in-situ* e comparadas às curvas de calorimetrias de amostras de C_3A com teor de 35% de sulfato de cálcio (QUENNOZ; SCRIVENER, 2012 - modificada).

2.5.2 Influência de diferentes fontes de sulfato de cálcio

O sulfato de cálcio incorporado ao cimento Portland geralmente apresenta-se na forma de gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), mas a anidrita ($CaSO_4$) é também frequentemente adicionada. O hemidrato ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, bassanita) pode também estar presente devido uma parcial desidratação da gipsita durante a moagem (BULLARD et al., 2011).

Minard et al. (2007), em estudos sobre a hidratação do C_3A em presença de gipsita, relataram a formação das fases etringita e AFm durante o período em que íons sulfato ainda eram presentes na solução. Observou-se a relação direta entre a área superficial das partículas de C_3A diante da quantidade da fase AFm formada e a taxa de formação de etringita. A elevada taxa de dissolução do C_3A mostrada em seus estudos depois de exaurida a quantidade de íons sulfato na solução pode ser justificada pela hipótese de que a adsorção de íons sulfato no C_3A é diretamente responsável pelo retardo da hidratação.

Em algumas partes da China, a anidrita ($CaSO_4$) natural é a forma mais econômica e abundante de sulfato de cálcio em comparação à gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Entretanto, concretos com este cimento contendo anidrita tem encontrado barreiras quando é incorporado aditivos superplastificante ou lignossulfato de cálcio (LC). Quando o LC é administrado com cimento Portland na presença de anidrita, sua compatibilidade é reduzida, ocorrendo pega rápida do cimento. A solubilidade da anidrita é reduzida e a hidratação do C_3A é acelerada.

Em casos extremos, a pega inicial do cimento é de 10 minutos, com elevada taxa de liberação de calor de hidratação, sem possibilidade de ganho de plasticidade através de nova mistura do material, além de ocorrer a queda da resistência mecânica (WANG et al., 2012).

A Figura 18 ilustra as análises do sistema C_3A cúbico/anidrita ao longo do tempo através de análise calorimétrica diferencial de varredura (DSC - Differential Scanning Calorimetry). Os picos entre 99-123°C são devido à decomposição da etringita no sistema, e os picos entre 161-178°C podem ser atribuídos à desidratação da fase monossulfoaluminato (WANG et al., 2012).

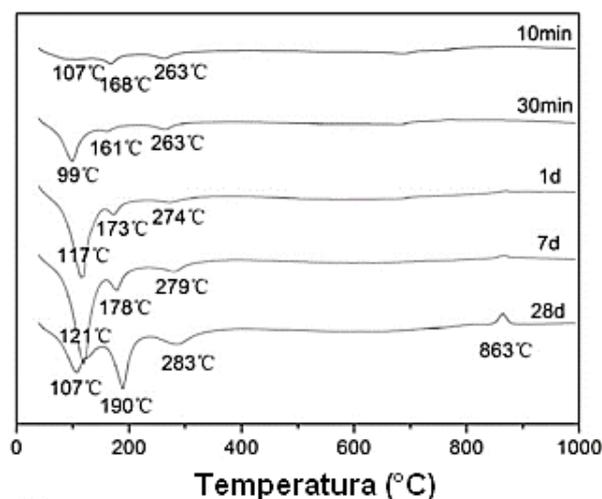


Figura 18 – Análises de DSC do sistema C_3A cúbico/anidrita (WANG et al., 2012 - modificado).

Estudos de Stephan e Wistuba (2006) mostraram a influência da anidrita frente ao processo de hidratação de diferentes estruturas cristalinas de C_3A (cúbico e ortorrômbico). A hidratação sem a presença de anidrita foi acelerada para misturas com dopagem com K_2O e retardada quando incorporado Na_2O à molécula do C_3A (Figura 19a,c), em relação à hidratação do C_3A puro. Na presença de anidrita a hidratação foi acelerada para ambas as composições com dopagem de K_2O ou Na_2O (Figura 19b,d). Ademais, foram realizadas análises do C_3A puro com diferentes finuras com e sem a presença de anidrita. Nas pastas sem anidrita o calor acumulado não apresentou diferença significativa (Figura 20a). Entretanto, quando na presença de anidrita a reação foi ligeiramente mais rápida para pastas de C_3A puro de maior finura (Figura 20a,b).

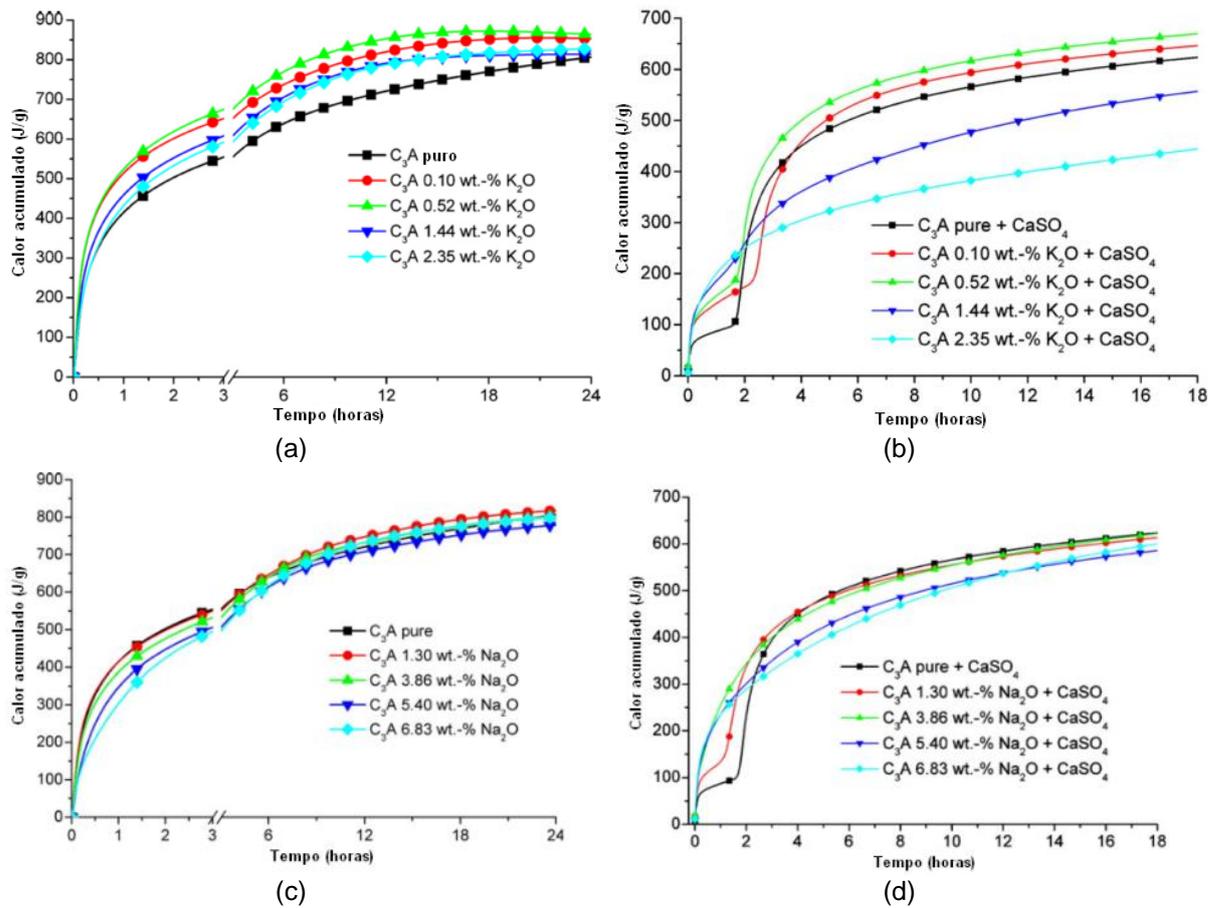


Figura 19 – Análises térmicas do processo de hidratação do C_3A (em diferentes teores de dopagem) com e sem a presença de anidrita. (a) hidratação de K- C_3A na ausência de anidrita; (b) hidratação de K- C_3A na presença de anidrita; (c) hidratação de Na- C_3A na ausência de anidrita; (d) hidratação de K- C_3A na presença de anidrita (STEPHAN; WISTUBA, 2006 - modificado).

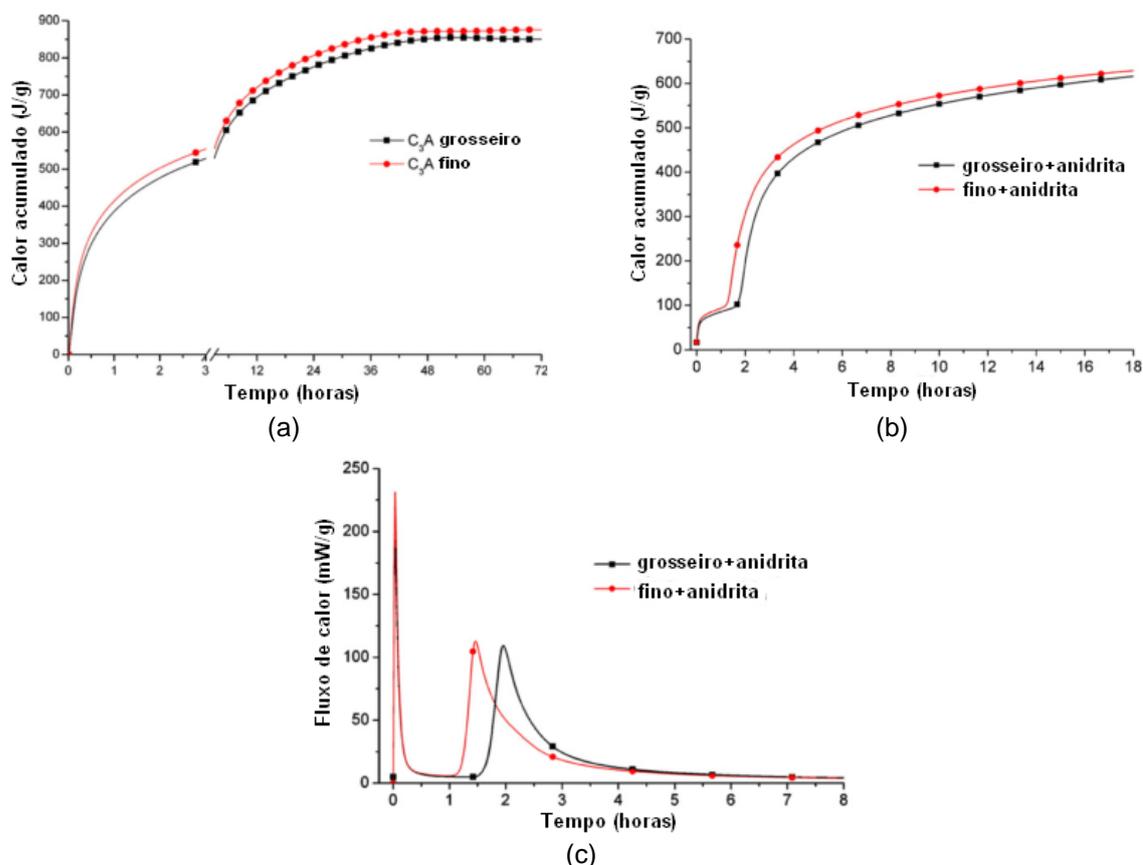


Figura 20 – Análises térmicas do processo de hidratação do C_3A puro (em diferentes finuras) com e sem a presença de anidrita (STEPHAN; WISTUBA, 2006 - modificado).

Quando avaliada a evolução das curvas referentes à evolução de calor da hidratação do C_3A com presença de hemidrato ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$), observou-se inicialmente uma alta taxa de calor liberado devido principalmente à formação da gipsita através da hidratação do hemidrato, em seguida a taxa de liberação de calor diminuiu gradualmente mediante a formação de etringita. Após aproximadamente 7 dias, a taxa de liberação de calor aumentou rapidamente através do início da formação do monossulfoaluminato (SCRIVENER; WIEKER, 1988).

A Figura 21 apresenta as curvas de fluxo de calor do processo de hidratação do sistema C_3A -sulfato de cálcio, sendo as misturas realizadas com gipsita (Figura 21a) e hemidrato (Figura 21b). Observou-se que os primeiros picos exotérmicos estavam sobrepostos para qualquer que seja o teor de gipsita ou hemidrato, entretanto, este pico parece ser menor quando na presença de hemidrato (POURCHET et al., 2009).

Além disso, notou-se a formação precoce da fase AFm anterior a precipitação de etringita no sistema C_3A -Hemidrato. Esta formação de AFm foi atribuída à supersaturação do sistema e consequente maior nucleação da fase etringita quando presente o hemidrato. Além disso, a

substituição de gipsita por hemidrato também proporcionou o aumento da taxa de formação de etringita durante as primeiras 5 horas de reação (POURCHET et al., 2009).

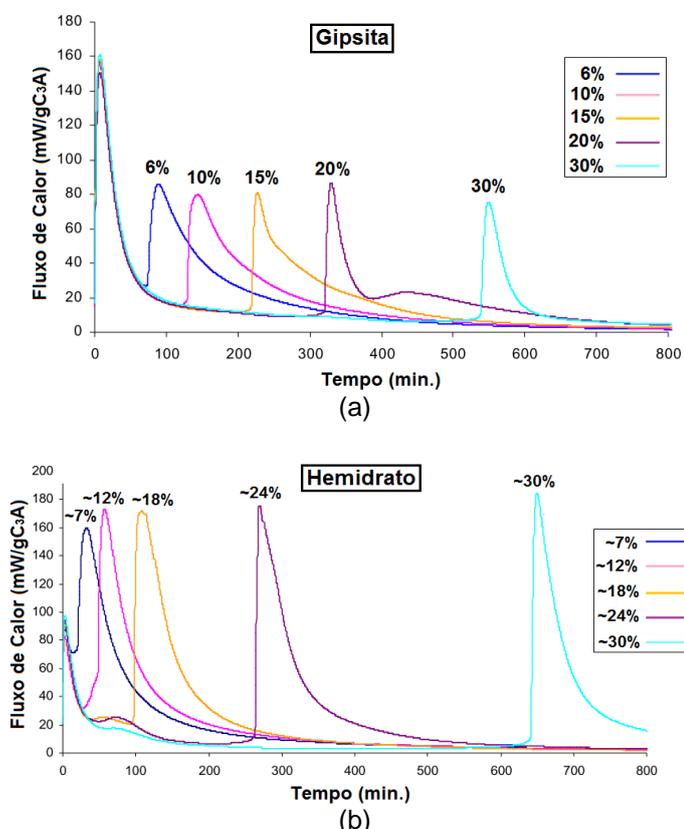


Figura 21 – Curvas de Fluxo de calor de sistemas C₃A-sulfato de cálcio. (a) Gipsita ; (b) Hemidrato (POURCHET et al., 2009 - modificado).

2.5.3 Influência da forma cristalina do C₃A na hidratação

Da mesma forma como descrito no item 2.4.1, quando na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio, nesta seção a influência do sulfato de cálcio é discutida a partir dos principais estudos que mostraram diferentes conclusões acerca da reatividade do C₃A diante do tipo de fase cristalina (cúbica ou ortorrômbica).

Odler e Wonnemann (1983) estudaram o efeito dos alcalis incorporados nos clínqueres na hidratação do cimento Portland. Os autores apresentaram seus resultados mediante influência de outras fases de clínquer Portland (produção sintética de clínquer em laboratório), sendo que os clínqueres foram moídos com gipsita mantendo uma proporção de 3,0% de SO₃. Além disso, as amostras foram produzidas com relação água/aglomerante de 0,5 em temperatura ambiente de 20 °C. As principais conclusões indicaram que a fase cúbica do C₃A foi mais reativa do que a fase ortorrômbica (Na-C₃A).

Por outro lado, Stephan e Wistuba (2006) em estudos de refinamento da estrutura cristalina e comportamento da hidratação de aluminatos tricálcico, com relação água/aglomerante de 0,75 e C_3A/SO_3 de 12, mostraram que os aluminatos na presença de fontes de sulfato apontaram que a estrutura cristalina ortorrômbica foi mais reativa do que a cúbica. Esses resultados corroboram com um estudo mais recente publicado por Kirchheim et al. (2011) que abordaram o tema da hidratação do C_3A cúbico e ortorrômbico (dopagem com sódio, $Na-C_3A$) na presença de gipsita com relações de solução/aluminatos de 5 ml/g, 10 ml/g e 50 ml/g (soluções saturadas com hidróxido de cálcio).

A Figura 22 apresenta pastas de C_3A cúbica e ortorrômbica ($Na-C_3A$) sintéticas após hidratação e cura em câmara úmida de 7 dias na presença de gipsita, sendo a relação $C_3A/gipsita = 1/1,9$, com redução no teor de água da mistura (água/material seco = 0,6). Observa-se claramente uma expansão da pasta com $Na-C_3A$ hidratada. O presente estudo relatou que para a fase cúbica, a pasta encontrava-se úmida após 14 dias de hidratação, sendo que as mesmas características foram observadas por Black et al. (2006), os quais utilizaram material de mesma procedência (amostra sintética pura) em suas pesquisas.

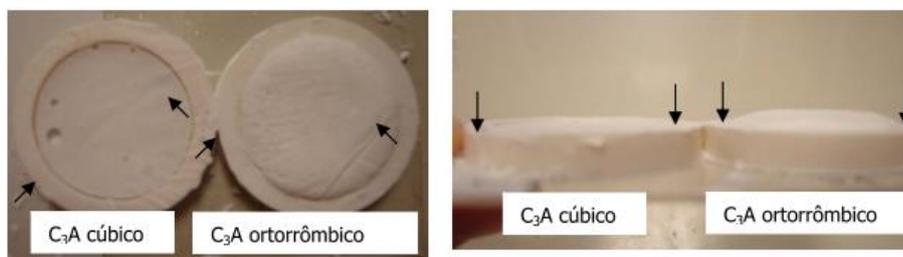


Figura 22 – Aspectos das pastas de C_3A sintéticas (cúbico e ortorrômbico) na presença de gipsita com cura de 7 dias (KIRCHHEIM et al., 2010).

Mais recentemente, Myers et al. (2017) em estudos com solução química da hidratação do C_3A cúbico e ortorrômbico, com utilização de uma relação líquido/massa de sólidos de 10, sendo a gipsita misturada com C_3A antes da adição de água deionizada e a relação molar de $C_3A/gipsita$ de $\sim 0,15$, também concluíram que os aluminatos na presença de gipsita, a estrutura cristalina ortorrômbica (dopagem por sódio) foi mais reativa do que a cúbica.

2.5.4 Morfologia dos produtos formados

Na Figura 23, Kirchheim (2008) apresenta a hidratação de partículas de C_3A cúbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita e relação $a/ms=10$, por microscopia eletrônica de transmissão por raios X moles. O estudo destaca o crescimento de hidratos na superfície das partículas, e subsequente dissolução das partículas de C_3A e formação de

agulhas de etringita. A partícula de C_3A cúbico, inicialmente com uma estrutura densa, ao final de 3 horas já encontrava-se praticamente transformada em agulhas de etringita. Isto pode ser atribuído à disponibilidade de íons sulfato para a reação com os íons Al^{3+} e Ca^{2+} em suspensão.

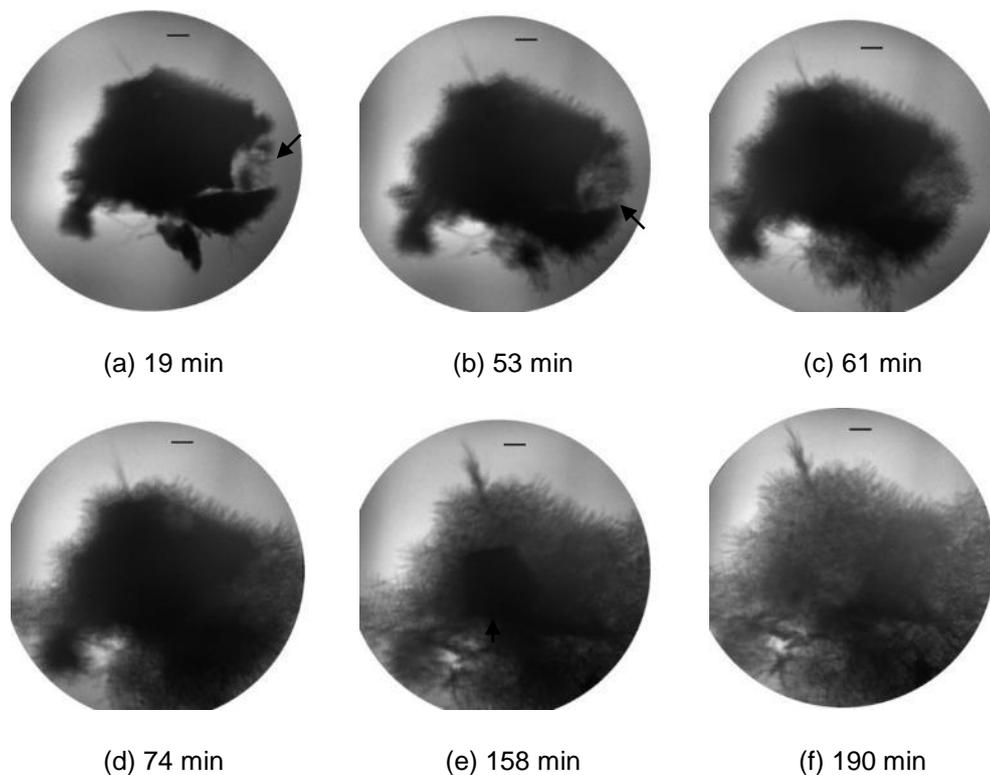


Figura 23 - imagens *in situ* da hidratação de partículas de C_3A cúbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 50$ ml/g. Tempo de hidratação indicado. As barras de escala correspondem a $1 \mu m$ (KIRCHHEIM, 2008).

Comparando estas imagens ao sistema com C_3A ortorrômbico (Figura 24), pode se dizer que são formados hidratos semelhantes ao do sistema cúbico, no entanto mais espessos, com as reações ocorrendo de maneira mais rápida, pois após um determinado momento (aproximadamente 97 minutos – imagem (d)), estas aparentemente estabilizam-se até o final das análises, devido ao possível consumo total da gipsita da solução. Enquanto no sistema cúbico estes hidratos continuam crescendo até o final das análises, o que pode ser atribuído a consumo mais lento da gipsita.

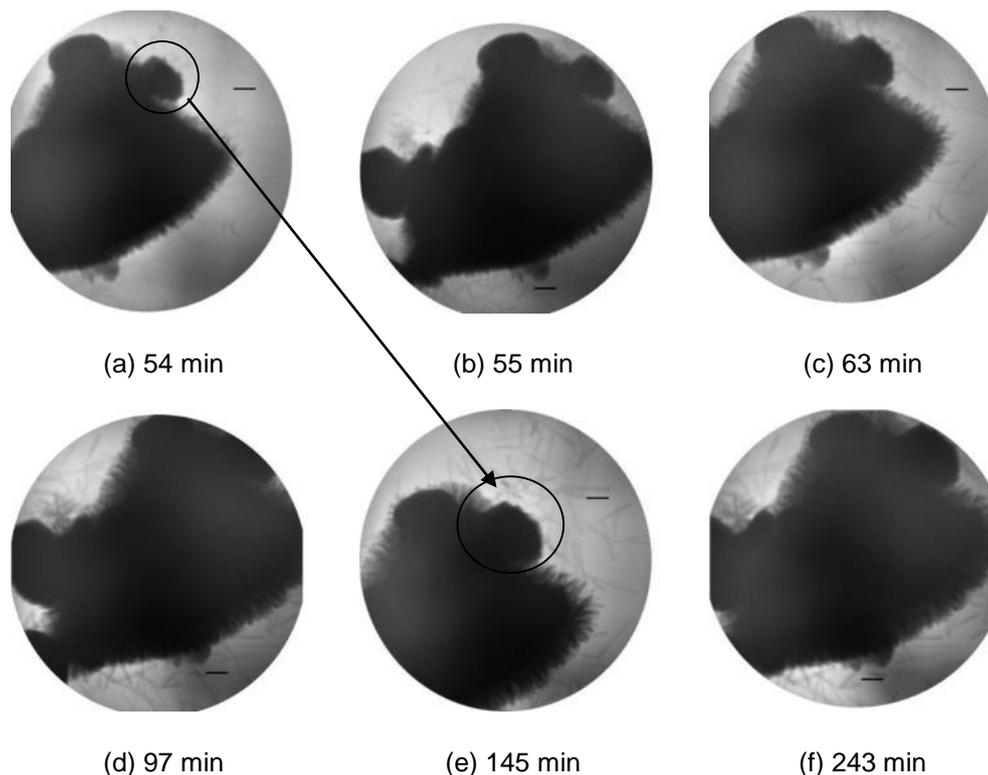


Figura 24 - imagens *in situ* da hidratação de partículas de C_3A ortorrômbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 50$ ml/g. Tempo de hidratação indicado. As barras de escala correspondem a $1\ \mu\text{m}$ (KIRCHHEIM, 2008).

A morfologia da etringita formada pela hidratação em uma solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (com relação líquido/sólido = 10) do sistema C_3A /anidrita = 2 (relação em massa) pode ser observada na Figura 25, a qual demonstra micrografias obtidas a partir do MEV. Uma quantidade pequena de cristais finos de etringita são encontrados na Figura 25a (tamanho médio de partículas de $1\ \mu\text{m}$), e os hidratos assumem forma de gel com 3 horas de hidratação (Figura 25b) com partículas grandes e largas (grandes blocos) de anidrita observados através de análise de EDS (WANG et al., 2012).

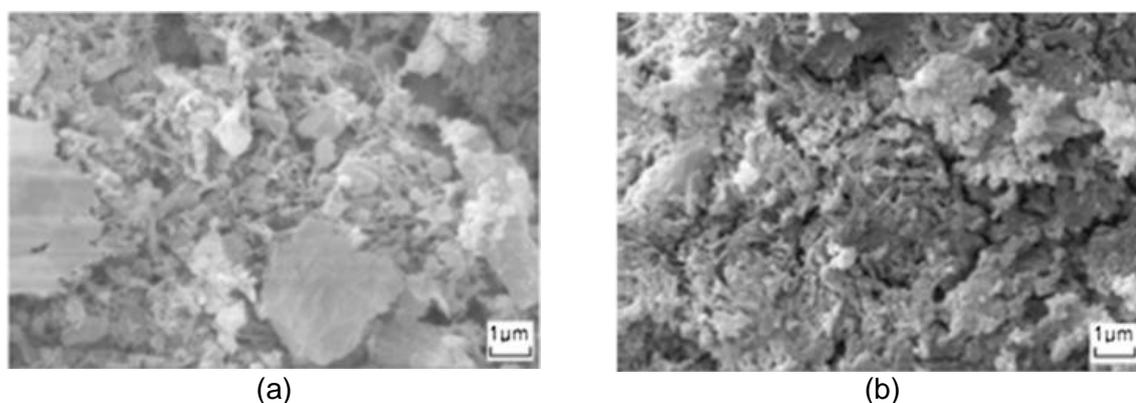


Figura 25 – Imagens com MEV do sistema C_3A /anidrita. (a) 30 minutos de hidratação; (b) 3 horas de hidratação (WANG et al., 2012).

A Figura 26 apresenta micrografias a partir do MEV de pasta de C_3A cúbico na presença de gipsita, em uma relação aluminato/sulfato = 0,53 e relação a/ms = 0,6, após 7 dias de hidratação. Observou-se a formação de cristais de etringita (AFt) próximos aos grãos e envolvendo as partículas de C_3A . As partículas maiores e tubulares são de gipsita remanescentes não consumidas. As agulhas de etringita são geralmente menores que 0,5 μm em comprimento (KIRCHHEIM et al., 2010).

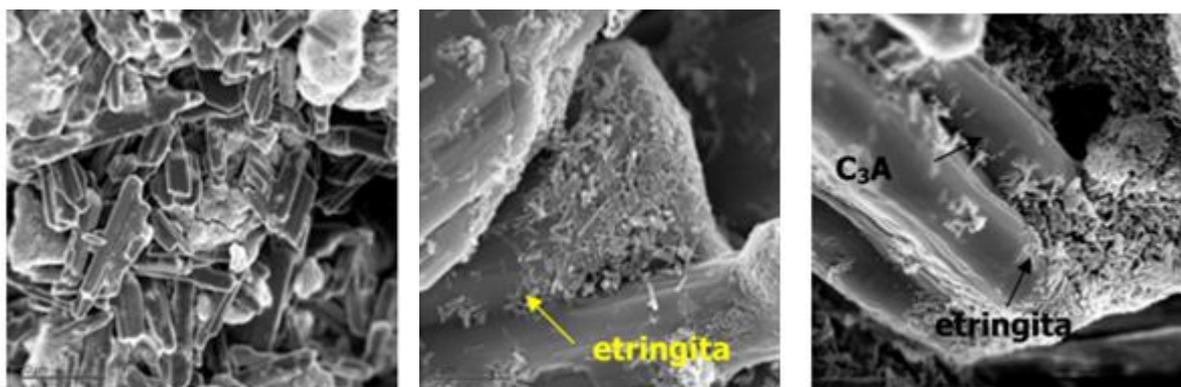
(a) barra de escala de 20 μm (b) barra de escala de 2 μm (c) barra de escala de 2 μm

Figura 26 - Microestruturas da hidratação de pasta de C_3A cúbico + gipsita, após 7 dias. (KIRCHHEIM et al., 2010)

A Figura 27 apresenta as micrografias por MEV da pasta de C_3A ortorrômbico (relação água/materiais secos de 0,6) com a presença de gipsita (relação C_3A /sulfato de 1,67 e 0,53) após 7 dias de hidratação. Observou-se que aos 7 dias a amostra aparentemente não apresentou gipsita visível, comprovado posteriormente por DRX. A formação de etringita pode ser vista pela elevada dissolução da gipsita com conseqüente precipitação de cristais de etringita. O comprimento dos cristais de etringita é de aproximadamente 1-2 μm (KIRCHHEIM et al., 2010).

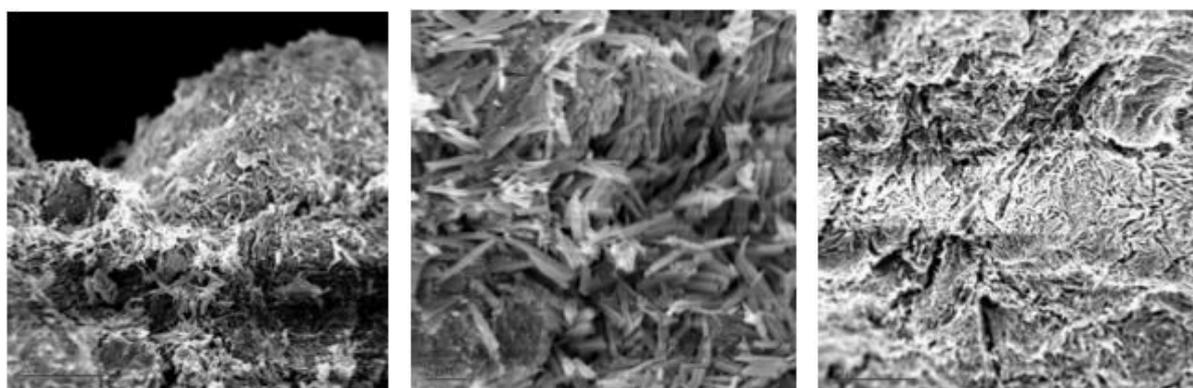
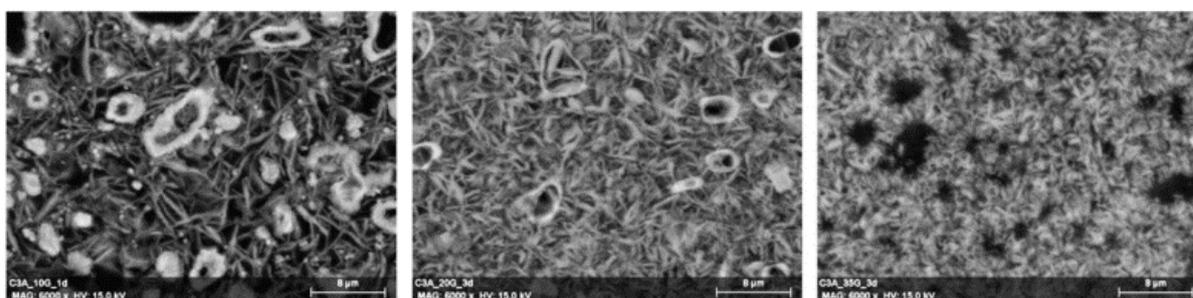
(a) barra de escala de 20 μm (b) barra de escala de 2 μm (c) barra de escala de 20 μm

Figura 27 – Micrografias da hidratação da pasta de C_3A ortorrômbico + gipsita – visualização dos cristais de etringita (KIRCHHEIM et al., 2010).

A Figura 28 ilustra a morfologia da fase AFm com diferentes teores de gipsita (10, 20 e 35%) em reação com C_3A . Além da morfologia da fase AFm em plaquetas, observou-se que sua formação é dependente do teor de sulfato de cálcio na solução, ou seja, quanto maior o teor presente menores são as plaquetas (QUENNOZ; SCRIVENER, 2012).

Além disso, Quennoz e Scrivener (2012) destacaram que este fato foi caracterizado por uma maior reação no primeiro estágio do sistema, simultaneamente a uma menor área superficial disponível para a reação no segundo estágio, e a uma menor taxa das reações no período de aceleração, principalmente em amostras com maior teor de sulfato de cálcio. Esta menor quantidade de espaço leva à formação de menores placas de AFm.



(a)

(b)

(c)

Figura 28 – Morfologia de plaquetas AFm em diferentes teores de gipsita em reação de hidratação com C_3A (~15kV e 8 μ m). (a) teor de gipsita de 10%; (b) teor de gipsita de 20%; (c) teor de gipsita de 35%. (QUENNOZ; SCRIVENER, 2012).

A Figura 29 apresenta a microestrutura de uma pasta de C_3A com 20% de gipsita, mediante análise de MEV – relação água/aglomerante de 1,0 e adição entre 7% à 40% de gipsita em relação ao C_3A . A Figura 29a mostra a composição no primeiro estágio do sistema C_3A /sulfato de cálcio, ou seja, quando iniciam-se as reações e a gipsita presente começa a ser consumida (QUENNOZ; SCRIVENER, 2012). A Figura 29b apresenta a amostra no segundo estágio de hidratação, após 12 horas, com o completo consumo da gipsita (relação 1,0 C_3A : 0,2 gipsita), observando-se a rápida e significativa densificação da matriz com a precipitação de plaquetas AFm. Após 24 horas do início da hidratação, formam-se, no entorno dos grãos, anéis de hidratos “internos” com aspecto monolítico e nenhuma porosidade aparente. Microanálises com EDS destes hidratos “internos” mostraram uma composição similar presente na matriz, mas com um teor de sulfato levemente menor dos hidratos. Esta diferença pode ser atribuída à proximidade com os grãos de C_3A , os quais podem ter sido incluídos na interação de volume das análises. Estes hidratos “internos” aparecem com menor frequência em idades mais avançadas devido à possibilidade destes ser uma recristalização como produtos da matriz e/ou hidrogranada (QUENNOZ; SCRIVENER, 2012).

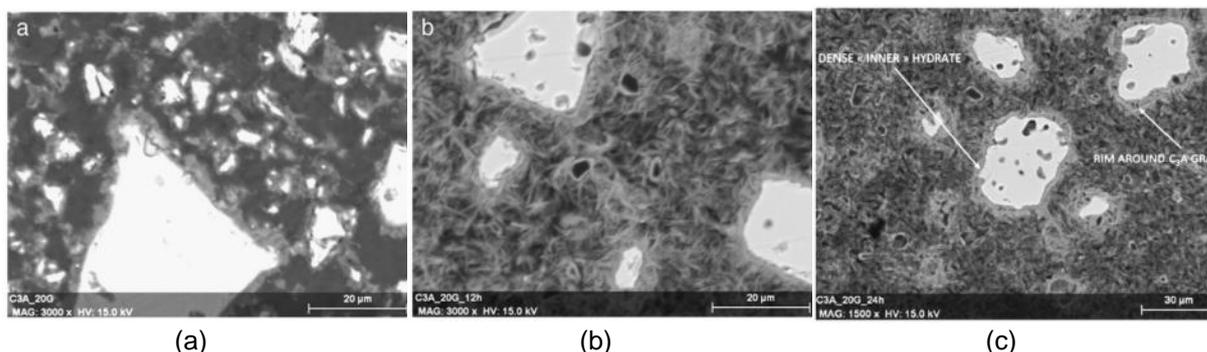


Figura 29 – Microestrutura de pasta de C_3A + 20% de gipsita. (a) Antes do consumo do sulfato de cálcio; (b) Após 12 horas de reações de hidratação; (c) Após 24 horas de reações de hidratação (QUENNOZ; SCRIVENER, 2012).

A similaridade da composição química reportada anteriormente da matriz e dos hidratos “internos” mensurados por EDS sugere uma formação de uma solução sólida a cerca de $C_4A\$H_{14}$ e de fases hidroxí-AFm, C_4AH_{19} e C_2AH_8 . Entretanto, como não há diferença de miscibilidade nas séries de solução sólida entre o monossulfoaluminato e hidroxí-AFm (MATSCHEI; LOTHENBACH; GLASSER, 2007), e ambas as fases foram observadas por DRX das amostras com 20% de teor de gipsita, a existência de uma mistura fina destas fases em escala submicrométrica não pode ser excluída (QUENNOZ; SCRIVENER, 2012).

A Figura 30 ilustra a microestrutura de pastas de C_3A cúbico com adição de gipsita com teores de 10, 20 e 35%, após três dias de reações de hidratação – relações a/aglomerante de 1,0 e C_3A /gipsita de 10, 5 e 2,86, respectivamente. Aqui é clara a influência do teor de sulfato de cálcio inicial sobre a microestrutura deste sistema. Observa-se plaquetas de AFm e produtos “internos” por toda microestrutura, assim como verifica-se somente em teores menores de sulfato de cálcio conchas de hidrogranada (QUENNOZ; SCRIVENER, 2012).

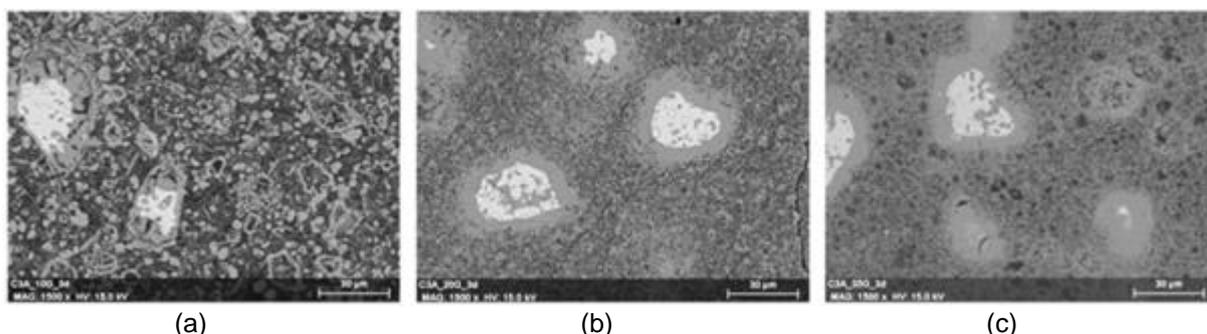


Figura 30 - Microestrutura de pastas de C_3A com adição de gipsita após três dias de reações de hidratação (~15kV e 8 μ m). (a) teor de 10% de gipsita; (b) teor de 20% de gipsita; (c) teor de 35% de gipsita. (QUENNOZ; SCRIVENER, 2012b).

3 DISSOLUÇÃO SELETIVA APLICADA NA EXTRAÇÃO DO C₃A

Um ponto importante observado durante a revisão da literatura desta tese de doutorado foi que majoritariamente esta explorou a reatividade do C₃A a partir de amostras puras, ou seja, sintetizadas em laboratório, sendo que pesquisas com amostras extraídas efetivamente do clínquer ou cimentos foram principalmente direcionadas a outras linhas de pesquisa como, por exemplo, investigação de teores de adição mineral (GOBBO, 2009) ou estudos de grau de reatividade (BRUNET et al., 2010; HAN; LIU; YAN, 2016; KOCABA; GALLUCCI; SCRIVENER, 2012).

Apesar do vasto conhecimento sobre o comportamento da hidratação do C₃A, há um conflito entre as conclusões anteriores dos estudos no que tange ao comportamento da reatividade de cada fase cristalina (cúbica e ortorrômbica) frente a sua hidratação com ou sem a presença de uma fonte de sulfato de cálcio. Além disso, até o presente momento, não há indícios sobre a produção efetiva/comprovada da estrutura cristalina ortorrômbica do C₃A com dopagem de potássio (MAKI, 1973; POLLITT; BROWN, 1969; STEPHAN; WISTUBA, 2006b). Esta estrutura cristalina é comumente encontrada em clínquer Portland, tornando assim o estudo global sobre a hidratação do C₃A, mesmo que realizado com amostras sintéticas, incompleto.

Elucidar os aspectos que envolvem a hidratação do aluminato tricálcico é ponto chave no desenvolvimento tecnológico e na produção de cimentos, analisando a influência de sua estrutura cristalina, cúbica e ortorrômbica (com dopagem de Na ou K), mediante a reação de hidratação com uma fonte de sulfato de cálcio durante o processo de hidratação.

Sendo assim, a técnica de dissolução seletiva dos componentes do clínquer apresenta-se como uma alternativa no estudo das principais fases que compõem o clínquer de cimento Portland (silicatos e aluminatos).

Desta forma, um dos propósitos desta tese é utilizar o método de dissolução seletiva na extração de aluminatos e avaliar se a fase cristalina C₃A extraída de amostras de clínquer de cimento Portland possuem condições para serem analisadas. O método é em suma químico e fundamenta-se nas características diversificadas, sobretudo de dissolução, dos compostos do clínquer frente a soluções orgânicas estequiometricamente calculadas e testadas, sendo assim possível separar a fase desejada.

3.1 HISTÓRICO

A técnica de dissolução seletiva é empregada na caracterização dos minerais industriais, como os argilominerais, no processo de fabricação das cerâmicas. Na engenharia civil a dissolução seletiva é utilizada como uma técnica alternativa para determinação do teor de adições minerais (escória de alto forno, sílica ativa ou metacaulim) no cimento Portland ou para enriquecimento de fases de interesse para posterior análise (BRUNET et al., 2010; GOBBO, 2009; KOCABA; GALLUCCI; SCRIVENER, 2012; LUKE; GLASSER, 1988, 1987; OUESLATI; DUCHESNE, 2014; WEI et al., 2012).

Os primeiros trabalhos nesta linha ocorreram na década de 50, os quais argumentaram que a dissolução seletiva seria eficiente com o uso de uma solução de ácido salicílico em metanol para remover fases de cal livre, alita e belita (STEPHAN; WISTUBA, 2006b). A partir deste ponto o processo de dissolução seletiva em clínquer de cimento Portland também foi alvo de outros estudos, no entanto o foco dos seus trabalhos residia entorno dos silicatos (C_2S e C_3S), sendo priorizada a não interferência nestas fases com o processo químico aplicado (BOIKOVA et al., 1977; GOBBO; AGOSTINO; GARCEZ, 2004; WISTUBA et al., 2007).

Uma grande quantidade de ácidos orgânicos foram testados no processo de dissolução seletiva para estudos das fases de silicatos nos estudos de (CABRERA; PLOWMAN, 1988). As conclusões destes estudos indicaram que a solução de ácido maleico/metanol seria a mais efetiva para remover as fases cristalinas dos silicatos em clínqueres Portland. Além disso, o estudo de Gutteridge (1979) utilizando uma solução com ácido salicílico possibilitou demonstrar a relação de reação com alita e belita em função da concentração de ácido salicílico. A dissolução para alita foi maior do que para belita sendo necessário um tempo de reação maior para dissolução completa de ambas as fases (GUTTERIDGE, 1979). Se para a solução de ácido maleico/metanol o tempo de reação foi de 15 minutos, para solução com ácido salicílico foi de 2 horas.

Um consenso entre os estudos de dissolução das fases do clínquer Portland foi em relação a sua viabilidade, ou seja, foi possível isolar a fase cristalina almejada sem danificar sua estrutura molecular. No entanto, o ácido maleico forma um complexo de baixo peso molecular com os silicatos de cálcio o qual é solúvel em metanol. Já para a fase C_3A , forma-se um composto o qual é insolúvel em metanol, ocorrendo a formação de uma barreira de superfície ao redor da molécula de C_3A , impossibilitando a futura hidratação. Sendo assim, aplica-se na fase extraída uma temperatura de 800°C para assegurar a destruição de, não somente este complexo, mas também qualquer material parcialmente hidratado que pode ter se formado no processo de separação das fases (CABRERA; PLOWMAN, 1988).

A comprovação da funcionalidade do processo de dissolução seletiva é normalmente realizada por comparação dos difratogramas das amostras – fases extraídas obtidas - antes e depois da aplicação da técnica utilizando a difração de raios X e a quantificação das fases realizada pelo cálculo de Bogue (TABIKH; WEHT, 1971). Neste aspecto, atualmente existem técnicas de quantificação mais precisas para tal função. O refinamento por Rietveld conta como base a simulação de todo o perfil difratométrico a partir de parâmetros estruturais das fases constituintes, permitindo refinar parâmetros de natureza instrumental e cristalográfica. A comparação do difratograma calculado com o observado e a redução das diferenças através do método de mínimos quadrados permitem a obtenção de resultados quantitativos do sistema analisado (GOBBO, 2003).

Estudos importantes sobre dissolução seletiva são datados da década de 80, os quais analisaram os métodos das reações de hidratação de aluminatos de cálcio extraídos de clínquer de cimento utilizando uma solução de ácido maleico/metanol. O tempo de hidratação foi controlado imergindo as amostras em nitrogênio a vapor frio. No entanto, a extração, seguida pelo tratamento com cloreto de amônia, seria possível para obter uma mistura com solução sólida de fases de C_3A e ferrita - estas extraídas da produção do cimento Portland comum - incluindo o processo de moagem, o que dá origem a uma distribuição de tamanho de partícula e morfologia típicas (CABRERA; PLOWMAN, 1988).

Outro trabalho de destaque é o de Christensen e Jensen (2004), o qual analisou a hidratação do C_3A e $Na-C_3A$ de compostos sintéticos e extraídos de clínquer Portland na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio por DRX *in situ* com utilização de luz Síncrotron. No entanto, apesar dos resultados já apresentarem importantes elucidações sobre a diferença entre os compostos, ainda há necessidade de um maior aprofundamento nas pesquisas, inclusive observando estas fases na presença de sulfato de cálcio. Até o presente momento, não houve continuidade das pesquisas no sistema C_3A -sulfato de cálcio com amostras extraídas de clínquer Portland.

Dentre os trabalhos mais atuais destaca-se o de Dilnesa et al. (2014), que estudaram a influência de fases contendo Fe em sua composição em cimentos hidratados. Os autores utilizaram as técnicas de DRX, TGA, MEV e XANES/EXAFS através de luz Síncrotron juntamente com método de dissolução seletiva utilizando solução de ácido salicílico/metanol (ASM) para identificar fases menores contendo Fe nas fases de cimentos hidratados.

Han et al. (2016) estudaram comparativamente o grau de reação de escória e sílica volante em pastas de cimento por dissolução seletiva e análise de imagens por microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. O grau de reação das adições minerais determinadas

por dissolução seletiva foi maior do que por análise de imagens nas primeiras idades, mas ocorreu o inverso para idades mais avançadas. Este fato foi influenciado pela perda de partículas finas durante a filtragem durante processo de dissolução seletiva e a parcial dissolução da escória ou sílica volante nas primeiras idades.

3.2 FATORES INTERVENIENTES NO PROCESSO

Os estudos na linha de dissolução seletiva em cimento Portland utilizam ácidos orgânicos para tanto. Ácidos orgânicos reagem com os compostos anidros e hidratados de pastas de cimento Portland, resultando principalmente sais cálcicos, que dependendo de sua solubilidade podem precipitar ou podem ser dissolvidos na solução. Ácidos como nítrico, hidrocloreídrico ou acético formam facilmente sais cálcicos solúveis e têm um forte efeito descalcificante. Devido à fácil formação de sais cálcicos com alta solubilidade, o ácido acético forma uma camada alterada porosa com resistência de difusão relativamente fraca. Ademais é reportado em trabalhos que a portlandita é dissolvida e as fases silicato e aluminato hidratadas são decompostas (OUESLATI; DUCHESNE, 2014).

Os estudos de Beddoe e Dorner (2005) mostraram que a dissolução da ferrita ou aluminatos hidratados é mais lenta e ocorre em baixos valores de pH do que a liberação de íons Ca^{2+} provenientes do C-S-H e da portlandita. Os autores indicaram que assim que o pH diminui, a portlandita (12,6), a etringita (10,7), o C-S-H ($\approx 10,5$) e finalmente o cálcio aluminato hidratado e a ferrita hidratada decompõem-se sucessivamente.

Um primeiro limitante da utilização da técnica de dissolução seletiva é quanto ao tamanho das partículas. As fases no cimento Portland são tão intimamente misturadas que o tamanho das partículas de clínquer de cimento pode prejudicar tanto a eficiência quanto a reatividade da técnica de dissolução. Os primeiros estudos apontam a necessidade de uma dimensão média das partículas de 5 μm , sugerindo atenção com a moagem, sendo esta realizada em moinho de bolas de ágata, com o uso de ciclohexano (GUTTERIDGE, 1979).

Estudos sobre a efetividade do processo de dissolução seletiva mediante solução de ácido salicílico e metanol para a dissolução da fase cristalina belita no cimento Portland mostraram que a relação de reação de dissolução para alita e belita é em função da concentração de ácido salicílico, ou seja, a dissolução para alita é mais intensa do que para belita (HJORTH; LAURÉN, 1971).

Resultados promissores sobre as quantidades de alita e belita frente ao aumento da quantidade de ácido salicílico em solução metanólica com 30 minutos de mistura

(GUTTERIDGE, 1979) comprovam as constatações realizadas anteriormente (HJORTH; LAURÉN, 1971), de que a dissolução é mais efetiva para a fase alita, quando fixado o teor de ácido salicílico na solução (Figura 31).

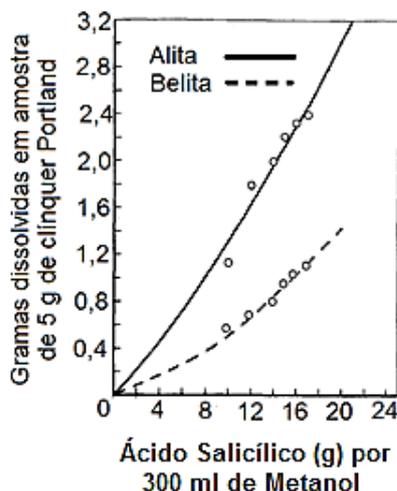


Figura 31 – Relação entre a quantidade de alita e belita dissolvida de clínquer de cimento Portland ES 1925 e a concentração de ácido salicílico/solução de metanol – 30 minutos de mistura. (GUTTERIDGE, 1979 – modificado).

Diante da diferença entre as relações da alita e belita frente à quantidade de ácido salicílico em solução com metanol, estudos indicaram que o caminho para uma boa estimativa seria pelo cálculo de Bogue da concentração de C_3S (HJORTH; LAURÉN, 1971). Em comum entre os estudos anteriores indica-se que a quantidade (em massa) do ácido salicílico seria igual a 5 vezes a quantidade (em massa) do C_3S encontrado pelo cálculo de Bogue.

Outro fato constatado foi que a fase intersticial remanescente quase não foi afetada pelo ácido salicílico até a dissolução total da belita, e durante o tratamento, a relação de dissolução da fase ferrita é praticamente a mesma que para o C_3A . Após o tratamento da mistura em solução de ácido salicílico e metanol, o material é filtrado e as fases extraídas lavadas com metanol, somente posteriormente secadas a 90 °C (HJORTH; LAURÉN, 1971).

Trabalhos anteriores demonstraram a eficiência do uso de uma solução de ácido salicílico em metanol para remover as fases cal livre, alita e belita (TAKASHIMA, 1958). Ademais, uma grande quantidade de ácidos orgânicos foram testados e relatou-se que uma solução de ácido maleico/metanol seria mais efetiva para remover tais fases (TABIKH; WEHT, 1971).

Quando estudados métodos para analisar as reações de hidratação de aluminatos de cálcio extraídos de clínqueres de cimento utilizando uma solução de ácido maleico/metanol, notou-

se que a taxa das reações de hidratação foi controlada imergindo as amostras em nitrogênio líquido. Os resultados morfológicos em primeiras idades utilizaram microscopia eletrônica de varredura, e a relação da reação foi também quantificada por DRX (CABRERA; PLOWMAN, 1988).

Anteriormente, estudos demonstraram que a solução de ácido maleico/metanol também dissolve a fase de cal livre (MANDER; ADAMS; LARKIN, 1974), e quando adicionado com uma solução aquosa de cloreto de amônia, esta removeu os sulfatos de cálcio: CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MATHER, 1975).

No entanto, pesquisadores constataram que embora os procedimentos de dissolução seletiva, através de solução de ácido maleico/metanol e posterior tratamento com solução aquosa de cloreto de amônia, deem resultados satisfatórios quando usados como técnicas de separação, a hidratação subsequente dos produtos não é possível sem um tratamento adicional. O ácido maleico forma um complexo de baixo peso molecular com os silicatos de cálcio, o qual é solúvel em metanol. O complexo formado com as fases de C_3A é insolúvel em metanol, e surge para formação de uma barreira de superfície para a hidratação. Como solução, os pesquisadores sugeriram que este complexo formado pode ser destruído por aquecimento das fases extraídas de aluminato de cálcio por uma temperatura suficientemente elevada (CABRERA; PLOWMAN, 1988).

3.3 DISSOLUÇÃO SELETIVA DE ALUMINATOS

A hidratação nas primeiras idades do $\text{C}_3\text{A}/\text{C}_4\text{AF}$ extraídos do cimento e misturado com quartzo, gipsita e cinza volante foram intensamente estudadas por Plowman e Cabrera (1984). Os autores afirmavam sobre a possibilidade de extração das fases C_3A e C_4AF de cimentos Portland utilizando tanto uma solução de ácido maleico/metanol como uma solução de ácido salicílico/metanol, assim como outros sulfatos de cálcio poderiam ser removidos com solução de cloreto de amônio. Durante esta investigação os aluminatos foram obtidos usando uma solução de ácido maleico/metanol seguida pela solução de cloreto de amônio. Os produtos obtidos nesta fase não puderam ser hidratados. Ambos, C_3A e C_4AF foram passivados pelo ácido maleico, mas estes foram reativados por uma ignição sob uma alta temperatura suficiente para destruir o ácido maleico. Este método não removeu todo SiO_2 contido no cimento, uma vez que algum destes estava em solução sólida com o C_3A . Os autores assumiram que a intensidade do pico do DRX era proporcional ao volume da fase cristalina sendo estudada, assim o processo de hidratação poderia ser seguido relacionando graficamente a mudança na intensidade do pico com o tempo de hidratação.

Cabrera e Plowman (1988) estudaram a hidratação de aluminatos de cálcio extraídos de clínqueres de cimento através da utilização de uma solução de ácido maleico/metanol. A taxa de hidratação foi controlada para parar a reação de hidratação imergindo as amostras em nitrogênio líquido. Os autores mediante uma amostra de 5g de cimento, adicionaram 150 ml de metanol anidro, e misturaram por alguns minutos para garantir a completa suspensão; 15 g de ácido maleico foi adicionado, e a solução agitada por mais 10 minutos. A suspensão foi filtrada a vácuo, e as fases extraídas lavadas com metanol e filtradas para secagem. O sulfato de cálcio remanescente nas fases extraídas foi removido misturando 200 ml de uma solução de 10% de cloreto de amônio por 45 minutos, sendo este então filtrado a vácuo e lavado com solução de cloreto de amônio, e finalmente com metanol. As fases extraídas finais foram secas a 110°C, e armazenadas em um recipiente hermeticamente fechado. Imediatamente antes da hidratação, o material foi passado na peneira com abertura de 100 µm, e calcinado a 800°C por 15 minutos. Alguma sílica residual permaneceu ainda no material extraído. Os autores concluíram que este material era normalmente encontrado na solução sólida do clínquer, e não poderia ser removido.

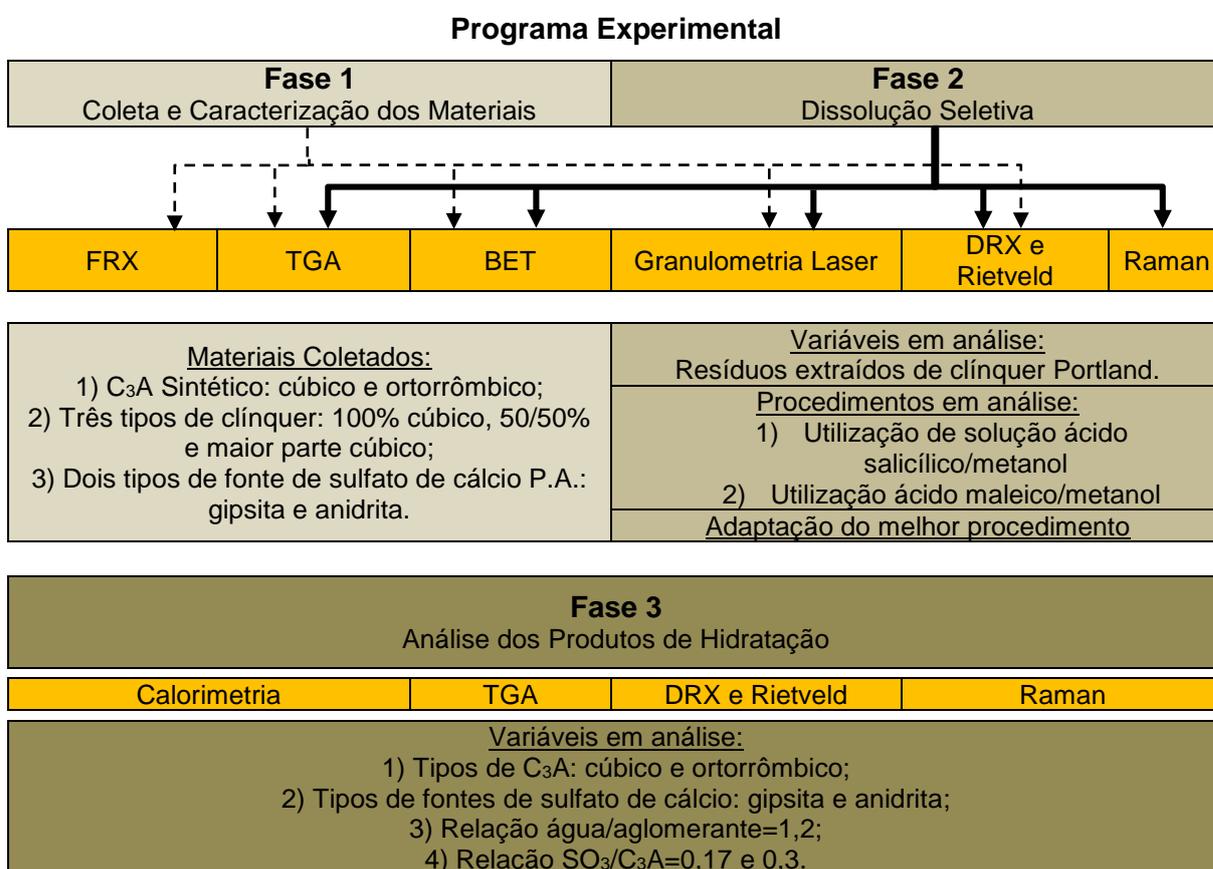
Por fim, ainda neste contexto, é válido destacar o trabalho de Christensen e Jensen (2004), o qual foi relatado no item 2.4 - Hidratação do C₃A cúbico e ortorrômbico na ausência de sulfato de cálcio.

Portanto, baseando-se nesses pressupostos, é possível afirmar que o método de dissolução seletiva aplicado na extração da fase dos aluminatos em clínquer Portland mostra ser uma ferramenta importante para o estudo de hidratação destas fases.

4 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O Capítulo 4 tem como objetivo descrever o programa experimental destinado à organização, execução e planejamento de todo o trabalho proposto, definindo os parâmetros de cada ensaio realizado e as variáveis em análise para cada fase.

Salienta-se aqui a busca por técnicas que forneçam dados pertinentes e confiáveis para cada fase realizada. A multiplicidade de técnicas avançadas e a interdisciplinaridade abordada ao tema de pesquisa foram fundamentais nas análises e discussão dos resultados. Assim, o presente estudo foi dividido em três fases principais como pode ser observado na Figura 32, onde é apresentado esquematicamente o fluxograma de cada fase e uma breve descrição.



*P.A. – padrão analítico.

Figura 32 – Fluxograma do programa experimental.

A seguir será descrita com maiores detalhes cada uma das fases contempladas neste estudo.

4.1 FASE 1 – COLETA E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A fase 1 foi dedicada à caracterização dos materiais adquiridos. Uma definição para caracterização dos materiais pode ser obtida sob a óptica da Engenharia e Ciência dos Materiais, como sendo uma etapa descritiva dos aspectos estruturais e da composição dos materiais dentro de um contexto relevante para o processo científico a ser estudado.

Inicialmente buscou-se clínquer de cimento Portland e fontes de sulfato de cálcio, necessários para o desenvolvimento da pesquisa. Foram selecionados 3 clínqueres de diferentes composições com diferentes teores de C_3A com estruturas cristalinas cúbica e ortorrômbica.

Em paralelo, adquiriu-se fases puras sintéticas cúbica e ortorrômbica do C_3A (*Mineral Research Processing Cie, MRP*), sulfato de cálcio (P.A.) – Gipsita (Sigma-Aldrich) e Anidrita (RF QUIMICA LTDA). Estes, nos itens 5.1.2 e 5.1.2.1 serão descritos e caracterizados com maiores detalhes.

4.1.1 Materiais

A Tabela 4 apresenta os materiais coletados para a pesquisa bem como as respectivas nomenclaturas utilizadas. As caracterizações das amostras, apresentadas no item 5.1, foram realizadas nos clínqueres, amostras sintéticas e fontes de sulfato de cálcio.

Tabela 4 – Materiais utilizados.

Material	Nomenclatura
Clínquer de cimento Portland cinza	clínquer C48-O52 clínquer C72-O28
Clínquer de cimento Portland branco	clínquer C100
Gipsita (*P.A.); C_3A cúbico e Na- C_3A ortorrômbico	Gip; Cc; Co
Anidrita P.A.	Ani

*P.A. – para análise.

As amostras de clínquer (clínquer C48-O52, clínquer C100, clínquer C72-O28) (Figura 33a) foram moídas em moinho de bolas durante 3 horas e armazenadas individualmente, em porta amostras de 40 ml, em dessecadores de vidro (Figura 33b), com adição de sílica gel para controle de umidade. Para analisar as partículas, foi realizada granulometria a laser e determinada a área superficial BET.



Figura 33 – Equipamento utilizado na Fase 1. (a) Moinho de bolas com esferas de ágata; (b) Dessecadora vácuo para armazenamento e conservação das amostras

Coletados os dados de granulometria laser e BET, foi realizada a correção das curvas granulométricas. Deste modo buscou-se a melhor aproximação possível entre as curvas de granulometria, para uma faixa aproximada entre as amostras. Foi realizada a moagem manual das amostras e passagem destas pela peneira de abertura $63\ \mu\text{m}$.

Paralelamente, foram realizados os ensaios de fluorescência de raios X (FRX), termogravimetria (TGA) e difração de raio-X (DRX) com análise quantitativa pelo método de Rietveld para todas as amostras. Para controle de qualidade das amostras, os ensaios de TGA e DRX com refinamento por Rietveld foram realizados quando estas foram coletadas e anteriormente aos estudos de hidratação. A seguir serão descritos os ensaios aqui citados com maiores detalhes, assim como os locais onde foram realizados.

4.1.2 Granulometria a laser

4.1.2.1 Considerações gerais sobre a técnica

A técnica de análise de tamanho de partículas por difração a laser é muito utilizada em diversos ramos industriais e científicos e é normatizada pela norma ISO 13320 (2009). Atualmente esta técnica é muito utilizada na engenharia civil em estudos de materiais cimentícios devido a sua facilidade de operação, rapidez e amplitude de leitura (PAPINI; NETO LEAL, 2006).

Os dados sobre a intensidade da dispersão angular são analisados para calcular o tamanho das partículas responsáveis por criar o padrão de dispersão, com base na teoria de difusão da luz de Mie (MELVERN, 2015). O tamanho das partículas é indicado como o diâmetro de uma esfera de volume equivalente. Uma abordagem simplificada seria usar a aproximação de Fraunhofer, que não exige o conhecimento das propriedades ópticas da amostra. Esta pode fornecer resultados precisos para partículas grandes. No entanto, deve ser usada com cautela

sempre que se trabalhar com amostras que possam ter partículas abaixo de 50 μm ou quando as partículas forem relativamente transparentes (MELVERN, 2015).

4.1.2.2 Procedimento experimental

A granulometria a laser da distribuição das partículas foi feita no Laboratório de análises do Departamento de Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade de Sheffield-UK, com uso do aparelho Malvern Mastersizer 3000 PSA, realizando 7 repetições por amostra e analisando os dados pelo método de Mie.

4.1.3 Área superficial BET

Esta técnica permite analisar a área superficial por isoterma Brunauer, Emmett e Teller (BET) de volume de poros e distribuição de meso e microporos. O método de adsorção de BET é o procedimento mais utilizado para a determinação da área superficial específica total (RONCONI, 2015).

4.1.3.1 Considerações gerais sobre a técnica

Superfícies sólidas limpas adsorvem moléculas de gás circundante e a teoria BET fornece um modelo matemático para o processo de absorção de gás. Nesse método, o gás N_2 passa sobre uma amostra resfriada à temperatura do nitrogênio líquido (77K), sob pressões de até 2 atm e pressões relativas (P/P_0) inferiores a 0,3. O N_2 adsorvido fisicamente em cada pressão produz uma alteração na composição de saída, registrada por um detector de condutividade térmica, ligado a um registrador potenciométrico. Ao aquecer a amostra, pela perda de contato do N_2 líquido com a célula de amostragem, o N_2 é desorvido. A área dos picos é proporcional à massa de N_2 desorvida. A partir do volume de N_2 obtido no ensaio e utilizando a equação de BET, determina-se o volume de nitrogênio necessário para recobrir a superfície adsorvente com uma monocamada (HORIBA, 2015; RONCONI, 2015).

4.1.3.2 Procedimento experimental

Os ensaios de mensuração da área superficial BET foram realizados utilizando equipamento *SA 3100 benchtop BET surface area* no laboratório de materiais do Departamento de Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade de Sheffield – UK, utilizando 1,0 g de amostra por análise. As amostras foram preparadas a temperatura ambiente de 20 °C em atmosfera de nitrogênio durante 10 horas anteriormente ao ensaio.

4.1.4 Difração de Raios X (DRX) com refinamento pelo Método de Rietveld

4.1.4.1 Considerações gerais sobre a técnica

A difração de raios X (DRX) é uma das técnicas de investigação microestrutural mais aplicada atualmente, na área acadêmica, quando se trata de controle e análises de fases cristalinas do clínquer ou cimento. Embora seja possível encontrar pesquisas da década de 1950 que já realizavam estudos envolvendo a difração por raios X, somente a partir da década de 1990 esta técnica tem sido aplicada em maior escala devido à possibilidade de maior precisão na quantificação de fases cristalinas pelo Método de Rietveld (GOBBO, 2009).

A formação de interferência construtiva de raios X em átomos localizados em planos cristalinos, ou seja, onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, ocorre somente quando ondas esféricas produzidas nos planos atômicos em diferentes profundidades do material se encontram em determinados ângulos. A Equação 5 descreve este fenômeno, que é representado pela lei de Bragg (CULLITY, 1956).

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad \text{Equação 5}$$

Onde,

d é a distância interplanar;
 θ é o ângulo de incidência dos raios X;
 n é a ordem de difração;
 λ é o comprimento de onda do raio X.

O método de quantificação proposto por Rietveld (1969), simplificada, realiza a simulação de um perfil difratométrico a partir das fases que compõem a amostra. Analisando o padrão difratométrico e utilizando as intensidades individuais de cada passo angular, o método permite o refinamento de estruturas cristalinas complexas. Ao contrário dos outros métodos baseados na integração da intensidade de picos característicos de fases, o método desenvolvido por Hugo Rietveld se baseia na simulação de todo o difratograma (GOBBO, 2009).

A análise de Rietveld utiliza o método dos mínimos quadrados para ajuste dos dados de difração por um modelo matemático fenomenológico (Equação 6) com o objetivo de minimizar o resíduo R_Y :

$$R_Y(x) = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad \text{Equação 6}$$

onde,

y_i e y_{ci} são respectivamente as intensidades observadas e calculadas no i -ésimo passo (na escala 2θ);
 w_i é um fator de peso da distribuição;
 x é o vetor n -dimensional cujas coordenadas são os parâmetros a serem refinados.

Durante o refinamento pelo método de Rietveld, um conjunto de parâmetros variáveis são calculados e refinados em relação aos dados digitalizados do difratograma, e podem influenciar o refinamento. De acordo com GOBBO, (2009) os referidos parâmetros são:

- Fator de escala;
- Linha de base (background);
- Perfil de pico;
- Parâmetros de cela;
- Fator de estrutura;
- Deslocamento;
- Orientação preferencial.

4.1.4.2 Procedimento experimental

Os ensaios de DRX foram realizados no laboratório de materiais do Departamento de Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade de Sheffield – UK, através do difratômetro Siemens D5000 com tubo ânodo $\text{CuK}\alpha$ aplicando corrente de 40KV/40mA. As amostras tiveram sua granulometria reduzida, inferior a 10 μm , e montadas em suporte com volume para amostras de 10 g por prensagem manual. As medições foram obtidas em uma faixa de 5 a 70° 2 θ com passo de tamanho de 0,02° e tempo por passo de 1 segundo, com fendas de 1/2°.

O refinamento por Rietveld, baseado na comparação do difratograma observado e calculado advindo dos dados de cada fase, foi mensurado com sucesso quando alcançado um erro residual minimizado através do refinamento global e parâmetros estruturais.

Os resultados foram refinados utilizando o software *X'Pert HighScore Plus* da PANalytical e foram adotados os procedimentos sugeridos por Gobbo (2009) e Post & Bish (1989). Utilizou-se o algoritmo Pseudo-Voigt para minimização do resíduo $R_y(x)$ e modelação dos picos. O *background* foi filtrado com uma função de Chebyshev com 4 termos.

Os parâmetros de refinamento foram utilizados após indexação de arquivos disponíveis pela *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) e *American Mineralogist Crystal Structure Database* (AMCSD). Os parâmetros refinados para cada fase encontrada foram referentes à:

- Parâmetros de cela – (a, b, c, α , β , γ) foram refinados, porém restritos para permanecerem entre 2,5% dos parâmetros fornecidos através das fichas inseridas. Entretanto, nos casos em que um grupo espacial ou sistema cristalino requerer um específico parâmetro de cela (por exemplo, um sistema cúbico onde α , β , γ devem ser 90°), estes parâmetros foram fixados;

- Tamanho do cristal – também houve restrição entre 1-63 μm devido ao tamanho máximo particulado das amostras quando ensaiadas por DRX;
- Fator de escala – deixado sem restrição;
- Orientação preferencial – esta foi refinada para as fases principais encontradas utilizando uma correção harmônica esférica de 4th ordem.

Os parâmetros fixados nas análises foram:

- Fator de estrutura – assumidos os valores fornecidos pelas fichas cristalográficas inseridas e quando não informada assumiu-se igual a 1,0;
- Coordenadas atômicas.

4.1.5 Fluorescência de Raios X (FRX)

4.1.5.1 Considerações gerais sobre a técnica

A espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) é uma das técnicas principais no estudo dos materiais cimentícios e cerâmicos (FERRETTI, 2009).

A FRX é uma técnica analítica que pode ser utilizada para determinar a composição química de uma larga variedade de tipos de amostras incluindo sólidos, líquidos, lamas e pós. Esta técnica combina alta precisão e exatidão com o rápido preparo e análise das amostras (BROUWER, 2015).

4.1.5.2 Procedimento experimental

As amostras em pó foram analisadas no Laboratório de Cerâmica (LACER), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Os teores apresentados foram analisados semiquantitativamente sem padrões (*standardless*) com análise de elementos químicos de flúor a urânio, em espectrômetro por fluorescência de raios X marca Philips, modelo PW2440.

Através da determinação do espectro qualitativo das amostras foi possível identificar os elementos que as compõem. Nas análises qualitativas, o espectrômetro é usado no modo de operação SCAN. Cada perfil no espectro geralmente é devido a um elemento em particular e pode ser identificado por seu valor 2θ , que está relacionado diretamente com o comprimento de onda característico do elemento.

4.1.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

4.1.6.1 Considerações gerais sobre a técnica

As termobalanças são instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada. As curvas de variação de massa (em geral perda, mais raramente ganho de massa) em função da temperatura permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição de resíduo (GIOLITO, 2005).

4.1.6.2 Procedimento experimental

Os ensaios de TGA foram obtidos através de uma termobalança Universal V4.2E TA *Instruments*, utilizando uma quantidade de amostra por ensaio de ~40 mg seguindo um procedimento com elevação da temperatura inicial até 30°C com taxa máxima e em seguida uma taxa de evolução de temperatura de 10 °C/min. até 995°C. Gás nitrogênio foi aplicado como atmosfera de ensaio e usaram-se cadinhos de alumina como porta amostra. Os dados foram coletados no laboratório de materiais do Departamento de Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade de Sheffield – UK.

4.2 FASE 2 – DISSOLUÇÃO SELETIVA (DS)

Primeiramente, foram aplicados dois tipos diferentes de DS (sem nenhuma modificação de metodologia) em dois clínqueres C48-O52 e C100 com o objetivo de analisar a eficiência sobre a extração das fases aluminatos e escolher o melhor método para estudos dos produtos de hidratação na ausência e presença de uma fonte de sulfato de cálcio.

Uma solução de ácido salicílico/metanol (ASM) foi utilizada para realizar a primeira dissolução seletiva conforme reportado por Gutteridge (1979) e uma solução de ácido maleico/metanol (AMM) como segundo processo de dissolução seletiva baseado no método utilizado por Cabrera e Plowman (1988). Os resultados foram analisados por DRX com refinamento por Rietveld e distribuição do tamanho das partículas.

Após a escolha do melhor método de dissolução seletiva para continuidade deste trabalho, foi proposta uma modificação no método com o objetivo de obter resultados com extração total dos componentes e manutenção das estruturas cristalinas dos aluminatos.

Em seguida são apresentados os reagentes químicos utilizados, os procedimentos aplicados em cada método e a caracterização das amostras extraídas.

4.2.1 Reagentes químicos

Os reagentes químicos empregados para as reações de dissolução seletiva e suas correspondentes características estão listados na Tabela 5.

Tabela 5 – Propriedades físico-químicas dos reagentes utilizados nas dissoluções seletivas.

Reagentes	Formulação	Peso Molar (g/mol)	Densidade a 20°C (g/cm ³)	Ponto de ebulição (°C)	Ponto de fusão (°C)
Metanol	CH ₃ OH	32,04	0,79	64,7	-97,6
Ácido salicílico	C ₇ H ₆ O ₂	132,12	1,44	Decompõe	159
Ácido maleico	C ₄ H ₄ O ₄	116,07	1,59	Decompõe	131
Cloreto de amônio	NH ₄ Cl	53,49	1,53	---	338

4.2.2 Dissolução Seletiva adaptada de Cabrera e Plowman (1988)

Este procedimento de dissolução seletiva foi denominado como DS-I. Os procedimentos propostos (coluna à esquerda) e método adaptado aplicado neste estudo (coluna à direita) são apresentados na Tabela 6. Salienta-se que as etapas 5, 6 e 7 sugeridas por Cabrera e Plowman (1988) foram removidas do método.

Tabela 6 – Procedimento DS-I proposto por Cabrera e Plowman (1988) e adaptado.

Etapa	Cabrera e Plowman (1988)	Etapa	Adaptação
1	Misturar de 150 ml de metanol e cimento Portland para garantir completa suspensão das partículas por alguns minutos .	1	Misturar 300 ml de metanol e clínquer para garantir completa suspensão das partículas por 5 minutos .
2	Adicionar 15 g de ácido maleico à solução para dissolução das fases silicosas (C ₃ S e C ₂ S) e misturar por 10 minutos .	2	Adicionar 30 g de ácido maleico à solução e misturar por 20 minutos .
3	Filtrar a vácuo e lavar bem com metanol.	3	Lavar com metanol e filtrar a vácuo por três vezes .
4	Realizar a filtração a vácuo até secar a amostra.	4	Secar a 40°C por 25 minutos.
5	Misturar solução de 10% (em massa) de cloreto de amônio e fases extraídas para dissolução dos sulfatos de cálcio existentes por 45 minutos.	5	Misturar 200 ml de metanol às fases extraídas para completa lavagem por 5 minutos e filtrar a vácuo.
6	Lavar com solução de 10% (em massa) de cloreto de amônio e metanol em seguida.	6	Secar a 40°C por 20 minutos.
7	Secar à 110°C.	7	Secar a 800°C por 20 minutos , tal que garanta a completa extração da barreira superficial criada pela Etapa 4.
8	Secar a 800°C por 15 minutos , tal que garanta a completa extração da barreira superficial criada pela Etapa 4.	8	Armazenar as fases extraídas finais em dessecador a vácuo e inserção de sílica em gel para auxiliar na manutenção.
9	Armazenar as fases extraídas finais em dessecador a vácuo.	---	-----

O método foi adaptado para aplicação em clínqueres de cimento Portland, sem adição de sulfato de cálcio. O método proposto por Cabrera e Plowman (1988) foi desenvolvido para dissolução em cimento Portland, onde normalmente é adicionado alguma forma de sulfato de cálcio. Sendo assim, foi suprimida do método o uso de solução de cloreto de amônio, como visto pela Tabela 6.

4.2.3 Dissolução Seletiva pelo método proposto por Gutteridge (1979)

Este procedimento de dissolução seletiva foi denominado como DS-II. O procedimento é apresentado pela Tabela 7.

Tabela 7 – Procedimento DS-II proposto por Gutteridge (1979).

Etapa	Gutteridge (1979)
1	Misturar durante 2 horas uma solução contendo 300 ml de metanol + 20 g de ácido salicílico + 5 g de clínquer para dissolução das fases silicosas (C ₃ S e C ₂ S).*
2	Lavar com metanol e filtrar a vácuo.
3	Secar 40°C por 20 minutos.
4	Armazenar as fases extraídas finais em dessecador a vácuo e inserção de sílica em gel para manutenção.

*Quantidade de ácido salicílico baseada na dissolução da alita e belita.

O método utilizado por Gutteridge (1979) propõe a análise da quantidade de ácido salicílico a ser utilizado mediante a dissolução das fases alita e belita. O autor observou que a taxa de dissolução da alita é maior que a da belita, mediante dissolução de 5 g de clínquer em 20 g de ácido salicílico em 300 ml de metanol durante 2 horas. As taxas observadas de dissolução (ver subcapítulo 3.2 - Fatores intervenientes no processo) foram de ~2,8 g de belita/hora e de ~6 g de alita/hora utilizando 20 g de ácido salicílico em 300 ml de metanol. O autor ainda relatou que a quantidade de ácido salicílico em 300 ml de metanol para dissolução de 5 g de clínquer seria de 5 vezes a quantidade de alita na composição.

Neste ponto, assim como para o método adaptado do item 4.2.2, após a etapa 3 de secagem, as fases extraídas foram armazenadas em cápsulas em atmosfera de gás nitrogênio. Ainda é importante salientar que as etapas 3 (secar 40°C por 20 minutos) e 4 (armazenar as fases extraídas finais em dessecador a vácuo e inserção de sílica em gel para manutenção) não foram descritas pelo autor em seu estudo, mas foi necessária esta implementação para obtenção das fases extraídas, pois após a etapa 2 (de lavagem das amostras) as amostras se encontram úmidas, impossibilitando análise posterior.

Desta forma, a aplicação deste método permite a extração das fases aluminatos por meio da dissolução das fases alita e belita. Sendo que a eficácia experimental para a extração foi analisada para a continuidade dos estudos.

Em seguida será apresentado o procedimento de caracterização das amostras extraídas por ambos os métodos adaptados de dissolução seletiva.

4.2.4 Caracterização das amostras extraídas

A caracterização das fases extraídas finais de cada procedimento de dissolução seletiva foi realizada através dos ensaios de DRX com refinamento por Rietveld, TGA, BET, Raman e granulometria a laser. Em seguida, os resultados foram comparados aos iniciais, ou seja, antes dos clínqueres receberem o tratamento de dissolução. Sendo assim, foi possível realizar a análise das fases remanescentes.

Por fim, foi determinada, além da efetividade das dissoluções, a sua eficiência com objetivo de sustentar a escolha do método a ser aplicado neste trabalho. Os parâmetros de escolha foram quanto à permanência das fases aluminato no material extraído e eliminação das fases silicatos, bem como a capacidade de hidratação das fases extraídas, sendo este último analisado realizando testes de calorimetria isotérmica dos clínqueres e fases extraídas na ausência e na presença de fonte de sulfato de cálcio (gipsita e anidrita).

Os teores utilizados na hidratação das fases extraídas foram os mesmos adotados para a realização da Fase 3 deste trabalho. A Fase 3, em questão, será abordada em seguida e tanto os teores quanto relações entre os compostos serão apresentadas.

Além disso, a próxima fase deste trabalho apresenta todos os aspectos relacionados às análises dos produtos formados pela hidratação dos compostos estudados.

4.3 FASE 3 – ANÁLISE DOS PRODUTOS FORMADOS PELA HIDRATAÇÃO DO ALUMINATO TRICÁLCICO CÚBICO E ORTORRÔMBICO: SINTÉTICO E EXTRAÍDO DO CLÍNQUER PORTLAND NA PRESENÇA OU AUSÊNCIA DE FONTE DE SULFATO DE CÁLCIO

Nesta fase, dois fatores de influência relacionados a hidratação dos aluminatos devem ser destacados. O primeiro é a influência de diferentes teores de duas fontes de sulfato de cálcio (gipsita e anidrita – P.A.) na hidratação de cada aluminato (C_3A cúbico e ortorrômbico), tanto para amostras produzidas em laboratório a partir de reagentes puros, quanto para amostras extraídas de clínqueres Portland. O segundo é a influência das estruturas cristalinas, cúbica e ortorrômbica, sobre a formação dos produtos durante a hidratação das fases puras/sintéticas e extraídas. Assim, nesse estudo, ambos fatores foram contemplados e seus resultados comparados entre amostras extraídas de clínquer Portland, amostras puras de C_3A cúbico e ortorrômbico, e também, amostras sintéticas com proporções baseadas nas amostras extraídas.

Os ensaios dos estudos de hidratação foram realizados em parceria entre a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), University of Sheffield (Inglaterra) e Ecole des Mines d'Alès (França), através do doutorado sanduíche realizado no período de 12 meses, tendo início em abril de 2016.

4.3.1 Proporções de mistura analisadas

A relação água/materiais secos (a/ms) foi definida a partir de testes realizados utilizando calorimetria isotérmica. Foi observado que a relação a/ms de 1,2 garantia uma boa mistura dos componentes em 1 minuto de mistura manual. Além disso, a relação a/ms foi adotada baseada na ASTM C1702-15a (2015) e PD CEN/TR 16632 (2014), os quais auxiliam quanto ao procedimento e quantidade de material tolerável para boa coleta de dados mediante a escolha de mistura interna ou externa para calorimetria isotérmica.

NA Tabela 8 é possível observar as relações de SO_3/C_3A adotadas neste trabalho. Cabe mencionar que as relações SO_3/C_3A de 0,17 e 0,30 foram baseadas nos estudos de Quennoz & Scrivener (2012) e Kirchheim (2008), respectivamente.

Tabela 8 – Relação SO_3/C_3A adotada.

Fonte de sulfato	SO_3/C_3A	% (em massa) fonte de sulfato em relação C_3A
Gipsita	0,17	35
	0,30	65
Anidrita	0,17	29
	0,30	51

A Tabela 9 apresenta o cálculo estequiométrico do sistema $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O-H_2O$ com formação da fase etringita.

Tabela 9 – Cálculo estequiométrico para formação da fase Etringita.

Sigla??	Composto	Fórmula molecular	Peso Molecular (g)	Moles
Cc	Aluminato tricálcico	$3CaO \cdot Al_2O_3$	270,19	1
	Gipsita	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	172,17	3
	Água	H_2O	18,01	26
	Etringita	$6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O$	1255,08	1
Co	Aluminato tricálcico polimorfo	$Na_2Ca_8Al_6O_{18}$	816,50	1
	Gipsita	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	172,17	9

Água	H ₂ O	18,01	78
Etringita	6CaO·Al ₂ O ₃ ·3SO ₃ ·32H ₂ O	1255,08	3

Após a primeira hora das reações de hidratação foi utilizada a acetona (propanona – fórmula química C₃H₆O) para parar a hidratação de cada pasta estudada. Assim que a pasta entrou em contato com a acetona utilizou-se um recipiente de porcelana e pistilo para maior eficácia na mistura entre os materiais durante esta etapa, sendo esta mistura mantida em repouso por 5 minutos. Após esse período, o material foi seco em estufa a 40 °C e armazenado a vácuo em recipiente de vidro.

A Tabela 10 mostra a nova nomenclatura assumida diante utilizada nas próximas etapas. Assim, os clínqueres foram nomeados como “*clínquer CXX-OYY*”, sendo XX e YY referentes às quantidades das fases cúbica e ortorrômbicas do C₃A encontradas em cada clínquer. Amostras “Cc” e “Co” são amostras 100% puras/sintéticas. As amostras extraídas dos clínqueres foram nomeadas com as designações feitas para os clínqueres com a expressão “Ex” no final (“CXX-OYY-Ex”, por exemplo). As amostras sintéticas da fração aluminatos dos clínqueres (mistura das fases puras, na mesma porcentagem das amostras extraídas) são referentes às quantidades das fases cúbica e ortorrômbicas do C₃A encontradas em cada clínquer, mas produzidas em laboratório a partir da mistura, em mesma proporção das fases sintéticas, nomeadas com as designações feitas para os clínqueres, mas com a expressão “Sint” no final (“CXX-OYY-Sint”, por exemplo).

Tabela 10 – Nomenclatura as amostras analisadas.

Material	Nomenclatura	Quantidades
Clínquer de cimento Portland cinza	clínquer C48-O52	48% cúb./52%ort.
	clínquer C72-O28	72% cúb./28%ort.
Clínquer de cimento Portland branco	clínquer C100	100% cúb.
Gipsita	Gip	
C ₃ A cúbico	Cc	
Na- C ₃ A ortorrômbico	Co	
Anidrita	Ani	
Amostras Extraídas dos clínqueres	C48-O52-Ex	
	C72-O28-Ex	
	C100-Ex	
Amostras Sintéticas da fração aluminatos dos clínqueres	C48-O52-Sint	
	C72-O28-Sint	

A Tabela 11 mostra as proporções das amostras estudadas na ausência de fonte de sulfato de cálcio. Já as Tabelas entre 12 e 15 mostram as proporções das amostras estudadas na presença de fonte de sulfato de cálcio com relações de SO_3/C_3A de 0,17 e 0,30.

Tabela 11 – Proporções das amostras na ausência de fonte de sulfato de cálcio.

Amostras	Quantidade material seco	Água
Cc	1,00	1,20
Co	1,00	1,20
C100-Ex	1,00	1,20
C48-O52-Ex	1,00	1,20
C72-O28-Ex	1,00	1,20
C48-O52-Sint	1,00	1,20
C72-O28-Sint	1,00	1,20

Tabela 12 – Proporções das amostras na presença de gipsita com relação SO_3/C_3A de 0,17.

Amostras	Quantidade material seco (g)		Água (g)
	Cimentante	Gipsita	
Cc	1,00	0,35	1,63
Co	1,00	0,35	1,63
C100-Ex	1,00	0,33	1,59
C48-O52-Ex	1,00	0,08	1,30
C72-O28-Ex	1,00	0,09	1,31
C48-O52-Sint	1,00	0,35	1,63
C72-O28-Sint	1,00	0,35	1,63

Tabela 13 – Proporções das amostras na presença de gipsita com relação SO_3/C_3A de 0,30.

Amostras	Quantidade material seco (g)		Água (g)
	Cimentante	Gipsita	
Cc	1,00	0,65	1,97
Co	1,00	0,65	1,97
C100-Ex	1,00	0,60	1,93
C48-O52-Ex	1,00	0,16	1,39
C72-O28-Ex	1,00	0,17	1,40
C48-O52-Sint	1,00	0,65	1,97
C72-O28-Sint	1,00	0,65	1,97

Tabela 14 – Proporções das amostras na presença de anidrita com relação SO_3/C_3A de 0,17.

Amostras	Quantidade material seco (g)		Água (g)
	Cimentante	Anidrita	
Cc	1,00	0,29	1,55
Co	1,00	0,29	1,55
C100-Ex	1,00	0,27	1,52
C48-O52-Ex	1,00	0,07	1,28
C72-O28-Ex	1,00	0,08	1,29
C48-O52-Sint	1,00	0,29	1,55
C72-O28-Sint	1,00	0,29	1,55

Tabela 15 – Proporções das amostras na presença de anidrita com relação SO_3/C_3A de 0,30.

Amostras	Quantidade material seco (g)		Água (g)
	Cimentante	Anidrita	
Cc	1,00	0,51	1,81
Co	1,00	0,51	1,81
C100-Ex	1,00	0,47	1,77
C48-O52-Ex	1,00	0,12	1,35
C72-O28-Ex	1,00	0,13	1,36
C48-O52-Sint	1,00	0,51	1,81
C72-O28-Sint	1,00	0,51	1,81

A seguir serão descritos os testes envolvidos nesta fase 3.

4.3.2 Mistura dos materiais secos

Após correção das granulometrias de cada material, como já observado no item 4.1, os materiais secos foram homogeneizados de acordo com a dosagem adotada neste estudo. Esta mistura de materiais foi baseada e adaptada do estudo de Quennoz & Scrivener (2012):

- as amostras, assim que pesadas (utilizando uma balança de alta precisão), foram colocadas em recipientes de 12 ml com tampa;

- os recipientes foram abertos e imersos em atmosfera de nitrogênio utilizando equipamento *glove box*. Somente então foram fechados novamente;
- os tubos com as amostras foram agitados manualmente durante 5 minutos;
- utilizando novamente a *glove box* com atmosfera de nitrogênio, as amostras foram abertas e misturadas manualmente de forma suave, utilizando pistilo e recipiente de porcelana (esta etapa foi realizada minutos antes da mistura com a água para iniciar a hidratação);
- realizado esta última mistura, os materiais secos foram dispostos novamente em recipientes de 12 ml com tampa. Assim, garantindo que o material estivesse na atmosfera de nitrogênio até sua mistura com água para iniciar a hidratação que ocorreu fora da *glove box* em condição de temperatura controlada de 25 ± 2 °C.

4.3.3 Calorimetria de condução

4.3.3.1 Considerações sobre a técnica

Na calorimetria de condução isotérmica o calor liberado na hidratação do cimento é quantificado diretamente pelo monitoramento do fluxo de calor da pasta, quando este e o seu meio ambiente circundante são, simultaneamente, mantidos em condições isotérmicas, sem a aceleração provocada pelo calor liberado (QUARCIONI; CINCOTTO, 2008)

A calorimetria permite avaliar a termodinâmica de uma reação química, ou seja, a quantidade de energia (na forma de calor) liberada ou absorvida por uma reação química (ATKINS; PAULA, 2003). A mensuração do calor de hidratação dos materiais cimentícios pode fornecer informações valiosas sobre as reações químicas durante o processo.

4.3.3.2 Procedimento experimental adotado

Para o estudo da hidratação dos aluminatos foi empregado um calorímetro de condução TamAIR, da marca TA Instruments de oito canais. Os ensaios foram realizados no laboratório de materiais do Departamento de Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade de Sheffield – UK.

Primeiramente, o calorímetro foi calibrado e sua linha de base estabilizada por 30 minutos. A temperatura do sistema foi mantida constante em $25 \pm 0,01$ °C durante todo o período de aquisição dos dados.

O procedimento adotado consistiu na pesagem do material seco e água (esta pesada com o auxílio de uma seringa) utilizando uma balança de alta precisão. Já com a água inserida na ampola foram adicionados os materiais secos e a mistura realizada manualmente por 1 minuto

externamente (temperatura ambiente). Após este processo, imediatamente as ampolas foram inseridas nos canais do calorímetro. Os ensaios foram mensurados durante a primeira hora das reações de hidratação. Cada mistura foi realizada três vezes para cada ponto de dosagem estipulado, sendo apresentada a média destes resultados.

Os resultados de taxa de calor (W/g) e calor liberado (J/g) foram normalizados mediante a massa de C_3A de cada composição proposta.

4.3.4 Espectroscopia Raman

A espectrometria Raman é baseada no efeito Raman, o qual permite o estudo de rotações e vibrações moleculares através do fenômeno inelástico de dispersão de luz. Esta técnica tem sido usada com frequência nas últimas 3 décadas nos estudos com materiais cimentícios anidros e hidratados (MARTINEZ-RAMIREZ; FRÍAS; DOMINGO, 2006; POTGIETER-VERMAAK; POTGIETER; VAN GRIEKEN, 2006) e seu nome é derivado do primeiro cientista a observar tal fenômeno na Índia em 1928, Chandrasekhara Venkata Raman (FARIA, 2011).

4.3.4.1 Considerações sobre a técnica

Esta técnica utiliza uma fonte monocromática de luz incidente à amostra, a qual após fenômeno de dispersão de luz gera uma luz de mesma energia ou de energia diferente do incidente. Quando a luz gerada é de diferente energia, o espalhamento é chamado de inelástico, e através da análise dessa diferença de energia são observadas informações importantes sobre a composição química e estrutura cristalina da amostra estudada (CLARK; DINES, 1986).

Entre as técnicas para investigação da hidratação nos primeiros minutos das fases constituintes do cimento Portland, a técnica de espectroscopia Raman tem destaque devido sua velocidade de resposta do ensaio, pois cada espectro pode ser obtido em poucos segundos (BLACK et al., 2006). Entretanto, a comparação de resultados pode ser difícil devido às condições de ensaio aplicadas, como por exemplo, a fonte de agitação do laser utilizado (MARTINEZ-RAMIREZ; FRÍAS; DOMINGO, 2006). Sendo assim, são necessários mais estudos para uma melhor fundamentação da técnica em relação à aplicação em materiais cimentícios (POTGIETER-VERMAAK; POTGIETER; VAN GRIEKEN, 2006)

4.3.4.2 Procedimento experimental adotado

A primeira hora de hidratação do sistema C_3A-H_2O na presença ou ausência de uma fonte de sulfato de cálcio foi estudada utilizando o equipamento Renishaw de espectroscopia Raman composto por um microscópio óptico Olympus BH2 no laboratório de materiais do Departamento de Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade de Sheffield-UK.

O filtro de corte holográfico permitiu um espectro de limite inferior de 20 cm^{-1} . A fonte de agitação utilizada foi um laser de 514.0 nm (25mW - ar). Uma máxima taxa de transferência de $4\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$ foi possível, pois o tamanho de partícula das amostras estudadas através de microscópio com objetiva padrão de $\times 50$ ULWD (*ultra long working distance*) foi inferior a $6,3\text{ }\mu\text{m}$. O “*shift*” do Raman foi anteriormente calibrado para cada experimento utilizando o pico de 520 cm^{-1} do silicone. A coleta de dados em tempos diferentes indicou, após calibração, um erro de $\pm 0,5\text{ cm}^{-1}$. O tempo para aquisição de cada espectro foi de 2 minutos, aproximadamente.

As análises em pasta foram realizadas colocando-se a amostra sob uma lâmina de vidro. Uma área aleatória foi exposta ao foco da lente objetiva do microscópio e os dados foram coletados após períodos de 5, 30 e 60 minutos. As amostras foram analisadas no estado anidro, ou seja, cada ponto proposto de tempo foi executado procedimento de parada das reações de hidratação com a utilização de acetona e posterior secagem à 20° C . Neste processo, foi imprescindível que as amostras fossem ensaiadas logo após procedimento para evitar a carbonatação das amostras.

Cada um desses pontos foi analisado em:

- $200\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, 10 segundos de exposição, com 3 mensurações e
- $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, 10 segundos de exposição, com 3 mensurações.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados deste estudo são apresentados considerando cada fase do trabalho, como segue: Fase 1 (caracterização dos materiais), Fase 2 (resultados referentes à investigação dos processos de dissolução seletiva), e a Fase 3 (resultados dos estudos dos produtos de hidratação).

5.1 FASE 1 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Serão apresentados os resultados de caracterização dos clínqueres de cimento Portland, fases sintéticas das fontes de sulfato de cálcio (gipsita –Gip; anidrita – Ani) e fases sintéticas de C₃A cúbico (Cc) e ortorrômbico com dopagem com sódio (Co).

5.1.1 Clínquer de cimento Portland

A seguir são apresentados os resultados da caracterização dos 3 diferentes tipos de clínqueres de cimento Portland selecionados (clínquer C100, clínquer C48-O52 e clínquer C72-O28), conforme descrito anteriormente pela Tabela 10 – Nomenclatura as amostras analisadas..

5.1.1.1 Granulometria a laser e BET

A Figura 34 apresenta os resultados da distribuição granulométrica a laser dos clínqueres. Na Tabela 16 é apresentado os resultados dos diâmetros médios obtidos a partir da área superficial BET.

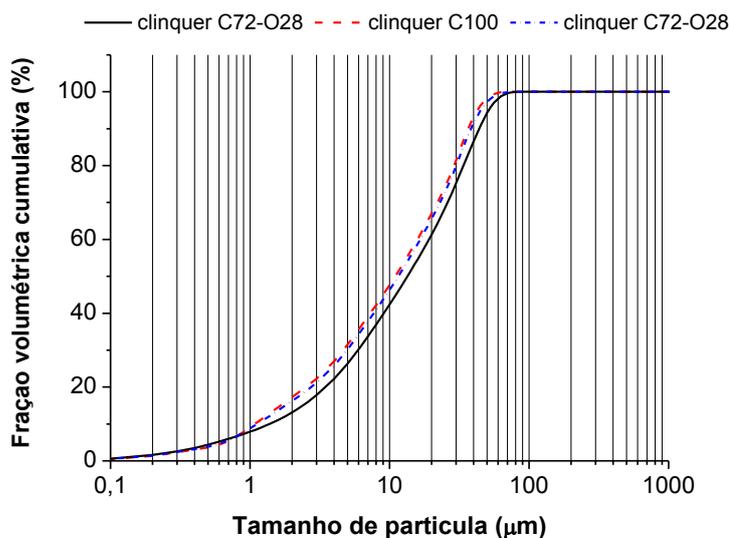


Figura 34 – Comparativo entre curvas de valores acumulados de granulometria a laser das amostras de clínquer.

Tabela 16 – Diâmetro médio e BET das partículas encontradas nos clínqueres.

Clínquer	Diâmetro Médio (μm)	Área Superficial (cm ² /g)
C48-O52	18,13	3320
C100	17,24	3540
C72-O28	17,20	3480

Cabe mencionar que os valores relativamente próximos das áreas superficiais (Tabela 16) são desejáveis para uma obtenção semelhante das amostras extraídas destes clínqueres após o tratamento por dissolução seletiva. Estes resultados serão apresentados a seguir e discutidos ao final deste capítulo.

5.1.1.2 Fluorescência de raio-X (FRX)

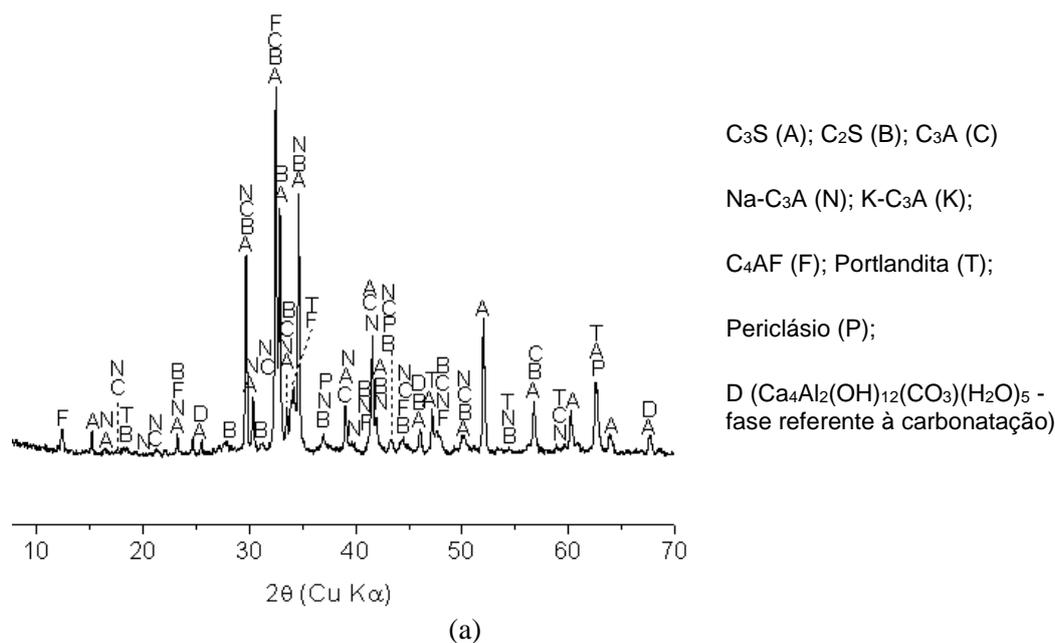
A Tabela 17 apresenta as composições químicas através de ensaios de fluorescência de raios X (FRX) dos clínqueres obtidos. Os dados apresentados descrevem as diferenças entre os teores de óxidos de cada amostra. Nestes estudos, os teores de periclásio (MgO) e óxido de ferro (Fe₂O₃) nas amostras apresentaram considerável contribuição para mensuração das quantificações realizadas (mostradas no item 5.1.1.3), tais parâmetros foram empregados como base comparativa para o refinamento por Rietveld utilizado nas análises de difração de raios X (DRX).

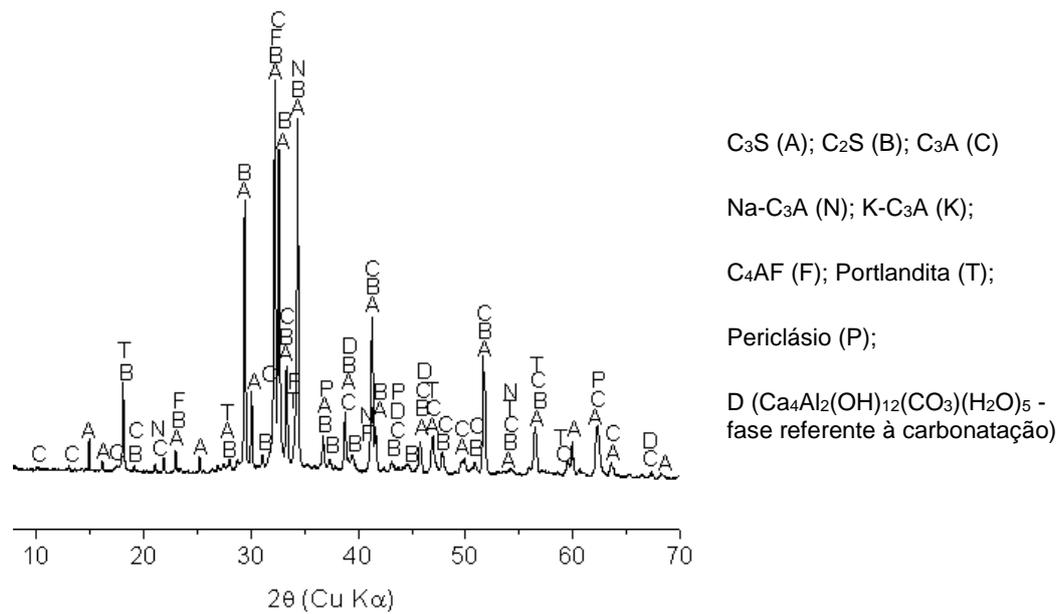
Tabela 17 – Composições químicas dos clínqueres (% em massa).

Clínquer	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
C48-O52	65,4	20,0	3,2	4,7	1,0	1,3	<0,05	---
C100	68,8	23,3	0,3	4,2	0,4	<0,05	0,2	0,3
C72-O28	64,0	19,2	3,5	4,1	4,4	1,5	<0,05	---

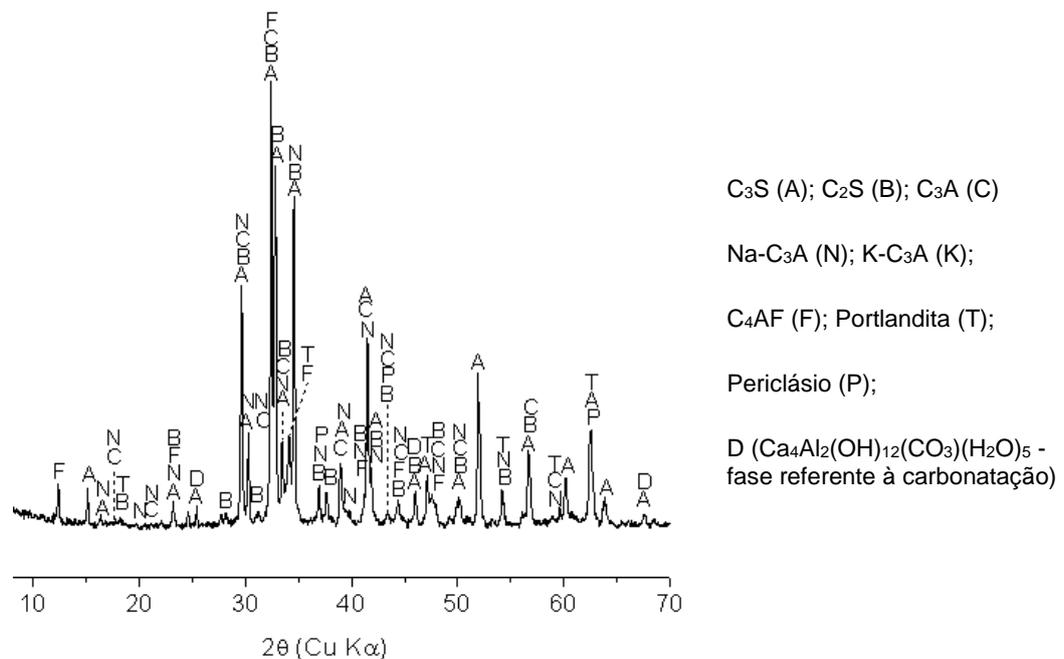
5.1.1.3 Difração de raio-x com refinamento por Rietveld

A Figura 35 apresenta as análises qualitativas por DRX e a Figura 36 mostra a quantificação por método de Rietveld. Através da Tabela 18 é possível também identificar, para cada amostra analisada, suas fases devidamente descritas através das respectivas referências e código ICSD.





(b)



(c)

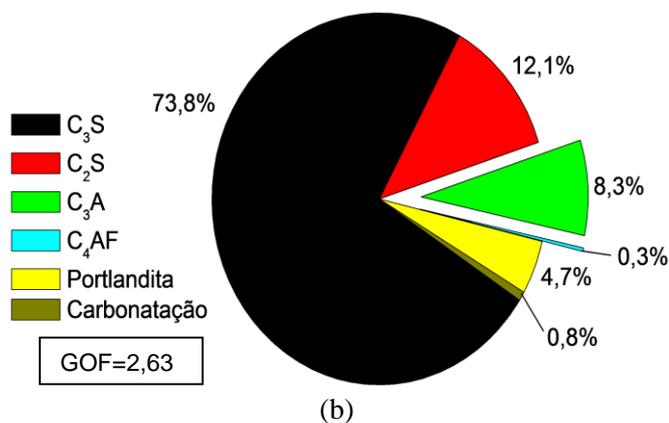
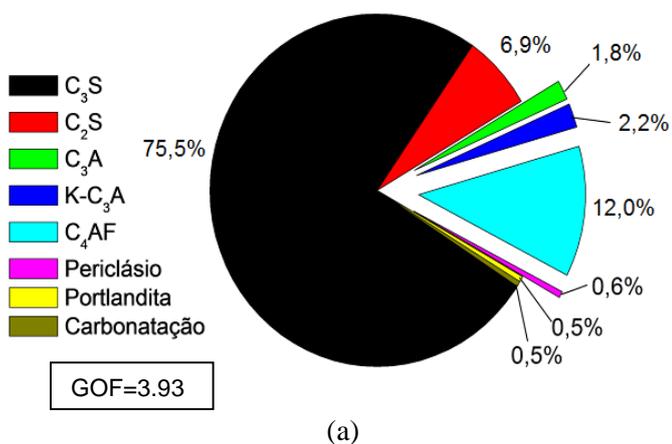
Figura 35 – Difratoogramas dos clínques. (a) clínquer C48-O52; (b) clínquer C100; (c) clínquer C72-O28.

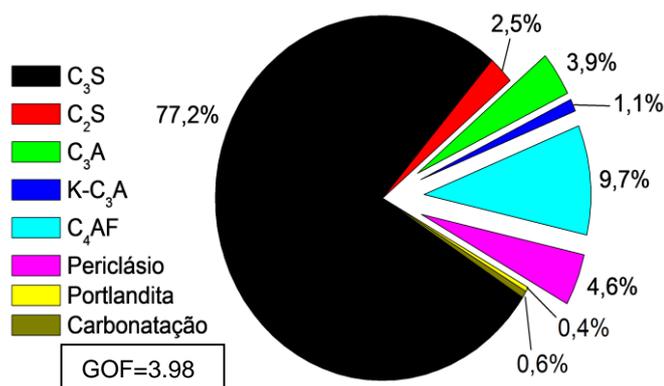
A análise qualitativa identificou as fases já esperadas como fases silicatos, aluminatos e periclásio, bem como fases referentes à hidratação superficial do clínquer devido à manipulação dos materiais e exposição ao ambiente (portlandita) e carbonatação (Ca₄Al₂(OH)₁₂(CO₃)(H₂O)₅) (Figura 36). Estes resultados serão complementados com os ensaios de TG.

Tabela 18 – Composição dos clínqueres de cimento Portland através dos ensaios de DRX.

Fases	Notificação / Sistema	Código ICSD	Referência
C ₃ S (alita)	Monoclínico/M3	94742	(DE LA TORRE et al., 2002)
C ₂ S (belita)	Monoclínico/β	81096	(MUMME et al., 1995)
C ₃ A	Cúbico	1841	(MONDAL; JEFFERY, 1975)
Na-C ₃ A.	Ortorrômbico	1880	(NISHI; TAKEUCHI, 1975)
K-C ₃ A*	Ortorrômbico	80021	(JANG; SONG; KIM, 1995)
C ₄ AF	Ortorrômbico	9197	(COLVILLE; GELLER, 1971)
Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ (CO ₃)(H ₂ O) ₅	Romboédrico	59327	(FRANCOIS; RENAUDIN; EVRARD, 1998)
Portlandita	Romboédrico	15471	(PETCH, 1961)
Periclásio	Cúbico	52026	(TSIRELSON et al., 1998)

*formulação da ficha utilizada: Ca₃₂K₂₈(Al₉₂Si₁₀₀O₃₈₄).





(c)

Figura 36 – Quantificação dos elementos por Rietveld. (a) clínquer C48-O52; (b) clínquer C100; (c) clínquer C72-O28.

A partir dos resultados é possível observar que o parâmetro GOF apresentou valores inferiores a 5, portanto, considerado adequados para análise em matrizes cimentícias (GOBBO, 2009; POST; BISH, 1989). A Figura 36 demonstra o melhor resultado obtido entre as curvas observadas e calculadas pelo Método de Rietveld.

As fases silicosas (alita e belita) correspondem entre 76,8 - 84,7 % dentre as fases presentes nos clínqueres analisados. A fase alita apareceu em menor e maior quantidade no clínquer C100 (73,8%) e clínquer C72-O28 (77,2%), respectivamente. Por outro lado, para a fase belita verificou-se o oposto, sendo para o clínquer C100 (12,1%) em maior quantidade e no clínquer C72-O28 (2,5%) em menor quantidade.

Além disso, a fase ferrita (C₄AF) apresentou valor consideravelmente menor para o clínquer C100 (0,3%) devido a este ser branco. No entanto, para os outros clínqueres (cinzas) esta fase apresentou valores de 9,7% e 12% para os clínquer C72-O28 e C48-O52, respectivamente.

As fases dos aluminatos tricálcicos foram quantificadas com diferentes teores tanto para C₃A cúbico quanto para K-C₃A ortorrômbico, sendo a proporção entre estes dois tipos de fases cristalinas em cada clínquer de:

- para amostra clínquer C100 - 100% dos aluminatos tricálcicos são cúbicos;
- para amostra clínquer C48-O52 - 48% dos aluminatos tricálcicos são cúbicos e 52% ortorrômbicos com dopagem por potássio;
- para amostra clínquer C72-O28 - 72% dos aluminatos tricálcicos são cúbicos e 28% ortorrômbicos com dopagem por potássio.

Assim, o clínquer que apresentou maior quantidade das fases aluminatos foi o clínquer C100 (8,3%), seguido das amostras clínquer C72-O28 (5%) e clínquer C48-O52 (4%).

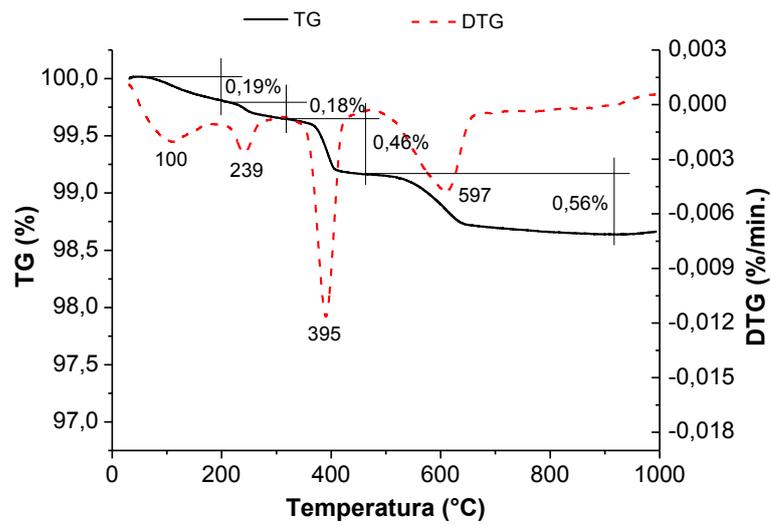
Por fim, além do tipo de fase cristalina do C_3A presente em cada clínquer, o teor da fase periclásio foi determinante para escolha do clínquer a ser utilizado na pesquisa. Cabe ressaltar que apesar de clínquer C72-O28 apresentar teor de periclásio de 4,6%, não foi possível encontrar clínqueres com as mesmas proporções de C_3A (maior parte cúbico) para substituí-lo.

5.1.1.4 Análise termogravimétrica

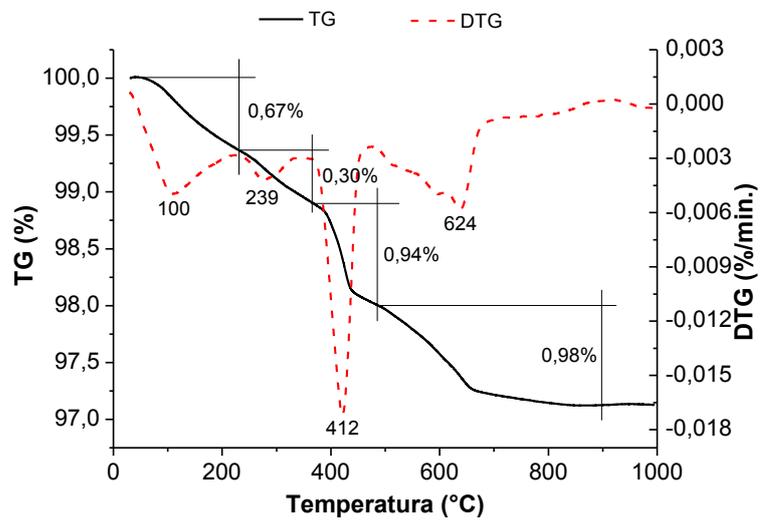
A Figura 37 demonstra os resultados obtidos por análise termogravimétrica das amostras clínquer C48-O52 (Figura 37a), clínquer C100 (Figura 37b) e clínquer C72-O28 (Figura 37c). Observou-se quatro eventos de perdas de massa predominantes durante os ensaios para cada amostra (QUARCIONI, 2008; SCRIVENER et al., 2016):

- entre 0-150°C – correspondente à perda de massa por umidade adsorvida (em 100°C), decomposição da etringita (135-145°C);
- entre 200-350°C - devido à perda de massa da decomposição das fases dos aluminatos hidratados;
- entre 400-450°C - relacionados à desidroxilação da decomposição do hidróxido de cálcio, $Ca(OH)_2$ e
- entre 550-700°C – devido à perda de massa por descarbonatação.

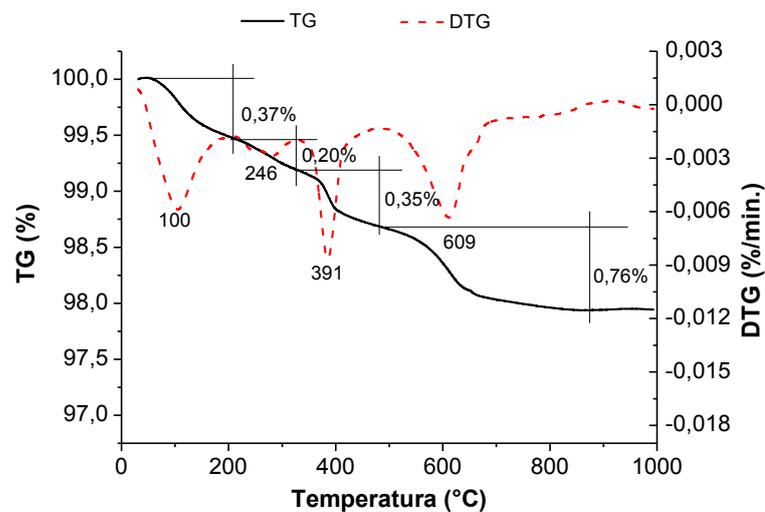
As perdas de massa totais foram de 1,38% (clínquer C48-O52), 2,89% (clínquer C100) e 1,68% (clínquer C72-O28). Estas foram calculadas pela diferença entre as massas iniciais e finais obtidas experimentalmente. Os limites de perda de massa ao fogo são de 2% para cimentos Portland com 95% de clínquer (mais próximo à composição da amostra clínquer C48-O52 e clínquer C72-O28) e de 6% para cimentos brancos (mais próximo à composição da amostra clínquer C100) de acordo com a norma brasileira NBR 11578 (ABNT, 1991).



(a)



(b)



(c)

Figura 37 – Análises termogravimétricas dos clínques. (a) clínquer C48-O52; (b) clínquer C100, (c) clínquer C72-O28.

Embora os resultados dos ensaios de TG indiquem aluminatos hidratados presentes nas amostras, os resultados anteriormente apresentados de DRX não identificaram estas fases no sistema. O motivo para isso ter ocorrido pode estar relacionado ao baixo teor desta fase nas amostras (inferior a 1%), o que conseqüentemente pode levar à dificuldade de detecção a partir do ensaio de DRX. Além disso, o número de picos e suas respectivas intensidades não foram suficientes para suportar que esta fase se encontrava no material.

Por fim, foi possível determinar a quantidade de hidróxido de cálcio a partir dos resultados das análises termogravimétricas realizadas (observando os picos de DTG $\sim 400^{\circ}\text{C}$) (HOPPE FILHO, 2008) e considerando as massas molares da portlandita (74 g/mol) e água (18 g/mol). As quantidades para as amostras clínquer C100, clínquer C48-O52 e clínquer C72-O28 foram de 3,9%, 1,9% e 1,4%, respectivamente. Cabe salientar que a variação encontrada, mediante comparação com resultados obtidos por refinamento por Rietveld, podem ser explicados devido à manipulação das amostras durante a preparação dos ensaios.

5.1.2 Fonte de sulfato de cálcio (gipsita e anidrita)

5.1.2.1 Granulometria a laser e BET

A partir dos resultados da técnica de granulometria a laser (Figura 38) é possível observar que há uma similaridade entre as curvas das amostras Gip e Ani. Na Tabela 19 são apresentadas as principais dimensões das partículas encontradas nas amostras evidenciando valores aproximados principalmente entre diâmetro médio e suas áreas superficiais.

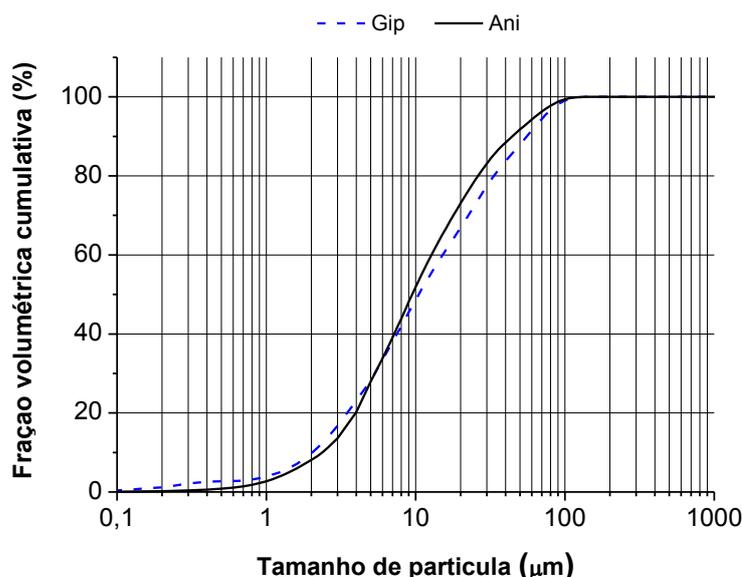


Figura 38 – Comparativo entre curvas de valores acumulados de granulometria a laser das amostras de Gipsita e Anidrita.

Tabela 19 – Principais dimensões das partículas encontradas nas fontes de sulfato de cálcio.

Fonte de sulfato de cálcio	Diâmetro Médio (μm)	Área Superficial (cm^2/g)
Gip	8.22	5370
Ani	7.95	5320

5.1.2.2 Difração de raios X com refinamento por Rietveld

A Figura 39 apresenta os resultados dos difratogramas da Gipsita P.A. (Figura 39a) e da anidrita P.A. (Figura 39b). Observou-se que para a amostra Gip estão presentes as fases gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - ICSD 2058) e burcita (hemidrato – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ - ICSD 69060). Sendo que após quantificação destas fases os resultados foram de 98% da fase gipsita e 2% da fase burcita. Quanto a amostra Anidrita foi possível evidenciar as fases anidrita (CaSO_4 - ICSD 1956) e burcita nas quantidades de 88,1%% e 11,9%, respectivamente.

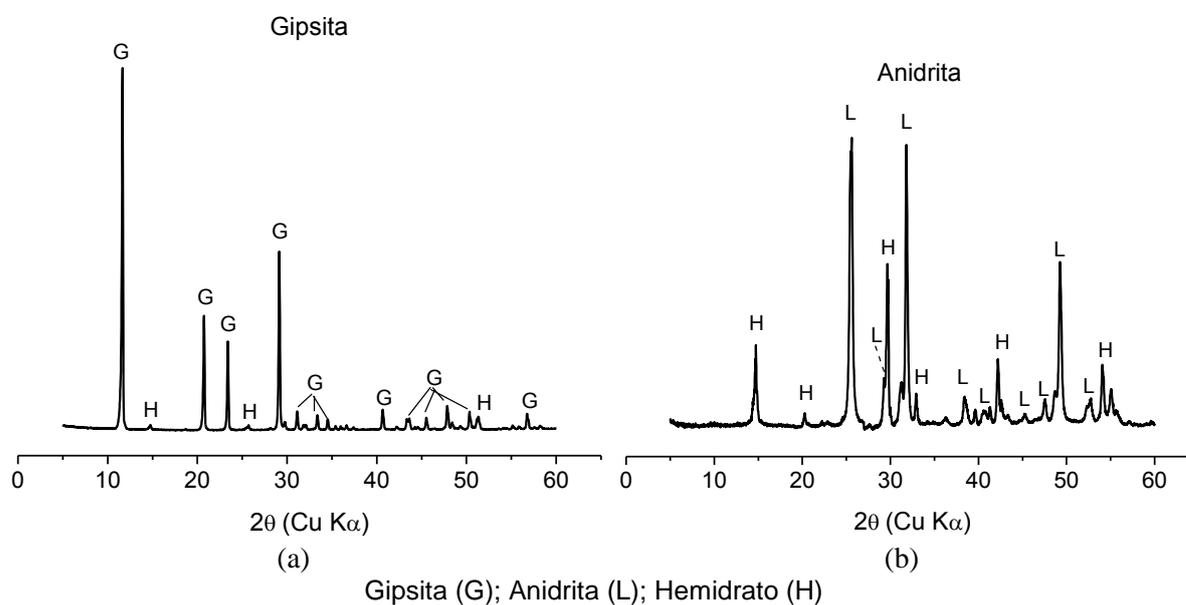


Figura 39 – Difratograma da gipsita. (a) Gip; (b) Ani.

5.1.3 Aluminato tricálcico sintético

Os materiais sintéticos adquiridos (C_3A cúbico e ortorrômbico com dopagem com sódio - *Mineral Research Processing Cie*, aqui denominado MRP) tiveram sua produção por fusão no

estado sólido de CaCO_3 , Al_2O_3 e Na_2CO_3 a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ durante duas horas, em recipientes de platina, sendo utilizado o nitrogênio líquido para resfriamento brusco. Este procedimento foi repetido duas vezes, e somente então, o material foi moído e armazenado. DRX e refinamento por Rietveld foram aplicados para verificar a composição e pureza das fases sintéticas: C_3A cúbico (ICSD código 94742) com 99 % (em massa) de pureza e $\text{Na-C}_3\text{A}$ (ICSD código 1880) 100 % (em massa) de pureza.

Segundo o fabricante (MRP), a obtenção da fase ortorrômbica de C_3A com dopagem com potássio não foi possível devido à dificuldade do processo de produção de uma substância pura desta fase.

5.1.3.1 Granulometria a laser e BET

Os resultados das técnica de granulometria a laser para as amostras Cc e Co são apresentada na Figura 40, onde é possível evidenciar um afastamento entre as curvas com uma interseção em 50% das frações volumétricas acumuladas, aproximadamente.

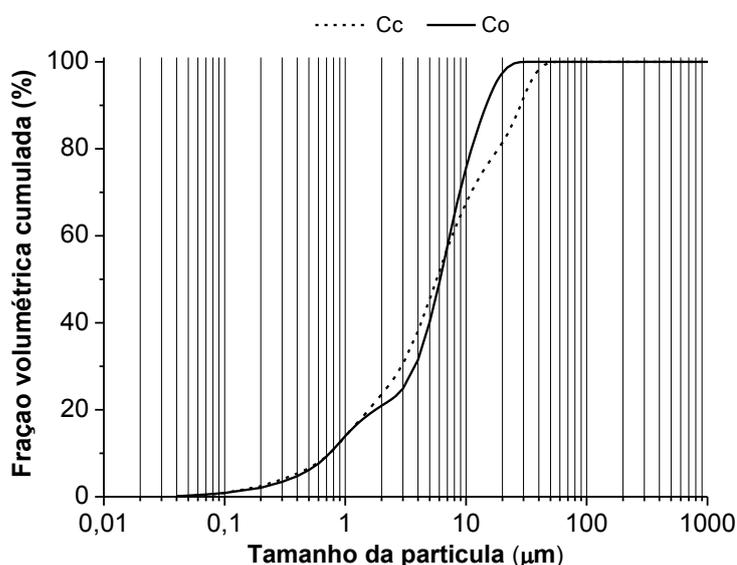


Figura 40 – Comparativo entre curvas de valores acumulados de granulometria a laser das amostras das fases aluminatos sintéticas.

A Tabela 20 apresenta as principais medidas dos diâmetros das partículas destas fases analisadas. Nota-se que as áreas superficiais mensuradas são próximas na faixa de $5420\text{-}5440\text{ cm}^2/\text{g}$ e a diferença entre os diâmetros médios foi de 12,6%.

Tabela 20 – Diâmetro médio e BET das partículas encontradas dos aluminatos sintetizados.

Aluminatos	Diâmetro Médio (μm)	Área Superficial (cm^2/g)
Cc	6.67	5420
Co	6.83	5440

5.1.3.2 Difração de raios X

A Figura 41 apresenta os difratogramas das amostras sintéticas de Cc e Co. Observa-se as principais diferenças que caracterizam a mudança de estrutura cristalina cúbica do C_3A para a ortorrômbica com dopagem de sódio (Co), principalmente entre os ângulos 30° - 35° (clara visualização do duplo pico para Na- C_3A), 45° - 50° e 58° - 62° em 2θ .

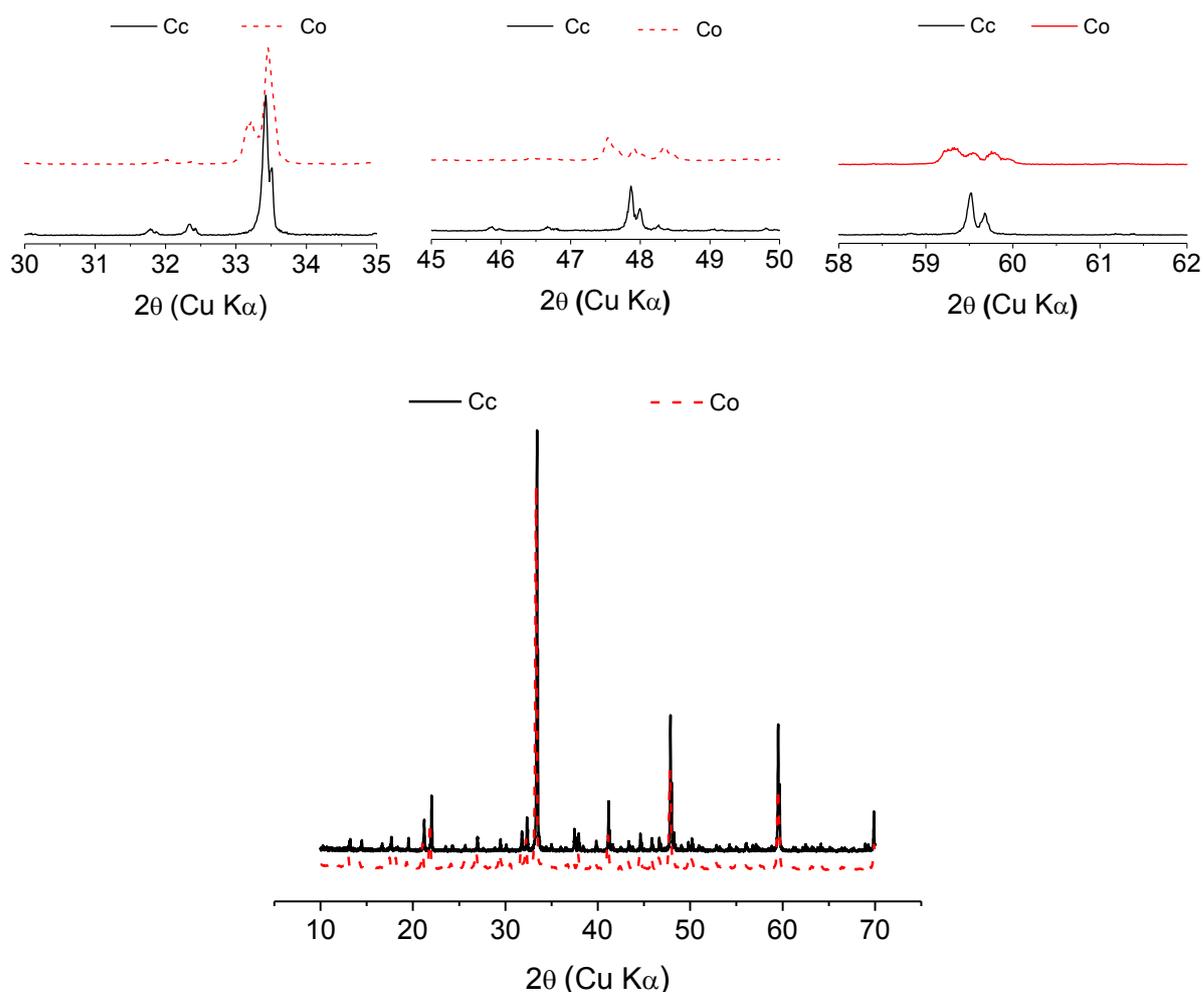


Figura 41 - Difratogramas das fases sintéticas Cc (cúbico) e Co (ortorrômbico).

5.1.4 Considerações finais da Fase 1

As principais considerações desta primeira fase estão relacionadas ao armazenamento dos materiais e à caracterização, sobretudo do tamanho das partículas das amostras.

Foi imprescindível a atenção no armazenamento dos materiais, este requisito foi fundamental para a continuidade das pesquisas devido à dificuldade na aquisição de novos materiais. Problemas como hidratação e carbonatação superficiais foram minimizados utilizando-se equipamentos de proteção individual (EPI – máscara sem filtro e luvas), equipamentos de laboratório e ambientes de trabalho adequados. Sendo que quando preciso foi utilizado atmosfera de nitrogênio.

Estudos apontam que não há indicativo de que a exposição das amostras de C_3A à umidade tenha influência sobre os produtos de hidratação na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio (JENSEN et al., 1999). Entretanto, no presente estudo foi possível identificar esta influência para as amostras extraídas de clínquer Portland posteriormente analisadas por TGA no item 5.2.2.2. Os resultados encontrados aqui sustentam-se nas premissas reportadas por Ramachandran et al. (2002), segundo os autores a exposição à umidade e ao CO_2 pode alterar a hidratação e o desenvolvimento da resistência. Sendo assim, torna-se necessária a preservação e o máximo de cuidado quando estudadas fases referentes ao clínquer Portland, principalmente fases reativas como o C_3A .

Da mesma forma, o tamanho das partículas das amostras preparadas para os passos seguintes deste trabalho demandou uma atenção especial. Assim, os ensaios de granulometria a laser e de área superficial BET foram essenciais para determinação de amostras com características granulométricas semelhantes, principalmente entre as amostras sintéticas e extraídas. Assim, garantiu-se que as comparações feitas sobre as reações de hidratação para cada C_3A não foram influenciadas pelo tamanho da partícula.

Por fim, o processo de refinamento Rietveld adotado (GOBBO, 2009; POST; BISH, 1989) foi fundamental e decisivo para qualidade da aquisição e análise de dados. Apesar da escolha de utilização do software *X'Pert HighScore Plus* da PANalytical ser de grande valia, no que diz respeito à confiabilidade dos resultados, o procedimento na fase de qualificação e identificação das fases foi de suma importância, pois o equívoco na determinação dos picos ou até mesmo a tentativa de adequação de fichas não citadas em trabalhos anteriores (utilizadas por outros pesquisadores), pode afetar os resultados e prejudicar as análises quantitativas posteriores.

5.2 FASE 2 – DISSOLUÇÃO SELETIVA APLICADA EM CLÍNQUER DE CIMENTO PORTLAND PARA EXTRAÇÃO DA FASE ALUMINATO TRICÁLCICO

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes aos dados obtidos durante o processo de escolha do método de dissolução seletiva para extração das fases aluminatos de clínqueres Portland (fase 2). Além disso, os resultados observados das caracterizações das amostras extraídas obtidas foram comparados às amostras sintéticas devido ao fato que as amostras extraídas apresentam teores de C_3A ortorrômbico com dopagem com potássio, e as amostras sintéticas com dopagem com sódio em suas composições, conforme analisado no item 5.1 - Fase 1 – caracterização dos materiais.

Este estudo foi inicialmente conduzido com o clínquer C48-O52 e o clínquer C100. A continuidade dos estudos com amostras extraídas do clínquer C72-O28 somente ocorreu assim que comprovado o melhor método para extração, tendo sido este modificado.

5.2.1 Escolha do método de dissolução seletiva (DS)

5.2.1.1 Difração de raio-X e Refinamento pelo método de Rietveld

A Tabela 21 mostra as proporções das fases nas amostras antes e depois de aplicado os métodos escolhidos de dissolução seletiva utilizando solução de ácido salicílico/metanol (ASM - Gutteridge (1979)) e solução de ácido maleico/metanol (AMM - Cabrera e Plowman (1988)).

Tabela 21 Análise de Rietveld das amostras em % para cada método de dissolução seletiva.

Fases	clínquer C48-O52	C48-O52-Ex-AMM	C48-O52-Ex-ASM	clínquer C100	C100-Ex-AMM	C100-Ex-ASM	Cc	Co
Alita	75,5	1,5	6,2	73,8	1,9	3,0	---	---
Belita	6,9	---	---	12,1	---	0,9	---	---
C_3A	1,8	10,2	9,7	8,3	92,3	91,2	99,0	---
K- C_3A	2,2	12,6	11,8	---	---	---	---	100,0
C_4AF	12,0	71,3	68,0	0,3	3,4	3,3	---	---
Portlandita	0,5	---	---	4,7	1,2	0,6	---	---
Periclásio	0,6	3,6	3,3	---	---	---	---	---
Carbonatação	0,5	0,8	1,0	0,8	1,2	1,0	---	---
Aragonita	---	---	---	---	---	---	1,0	---

Observou-se que a fase belita não foi completamente removida após aplicada solução de ácido salicílico/metanol (ASM) na amostra clínquer C100, permanecendo 0,9%. Não foi possível obter a dissolução completa da fase alita, visto que esta foi encontrada em todas as amostras após aplicação de ambos os métodos de dissoluções seletivas, sendo que o maior

teor da fase alita foi observado na amostra C48-O52-Ex-ASM (6,2%). Além disso, quando utilizado o método com solução ASM, os teores da fase alita foram superiores aos do método com solução de ácido maleico/metanol (AMM), ou seja, a solução ASM mostrou-se menos eficiente na dissolução da fase alita.

As Figuras 42, 43 e 44 mostram as diferenças entre amostras extraídas e sintéticas dos aluminatos por DRX, entre 2θ 30° - 35° e 45° - 50° e 58° - 62° , respectivamente. Podem ser observados os picos remanescentes da fase alita nas amostras extraídas C48-O52-Ex-ASM e C100-Ex-AMM em $2\theta \sim 32,4^{\circ}$.

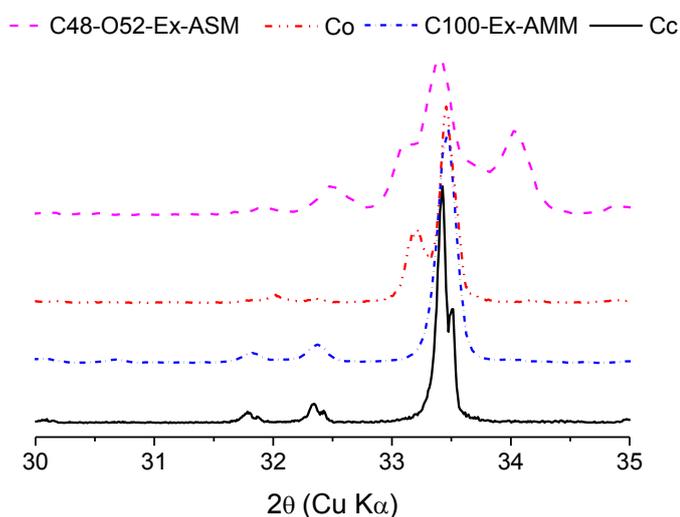


Figura 42 - Difratograma das amostras extraídas e sintéticas em 2θ 30-35

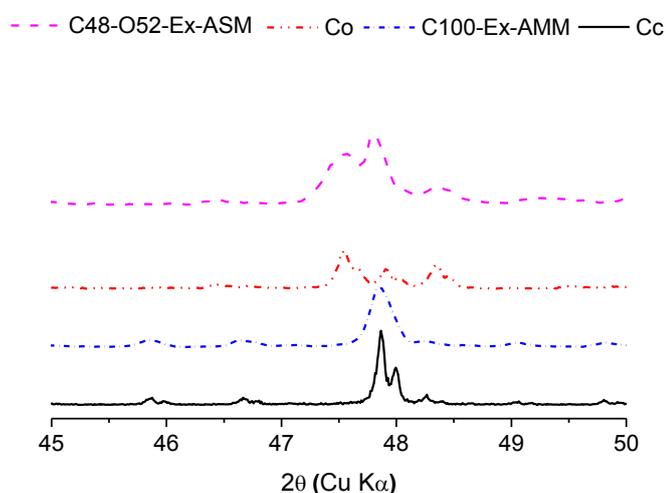


Figura 43 - Difratograma das amostras extraídas e sintéticas no intervalo 45 - 50° 2θ

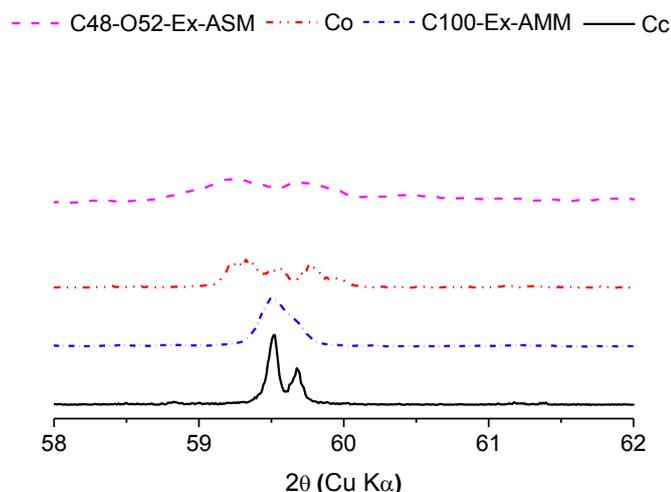


Figura 44 - Difratograma das amostras extraídas e sintéticas no intervalo 58-62° 2 θ

Os resultados obtidos por Christensen et al. (2004) também mostraram que a dissolução completa das fase dos silicatos (alita e belita) não foi possível a partir da solução ASM em amostra de clínquer Portland. Um valor residual de 19.4% de alita e 10.6% de belita foi observado pelos autores, o que os conduziu à conclusão de que seria impossível o estudo das fases aluminatos isoladamente, ou seja, o estudo dos produtos de hidratação destas amostras teria influência das fases alita e belita.

A fase cúbica foi identificada principalmente através do pico único presente em $2\theta \sim 33,4^\circ$ e a fase ortorrômbica com um duplo pico em $2\theta \sim 33,2$ e $33,4^\circ$. As amostras extraídas apresentam picos arredondados e largos em relação aos picos das fases sintéticas, especialmente quando observados picos posteriores à $2\theta 50^\circ$ nos difratogramas estudados. Além disso, a amostra clínquer C100 apresentou somente C_3A em sua forma cúbica e a amostra clínquer C48-O52 com ambas estruturas cristalinas de C_3A cúbica e ortorrômbica, mas a dopagem encontrada foi de potássio. Isto se deve ao tipo de combustível utilizado durante a sinterização ou tipo de matéria prima durante a produção do clínquer, o qual propiciou teores suficientes de íons K^+ na composição do material (GOBBO et al., 2004). A composição química do clínquer C48-O52 indicou um maior teor de K_2O (1,3%) do que Na_2O (<0,05%), confirmando a presença da fase ortorrômbica com dopagem de potássio.

As fases C_4AF e periclásio não foram possíveis de serem extraídas das amostras de clínquer em ambos os métodos. A Tabela 22 mostra a relação entre as fases: aluminatos/ C_4AF ; periclásio/aluminatos; C_3A cubico/ C_3A ortorrômbico. A proximidade entre os valores antes e após DS corrobora os resultados apresentados na Tabela 21. Assim, os valores de *goodness*

of fit (GOF – Tabela 22) da análise de refinamento por Rietveld indicaram parâmetros adequados (menores que 5) para todos os casos (GOBBO, 2009; POST; BISH, 1989). As fases relacionadas à hidratação (portlandita) e à carbonatação ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$) foram encontradas devido ao manuseio e armazenamento das amostras.

Tabela 22 Relação entre as fases e GOF das amostras antes e depois da DS.

	Clínquer C48-O52	C48-O52- Ex -AMM	C48-O52- Ex -ASM	Clínquer C100	C100-Ex - AMM	C100-Ex - ASM
Aluminatos/C ₄ AF	0,33	0,32	0,32	27,67	27,15	27,64
Periclásio/Aluminatos cub./orth	0,15	0,16	0,15	---	---	---
GOF	0,82	0,81	0,82	---	---	---
	3,93	2,85	2,52	2,63	2,60	3,88

5.2.1.2 Granulometria a laser e BET

A Figura 45 mostra a distribuição do tamanho das partículas e o BET das amostras antes e depois de cada DS. Um aumento dos valores de BET foi observado após ambos processos de DS, indicando uma alteração física das partículas com uma maior área de contato. As soluções AMM apresentaram menor influência sobre estes resultados quando comparada ao método com solução ASM como mostrado na Figura 46. Assim como, os processos de DS causaram maior influência quando aplicados no clínquer branco (clínquer C100).

Além disso, ocorreu o distanciamento entre as curvas de distribuição do tamanho das partículas. Entretanto, estas alterações foram em maior escala quando aplicado DS com solução ASM. Essa diferença observada entre os processos de DS pode ser relacionada ao tempo de exposição dos clínqueres aos agentes químicos. Quando utilizada a solução ASM, o tempo de exposição foi de 120 minutos, e quando aplicada solução AMM, o tempo passou a ser de apenas 10 minutos. Além disso, a camada formada ao redor das partículas dos aluminatos quando aplicada solução AMM (a qual inibe hidratação) pode reduzir esse efeito relacionado à granulometria após processo, funcionando como uma camada de proteção durante processo químico.

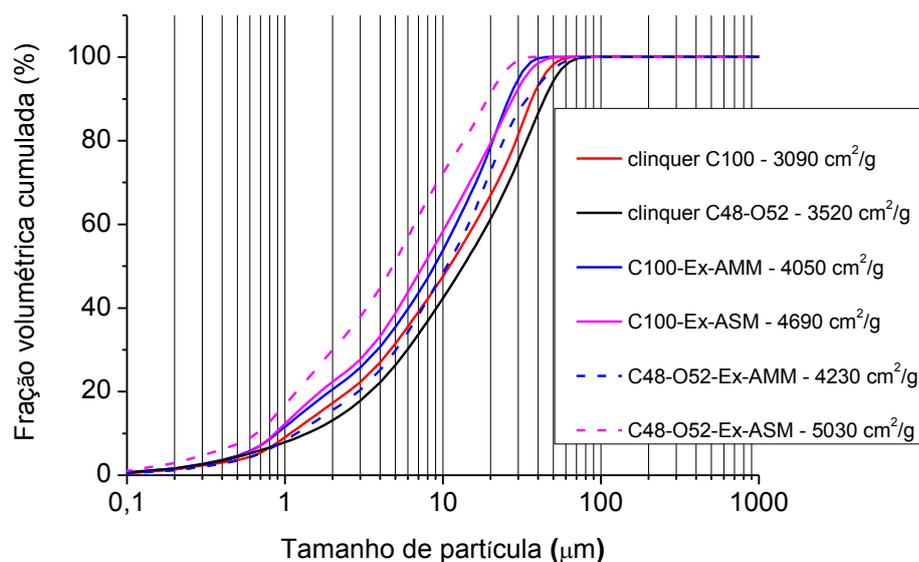


Figura 45 - Distribuição do tamanho das partículas e o BET das amostras antes e depois de cada DS com soluções AMM e ASM.

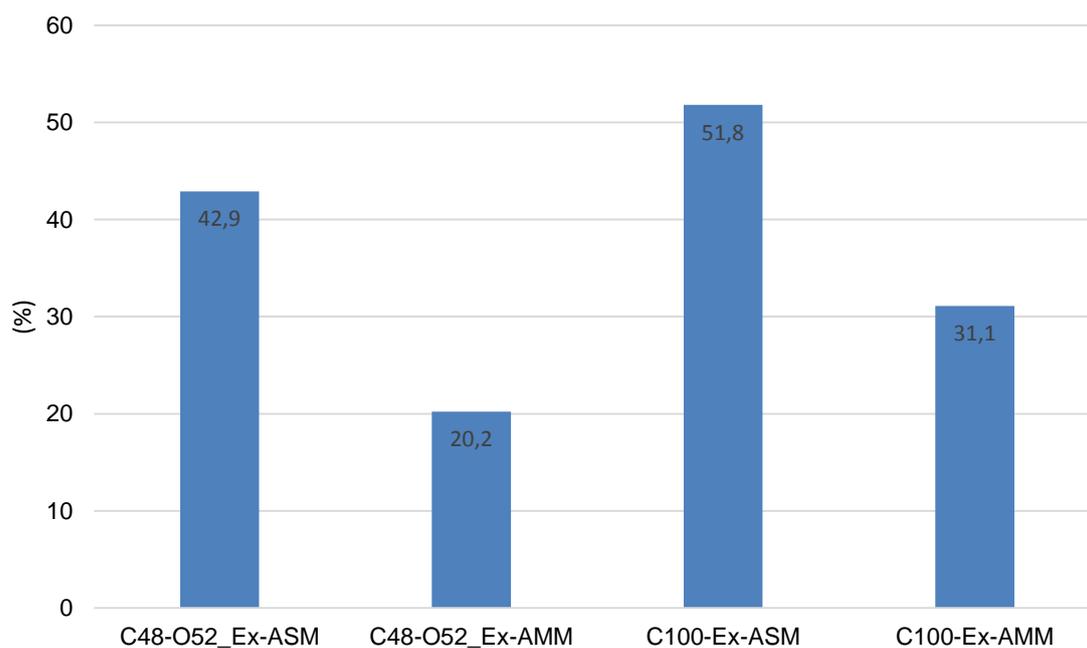


Figura 46 - Diferenças dos valores obtidos, antes e após DS das soluções de ASM e AMM, de BET.

Embora ambos processos de DS foram efetivos, a solução AMM foi a que obteve melhores resultados quando observados parâmetros de dissolução das fases alita e belita, alteração sobre BET e distribuição do tamanho das partículas. Portanto, o procedimento utilizando solução AMM foi modificado de forma a otimizar estes resultados.

5.2.2 DS modificado com solução AMM

As fases extraídas (C100-Ex, C48-O52-Ex e C72-O28-Ex), os clínqueres (C100, C48-O52 e C72-O28) e amostras sintéticas (Cc e Co) foram caracterizados por DRX, Raman, TGA e granulometria laser. Nesta etapa, foi aplicado o método modificado utilizando solução ácido maleico/metanol, mediante estudos apresentados no item anterior para completa extração das fases aluminatos.

5.2.2.1 Granulometria a laser e BET

Foi imprescindível o estudo da granulometria das amostras, pois como observado anteriormente, houve o aumento da área superficial das partículas. Os valores de BET, assim como as curvas granulométricas das amostras extraídas e sintéticas devem ser similares, como mostrados na Figura 47 e Tabela 23, garantindo uma menor influência desses fatores na fase de hidratação.

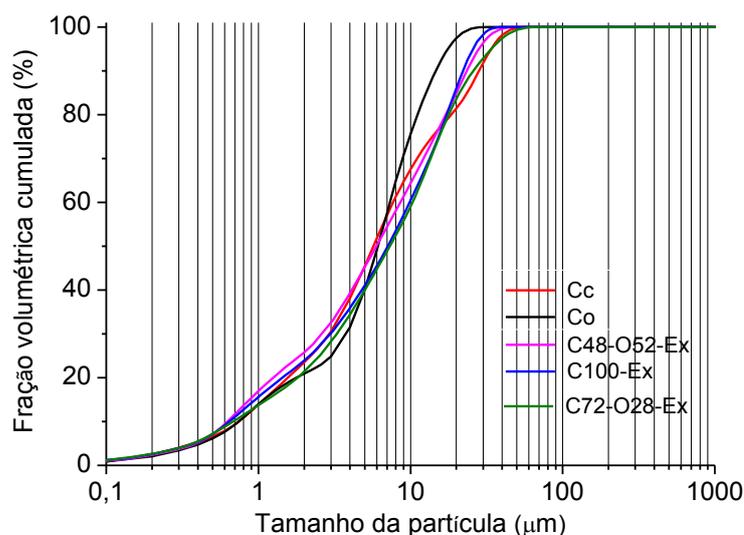


Figura 47 – Comparação da distribuição do tamanho das partículas das amostras extraídas e sintéticas.

Tabela 23 - Comparação do BET das amostras extraídas e sintéticas.

Amostra	D_{med} (μm)	BET (cm^2/g)
Cc	5.83	5420
Co	6.67	5440
C100-Ex	7.33	5380
C48-O52-Ex	6.50	5420
C72-O28-Ex	7.02	5390

5.2.2.2 Difração de raio-X e termogravimetria

Com o método modificado, após a DS, as amostras não mostraram picos característicos na DRX de alita ($2\theta \sim 32.3, 32.7$ e 34.4° - (DE LA TORRE et al., 2002)) e belita ($2\theta \sim 32.0, 32.2$ e 32.6° - (MUMME et al., 1995)), assim como da fase portlandita ($2\theta \sim 18.0, 34.1, 47.1^\circ$ - (PETCH, 1961)) e fase relacionada à carbonatação ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ - $2\theta \sim 26.8, 37.3$ e 43.1°), como observados nas Figuras 48a, 49a e 50a, o que comprova que estas fases foram retiradas durante a dissolução. Foram observados picos da fase C_3A cúbico ($2\theta \sim 33.0, 33.2$ e 47.3° - (MONDAL; JEFFERY, 1975)), C_3A ortorrômbico com dopagem com potássio ($2\theta \sim 32.9, 33.0$ e 33.2° - (JANG; SONG; KIM, 1995)), C_4AF ($2\theta \sim 33.9, 44.0$ e 50.2° - (COLVILLE; GELLER, 1971)) e periclásio ($2\theta \sim 37.1, 43.0$ e 62.3° - (TSIRELSON et al., 1998)), nas amostras C72-O28-Ex, C48-O52-Ex e C100-Ex. Assim, a dissolução seletiva modificada utilizando solução AMM foi efetiva em ambas amostras, independentemente de suas composições.

As análises de TG/DTG nas Figuras 48b, 49b e 50b mostraram uma diferença entre as amostras anidras antes e depois da DS modificada com solução AMM. O pico na DTG de perda de massa em $400\text{-}500^\circ\text{C}$ (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016), relacionado à portlandita, não foi observado em nenhum dos clínqueres após DS (C100-Ex, C48-O52-Ex e C72-O28-Ex). Comportamento similar, com significativa redução, foi observado nos picos relacionados à umidade adsorvida a 100°C , à fase dos aluminatos hidratados a $200\text{-}350^\circ\text{C}$ e à descarbonatação a $550\text{-}700^\circ\text{C}$ (QUARCIONI, 2008).

Além disso, a perda de massa final das amostras C100-Ex, C48-O52-Ex e C72-O28-Ex foram inferiores a 0,5%, indicando boas condições para continuidade em estudos de hidratação.

As Figuras 48b e 49b mostram dados de TGA sobre as amostras C100-Ex* e C48-O52-Ex*, as quais foram analisadas após três semanas armazenadas. Apesar de todos os cuidados, as amostras mostraram picos característicos de hidratação e carbonatação. Estes dados demonstram a importância da realização imediata dos estudos após aplicado método de DS.

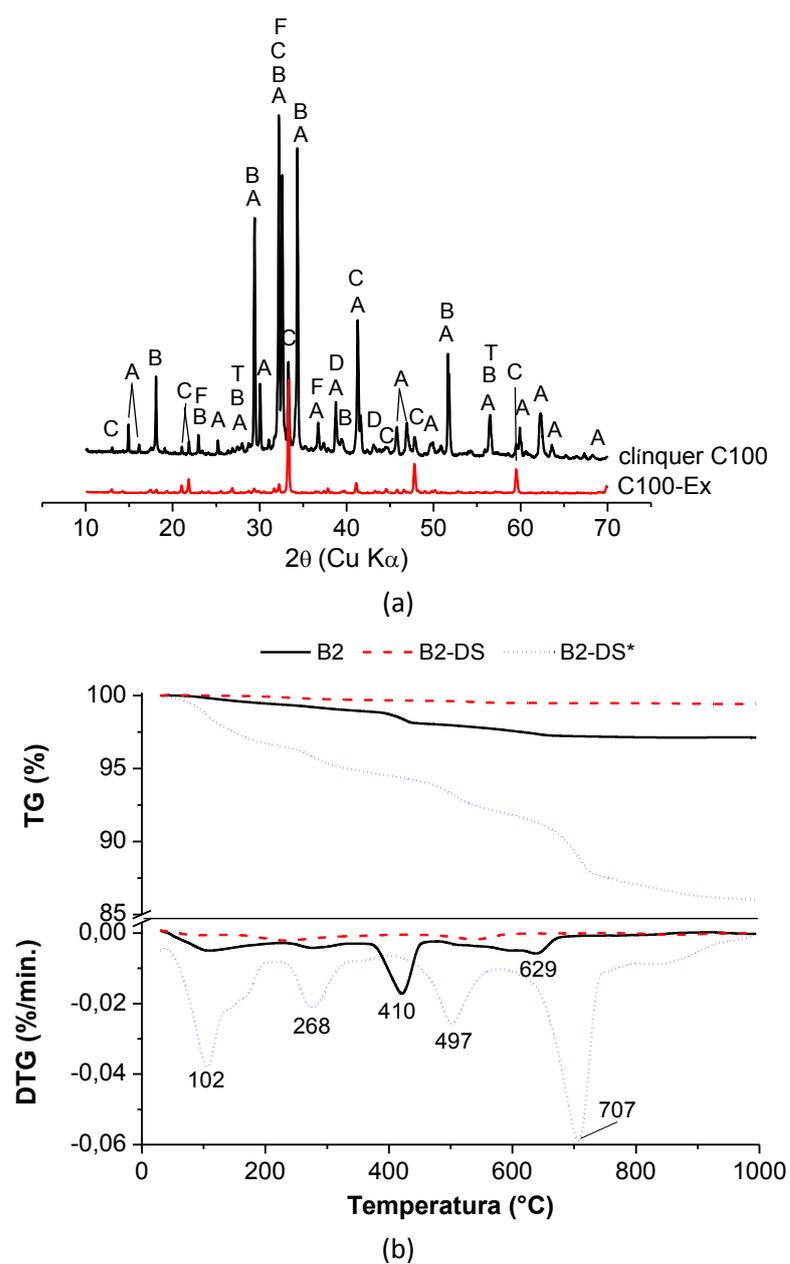
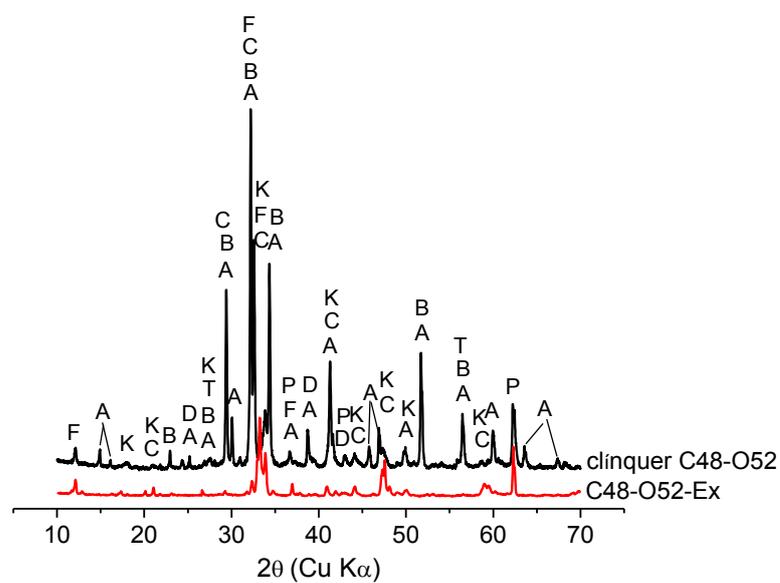
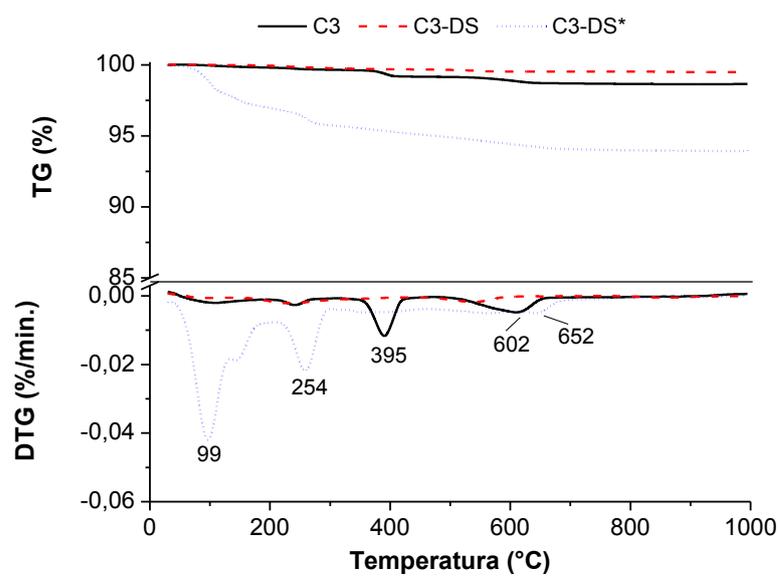


Figura 48 – Amostras clínquer C100 e C100-Ex. a) DRX; b) TGA. C₃S (A); C₂S (B); C₃A (C); C₄AF (F); Portlandita (T); fase referente à carbonatação (D).

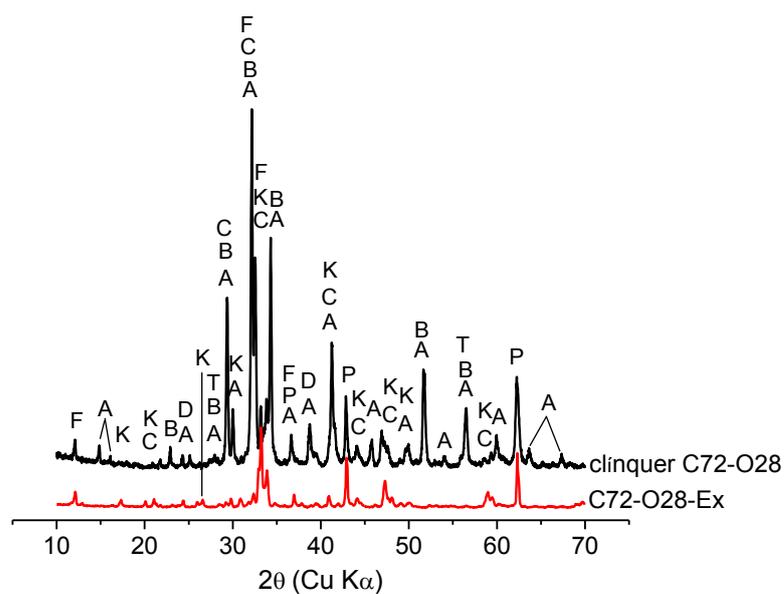


(a)

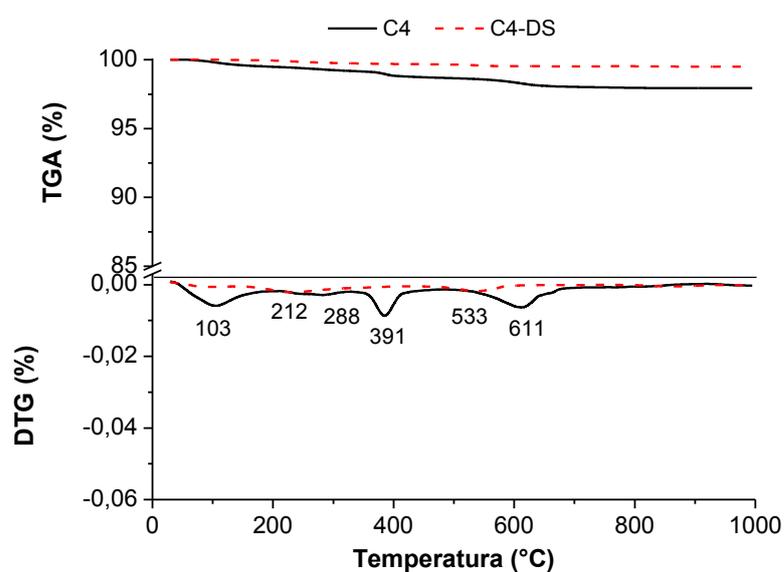


(b)

Figura 49 – Amostras clínquer C48-O52 e C48-O52-Ex. a) DRX; b) TGA. C₃S (A); C₂S (B); C₃A (C); C₄AF (F); Portlandita (T); fase referente à carbonatação (D); K-C₃A ort. (K); periclásio (P).



(a)



(b)

Figura 50 – Amostras clínquer C72-O28 e C72-O28-Ex. a) DRX; b) TGA. C₃S (A); C₂S (B); C₃A (C); C₄AF (F); Portlandita (T); fase referente à carbonatação (D); K-C₃A ort. (K); periclásio (P).

A Figura 51 e a Tabela 24 mostram a quantificação por refinamento por Rietveld nas amostras C72-O28-Ex, C48-O52-Ex e C100-Ex e as relações entre fases com índice GOF obtidos durante refinamento das amostras antes e depois da DS, respectivamente. Todos os parâmetros de GOF foram menores que 5, indicando boa similaridade entre os difratogramas observados e calculados das amostras ensaiadas (GOBBO, 2009; POST; BISH, 1989). Além disso, as relações [C₃A/C₄AF], [periclásio/aluminato] e [C₃A cub./C₃A ort.], com valores

próximos, permitiram confirmar que as fases aluminatos e a fase periclásio foram extraídas com perdas mínimas.

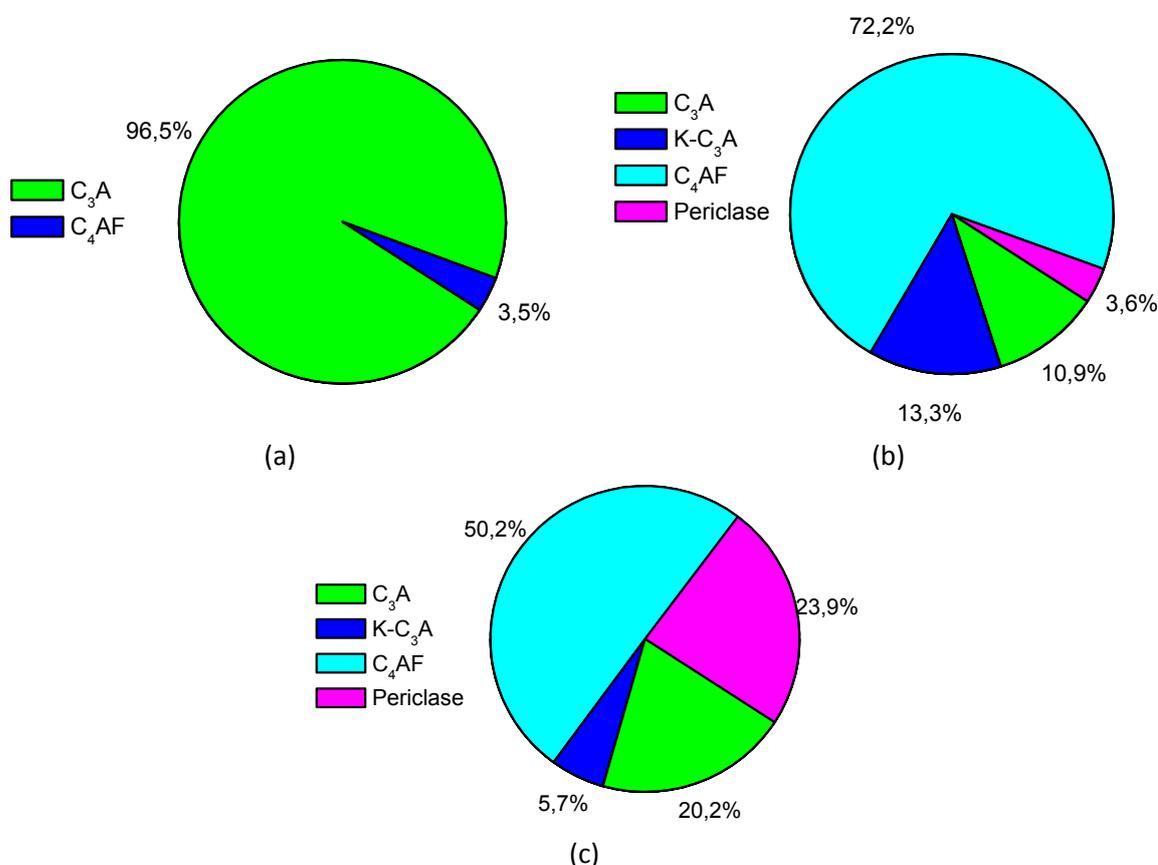


Figura 51 – Quantificação pelo método de Rietveld das amostras extraídas dos clínques Portland através de DS com solução AMM modificada. a) C100-Ex; b) C48-O52-Ex; c) C72-O28-Ex.

Tabela 24 – Relações entre fases e índice GOF das amostras antes e após DS com solução AMM modificada.

Amostra	C ₃ A/C ₄ AF	Periclásio/ Aluminato	C ₃ A cúb./ C ₃ A ort.	GOF
clínquer C100	27,67	---	---	2,63
C100-Ex	27,57	---	---	2,59
clínquer C48-O52	0,33	0,15	0,82	3,93
C48-O52-Ex	0,34	0,15	0,82	3,06
Clínquer C72-O28				
C72-O28-Ex				

A Figura 51 demonstra a quantificação relativa das fases extraídas de cada clínquer C100, clínquer C48-O52 e clínquer C72-O28. A quantidade de C₃A extraída foi dependente das outras fases, as quais não foram extraídas, como periclásio e C₄AF. Diante disso, para uma amostra extraída com massa de 10 g de cada clínquer (C100, C48-O52 e C72-O28), a quantidade de C₃A extraída foi de 9,65 g, 2,42 g e 2,59 g, respectivamente. Essa foi uma das

dificuldades desse tipo de procedimento para obtenção do C_3A em clínqueres Portland convencionais.

5.2.2.3 Espectroscopia Raman

A Tabela 25 resume as principais bandas de deslocamento Raman encontrados na bibliografia das fases aluminatos sintéticas e encontradas em clínquer Portland. As diferenças observadas foram devidas às características das condições experimentais utilizadas em cada estudo.

Tabela 25 Raman shifts.

Fases	Raman bands [cm^{-1}]	Autores	Condições experimentais
C ₃ A cúbico sintético	506 754	(BLACK et al., 2006)	632.8 nm He-Ne
	504 753 1083 1525	(BONEN; JOHNSON; SARKAR, 1994)	1064 μ m Nd:YAG*
	508 761	(CONJEAUD; BOYER, 1980)	514.5 nm Ar
	1050	(DYER; HENDRA; FORSLING, 1993)	1064 nm
	510 760	(NEWMAN, 2005)	1064 nm
	505 754	Neste trabalho	514.0 nm Ar
C ₃ A cúbico (clínquer)	750	(CONJEAUD; BOYER, 1980)	514.5 nm Ar
	506 754	(DENG et al., 2002)	632.8 nm He-Ne
	731	(MARTINEZ-RAMIREZ; FRÍAS; DOMINGO, 2006)	514.5 nm Ar ⁺
	740 756	(BENSTED, 1976)	514+632 nm
	761	Neste trabalho	514.0 nm Ar
Na-C ₃ A ortorrômbico sintético	493 521 763 1078	(BONEN; JOHNSON; SARKAR, 1994)	1.064 μ m Nd:YAG
	510 761 1074	Neste trabalho	514.0 nm Ar
C ₃ A cúbico extraído	508 758	Neste trabalho	514.0 nm Ar

* neodymium-doped yttrium aluminum garnet

As Figuras 52 e 53 mostram as bandas Raman nas amostras de clínquer, sintéticas e extraídas por espectroscopia Raman. As bandas observadas nas amostras extraídas (C100-

Ex, C48-O52-Ex e C72-O28-Ex) tiveram menores intensidades e bandas com forma arredondados e largas em comparação com as amostras sintéticas. As principais bandas Raman em C100-Ex da fase C_3A cúbica foram observados em 508 cm^{-1} e 758 cm^{-1} . Já para as amostras C48-O52-Ex e C72-O28-Ex não foi possível identificar claramente bandas relacionados à fase C_3A ortorrômbica com dopagem com potássio.

As bandas Raman das amostras de clínquer mostraram ser de difícil análise devido à multiplicidade de fases, presença de sobreposição e em decorrência da sua forma ser menos proeminentes e larga quando comparado aos resultados das amostras sintéticas. Entretanto, as bandas Raman para as fases C_3A cúbica (758 cm^{-1} (BENSTED, 1976)) foram observadas.

As fases sintéticas de C_3A cúbica (Cc) (505 cm^{-1} (BLACK et al., 2006) e 754 cm^{-1} (BLACK et al., 2006)) e ortorrômbica com dopagem com sódio (Co) (511 cm^{-1} e 761 cm^{-1} (BONEN; JOHNSON; SARKAR, 1994)) mostraram formas das bandas predominantemente bem definidos, similares aos citados na literatura.

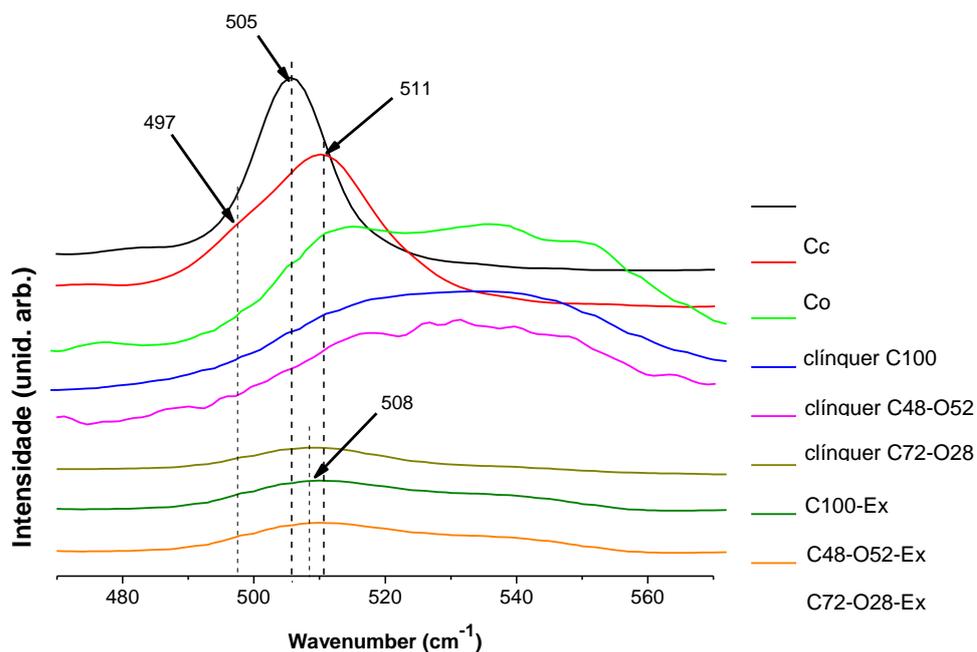


Figura 52 – Bandas Raman entre 470-570 cm^{-1} .

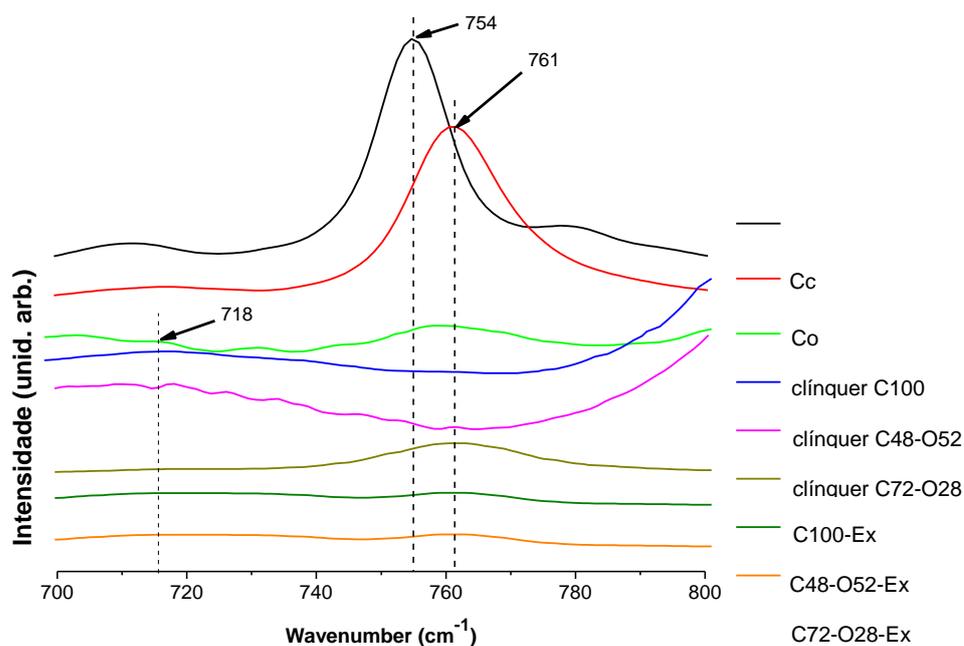


Figura 53 – Bandas Raman entre 700-800 cm^{-1} .

5.2.3 Considerações finais da Fase 2

Embora ambas soluções ASM e AMM do método de dissolução seletiva apresentem bons resultados na extração das fases aluminatos em clínquer Portland, houve a necessidade de modificar o método escolhido para continuidade da pesquisa, pois foi observado que as fases silicosas não haviam sido completamente extraídas, sendo impossível o estudo com as fases aluminatos extraídas isoladamente.

O método de DS com solução AMM foi escolhido visto que este ocasionou menor influência sobre a alteração do tamanho das partículas das amostras, devido a menor exposição da ação dos reagentes químicos durante o processo de DS. O método modificado com solução AMM apresentado neste trabalho mostrou a completa dissolução das fases alita e belita dos clínqueres Portland estudados. Além das fases aluminatos, as amostras extraídas apresentaram as fases periclásio e C_4AF em teores dependentes das quantidades de cada composição de cada clínquer.

As relações $\text{C}_3\text{A}/\text{C}_4\text{AF}$, Periclásio/Aluminato e C_3A cúb/ C_3A ort. permaneceram praticamente as mesmas entre as amostras antes e depois da aplicação do método modificado de dissolução seletiva, indicando a boa qualidade do procedimento realizado, não alterando o teor dessas fases analisadas.

As análises de DRX e Raman indicaram diferenças entre os resultados das amostras sintéticas e extraídas de clínquer Portland. Essas diferenças podem influenciar nos resultados de estudos dos produtos de hidratação na presença e ausência de uma fonte de sulfato de cálcio. As investigações das reações de hidratação complementarão os resultados obtidos dos estudos realizados na Fase 2.

Os resultados obtidos pelas análises Raman apontaram diferenças nas posições do deslocamento das bandas encontrados em relação aos trabalhos anteriores, as quais podem estar relacionadas às características químicas do material. Porém, essas diferenças de posicionamento também foram observadas entre trabalhos que utilizaram espectroscopia Raman para outras fases contidas em cimentos e clínqueres de cimento Portland, assim como para fases sintéticas (GARG, 2012). Entretanto, foi observado que essa característica foi precedida por diferentes condições de ensaio e equipamentos de espectroscópica Raman utilizadas em cada estudo em particular. Devido a esse fato, sugere-se que estudos relativos à espectroscopia Raman devem ser melhores estudados, pois essa técnica possibilita resultados mais rápidos e com utilização de amostras menores em comparação à DRX, porém, esta última ainda é a técnica com melhor precisão de resultados, possibilitando a quantificação por Rietveld.

Os resultados apresentados a seguir, relacionados ao estudo dos produtos de hidratação, serão de fundamental importância para complementação dos resultados obtidos nesta Fase sobre processo de dissolução seletiva.

5.3 FASE 3 – ANÁLISE DOS PRODUTOS FORMADOS PELA HIDRATAÇÃO DO ALUNIMATO TRICÁLCICO CÚBICO E ORTORRÔMBICO

5.3.1 Pastas na ausência de fonte de sulfato de cálcio

A relação água/sólidos foi constante de 1,2, sendo que as amostras sintéticas Cc, C48-O52-Sint (mistura de 45%(C₃Acúb) + 55%(Na-C₃Aort.)) e C72-O28-Sint (mistura de 78%(C₃Acúb) + 22%(Na-C₃Aort.)) tiveram seus teores de C₃A fixados em relação às composições das amostras extraídas C100-Ex, C48-O52-Ex e C72-O28-Ex, respectivamente. Estas três últimas são amostras extraídas pelo método de dissolução seletiva modificado estudado na Fase 2 deste trabalho. Apesar de não ter sido avaliado um clínquer com somente C₃A ortorrômbico, foram também realizados testes com a amostra sintética (Co).

A seguir, serão apresentados os principais resultados da hidratação até uma hora das pastas na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio.

5.3.1.1 pH das pastas

Durante o primeiro minuto de hidratação foi mensurado o pH de cada pasta, a Figura 54 mostra os resultados obtidos. Verificou-se que entre as pastas, o menor pH foi de 12,5 para amostra Cc, e o maior valor para as amostras C48-O52-Sint, C48-O52-Ex e C72-O28-Ex de 12,55, ou seja, uma variação de 0,05 – a qual pode ser uma variação devida ao equipamento utilizado - apesar do processo químico sofrido pelas amostras de clínquer durante a DS. Além disso observou-se que o pH da solução, a qual envolve o processo de dissolução seletiva foi, em média, 4,60 e o pH da água saturada com hidróxido de cálcio apresentou pH de 12,85. Assim, a maior diferença de pH entre a solução de hidróxido de cálcio e as pastas na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio foi de 0,35. Entretanto, estes resultados podem ter sido influenciados diante da calibração máximo do pHmetro utilizado ser em 10.

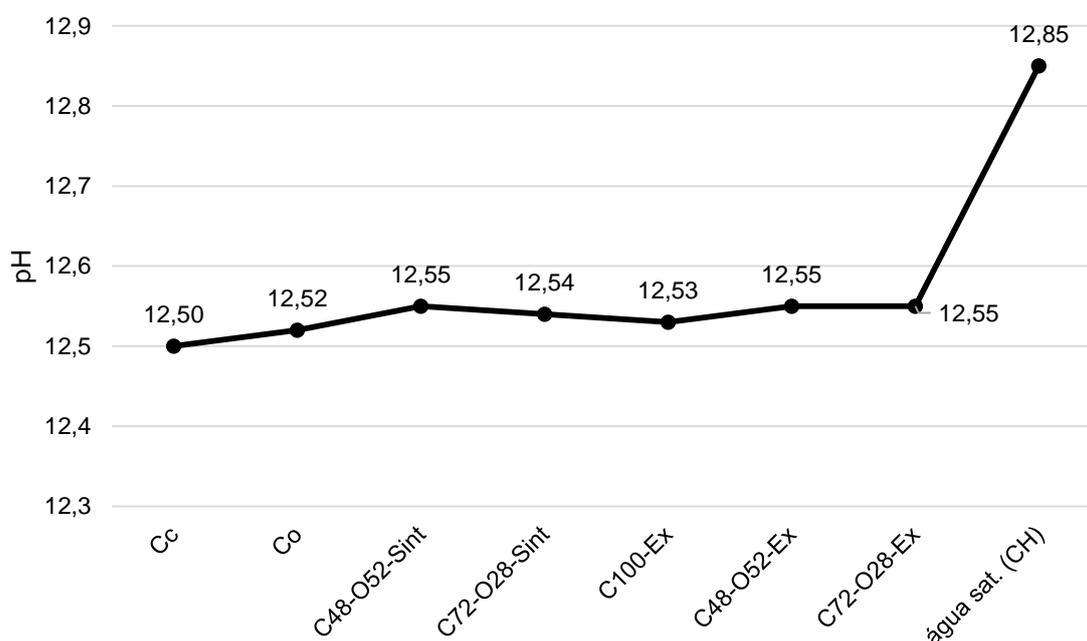


Figura 54 – pH das pastas na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio e da água utilizada.

5.3.1.2 Calorimetria isotérmica

A Figura 55 apresenta o gráfico de evolução do fluxo de calor durante a primeira hora das amostras hidratadas na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio. As reações ocorreram nos primeiros instantes da hidratação, esse resultado corrobora as informações encontradas

na literatura no Capítulo 2 (item 2.4). Observa-se a formação de picos únicos em todas as amostras, sendo que os valores máximos de fluxo de calor destes picos ocorreram antes dos primeiros 5 minutos e a desaceleração das reações ocorreram antes da primeira hora de hidratação.

Entretanto, no caso das fases extraídas dos clínqueres Portland, as quantidades das fases C_4AF e periclásio tiveram influência direta nos resultados como reportado nos estudos de Stephan e Wistuba (2006), os quais analisaram a influência dessas fases durante processo de hidratação no sistema C_3A /água por calorimetria isotérmica.

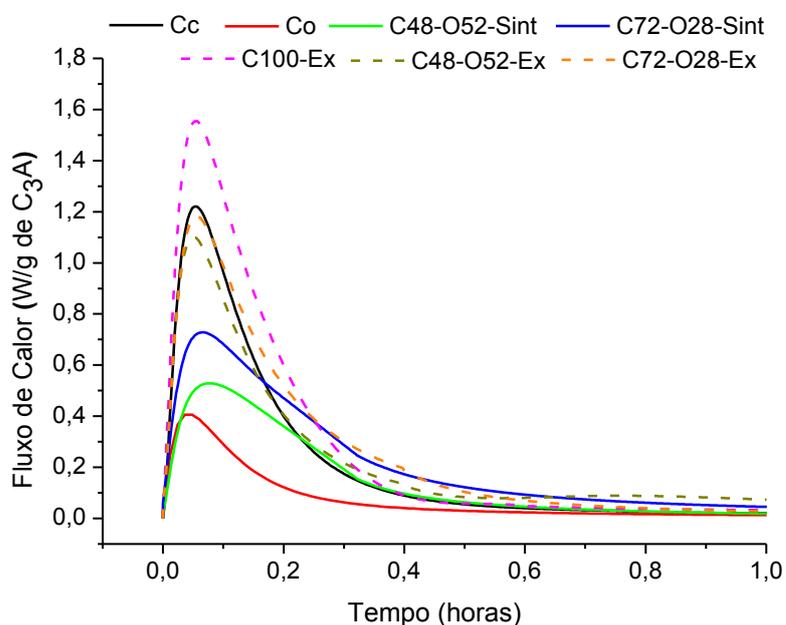


Figura 55 - Gráfico de evolução do fluxo de calor durante a primeira hora das amostras hidratadas na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio.

Segundo Odler (1998), os produtos referentes à hidratação da fase C_4AF são similares aos produzidos pela hidratação da fase aluminatos tricálcico na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio, sendo estas as fases hexagonais iniciais $C_2(A,F)H_8$ e/ou $C_4(A,F)H_x$, as quais são convertidas na fase hidrogranada dopada com ferro $C_3(A,F)H_6$.

Na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio, a reatividade das reações de hidratação das amostras C48-O52-Ex e C72-O28-Ex tiveram influência da fase C_4AF na presença de solução saturada com hidróxido de cálcio (CH) em relação à reatividade dos aluminatos, corroborando os estudos de Odler (1998), diante da diferença entre os picos observados para as amostras sintéticas e extraídas. Os maiores picos de fluxo de calor foram verificados para amostras extraídas em relação às sintéticas.

Na Figura 55 nota-se claramente a diferença entre as intensidades de fluxo de calor mensuradas na primeira hora de hidratação. A amostra de Cc apresentou uma maior intensidade do pico em relação à amostra Co. Entretanto, o valor máximo de fluxo de calor do pico observado na Figura 57 é atingido primeiramente pela amostra de Co (2,54 minutos), seguido das amostras C48-O52-Ex (3,08 minutos), C100-Ex (3,14 minutos), Cc (3,28 minutos), C72-O28-Ex (3,42 minutos), C72-O28-Sint (3,90 minutos) e C48-O52-Sint (4,50 minutos). No entanto, o método de inserção das amostras no calorímetro, por ser mistura externa, pode ter influenciado essa diferença entre os picos de fluxo de calor observados.

A alcalinidade provida pelo uso de água saturada com CH na mistura das amostras pode ter influência no comportamento observado na Figura 55. Segundo Glasser et al. (1984) e Kirchheim (2008), a liberação de álcalis Na⁺ ou K⁺ advindos da fase ortorrômbica do C₃A diminui a solubilidade do CH. Além disso, a reatividade da fase C₃A cúbica é favorecida com o aumento do pH e a constante renovação de íons Ca²⁺, provenientes da água saturada com CH. Tais fatores contribuem com a formação dos aluminatos hidratados e conseqüentemente, com a liberação de calor superior em comparação ao C₃A ortorrômbico.

Ademais, os estudos de Myers et al. (2017) comprovam a maior reatividade do C₃A cúbico frente ao Na-C₃A ortorrômbico na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio, por meio de uma relação água/materiais sólidos de 10 (mistura em água deionizada). Os autores observaram o aumento da concentração de Al, Na e OH⁻ e diminuição da concentração de Ca durante aumento da dissolução de C₃A ortorrômbico, com conseqüente diminuição da relação molar aquosa Ca/Al durante as duas primeiras horas de reação. Neste sentido, o processo de hidratação do sistema C₃A/água indicou que as estruturas com anéis de Al₆O₁₈¹⁸⁻ dissolvem preferencialmente nas estruturas de Ca em C₃A ortorrômbico e que há um relativo excesso de Ca existente na interface sólido/solução de partículas parcialmente dissolvidas de C₃A ortorrômbico.

Estudos de Glasser e Marinho (1984) comprovam que à medida que diminui a relação água/materiais sólidos há o aumento da deficiência da dissolução da fase ortorrômbica do C₃A quando em contato com água.

Neste trabalho, quando analisadas as amostras extraídas (C48-O52-Ex e C72-O28-Ex) e sintéticas (C48-O52-Sint e C72-O28-Sint), as quais possuem teores diferentes de C₃A cúbico e ortorrômbico, observou-se que quanto maior o teor de C₃A cúbico na composição, maior a intensidade do fluxo de calor, na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio, corroborando com os resultados de Myers et al. (2017), Kirchheim (2008) e Glasser e Marinho (1984).

A Tabela 26 mostra as taxas de fluxo de calor do período antes e após o pico observado na Figura 55, bem como os valores máximos atingidos do fluxo de calor de cada amostra. Estes valores foram mensurados até o final da primeira hora de hidratação das pastas. A maior diferença entre as amostras sintéticas e extraídas foi entre C48-O52-Ex e C48-O52-Sint.

Tabela 26 – Dados calorimétricos da primeira hora de hidratação das pastas na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio em uma hora de hidratação.

Amostra	Valor máximo do fluxo de calor (W/g)	Taxa do fluxo de calor – antes do pico (W/g.h)	Taxa do fluxo de calor – após o pico (W/g.h)*
Cc	1,22	22,37	-1,27
Co	0,41	9,59	-0,41
C48-O52-Sint	0,53	7,04	-0,55
C72-O28-Sint.	0,73	11,21	-0,73
C100-Ex	1,55	29,74	-1,61
C48-O52-Ex	1,10	21,42	-1,09
C72-O28-Ex	1,18	21,76	-1,23

*mensurado até o final da primeira hora.

Os resultados da Tabela 26 corroboram com estudos que relatam que a cinética das reações de hidratação nas primeiras horas do sistema C_3A -água é elevada em relação a outras fases do clínquer Portland, tendo em vista as reações quase instantâneas do C_3A quando em contato com água (BULLARD et al., 2011). Observou-se que entre as amostras sintéticas a taxa de fluxo de calor mensurada até o valor máximo do pico de fluxo de calor atingido ocorreu, em ordem decrescente, para amostra Cc (22,37 W/g.h), C72-O28-Sint (11,21 W/g.h), Co (9,59 W/g.h) e C48-O52-Sint (7,04 W/g.h). Já em relação às amostras extraídas o maior valor foi da amostra C100-Ex (29,74 W/g.h), seguido de C72-O28-Ex (21,76 W/g.h) e C48-O52-Ex (21,42 W/g.h). Diante destes resultados, notou-se que quanto maior o valor do pico de fluxo de calor, maior foi o valor da taxa de fluxo de calor observada (Tabela 20), devido às reações do aluminato tricálcico (C_3A) em contacto com água ocorrerem antes da primeira hora da hidratação (DWECK et al., 2003), como observado na Figura 55.

Além disso, foi analisada a taxa após o pico de fluxo de calor (Figura 55) das amostras antes da primeira hora de hidratação. Os resultados observados dos valores das taxas de fluxo de calor após o pico de fluxo de calor foram menores em relação aos valores das taxas antes do pico de fluxo de calor, devido ao tempo para desaceleração das reações neste período (após o pico de fluxo de calor) serem maiores quando comparado ao tempo de aceleração das reações até valor máximo de fluxo de calor (antes do pico de fluxo de calor). Observou-se que entre as amostras sintéticas que a maior taxa de fluxo de calor mensurada, após o valor máximo do pico de fluxo de calor atingido, ocorreu para a amostra Cc (-1,27 W/g.h), precedido pelas amostras C72-O28-Sint (-0,73 W/g.h), C48-O52-Sint (-0,55 W/g.h) e Co (-0,41 W/g.h),

sendo que os valores negativos calculados das taxas de fluxo de calor são referentes à desaceleração das reações de hidratação. Nas amostras extraídas, a C100-Ex (-1,61 W/g.h) apresentou o maior valor, sucedido pelas amostras C72-O28-Ex (-1,23 W/g.h) e C48-O52-Ex (-1,09 W/g.h).

Estes diferentes resultados entre as amostras sintéticas e extraídas são diretamente dependentes do processo de dissolução/precipitação das fases do sistema C_3A -água. No início da hidratação são formadas fases metaestáveis de estrutura cristalina hexagonal, na forma de aluminatos dicálcicos (C_2AH_8) e tetracálcicos (C_4AH_{13}) (BREVAL, 1976a; CORSTANJE; STEIN; STEVELS, 1973, 1974a, 1974b; TAYLOR, 1997), sendo que a precipitação da fase estável de hidrogranada (C_3AH_6) inicia-se após 25 minutos em condições de temperatura ambiente (CORSTANJE; STEIN; STEVELS, 1973). Outro indício é em relação à solubilidade das fases, sendo que a fase menos solúvel é a C_3AH_6 , com precipitação mais lenta do que as fases C_2AH_8 ou C_4AH_{13} , as quais são mais solúveis, sendo estes dois últimos formados primeiro, em temperatura ambiente (GOSSELIN; GALLUCCI; SCRIVENER, 2010).

A Figura 56 apresenta o gráfico de calor acumulado das pastas estudadas na primeira hora de hidratação. Observa-se que ao final de uma hora de hidratação o maior valor de calor acumulado foi da amostra C100-Ex (639,94 J/g), seguido dos valores das amostras C72-O28-Ex (616,63 J/g), C48-O52-Ex (484,62 J/g), Cc (451,41 J/g), C72-O28-Sint (390,24 J/g) e C48-O52-Sint (368,54 J/g) e Co (228,75 J/g).

As curvas características do gráfico de calor acumulado apresentaram-se com comportamentos semelhantes. Através de uma análise a cada dois pontos dos dados coletados, observou-se inicialmente que houve um crescimento linear do calor acumulado em todas as pastas (período máximo para amostra C72-O28-Sint de 15 minutos), e até o final do período de 1 hora de hidratação, foi caracterizado por uma diminuição do coeficiente angular, ou seja, ocorre uma mudança na inclinação da curva apresentada no gráfico após os primeiros minutos das reações de hidratação. Esta diminuição do coeficiente angular é gradativamente menor, indicando o final das reações iniciais de hidratação, isto é, o calor acumulado ainda é crescente, entretanto há uma tendência à estabilização deste valor máximo, como observado na Figura 56.

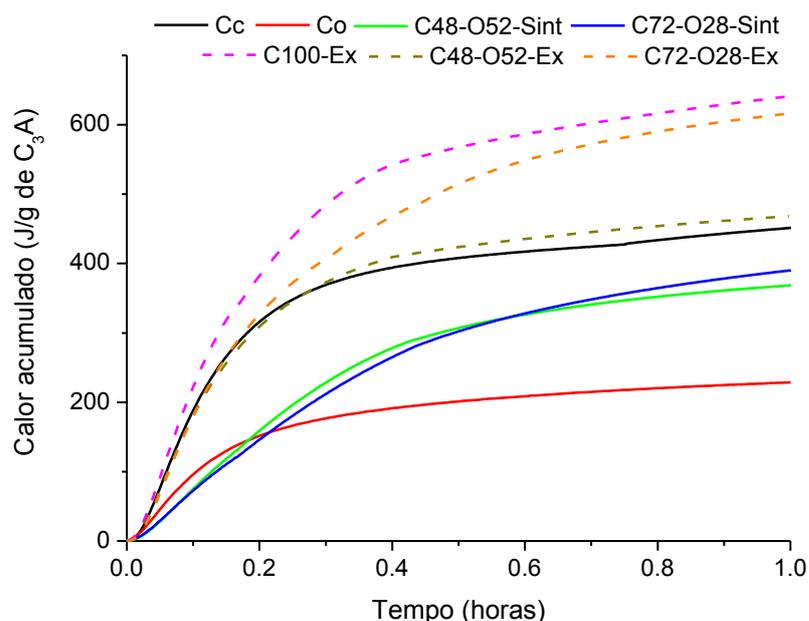


Figura 56 - Gráfico do calor acumulado para pastas na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio em uma hora de hidratação.

A Tabela 27 mostra os valores máximos atingidos do calor acumulado de cada amostra até a primeira hora de hidratação. Uma maior reatividade das amostras extraídas na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio ficou evidente através da Tabela 27 em conjunto com a apresentada. As amostras extraídas comparadas às sintéticas apresentaram maiores valores de calor acumulado, sendo que, a maior diferença entre as amostras sintéticas e extraídas foi entre C72-O28-Ex e C72-O28-Sint. Entre as amostras sintéticas, a amostra Cc obteve o maior calor acumulado (451,41 J/g) precedida das amostras C72-O28-Sint (390,24 J/g), C48-O52-Sint (368,54 J/g) e Co (228,75 J/g). Já em relação às amostras extraídas, a amostra C100-Ex apresentou maior valor de calor acumulado (639,94 J/g), sucedida pelas amostras C72-O28-Ex (616,63 J/g) e C48-O52-Ex (484,62 J/g).

Tabela 27 – Valor máximo do calor acumulado na primeira hora de hidratação das pastas na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio.

Amostra	Valor máximo do calor acumulado* (J/g)
Cc	451,41
Co	228,75
C48-O52-Sint	368,54
C72-O28-Sint.	390,24
C100-Ex	639,94
C48-O52-Ex	484,62
C72-O28-Ex	616,63

*mensurado até o final da primeira hora.

Nas fases extraídas dos clínqueres Portland (C100-Ex, C48-O52-Ex e C72-O28-Ex), as concentrações das fases C_4AF e periclásio tiveram influência direta nos resultados observados dos estudos de calorimetria, em acordo com os estudos de Stephan e Wistuba (2006) - estudaram o refinamento da estrutura cristalina e comportamento da hidratação de aluminatos tricálcico em testes com relação água/aglomerante de 0,75 e C_3A/SO_3 de 12. Entretanto, a amostra C100-Ex apresentou, em análise de Rietveld por DRX, o teor de 3,5% da fase C_4AF , sem a influência, portanto, da fase periclásio. Mesmo considerando a influência dessas fases, as amostras extraídas tiveram o mesmo comportamento tanto em relação ao fluxo de calor quanto ao calor acumulado, observados nas composições (em mesmos teores) das amostras sintéticas.

Quando comparadas as amostras sintéticas e extraídas em relação à quantidade dos teores de C_3A cúbico e ortorrômbico, foi observado que as amostras cujas composições tiveram maiores teores de C_3A cúbico, apresentaram valores superiores tanto de fluxo de calor quanto de calor acumulado, corroborando com dados encontrados em literatura (BOIKOVA et al., 1977; KIRCHHEIM, 2008; STEPHAN; WISTUBA, 2006a).

Esta menor reatividade nas reações do C_3A ortorrômbico pode ser atribuída à ocupação de íons Na^+ na estrutura molecular do C_3A (STEPHAN; WISTUBA, 2006a). Esta menor interação entre água e moléculas de C_3A ortorrômbico também foi observada para as amostras extraídas de clínqueres Portland, mesmo que estas estejam dopadas com potássio ao invés de sódio na molécula de C_3A sintético. Logo, a modificação da estrutura cristalina do C_3A de cúbica para ortorrômbica teve influência direta sobre as reações de hidratação quando na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio, independentemente do íon presente na molécula de C_3A (Na ou K).

Portanto, na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio, os resultados desta fase sustentam-se nos estudos publicados por Boikova et al. (1977), Kirchheim (2008), Myers et al. (2017) e Stephan e Wistuba (2006), tanto para as análises com amostras sintéticas quanto extraídas. Entretanto, também é possível afirmar que mais estudos são necessários, por conta da influência das fases C_4AF e periclásio, encontradas principalmente nas amostras extraídas C48-O52-Ex e C72-O28-Ex.

5.3.1.3 TG/DTG

As curvas de perda de massa por TG e DTG de todas as pastas analisadas por calorimetria são apresentadas na Figura 57. Pode-se destacar três principais mudanças que ocorreram nas pastas analisadas, comparando com os resultados dos trabalhos de Taylor (1990), Scrivener et al. (2016), Ramachandran et al. (2002), Kirchheim (2008) e Quarcioni (2008).

Primeiro, a variação de massa identificou um pico na DTG entre 140-185°C referente à decomposição da fase C_2AH_8 . O segundo, referente à decomposição da fase C_3AH_6 que ocorreu entre as temperaturas 300-350°C (este ocorreu deslocado em relação à referência bibliográfica, a qual indica uma faixa de temperatura entre 250-310°C). E o terceiro, referente à decomposição do hidróxido de cálcio presente nas amostras entre 425-510°C.

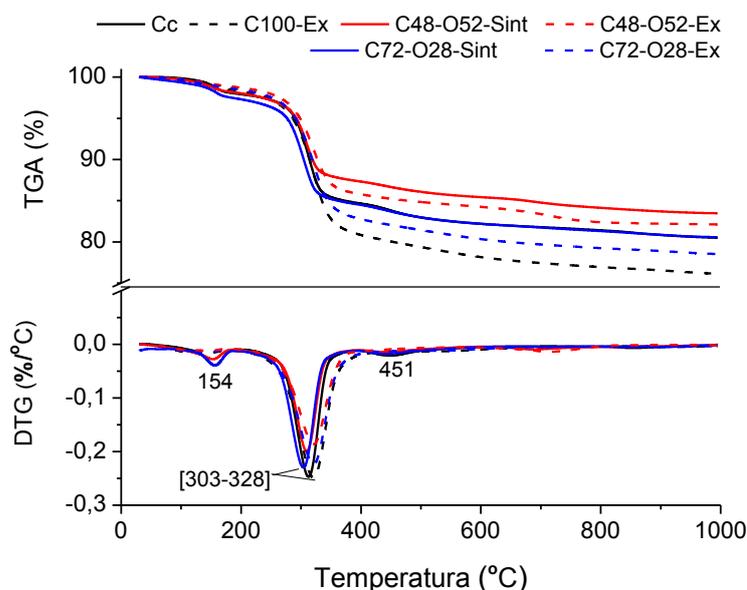


Figura 57 – TG/DTG para pastas na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio em uma hora de hidratação.

A Tabela 28 mostra a perda de massa por faixa de temperatura das pastas na ausência de fonte de sulfato de cálcio.

Tabela 28 Perda de massa por faixa de temperatura pastas na ausência de fonte de sulfato de cálcio em uma hora de hidratação.

Fases	Faixas de temperatura de perda de massa			Perda de massa total (%)
	140-185°C	300-350°C	425-510°C	
Cc	1,3	13,2	1,8	19,5
C100-Ex	1,2	17,9	---	23,8
C48-O52-Sint	1,3	10,6	0,8	16,5
C48-O52-Ex	0,8	11,5	0,5	17,9
C72-O28-Sint	1,2	11,2	1,2	19,4
C72-O28-Ex	0,6	14,8	---	21,5

Estes resultados mostraram maiores perdas de massa para amostras extraídas do que para amostras sintéticas. Além disso, quanto maior foi o teor de C_3A cúbico na amostra, maior foi

a perda de massa final das amostras hidratadas analisadas. Estes resultados corroboram com os resultados reportados por SCRIVENER et al. (2016) que descreve que as maiores perdas de massa, para o mesmo tipo de amostra, foram observadas para faixas entre 300-350°C e podem ser relacionadas a decomposição da fase C_3AH_6 . Este resultado demonstra uma maior precipitação da fase hidrogranada durante hidratação até a primeira hora das reações, além de um maior calor acumulado neste período.

5.3.1.4 DRX e refinamento por Rietveld

Os resultados da análise de DRX para pastas na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio com uma hora de hidratação são apresentados na Figura 58. A partir dos resultados é possível identificar, em todas as amostras, fases relacionadas à hidratação (hidrogranada ($Ca_3Al_2(OH)_{12}$): H - ICSD 202316 -) e à carbonatação das amostras (monocarboaluminato de cálcio $Ca_4Al_2(OH)_{12}(CO_3)(H_2O)_5$: Mc - ICSD 59327).

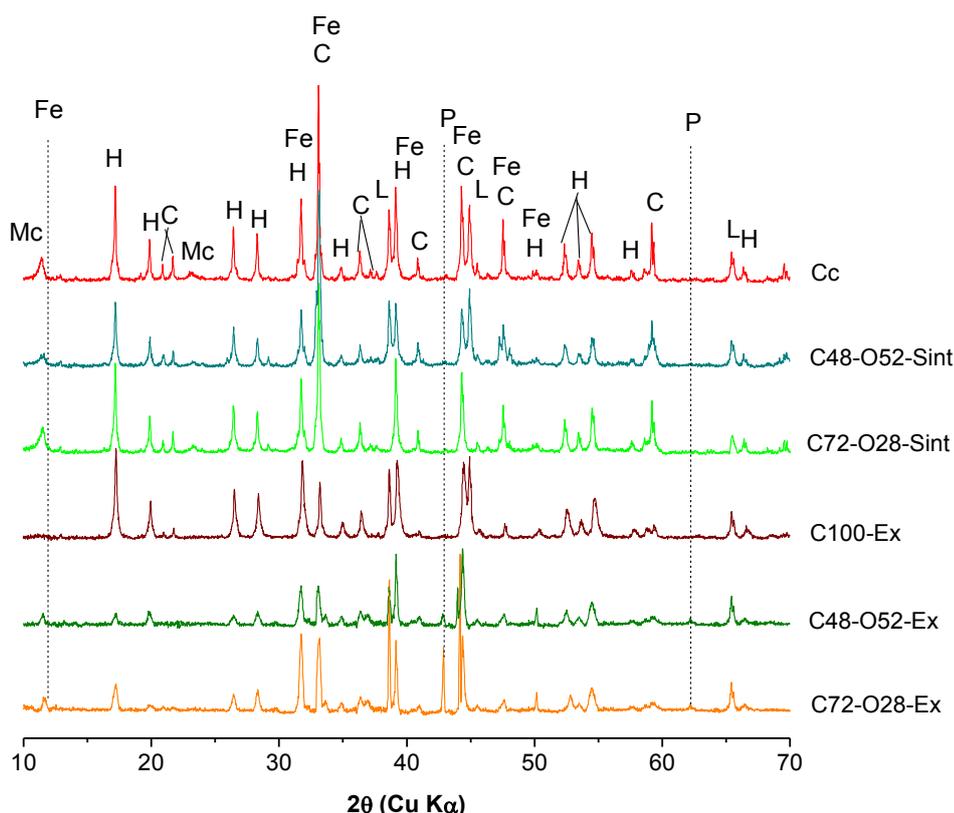


Figura 58 – DRX para pastas na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio em uma hora de hidratação. C (fase aluminatos de cálcio); Fe (ferrita); Mc (monocarboaluminato de cálcio); H (hidrogranada); P (periclásio); L (fluoreto de lítio).

As amostras sintéticas apresentaram picos mais bem definidos quando comparados aos difratogramas das amostras extraídas. Além disso, as fases ferrita (Fe (Ca₂Fe_{1.40}Al_{0.60}O₅): ICSD 2841 -) e periclásio (MgO: P - ICSD 52026) foram identificadas entre as amostras C48-O52-Ex e C72-O28-Ex, como já esperado.

A Tabela 29 mostra a quantificação das fases pelo método de Rietveld. As amostras sintéticas apresentaram resultados de quantificação das fases anidras maiores do que as amostras extraídas, indicando, assim, um maior consumo das fases anidras dos aluminatos das amostras extraídas em comparação às sintéticas neste período. Entretanto, observa-se maior quantidade da fase hidrogranada para as amostras sintéticas, com exceção da amostra C100-Ex. Isso é explicado pela presença em maior quantidade da fase ferrita nas amostras C48-O52-Ex e C72-O28-Ex. Mesmo sabendo-se que a fase ferrita também se hidrata nestas condições, a taxa de hidratação é inferior em relação a fase C₃A (ODLER, 1998).

Além disso, a fase monocarboaluminato de cálcio aparece em maior quantidade para amostras sintéticas hidratadas indicando uma maior tendência à carbonatação destas amostras em relação às amostras extraídas. Entre as amostras sintéticas, a amostra C48-O52-Sint apresentou menor carbonatação. Igualmente, este comportamento foi observado em relação às amostras extraídas, as quais indicaram uma maior carbonatação para amostra C100-Ex a qual contém somente C₃A cúbico.

Tabela 29 Quantificação por Rietveld das amostras na ausência de fonte de sulfato de cálcio em uma hora de hidratação.

Fases/ fichas/ fórmulas	Quantificação das amostras (%)					
	Cc	C48-O52-Sint	C72-O28-Sint	C100-Ex	C48-O52-Ex	C72-O28-Ex
C ₃ A cúbico/ ICSD 151369 - Ca ₃ (Al ₂ O ₆)	32,4	23,1	21,9	19,1	4,2	3,6
K-C ₃ A ort/ ICSD 80021 - Ca ₃₂ K ₂₈ (Al ₉₂ Si ₁₀₀ O ₃₈₄)	---	27,4	14	---	7,4	3,4
Na- C ₃ A ort/ ICSD 1880 - Ca _{8.5} Na(Al ₆ O ₁₈)	---	---	---	---	3,2	23,6
Periclásio/ ICSD 52026 - MgO	---	---	---	---	3,2	23,6
Ferrita/ ICSD 2841 - Ca ₂ Fe _{1.40} Al _{0.60} O ₅	---	---	---	3,4	67,5	49,8
Hidrogranada/- ICSD 202316 - Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂	50,7	38,5	44,8	76	17,7	19,6
Monocarboaluminato de cálcio/ ICSD 59327 - Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ (CO ₃)(H ₂ O) ₅	16,9	11	19,3	1,5	3,5	---

5.3.1.5 Espectroscopia Raman

A Tabela 30 e Figura 59 apresentam os resultados da espectroscopia Raman das amostras em análise deste trabalho e em condições experimentais semelhantes às encontradas na bibliografia. Na Tabela 30 é possível observar que houve correlação entre as principais bandas Raman. Porém, também se notou um pequeno deslocamento da posição dos picos em alguns casos.

A Figura 59 apresenta a espectroscopia Raman nas pastas estudadas após uma hora de hidratação na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio. Os picos observados das amostras extraídas foram de intensidades menores e de formato largo e arredondados, quando comparados aos picos das amostras sintéticas. Esse fato impossibilitou o reconhecimento de picos referentes à fase ferrita nas amostras extraídas entre as bandas Raman de 400 e 1200 cm^{-1} , somente foi observada entre 200-400 cm^{-1} (Figura 60), para as amostras C48-O52-Ex e C72-O28-Ex. Além disso, as amostras com maior teor de C_3A cúbico em suas composições apresentaram bandas com maiores intensidades, tanto para amostras sintéticas quanto extraídas.

Foram observados bandas relacionadas ao C_3A cúbico (506, 704 cm^{-1}) que, segundo Black et al. (2006), têm suas intensidades diminuídas ao longo do tempo devido a formação dos produtos de hidratação na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio. Bandas de menor intensidade relacionados à fase C_4AH_{19} ou C_2AH_8 (BLACK et al., 2006) foram identificados nas amostras Cc e C72-O28-Sint. Estes não apareceram nos resultados analisados por DRX devido ao método utilizado na análise qualitativa das fases presentes em cada amostra, ou seja, para que uma fase fosse identificada na amostra em questão seria necessária a identificação de no mínimo 5 dos principais picos na comparação entre as fichas utilizadas e o espectrograma estudado. Neste caso específico, quando analisada a existência das fases metaestáveis C_4AH_{19} ou C_2AH_8 , foram identificados no máximo duas bandas principais somente, o que desqualificou a existência dessas fases nas amostras. Esse nível de detalhamento não é exigido em análises Raman, sendo necessários mais testes em relação a esses parâmetros.

A fase hidrogranada (C_3AH_6) é relacionada a banda em 540 cm^{-1} . Black et al. (2006) quando estudaram a hidratação do sistema C_3A -água com relação água/aglomerante de 1, indicaram um aumento das intensidades da fase hidrogranada (C_3AH_6 - 540 cm^{-1}) ao longo do tempo mediante o consumo da fase C_3A cúbico. Além disso, a banda referente à carbonatação durante a primeira hora de hidratação também foi identificada devido à fase monocarboaluminato (1061 cm^{-1}).

Tabela 30 Bandas Raman – na ausência de fonte sulfato de cálcio.

Fases	Bandas Raman [cm ⁻¹]	Referências	Condições experimentais
C ₃ A cúbico sintético	508 761	(CONJEAUD; BOYER, 1980)	514.5 nm Ar
	505 754	Este trabalho	514.0 nm Ar
C ₃ A cúbico (clínquer)	750	(CONJEAUD; BOYER, 1980)	514.5 nm Ar
	731	(MARTINEZ-RAMIREZ; FRÍAS; DOMINGO, 2006)	514.5 nm Ar ⁺
	740 756	(BENSTED, 1976)	514+632 nm
	761	Este trabalho	514.0 nm Ar
Na-C ₃ A ortorrômico sintético	510 761 1074	Este trabalho	514.0 nm Ar
K-C ₃ A ortorrômico (clínquer)	718	Este trabalho	514.0 nm Ar
C ₃ A cúbico extraído	508 758	Este trabalho	514.0 nm Ar
C ₃ AH ₆	540	Este trabalho	514.0 nm Ar
	540	(BLACK et al., 2006)	632.8 nm Ar
C ₄ AH ₁₉ ou C ₂ AH ₈	510 825	(BLACK et al., 2006)	632.8 nm Ar
	825	Este trabalho	514.0 nm Ar
Monocarboaluminato de cálcio	530 1067	Este trabalho	514.0 nm Ar
Ferrita sintética	750	(CONJEAUD; BOYER, 1980)	514.5 nm Ar
Ferrita (amostras extraídas)	245 305	Este trabalho	514.0 nm Ar
Ferrita (CPO)	265 310 590 695 820	Black and Brooker 2007	514 nm 5mW
	260 313 728 912 1461	Chollet and Horgnies 2011	514 nm 5um

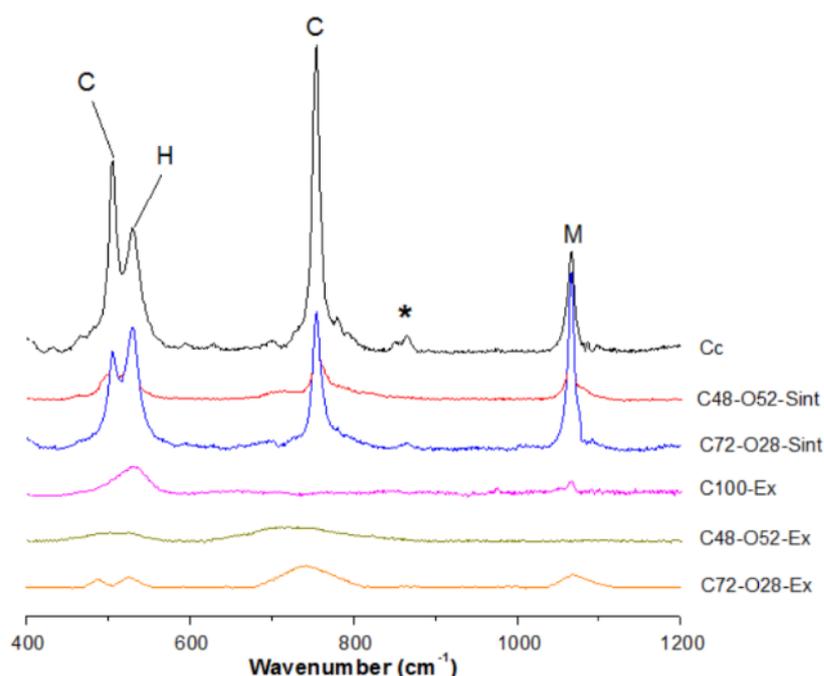


Figura 59 – Bandas de espectroscopia Raman entre 400-1200 cm^{-1} das pastas na ausência de fonte de sulfato de cálcio em uma hora de hidratação. C_3A cúbico (C); Hidrogranada (H); Monocarboaluminato (M); C_4AH_{19} ou C_2AH_8 (*).

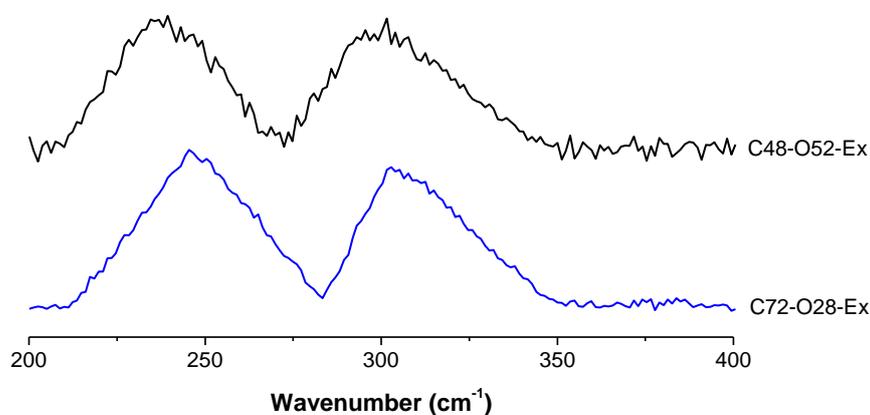


Figura 60 – Bandas de espectroscopia Raman entre 200-400 cm^{-1} das pastas na ausência de fonte de sulfato de cálcio em uma hora de hidratação.

5.3.2 Pastas na presença de fonte de sulfato de cálcio

5.3.2.1 pH das pastas

A relação água/sólidos foi mantida constante de 1,2 para as amostras na presença de sulfato de cálcio. A Figura 61 apresenta as mensurações do pH das pastas na presença de uma fonte de sulfato de cálcio no primeiro minuto de hidratação. Observou-se que o aumento do teor da

relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A}$ conduziu à diminuição do pH das pastas estudadas. As misturas com gipsita apresentaram resultados superiores quando comparadas às pastas com anidrita, somente a amostra C72-O28-Ex com gipsita ($\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A} = 0,30$) obteve pH inferior. Estes resultados corroboram os resultados obtidos por Myers et al. (2017), que relataram uma redução do pH das amostras, sucedido de um aumento da concentração de íons Ca dissolvidos relativo à quantidade de sulfatos livre no sistema antes da completa dissolução da gipsita. Apesar desta diferença nas medidas de pH com o aumento da relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A}$, estes se encontram em uma faixa entre 11,97 e 12,45.

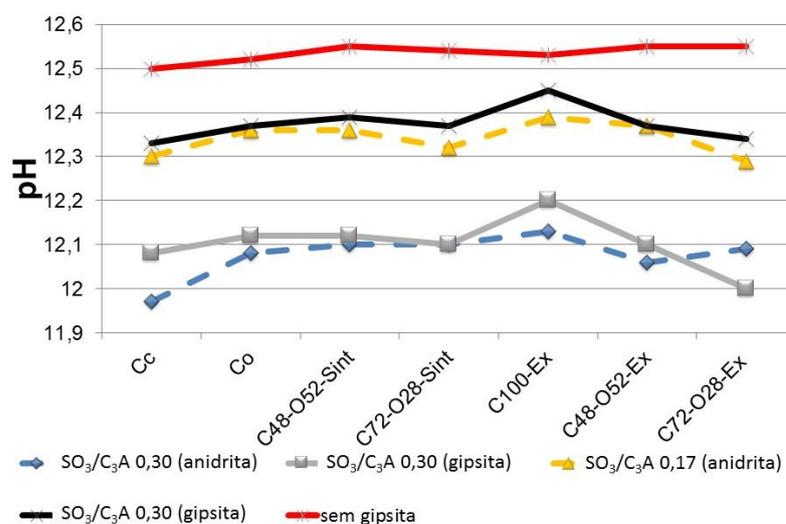


Figura 61 - pH das pastas na presença de uma fonte de sulfato de cálcio.

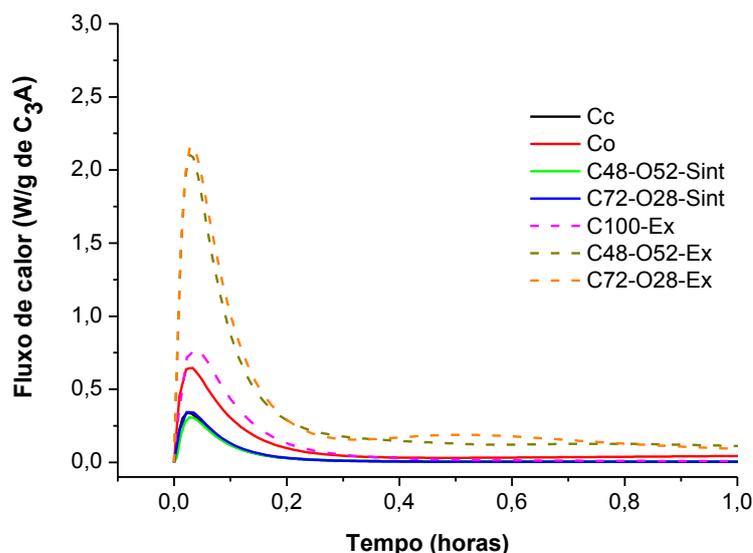
5.3.2.2 Calorimetria isotérmica

O primeiro estágio das reações de hidratação é aquele durante o contato inicial do sulfato de cálcio com o aluminato presente no sistema e consequente formação da fase etringita (AFt). Estas reações do sistema C_3A /sulfato de cálcio são fundamentais para a compreensão tanto da hidratação nas primeiras horas como a continuidade dos estudos de hidratação deste sistema (SCRIVENER; WIEKER, 1988).

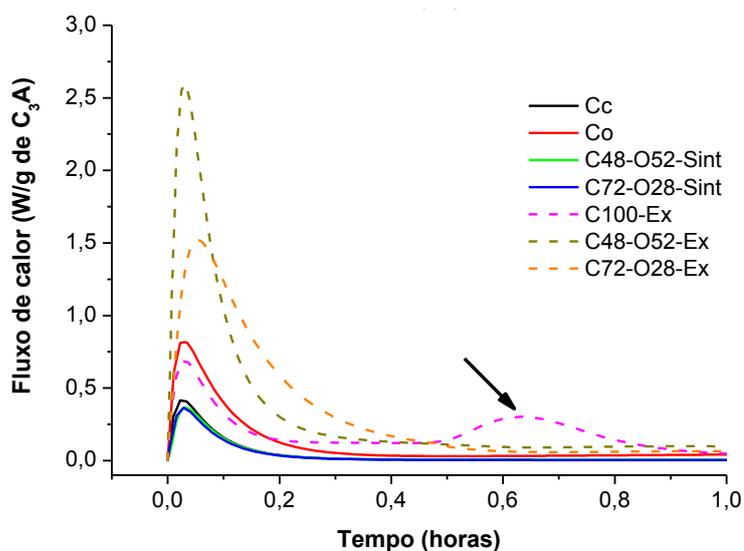
5.3.2.2.1 Na presença de gipsita

A Figura 62 apresenta as curvas de fluxo de calor por calorimetria isotérmica das pastas na presença de gipsita, com relação $\text{SO}_3/(\text{C}_3\text{A})$ de 0,17 e 0,30 na primeira hora das reações de hidratação. Observou-se que a mudança da forma cristalina do C_3A de cúbico para ortorrômbica influenciou diretamente os resultados, podendo-se delinear as seguintes afirmações:

- as reações do sistema C_3A /gipsita foram diferenciadas para cada C_3A sintético (cúbico ou ortorrômbico), assim como para amostras extraídas ou cuja composição foram a partir das amostras sintéticas;
- a amostra Co apresentou pico de fluxo de calor maior em relação às demais amostras compostas por fases sintéticas, cuja composição continham ou foram 100% de C_3A cúbico. Em relação às amostras extraídas, as misturas cuja constituição continha a fase ortorrômbica apresentaram maiores picos de fluxo de calor comparado à amostra C100-Ex;
- o aumento do valor da relação SO_3/C_3A de 0,17 para 0,30 proporcionou diferentes comportamentos das curvas de fluxo de calor tanto para as amostras com fases sintéticas quanto para as amostras extraídas;
- a amostra C72-O28-Ex apresentou um alargamento do pico de fluxo de calor na presença de gipsita com relação SO_3/C_3A de 0,30, assim como, a amostra C100-Ex apresentou, na presença de gipsita com relação SO_3/C_3A de 0,30, um segundo pico antes da primeira hora, o qual indica uma retomada das reações de formação da fase etringita no sistema (Figura 64b), corroborando com os estudos de Quennoz e Scrivener (2012).



(a)



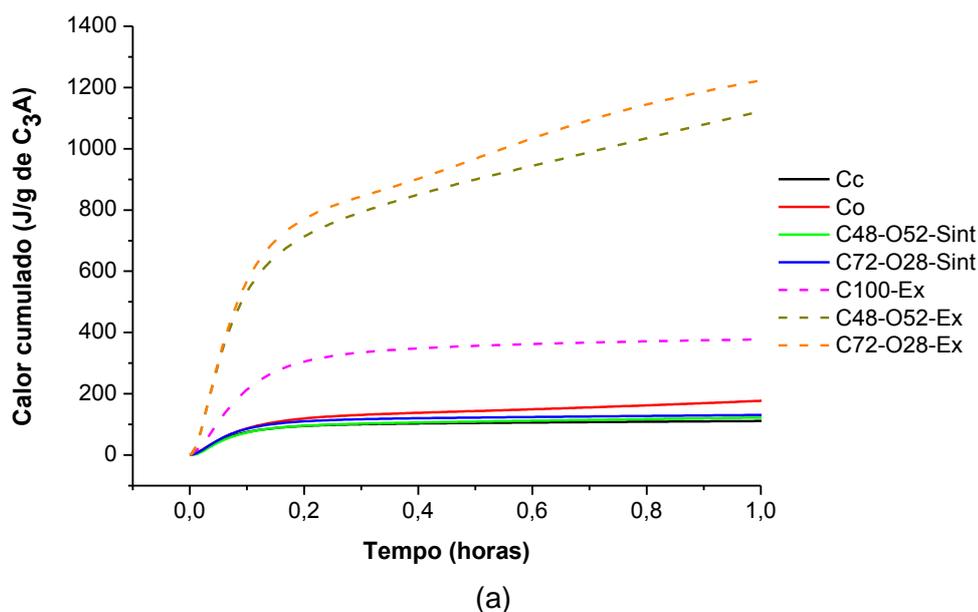
(b)

Figura 62 – Fluxo de calor para amostras na presença de gipsita. (a) relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A}$ de 0,17; (b) relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A}$ de 0,30.

A Figura 63 ilustra o calor acumulado (J/g de C_3A) das amostras na presença de gipsita até 1 hora de hidratação, com relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A} = 0,17$ e $0,30$. As amostras indicaram primeiramente um aumento dos valores de calor acumulados, os quais são referentes aos picos observados nos gráficos analisados de fluxo de calor. Em seguida, as amostras mostraram uma diminuição da taxa de calor acumulado analisados, observados por uma aparente estabilização de suas curvas. Este comportamento é referente à diminuição das reações de

hidratação observadas nos gráficos de fluxo de calor após o primeiro pico de cada amostra estudada. Além disso, as principais constatações foram:

- na Figura 65b ficou evidente a formação do segundo pico das reações antes da primeira hora de hidratação para a amostra C100-Ex, o que pode indicar o total consumo da gipsita e retomada das reações de hidratação após um período de dormência;
- assim como para as análises realizadas nas curvas de fluxo de calor, o aumento do valor da relação SO_3/C_3A de 0,17 para 0,30 proporcionou diferentes comportamentos das curvas de calor acumulado, tanto para as amostras com fases sintéticas ou amostras extraídas em sua composição;
- as amostras extraídas apresentaram resultados totais de calor acumulado maiores em relação às amostras cuja composições contêm fases sintéticas.



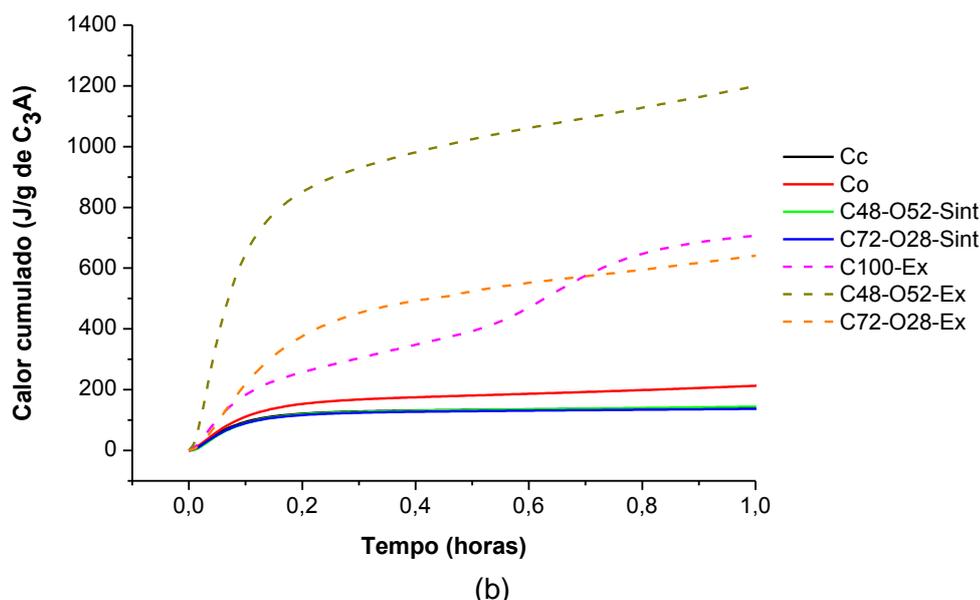


Figura 63 – Calor acumulado para amostras na presença de gipsita. (a) relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A} = 0,17$; (b) relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A} = 0,30$.

5.3.2.2.2 Na presença de anidrita

Da mesma forma que foram apresentados os resultados na presença de gipsita, o fluxo de calor por calorimetria isotérmica das pastas na presença de anidrita foi investigado. Logo, a Figura 64 apresenta os resultados, considerando a relação $\text{SO}_3/(\text{C}_3\text{A})$ de 0,17 e 0,30, na primeira hora das reações de hidratação.

Assim como na presença de gipsita, a mudança da forma cristalina do C_3A de cúbico para ortorrômbica influenciou diretamente sobre os resultados. Além disso, as principais constatações foram:

- para a relação de $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A}$ de 0,17, as amostras extraídas apresentaram picos maiores de fluxo de calor em comparação às amostras sintéticas. Entretanto, com aumento da relação de $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A}$ para 0,30, observou-se uma diminuição dos fluxos de calor significativa, quando em comparação às amostras sintéticas com relação de $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A}$ de 0,17, principalmente para as amostras C48-O52-Ex e C72-O28-Ex.
- a amostra Co apresentou pico de fluxo de calor maior em relação às outras amostras compostas por fases sintéticas;
- em relação às amostras extraídas, as misturas cuja constituição continha a fase ortorrômbica apresentaram maiores picos de fluxo de calor comparado à amostra C100-Ex, exceto quando a relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A}$ foi de 0,30 na presença de anidrita;
- além disso, a amostra Co na presença de anidrita, com relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A}$ de 0,17, apresentou a formação de um segundo pico durante a desaceleração neste período

como indicado na Figura 66a. A Figura 66b demonstra este comportamento para as amostras Co (12 minutos), C48-O52-Sint (19 minutos) e C72-O28-Sint (7 minutos), com relação SO_3/C_3A de 0,30 na presença de anidrita. Este comportamento foi observado por Myers et al. (2017) e relatado correspondendo uma dissolução inicial do C_3A ortorrômbico e precipitação de etringita, seguido por uma desestabilização da etringita para fase $C_4A\bar{5}H_{12}$ – Sulfato de aluminato de cálcio hidratado.

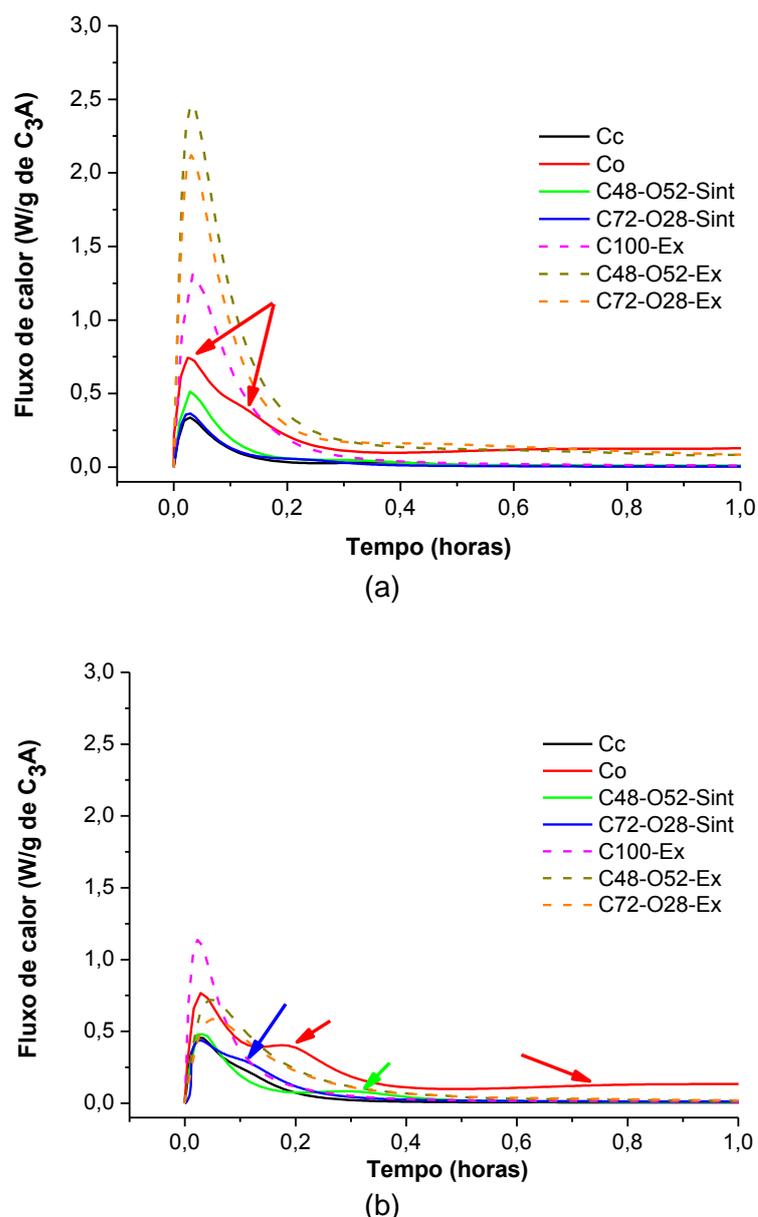
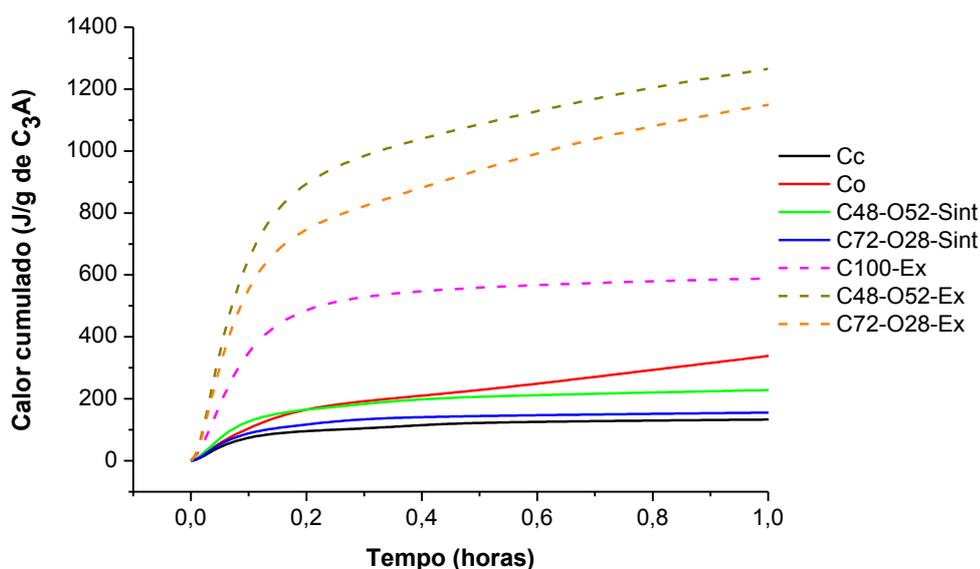


Figura 64 - Fluxo de calor para amostras na presença de anidrita. (a) relação SO_3/C_3A de 0,17; (b) relação SO_3/C_3A de 0,30.

A Figura 65 ilustra o calor acumulado das amostras na presença de anidrita até 1 hora de hidratação, com relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A} = 0,17$ e $0,30$. As principais observações que puderam ser realizadas mediante estes resultados foram:

- Assim como para as análises realizadas na presença de gipsita, o aumento do valor da relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A}$ de $0,17$ para $0,30$ proporcionou diferentes comportamentos das curvas de calor acumulado, tanto para as amostras cuja composições com fases sintéticas ou amostras extraídas. Na presença de anidrita é clara a influência do aumento do valor da relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A}$ com a diminuição da quantidade total de calor acumulado final neste período, principalmente entre as amostras extraídas;
- as amostras extraídas apresentaram resultados totais de calor acumulado maiores em relação às amostras cuja composições contêm fases sintéticas para relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A}$ de $0,17$. Entretanto, quando para relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A}$ de $0,30$, observou-se que houve uma maior influência nas amostras extraídas do que nas amostras sintéticas.



(a)

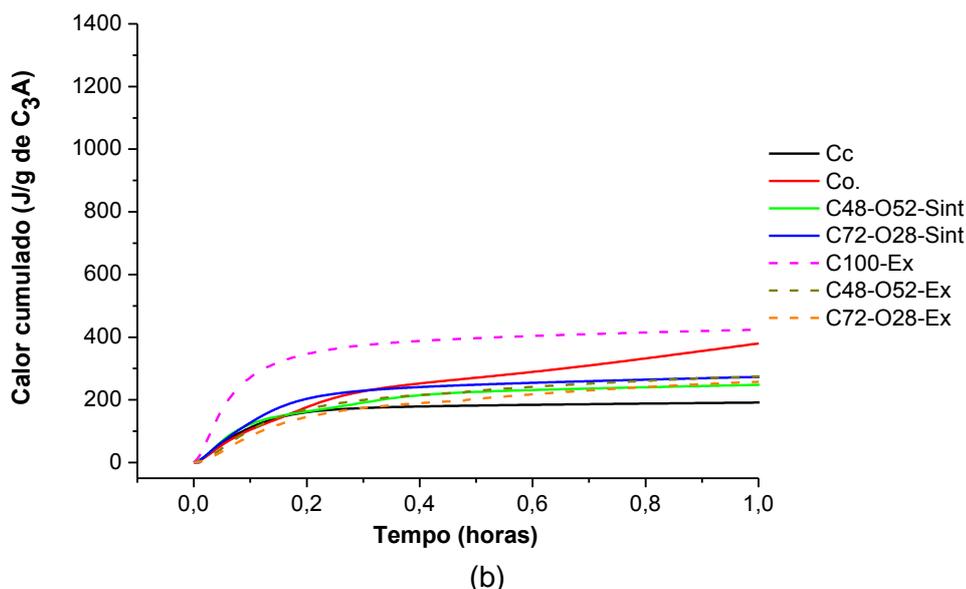


Figura 65 – Calor acumulado para amostras na presença de anidrita. (a) relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A} = 0,17$; (b) relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A} = 0,30$.

5.3.2.2.3 Discussões

Quando comparadas as pastas compostas por fases sintéticas na presença de gipsita, foi possível evidenciar que o aumento da relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A}$ conduziu ao aumento do primeiro pico de fluxo de calor. Entretanto, as pastas compostas por fases sintéticas quando na presença de anidrita, a fase ortorrômbica de C_3A teve influência neste comportamento, sendo observado que o aumento da relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A}$ conduziu à diminuição do primeiro pico de fluxo de calor.

Os resultados na presença de gipsita com amostras com fases sintéticas corroboram com os resultados de Kirchheim (2008), cujo estudo da hidratação do aluminato tricálcico envolveu relação gipsita/ C_3A de 1,9 e mesma relação água/aglomerantes de 1,2 utilizada neste trabalho. Kirchheim (2008) concluiu, assim como neste trabalho e baseada por Glasser e Marinho (1984), que as reações do sistema C_3A /gipsita são dependentes da solubilidade de cada tipo de C_3A , cúbico ou ortorrômbico. Sendo que a maior reatividade da estrutura cristalina do C_3A ortorrômbico é devida a maior facilidade das reações entre os íons Ca^{+2} e Al^{+3} com os SO_4^{4-} , mediante rapidez da liberação dos íons Na^+ ou K^+ para a solução.

Porém, um fato a ser considerado, principalmente entre as amostras extraídas, é a presença das fases C_4AF e periclásio. Assim como na ausência de uma fonte de sulfato, Odler (1998) relata a formação de produtos de hidratação similares entre C_4AF e C_3A na presença de gipsita, entretanto a reatividade das reações de hidratação do C_4AF são menores. A fase

predominante formada é a etringita $C_6(A,F)\bar{S}_3H_{32}$ e a fase AFm ($C_4(A,F)\bar{S}H_{12}$) pode ser formada em função da quantidade de sulfatos presentes na composição.

STEPHAN e WISTUBA (2006) observaram que em misturas de C_3A cúbico, na presença de gipsita, ocorreu o retardo das reações de hidratação quando presente até 1% de periclásio na amostra. No entanto, teores maiores (até 2%) conduziram a um aumento do fluxo de calor. Este aumento foi relatado pelos autores devido a uma mudança na composição da barreira formada de etringita ao redor das partículas de C_3A , causando assim, o contato mais rápido da água com a partícula de C_3A . Entretanto, atualmente a desaceleração das reações do primeiro estágio pode ser explicada através da teoria mais atual sobre o tema que propõe que a adsorção dos íons cálcio e do sulfato diminui a taxa de reação de hidratação do C_3A (FELDMAN; RAMACHANDRAN, 1966; MINARD et al., 2007; POURCHET et al., 2009; SKALNY; TADROS, 1977), sendo que a precipitação de etringita pode também realizar um papel controlando a composição da solução (QUENNOZ; SCRIVENER, 2012b).

Os valores máximos do fluxo de calor das pastas ocorreram antes dos primeiros 4 minutos de hidratação em todas as misturas analisadas. Estes resultados corroboram com os resultados de Minard et al. (2007) - estudo dos mecanismos e parâmetros de controle das reações de hidratação do sistema C_3A -gipsita - os autores relataram uma taxa constante de hidratação do C_3A durante o primeiro estágio das reações do sistema C_3A -sulfato de cálcio, antecedendo a inibição por adsorção de íons sulfato em sítios reativos.

A Figura 66 mostra os valores máximos das intensidades de fluxo de calor observadas para amostras sintéticas e extraídas na presença de gipsita ou anidrita com relação SO_3/C_3A de 0,17 e 0,30. Os principais pontos observados foram:

- as amostras extraídas apresentaram picos de maiores intensidades em relação às amostras sintéticas, tanto na presença de gipsita quanto na presença de anidrita, com exceção da amostra Co, porém isso se deve a maior reatividade da fase ortorrômbica frente a fonte de sulfato de cálcio e da amostra Co ser 100% ortorrômbica;
- o aumento da relação SO_3/C_3A proporcionou aumento das intensidades de fluxo de calor para todas as amostras com composições sintéticas, tanto na presença de gipsita quanto na presença de anidrita. As exceções foram as amostras Co e C48-O72-Sint na presença de anidrita;
- tanto para as amostras extraídas, quando para as amostras sintéticas, as pastas com maiores teores de C_3A ortorrômbico em suas composições apresentaram intensidades de fluxo de calor superiores (com exceção da amostra C100-Ex na presença de anidrita com relação SO_3/C_3A de 0,30), podendo assim indicar uma maior reatividade

para o C_3A ortorrômico em comparação ao cúbico neste período, tanto na presença de anidrita quanto gipsita. Estes resultados estão de acordo com os resultados relatados por Myers et al. (2017) que investigou as reações de hidratação do sistema C_3A -gipsita, com relação em massa de Gipsita/ C_3A de 0,40.

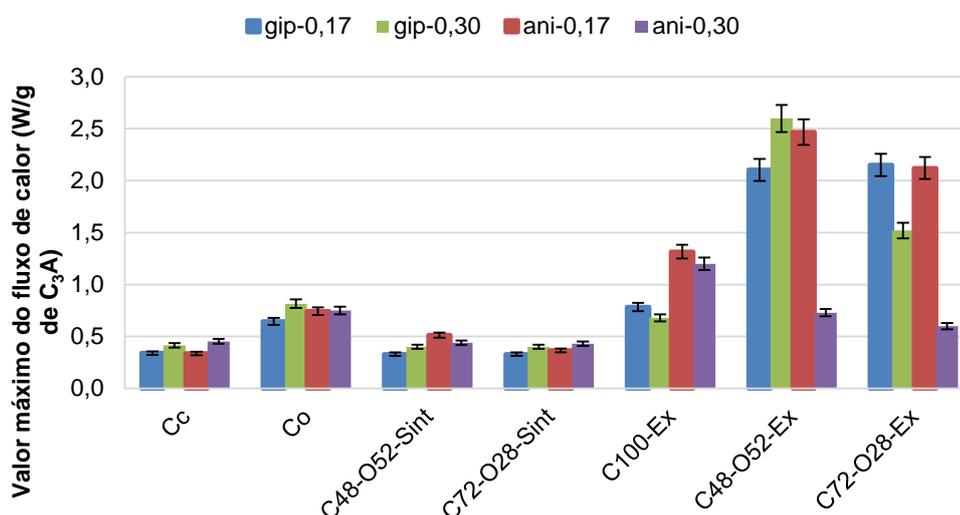


Figura 66 – Fluxo de calor máximo das amostras na presença de gipsita ou anidrita no final do período de 1 hora com relação $SO_3/C_3A = 0,17$ e $0,30$.

A Figura 67 mostra os resultados de valor máximo de calor acumulado das amostras na presença de gipsita e anidrita no final do período de 1 hora. Diante destes resultados foi possível observar que:

- as amostras extraídas apresentaram maior calor liberado em relação às amostras com fases sintéticas em suas composições, com exceção para amostras com anidrita e relação $SO_3/C_3A = 0,30$ (amostra C48-O52-Ex e C72-O28-Ex, com valores de 275 J/g e 257J/g, respectivamente), as quais apresentaram valores inferiores diante das amostras de Co na presença de anidrita (339 J/g e 380 J/g com relação SO_3/C_3A de 0,17 e 0,30, respectivamente) e C72-O28-Sint na presença de anidrita com relação SO_3/C_3A de 0,30 (273 J/g);
- para as amostras na presença de anidrita com a relação $SO_3/C_3A = 0,17$, apresentaram maior calor acumulado ao final da primeira hora de hidratação, sendo observado que as amostras com maior teor de C_3A ortorrômico em suas composições apresentaram valores superiores em relação às amostras com maior quantidade de C_3A cúbico;

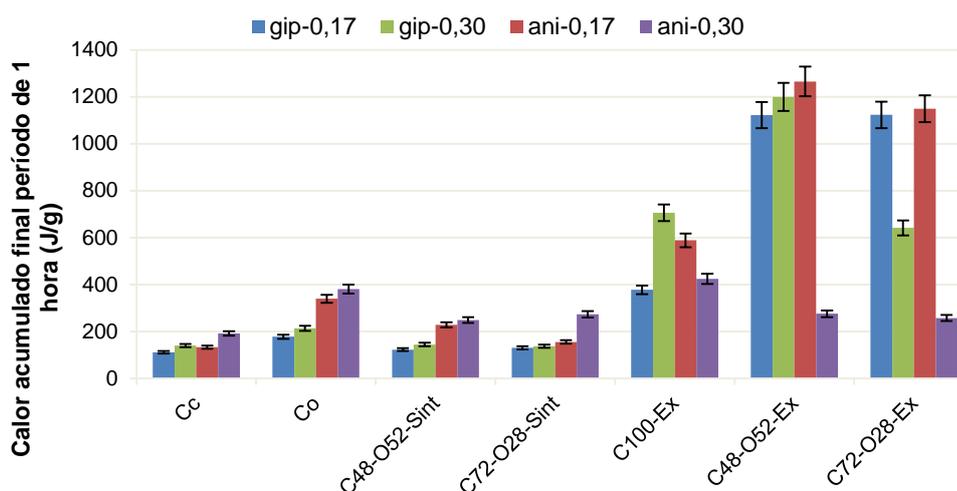


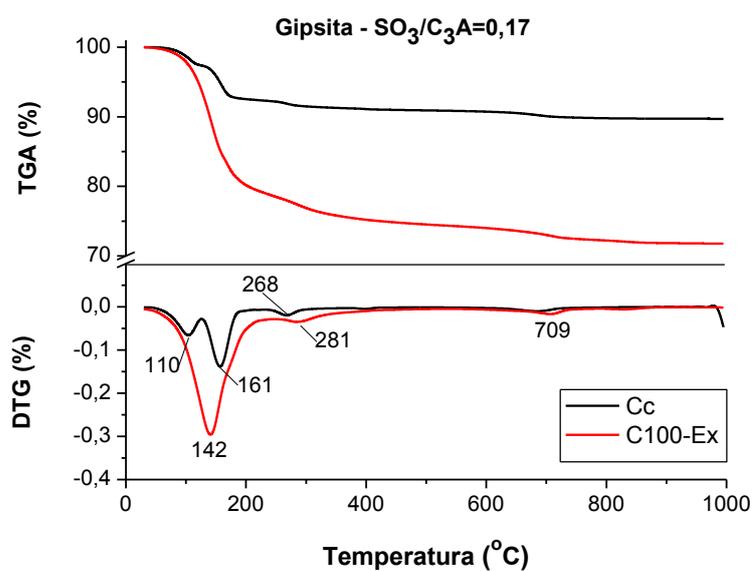
Figura 67 – Calor acumulado das amostras na presença de gipsita ou anidrita no final do período de 1 hora com relação $SO_3/C_3A = 0,17$ e $0,30$.

- as amostras com fases sintéticas em suas composições, na presença de gipsita apresentaram valores de calor acumulado inferiores aos de misturas com anidrita. Já para as amostras extraídas este mesmo comportamento foi observado somente para a relação $SO_3/C_3A = 0,17$.

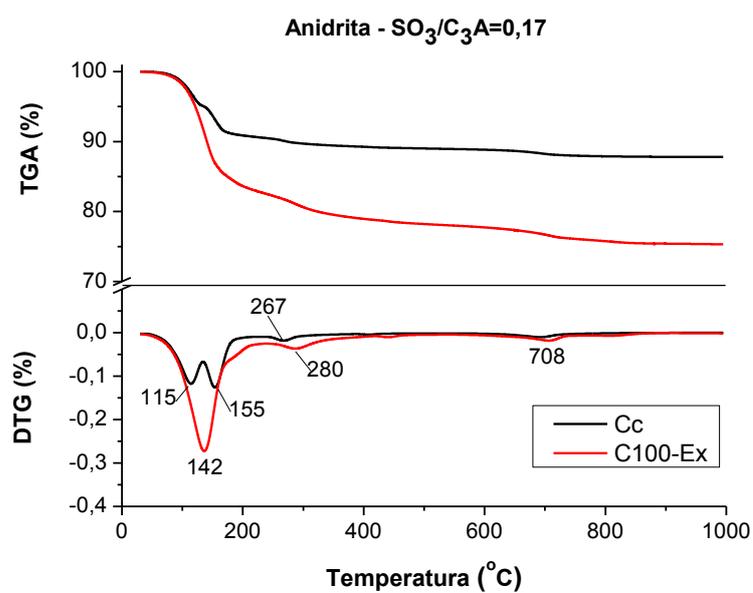
5.3.2.3 TGA/DTG

Os resultados das curvas de perda de massa por TGA e DTG das pastas sintética e extraídas de clínquer Portland, com relação SO_3/C_3A de $0,17$ e $0,30$, são apresentados na Figura 68 a 74. Os principais picos observados nas amostras estudadas, baseados em trabalhos anteriores (Taylor, 1990, Silva, 2001, Scrivener et al., 2016, Ramachandran et al., 2002, Kirchheim, 2008 e Quarcioni, 2008), foram:

- perda de massa entre $110-120^\circ\text{C}$ devido à perda de água interlamelar das fases hidratadas;
- entre $140-185^\circ\text{C}$ referente à decomposição da fase C_2AH_8 ;
- referente à decomposição da fase etringita que ocorreu entre as temperaturas $140-150^\circ\text{C}$;
- referente à decomposição da fase dos aluminatos hidratados entre $250-310^\circ\text{C}$;
- referente à decomposição da fase relacionada à descarbonatação presentes nas amostras entre a $550-850^\circ\text{C}$.



(a)



(b)

Figura 68 – TGA para amostras com relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A}$ de 0,17. a) Cc e C100-Ex com gipsita; b) Cc e C100-Ex com anidrita.

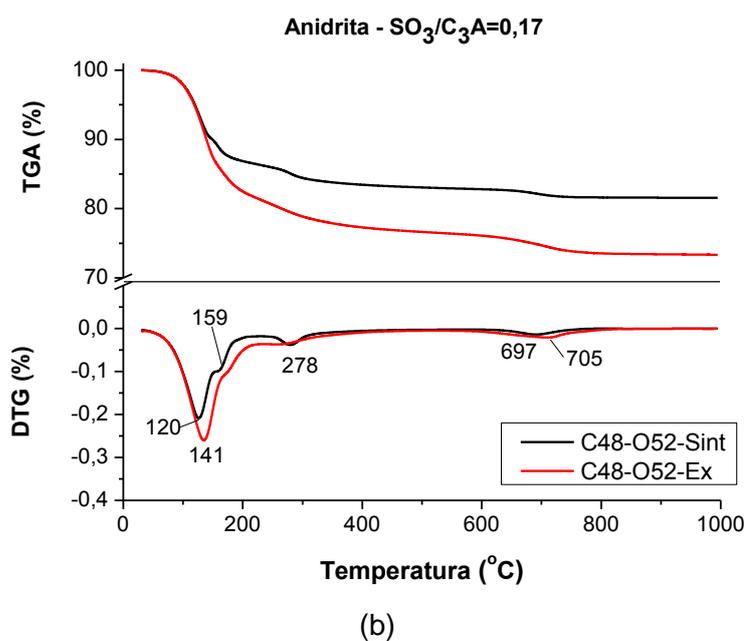
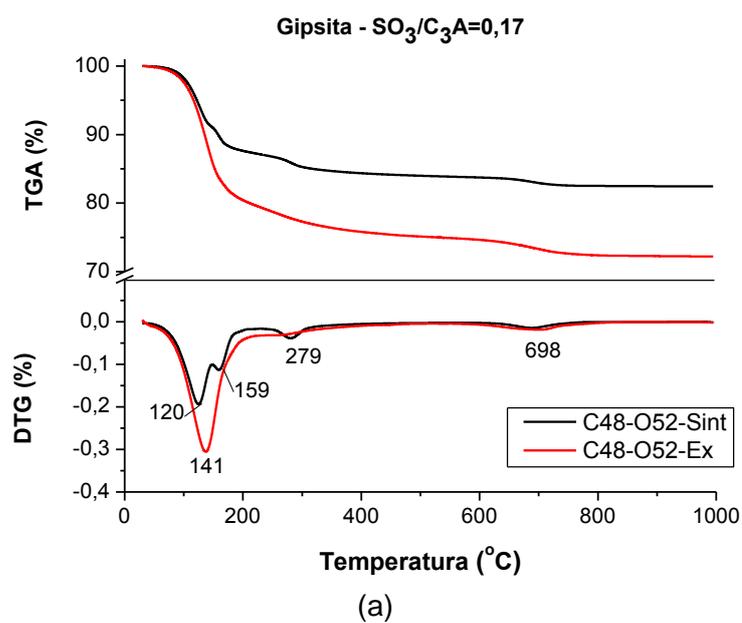


Figura 69 – TGA para amostras com relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A}$ de 0,17. a) C48-O52-Sint e C48-O52-Ex com gipsita; b) C48-O52-Sint e C48-O52-Ex com anidrita.

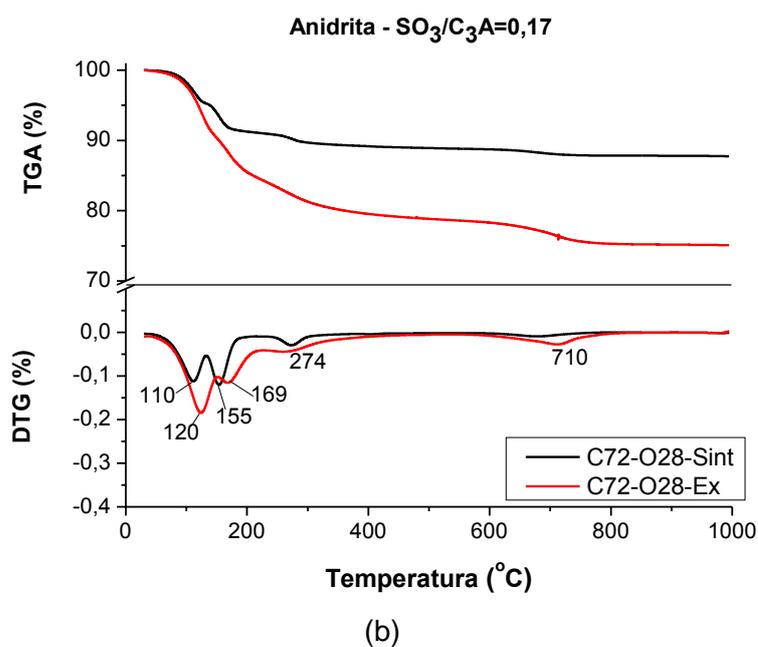
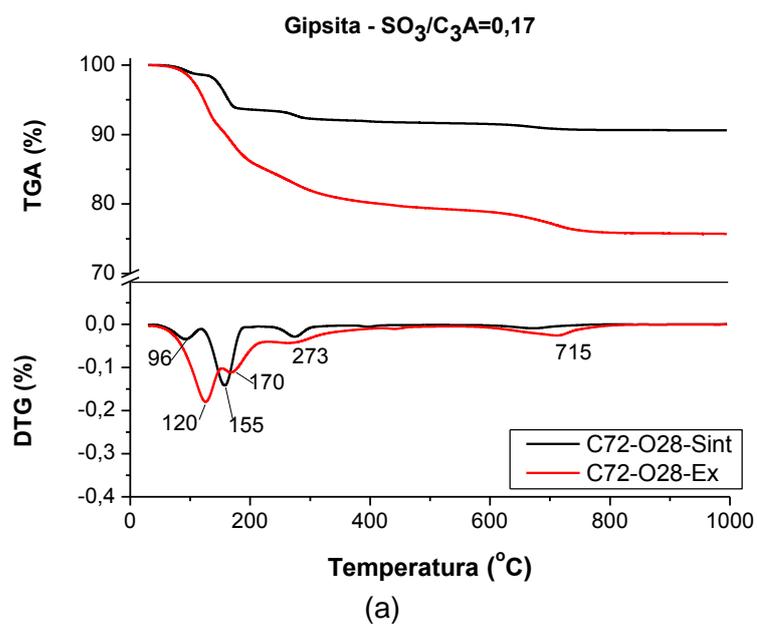


Figura 70

Figura 71 – TGA para amostras com relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A}$ de 0,17. a) C72-O28-Sint e C72-O28-Ex com gipsita; b) C72-O28-Sint e C72-O28-Ex S com anidrita.

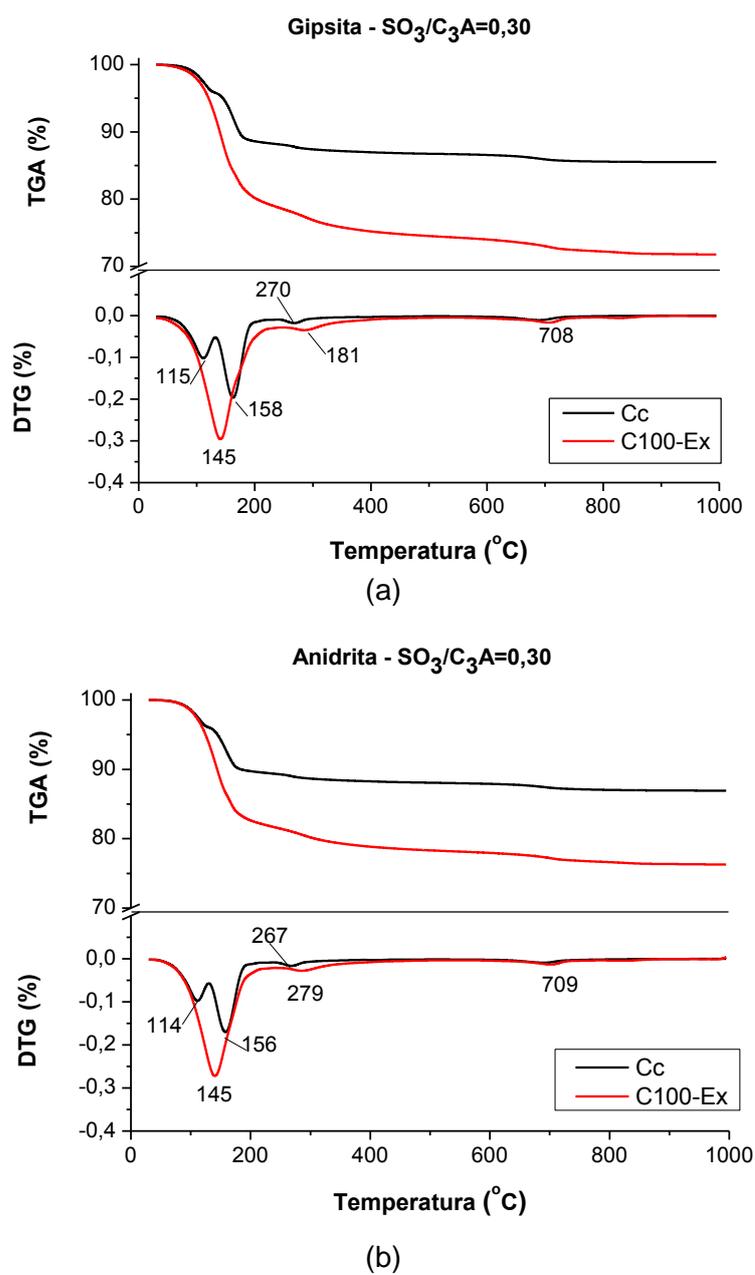


Figura 72 – TGA/DTG para amostras com relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A}$ de 0,30. a) Cc e C100-Ex com gipsita; b) Cc e C100-Ex com anidrita.

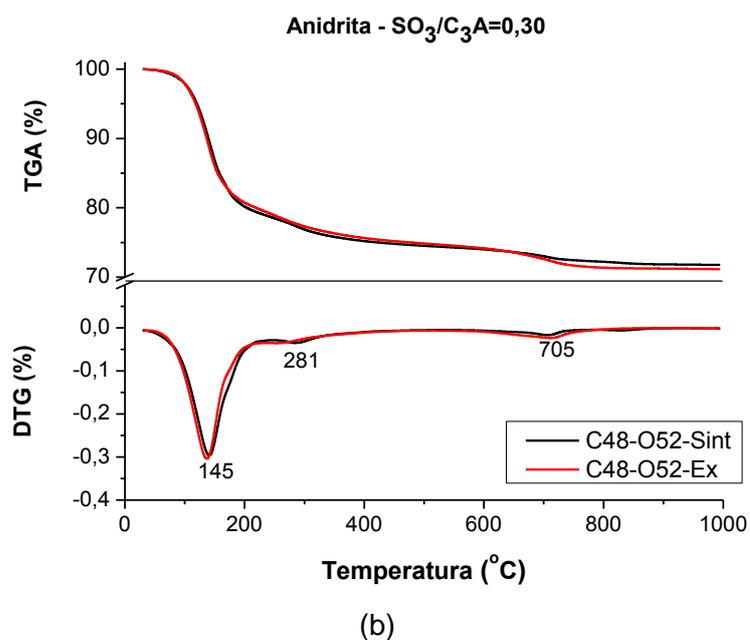
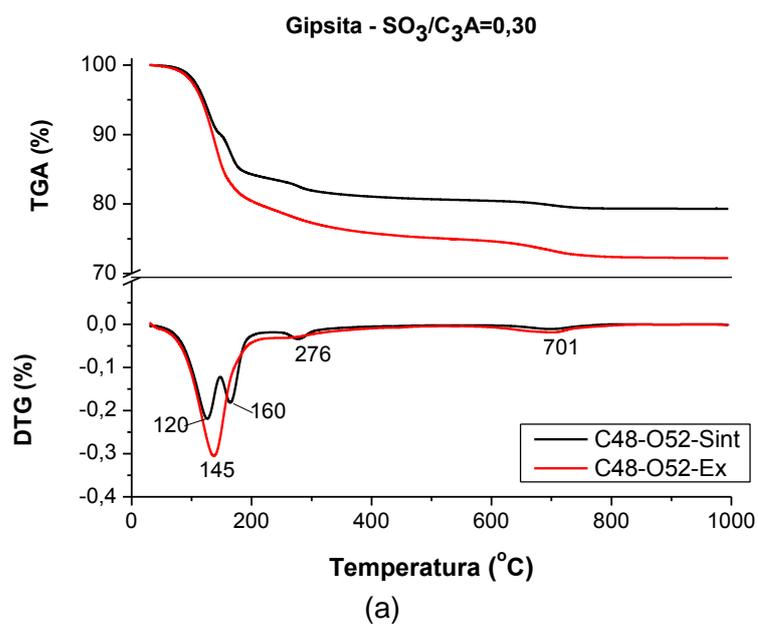


Figura 73 – TGA/DTG para amostras com relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A}$ de 0,30. a) C48-O52-Sint e C48-O52-Ex com gipsita; b) C48-O52-Sint e C48-O52-Ex com anidrita.

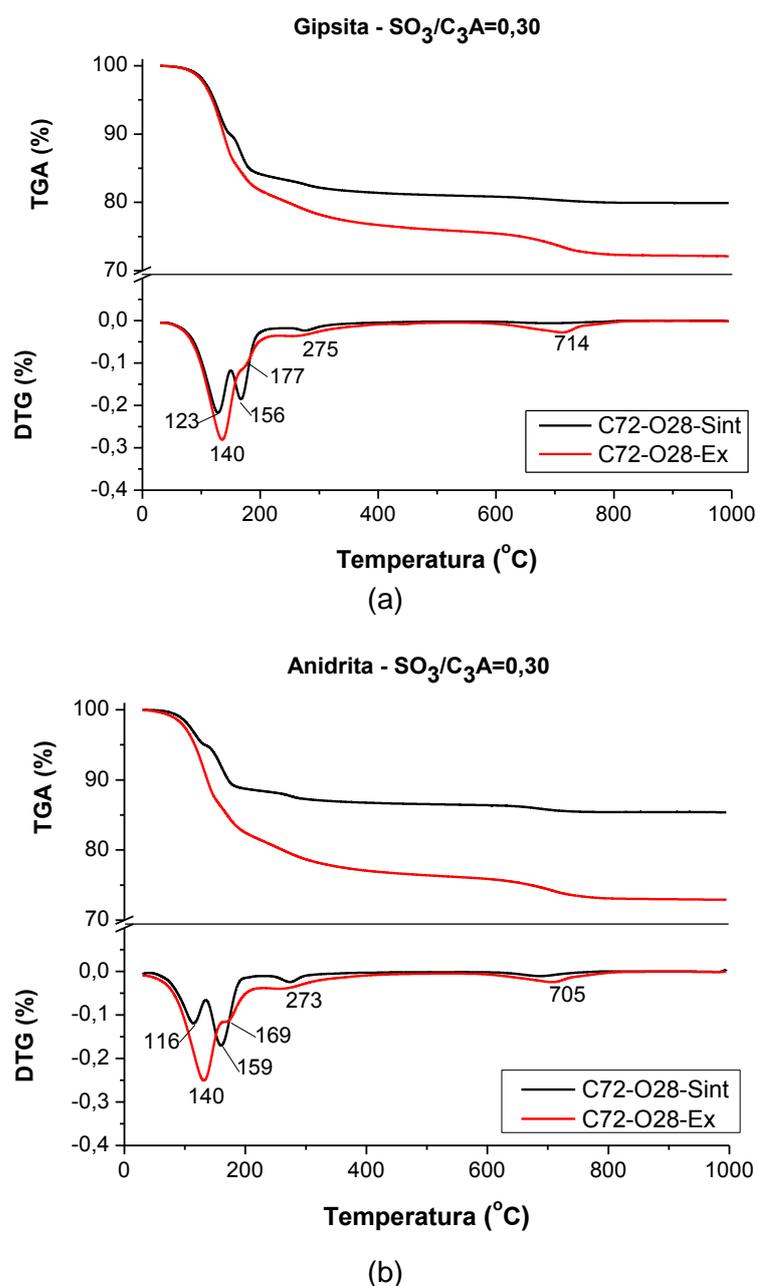


Figura 74 – TGA/DTG para amostras com relação SO_3/C_3A de 0,30. a) C72-O28-Sint e C72-O28-Ex com gipsita; b) C72-O28-Sint e C72-O28-Ex com anidrita.

As Tabela 31 e 32 apresentam as perdas de massa por faixa de temperatura das pastas na presença de fonte de sulfato de cálcio para relação SO_3/C_3A de 0,17 e 0,30, respectivamente. As maiores perdas de massas totais foram observadas nas amostras extraídas em relação às sintéticas. Somente para as amostras na presença de anidrita C48-O52-Sint e C48-O52-Ex, com relação SO_3/C_3A de 0,30, as perdas de massa totais foram semelhantes. Nenhuma das amostras extraídas apresentaram picos na DTG referentes à perda de água interlamelar das fases hidratadas (faixa entre 110-120°C).

O pico de decomposição referente à fase etringita foi detectada em todas as amostras extraídas analisadas e foi a maior perda de massa observada. Esta fase somente foi observada em uma fase sintética (C48-O52-Sint) na presença de anidrita com relação SO_3/C_3A de 0,30. A amostra C48-O52-Ex na presença de gipsita com relação SO_3/C_3A de 0,17 apresentou a maior perda de massa por desidratação parcial da fase etringita (23,0%).

Scrivener et al. (2016) relataram ser possível observar um pico em $\sim 100^\circ C$ devido à perda de massa de água entre as colunas de $[Al(OH)_6]^{3-}$ da etringita, as quais são conectadas por moléculas de cálcio, íons hidróxido ($[Ca_6 \cdot Al_2(OH)_{12}]^{6+} [3SO_4^{2-} \cdot 26H_2O]^{6-}$) e sulfato. Além disso, a thaumasita – com estrutura comparável à etringita ($[Ca_3 \cdot Si(OH)_6]^{4+} [CO_3^{2-} \cdot SO_4^{2-} \cdot 12H_2O]^{4-}$) – tem perda de massa $\sim 130^\circ C$.

Ainda, observou-se perdas de massa referentes à fase C_3AH_6 em todas as amostras, com exceção da amostra C48-O52-Ex com relação SO_3/C_3A de 0,17. A maior perda de massa nesta faixa de temperatura ($250-310^\circ C$) foi para a amostra C100-Ex na presença de gipsita com relação SO_3/C_3A de 0,17 (5,0%).

Além disso, perdas de massa na faixa de temperatura $550-850^\circ C$ ocorreram em todas as pastas analisadas, sendo estes picos referente à descarbonatação. As amostras extraídas apresentaram valores maiores em comparação as amostras sintéticas. Somente entre as pastas C48-O52-Sint, C48-O52-Ex, C72-O28-Sint e C72-O28-Ex, na presença de anidrita com relação SO_3/C_3A de 0,30, as perdas de massa foram semelhantes nesta faixa de temperatura.

Tabela 31 Perda de massa das pastas na presença de fonte de sulfato de cálcio com relação SO_3/C_3A de 0,17 no período de 1 hora de hidratação.

Fases	Faixas de temperatura de perda de massa					Perda de massa total (%)	
	110-120°C	140-185°C	140-150°C	250-310°C	550-850°C		
Gipsita	Cc	2,8	5,0	---	1,0	1,0	9,8
	C100-Ex	---	---	19,7	5,0	4,8	29,5
	C48-O52-Sint	8,5	4,0	---	3,0	2,5	18,0
	C48-O52-Ex	---	---	23,0	---	4,7	27,7
	C72-O28-Sint*	1,4	5,2	---	1,3	1,7	9,6
	C72-O28-Ex	11,5	5,5	---	4,0	3,2	24,2
Anidrita	Cc	4,1	3,9	---	1,2	1,4	10,6
	C100-Ex	---	---	16,8	4,7	6,0	27,5
	C48-O52-Sint	9,1	3,6	---	3,2	2,0	17,9
	C48-O52-Ex	---	3,1	19,6	---	4,2	26,9
	C72-O28-Sint	4,8	3,7	---	2,0	1,2	11,7
	C72-O28-Ex	11,1	6,2	---	4,1	3,7	25,1

*primeiro pico na DTG anterior a $100^\circ C$.

Tabela 32 Perda de massa das pastas na presença de fonte de sulfato de cálcio com relação SO_3/C_3A de 0,30 no período de 1 hora de hidratação.

Fases	Faixas de temperatura de perda de massa					Perda de massa total (%)	
	110-120°C	140-185°C	140-150°C	250-310°C	550-850°C		
Gipsita	Cc	4,5	7,3	---	0,9	1,8	14,5
	C100-Ex	---	---	20,2	3,8	4,3	28,3
	C48-O52-Sint	8,9	6,3	---	2,5	4,5	22,2
	C48-O52-Ex	---	---	19,5	2,9	5,4	27,8
	C72-O28-Sint	9,7	6,1	---	2,0	2,2	20,0
	C72-O28-Ex	---	2,0	16,8	4,2	5,0	28,0
Anidrita	Cc	4,3	6,5	---	1,0	1,2	13,0
	C100-Ex	---	---	17,3	4,2	3,4	24,9
	C48-O52-Sint	---	---	20,8	2,8	4,8	28,4
	C48-O52-Ex	---	---	21,3	2,9	4,5	28,7
	C72-O28-Sint	4,6	6,9	---	1,7	2,5	15,7
	C72-O28-Ex	---	4,5	14,3	4,8	2,6	26,2

Em relação ao aumento dos teores de sulfato de cálcio nas misturas, foi verificada a ocorrência de um aumento da perda de massa total nas mesmas, com exceção da amostra C100-Ex. Sendo que a maior diferença entre as porcentagens foi em relação às amostras C48-O52-Sint na presença de anidrita (10,5%). Já para a amostra C100-Ex notou-se uma diminuição de perda de massa total com o aumento da relação SO_3/C_3A , tanto na presença de gipsita quanto na presença de anidrita, sendo que a maior diferença foi na presença de anidrita. Este comportamento da amostra C100-Ex pode ser explicado pela elevada reatividade da amostra observada nos ensaios de calorimetria e corroborado nos ensaios de TG. Os resultados indicaram completo consumo das fases anidras antes da primeira hora das reações.

Comparando as pastas na ausência e na presença de uma fonte de sulfato de cálcio foram observadas diferenças claras de comportamento. A principal perda de massa na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio foi em relação à decomposição do aluminato de cálcio hidratado (C_3AH_6), já na presença de uma fonte de sulfato de cálcio foi em relação à decomposição da etringita, embora esta fase não tenha sido observada na maioria das fases sintéticas. Por outro lado, as amostras na presença de uma fonte de sulfato de cálcio também indicaram picos na DTG referentes à decomposição do aluminato de cálcio hidratado (C_3AH_6), com exceção das amostras C48-O52-Ex com relação SO_3/C_3A de 0,17.

Quando comparadas as amostras com maior teor de C_3A cúbico (Cc e C100-Ex) e maior teor de C_3A ortorrômbico (C48-O52-Sint e C48-O52-Ex) em suas composições (Figura 75) notou-

se que nas amostras sintéticas, o maior teor de C_3A ortorrômbico gerou maior perda de massa total. Todavia, para as amostras extraídas os valores são próximos, não permitindo a mesma conclusão. Destacou-se a amostra C48-O52-Sint na presença de anidrita com relação SO_3/C_3A de 0,30 pela similaridade entre os resultados da amostra extraída correspondente (C48-O52-Ex). Teoricamente, os resultados entre as amostras sintéticas e extraídas deveriam ser similares, entretanto observou-se maiores perdas de massa para as amostras extraídas de clínquer Portland.

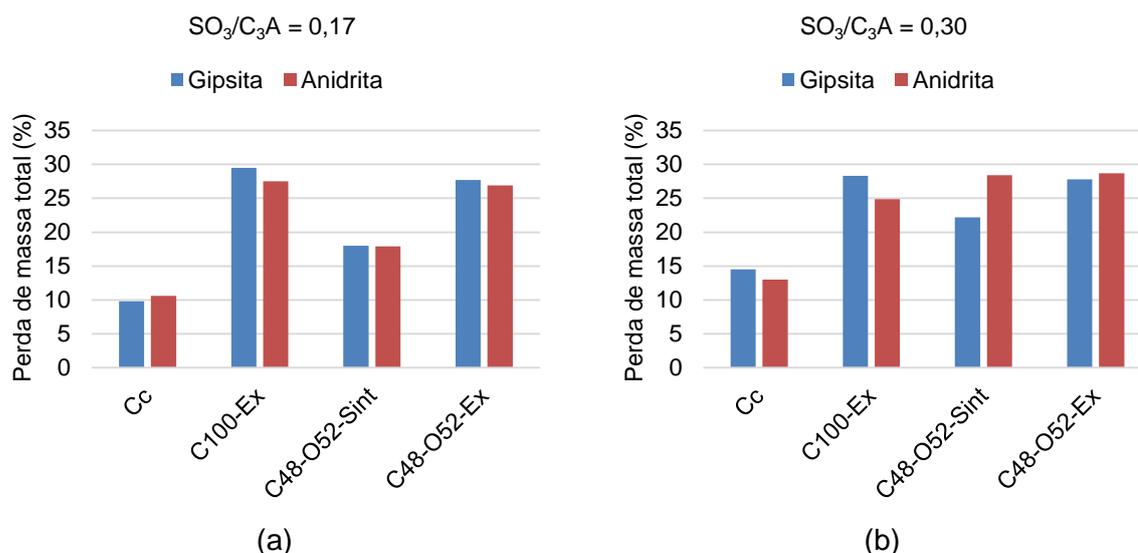


Figura 75 – Comparação das perdas de massas totais entre amostras com maior teor de C_3A cúbico (Cc e C100-Ex) e maior teor de C_3A ortorrômbico (C48-O52-Sint e C48-O52-Ex).

5.3.2.4 Espectroscopia Raman

Neste item as amostras com composições de aluminatos sintéticos (Cc, C48-O52-Sint e C72-O28-Sint) e amostras extraídas de clínquer Portland (C100-Ex, C48-O52-Ex e C72-O28-Ex) na presença de gipsita ou anidrita, com relações de SO_3/C_3A de 0,17 ou 0,30, foram analisadas por espectroscopia Raman.

A Tabela 33 mostra as bandas Raman observadas em cada amostra, em condições experimentais e resultados semelhantes que foram observados em bibliografia. Entretanto, também se notou um pequeno deslocamento da posição das bandas, em alguns casos. Note que as demais bandas Raman utilizadas na presença de uma fonte de sulfato de cálcio já foram mostradas no item 5.3.1.5.

Tabela 33 Bandas Raman.

Fases	Bandas Raman [cm ⁻¹]	Autores	Condições experimentais
Gipsita	176 416 494 622 672 1010 1138	Chang et al. (1999)	514.5 nm 20 mW
	420 494 623 1008 1114	Prasad et al. (2011)	514 nm
	414 493 618 671 1007 1096 1135	Renaudin (2007)	514.5 nm 15 mW 1 μm
	417 622 670 1009 1135	Este trabalho	514.0 nm Ar
Hemidrato	434 488 630 672 1017 1124 1154 1168	Chang et al. (1999)	514.5 nm 20 mW
	421 490 630 680 1014 1152 1174	Prasad et al. (2011)	514 nm
	490 628 680 1122	Este trabalho	514.0 nm Ar
Anidrita	423 490 612 630 670 1024 1120 1166	Chang et al. (1999)	514.5 nm 20 mW
	423 490 610 628 670 1024 1128	Este trabalho	514.0 nm Ar
Etringita	417 453 479 658 990 1076	Sahu et al. (2002)	532 nm 100 W
	451 549 615 988 989 990 991 992 1009 1087	Renaudin (2007)	514.5 nm 15 mW 1 μm
	989	Chollet e Horgnies (2011)	514 nm 5μm
	417 481 989	Este trabalho	514.0 nm Ar

As Figuras de 75 a 78 apresentam as bandas Raman entre 350-800 cm⁻¹ e 950 e 1200 cm⁻¹ das amostras com gipsita (Figuras 75 e 76) e anidrita (Figuras 77 e 78), com relação SO₃/C₃A de 0,17 (Figuras 75 e 77) e 0,30 (Figuras 76 e 78) no período de 1 hora de hidratação.

Nas Figuras 75 e 76 foi possível observar as bandas atribuídas às fases etringita (417, 481 e 989 cm⁻¹), gipsita (417, 622, 670, 1009 e 1135 cm⁻¹) e C₃A (505 e 754 cm⁻¹) claramente para as amostras sintéticas, mas para as amostras extraídas somente a amostra C100-Ex apresentou bandas entre 900 e 1200 cm⁻¹ correspondentes às fases etringita e gipsita. Além disso, para a amostra C100-Ex foi evidenciado a banda correspondente da fase hemidrato de cálcio (1122 cm⁻¹), assim como para fase C72-O28-Ex com relação SO₃/C₃A=0,30.

Na Figura 77 (amostra C72-O28-Sint) observa-se um ombro na região de menor energia no espectro (510 cm^{-1}), provavelmente referente às fases C_4AH_{19} ou C_2AH_8 , conforme descrito por Black et al.(2006). Além disso, o completo consumo da fase ortorrômbica do C_3A pode ser observado devido a sua ausência nas bandas Raman nas amostras C48-O52-Sint e C72-O28-Sint.

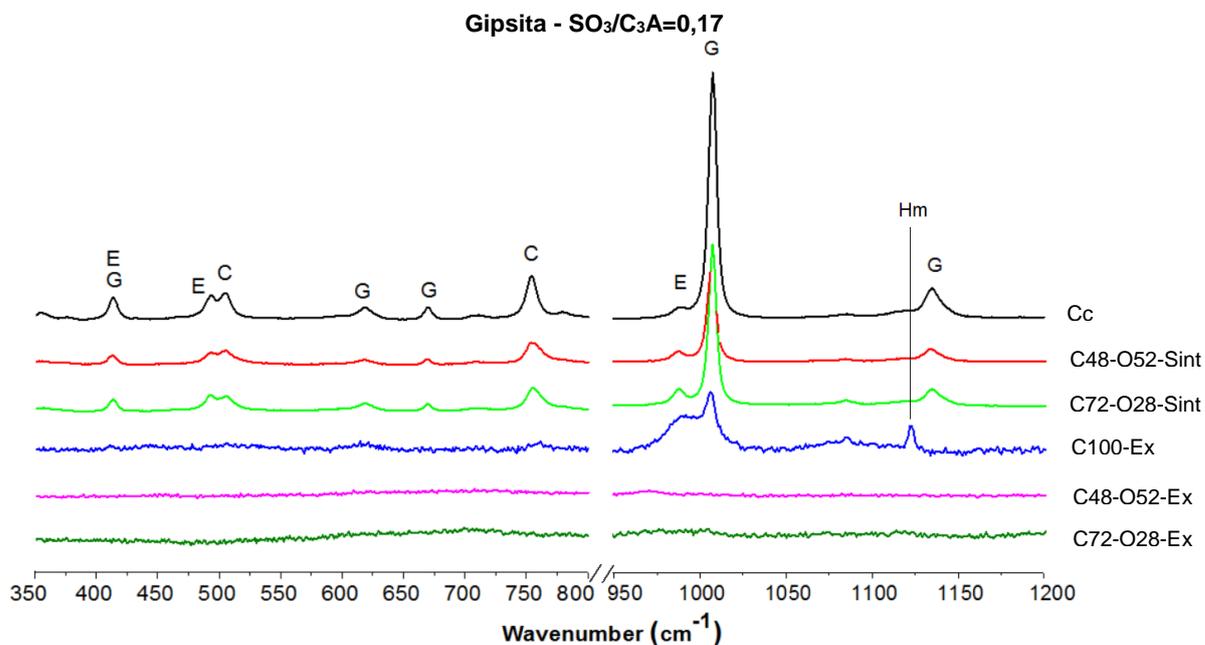


Figura 76 – Bandas Raman das amostras com gipsita e relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A}$ de 0,17 no período de 1 hora de hidratação. E (etringita); G (gipsita); C (aluminato tricálcico); Hm (hemidrato de cálcio).

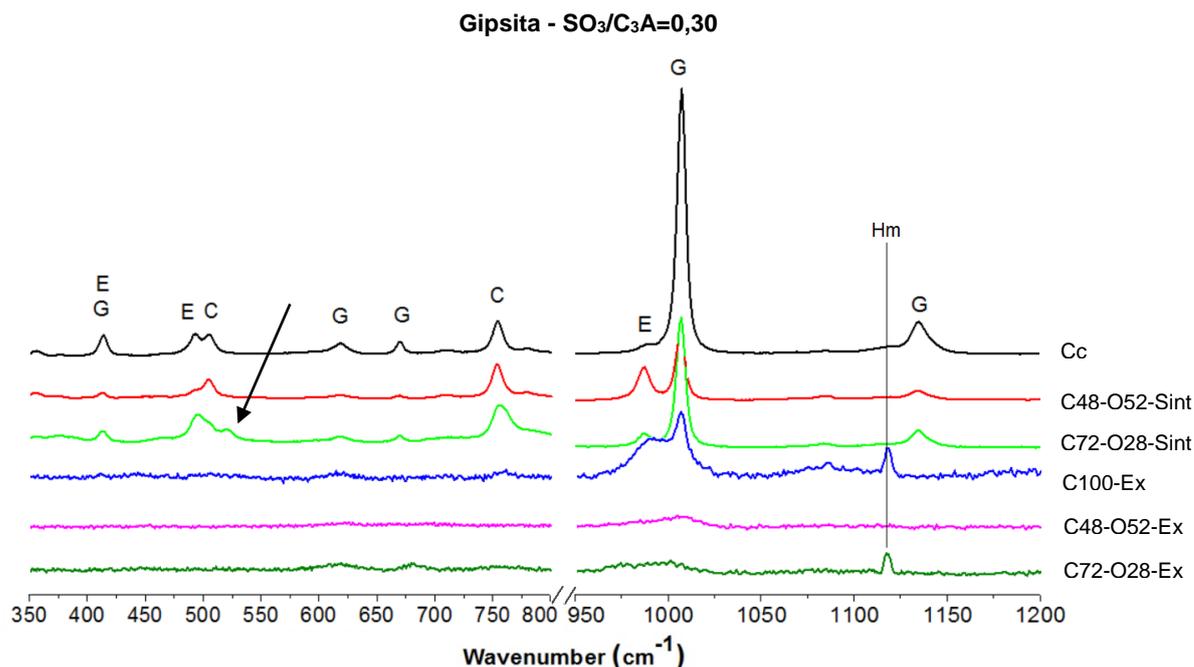


Figura 77 – Bandas Raman das amostras com gipsita e relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A}$ de 0,30 no período de 1 hora de hidratação. E (etringita); G (gipsita); C (aluminato tricálcico); Hm (hemidrato de cálcio).

Já nas Figuras 78 e 79 foram identificadas as fases anidrita ($423, 490, 610, 628, 670, 1024$ e 1128 cm^{-1}), hemidrato, etringita e C_3A cúbico para as amostras com composições com fases sintéticas. Assim como para amostras na presença de gipsita, as amostras extraídas não apresentaram picos claros, com exceção da amostra C100-Ex e um pequeno pico referente à fase hemidrato na amostra C72-O28-Ex. Esse comportamento observado das amostras extraídas, tanto na presença de gipsita quanto na presença de anidrita, pode ser corrigido mediante escolha de outro tipo de condição de ensaio, como por exemplo, variando a fonte de agitação utilizada do laser ou sua intensidade. Neste trabalho, mesmo mediante a tentativas de acerto na intensidade da fonte do laser aplicado, não foi possível obter melhores resultados.

As bandas Raman obtidas neste trabalho corroboram com os resultados observados na Tabela 33. Entretanto, um deslocamento entre os picos observados neste trabalho e de outros autores foi notado. Isso é devido às pequenas diferenças nas condições dos ensaios de cada pesquisa. Se por um lado a espectroscopia Raman proporciona uma rápida leitura quando comparada à DRX, por outro lado este ensaio se mostrou com menor precisão, mais especificamente devido à gama de ensaios realizados em amostras cimentícias não ser tão vasta quando comparado às análises já realizadas por DRX.

Um alargamento na banda 754 cm^{-1} foi identificado à presença da fase Na-C₃A ortorrômbica (761 cm^{-1}) tanto para as amostras C48-O52-Sint e C72-O28-Sint com relação SO₃/C₃A de 0,17, quanto para amostra C48-O52-Sint com relação SO₃/C₃A de 0,30, diferentemente quando analisadas as amostras na presença de gipsita.

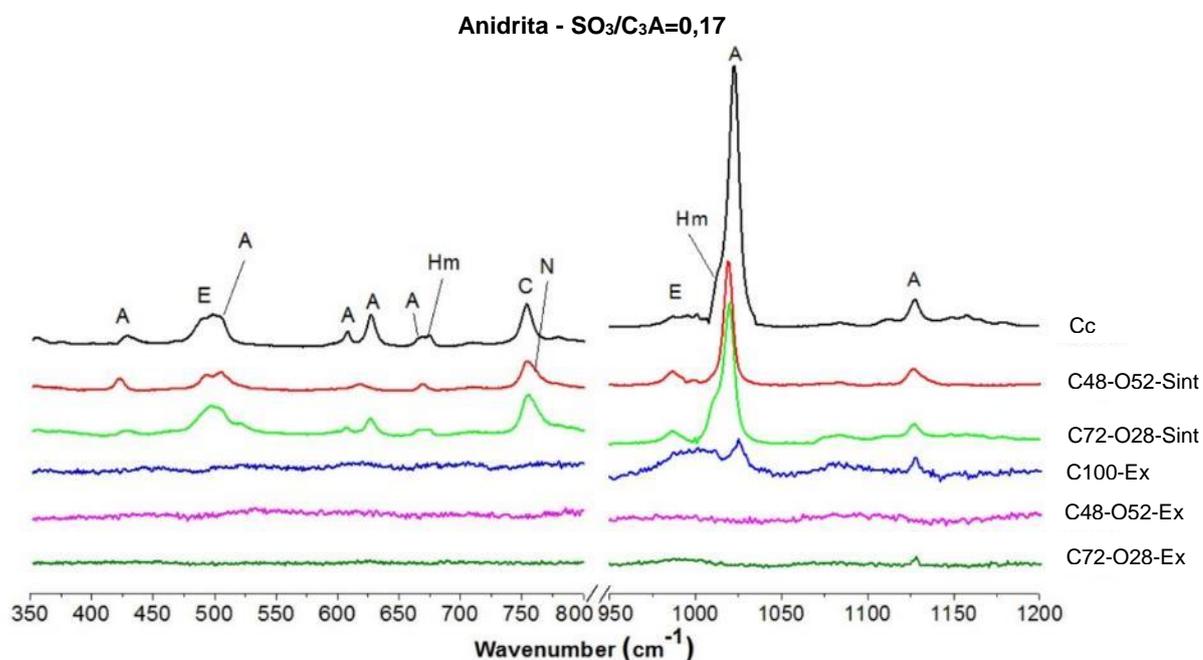


Figura 78 – Bandas Raman das amostras com anidrita e relação SO₃/C₃A de 0,17 no período de 1 hora de hidratação. E (etringita); A (anidrita); C (aluminato tricálcico); Hm (hemidrato de cálcio).

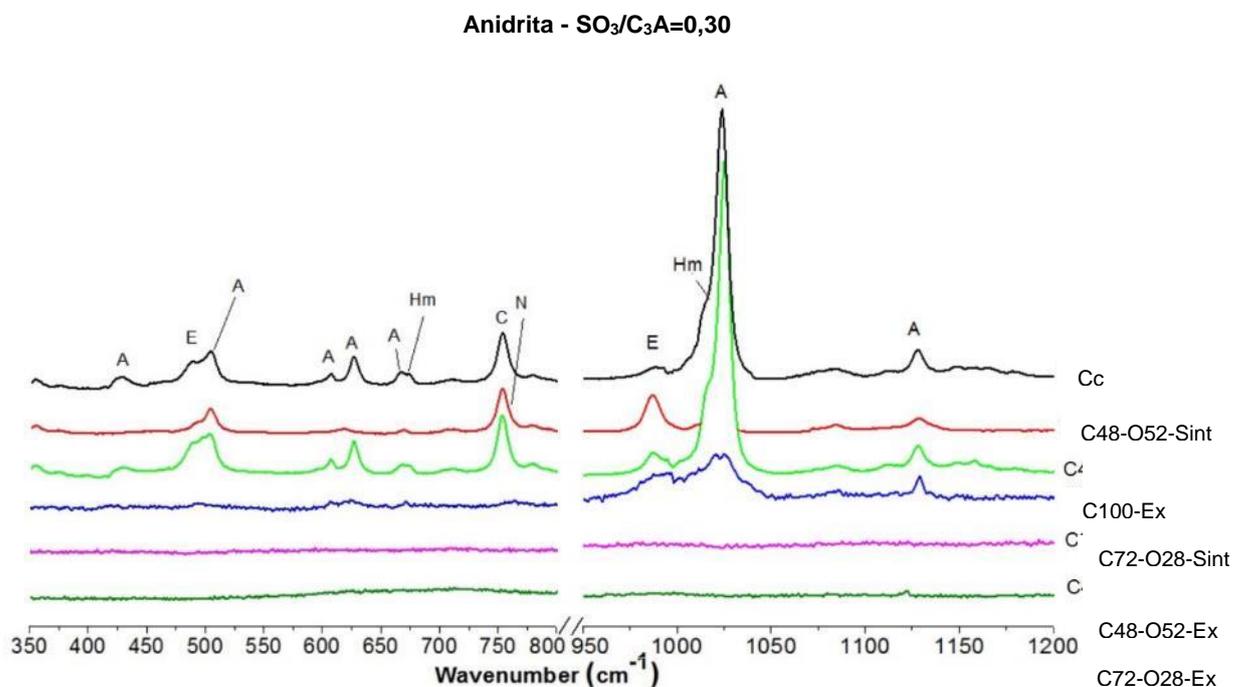


Figura 79 – Bandas Raman das amostras com anidrita e relação SO₃/C₃A de 0,30 no período de 1 hora de hidratação. E (etringita); A (anidrita); C (aluminato tricálcico); Hm (hemidrato de cálcio); N (Na-C₃A ort.).

5.3.2.5 DRX e refinamento por Rietveld

Os resultados dos ensaios de DRX para pastas na presença de gipsita e anidrita, com uma hora de hidratação e relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A}$ de 0,3, são apresentados na Figura 80 e 81, respectivamente. A partir destes resultados foi possível identificar, em todas as amostras, fases relacionadas à hidratação (hidrogranada e etringita) das mesmas.

Tanto nas amostras sintéticas quanto nas amostras extraídas observou-se picos relacionados às fases anidras dos aluminatos e fontes de sulfato de cálcio. As amostras C48-O52-Ex e C72-O28-Ex não apresentaram picos relacionados às fases anidras de aluminatos tricálcico, indicando o completo consumo das fases aluminatos.

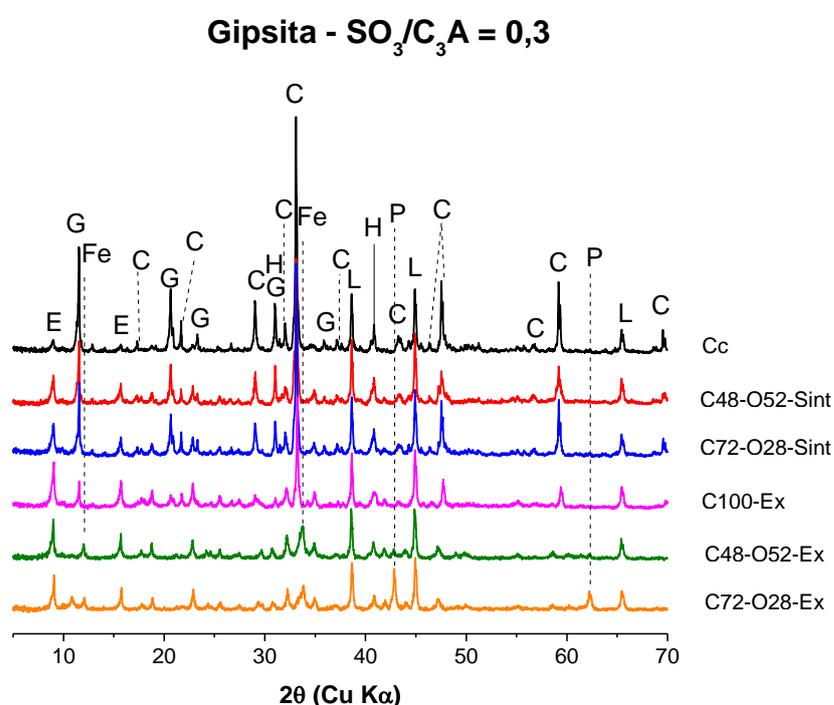


Figura 80 – DRX das amostras com 1 hora de hidratação na presença de gipsita e relação $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A}$ de 0,3. E (etringita); G (gipsita); Fe (ferrita); H (hidrogranada); C (aluminato tricálcico); P (periclásio); L (fluoreto de lítio).

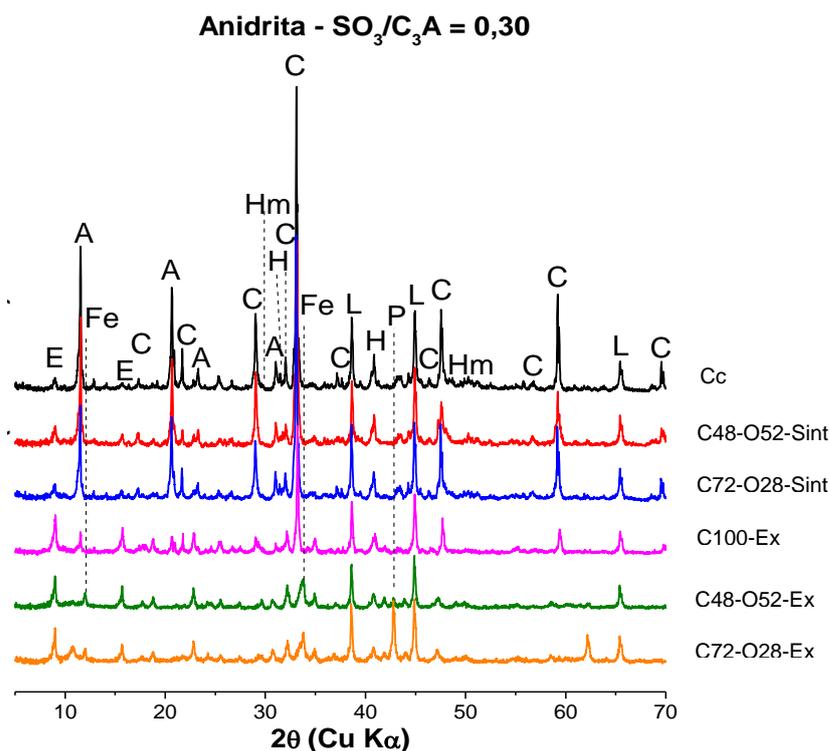


Figura 81 – DRX das amostras com 1 hora de hidratação na presença de anidrita e relação SO_3/C_3A de 0,3. E (etringita); A (anidrita); Hm (hemidrato); Fe (ferrita); H (hidrogranada); C (aluminato tricálcico); P (periclásio); L (fluoreto de lítio).

As Tabelas 34 e 35 mostram os resultados obtidos nas quantificações pelo método de Rietveld das amostras na presença de gipsita e anidrita, respectivamente. Observou-se que ocorreu um maior consumo da fonte de sulfato de cálcio quando as amostras estiveram na presença de gipsita, indicando uma possível maior solubilidade deste material, quando comparada à da anidrita. Como resultado, a fase etringita foi quantificada em maior porcentagem para as amostras na presença de gipsita em comparação às amostras na presença de anidrita.

Tabela 34 Quantificação por Rietveld das amostras na presença de gipsita em uma hora de hidratação.

Fases	Quantificação das amostras (%)					
	Cc	C48-O52-Sint	C72-O28-Sint	C100-Ex	C48-O52-Ex	C72-O28-Ex
C ₃ A cúbico/ ICSD 151369 - Ca ₃ (Al ₂ O ₆)	47,8	25,0	32,8	25,7	---	---
K-C ₃ A ort/ ICSD 80021 - Ca ₃₂ K ₂₈ (Al ₉ Si ₁₀₀ O ₃₈₄)	---	19,8	14,1	---	---	---
Na- C ₃ A ort/ ICSD 1880 - Ca _{8,5} Na(Al ₆ O ₁₈)	---	---	---	---	---	---
Periclásio/ ICSD 52026 - MgO	---	---	---	---	---	11,6
Ferrita/ ICSD 2841 - Ca ₂ Fe _{1,40} Al _{0,6} O ₅	---	---	---	0,1	27,3	23,2
Hidrogranada/ ICSD 202316 - Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂	0,6	2,0	0,7	1,3	0,8	1,2
Gipsita/ ICSD 2058 - Ca(SO ₄)(2H ₂ O)	43,7	39,9	38,7	20,0	24,4	21,1
Etringita/ICSD 155395 - Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ (H ₂ O) ₂₆	7,9	13,3	13,5	52,9	47,5	42,9

Tabela 35 Quantificação por Rietveld das amostras na presença de anidrita em uma hora de hidratação.

Fases	Quantificação das amostras (%)					
	Cc	C48-O52-Sint	C72-O28-Sint	C100-Ex	C48-O52-Ex	C72-O28-Ex
C ₃ A cúbico/ ICSD 151369 - Ca ₃ (Al ₂ O ₆)	41,3	23,6	34,0	29,7	---	---
K-C ₃ A ort/ ICSD 80021 - Ca ₃₂ K ₂₈ (Al ₉ 2Si ₁₀₀ O ₃₈₄)	---	22,4	14,4	---	---	---
Na- C ₃ A ort/ ICSD 1880 - Ca _{8,5} Na(Al ₆ O ₁₈)	---	---	---	---	---	---
Periclásio/ ICSD 52026 - MgO	---	---	---	---	---	13,1
Ferrita/ ICSD 2841 - Ca ₂ Fe _{1,40} Al _{0,6} O ₅	---	---	---	1,9	37,1	29,8
Hidrogranada/ ICSD 202316 - Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂	0,7	2,2	1,4	---	0,9	1,0
Anidrita/ ICSD 1956 - Ca(SO ₄)	50,3	41,6	40,1	20,1	24,4	21,1
Hemidrato/ ICSD 69060 - Ca(SO ₄)(0,5H ₂ O)	2,7	1,4	2,1	4,2	2,2	1,9
Etringita/ICSD 155395 - Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ (H ₂ O) ₂₆	5,1	8,8	8,0	44,1	35,4	33,1

Além disso, observou-se que nas reações de hidratação até uma hora para amostras na presença de gipsita com relação SO₃/C₃A de 0,30, somente a amostra C100-Ex apresentou 25,7% para fase C₃A cúbica, sendo que nas amostras C48-O52-Ex e C72-O28-Ex ocorreu o completo consumo das fases aluminatos, indicando nas amostras extraídas uma maior reatividade neste período de hidratação quando amostras possuem a fase ortorrômbica em suas composições. Assim como, a quantificação da fase etringita, para amostras tanto na presença de gipsita quanto anidrita, apresentou maiores teores para as amostras extraídas.

Do mesmo modo que nas reações de hidratação até uma hora para amostras na presença de gipsita, quando na presença de anidrita com relação SO₃/C₃A de 0,30, as amostras sintéticas apresentaram teores das fases aluminatos maiores do que em relação às amostras extraídas e quando as amostras possuem em suas composições maior teor da fase ortorrômbica dos aluminatos as reações de hidratação proporcionaram maiores teores de etringita.

As amostras sintéticas quando em maiores teores de C₃A cúbico em suas concentrações apresentaram menores teores das fases hidratadas (etringita e hidrogranada). Notou-se

grande diferença entre os teores das fases quantificadas entre as amostras extraídas em relação às amostras sintéticas. Além da maior reatividade observada com o completo consumo das fases aluminatos nas amostras C48-O52-Ex e C72-O28-Ex, as mesmas tiveram influência pela presença das fases ferrita e periclásio em seus resultados, assim como observado anteriormente nas análises sem a presença de uma fonte de sulfato de cálcio.

Os estudos de Stephan e Wistuba (2006) relataram, a princípio, um retardo das reações quando até 1% em massa de periclásio foi acrescentado à mistura de C_3A cúbico e anidrita, com queda de calor acumulado das reações. Entretanto, quando incorporado valores acima de 1%, observou-se o aumento da reatividade. Este aumento pode ter sido gerado devido a modificações na camada de etringita formada ao redor das partículas dos aluminatos, segundo os autores. O presente trabalho as amostras C100-Ex, C48-O52-Ex e C72-O28-Ex, apresentaram teores de periclásio nas amostras de 0,0%, 3,6% e 23,9%, respectivamente, quando anidras, indicando assim influência da quantidade de periclásio na reatividade dessas amostras. Além disso, esses autores mencionam que o acréscimo de C_4AF (testes realizados até 4% de acréscimo) nas composições de C_3A cúbico e anidrita acarretaram em um aumento do período de indução das reações seguido de um retardo das reações do segundo pico de fluxo de calor. Também, foi possível observar uma diminuição do calor acumulado. Os teores encontrados da fase ferrita, neste presente trabalho, nas amostras extraídas C100-Ex, C48-O52-Ex e C72-O28-Ex, foram de 3,6%, 72,2% e 50,2%, respectivamente, quando a amostra estava no estado anidro.

Nesta primeira hora das reações observou-se o consumo de ambas as fases periclásio e ferrita, o que certamente influenciou os resultados durante a quantificação das fases hidratadas. A fase C_4AF certamente tem sua reatividade menor do que a do aluminato tricálcico, entretanto, observou-se que a fase ferrita reagiu antes da primeira hora das reações, mesmo que parcialmente.

A amostra C100-Ex, por não apresentar periclásio e apenas uma quantidade pequena de ferrita em sua composição, apresentou resultados mais plausíveis em comparação com a amostra sintética (Cc). Entretanto, ocorreu um maior consumo da fase C_3A cúbica desta amostra e a fonte de sulfato de cálcio em relação à mistura com a amostra sintética (Cc). Conseqüentemente, a fase etringita foi quantificada em maiores teores tanto na presença de gipsita quanto anidrita.

6 CONCLUSÕES

6.1 QUANTO À DISSOLUÇÃO SELETIVA

O presente trabalho apresentou importantes resultados nesta linha de pesquisa em relação à extração de fases reais de clínqueres Portland, sobretudo, quando o método de dissolução seletiva foi aplicado em amostras de clínquer Portland branco. As principais conclusões acerca do processo de dissolução seletiva para extração dos aluminatos em clínquer Portland foram que:

- o método de DS com solução AMM foi a melhor solução, principalmente devido a menor influência sobre o tamanho das partículas das amostras devido, principalmente, a menor exposição da ação dos reagentes químicos durante o processo;
- o método modificado com solução AMM apresentado neste trabalho mostrou a completa extração das fases aluminatos dos clínqueres Portland estudados.
- é imprescindível que as amostras extraídas sejam confeccionadas instantes antes de serem ensaiadas, pois após extração as amostras são susceptíveis à processos de carbonatação e pré-hidratação;
- mesmo diante da completa extração dos aluminatos, não foram extraídas as fases referentes ao C_4AF e periclásio, mostrando a ineficiência do método na extração dessas fases;
- as análises de DRX e Raman indicaram diferenças entre os resultados das amostras sintéticas e extraídas de clínquer Portland. Nas análises de DRX foram observados que as amostras extraídas apresentam picos arredondados e largos em relação aos picos das fases sintéticas, especialmente quando observados picos posteriores à 2θ 50° nos difratogramas estudados. Os picos observados na espectroscopia Raman nas amostras extraídas tiveram menores intensidades e picos com forma arredondados e largos em comparação com as amostras sintéticas.
- essas diferenças entre as partículas e as fases periclásio e C_4AF influenciaram nos resultados de estudos dos produtos de hidratação na presença e ausência de uma fonte de sulfato de cálcio.
- os resultados obtidos pelas análises das misturas pelo método de Raman apontaram diferenças nas posições dos picos encontrados em trabalhos anteriores, para

amostras sintéticas e extraídas. Entretanto, essa característica foi devida à manipulação das amostras no equipamento, mesmo seguindo todo o protocolo de uso e treinamento, a perícia do usuário pode influenciar com pequenas perturbações nas posições dos picos devido à sensibilidade do equipamento Raman.

Acredita-se que embora as dificuldades encontradas durante o programa experimental, o uso de DS pode contribuir para estudos com amostras extraídas de clínqueres Portland possibilitando uma abordagem mais próxima das reações que ocorrem com amostras reais, e não recriadas sob circunstâncias ideais de laboratório.

6.2 QUANTO À ANÁLISE DOS PRODUTOS FORMADOS PELA HIDRATAÇÃO DO ALUMINATO TRICÁLCICO CÚBICO E ORTORRÔMBICO: SINTÉTICO E EXTRAÍDO DO CLÍNQUER PORTLAND NA PRESENÇA OU AUSÊNCIA DE FONTE DE SULFATO DE CÁLCIO (FASE 3)

6.2.1 Pastas na ausência de fonte de sulfato de cálcio

Estes estudos apresentaram importantes resultados acerca das reatividades de amostras sintéticas e extraídas na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio no período de uma hora das reações de hidratação. Concluiu-se que, neste caso, as amostras extraídas proporcionaram maior reatividade que as amostras sintéticas, entretanto, as fases periclásio e ferrita podem ter influência nos resultados, sugerindo assim, melhores resultados em amostras cuja composição não possuir tais fases ou aplicar novos estudos e tecnologias para extração destas ou/e utilização de amostras de clínquer Portland branco com preferência para estes estudos, devido à baixa ou nenhum teor de ferrita em suas composições. Além disso, quanto maior o teor da fase cúbica nas composições das amostras maior será sua reatividade, tanto para amostras sintéticas quanto para extraídas.

As Tabelas 36 e 37 mostram as principais conclusões a respeito das pastas estudadas na ausência de fonte de sulfato de cálcio.

Tabela 36 Principais conclusões sobre pastas na ausência de fonte de sulfato de cálcio – Parte 1

Ensaio realizado	Idade	Produtos de hidratação	
		Amostra produzidas com fases sintéticas	Amostra extraída
Calorimetria isotérmica	1 hora	<p>As reações de hidratação ocorreram nos primeiros instantes.</p> <p>Quanto maior o teor de C₃A cúbico na composição das amostras maior sua reatividade.</p> <p>Maior e menor valor de picos de fluxo de calor para amostra Cc (1,22 W/g) e Co (0,41 W/g), respectivamente.</p> <p>Maior e menor valor de pico de calor acumulado para amostra Cc (451,41 J/g) e Co (228,75 J/g), respectivamente.</p>	<p>Reações ocorreram nos primeiros instantes, sendo que o primeiro pico exotérmico surgiu antes da primeira hora.</p> <p>Influência das fases C₄AF e periclásio.</p> <p>Quanto maior o teor de C₃A cúbico na composição maior sua reatividade.</p> <p>Maior e menor valor de pico de fluxo de calor para amostra C100-Ex (1,55 W/g) e C48-O52-Ex (1,10 W/g), respectivamente.</p> <p>Maior e menor valor de pico de calor acumulado para amostra C100-Ex (639,34 J/g) e C48-O52-Ex (484,62 J/g), respectivamente.</p> <p>Maior reatividade para as amostras extraídas em comparação às amostras sintéticas.</p>
pH	1 minuto	<p>Apresentaram menores valores de pH, sendo a amostra Cc o menor valor de 12,5. A maior diferença de pH foi de 0,05 entre as amostras Cc e C48-O52-Sint.</p>	<p>O maior valor obtido de 12,55 da amostra C72-O28-Ex e C48-O52-Ex. A diferença observada entre amostras sintética e extraída não influenciou o resultado de pH</p>
TGA	1 hora	<p>Picos observados: (140°-185°) fase C₂AH₈, (300°-350°) fase C₃AH₆, (425°-510°) fase CH.</p> <p>Maior perda de massa em relação a fase C₂AH₈ – 1,3% - amostra Cc</p> <p>Maior perda de massa em relação a fase CH – 1,8% - amostra Cc</p>	<p>Picos observados: (140°-185°) fase C₂AH₈, (300°-350°) fase C₃AH₆, (425°-510°) fase CH.</p> <p>Maiores perdas de massa totais para amostras extraídas em relação às sintéticas.</p> <p>Maior perda de massa em relação a fase C₃AH₆ – 17,9% - C100-Ex</p>

Tabela 37 Principais conclusões sobre pastas na ausência de fonte de sulfato de cálcio – Parte 2

Ensaio realizado	Idade	Produtos de hidratação	
		Amostra produzidas com fases sintéticas	Amostra extraída
DRX	1 hora	Observados picos referentes às fases: hidrogranada (ICSD 202316 - $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$) e monocarboaluminato de cálcio (ICSD 59327 - $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$). Assim como, fases as quais ainda não reagiram: C_3A cúbico (ICSD 151369 - $\text{Ca}_3(\text{Al}_2\text{O}_6)$) e ortorrômbico (ICSD 1880 - $\text{Ca}_{8,5}\text{Na}(\text{Al}_6\text{O}_{18})$).	Observados picos referentes às fases: hidrogranada e monocarboaluminato de cálcio. Assim como, fases as quais ainda não reagiram: C_3A cúbico e ortorrômbico (ICSD 80021 - $\text{Ca}_{32}\text{K}_{28}(\text{Al}_9\text{Si}_{100}\text{O}_{384})$), ferrita (ICSD 2841 - $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,40}\text{Al}_{0,6}\text{O}_5$) e periclásio (ICSD 52026 - MgO).
DRX-Rietveld	1 hora	Maior formação da fase hidrogranada quando a concentração da fase C_3A cúbica na composição da amostra. Durante o período da hidratação a fase C_3A cúbica mostrou ser mais reativa do que a fase ortorrômbica.	Maior formação da fase hidrogranada quando a concentração da fase C_3A cúbica na composição da amostra. Além disso, amostra C100-Ex mostrou maior formação da fase hidrogranada (76%) entre todas amostras sintéticas e extraídas. Observou-se o consumo das fases periclásio e ferrita indicando influência sobre o processo de hidratação. Durante o período da hidratação a fase C_3A cúbica mostrou ser mais reativa do que a fase ortorrômbica. Amostras extraídas indicaram ter maior reatividade do que amostras sintéticas.
Raman	1 hora	Picos bem pronunciados e definidos. Observadas as fases: C_3A cúbico, hidrogranada, monocarboaluminato e C_4AH_{19} e C_2AH_8 .	Observados picos de intensidades menores e formato largo e arredondado, em comparação às amostras sintéticas. Observadas as fases: C_3A cúbico, hidrogranada, monocarboaluminato.

6.2.2 Pastas na presença de fonte de sulfato de cálcio

Os estudos de hidratação na primeira hora das reações de amostras sintéticas e extraídas de clínquer Portland na presença de gipsita ou anidrita mostraram importantes resultados em relação às reações de hidratação entre as fases cúbicas e ortorrômbicas do C_3A , influência das diferentes fontes de sulfato de cálcio frente às diferentes composições propostas e sobre a relevância de estudos realizados com amostras extraídas, ou seja, amostras reais. Entretanto, os estudos realizados com amostras sintéticas foram e são de grande importância científica, na medida em que são fundamentais para o avanço do conhecimento sobre o estado da arte, assim, servindo de parâmetros para desenvolvimento de novos materiais ou seu aprimoramento.

Diferentemente da conclusão na ausência de uma fonte de sulfato de cálcio, as amostras na presença de anidrita ou gipsita apresentaram uma maior reatividade quanto maior o teor observado em suas composições da fase ortorrômbica de C_3A .

As amostras extraídas apresentaram uma maior reatividade em relação às amostras sintéticas, porém foi observado a influência sobre o calor de hidratação quando na presença das fases ferrita e periclásio. Além disso, as amostras quando na presença de anidrita apresentaram maiores reatividades em comparação quando na presença de gipsita, até a primeira hora de hidratação.

As Tabelas 38 a 41 mostram as principais conclusões acerca das pastas estudadas na presença de fonte de sulfato de cálcio.

Tabela 38 Principais conclusões sobre pastas na presença de fonte de sulfato de cálcio – Parte 1

Ensaio realizado	SO ₃ /C ₃ A	Idade	Produtos de hidratação	
			Amostra produzidas com fases sintéticas	Amostra extraída
Calorimetria isotérmica	0,17	1 hora	<p>Reações ocorreram nos primeiros instantes. Quanto maior o teor de C₃A ortorrômbico na composição maior sua reatividade. Observado pico duplo no gráfico de fluxo de calor para amostra Co na presença de anidrita. Amostras na presença de anidrita apresentaram maiores valores de calor acumulado e de fluxo de calor no primeiro pico exotérmico.</p>	<p>Reações ocorreram nos primeiros instantes, sendo que os picos de fluxo de calor mostraram ser mais largos do que para amostras sintéticas. Influência das fases C₄AF e periclásio. Quanto maior o teor de C₃A ortorrômbico na composição maior sua reatividade. Maior reatividade para as amostras extraídas em comparação às amostras sintéticas.</p>
	0,30		<p>Reações ocorreram nos primeiros instantes. Quanto maior o teor de C₃A ortorrômbico na composição maior sua reatividade. Observado pico duplo no gráfico de fluxo de calor para amostra Co, C72-O28-Sint e C48-O52-Sint na presença de anidrita. Amostras na presença de anidrita apresentaram maiores valores de calor acumulado.</p>	<p>Reações ocorreram nos primeiros instantes. Influência das fases C₄AF e periclásio. Quanto maior o teor de C₃A ortorrômbico na composição maior sua reatividade. Maior reatividade para as amostras extraídas em comparação às amostras sintéticas. Observado pico secundário na amostra C100-Ex antes da primeira hora de hidratação. As amostras na presença de anidrita mostraram comportamento adverso em relação ao calor acumulado. O aumento da relação SO₃/C₃A houve a diminuição do calor acumulado.</p>

Tabela 39 Principais conclusões sobre pastas na presença de fonte de sulfato de cálcio – Parte 2

Ensaio realizado	SO ₃ /C ₃ A	Idade	Produtos de hidratação	
			Amostra produzidas com fases sintéticas	Amostra extraída
pH	0,17	1 minuto	Indicação de quanto maior o teor de C ₃ A ortorrômbico na composição das amostras maior o pH para amostras com anidrita. Amostras na presença de gipsita mostraram valores maiores de pH	As amostras C100-Ex apresentaram maiores valores de pH na presença de anidrita (12,45) e gipsita (12,39); Amostras na presença de gipsita mostraram valores maiores de pH
	0,30		Houve uma diminuição do pH com o aumento da relação SO ₃ /C ₃ A Amostras na presença de gipsita mostraram valores maiores de pH	Houve uma diminuição do pH com o aumento da relação SO ₃ /C ₃ A; Amostras na presença de gipsita mostraram valores maiores de pH, exceto a amostra C72-O28-Ex
TGA	0,17	1 hora	Picos observados: (110°-120°) perda de água interlamelar das fases hidratadas, (140°-185°) fase C ₂ AH ₈ , (250°-310°) fase C ₃ AH ₆ , (550°-850°) decarbonatação. Maior perda de massa total para amostras C48-O52-Sint na presença de gipsita (18%). Maior perda de massa em relação aos produtos de hidratação dos aluminatos para fase C48-O52-Sint na presença de gipsita (7%).	Picos observados: (140°-185°) fase C ₂ AH ₈ , (140°-150°) decomposição da etringita, (250°-310°) fase C ₃ AH ₆ , (550°-850°) decarbonatação. Maiores perdas de massa totais em relação as amostras sintéticas. Maior perda de massa em relação aos produtos de hidratação dos aluminatos para fase C100-Ex na presença de gipsita (24,7%). Maior perda de massa total para amostras C100-Ex na presença de gipsita (29,5%).
	0,30		Picos observados: mesmos para a relação SO ₃ /C ₃ A de 0,17. Maior perda de massa total para amostras C48-O52-Sint na presença de anidrita (28,4%). Maior perda de massa em relação aos produtos de hidratação dos aluminatos para fase C48-O52-Sint na presença de anidrita (23,6%).	Picos observados: mesmos para a relação SO ₃ /C ₃ A de 0,17. Maiores perdas de massa totais em relação as amostras sintéticas. Maior perda de massa em relação aos produtos de hidratação dos aluminatos para fase C48-O52-Ex na presença de anidrita (24,2%). Maior perda de massa total para amostras C48-O52-Ex na presença de gipsita (28,7%).

Tabela 40 Principais conclusões sobre pastas na presença de fonte de sulfato de cálcio – Parte 3

Ensaio realizado	SO ₃ /C ₃ A	Idade	Produtos de hidratação	
			Amostra produzidas com fases sintéticas	Amostra extraída
DRX	0,30	1 hora	Observados picos referentes às fases: etringita (ICSD 155395 - Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ (H ₂ O) ₂₆), fontes de sulfato de cálcio, hidrogranada (ICSD 202316 - Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂) e aluminatos tricálcicos (C ₃ A cúbico (ICSD 151369 - Ca ₃ (Al ₂ O ₆)) e ortorrômbico (ICSD 1880 - Ca _{8,5} Na(Al ₆ O ₁₈))).	Observados picos referentes às fases: etringita (ICSD 155395 - Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ (H ₂ O) ₂₆), fontes de sulfato de cálcio, aluminatos tricálcicos (C ₃ A cúbico (ICSD 151369 - Ca ₃ (Al ₂ O ₆)) e ortorrômbico (ICSD 80021 - Ca ₃₂ K ₂₈ (Al ₉ 2Si ₁₀₀ O ₃₈₄))), periclásio (ICSD 52026 - MgO), ferrita (ICSD 2841 - Ca ₂ Fe _{1,40} Al _{0,6} O ₅) e hidrogranada (ICSD 202316 - Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂).
DRX - Refinamento por Rietveld	0,30		Na presença de gipsita: não houve completo consumo das fases aluminatos; os teores de gipsita que não reagiram foram maiores em relação às fases extraídas. Maiores teores das fases hidratadas quanto maior teor de C ₃ A ortorrômbico na composição da pasta. Na presença de anidrita: não houve completo consumo das fases aluminatos; os teores de anidrita que não reagiu foram maiores em relação as fases extraídas. Maiores teores das fases hidratadas quanto maior teor de C ₃ A ortorrômbico na composição da pasta.	Na presença de gipsita: quantidade da fase etringita observada foi maior para amostras extraídas; somente a amostra C100-Ex apresentou teores de C ₃ A cúbico anidro em sua composição (25,7%); as amostras C48-O52-Ex e C72-O28-Ex apresentaram teores de ferrita em suas composições 27,3% e 23,2%, respectivamente. A amostra C72-O28-Ex apresentou teor de 11,6% da fase periclásio. Na presença de anidrita: quantidade da fase etringita observada foi maior para amostras extraídas; somente a amostra C100-Ex apresentou teores de C ₃ A cúbico anidro em sua composição (29,7%); as amostras C48-O52-Ex e C72-O28-Ex apresentaram teores de ferrita em suas composições 37,1% e 29,8%, respectivamente. A amostra C72-O28-Ex apresentou teor de 13,1% da fase periclásio.

Tabela 41 Principais conclusões sobre pastas na presença de fonte de sulfato de cálcio – Parte 4

Ensaio realizado	SO ₃ /C ₃ A	Idade	Produtos de hidratação	
			Amostra produzidas com fases sintéticas	Amostra extraída
Raman	0,17	1 hora	Picos bem pronunciados e definidos em comparação às fases extraídas. Os picos observados foram de etringita, das fontes de sulfato de cálcio e C ₃ A cúbico.	Na presença de gipsita, somente observado pico correspondentes às fases etringita, hemidrato e gipsita para fase C100-Ex. Na presença de anidrita, somente observado pico correspondentes as fases etringita, e anidrita para fase C100-Ex. Não foi possível observar qualquer pico para as fases C48-O52-Ex ou C72-O28-Ex.
Raman	0,30	1 hora	Picos bem pronunciados e definidos em comparação as fases extraídas. Os picos observados foram de etringita, das fontes de sulfato de cálcio e C ₃ A cúbico. Pico referente a fase C ₂ AH ₈ foi observado na fase C72-O28-Sint quando na presença de gipsita.	Na presença de gipsita, somente observado pico correspondentes às fases etringita, hemidrato e gipsita para fase B C100-Ex. Pico único para fase C72-O28-Ex de hemidrato. Na presença de anidrita, somente observados picos correspondentes às fases etringita, e anidrita para fase C100-Ex. Não foi possível observar qualquer pico para as fases C48-O52-Ex ou C72-O28-Ex.

O trabalho sobre a cinética da hidratação do aluminato tricálcico cúbico e ortorrômbico na primeira hora - estudo com fases cristalinas sintéticas e extraídas do clínquer Portland – apresentou os resultados relevantes cientificamente para o aprimoramento e desenvolvimento de novos materiais cimentícios, na medida em que demonstrou a importância dos estudos realizados com amostras extraídas de clínquer Portland frente amostras produzidas em laboratório. Além disso, os resultados abordaram o papel que as fases cúbicas e ortorrômbicas do aluminato tricálcico acerca de sua hidratação na primeira hora das reações, tanto na ausência quanto na presença de diferentes fontes de sulfato de cálcio.

Diante dos resultados estudos complementares devem ter continuidade, tanto no desenvolvimento das reações de hidratação quanto no aprimoramento e desenvolvimento de técnicas de dissolução seletiva, as quais comprovadamente podem ilustrar resultados mais próximos da realidade através de amostras extraídas.

6.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No que tange trabalhos futuros, considerou-se questões relacionadas a continuidade do presente trabalho e oportunidades de avanços no tema, como segue:

- estudo da dissolução seletiva quanto a extração das fases C_4AF e periclásio. O principal desafio é realizar a extração sem danificar a estrutura cristalina do C_3A ;
- avaliação da utilização do método modificado, proposto neste trabalho, para amostras de clínquer branco, para menor influência possível de outras fases como C_4AF e periclásio;
- estudo utilizando a técnica de espectroscopia Raman, não somente com as amostras extraídas, mas também utilizando diversos parâmetros de ensaios em materiais cimentícios devido as divergências observadas neste trabalho;
- estudo da influência de adições químicas, como superplastificantes ou modificadores viscosidade, envolvendo amostras extraídas e sintéticas;
- utilização da água dos poros extraídas de corpos-de-prova, por compressão por exemplo, na utilização mais próxima possível de materiais reais nas misturas dos componentes;
- abordagem de teores diferentes da relação SO_3/C_3A na presença de alita, utilizando amostras extraídas e puras sintéticas, tanto nas primeiras horas quanto 1, 3 ou 7 dias de hidratação;

- a relação a/ms (água/materiais secos) também deve ser melhor abordada devido a possíveis diferenças das reações de hidratação em elevados teores dessa relação;
- estudos em relação ao pH das soluções de dissolução seletiva frente às condições de temperatura durante o processo de extração;
- desenvolvimento de equipamentos próprios para extração de fases de clínquer Portland (bancadas experimentais de dissolução seletiva), assim possibilitando um maior controle da extração sob circunstâncias similares entre as amostras;
- estudos sobre ataque de sulfatos utilizando amostra extraídas de cimentos e/ou clínquer Portland. A dificuldade seria em relação a quantidade das amostras e na extração das fases.

BIBLIOGRAFIA

- ABCP. **Pesquisa inédita e exclusiva revela cenário do mercado brasileiro de concreto**. Disponível em: <<http://www.abcp.org.br/conteudo/imprensa/pesquisa-inedita-e-exclusiva-revela-cenario-do-mercado-brasileiro-de-concreto>>.
- ABNT. **NBR 11578 - Cimento Portland composto - Especificação**, 1991.
- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 6th Edition Wiley-Interscience. **Anais...**New York: 1997
- ANDRADE, M. L. A. DE; CUNHA, L. M. DA S.; SILVA, M. DO C. **Desenvolvimento e perspectivas da indústria de cimento**Rio de JaneiroBNDES Setorial, , 2002.
- ASTMC1702-15A. **Standard Test Method for Measurement of Heat of Hydration of Hydraulic Cementitious Materials Using Isothermal Conduction**, 2015.
- ATKINS, P. W.; PAULA, J. DE. **Físico-Química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LCT, 2003.
- BATTAGIN, A. F.; BATTAGIN, I. L. DA S. O cimento Portland no Brasil. In: **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. São Paulo: PINI, 2010. p. 761–791.
- BEDDOE, R. E.; DORNER, H. W. Modelling acid attack on concrete: part I. The essential mechanisms. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 2333–2339, 2005.
- BENSTED, J. Uses of Raman Spectroscopy in Cement Chemistry. **American Ceramic Society**, v. 59, p. 140–143, 1976.
- BISHOP, M.; BOTT, S. G.; BARRON, A. R. A New Mechanism for Cement Hydration Inhibition : Solid-State Chemistry of Calcium Nitrilotris (methylene) triphosphonate. **American Chemical Society**, v. 15, n. No. 16, p. 3074–3088, 2003.
- BLACK, L. et al. Hydration of tricalcium aluminate (C3A) in the presence and absence of gypsum—studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 13, p. 1263–1272, 2006.
- BOIKOVA, A. I. et al. THE INFLUENCE OF Na₂O ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF 3CaO.Al₂O₃. **Cement and Concrete Research**, v. 7, p. 483–492, 1977.
- BONEN, D.; JOHNSON, T. J.; SARKAR, S. L. Characterization of principal clinker minerals by FT-Raman microspectroscopy. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 5, p. 959–965, 1994.
- BREVAL, E. C3A HYDRATION. **CEMENT and CONCRETE RESEARCH**, v. 6, p. 129–137, 1976a.
- BREVAL, E. C3A hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 6, n. 1, p. 129–137, jan. 1976b.
- BROUWER, P. **Technology background X-ray fluorescence**. Disponível em: <<http://www.panalytical.com/Technology-background/Xray-fluorescence.htm>>.
- BROWN, P. W.; LIBERMAN, L. O.; FROHNSDORFF, G. Kinetics of the early hydration of tricalcium aluminate in solution containing calcium sulfate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, p. 793–95, 1984.
- BRUNET, F. et al. Characterization by solid-state NMR and selective dissolution techniques of anhydrous and hydrated CEM V cement pastes. **Cement and Concrete**

Research, v. 40, n. 2, p. 208–219, fev. 2010.

BULLARD, J. W. et al. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208–1223, 2011a.

BULLARD, J. W. et al. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208–1223, dez. 2011b.

BURTON, W. K.; CABRERA, N.; FRANK, F. C. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. **Phil. Trans. R. Soc.**, v. 243, n. 866, p. 299–358, 1951.

CABRERA, J. G.; PLOWMAN, C. Experimental techniques for studying hydration reactions of calcium aluminates. **Advances in Cement Research**, v. 1, n. 4, p. 243–248, 1988.

CALLISTER JR., W. D. **Materials Science and Engineering an introduction**. 7. ed. New York: [s.n.].

Cement Statistics and Information - U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. Disponível em:

<<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/>>. Acesso em: 11 maio. 2017.

CHANG, H.; P.J.H.; HOU, S. C. Application of thermo-Raman spectroscopy to study dehydration of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. **Materials Chemistry and Physics**, v. 58, p. 12–19, 1999.

CHOLLET, M.; HORGNIER, M. Analyses of the surfaces of concrete by Raman and FT- IR spectroscopies: comparative study of hardened samples after demoulding and after organic post-treatment. **Surface and Interface Analysis**, v. 43, n. 3, p. 714–725, 2011.

CHRISTENSEN, A. N. et al. Hydrolysis of Pure and Sodium Substituted Calcium Aluminates and Cement Clinker Components Investigated by in Situ Synchrotron X-ray Powder Diffraction. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 8, p. 1488–1493, 2004.

CIMENTO.ORG. **O Mundo do CIMENTO em 2016 e as perspectivas para 2017**. Disponível em: <<https://cimento.org/o-mundo-do-cimento-2016-e-2017/>>. Acesso em: 24 ago. 2018.

CLARK, R. J. H.; DINES, T. J. Resonance Raman Spectroscopy, and Its Application to Inorganic Chemistry. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 25, p. 131–158, 1986.

COLLEPARDI, M. et al. TRICALCIUM ALUMINATE HYDRATION IN THE PRESENCE OF LIME, GYPSUM OR SODIUM SULFATE. **CEMENT and CONCRETE RESEARCH**, v. 8, n. 5, p. 571–580, 1978.

COLVILLE, A.; GELLER, S. The crystal structure of brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$. In: **Crystallographica**. [s.l.] Acta., 1971. p. 2311–2315.

CONJEAUD, M.; BOYER, H. SOME POSSIBILITIES OF RAMAN MICROPROBE IN CEMENT CHEMISTRY. **CEMENT and CONCRETE RESEARCH**, v. 10, p. 61–70, 1980.

CORSTANJE, W. A.; STEIN, H. N.; STEVELS, J. M. Hydration reactions in pastes $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq} + \text{H}_2\text{O}$ at 25°C. **CEMENT and CONCRETE RESEARCH**, v. 3, p. 791–806, 1973.

- CORSTANJE, W. A.; STEIN, H. N.; STEVELS, J. M. Hydration reactions in pastes C3S+C3A+ CaSO₄.2aq+water at 25°C. II. **CEMENT and CONCRETE RESEARCH**, v. 4, p. 417–31, 1974a.
- CORSTANJE, W. A.; STEIN, W. N.; STEVELS, J. M. Hydration reactions in pastes C3S+C3A+ CaSO₄.2aq.+water at 25°C.III. **CEMENT and CONCRETE RESEARCH**, v. 4, p. 417–31, 1974b.
- CULLITY, B. D. **ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION**. United States of America: ADDISON-WESLEY METALLURGY SERIES, 1956.
- DAL MOLIN, D. C. C. Técnicas experimentais para estudo da microestrutura. In: **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. São Paulo: PINI, 2010. p. 405–439.
- DE LA TORRE, Á. G. et al. The superstructure of C3S from synchrotron and neutron powder diffraction and its role in quantitative phase analyses. **CEMENT and CONCRETE RESEARCH**, v. 32, p. 1347–1356, 2002.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores**. ediPUCRS ed. Porto Alegre: [s.n.].
- DENG, C. S. et al. No Title. **Mater. Chem.**, v. 12, p. 3105., 2002.
- DILNESA, B. Z. et al. Fe-containing phases in hydrated cements. **Cement and Concrete Research**, v. 58, p. 45–55, abr. 2014.
- DOVE, P. M.; HAN, N. Kinetics of mineral dissolution and growth as reciprocal microscopic surface processes across chemical driving force. **AIP Conference Proceedings**, v. 916, p. 215–234, 2007.
- DOVE, P. M.; HAN, N.; YOREO, J. J. D. Mechanisms of classical crystal growth theory explain quartz and silicate dissolution behavior. **Proc. Nat. Acad. Sci.**, v. 102, n. 43, p. 15357–15362, 2005.
- DUBINA, E. et al. Impact of environmental moisture on C 3 A polymorphs in the absence and presence of CaSO₄.0,5H₂O. **Advances in Cement Research**, v. 26, n. 1, p. 29–40, 2014.
- DWECK, J. et al. EVALUATING CEMENT HYDRATION BY NON-CONVENTIONAL DTA: An application to waste solidification. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 71, p. 821–827, 2003.
- DYER, C. D.; HENDRA, P. J.; FORSLING, W. The Raman spectroscopy of cement minerals under 1064 nm excitation. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 49, n. 5–6, p. 715–722, 1993.
- FARIA, D. L. A. Entenda o que é espectroscopia Raman. **Química Viva - CRQ-IV**, 2011.
- FELDMAN, R. F.; RAMACHANDRAN, V. S. influence of CaSO₄.2H₂O upon the hydration character of 3CaO.Al₂O₃. **Mag. Concr. Res.**, v. 18, p. 185–96, 1966.
- FERRETTI, M. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. **Revista CPC**, p. 74–98, abr. 2009.
- FRANCOIS, M.; RENAUDIN, G.; EVRARD, O. A cementitious compound with composition 3CaO . Al₂O₃ . CaCO₃ . 11H₂O. **Acta Crystallographica**, v. 54, p. 1214–

1217, 1998.

GALLUCCI, E.; MATHUR, P.; SCRIVENER, K. Microstructural development of early age hydration shells around cement grains. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 1, p. 4–13, jan. 2010.

GARG, N. **Raman spectroscopy for characterizing and determining the pozzolanic reactivity of fly ashes**. [s.l.: s.n.].

GIOLITO, M. I. **Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial**. GIZ editor ed. [s.l.: s.n.].

GLASSER, F. P.; MARINHO, M. B. EARLY STAGES OF THE HYDRATION OF TRICALCIUM ALUMINATE AND ITS SODIUM-CONTAINING SOLID SOLUTIONS. **British Ceramic Society**, v. 35, p. 221–236, 1984.

GOBBO, L. D. A. **APLICAÇÃO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E MÉTODO DE RIETVELD NO ESTUDO DE CIMENTO PORTLAND**. [s.l.] Universidade de São Paulo - USP, 2009.

GOBBO, L. DE A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld**. [s.l.] Universidade de São Paulo - USP, 2003.

GOBBO, L. DE A.; AGOSTINO, L. M. S.; GARCEZ, L. C3A polymorphs related to industrial clinker alkalis content. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 4, p. 657–664, abr. 2004.

GOSSELIN, C.; GALLUCCI, E.; SCRIVENER, K. Influence of self heating and Li₂SO₄ addition on the microstructural development of calcium aluminate cement. **CEMENT and CONCRETE RESEARCH**, v. 40, n. 10, p. 1555–1570, 2010.

GUPTA, P. S.; CHATTERJI, S.; JEFFREY, W. Studies of the effect of different additives on the hydration of tricalcium aluminate: part 5—a mechanism of retardation of C3A hydration. **Cem. Technol.**, v. 4, p. 146–149, 1973.

GUTTERIDGE, W. A. ON THE DISSOLUTION OF THE INTERSTITIAL PHASES IN PORTLAND CEMENT. **CEMENT and CONCRETE RESEARCH**, v. 9, n. c, p. 319–324, 1979.

HAN, F.; LIU, J.; YAN, P. Comparative study of reaction degree of mineral admixture by selective dissolution and image analysis. **Construction and Building Materials**, v. 114, p. 946–955, 2016.

HELENE, P.; ANDRADE, T. Concreto de cimento Portland. In: **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. São Paulo: PINI, 2010. p. 945–985.

HJORTH, L.; LAURÉN, K. G. BELITE IN PORTLAND CEMENT. **CEMENT and CONCRETE RESEARCH**, v. 1, p. 27–40, 1971.

HOPPE FILHO, J. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto**. [s.l.: s.n.].

HORIBA. **Particle Characterization**. Disponível em: <<http://www.horiba.com/br/scientific/products/particle-characterization/technology/surface-area/>>.

ISO13320. **Particle size analysis -- Laser diffraction methods** Standards Catalogue, , 2009.

JANG, S. B.; SONG, S. H.; KIM, Y. Crystal structures of fully dehydrated Ca(2+)-exchanged zeolite X, Ca₄₆-X, and Ca(2+) and K(+)-exchanged zeolite X, Ca₃₂ K₂₈ - X. **Journal of the Korean Chemical Society**, v. 39, p. 7–13, 1995.

JAWED, I.; SKALNY, J.; YOUNG, J. F. Hydration of Portland cement. **Structure and Performance of Cement**, p. 237–318, 1983.

JENSEN, O. M. et al. Clinker mineral hydration at reduced relative humidities. **CEMENT and CONCRETE RESEARCH**, v. 29, p. 1505–1512, 1999.

JUENGER, M. C. G.; JENNINGS, H. M. Effects of highly alkalinity on cement pastes. **Materials Journal**, v. 98, n. 3, p. 251–255, 2001.

KASCHIEV, D.; ROSMALEN, G. M. VAN. Review: nucleation in solutions revisited. **Cryst. Res. Technol.**, v. 38, p. 555–574, 2003.

KIRCHHEIM, A. P. **Aluminatos tricálcico cúbico e ortorrômbico: análise da hidratação in situ e produtos formados**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

KIRCHHEIM, A. P. et al. Analysis of cubic and orthorhombic C3A hydration in presence of gypsum and lime. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 8, p. 2038–2045, fev. 2009.

KIRCHHEIM, A. P. et al. Álcalis incorporados ao aluminato tricálcico: efeitos na hidratação. **Ambiente Construído**, v. 10, n. 1, p. 177–189, 2010.

KIRCHHEIM, A. P. et al. Real-time high-resolution X-ray imaging and nuclear magnetic resonance study of the hydration of pure and Na-doped C3A in the presence of sulfates. **Inorganic chemistry**, v. 50, n. 4, p. 1203–12, fev. 2011.

KOCABA, V.; GALLUCCI, E.; SCRIVENER, K. L. Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 3, p. 511–525, mar. 2012.

KUZEL, H.-J.; POLLMANN, H. HYDRATION OF C3A IN THE PRESENCE OF Ca(OH)₂, CaSO₄.2H₂O AND CaCO₃. **CEMENT and CONCRETE RESEARCH**, v. 21, p. 885–895, 1991.

LEE, F. C.; BANDA, H. M.; GLASSER, F. P. SUBSTITUTION OF Na, Fe and Si IN TRICALCIUM ALUMINATE AND THE POLYMORPHISM OF SOLID SOLUTIONS. **Cement and Concrete Research**, v. 12, n. c, p. 237–246, 1982.

LERCH, W. The influence of gypsum on the hydration reactions of portland cement. **Proc. ASTM**, v. 46, p. 1252–1292, 1946.

LUKE, K.; GLASSER, F. P. Internal chemical evolution of the constitution of blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 18, n. 4, p. 495–502, 1988.

LUKE, K.; GLASSER, F. P. SELECTIVE DISSOLUTION OF HYDRATED BLAST FURNACE SLAG CEMENTS. **CEMENT and CONCRETE RESEARCH**, v. 17, n. c, p. 273–282, 1987.

MAKI, I. NATURE OF THE PRISMATIC DARK INTERSTITIAL MATERIAL IN PORTLAND CEMENT CLINKER. **Cement and Concrete Research**, v. 3, p. 295–313, 1973.

MANDER, J. E.; ADAMS, L. D.; LARKIN, E. E. A METHOD FOR THE DETERMINATION OF SOME MINOR COMPOUNDS IN PORTLAND CEMENT AND CLINKER BY X-RAY DIFFRACTION. **CEMENT and CONCRETE RESEARCH**, v. 4,

p. 533–544, 1974.

MANZANO, H.; DOLADO, J. S.; AYUELA, A. Structural, Mechanical, and Reactivity Properties of Tricalcium Aluminate Using First-Principles Calculations. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 4, p. 897–902, abr. 2009.

MARTINEZ-RAMIREZ, S.; FRÍAS, M.; DOMINGO, C. Micro-Raman spectroscopy in white portland cement hydration: Long-term study at room temperature. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 37, n. 5, p. 555–561, 2006.

MASSAZZA, F.; DAIMON, M. **Chemistry of Hydration of Cements and Cementitious systems**New Dehli, India9th International Congress on the Chemistry of Cement, , 1992.

MATHER, K. X-ray diffraction examination of the phases in expansive cements. **Advances in X-ray analysis**, v. 20, p. 41–52, 1975.

MATSCHEI, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. The AFm phase in Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 2, p. 118–130, fev. 2007.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: Microstructure, Properties, and Materials**. [s.l.] Hardcover, 2013.

MELVERN. **Difração laser: Distribuição de tamanho de partículas desde nanômetros a milímetros**. Disponível em: <<http://www.malvern.com/br/products/technology/laser-diffraction/>>.

MEREDITH, P. et al. Tricalcium aluminate hydration : Microstructural observations by in-situ electron microscopy. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 997–1005, 2004.

MILLS, R.; LOBO, V. M. M. **Self-Diffusion in Electrolyte Solutions**. Amsterdam: Elsevier Ltd, 1989.

MINARD, H. et al. Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 10, p. 1418–1426, out. 2007.

MONDAL, P.; JEFFERY, W. The Crystal Structure of Tricalcium Aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. **Acta Cryst.**, v. 31, p. 689, 1975.

MOREL, F. M. M. **Principles of Aquatic Chemistry**. Wiley-Interscience. **Anais...**New York: 1983

MORTUREUX, B.; HORNAIN, H.; REGOURD, P. M. **Role of C3A in the attack on cements by sulfate solutions**Paris7th International Congress on the Chemistry of Cement, , 1980.

MUMME, W. et al. Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases. **Neues Jahrb**, v. 169, p. 35–68, 1995.

MYERS, R. J. et al. Solution chemistry of cubic and orthorhombic tricalcium aluminate hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 100, n. February, p. 176–185, 2017.

NEVILLE, A. M. **Properties of Concrete**. Nova York: Wiley, 1963.

NEVILLE, A. M. Behaviour of concrete in saturated and weak solutions of magnesium sulphate or calcium chloride. **Journal of Materials Science**, v. 4, p. 781–816, 1969.

NEWMAN, S. P. Anomalous fluorescence in near-infrared Raman spectroscopy of cementitious materials. **CEMENT and CONCRETE RESEARCH**, v. 35, p. 1620–1628, 2005.

- NISHI, F.; TAKEUCHI, Y. The Al₆ O₁₈ rings of tetrahedra in the structure of Ca_{8.5} Na Al₆ O₁₈. **Acta Crystallographica B**, v. 31, p. 1169–1173, 1975.
- ODLER, I. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 4. ed. London: Arnold, 1998.
- ODLER, I.; WONNEMANN, R. EFFECT OF ALKALIES ON PORTLAND CEMENT HYDRATION II. ALKALIES PRESENT IN FORM OF SULPHATES. **CEMENT and CONCRETE RESEARCH**, v. 13, n. c, p. 771–777, 1983.
- OSTROWSKI, C.; ŻELAZNY, J. Solid Solutions of Calcium Aluminates C₃A, C₁₂A₇ and CA with Sodium Oxide. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, n. 3, p. 867–885, 2004.
- OUESLATI, O.; DUCHESNE, J. Resistance of blended cement pastes subjected to organic acids: Quantification of anhydrous and hydrated phases. **Cement and Concrete Composites**, v. 45, p. 89–101, jan. 2014.
- PAPINI, C. J.; NETO LEAL, R. M. **ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DE PÓS METÁLICOS POR DIFRAÇÃO DE LASER VIA SECA**Foz do Iguaçu - PR17° CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, , 2006. Disponível em: <<http://www.ipen.br/biblioteca/2006/cbecimat/12576.pdf>>
- PAURI, M.; COLLEPARDI, M. The effect of ethanolamines on the C₃A hydration in the presence of gypsum. **Il Cemento**, v. 2, p. 131–140, 1987.
- PDCEN/TR 16632. **Isothermal Conduction Calorimetry (ICC) for the determination of heat of hydration of cement: State of Art Report and Recommendations**BSI Standards, , 2014.
- PEREZ, J. P. **Etude de l'hydratation des phases constitutives d'un ciment Portland et de la résistance mécanique des pâtes pures et mortiers : Influence des trialcanola- mines**. [s.l.] Université de Bourgogne, 2002.
- PETCH, H. The hydrogen positions in portlandite, Ca(OH)₂, as indicated by the electron distribution. In: **Crystallographica**. [s.l.] Acta., 1961. p. 950–957.
- PLOWMAN, C.; CABRERA, J. G. Mechanism and Kinetics of Hydration of C₃A and C₄AF Extracted from Cement. **CEMENT and CONCRETE RESEARCH**, v. 14, n. c, p. 238–248, 1984.
- POLLITT, H. W. W.; BROWN, A. W. No Title. **ISCC**, v. 1, p. 322, 1969.
- POMMERSHEIM, J.; CHANG, J. C₃A , HYDRATION , KINETICS , MATHEMATICAL MODEL. **CEMENT and CONCRETE RESEARCH**, v. 16, n. c, p. 440–450, 1986.
- POMMERSHEIM, J.; CHANG, J. KINETICS OF HYDRATION OF TRICALCIUM ALUMINATE IN THE PRESENCE OF GYPSUM. **Cement and Concrete Research**, v. 18, n. c, p. 911–922, 1988.
- POST, J. E.; BISH, D. L. Rietveld Refinement of Crystal Structures Using Powder X-ray Diffraction Data. **Mineralogical Society of America**, v. 20, p. 277–308, 1989.
- POTGIETER-VERMAAK, S. S.; POTGIETER, J. H.; VAN GRIEKEN, R. The application of Raman spectrometry to investigate and characterize cement, Part I: A review. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 4, p. 656–662, 2006.
- POURCHET, S. et al. Early 432 C₃A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate. **CEMENT and CONCRETE RESEARCH**, v. 39, p. 989–996, 2009.
- PRASAD, P. S. R.; PRADHAN, A.; GOWD, T. N. No Title. **Current Science**, v. 80, n. 9, 2011.

QUARCIONI, V. A. **INICIAIS DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND – ESTUDO EM PASTA INICIAIS DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND – ESTUDO EM PASTA.** [s.l.] USP, 2008.

QUARCIONI, V. A.; CINCOTTO, M. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland: estudo em pasta.** São Paulo Departamento de Engenharia de Construção Civil, , 2008.

QUENNOZ, A.; SCRIVENER, K. L. Hydration of C 3 A – gypsum systems. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 7, p. 1032–1041, 2012a.

QUENNOZ, A.; SCRIVENER, K. L. Hydration of C3A–gypsum systems. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 7, p. 1032–1041, jul. 2012b.

RAMACHANDRAN, V. S. .; BEAUDOIN, J. J. **Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology: principles, techniques, and applications.** Nova York: Noyes Publications, 1999.

RAMACHANDRAN, V. S.; PAROLI, R. M. **HANDBOOK OF THERMAL ANALYSIS OF ANDREW PUBLISHING.** Norwich, New York, U.S.A.: NOYES PUBLICATIONS - WILLIAM ANDREW, 2002.

REGOURD, P. M. et al. Polymorphisme des Solutions Solides du Sodium dans l'Aluminate Tricalcique. **J. Appl. Cryst.**, v. 6, p. 355–364, 1973.

RENAUDIN, G. A Raman study of the Sulfated Cement Hydrates: Ettringite and Monosulfoaluminate. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 5, n. 3, p. 299–312, 2007.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65–71, 1969.

RONCONI, C. M. **Analizador de Área Superficial.** Disponível em: <<http://www.uff.br/lamate/index.php/bet>>.

S, S.; DL, E.; MP, N. No Title. **Cem. Concr. Compos**, p. 24–34, 2002.

SAMET, B.; SARKAR, S. L. THE INFLUENCE OF CALCIUM SULFATE FORM ON THE INITIAL HYDRATION OF CLINKERS CONTAINING DIFFERENT ALKALI COMBINATIONS. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 3, p. 369–380, 1997.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 651–665, jul. 2011.

SCRIVENER, K. L.; PRATT, P. L. Microstructural studies of the hydration of C3A and C4AF independently and in cement paste. **Proc. Br. Ceram. Soc.**, v. 35, p. 207–219, 1984.

SCRIVENER, K. L.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials.** first ed ed. [s.l: s.n.].

SCRIVENER, K. L.; WIEKER, W. **KINETICS OF C3A HYDRATION**9th International Congress on the Chemistry of Cement, , 1988.

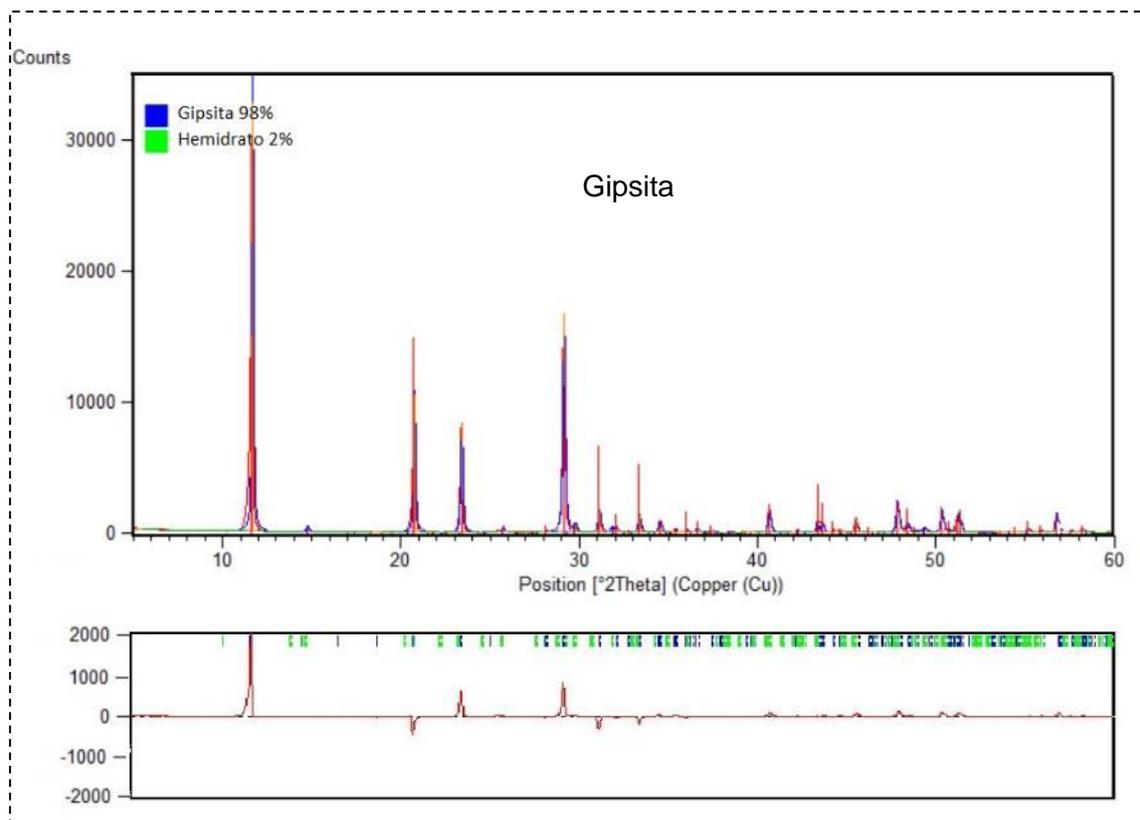
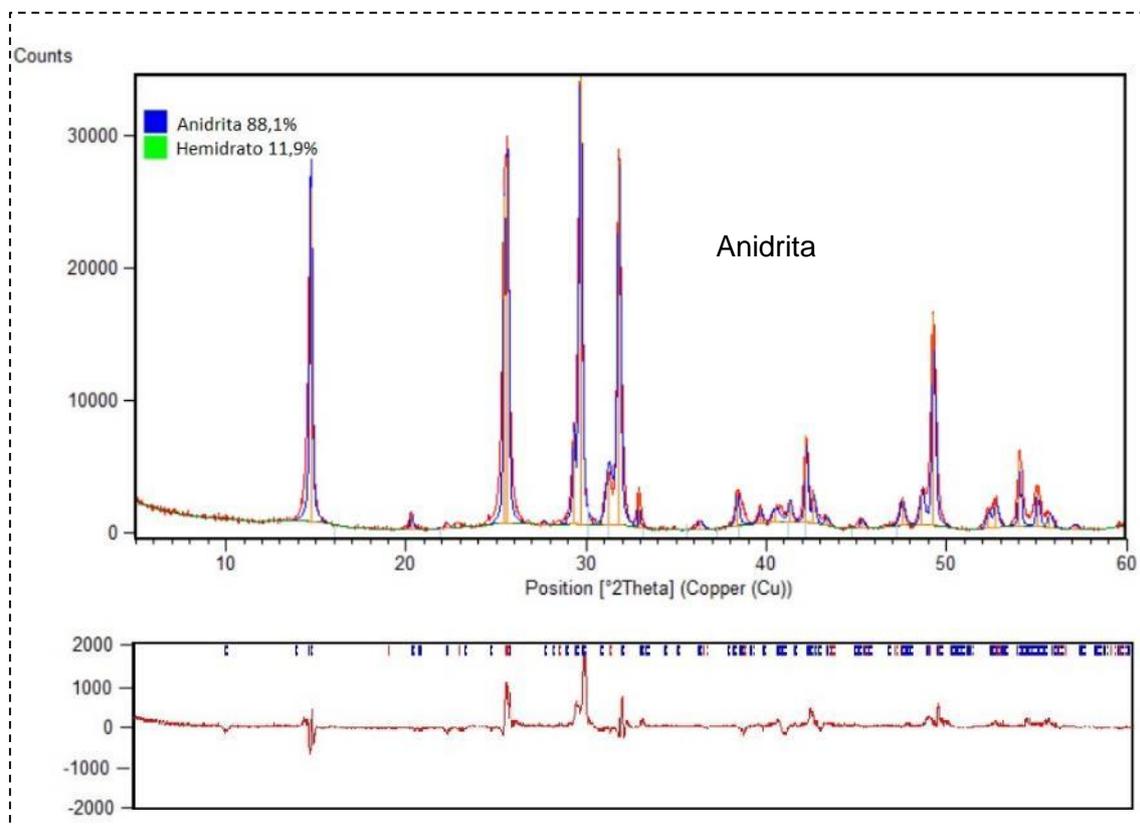
SKALNY, J. P.; TADROS, M. E. Retardation of tricalcium aluminate hydration by sulfates. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 60, p. 174–175, 1977.

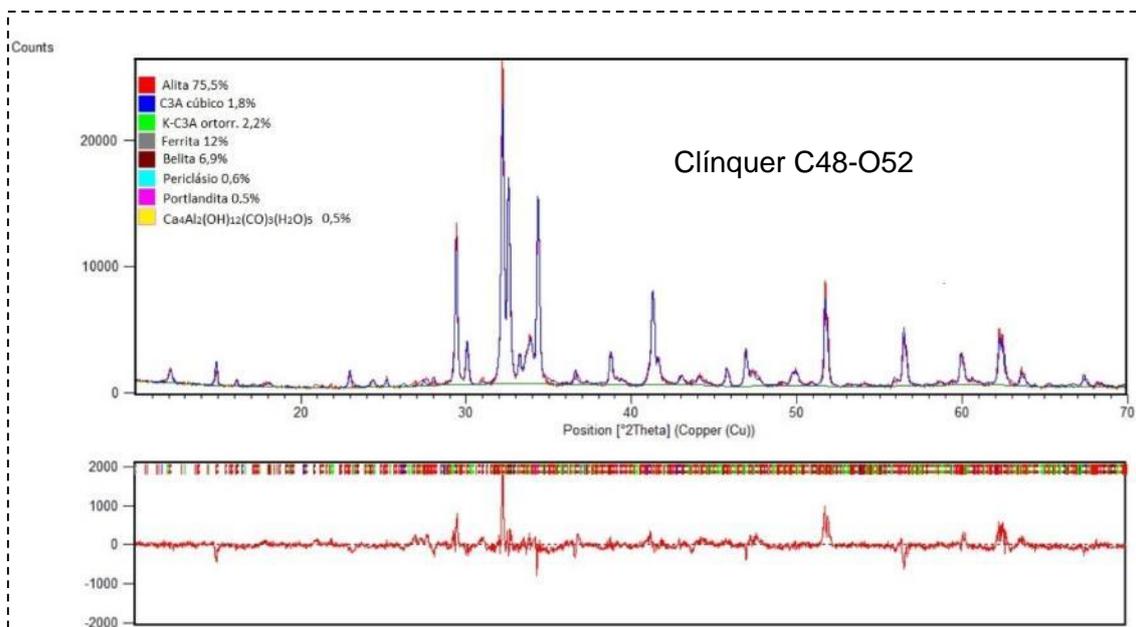
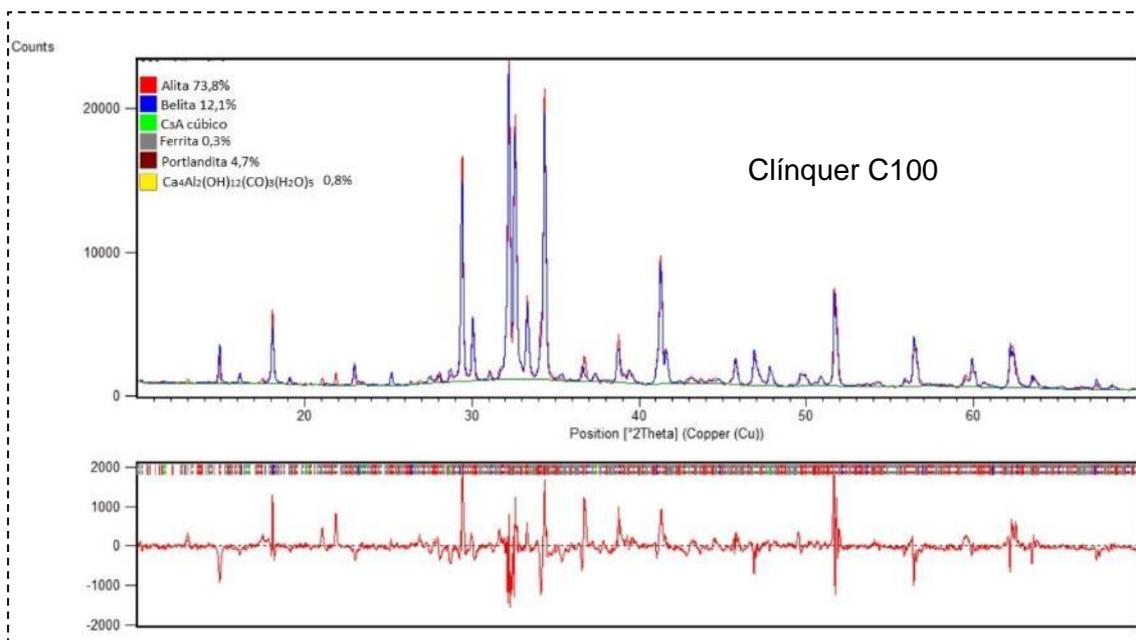
STEIN, H. N. No Title. **J. Appl. Chem**, v. 1, n. 33, p. 228–232, 1963.

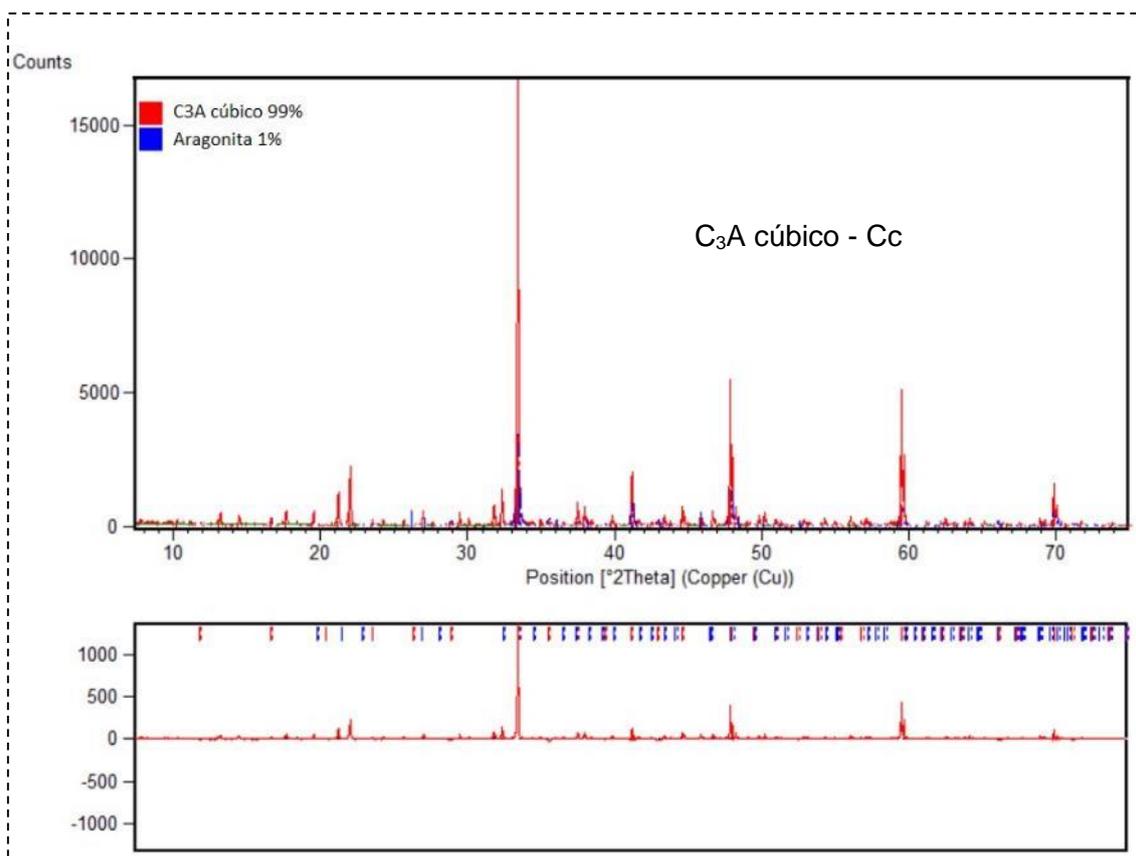
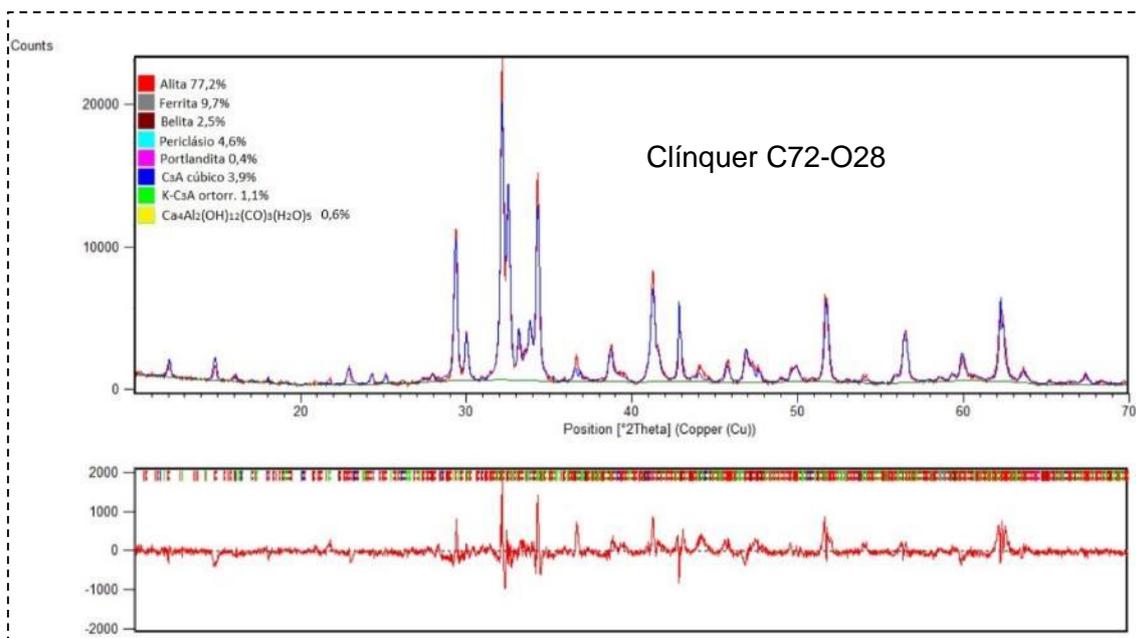
STEIN, H. N. Influence of silica on the hydration of 3CaO,SiO₂. **J. Appl. Chem**, v. 14, p. 338–346, 1964.

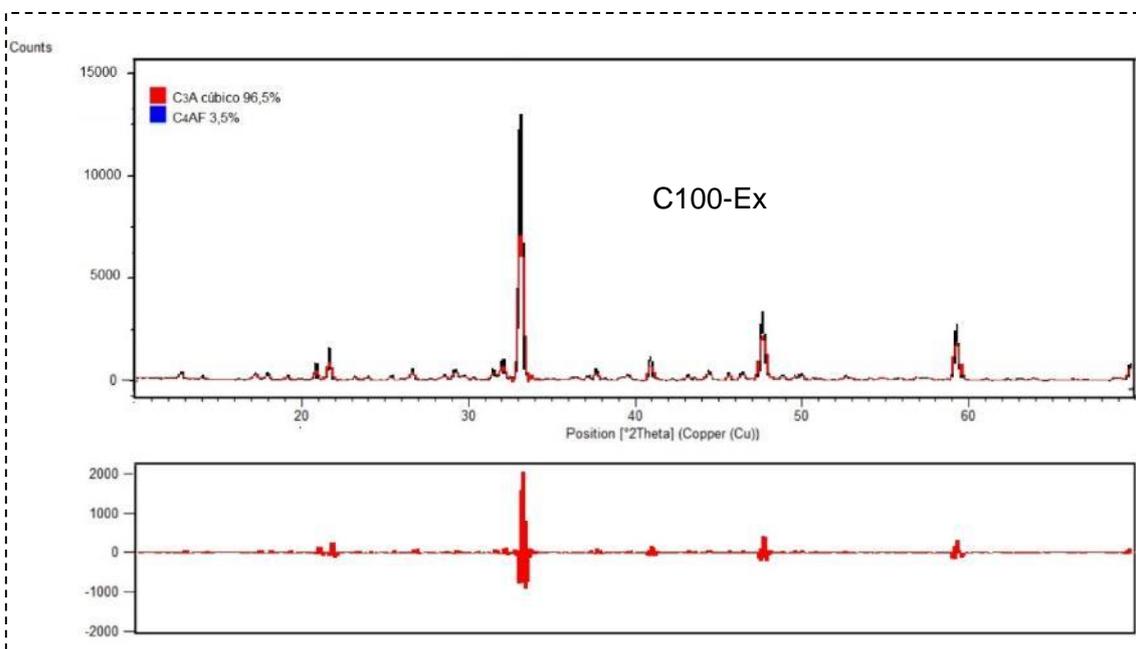
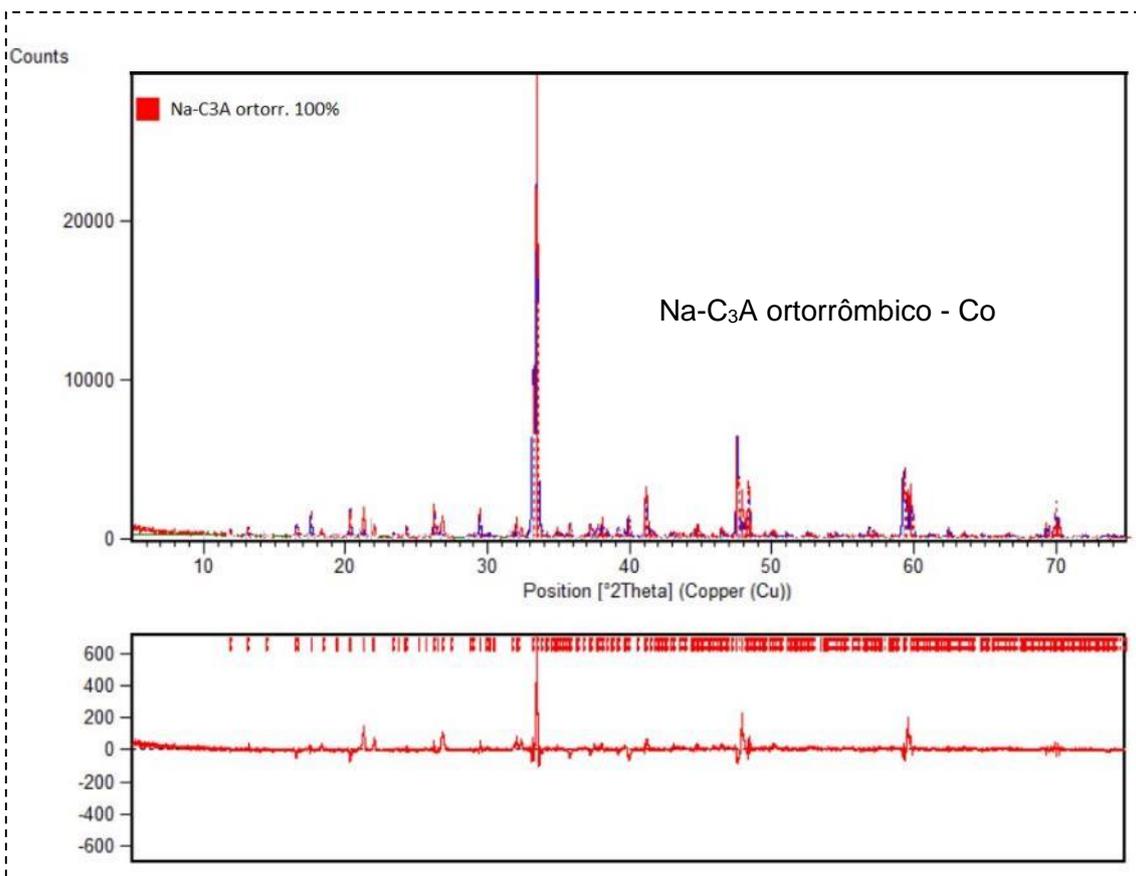
- STEPHAN, D.; WISTUBA, S. Crystal structure refinement and hydration behaviour of 3CaO-SiO₂ solid solutions with MgO, Al₂O₃ and Fe₂O₃. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 1–2, p. 141–148, jan. 2006a.
- STEPHAN, D.; WISTUBA, S. Crystal structure refinement and hydration behaviour of doped tricalcium aluminate. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 11, p. 2011–2020, nov. 2006b.
- STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry**. Wiley-Interscience. **Anais...**New York: 1972
- STUTZMAN, P.; LEIGH, S. **Phase Composition Analysis of the NIST Reference Clinkers by Optical Microscopy and X-ray Powder Diffraction Reference Clinkers by Optical Diffraction**, 2002.
- TABIKH, A. A.; WEHT, R. J. AN X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS OF PORTLAND CEMENT. **CEMENT and CONCRETE RESEARCH**, v. 1, p. 317–328, 1971.
- TAKASHIMA, S. Dissolution and determination of glass phase by the picric acid/methanol method. Review. **12th General Meeting of the Cement Association of Japan**, v. 12, p. 47–50, 1958.
- TAKEUCHI, Y.; NISHI, F. M. Crystal-chemical characterization of the 3CaO.Al₂O₃ solid-solution series. **Z. Kristallogr.**, v. 152, p. 259–307, 1980.
- TAYLOR, H. F. W. Cement chemistry. **Academic Press**, v. 20, n. 4, p. 335, 1990.
- TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. London: Thomas Telford Publishing, 1997.
- TSIRELSON, V. G. et al. X-ray and electron diffraction study of MgO. **Acta Crystallographica**, v. 54, p. 8–17, 1998.
- WANG, X. et al. Effect of calcium lignosulfonate on the hydration of the tricalcium aluminate–anhydrite system. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 11, p. 1549–1554, nov. 2012.
- WEI, Y. et al. Quantitative evaluation of hydrated cement modified by silica fume using QXRD, 27Al MAS NMR, TG–DSC and selective dissolution techniques. **Construction and Building Materials**, v. 36, p. 925–932, nov. 2012.
- WISTUBA, S. et al. Hydration and hydration products of two-phase Portland cement clinker doped with Na₂O. **Advances in Cement Research**, v. 19, n. 3, p. 125–131, 7 jan. 2007.
- ZAMPIERI, V. A. **Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas**. [s.l.] Universidade de São Paulo - USP, 1989.

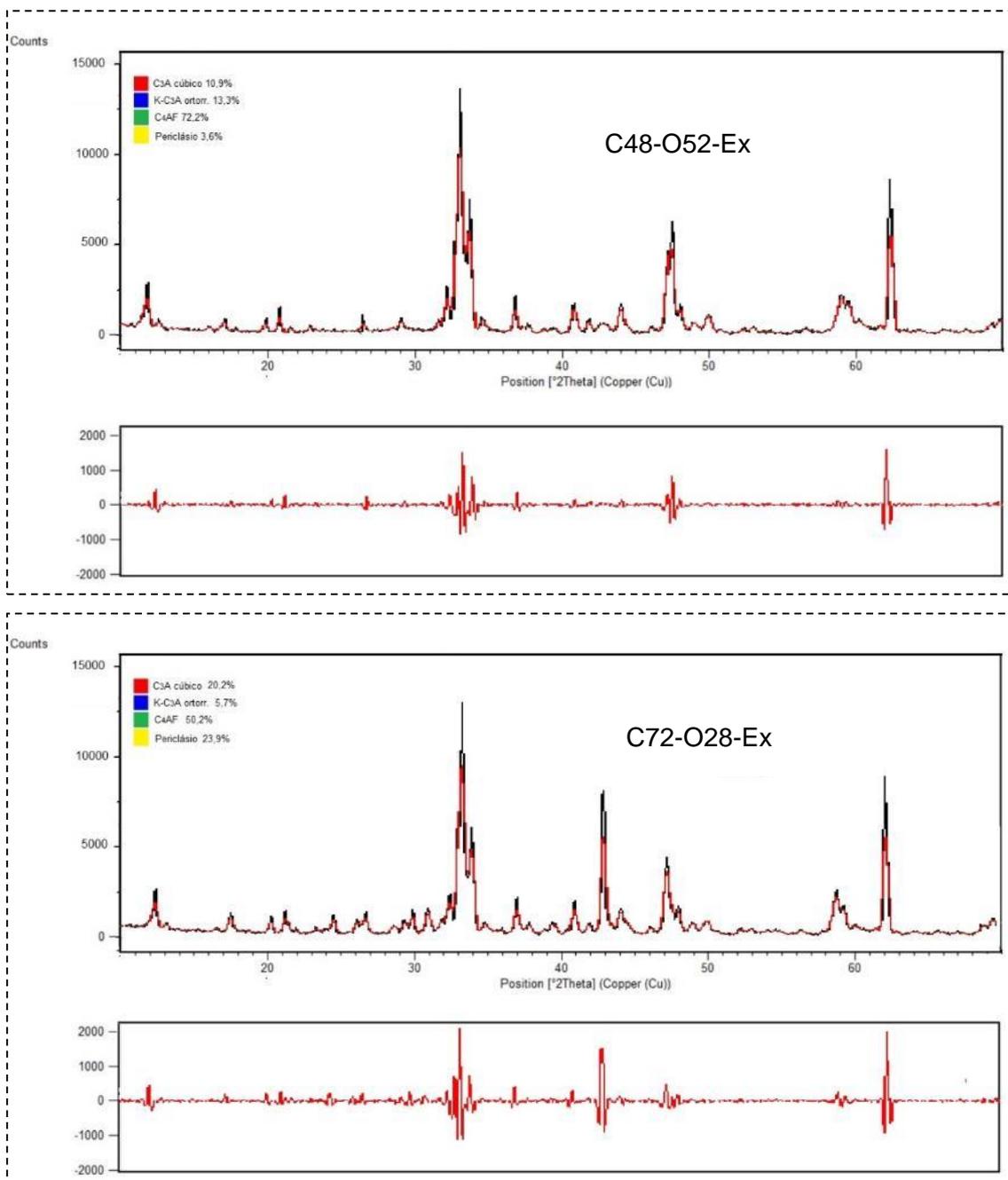
ANEXO A – GRÁFICOS DE REFINAMENTO DE MATERIAIS ANIDROS











ANEXO B – GRÁFICOS DE REFINAMENTO DE PASTAS HIDRATADAS

