

Desenvolvimento de novos cimentos amigos do ambiente

Diana Margarida Câmara Santos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Rogério Anacleto Cordeiro Colaço

Co-Orientador: Eng^o. Rodrigo Manuel Lino Santos

Júri

Presidente: Prof^a. Dr^a. Maria de Fátima Reis Vaz

Co-Orientador: Eng^o. Rodrigo Manuel Lino Santos

Vogal: Prof. Dr. Ricardo Manuel Simões Bayão Horta

Março 2015

Agradecimentos

Quero agradecer ao meu orientador, Prof. Rogério Colaço, por todo o apoio e disponibilidade para discutir dúvidas.

Agradeço ao meu co-orientador, Engenheiro Rodrigo Santos, pelo acompanhamento durante a parte laboratorial, apoio e disponibilidade que teve para discutir dúvidas ao longo da elaboração do presente trabalho.

Também quero agradecer à Prof^a. Dr^a. Maria Teresa Nunes pelo apoio na obtenção das análises de RMN.

Gostaria de agradecer ao Dr. João Pereira por me ter recebido atenciosamente no laboratório central da Cimpor (Cimportec).

Um obrigada muito especial aos meus pais por toda a dedicação e pela motivação que sempre transmitiram ao longo da minha vida universitária. Quero agradecer à minha irmã e melhor amiga, Cíntia, por todo o carinho.

Agradeço aos meus colegas de curso pela amizade durante o meu percurso universitário. Por fim, quero agradecer à Marisa Pardal pelo sentido de companheirismo durante o período de elaboração deste trabalho.

Resumo

O principal desafio da indústria cimenteira é a redução das emissões de CO_2 associadas à produção de cimento. No presente trabalho abordou-se a alternativa da redução da incorporação de calcário (CaCO_3) na matéria-prima. Neste trabalho produziram-se clínqueres com rácios C/S 1.1 e 1.25 no domínio da wollastonite (CS) e rankinite (C_3S_2) cuja reactividade hidráulica é extremamente reduzida ou nula, como reportado na literatura. Produziram-se as pastas dos mesmos clínqueres com o objectivo de determinar a resistência à compressão a 28 dias e relacionar com as propriedades estruturais do gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) produzido por hidratação. Paralelamente, efectuou-se uma análise comparativa com um clínquer alítico típico do cimento Portland. A amostra 1.25_AI1.7_A apresentou os resultados mais promissores comparativamente com as restantes amostras com rácio C/S 1.1 e 1.25. O ensaio de resistência à compressão a 28 dias realizado à pasta da amostra 1.25_AI1.7_A registou o valor de 18,7 MPa. Por análise DRX/Rietveld da amostra 1.25_AI1.7_A hidratada a 28 dias observou-se picos de difracção característicos de tobermorite cristalina. No espectro FTIR-ATR da amostra 1.25_AI1.7_A hidratada a 28 dias verificou-se o desenvolvimento de bandas relacionadas com a presença de C-S-H a $\approx 958 \text{ cm}^{-1}$ e $\approx 449 \text{ cm}^{-1}$. A análise RMN-MAS ^{29}Si efectuada à amostra 1.25_AI1.7_A revelou um aumento do grau de polimerização das cadeias de silicatos após hidratação, indicando a formação de C-S-H. Demonstrou-se que o C-S-H formado por hidratação do clínquer 1.25_AI1.7_A possui maior grau de polimerização comparativamente com o C-S-H formado por hidratação do clínquer alítico. Com este trabalho conclui-se que é possível obter clínquer com rácio C/S 1.25 com propriedades hidráulicas promissoras e que permite reduzir significativamente as emissões de CO_2 .

Palavras-Chave

CO_2 , clínquer, hidratação, silicato de cálcio hidratado (C-S-H).

Abstract

The main challenge of the cement industry is the reduction of CO₂ emissions associated to cement production. The alternative of the reduction of limestone (CaCO₃) incorporation in the raw-material was studied in this work. Clinkers with C/S ratio equal to 1.1 and 1.25 in the domain of wollastonite and rankinite whose hydraulic reactivity is extremely reduced or inexistent as reported in literature were produced. Pastes of the same clinkers were produced with the aim of determining the mechanical strength after 28 days and to relate with the structure properties of calcium silicate hydrate gel (C-S-H) produced by hydration. A comparative analysis with an alitic clinker typical of Portland cement was simultaneously performed. The sample 1.25_AI1.7_A showed the most promising results compared to the remaining samples with C/S ratio equal to 1.1 and 1.25. The paste of a clinker 1.25_AI1.7_A showed a compression strength after 28 days equal to 18,7 MPa. The XRD/Rietveld analysis of the sample 1.25_AI1.7_A hydrated after 28 days showed diffraction peaks characteristic of crystalline tobermorite. The ATR-FTIR spectrum of the sample 1.25_AI1.7_A hydrated after 28 days presented the development of the bands related to the presence of C-S-H at $\approx 958\text{ cm}^{-1}$ and $\approx 449\text{ cm}^{-1}$. The ²⁹Si MAS-NMR analysis revealed an increase in the degree of silicate chains polymerization, indicating the formation of C-S-H. It was demonstrated that C-S-H formed by hydration of clinker 1.25_AI1.7_A has a higher polymerization degree comparatively with C-S-H formed by hydration of the alitic clinker. According to the results obtained with this work, it can be concluded that the development of clinker with ratio C/S 1.25 with promising hydraulic properties and able to reduce the CO₂ emission is possible.

Key-words

CO₂, clinker, hydration, calcium silicate hydrate (C-S-H)

Índice

Agradecimentos	i
Abstract.....	iii
Índice	iv
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	ix
Lista de Abreviaturas.....	xi
Capítulo I - Introdução.....	1
1. O cimento	1
1.1. Definição.....	1
1.2. Processo de produção de cimento	1
1.2.1. Preparação das matérias-primas	1
1.2.2. Produção de clínquer	2
1.2.3. Moagem do clínquer com gesso e aditivos.....	4
1.3. Produção mundial	4
2. Impacto ambiental da indústria cimenteira	5
2.1. Emissões de CO ₂ na produção de cimento Portland	5
2.2. Cimentos alternativos	5
2.2.1. Cimento rico em belite.....	6
2.2.2. Cimento sulfoaluminato-belítico	7
2.2.3. Cimento sulfoferroaluminato-belítico	7
2.2.4. Cimentos supersulfatados	8
2.2.5. Cimento Solidiatech®.....	8
3. Hidratação do cimento Portland	9
3.1. Reactividade hidráulica das principais fases do clínquer	11
4. Revisão Bibliográfica.....	12
4.1. Propriedades do Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H)	12
Capítulo II - Técnicas de Análise.....	18
1. Fluorescência de Raios-X.....	18
1.1. Emissão de Raios-X	18
1.2. Regras de seleção e riscas características.....	19
1.3. Intensidade das riscas. Rendimento de fluorescência.....	20
1.4. Espectrómetro de Fluorescência de Raios-X.....	21
2. Difracção de Raios-X.....	22
2.1. Difracção. Lei de Bragg	23
2.2. Métodos de difracção	26
2.3. Análise Rietveld	26
2.4. Difractómetro de Raios-X	27
3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	28
3.1. Processo de absorção de radiação IV pelas moléculas	28
3.2. Regras de selecção	29
3.3. Espectrómetro FTIR.....	30
3.4. Espectroscopia FTIR de Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR).....	31
4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de estado sólido	32

4.1. Momento angular de spin. Momento magnético.....	32
4.2. Efeito do campo magnético	33
4.3. Blindagem nuclear	35
4.4. Técnica de rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS)	36
4.5. Deconvolução dos espectros de RMN de estado sólido ²⁹ Si.....	36
5. Microscopia Electrónico de Varrimento.....	36
5.1. Princípio de funcionamento	37
5.2. MEV em modo de visualização com sinal de electrões secundários	38
5.3. MEV em modo de visualização com sinal de electrões retrodifundidos.....	38
5.4. Espectroscopia dispersão de energia de raios-X	38
6. Procedimento Experimental.....	40
6.1. Produção de clínquer.....	40
6.2. Preparação das pastas de clínquer.....	43
6.3. Ensaio de Resistência à Compressão	44
6.4. Paragem de Hidratação	44
Capítulo III – Resultados e Discussão	45
1. Microscopia Óptica.....	45
2. Fluorescência de raios-X.....	47
3. Ensaio de Compressão	47
4. Difracção de Raios-X/Rietveld	48
5. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	57
6. Ressonância Magnética Nuclear de estado sólido	63
7. Microscopia Electrónica de Varrimento	73
8. Considerações finais.....	75
Capítulo IV – Conclusões	76
Trabalho Futuro.....	77
Referências Bibliográficas.....	78

Lista de Figuras

Figura 1. Representação esquemática das principais transformações de fases que ocorrem durante a produção do clínquer de cimento Portland. Adaptado de [6].	3
Figura 2. Produção mundial de cimento [11]. Nota: OECD é o acrónimo de <i>Organization for Economic Co-operation and Development</i> .	4
Figura 3. Transformações polimórficas do C_2S puro em função da temperatura. Adaptado de [6].	6
Figura 4. Etapas de hidratação de uma partícula de cimento. Adaptado de [6].	10
Figura 5. Cinética de hidratação dos constituintes principais do clínquer. Adaptado de [4].	11
Figura 6. Contribuição dos constituintes principais do clínquer para o desenvolvimento de resistência mecânica da pasta de cimento. Adaptado de [41].	12
Figura 7. Representação esquemática a) 1.4-nm tobermorite; b) jenite. As bolas a preto correspondem a átomos de cálcio na intercâmara; P e B correspondem a tetraedros emparelhados e em ponte, respectivamente; H corresponde a grupos hidroxilo. Adaptado de [6].	13
Figura 8. Cadeia de silicatos presente na 1.4-nm tobermorite. Na estrutura da tobermorite, os átomos de oxigénio na base da figura fazem parte da intercâmara CaO_2 . Os tetraedros inferiores são designados por tetraedros emparelhados e os tetraedros superiores são designados por tetraedros ponte. Um tetraedro ponte é removido na posição X. Adaptado de [6].	14
Figura 9. Imagem obtida por TEM a) C-S-H sintético com rácio C/S 0.86; b) C-S-H com rácio C/S 1.7 resultante da hidratação de uma pasta de C_3S . Adaptado de [47].	15
Figura 10. Efeito do rácio Ca/Si no comprimento médio da cadeia de silicatos (MCL). Adaptado de [47].	16
Figura 11. Efeito do rácio C/S nas propriedades mecânicas do C-S-H. Adaptado de [47].	17
Figura 12 . Efeito fotoelétrico. Adaptado de [62].	18
Figura 13. Transições de fluorescência de raios-X formando (a) espectro de emissão K; (b) espectro de emissão L. Adaptado de [64].	20
Figura 14. Rendimento de fluorescência. Adaptado de [61].	21
Figura 15. Representação esquemática de um espectrómetro de fluorescência de raios-X por dispersão em comprimento de onda. Adaptado de [64].	22
Figura 16. Efeito da diferença de caminhos percorridos na fase de uma onda. Adaptado de [65].	23
Figura 17. Raios-X difractados pelos planos atómicos de um cristal. Adaptado de [65].	24
Figura 18. Esquema representativo do funcionamento de um difractómetro de raios-X na geometria Bragg-Brentano $\theta/2\theta$. Adaptado de [65].	27
Figura 19. Modos vibracionais para uma molécula de CO_2 . Adaptado de [69].	29
Figura 20. Modos vibracionais para uma molécula de H_2O . Adaptado de [69].	29
Figura 21. Esquema representativo do interferómetro de Michelson. Adaptado de [70].	31
Figura 22. Representação esquemática de uma célula típica de Reflectância Total Atenuada. Adaptado de [70].	32

Figura 23. Diferentes conectividades associadas aos tetraedros de silicatos. Adaptado de [52].	35
Figura 24. Esquema representativo de um microscópio electrónico de varrimento (MEV). Adaptado de [74].	37
Figura 25. Pêra de interação resultante da incidência do feixe de electrões com a amostra. Adaptado de [74]. Legenda: ES - electrões secundários; ER - electrões retrodifundidos.	38
Figura 26. Diagrama de fases com representação esquemática dos rácios C/S considerados no presente trabalho.	40
Figura 27. Representação esquemática do ciclo térmico para a produção dos clínqueres.	42
Figura 28. Curva granulométrica dos clínqueres estudados.	43
Figura 29. Fotomicrografias obtidas por microscopia óptico para as amostras de clínquer com rácio C/S 1.1.	46
Figura 30. Fotomicrografias obtidas por microscopia óptico para as amostras de clínquer com rácio C/S 1.25.	46
Figura 31. Difractograma da amostra de clínquer alítico anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).	49
Figura 32. Difractograma da amostra 1.1_AI1.7_C anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).	50
Figura 33. Difractograma da amostra 1.1_AI1.7_A anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).	51
Figura 34. Difractograma da amostra 1.1_AI3.5_A anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).	51
Figura 35. Difractograma da amostra 1.1_AI3.5_C anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).	52
Figura 36. Difractograma da amostra 1.1_AI7.0_C anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).	52
Figura 37. Difractograma da amostra 1.1_AI7.0_E anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).	53
Figura 38. Difractograma da amostra 1.25_AI1.7_C anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).	54
Figura 39. Difractograma da amostra 1.25_AI1.7_A anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).	54
Figura 40. Difractograma da amostra 1.25_AI1.7_B anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).	55
Figura 41. Difractograma da amostra 1.25_AI3.5_C anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).	55
Figura 42. Difractograma da amostra 1.25_AI3.5_D anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).	56
Figura 43. Espectro FTIR-ATR do clínquer alítico anidro e hidratado a 28 dias.	58
Figura 44. Espectro FTIR-ATR dos clínqueres com rácio C/S 1.1 anidros.	59
Figura 45. Espectro FTIR-ATR dos clínqueres com rácio C/S 1.1 hidratados a 28 dias.	59
Figura 46. Espectro FTIR-ATR do clínquer 1.1_AI7_A anidro e após 28 dias de hidratação.	60
Figura 47. Espectros FTIR-ATR dos clínqueres com rácio C/S 1.25 anidros.	61
Figura 48. Espectro FTIR-ATR dos clínqueres com rácio C/S 1.25 hidratados a 28 dias.	61
Figura 49. Espectro FTIR-ATR do clínquer 1.25_AI1.7_A anidro e após 28 dias de hidratação.	62

Figura 50. Espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra de clínquer alítico anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).	63
Figura 51. Deconvolução do espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra de clínquer alítico anidro.	64
Figura 52. Deconvolução do espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra de clínquer alítico hidratado a 28 dias.	65
Figura 53. Gráfico cumulativo % de área relativa de cada pico deconvoluido no espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra de clínquer alítico anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).	66
Figura 54. Espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra 1.1_AI1.7_C anidra (a) e hidratada a 28 dias (b).	67
Figura 55. Espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra 1.1_AI1.7_A anidra (a) e hidratada a 28 dias (b).	67
Figura 56. Espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra 1.1_AI7.0_C anidra e hidratada a 28 dias.	68
Figura 57. Espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra 1.25_AI3.5_C anidra (a) e hidratada a 28 dias (b).	69
Figura 58. Espectro RMN-Mas ^{29}Si da amostra 1.25_AI3.5_D anidra (a) e hidratada a 28 dias (b).	69
Figura 59. Espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra 1.25_AI1.7_A anidra e hidratada a 28 dias.	70
Figura 60. Deconvolução do espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra 1.25_AI1.7_A anidra.	70
Figura 61. Deconvolução do espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra 1.25_AI1.7_A hidratada a 28 dias.	71
Figura 62. Gráficos cumulativos da área relativa (%) de cada pico deconvoluido para o espectro RMN-MAS ^{29}Si do clínquer 1.25_AI1.7_A anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).	73
Figura 63. Imagem da amostra de pasta de clínquer 1.25_AI1.7_A hidratada a 28 dias obtida por MEV-ER.	74
Figura 64. Mapas de composição obtidos por raios-X para os elementos Ca, Si, Al e Fe, respectivamente.	74

Lista de Tabelas

Tabela 1. Principais reacções químicas que ocorrem durante a formação do clínquer de cimento Portland. Adaptado de [6].	3
Tabela 2. Condições experimentais utilizadas na análise de FRX.	22
Tabela 3. Métodos de difracção.	26
Tabela 4. Modos normais de vibração.	28
Tabela 5. Valores para a razão giromagnética, γ , frequência de Larmor, ν , e abundância natural do núcleode ^{29}Si [54, 71].	34
Tabela 6. Desvios químicos dos espectros ^{29}Si . Adaptado de [52].	35
Tabela 7. Composição química das matérias-primas utilizadas obtida por Fluorescência de Raios-X.	41
Tabela 8. Composição química (teórica) de cada clínquer a produzir.	41
Tabela 9. % em Peso de matérias-primas utilizadas para preparar as misturas de matérias-primas.	41
Tabela 10. Designação dos tratamentos térmicos utilizados e respectivas gamas de temperatura.	42
Tabela 11. Amostras produzidas, nomenclatura e respectivas características.	43
Tabela 12. Composição química (em base de óxidos) determinada por FRX das amostras de clínquer estudadas no presente trabalho.	47
Tabela 13. Resultado do ensaio de resistência à compressão a 28 dias obtido para o provete de pasta de clínquer alítico e para os provetes de pastas de clínqueres com rácio C/S 1.1 e 1.25.	48
Tabela 14. Análise Rietveld para a composição em termos de fracções de fases presentes no clínquer alítico anidro.	50
Tabela 15. Análise Rietveld para a composição em termos de fracções de fases presentes na pasta de clínquer alítico hidratado a 28 dias.	50
Tabela 16. Análise Rietveld para a composição em termos de fracções de fases presentes nas amostras de clínquer com rácio C/S 1.1 anidro.	53
Tabela 17. Análise Rietveld para a composição em termos de fracções de fases presentes nas amostras de clínquer com rácio C/S 1.1 hidratado a 28 dias.	53
Tabela 18. Análise Rietveld para a composição em termos de fracções de fases presentes nas amostras de clínquer com rácio C/S 1.25 anidro.	57
Tabela 19. Análise Rietveld para a composição em termos de fracções de fases presentes nas amostras de clínquer com rácio C/S 1.25 hidratado a 28 dias.	57
Tabela 20. Desvio químico, largura a meia altura (FWHM), % de área relativa e respectivos grupos estruturais associados a cada pico deconvoluido do espectro RMN - MAS ^{29}Si do clínquer alítico anidro. (Parâmetros indicativos da qualidade do ajuste efectuado: $\chi^2=2,204894 \times 10^{-3}$; $R^2=0,982553$).	64
Tabela 21. Desvio químico, largura a meia altura (FWHM), % de área relativa e respectivos grupos estruturais associados a cada pico deconvoluido do espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra de clínquer	

alítico hidratado a 28 dias. (Parâmetros indicativos da qualidade do ajuste efectuado: $\chi^2=0.00717$; $R^2=0.9281$).65

Tabela 22. Desvio químico, largura a meia altura (FWHM), % de área e respectivos grupos estruturais associados a cada pico deconvoluido do espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra 1.25_AI1.7_A anidra. (Parâmetros indicativos da qualidade do ajuste efectuado: $\chi^2=0.00108$; $R^2=0.99033$).71

Tabela 23. Desvio químico, largura a meia altura (FWHM), % de área relativa e respectivos grupos estruturais associados a cada pico deconvoluido do espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra 1.25_AI1.7_A hidratada a 28 dias. (Parâmetros indicativos da qualidade do ajuste efectuado: $\chi^2=0.00208$; $R^2=0.982980$).72

Tabela 24. Resumo comparativo das principais características do clínquer alítico e clínquer 1.25_AI1.7_A.75

Lista de Abreviaturas

C-S-H	Silicato de Cálcio Hidratado
FRX	Fluorescência de Raios-X
DRX	Difracção de Raios-X
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i> (Infravermelho por Transformada de Fourier)
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i> (Reflectância Total Atenuada)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
MAS	<i>Magic Angle Spinning</i>
MEV	Miscroscopia Electrónica de Varrimento
u. a.	unidade arbitrária

Notação Química do Cimento

A	Al ₂ O
C	CaO
S	SiO ₂
F	Fe ₂ O ₃
H	H ₂ O
\$	SO ₃

Capítulo I - Introdução

1. O cimento

1.1. Definição

O cimento é um material inorgânico que possui propriedades hidráulicas, ou seja, por intermédio de reacções e processos de hidratação forma uma pasta que faz presa e endurece e que, após o endurecimento, possui a capacidade de manter a sua estabilidade e resistência mecânica mesmo debaixo de água [1].

O cimento é um dos materiais de construção mais importantes, uma vez que constitui a fase ligante do betão, que é o segundo material mais consumido no mundo, sendo o seu consumo apenas superado pelo consumo de água [2]. O cimento constitui apenas cerca de 10 a 15% da massa total do betão, contudo, este constituinte desempenha um papel importante nas suas propriedades quer no estado fresco, quer no estado endurecido, no seu impacto ambiental e na determinação do seu custo [3]. O cimento Portland é o tipo de cimento mais utilizado na construção civil em todo o mundo e foi patenteado em 1824 por Joseph Aspdin [4, 5].

1.2. Processo de produção de cimento

O processo de produção de cimento consiste em três principais etapas, isto é, a obtenção e preparação das matérias-primas, a produção de clínquer e a moagem final da mistura do clínquer com gesso e adições. O processo de produção de cimento implantado na maioria das fábricas na Europa é o processo por via seca, no qual a matéria-prima é moída sem recurso a água, sendo fornecida ao forno na forma de um pó fino designado por farinha ou crú [5]. Nos pontos seguintes é apresentado a sua descrição.

1.2.1. Preparação das matérias-primas

As matérias-primas utilizadas na produção do crú são geralmente obtidas pela mistura de calcário rico em carbonato de cálcio (CaCO_3) e argilas que contém na sua composição química, aproximadamente, 55-60% de SiO_2 , 15-25% de Al_2O_3 e 5-10% de Fe_2O_3 com pequenas quantidades de MgO , K_2O , Na_2O , água e outros componentes [6]. As matérias-primas deverão ser devidamente doseadas de modo a fornecer a percentagem prevista de CaO e SiO_2 para a formação dos silicatos, possuindo dentro de limites definidos o Al_2O_3 e o Fe_2O_3 e os componentes minoritários SO_3 , MgO , K_2O , Na_2O e P_2O_5 .

O processo de produção inicia-se com a extração de calcário em pedreiras geralmente, localizadas nas proximidades da fábrica. O material é extraído em blocos que são britados em

britadores de maxilas ou de martelos. À saída do britador, obtém-se um material com dimensões de cerca de alguns centímetros. Posteriormente, são adicionadas outras matérias-primas, nomeadamente, areia, calcário rico, cinzas de pirite e matérias-primas alternativas (valorização de resíduos provenientes de outros sectores industriais). O material obtido, designado por “mistura”, é depositado em camadas horizontais numa pilha de pré-homogeneização e é extraído desta através de um corte vertical. Com este procedimento obtém-se uma pré-homogeneização porque retira-se, simultaneamente, material proveniente de diferentes períodos e zonas de extração da pedreira. Desta forma, é garantida uma maior homogeneidade da composição química da mistura. Seguidamente, a mistura proveniente da pré-homogeneização é moída em moinhos de bolas e o produto resultante é um material muito fino tipicamente designado por farinha ou crú [7].

1.2.2. Produção de clínquer

Esta etapa do processo é considerada a mais importante e crítica quer em termos da qualidade e custo do produto final, quer de emissões de poluentes atmosféricos [5].

O crú é introduzido na parte superior da torre de ciclones, circulando em contracorrente com os gases quentes provenientes do forno. Neste processo ocorre a activação dos silicatos através da libertação da água de constituição das argilas e a calcinação de cerca de 40% do CaCO_3 , isto é, a sua decomposição em óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO_2). Quando o crú atinge a base da torre de ciclones possui uma temperatura de aproximadamente 800-850°C [5]. O aumento da capacidade de produção de clínquer pode ser obtido adicionando um pré-calcinador entre a torre de ciclones e o forno rotativo, o qual recebe o ar quente proveniente do arrefecedor para que se realize a combustão e onde é introduzido 65% da quantidade total de combustível [5]. Deste modo, permite aumentar significativamente o grau de decomposição do crú antes da sua entrada no forno, dado que cerca de 90-95% do CaCO_3 é decomposto [5, 6]. O forno rotativo consiste num tubo em chapa de aço, colocado na horizontal com uma inclinação entre 3 a 4% e está animado de rotação (1 a 4 ciclos por minuto) para favorecer o avanço dos materiais no seu interior [6].

Na Tabela 1 estão apresentadas as principais reacções químicas que ocorrem durante a formação do clínquer. A 1200°C combina-se o CaO com o Al_2O_3 e o Fe_2O_3 para a formação do aluminato tricálcico, C_3A , e do aluminoferrato tetracálcico, C_4AF . Entre 1200°C a 1300°C, combina-se parte do CaO com o SiO_2 para formar o silicato bicálcico ou belite, C_2S . Na zona de clinquerização ou zona de sinterização, entre 1300°C a 1450°C, as fases de alumínio e ferro são parcialmente fundidas surgindo uma fase líquida que constitui cerca de 20 a 30% da mistura. Da formação desta fase líquida depende, em grande parte, a boa formação das fases de silicatos e, por isso os óxidos de alumínio e ferro possuem a designação de fundentes. Assim, as reacções passam a ocorrer num estado semi-sólido criando as condições necessárias à formação do silicato tricálcico ou alite, C_3S . Forma-se o C_3S por reacção do excesso de CaO com parte do C_2S na presença da fase líquida. O material permanece na zona de clinquerização entre 10 a 15 minutos e são formados, no estado semi-sólido característico desta zona, nódulos de clínquer com diâmetro entre 3 a 20 mm, que solidificam

completamente durante o arrefecimento [6]. As principais transformações químicas e mineralógicas que ocorrem durante a produção do clínquer são apresentadas esquematicamente na Figura 1.

Tabela 1. Principais reacções químicas que ocorrem durante a formação do clínquer de cimento Portland. Adaptado de [6].

Designação	Temperatura (°C)	Reacção [6]
Calcinação	<1000	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$
Formação de C_3A	1200	$3CaO + Al_2O_3 \rightarrow Ca_3Al_2O_6$
Formação de C_4AF	1200	$4CaO + Al_2O_3 + Fe_2O_3 \rightarrow Ca_2AlFeO_5$
Formação de C_2S	1200-1300	$2CaO + SiO_2 \rightarrow Ca_2SiO_4$
Formação de C_3S	1400-1500	$CaO + 2CaOSiO_2 \rightarrow Ca_3SiO_5$

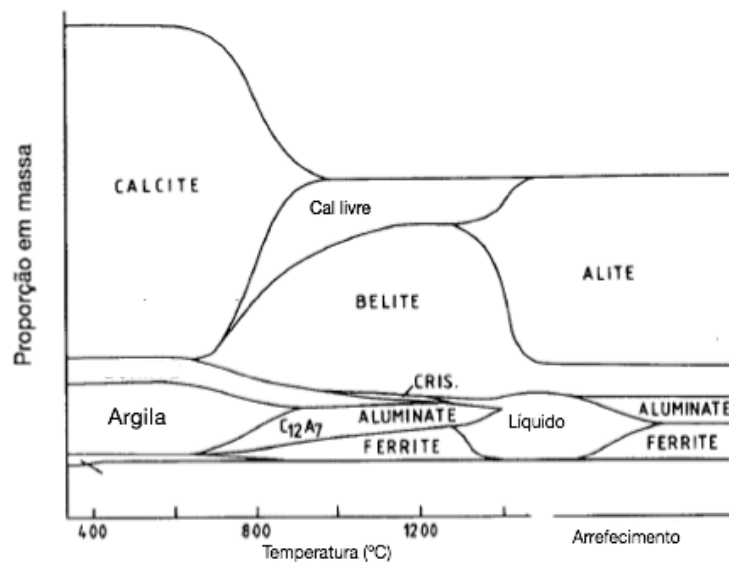


Figura 1. Representação esquemática das principais transformações de fases que ocorrem durante a produção do clínquer de cimento Portland. Adaptado de [6].

O arrefecimento do clínquer inicia-se a cerca de 4/5 do fim no forno e prossegue no arrefecedor até à temperatura ambiente. O calor libertado no arrefecimento é recuperado, sendo que todo o ar de arrefecimento é utilizado como ar de combustão no forno (ar secundário) e no pré-calcinador (ar terciário) [5]. É importante que o arrefecimento do clínquer seja rápido com o objectivo de estabilizar as fases reactivas como a alite evitando que esta se transforme em fases polimórficas da belite [6].

1.2.3. Moagem do clínquer com gesso e aditivos

A última fase do processo de produção consiste na moagem conjunta do clínquer com gesso (CaSO_4) em moinhos de bolas ou de esferas para formar o cimento. O gesso tem a função de regulador de presa porque retarda a hidratação do C_3A , diminuindo a possibilidade de ocorrência de fenómenos de presa instantânea. Por outro lado, aumenta as propriedades de resistência à compressão, especialmente em idades iniciais porque acelera a hidratação dos silicatos de cálcio [6]. A norma NP EN 197-1: 2012, define 5% como a quantidade máxima de gesso que pode ser adicionada ao cimento. O cimento Portland especificado na norma NP EN 197-1: 2012 é constituído no mínimo por 95% de clínquer e no máximo por 5% de gesso [1].

Nesta etapa também podem ser adicionados aditivos que substituem parcialmente o clínquer, reduzindo a proporção de clínquer no cimento, ou seja, diminuindo o factor clínquer/cimento. De acordo com a norma NP EN 197-1: 2012, os aditivos que podem ser utilizados são: a escória granulada de alto-forno provenientes da indústria siderúrgica do aço, as pozolanas naturais calcinadas, as cinzas volantes provenientes de centrais termoeléctricas, a sílica de fumo, a pozolana natural, o xisto cozido e o filer calcário [1].

1.3. Produção mundial

De acordo com a *European Cement Association*, estima-se que a produção mundial de cimento em 2013 foi, aproximadamente, 4 bilhões de toneladas, traduzindo-se num aumento de 9.4% face à produção em 2012 [8]. Em 2013, a China representava 58.6% da produção mundial de cimento, ou seja, representava mais de metade da produção mundial [8]. Devido à utilização do betão como principal material de construção [9] perspectiva-se que a produção mundial de cimento aumente 0.8 a 1.2% anualmente, atingindo, aproximadamente, 3.7 a 4.4 bilhões de toneladas em 2050 (Figura 2) [2, 10, 11].

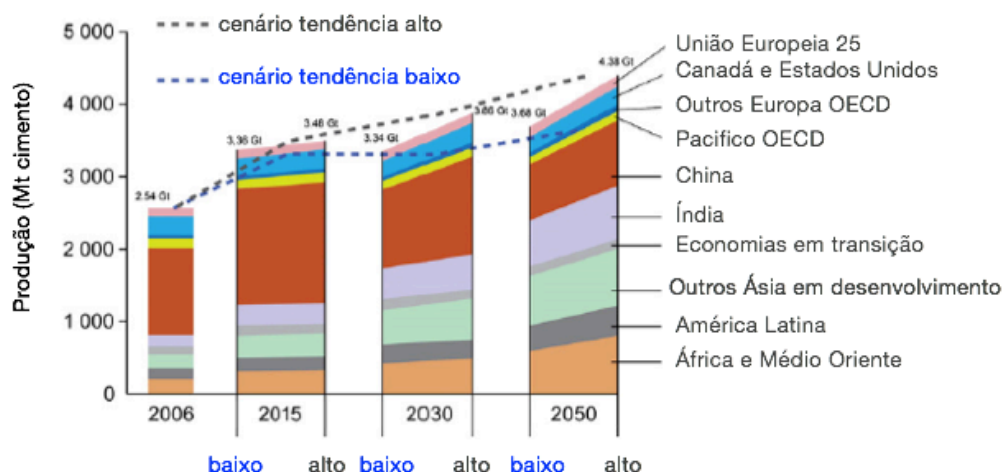


Figura 2. Produção mundial de cimento [11]. Nota: OECD é o acrónimo de *Organization for Economic Co-operation and Development*.

2. Impacto ambiental da indústria cimenteira

2.1. Emissões de CO₂ na produção de cimento Portland

A nível mundial, tem-se assistido à preocupação acentuada quer com o aumento da concentração de CO₂ na atmosfera, quer com a forma como a indústria cimenteira tem contribuído significativamente para este fenómeno uma vez que, por cada tonelada de cimento produzida são emitidos, aproximadamente, 970 Kg de CO₂, representando 5% das emissões de CO₂ antropogénicas a nível global [2, 12, 13]. De acordo com o *World Business Council for Sustainable Development* (WBCSD) [14], aproximadamente, 40% das emissões totais de CO₂ são provocadas pela queima de combustíveis fósseis e 50% das emissões totais de CO₂ (ou 540 Kg CO₂/t de clínquer produzido [11, 12]) são provocadas pela calcinação do carbonato de cálcio (CaCO₃). Uma fonte indirecta de emissão de CO₂ é o consumo de electricidade e o transporte de matérias-primas, representando, aproximadamente, 10% das emissões totais de CO₂.

2.2. Cimentos alternativos

O clínquer de cimento Portland convencional contém entre 50-70% de C₃S sendo constituído, no mínimo, por 65% em peso de CaO. Na produção de clínquer Portland é necessário cerca de 1250 Kg de calcário (CaCO₃) por cada tonelada de clínquer produzido e uma temperatura de clinquerização aproximadamente de 1450°C [6].

Sendo o objectivo central da indústria cimenteira a redução da quantidade de emissões de CO₂ provenientes da sua produção, esta tem vindo a aplicar as seguintes medidas: i) eficiência energética, quer térmica, quer eléctrica; ii) combustíveis alternativos aos tradicionais; iii) substituição parcial do clínquer por materiais cimentícios suplementares [15]. Por outro lado, têm vindo a ser desenvolvidas alterações a nível da composição química do clínquer através da redução da incorporação de calcário na matéria-prima. Neste sentido, o desenvolvimento de cimentos alternativos é considerado uma alternativa promissora para reduzir o impacto ambiental da indústria cimenteira. Em seguida, apresenta-se uma breve descrição de alguns cimentos alternativos, nomeadamente, o cimento rico em belite, o cimento sulfoaluminato-belítico, o cimento sulfoferroaluminato-belítico, o cimento supersulfatado e o cimento Solidia®. Qualquer alternativa ao cimento Portland, além de permitir a redução das emissões de CO₂ para a atmosfera tem de apresentar, necessariamente, características semelhantes em termos de facilidade de utilização, propriedades físicas e químicas, desempenho mecânico e custo. Por outro lado, é importante que as alternativas desenvolvidas sejam possíveis de produzir nas infra-estruturas fabris nas quais o cimento Portland é produzido com vista a uma implementação mais rápida e eficiente.

2.2.1. Cimento rico em belite

O cimento rico em belite tem sido considerado uma alternativa promissora para uma indústria cimenteira mais sustentável porque permite reduzir 10% das emissões de CO₂ comparativamente à produção de cimento Portland convencional [13, 16-18].

O clínquer do cimento rico em belite apresenta como fase principal o C₂S (acima de 50%, em peso) e possui também C₃S (10-20% [16]), C₃A e C₄AF. Assim, este clínquer possui menor teor de CaO e portanto a quantidade de calcário incorporada na matéria-prima é menor, comparativamente com a produção de clínquer Portland. Deste modo, verifica-se uma redução das emissões de CO₂ provenientes da decomposição do calcário (500 Kg CO₂/t de clínquer produzido). Por outro lado, é possível obter este clínquer a uma temperatura de cerca de 100°C inferior à temperatura de clinquerização do clínquer Portland, reflectindo-se numa menor quantidade de combustível consumido e por isso as emissões de CO₂ que advém da queima de combustível são menores [17]. No entanto, o clínquer rico em belite possui baixa hidraulicidade pois a sua reacção de hidratação é muito lenta e conseqüentemente possui baixa resistência mecânica a idades iniciais comparativamente com o cimento Portland [18]. Portanto, é necessário proceder à activação do cimento rico em belite, designadamente, através dos seguintes métodos: estabilizando os polimorfos de alta temperatura do C₂S, nomeadamente, os polimorfos α; incorporando uma fase mais reactiva como o sulfoaluminato de cálcio, C₄A₃\$, também designado por ye'elinite, produzindo cimento sulfoaluminato-belítico; ou através da combinação dos métodos anteriores [19].

O C₂S apresenta cinco formas polimórficas (γ, β, α_L', α_H' e α) e as transformações polimórficas em função da temperatura estão apresentadas na Figura 3, sendo que o polimorfo β-C₂S é o que está presente no cimento Portland convencional. Como as fases α são mais reactivas comparativamente com a fase β, a activação do cimento belítico reside principalmente na estabilização destas fases [16]. A estabilização dos polimorfos α é conseguida através da adição de pequenas quantidades de estabilizadores químicos ou através do rápido arrefecimento entre 1300°C a 900°C [20]. Os estabilizadores químicos utilizados são, por exemplo, K₂O, Na₂O, SO₃, BeO₃, FeO₃, Cr₂O₃ e BaO [16].

Chartterjee [16] menciona valores de resistência mecânica para clínqueres belíticos com diferentes estabilizadores químicos.

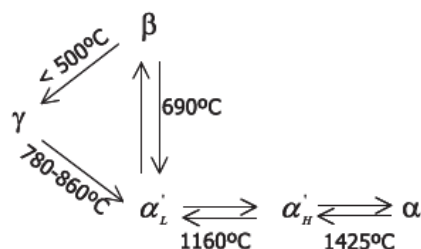


Figura 3. Transformações polimórficas do C₂S puro em função da temperatura. Adaptado de [6].

2.2.2. Cimento sulfoaluminato-belítico

O cimento sulfoaluminato-belítico tem sido desenvolvido e produzido na China à escala industrial desde 1970. Este cimento tem sido considerado uma alternativa na redução da emissão de CO_2 [18, 19] pois na sua produção parte do CaCO_3 é substituído por sulfato de cálcio, C_2S , para se obter ye'elímite, $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ [19].

A produção de cimento sulfoaluminato-belítico emite aproximadamente 600 kg de CO_2 /t de cimento produzido ou seja permite reduzir acima de 35% as emissões de CO_2 comparativamente com a produção de cimento Portland, como consequência do menor conteúdo de calcário na matéria-prima devido à sua parcial substituição por sulfato de cálcio, menor temperatura de clinquerização (~1250°C) e maior facilidade de moagem [19].

O cimento sulfoaluminato-belítico pode ser classificado como um cimento rico em belite pois contém mais de 50% de C_2S , em peso [19]. As principais fases presentes no clínquer sulfoaluminato-belítico são: C_2S (50-60%), $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ (20-30%), CA (10%) e C_{12}A_7 (10%). A ye'elímite, $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, e as fases de aluminatos são responsáveis pelas resistências mecânicas iniciais e o C_2S é responsável pela resistência a idades avançadas [19]. A resistência à compressão a 28 dias registada por estes cimentos é 27 MPa [21].

2.2.3. Cimento sulfoferroaluminato-belítico

O cimento sulfoaluminato-belítico geralmente apresenta elevada resistência mecânica a idades iniciais (1 ou 2 dias após início da hidratação) devido à elevada reactividade da fase sulfoaluminato de cálcio, $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$. No entanto, a resistência mecânica a idades avançadas (após 28 dias) é baixa. Esta desvantagem pode ser ultrapassada através da estabilização dos polimorfos de elevada temperatura da belite ($\alpha\text{-C}_2\text{S}$) à temperatura ambiente através da adição de pequenas quantidades de determinados activadores como, por exemplo, Na, K, S ou B. A Lafarge patenteou cimentos sulfoaluminato-belíticos com ~30% de $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ e adição de óxido bórico, B_2O_3 , com a designação Aether™ [21]. Estes cimentos são designados por cimentos sulfoferroaluminato-belíticos [18].

A produção de cimentos sulfoferroaluminato-belíticos permite a redução de 20 a 30% da emissão de CO_2 comparativamente com a produção de cimento Portland. O clínquer é obtido com menor quantidade de CaCO_3 incorporada na matéria-prima, a uma temperatura de clinquerização entre 1200°C e 1250°C e a energia eléctrica despendida na etapa de moagem é menor comparativamente com o cimento Portland [22].

O clínquer sulfoferroaluminato-belítico é constituído pelas seguintes fases: entre 40 a 75% de C_2S , entre 15 a 35% de $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ e entre 5 a 25% de C_4AF . O clínquer é moído e misturado com 6% de gesso para se obter o cimento sulfoferroaluminato-belítico. A hidratação deste tipo de cimento pode ser dividida em duas fases. Na primeira fase, a principal fase reactiva é a ye'elímite ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$) que reage com a água e gesso para formar etringite, AFt ($\text{C}_6\text{A}_3\text{S}_3\text{H}_{32}$), o principal produto de hidratação e responsável pela resistência inicial. Na segunda fase, as principais fases reactivas são o C_2S e o

C₄AF. A hidratação destas fases origina, essencialmente, o gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e gel de aluminato hidratado (C-A-H). Os produtos de hidratação minoritários são a portlandite (CH) e o monossulfato de cálcio, AFm [22]. A resistência à compressão média a 28 dias apresentada por este cimento é aproximadamente 70 MPa [22].

2.2.4. Cimentos supersulfatados

Os principais constituintes dos cimentos supersulfatados são: 70-90% de escórias de alto forno granuladas; 10-20% de sulfato de cálcio e uma quantidade inferior a 5% de um activador alcalino, geralmente, o cimento Portland convencional ou o clínquer de cimento Portland convencional [23].

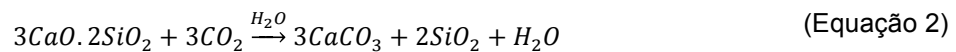
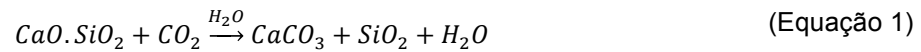
Devido ao elevado conteúdo em escória de alto forno, o processo de produção deste cimento não requer a etapa de clinquerização e assim emite menos 73 a 90% de CO₂ por tonelada de cimento produzido comparativamente com a produção de cimento Portland convencional [24]. Por conseguinte, o único equipamento necessário à produção deste clínquer é o equipamento de moagem. No total, é emitido aproximadamente 57 Kg de CO₂/t de cimento supersulfatado produzido [25].

A mistura do cimento supersulfatado com a água desencadeia as reacções de hidratação dos seus constituintes. Os principais produtos de hidratação são a etringite (AFt) e o gel de silicato de cálcio hidratado C-S-H. Comparativamente com o cimento Portland convencional, forma-se uma grande quantidade de etringite, sendo esta a principal fase responsável pelo desenvolvimento da resistência mecânica inicial. Os produtos minoritários formados são o monossulfato de cálcio (AFm) e a hidrotalcite (M₆ACH₁₂) [23]. Este cimento apresenta uma resistência à compressão a 28 dias equivalente a 58 MPa [26].

2.2.5. Cimento Solidiatech[®]

O cimento Solidia[®] com patentes US 2013/0122267 A1 [27] e US/2012/0312194 [28] é constituído principalmente por fases de silicato de cálcio que contém baixo teor de CaO como a wollastonite/pseudowollastonite (CaO.SiO₂ ou CS) e rankinite (3CaO.2SiO₂ ou C₃S₂). Deste modo, o cimento Solidia[®] possui aproximadamente 42 a 48% em peso de CaO. Então, a produção de cimento Solidia[®] requer aproximadamente menos 50% de CaCO₃. Tal traduz-se na emissão de cerca 375 kg de CO₂/t de cimento Solidia[®] produzido proveniente da descarbonatação do calcário. A temperatura de clinquerização é 1200°C reflectindo-se na redução de combustível consumido. Assim, a produção de cimento Solidia[®] emite apenas 190 kg de CO₂ proveniente da queima de combustíveis (comparativamente com os 270 kg de CO₂ que são libertados pela queima de combustíveis na produção de cimento Portland). Em síntese, a produção de cimento Solidia[®] emite 565 Kg de CO₂/t de cimento Solidia[®] produzido, menos 30% de CO₂ comparativamente com a produção de cimento Portland [29, 30].

O cimento Solidia[®] não possui propriedades hidráulicas porque as fases wollastonite, pseudowollastonite e rankinite, cuja reactividade hidráulica é extremamente reduzida ou nula. A natureza não-hidráulica deste cimento elimina a necessidade de adição de gesso como regulador de presa [30]. A presa e o endurecimento do cimento Solidia[®] derivam da reacção entre os silicatos de cálcio e o CO₂, em meio aquoso, de acordo com as equações abaixo apresentadas [30]. Os produtos resultantes da reacção são a calcite (CaCO₃) e a sílica amorfa (SiO₂) [29, 30].



3. Hidratação do cimento Portland

Os quatro principais constituintes do clínquer de cimento Portland são: alite (C₃S), belite (C₂S), aluminato tricálcico (C₃A) e aluminoferrato tetracálcico (C₄AF). A alite e a belite são as fases mais importantes, constituindo cerca de 70% em peso do clínquer [6].

A mistura dos constituintes do cimento anidro com a água desencadeia reacções químicas de hidratação que ocorrem simultaneamente, a velocidades distintas e que se influenciam mutuamente, originando alterações químicas, físicas e mecânicas do sistema. Macroscopicamente, a hidratação é o processo pelo qual uma suspensão fluída se transforma num sólido rígido, à temperatura ambiente, sem necessidade de aquecimento ou de outros processos auxiliares e ocorre sem variações de volume significativas [31]. Na hidratação considera-se um rácio água/cimento típico entre 0.3-0.6 [6].

O estudo dos mecanismos que governam a processo de hidratação é absolutamente central no desenvolvimento de novos sistemas cimentícios [31].

O mecanismo de hidratação do cimento Portland é complexo e actualmente não está completamente esclarecido, existindo vários modelos sobre os fenómenos envolvidos. Para uma melhor compreensão do mecanismo que governa a hidratação, Scrivener (1989) elaborou um esquema do desenvolvimento da microestrutura durante as várias etapas de hidratação de uma partícula de cimento e que foi citado por Taylor [6]. Nos primeiros 10 minutos após a adsorção da água na superfície da partícula de cimento anidro (Figura 4a) ocorre essencialmente a reacção do C₃A com o gesso em solução. À superfície da partícula forma-se um gel rico em aluminatos e a partir deste desenvolvem-se cristais curtos de trissulfoaluminato de cálcio ou etringite (AFt). O C₃S inicia a sua reacção com a água, formando-se um gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e hidróxido de cálcio ou portlandite (CH). A aproximadamente 10 horas de hidratação (Figura 4b) prossegue a reacção da água com o C₃S e C₂S originando-se a formação de uma camada adicional de C-S-H em torno da partícula a uma distância de 1 µm que denomina-se por C-S-H "exterior". Seguidamente, ocorre a hidratação secundária dos aluminatos de cálcio, C₃A e C₄AF, originando-se compostos aciculares longos de tri-sulfoaluminato de cálcio hidratado, AFt (Figura 4c). As reacções de hidratação dos silicatos continuam a desenvolver-se, sendo que a do β-C₂S torna-se progressivamente mais

significativa. O C-S-H que se começa a formar designa-se por “interior” pois deposita-se dentro da camada de hidratação formada nas etapas anteriores. No período entre 1 a 3 dias (Figura 4d), continua a formar-se C-S-H “interior” com diminuição progressiva do espaço livre entre a camada de hidratação e a partícula não hidratada. Aparece uma nova fase de aluminato designada por monosulfoaluminato de cálcio hidratado, AFm. As reacções de hidratação prosseguem ao longo de anos, continuando a formar-se principalmente CSH “interior” adicional a partir do β -C₂S (Figura 4e) [6].

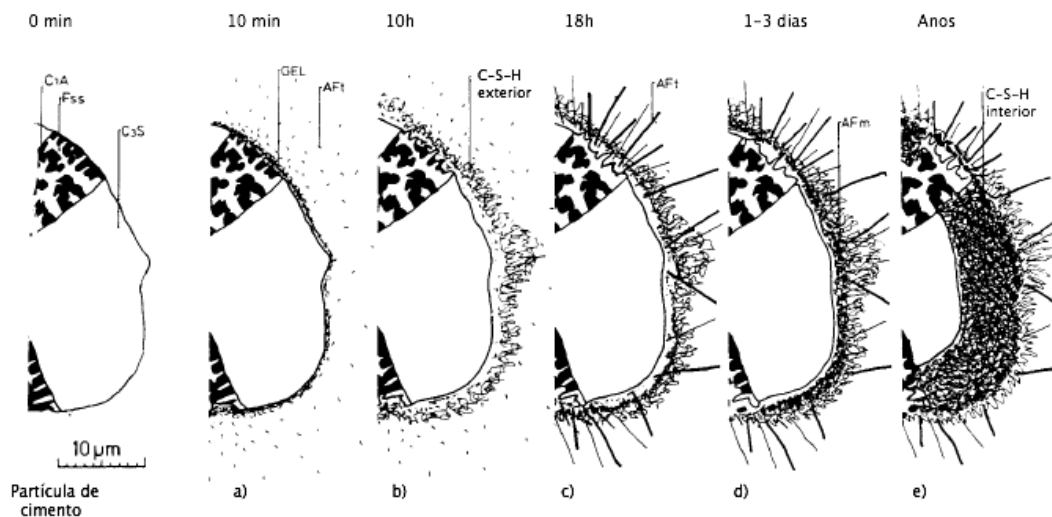
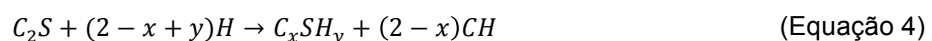
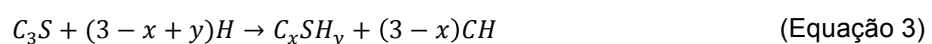


Figura 4. Etapas de hidratação de uma partícula de cimento. Adaptado de [6].

As equações 3 e 4 [32] apresentam as reacções de hidratação dos silicatos de cálcio, C₃S e C₂S, respectivamente, originando os dois principais produtos de hidratação: uma fase pouco cristalina ou amorfa designada por gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e uma fase cristalina denominada por hidróxido de cálcio ou portlandite (Ca(OH)₂ ou CH) [6].



Em que x corresponde ao rácio C/S e y é o rácio H/S associados à fase C-S-H. Portanto, o C-S-H numa pasta de cimento Portland convencional tem uma estequiometria variável que depende de diversos factores, nomeadamente, composição do cimento, rácio água/cimento e presença de aditivos [6].

Após 28 dias de hidratação, o cimento Portland convencional forma tipicamente 40 a 50 % em peso de C-S-H [33-35], e entre 25 a 35% em peso de CH [36, 37]. O C-S-H é o principal responsável por conferir durabilidade e resistência mecânicas à pasta de cimento Portland [33, 37-39] enquanto a portlandite tem pouca contribuição para a resistência e por isso em termos desta propriedade é um produto indesejado [40].

3.1. Reactividade hidráulica das principais fases do clínquer

A Figura 5 apresenta a cinética de hidratação típica de pastas de fases puras de C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF . O C_3S reage rapidamente com a água determinando o tempo de presa e é a fase mais importante para o desenvolvimento de resistência mecânica sendo que a idades até aos 28 dias é a fase mais importante. A cinética e o mecanismo de hidratação do C_2S são semelhantes à do C_3S , excepto que o C_2S hidrata mais lentamente. Por outro lado, os produtos de hidratação são semelhantes no entanto origina uma quantidade de portlandite inferior da resultante da hidratação do C_3S [6]. Dado que a contribuição da hidratação do C_2S ocorre a taxa mais lenta, esta fase contribui pouco para a resistência mecânica durante os primeiros 28 dias. Contudo, contribui para as resistências a longo prazo. Por sua vez, o C_3A tende a hidratar muito rapidamente originando uma presa instantânea com baixa resistência mecânica. Esta reacção pode ser controlada pela adição de gesso durante a etapa de moagem [6, 41]. O C_3S e o C_3A são as fases mais reactivas, apresentando um grau de hidratação a 1 dia entre 40 a 60% e 20 a 80%, respectivamente [31]. Aproximadamente, 70% do C_3S reage a 28 dias e praticamente todo a um ano. O C_2S possui um grau de hidratação de cerca 30% a 28 dias e 90% a um ano [6]. A fase ferrítica, C_4AF , apresenta um grau de hidratação de aproximadamente 40% a 1 dia de hidratação [31].

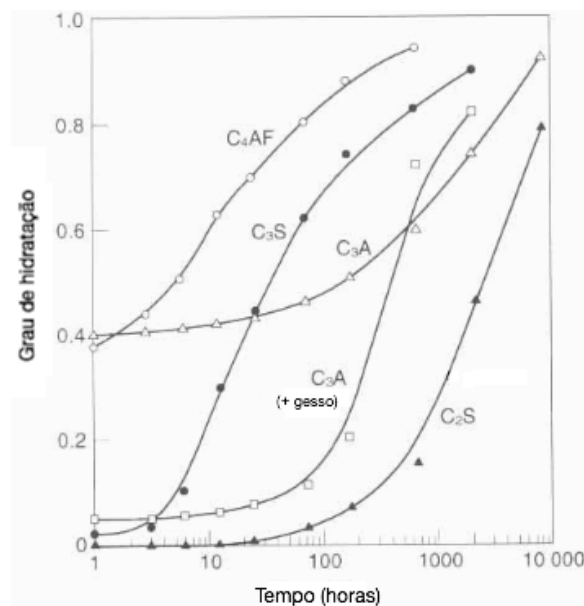


Figura 5. Cinética de hidratação dos constituintes principais do clínquer. Adaptado de [4].

O desenvolvimento de resistência mecânica de uma pasta de cimento verifica-se à medida que ocorrem as reações de hidratação, conduzindo à presa e endurecimento da pasta. Uma das propriedades mais importantes de uma pasta de cimento é a sua resistência à compressão num betão. Pela Figura 6 é possível ter uma noção da contribuição de cada fase do clínquer Portland para a resistência à compressão numa pasta de cimento. O desenvolvimento de resistência à compressão deve-se principalmente à hidratação dos silicatos C_3S e C_2S [41], sendo que cada uma destas fases contribui para a resistência a idades distintas como referido anteriormente. O C_3A contribui para o

desenvolvimento de resistência à compressão apenas em idades muito iniciais (1 dia), enquanto o C_4AF não contribui significativamente para esta propriedade [6, 41].

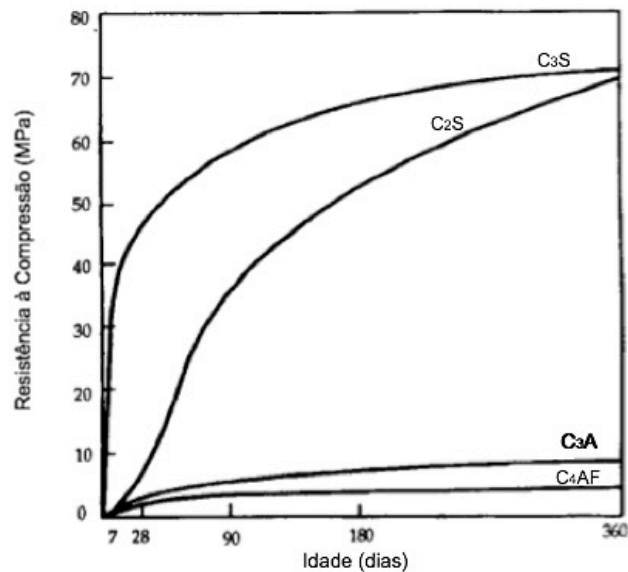


Figura 6. Contribuição dos constituintes principais do clínquer para o desenvolvimento de resistência mecânica da pasta de cimento. Adaptado de [41].

4. Revisão Bibliográfica

4.1. Propriedades do Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H)

Devido à importância do gel C-S-H como componente activo da pasta de cimento Portland, tem sido largamente estudado nas últimas décadas. Contudo, a sua estrutura não está completamente esclarecida e continua a ser tópico de debate [35, 42-46]. As principais dificuldades no estudo do gel C-S-H estão intimamente relacionadas com a intrínseca complexidade da sua estrutura, nomeadamente, tamanho nanométrico das suas partículas (o gel C-S-H apresenta-se como nanopartículas cujo diâmetro médio é 5 nm [47]), estequiometria variável, estrutura pouco cristalina ou amorfa e ao facto do grau de desordem da estrutura ser variável com o rácio C/S [45, 46]. O C-S-H produzido sinteticamente, com a flexibilidade de ser produzido com diversos rácios C/S, tem sido sugerido como um modelo de estudo do gel C-S-H produzido por hidratação do cimento Portland convencional [48]. Na literatura é possível encontrar a descrição de diferentes métodos de produção [49].

O conhecimento acerca da estrutura molecular do C-S-H advém de comparações com silicatos de cálcio hidratados cristalinos. A 1.4-nm tobermorite e a jenite são considerados os modelos mais apropriados (com estequiometria $Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 8H_2O$ e $Ca_9(Si_6O_{18})(OH)_6 \cdot 8H_2O$, respectivamente) [6, 35, 43, 50]. A 1.4-nm tobermorite (Figura 7a) apresenta uma estrutura lamelar composta por uma intercamada de Ca-O, entre duas cadeias de silicatos infinitas que se repetem em intervalos de três unidades de tetraedros de silicatos (i.e., *dreierketten*), com comprimento 0,73 nm. Dois destes tetraedros partilham dois átomos de oxigénio com a intercamada de Ca-O, enquanto o

terceiro é um tetraedro ponte porque partilha apenas um átomo de oxigénio com a intercâmara de Ca-O. Existem catiões Ca^{2+} e moléculas de H_2O no espaço intracamada. A jenite (Figura 7b) apresenta uma estrutura semelhante à da 1.4-nm tobermorite, no entanto, uma diferença importante entre estes dois minerais, é que na jenite cerca de metade dos oxigénios da intercâmara Ca-O não estão ligados à cadeia de silicatos mas sim a grupos OH^- e portanto existem ligações Ca-OH [6, 42, 43, 50]. A 1.4-nm tobermorite apresenta rácio C/S igual a 0.83 e a jenite apresenta rácio C/S igual a 1.5 [6, 44, 51].

A estrutura *dreierketten* é aplicável a outros materiais como, por exemplo, a wollastonite (CaSiO_3) com rácio C/S igual a 1 [6, 35].

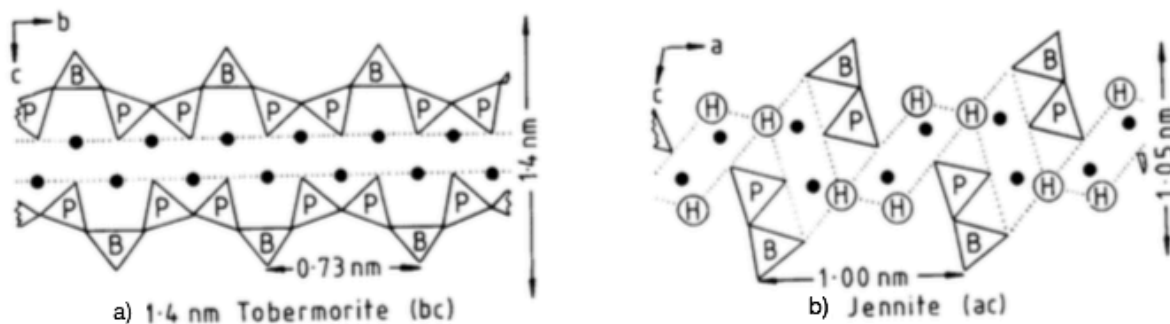


Figura 7. Representação esquemática a) 1.4-nm tobermorite; b) jenite. As bolinhas a preto correspondem a átomos de cálcio na intercâmara; P e B correspondem a tetraedros empilhados e em ponte, respectivamente; H corresponde a grupos hidroxilo. Adaptado de [6].

O cimento Portland possui rácio C/S com valor igual a 3.0 ± 0.2 [40]. O gel C-S-H presente na pasta de cimento Portland apresenta uma estequiometria variável com rácio C/S entre 0.8 e 2 [45] e um valor médio de 1.7 [33, 34, 42-45, 51]. O excesso de CaO está presente como portlandite, CH [40]. O gel C-S-H apresenta valores baixos de rácio C/S ($\text{C/S} \approx 0.7-0.8$) quando obtido por hidratação do cimento Portland em mistura com materiais cimentícios suplementares ricos em sílica, nomeadamente, sílica de fumo ou cinzas volantes [35, 45].

A 1.4-nm tobermorite apresenta rácio C/S igual a 0.83, enquanto o gel C-S-H obtido da hidratação do cimento Portland convencional tem rácio C/S igual a 1.7. O aumento do rácio C/S no gel C-S-H obtido por hidratação do cimento Portland convencional, comparativamente com o da 1.4-nm tobermorite, pode ser explicado através da remoção aleatória dos tetraedros ponte da cadeia de silicatos originando lacunas e aumentando a desordem da estrutura [6, 42-44]. A omissão de tetraedros ponte na estrutura “*dreierketten*” da tobermorite origina cadeias de silicatos finitas com segmentos de 2, 5, 8, ..., $(3n-1)$ tetraedros de SiO_4 , em que n é um número inteiro [6, 50]. Este mecanismo é a característica principal da maior parte dos modelos que explicam o C-S-H que têm como base a estrutura da tobermorite [35, 48, 50].

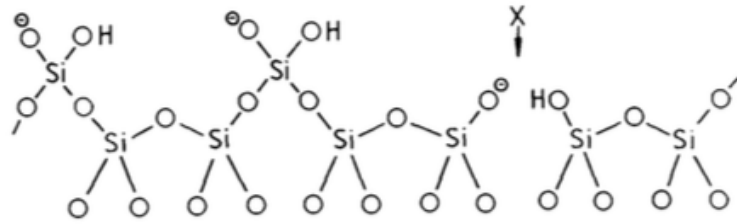


Figura 8. Cadeia de silicatos presente na 1.4-nm tobermorite. Na estrutura da tobermorite, os átomos de oxigénio na base da figura fazem parte da intercamada CaO_2 . Os tetraedros inferiores são designados por tetraedros emparelhados e os tetraedros superiores são designados por tetraedros ponte. Um tetraedro ponte é removido na posição X. Adaptado de [6].

Outra possibilidade de aumentar o rácio C/S no gel C-S-H obtido por hidratação do cimento Portland convencional, comparativamente com o da 1.4-nm tobermorite é explicada através da presença de estruturas do tipo jenite. Taylor sugeriu que o gel C-S-H numa pasta de cimento consiste numa estrutura em camadas que contém uma mistura de 1.4-nm tobermorite e jenite [6, 45, 48]. No entanto, até à actualidade, não existe um consenso acerca da estrutura exacta do gel C-S-H para rácios C/S elevados (>1.5) [45]. Por outro lado, existe consenso de que a estrutura do C-S-H é composta essencialmente por estruturas de tobermorite para qualquer valor de rácio C/S [45]. Ao longo das últimas décadas, muitos modelos baseados na estrutura da tobermorite têm sido propostos para explicar a estrutura do gel C-S-H [35, 42, 44, 45, 50, 51].

O rácio C/S é uma medida de defeitos pontuais (lacunas) na cadeia de silicatos [47]. Com a remoção de tetraedros de silicatos com o objectivo de aumentar o rácio C/S, verifica-se que o grau de cristalinidade da estrutura molecular diminui [6, 43, 47].

A Figura 9 apresenta imagens obtidas por Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM). Na Figura 9a) obtida para uma amostra de C-S-H sintético com rácio C/S 0.86, é possível observar o alinhamento das cadeias de silicatos na sua estrutura. O efeito de ondulação representa a repetição de um motivo das cadeias de silicatos que está associado fortemente à estrutura “dreierketten” [52]. Na Figura 9b) obtida para uma amostra de C-S-H com rácio C/S 1.7 resultante da hidratação de uma pasta de C_3S , demonstra que o aumento da quantidade de defeitos na cadeia de silicatos reduz a ordem a curta distância da estrutura. Deste modo, verifica-se que partindo de baixos valores de rácio C/S para valores mais elevados, a estrutura modifica-se de lamelar para uma estrutura amorfa comparável à estrutura de um vidro [47].

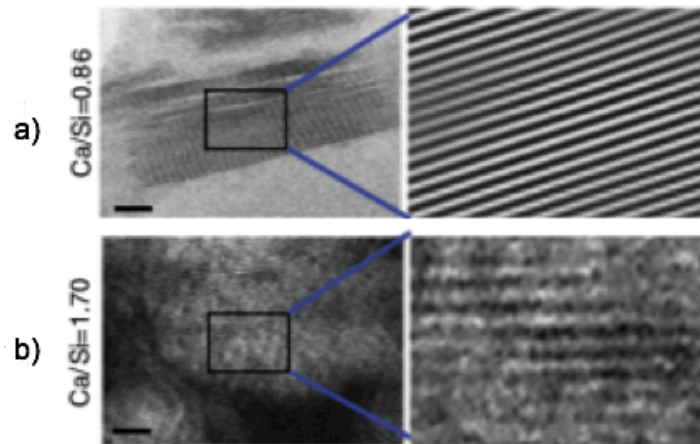


Figura 9. Imagem obtida por TEM a) C-S-H sintético com rácio C/S 0.86; b) C-S-H com rácio C/S 1.7 resultante da hidratação de uma pasta de C₃S. Adaptado de [47].

A técnica de ressonância magnética nuclear de estado sólido com rotação da amostra em torno do ângulo mágico (RMN-MAS) com núcleo ²⁹Si permite o estudo da hidratação das fases de silicatos porque o desvio químico indica o grau de polimerização dos tetraedros SiO₄⁴⁻. A interpretação dos espectros de RMN-MAS ²⁹Si permite obter informação quantitativa das fracções correspondentes a diferentes espécies Qⁿ, em que, Q é o tetraedro de silicato (SiO₄⁴⁻) e n é a conectividade, ou seja, é o número de oxigénios em ponte (0 ≤ n ≤ 4) [6, 34, 35, 43, 53]. O aumento da conectividade, isto é, o aumento da polimerização dos tetraedros SiO₄⁴⁻, conduz a desvios químicos mais negativos [54].

Os silicatos de cálcio anidros, C₃S e C₂S, contêm apenas espécies Q⁰, isto é, monómeros, que apresentam desvios químicos na região -66 ppm a -74 ppm. Nos espectros de RMN-MAS ²⁹Si de cimento Portland convencional hidratado, a quantidade de espécies Q⁰ associadas às fases C₃S e C₂S, começa a diminuir após algumas horas de hidratação, com formação de espécies Q¹, a aproximadamente -80 ppm, que representam grupos finais de cadeias do gel C-S-H e posteriormente, espécies Q², a aproximadamente -85 ppm, que representam grupos intermédios de cadeias do gel C-S-H. Deste modo, o gel C-S-H obtido por hidratação do cimento Portland convencional contém essencialmente espécies Q¹ e Q² [6, 35, 43, 55-59]. Contudo, o sinal RMN mais intenso provém das espécies Q¹ e portanto a maioria dos tetraedros de silicatos estão organizados em dímeros [34, 43, 45]. Verifica-se que, quer unidades Q³, quer unidades Q⁴, não estão presentes no gel C-S-H obtido por hidratação do cimento Portland convencional [6, 43]. Deste modo, é possível obter informação acerca da formação do gel C-S-H.

O grau de polimerização do C-S-H é dependente do rácio C/S. O grau de polimerização do C-S-H é definido através do comprimento médio das cadeias de silicatos (MCL) e é determinado através de RMN-MAS ²⁹Si [47, 48] através da seguinte equação [48, 50]:

$$MCL = \frac{2(Q^1 + Q^2)}{Q^1} \quad (\text{Equação 5})$$

Chen et al. [50] e Abdolhosseini et al. [47] demonstraram que o comprimento médio das cadeias de silicatos e portanto, a polimerização do C-S-H, diminui com o aumento do rácio C/S (Figura 10).

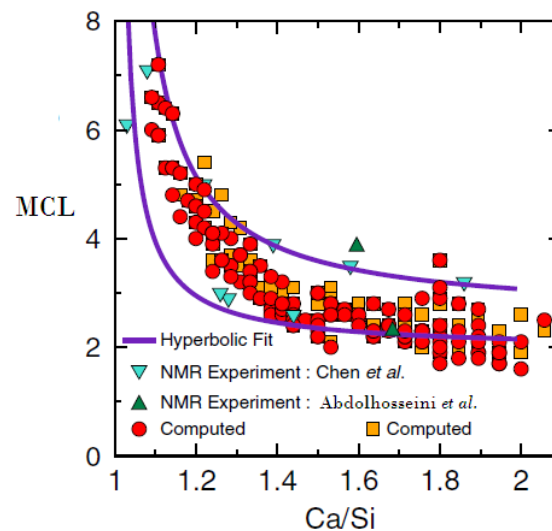


Figura 10. Efeito do rácio Ca/Si no comprimento médio da cadeia de silicatos (MCL). Adaptado de [47].

As propriedades mecânicas do C-S-H variam com o rácio C/S. A técnica de indentação consiste em aplicar uma carga a uma sonda com uma dada geometria, perpendicularmente   superfície a ser ensaiada. A profundidade resultante   registada em função do tempo. A técnica de indentação permite obter informa o   escala da pasta de cimento (microindentação) ou   escala das fases individuais (nanoindentação). A partir da curva carga-deslocamento resultante do ensaio de indentação,   possível obter o módulo de indentação, M . Este está relacionado com o módulo de Young, E , de acordo com a seguinte equa o:

$$M = E(1 - \nu^2) \quad (\text{Equa o 6})$$

Em que, ν   o coeficiente de Poisson que   uma propriedade de domínio elástico do material [60].

Resultados experimentais e de simula o computacional indicam que   medida que o rácio C/S aumenta verifica-se um decréscimo significativo do valor médio do módulo de indentação, M , do C-S-H. Portanto,   medida que o rácio C/S aumenta, aumentam os defeitos nas camadas de silicatos isto  , o comprimento médio das cadeias de silicatos diminui e como consequência a resistência mecânica do C-S-H diminui. Para o C-S-H com rácio C/S 1 e 1.1 observam-se valores de módulo de indentação, M , entre 90-105 GPa, enquanto o C-S-H com rácio C/S 1.7 apresenta valores entre 65-80 GPa (Figura 11) [47]. Assim, o C-S-H com rácio C/S 1 e 1.1 apresentam em média uma resistência mecânica 31% superior comparativamente ao gel C-S-H com rácio C/S 1.7 que resulta da hidrata o do cimento Portland [47].

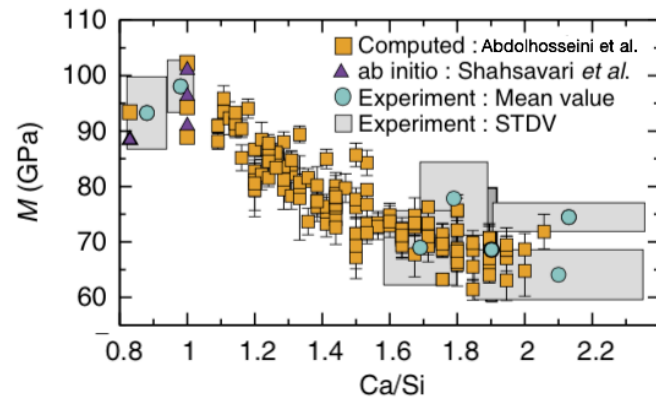


Figura 11. Efeito do rácio C/S nas propriedades mecânicas do C-S-H. Adaptado de [47].

Capítulo II - Técnicas de Análise

1. Fluorescência de Raios-X

1.1. Emissão de Raios-X

Quando um fóton de raios-X interage com um átomo podem ocorrer diversos fenômenos. Um dos fenômenos possíveis é o efeito fotoelétrico que envolve a transferência de energia do fóton para um dos elétrons do átomo, resultando na ejeção do elétron. Consequentemente, o átomo fica ionizado (Figura 12). O subsequente relaxamento do átomo pode ser realizado através de um dos seguintes processos [61]:

- i) O fóton de raios-X é emitido para o exterior do átomo e contribui para a radiação característica. Este processo é denominado por fluorescência de raios-X (FRX).
- ii) O fóton é absorvido pelo próprio átomo, voltando este a ser ionizado numa das camadas exteriores. Este fenômeno é designado por efeito Auger.

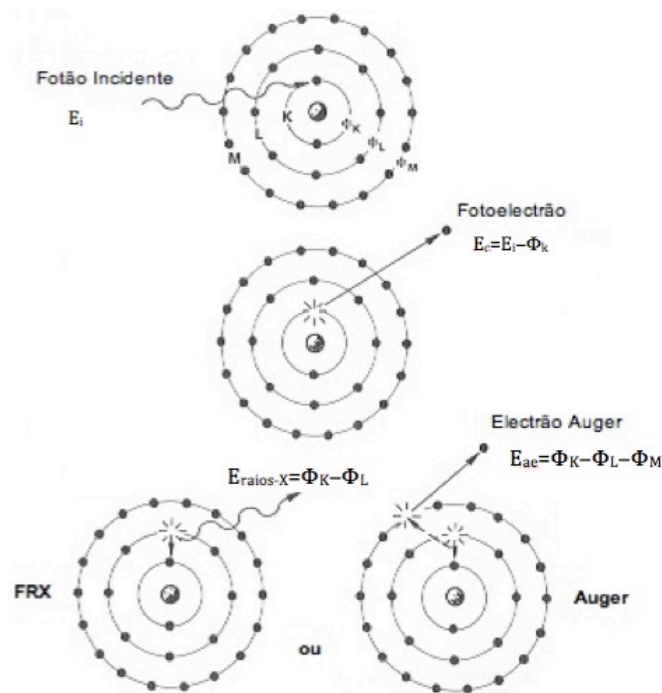


Figura 12 . Efeito fotoelétrico. Adaptado de [62].

Na técnica de FRX, um fóton de raios-X incide sobre o átomo e um elétron de uma orbital mais interna (por exemplo, orbital K) é ejetado, ficando o átomo ionizado. Para que ocorra a ejeção do elétron do átomo, a energia do fóton incidente, E_i , deve ser igual ou superior à energia de ligação do elétron no átomo, Φ . Para um fóton incidente com energia igual a $h\nu$, a seguinte condição deverá ser observada:

$$h\nu \geq \Phi \quad (\text{Equação 7})$$

Em que, h é a constante de Planck e ν é a frequência do fóton. A diferença entre a energia do fóton incidente, E_i , e a energia de ligação do electrão no átomo, Φ , corresponde à energia cinética do electrão ejectado, E_c , agora designado por fotoelectrão [63].

$$E_c = E_i - \Phi \quad (\text{Equação 8})$$

Consequentemente, após a ejeção do electrão, é criada uma lacuna. Esta será preenchida por um electrão de uma orbital mais externa (orbital L ou M) libertando um fóton de fluorescência e criando uma nova lacuna na orbital de onde partiu o electrão. Esta nova lacuna será preenchida por um electrão de uma orbital exterior. Este fenómeno em cascata continua até que todas as transições permitidas se esgotem. O fóton de fluorescência libertado tem energia característica que corresponde à diferença energética entre as duas orbitais envolvidas na transição [62, 63].

Cada elemento químico presente na amostra emite radiação com energia característica e produz uma série de riscas características, isto porque os níveis de energia das diversas orbitais são diferentes para cada elemento e portanto as transições electrónicas serão também distintas. Assim, a energia da radiação emitida é directamente utilizada na identificação do elemento químico. Por outro lado, como a intensidade da radiação emitida é directamente proporcional à concentração do elemento na amostra, a FRX permite obter informação química quantitativa.

1.2. Regras de selecção e riscas características

De acordo com a mecânica clássica, todos os electrões de níveis mais elevados podem potencialmente transferir-se para um nível inferior para preencher a lacuna. No entanto, considerando a mecânica quântica, existem transições permitidas e outras proibidas entre níveis electrónicos, de acordo com um conjunto de regras de selecção. Apenas quando o nível inicial e final obedecem às chamadas regras de selecção é que uma dada transição é permitida. As regras de selecção são as seguintes [61, 63]:

- i) A variação do número quântico principal deverá ser maior ou igual a 1, i.e., $\Delta n \geq 1$.
- ii) A variação do número quântico angular deverá ser ± 1 , i.e., $\Delta l = \pm 1$.
- iii) A variação do momento angular total deverá ser ± 1 ou 0, i.e., $\Delta j = \pm 1$ ou 0.

As transições previstas pelas regras de selecção estão ilustradas na Figura 13. O espectro da série K (radiações características $K\alpha$ e $K\beta$) é emitido pelos átomos cujos electrões transitam directamente das orbitais L e M como representado na Figura 13 [63].

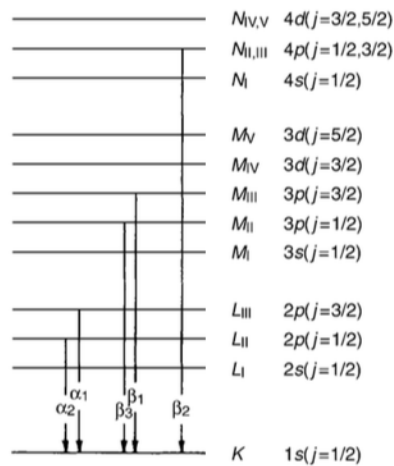


Figura 13. Transições de fluorescência de raios-X formando (a) espectro de emissão K; (b) espectro de emissão L. Adaptado de [64].

Deste modo, qualquer transição que não obedeça a estas regras de selecção é uma transição proibida. Por exemplo, considerando a série espectral K, só as transições $L_{II} \rightarrow K$ e $L_{III} \rightarrow K$ são permitidas, bem como os pares de transições equivalentes que se iniciam nas camadas M e N, conforme mostra a Figura 13. No entanto, existem excepções pois por vezes são observadas transições com $\Delta l = -2$ ou 0 e $\Delta j = -2$, porém nesses casos a probabilidade de ocorrência é muito baixa e as transições são fracas [61].

1.3. Intensidade das riscas. Rendimento de fluorescência

Quando um feixe de fótons interage com a matéria, a emissão de raios-X depende de diversos factores. A intensidade de uma dada emissão depende de três factores:

- i) Probabilidade do fóton incidente ionizar o átomo.
- ii) Probabilidade da lacuna criada ser preenchida por um electrão de um nível superior. Corresponde à probabilidade de transição, responsável, em primeira aproximação, pela intensidade das riscas de uma determinada série.
- iii) Probabilidade de um fóton emitido não ser absorvido pelo átomo/rendimento de fluorescência.

O rendimento de fluorescência, ω , é um dos factores que determina a intensidade do espectro de raios-X e é definido por:

$$\omega = \frac{n_f}{n} \quad (\text{Equação 9})$$

Em que, n é o número de fótons primários que induziram a ionização numa determinada orbital ou o número de fótons secundários que consequentemente foram emitidos e n_f é o número de fótons-X que efectivamente abandonaram o átomo. A diferença entre n e n_f representa o número de fótons secundários que são absorvidos pelo átomo através do efeito Auger.

A Figura 14 ilustra o aumento do rendimento de fluorescência com o número atômico, Z. Pela Figura 14 também é possível verificar que o rendimento de fluorescência varia de orbital para orbital: w_K é mais elevado do que w_L e w_L é maior do que w_M [61].

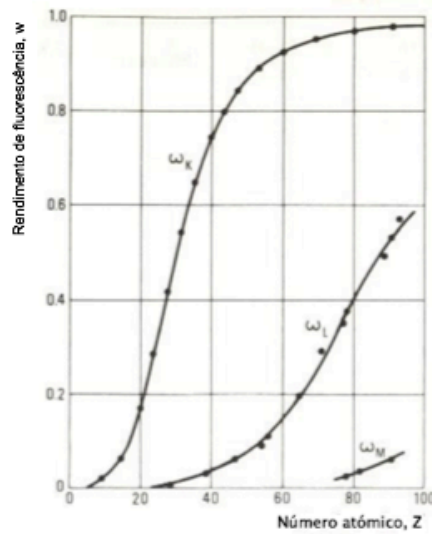


Figura 14. Rendimento de fluorescência. Adaptado de [61].

A emissão de fótons característicos e a emissão de elétrons Auger são processos que competem quando ocorre libertação do excesso de energia durante uma dada transição eletrônica. A probabilidade de ocorrência do efeito Auger, p_{Auger} , e a probabilidade de emissão de fótons característicos (rendimento de fluorescência), w , complementam-se, portanto:

$$p_{Auger} + w = 1 \quad (\text{Equação 10})$$

A Figura 14 demonstra que o efeito Auger é mais importante para elementos que possuam número atômico baixo, enquanto a fluorescência de raios-X predomina para elementos que possuam número atômico elevado [61, 63]. Esta é a razão principal pela qual a FRX é limitada à análise de átomos com número atômico $Z > 12$ [64].

Os fótons produzidos por FRX possuem a capacidade de atravessar espessuras relativamente grandes de uma amostra sólida, tipicamente 400 nm, permitindo obter informação ao nível do “*bulk*” da amostra [64].

1.4. Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X

O equipamento utilizado neste estudo foi o espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão em comprimento de onda. Este utiliza as propriedades de difração de um cristal monocromador para separar ou dispersar o feixe de radiação policromático emitido pela amostra (Figura 15) [62].

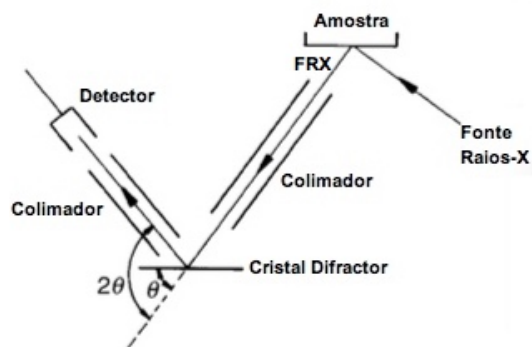


Figura 15. Representação esquemática de um espectrómetro de fluorescência de raios-X por dispersão em comprimento de onda. Adaptado de [64].

A análise química por FRX foi realizada num equipamento *PANalytical Axios Cement*. As condições de análise encontram-se indicadas na Tabela 2. As amostras foram preparadas na forma de pérolas misturando-se 0,8 g de material com 4,8 g de fundente (66% tetraborato de lítio + 34% metaborato de lítio) num cadinho de platina e a fusão foi efectuada a cerca de 1200°C numa peroladora automática Eagon-2.

Tabela 2. Condições experimentais utilizadas na análise de FRX.

Canal	Linha	Tensão (kV)	Intensidade (mA)
Si	K α	30	100
Al	K α	30	100
Fe	K α	60	50
Ca	K α	30	100
Mg	K α	30	100
S	K α	30	100
K	K α	30	100
Na	K α	30	100
Ti	K α	40	75
P	K α	30	100
Mn	K α	60	50
Sr	K α	60	50

2. Difracção de Raios-X

Na técnica de difracção de raios-X, os raios-X utilizados são ondas electromagnéticas de comprimento de onda entre 0,5 Å e 2,5 Å. O comprimento de onda desta radiação é da mesma ordem de grandeza das distâncias interatómicas numa rede cristalina. Desta forma, quando um feixe de raios-X incide num cristal, onde os átomos estão regularmente espaçados, poderá ocorrer interferências construtivas ou destrutivas entre as ondas electromagnéticas se estas estiverem em fase entre si ou desfasadas, respectivamente. Este fenómeno permite que a técnica de difracção de raios-X seja apropriada para estudar a estrutura cristalina dos materiais e permite a identificação das fases cristalinas presentes na amostra através da comparação com uma base de dados de padrões de difracção.

2.1. Difracção. Lei de Bragg

O fenómeno de difracção é definido através de relações de fase entre duas ou mais ondas. Considerando que um feixe de raios-X, como o feixe 1 apresentado na Figura 16, está polarizado no plano e por conseguinte o seu vector de campo eléctrico está sempre orientado segundo o plano do desenho. Este feixe é decomposto em dois raios iguais, raio 2 e raio 3, cujas amplitudes são metade da amplitude do feixe 1.

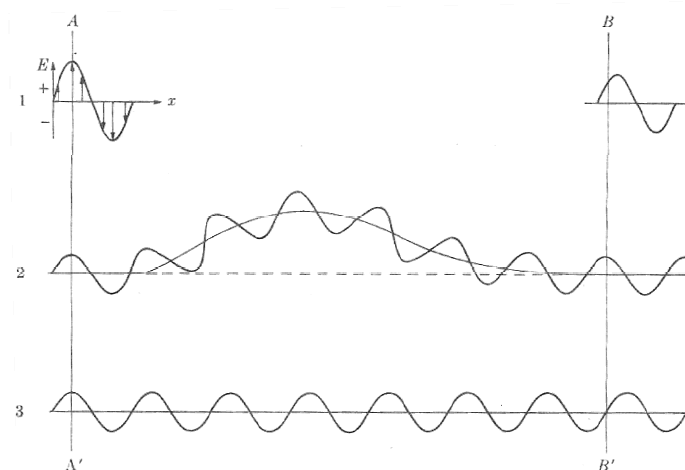


Figura 16. Efeito da diferença de caminhos percorridos na fase de uma onda. Adaptado de [65].

Os raios 2 e 3 estão completamente em fase na frente de onda AA' , ou seja, os seus vectores de campo eléctrico têm sempre a mesma amplitude e direcção no mesmo instante em qualquer ponto x medido ao longo da direcção de propagação da onda. A frente de onda é a superfície perpendicular à direcção de propagação. No entanto, supondo que o raio 2 se desvia do seu caminho inicial e o raio 3 mantém o seu caminho em linha recta, é importante analisar o que acontece quando estes dois raios se juntam na frente de onda BB' . Nesta frente de onda, o vector de campo eléctrico do raio 2 adquire valor máximo enquanto o vector de campo eléctrico do raio 3 é zero. Portanto, estes dois raios estão fora de fase, resultando daqui uma interferência destrutiva e consequentemente, o feixe 1 apresentará uma amplitude inferior à que possui na frente de onda AA' . Deste modo é possível concluir o seguinte:

- i) As diferenças no comprimento do caminho percorrido originam diferenças de fase;
- ii) A introdução de diferenças de fase origina variações de amplitude das ondas reflectidas.

Se o desvio do caminho do raio 2 for igual a meio comprimento de onda, a diferença de fase seria de meio comprimento de onda. Estes dois raios estão completamente fora de fase na frente de onda BB' , anulam-se visto que para o mesmo instante num ponto x , os vectores de campo eléctrico seriam ambos nulos ou de amplitudes iguais mas com direcções opostas. Pode-se concluir que dois raios estão completamente em fase quando os desvios nos caminhos percorridos forem zero ou um número inteiro de comprimento de onda.

As diferenças em comprimentos de caminhos percorridos de vários raios surgem naturalmente quando se considera a forma como o cristal difracta os raios-X. A Figura 17 exemplifica esse processo, apresentando a secção de um cristal, onde os seus átomos estão ordenados num conjunto de planos paralelos A, B, C,..., perpendiculares ao plano do desenho e afastados entre si uma distância d' .

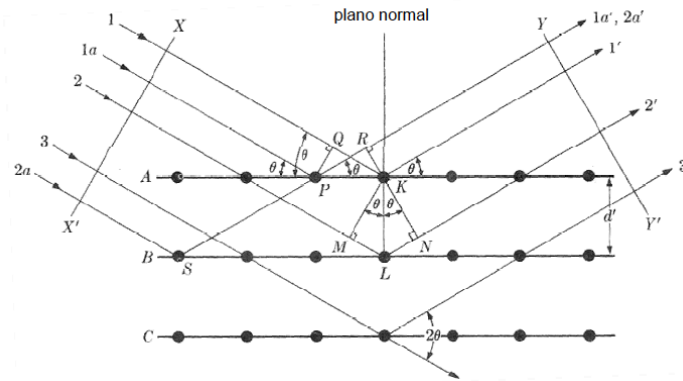


Figura 17. Raios-X difractados pelos planos atômicos de um cristal. Adaptado de [65].

Define-se um feixe difractado como um feixe composto por um grande número de raios dispersados que se reforçam mutuamente. Portanto, a difracção é essencialmente um fenómeno de dispersão e não envolve outro tipo de interacção entre os raios-X e os átomos.

Assume-se que um feixe de raios-X perfeitamente paralelo e perfeitamente monocromático, de comprimento de onda λ definido, incide com um determinado ângulo θ no cristal. Sendo que este ângulo θ , medido entre o feixe incidente e o plano do cristal considerado, designa-se ângulo de Bragg.

Existem condições nas quais o feixe de raios-X é difractado pelo cristal que são importantes definir. Para as condições descritas na Figura 17, o único feixe difractado é aquele que apresenta um ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência. Considerando os raios incidentes 1 e 1a, observa-se que estes colidem com os átomos K e P, respectivamente, do primeiro plano atômico e são dispersados em todas as direcções. Porém, apenas nas direcções 1' e 1a' estes raios estão completamente em fase e por conseguinte capazes de se reforçarem mutuamente. Tal só é possível porque a diferença de caminhos entre as frentes de onda XX' e YY' é igual a:

$$QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0 \quad (\text{Equação 11})$$

Todos os raios dispersados pelos átomos do primeiro plano numa direcção paralela a 1' estarão em fase e contribuirão de forma construtiva ao feixe difractado. Isto será verdade para todos os planos separadamente e as condições de reforço dos raios dispersados pelos átomos que estão em planos diferentes também são semelhantes. Um exemplo pode ser dado considerando o raio 1 e o raio 2, que são dispersados pelos átomos K e L, respectivamente, e a diferença entre os caminhos percorridos pelos raios 1K1' e 2L2' será:

$$ML + LN = d' \sin \theta + d' \sin \theta \quad (\text{Equação 12})$$

Os raios dispersados 1' e 2' estarão completamente em fase se a diferença nos seus caminhos percorridos for igual a um número inteiro n , de comprimento de onda λ , ou se a seguinte relação, designada Lei de Bragg, for verificada:

$$n\lambda = 2d' \sin \theta \quad (\text{Equação 13})$$

O termo n é designado por ordem de reflexão, pode tomar qualquer valor inteiro desde que $\sin \theta$ não exceda o valor unitário, representando a diferença de caminhos percorridos entre raios dispersados por planos adjacentes; λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X incidente; d' é a equidistância entre planos atômicos da mesma natureza, por isso, pertencentes a uma mesma família de planos com índices de Miller (hkl); θ é o ângulo formado entre os raios do feixe incidente e os planos atômicos (hkl) reflectores do cristal.

Para valores fixos de λ e d' , existem vários ângulos de incidência $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$, nos quais a difracção é possível, correspondendo a $n=1,2,3, \dots$. Numa difracção de primeira ordem ($n=1$), os raios dispersados 1' e 2' irão diferir no comprimento dos seus caminhos por um comprimento de onda, os raios 1' e 3' irão diferir por dois comprimentos de onda, os raios 1' e 4' irão diferir por três comprimentos de onda e assim sucessivamente.

Os raios-X dispersados por todos os átomos nos planos que estão completamente em fase reforçam-se mutuamente (interferência construtiva) para formarem um feixe difractado na direcção indicada. Nas restantes direcções que estão fora de fase, os raios dispersados anulam-se (interferência destrutiva). O feixe difractado apresenta uma intensidade superior à soma de todos os raios dispersados na mesma direcção devido ao reforço que ocorre mas apresenta uma intensidade extremamente fraca comparativamente com o feixe incidente porque os átomos no cristal dispersam apenas uma fracção da energia que incide sobre eles.

A Lei de Bragg expressa a geometria do efeito da difracção dos raios-X numa estrutura cristalina. Existem duas considerações geométricas importantes:

- i) O feixe incidente, normal ao plano de reflexão e o feixe difractado são sempre coplanares;
- ii) O ângulo entre o feixe difractado e o feixe transmitido é sempre 2θ , sendo este conhecido como ângulo de difracção e que (ao invés de θ) é normalmente o ângulo medido experimentalmente.

A difracção ocorre quando o comprimento de onda da radiação incidente é da mesma ordem de grandeza da distância entre os centros de dispersão, e dado que o $\sin \theta$ nunca excede a unidade, é possível escrever:

$$\frac{n\lambda}{2d'} = \sin \theta < 1 \quad (\text{Equação 14})$$

Assim, $n\lambda$ terá que ser inferior a $2d'$. Para a difracção, o valor mínimo de n é 1 ($n = 0$ corresponderia à difracção do feixe na mesma direcção do feixe transmitido e tal não é observável). Portanto, a condição de difracção para qualquer ângulo observável 2θ é:

$$\lambda < 2d' \quad (\text{Equação 15})$$

Para a maioria do conjunto de planos d' é da ordem de 3Å ou inferior, o que significa que λ não poderá exceder 6Å. A Lei de Bragg poderá ser escrita da seguinte forma:

$$\lambda = 2 \frac{d'}{n} \sin \theta \quad (\text{Equação 16})$$

Pode-se considerar uma reflexão de qualquer ordem como sendo uma reflexão de primeira ordem, espaçada $1/n$. Fazendo $d=d'/n$ é possível escrever a Lei de Bragg da seguinte forma:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Equação 17})$$

2.2. Métodos de difracção

Uma forma de satisfazer a Lei de Bragg consiste na variação de λ ou de θ durante o procedimento experimental. A maneira como estes parâmetros variam distingue os três principais métodos de difracção: método de Laue, método do cristal rotativo e método do pó (Tabela 3).

Tabela 3. Métodos de difracção.

Método	λ	θ
Laue	Variável	Fixo
Cristal rotativo	Fixo	Variável (em parte)
Pó	Fixo	Variável

No presente trabalho foi empregue o método do pó. Neste método, o material a analisar é reduzido a um pó fino e ao incidir um feixe de raios-X monocromático, cada partícula de pó é um cristal orientado aleatoriamente relativamente ao feixe incidente. Algumas das partículas do pó estarão correctamente orientadas de modo que seja possível os seus planos reflectirem o feixe incidente de modo a satisfazerem as condições de difracção da Lei de Bragg [65].

2.3. Análise Rietveld

Uma vez obtido o difractograma, procede-se à análise quantitativa de fases através do refinamento pela análise Rietveld. O princípio da análise Rietveld consiste em comparar iterativamente o difractograma experimental com o difractograma simulado com base nos parâmetros

estruturais de uma mistura de fases conhecida. Estes parâmetros são ajustados num processo iterativo até à convergência entre o difractograma experimental com o difractograma simulado pelo método dos mínimos quadrados. A análise Rietveld dá a soma das fases cristalinas presentes normalizada para 100%. Se existir na amostra uma quantidade de amorfo, a quantidade das fases cristalinas presentes será sobrestimada. Através da adição de uma determinada quantidade de padrão interno cristalino à amostra é possível determinar a quantidade de material cristalino que constitui a amostra relativamente ao padrão interno. A soma de todas as fases cristalinas refinadas, incluindo o padrão interno, deverá ser menor do que 100%. A diferença para 100% é a quantidade de amorfo presente no material (isto é, % de amorfo=100% – % de fases cristalinas) [37, 66].

O padrão interno não deve apresentar orientação preferencial e deve apresentar poucos picos de difração sobrepostos aos picos das fases de interesse da amostra. Tipicamente, a alumina (Al_2O_3) é o padrão interno mais utilizado [66].

A análise Rietveld permite efectuar o estudo da evolução da hidratação da pasta de clínquer através da monitorização da quantidade de fase anidra presente na pasta em função do tempo. O grau de hidratação da pasta de clínquer pode ser definido pela seguinte equação [67]:

$$\alpha(t) = \frac{W_{anidro}(t=0) - W_{anidro}(t)}{W_{anidro}(t=0)} = 1 - \frac{W_{anidro}(t)}{W_{anidro}(t=0)} \quad (\text{Equação 18})$$

Em que, $W_{anidro}(t=0)$ é o peso de clínquer anidro inicial e $W_{anidro}(t)$ é o peso de clínquer anidro no tempo t considerado.

2.4. Difractómetro de Raios-X

O tipo de equipamento de difração em pó mais utilizado é o difractómetro com geometria Bragg-Brentano. Este tipo de difractómetro é constituído por três componentes básicos: a fonte de raios-X, o compartimento da amostra e o detector de raios-X. A Figura 18 apresenta de forma simplificada o esquema de funcionamento de um difractómetro com geometria Bragg-Brentano $\theta/2\theta$, semelhante ao utilizado no presente trabalho. A amostra e o detector estão sincronizados: quando a amostra sofre uma rotação de θ , o detector varia 2θ .

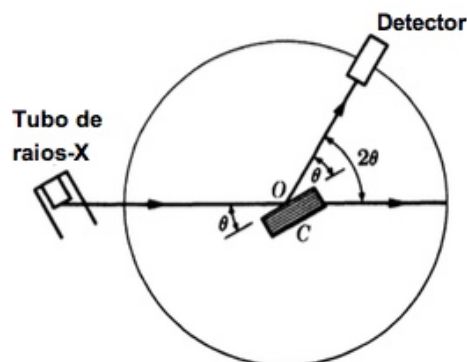


Figura 18. Esquema representativo do funcionamento de um difractómetro de raios-X na geometria Bragg-Brentano $\theta/2\theta$. Adaptado de [65].

Os ensaios de DRX foram realizados em amostras em pó, num difractómetro *PANalytical X'Pert Pro* com detector *X'Celerator RTMS (Real Time Multiple Stripe)* com uma tensão de 45 kV e intensidade de 40 mA. O registo dos difractogramas foi obtido para ângulos entre os 5 e 70° com um tempo de contagem de 1 segundo para cada 0,01° ($2\theta^\circ$). Como fonte de radiação emissora foi utilizada uma ampola de cobre, pelo que a radiação tem o comprimento de onda característico da linha $K\alpha$ do Cu equivalente a 1,54059 Å.

Todas as amostras analisadas foram moídas e de seguida colocadas numa mufla à temperatura de 105°C durante 30 minutos para remover a água livre presente. Posteriormente, para a realização da análise DRX/Rietveld, misturou-se homogeneamente 0,6 g de amostra a analisar com 0,15 g de Al_2O_3 (padrão interno). O refinamento Rietveld foi realizado recorrendo ao programa *X'Pert High Score Plus* da *PANalytical*.

3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A espectroscopia de Infravermelho (IV) é uma espectroscopia vibracional pois baseia-se no estudo das vibrações dos átomos nas moléculas devido à interacção da radiação infravermelha com a matéria. Um espectro de IV representa esta interacção relacionando a intensidade da radiação absorvida pela matéria com o número de onda dessa radiação. A espectroscopia de Infravermelho de Transformada de Fourier (FTIR) é o método de espectroscopia de IV mais utilizado. A radiação IV encontra-se entre as gamas do visível e as microondas, e subdivide-se em três gamas distintas: IV próximo ($13000 - 4000\text{cm}^{-1}$), IV médio ($4000 - 400\text{cm}^{-1}$) e IV longínquo ($400 - 4\text{cm}^{-1}$) [68].

3.1. Processo de absorção de radiação IV pelas moléculas

Quando uma molécula absorve radiação IV as suas ligações químicas vibram de formas distintas. Verifica-se que moléculas diferentes vibram a frequências diferentes devido às diferenças na sua estrutura e por esta razão as moléculas podem ser distinguidas por espectroscopia de IV.

Os modos normais de vibração das moléculas podem ser de dois tipos: a extensão que envolve a alteração do comprimento das ligações, podendo ser simétrica ou assimétrica, e a deformação que envolve a alteração dos ângulos entre as ligações dos átomos, podendo ser no plano ou fora do plano principal da molécula. As fórmulas apresentadas na Tabela 4 permitem calcular o número total de modos de vibração conforme o tipo de molécula.

Tabela 4. Modos normais de vibração.

Tipo de molécula	Fórmula
Linear	$3N-5$
Não-Linear	$3N-6$

Em que, N é o número de átomos numa molécula. Para uma molécula linear como o dióxido de carbono ($O=C=O$) existem $(3 \times 3) - 5 = 4$ modos normais de vibração. Os modos normais de vibração do

CO₂ são: extensão simétrica e extensão assimétrica e dois modos de deformação, um no plano da folha e outro no plano perpendicular ao primeiro que são modos degenerados pois possuem a mesma frequência de vibração (Figura 19).

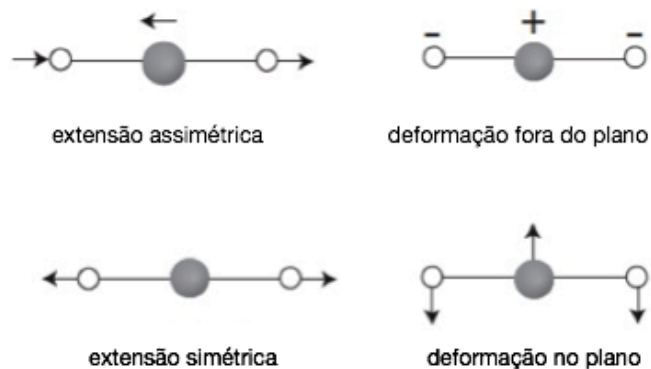


Figura 19. Modos vibracionais para uma molécula de CO₂. Adaptado de [69].

Para uma molécula não-linear como a água existem $(3 \times 3) - 6 = 3$ modos normais de vibração. Os modos normais de vibração do H₂O são: extensão simétrica, extensão assimétrica e um modo de deformação (Figura 20).

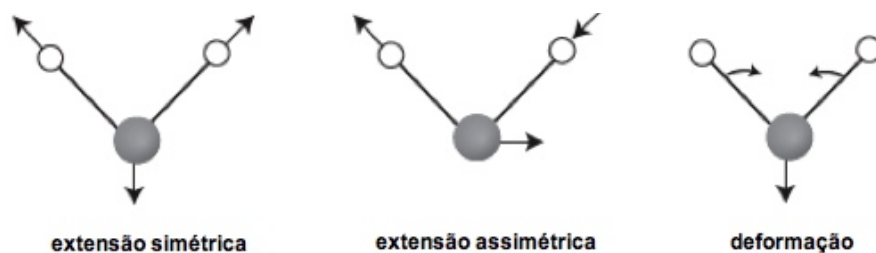


Figura 20. Modos vibracionais para uma molécula de H₂O. Adaptado de [69].

Por vezes, o número de modos de vibração não é equivalente ao número de bandas observadas no espectro porque os modos de vibração são excitados pela radiação IV mas nem todos se conseguem observar por não representarem uma variação do momento dipolar da molécula (μ) [68] como será explicado de seguida.

3.2. Regras de selecção

Existem duas condições necessárias para que ocorra absorção de radiação IV pela matéria e são denominadas por regras de selecção. A primeira condição relaciona-se com o modo como o vector eléctrico, \vec{E} , característico da radiação eletromagnética interage com a molécula. Considerando uma molécula diatómica constituída por dois elementos diferentes, a diferença de eletronegatividade entre estes leva a que os electrões da molécula estejam mais deslocados em torno de um dos núcleos. O momento dipolar, μ , é a medida dessa assimetria na distribuição electrónica em torno do núcleo e é uma quantidade vectorial:

$$\vec{\mu} = q\vec{r} \quad \text{(Equação 19)}$$

Em que, q é a carga e r a distância interatômica. No caso de moléculas complexas, o momento dipolar da molécula é a soma vectorial de todos os momentos dipolares. O vector eléctrico faz com que os átomos de núcleos de cargas opostas se movam simultaneamente em sentidos opostos ocorrendo variação da distância interatômica, r , e conseqüentemente o momento dipolar também varia. Portanto, a primeira condição para que uma determinada molécula absorva radiação IV é que é necessário que durante a vibração ocorra uma variação não nula do momento dipolar da molécula em relação à distância internuclear de equilíbrio, r_0 :

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\right)_{r_0} \neq 0 \quad \text{(Equação 20)}$$

Em que, $\partial\mu$ é a variação no momento dipolar e ∂x é a variação na distância da ligação. As vibrações que satisfaçam a condição anterior são activas em IV e por conseguinte originam bandas no espectro. Por outro lado, as vibrações para as quais ocorre uma variação nula do momento dipolar da molécula em relação à distância internuclear de equilíbrio são vibrações inactivas em IV.

No caso da molécula de CO_2 verifica-se que apenas o modo de extensão assimétrico é activo em IV. O modo de extensão simétrico é inactivo em IV porque, durante a vibração, o momento dipolar é igual em magnitude e apresenta direcções opostas em todos os pontos e portanto anula-se, ou seja, o valor de $\partial\mu/\partial x$ é zero.

A segunda condição necessária para que uma dada ligação seja activa em IV deve-se à mecânica quântica. Segundo a mecânica quântica, átomos ligados em moléculas apenas podem ocupar níveis de energia vibracional perfeitamente definidos e quantizados. Portanto, a energia da radiação que interacciona com a molécula deverá ser igual à diferença entre níveis energéticos na molécula. Esta condição é descrita pela seguinte equação:

$$\Delta E_{vib} = hc\bar{\nu} \quad \text{(Equação 21)}$$

Em que, ΔE_{vib} é a diferença de energia vibracional entre níveis [68].

3.3. Espectrómetro FTIR

Um dos avanços mais importantes em espectroscopia de IV adveio da introdução de espectrómetros de IV com transformada de Fourier.

A radiação IV proveniente da fonte é encaminhada para um interferómetro responsável pela codificação espectral. A radiação que sai do interferómetro é direccionada para a amostra e de seguida passa para o detector. Após a amplificação do sinal em que as contribuições de elevada frequência são eliminadas por um filtro, os dados são convertidos em digital e posteriormente transferidos para um computador associado externamente ao equipamento e no qual é aplicado o processo matemático de transformada de Fourier ao interferograma.

O interferómetro mais frequentemente utilizado e o componente mais importante de um espectrómetro de FTIR é o interferómetro de Michelson apresentado na Figura 21. Este é constituído

por um divisor de feixe (*beamsplitter*) e por dois espelhos, sendo um fixo e o outro móvel, dispostos perpendicularmente um em relação ao outro [70].

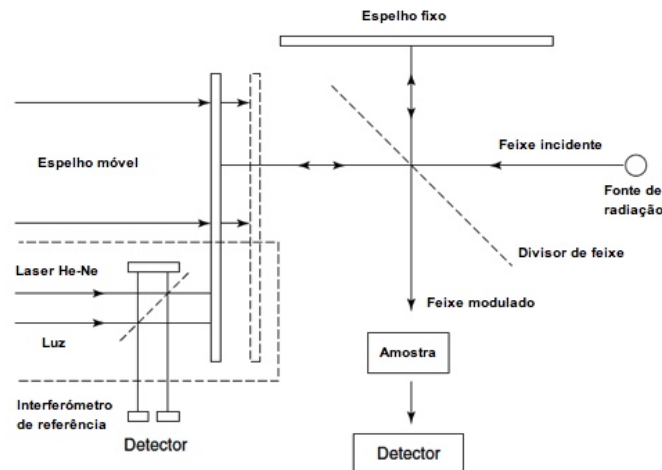


Figura 21. Esquema representativo do interferômetro de Michelson. Adaptado de [70].

Neste sistema, a radiação IV proveniente da fonte luminosa é dividida em dois feixes idênticos através do divisor de feixe. Um dos feixes viaja até ao espelho fixo enquanto o outro viaja até ao espelho móvel. Ambos os feixes retornam ao divisor de feixe. Ao passarem segunda vez pelo divisor de feixe, os feixes recombinam-se e devido à diferença de percurso óptico originada pelo espelho móvel, é criada uma onda modulada pela interferência controlada das duas ondas. Esta onda, designada por interferograma, contém toda a informação espectral da radiação emitida pela fonte. Apesar do interferograma conter toda a informação espectral, a forma como essa informação é apresentada não é de fácil interpretação. O processo matemático de transformada de Fourier é aplicado ao interferograma, sendo este convertido num espectro que facilita a leitura do resultado obtido [70].

3.4. Espectroscopia FTIR de Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)

A espectroscopia FTIR de Reflectância Total Atenuada (ATR - *Attenuated Total Reflectance*) foi a técnica utilizada neste trabalho e baseia-se no fenómeno de reflexão interna total da radiação no interior de um cristal (Figura 22). Nesta técnica, a amostra a analisar é colocada em contacto directo com a superfície de um cristal, sendo que este apresenta um índice de refração superior ao da amostra. O feixe de radiação incidente penetra para além da superfície do cristal e alcança o interior da amostra. Esta radiação que penetra na amostra é designada por onda evanescente. A onda evanescente é reflectida pela amostra e é atenuada pelas características de absorção do material da amostra, isto é, a radiação perde energia no comprimento de onda que o material absorve. A radiação atenuada resultante é medida e traçada num gráfico em função do comprimento de onda pelo espectrómetro e origina as características espectrais da amostra [70].

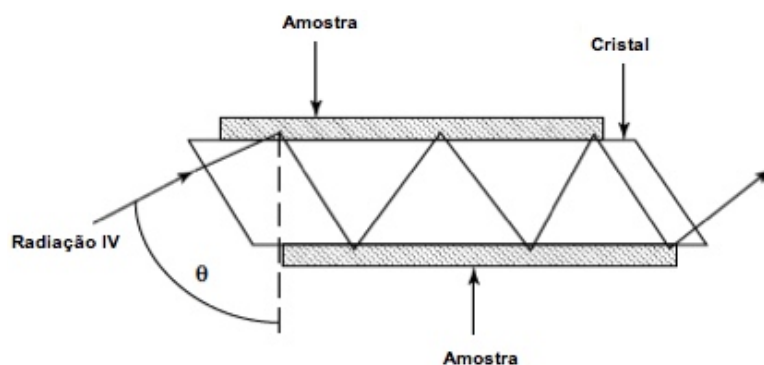


Figura 22. Representação esquemática de uma célula típica de Reflectância Total Atenuada. Adaptado de [70].

O ensaio foi realizado num espectrómetro *Bruker Alpha Platinum-ATR* com cristal de diamante. O espectro foi recolhido na gama do IV médio, entre 400-4000 cm^{-1} , com 24 acumulações e resolução de 4 cm^{-1} .

4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de estado sólido

A ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica de caracterização que permite obter informação acerca da estrutura dos materiais. Ao contrário da técnica de difracção de raios-X que requer a presença de ordem atómica a longa distância, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear é adequada para estudar quer sistemas cristalinos, quer amorfos [71, 72].

O fenómeno da ressonância magnética nuclear baseia-se nas transições electrónicas entre estados quantificados de spin dos núcleos atómicos quando colocados na presença de um campo magnético externo [73].

4.1. Momento angular de spin. Momento magnético

Os núcleos atómicos possuem um momento angular de spin intrínseco, I , cuja magnitude depende do número quântico de spin, I :

$$\text{magnitude do momento angular de spin} = [I(I + 1)]^{\frac{1}{2}}\hbar \quad (\text{Equação 22})$$

Em que \hbar é a constante de Planck reduzida ($\hbar = h/2\pi$).

Como o momento angular de spin é uma grandeza vectorial, para além da sua magnitude, é necessário definir a sua orientação relativamente a uma dada direcção. O momento angular de um núcleo de spin I , terá $2I+1$ orientações possíveis. Escolhendo o eixo z , a componente z do momento angular de spin, I_z , é descrita pela seguinte equação [54, 73]:

$$I_z = m\hbar \quad (\text{Equação 23})$$

Em que m é o número quântico magnético que possui valores:

$$m = l, l-1, l-2, \dots, -l+1, -l.$$

Por exemplo, o momento angular de um núcleo com $l=1/2$ tem duas direcções permitidas, $I_z = \pm 1/2\hbar$, enquanto um núcleo com $l=1$ possui três estados possíveis, $I_z = 0, \pm\hbar$. Na ausência de um campo magnético exterior, essas direcções possuem energia igual. Por outro lado, se um campo magnético for aplicado, o nível de energia divide-se e cada nível fica identificado pelo número quântico magnético, m .

Os núcleos atômicos também possuem um momento magnético, μ , directamente proporcional ao momento angular de spin, I :

$$\mu = \gamma I \quad (\text{Equação 24})$$

Em que, γ é uma constante de proporcionalidade designada por razão giromagnética do núcleo, característica de cada espécie nuclear [54].

Alguns núcleos possuem $l=0$, nomeadamente, ^{12}C e ^{16}O , e por isso são inactivos em RMN, isto é, não têm momento angular, não têm momento magnético, μ , e conseqüentemente não têm espectro em RMN [54, 73]. Quando l é não nulo, o núcleo possui momento angular de spin e momento magnético que depende da direcção do spin [73]. Para o núcleo estudado no presente trabalho, ^{29}Si , o número quântico de spin, l , é equivalente a $1/2$ [54].

4.2. Efeito do campo magnético

No seguimento, considerar-se-á apenas o que acontece a núcleos que possuem $l=1/2$ quando submetidos a um campo magnético estático de RMN. Como referido anteriormente, estes núcleos possuem dois estados possíveis, $+1/2$ e $-1/2$. Estes estados são designados por α e β , respectivamente. Na ausência de um campo magnético externo, ambas as energias dos dois estados de spin estão degeneradas e portanto o número de átomos (população) no estado $+1/2$ é igual ao número de átomos no estado $-1/2$. Portanto, o momento magnético, μ , é nulo. Por outro lado, quando um núcleo é submetido a um campo magnético externo estático B_0 , paralelo à direcção z , é gerada uma diferença entre as energias desses estados. Como resultado, o momento magnético, μ , deixa de ser nulo, pois um dos estados vai estar alinhado paralelamente (direcção $+z$) com o campo magnético B_0 , enquanto que o outro estado vai estar alinhado antiparalelamente (direcção $-z$) com B_0 . As energias dos estados de spin, E , designadas por energias *Zeeman*, são proporcionais ao campo B_0 :

$$E = -\mu_z B_0 = -\gamma m \hbar B_0 \quad (\text{Equação 25})$$

A regra de selecção para as transições em RMN é $\Delta m = \pm 1$, ou seja, as transições permitidas são entre níveis de energia adjacentes. A condição de ressonância é dada por:

$$\Delta E = h\nu = E_\beta - E_\alpha = \frac{h\gamma B_0}{2\pi} \quad (\text{Equação 26})$$

Ou

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (\text{Equação 27})$$

Em que, ν é a frequência de ressonância ou frequência de *Larmor*, isto é, é a frequência da radiação electromagnética requerida para produzir a ressonância de um determinado núcleo quando submetido a um campo magnético B_0 . A diferença de energia entre os estados de spin $I=1/2$, ΔE , e portanto, a frequência da radiação electromagnética que provoca transições entre estados, ν , é uma função da magnitude do campo magnético, B_0 , e da razão giromagnética do núcleo, γ . Assim, a situação de ressonância entre os dois estados consegue-se aplicando uma radiação electromagnética que tenha exactamente o valor de ΔE . As diferenças de energia, ΔE , são da ordem das frequências de rádio (MHz) [73].

A Tabela 5 apresenta valores para a razão giromagnética, γ , frequência, ν (campo 7.05 T), e a abundância natural do núcleo ^{29}Si .

Tabela 5. Valores para a razão giromagnética, γ , frequência de Larmor, ν , e abundância natural do núcleo ^{29}Si [54, 71].

Núcleo	Razão giromagnética, γ ($10^7 \text{T}^{-1} \text{s}^{-1}$) [54]	Frequência de Larmor, ν (MHz)	Abundância natural (%) [54]
^{29}Si	-5.32	59.601	4.70

Um pequeno pulso com frequência adequada na região das radiofrequências (MHz), aplicado num plano perpendicular ao campo magnético B_0 , gera um segundo campo magnético B_1 que pode induzir transições entre os estados de spin. Isto acontecerá quando o pulso tiver exactamente a energia ΔE que separa os dois estados ou por outras palavras quando a frequência coincidir com a frequência de Larmor. Quando o pulso cessa, os spins deixam de rodar e ficam alinhados numa direcção arbitrária que pode não coincidir com a situação de equilíbrio. Os spins que se encontram numa situação fora de equilíbrio tendem a recuperar espontaneamente o seu estado inicial. Isto consegue-se emitindo um excesso de energia na forma de onda de rádio com a frequência de Larmor. Este sinal é amplificado e digitalizado originando o espectro de RMN [54].

4.3. Blindagem nuclear

O desvio químico ocorre devido ao facto dos núcleos não experienciarem um campo B_0 como se assumiria na ausência de electrões, mas sim um campo B_{local} , e tal efeito é designado por blindagem. Este efeito é devido à nuvem electrónica envolvente (depende da eletronegatividade dos átomos envolventes, ligações químicas, efeitos de ressonância) que faz com que o campo magnético local, B_{local} , experienciado por cada núcleo seja ligeiramente diferente segundo a sua envolvente química e menor do que o campo magnético externo B_0 . Como o efeito de blindagem altera o campo sentido em torno de cada núcleo também modifica a sua frequência de ressonância ou de Larmor, promovendo o desvio químico [73].

O desvio químico, δ , mede a diferença de frequência de ressonância dos núcleos em relação à frequência de ressonância de núcleos da mesma natureza presentes num composto de referência. O desvio químico do espectro ^{29}Si é geralmente obtido em relação ao composto tetrakis(trimetilsil)ilano (TMS) [71]. O desvio químico exprime-se, geralmente, em partes por milhão (ppm) [73]. O estudo do desvio químico é o que torna a espectroscopia de RMN tão atractiva [54, 73] pois permite a identificação de grupos estruturais Q^n , em que, Q é o tetraedro de silicato (SiO_4^{4-}) e n é a conectividade ou seja é o número de oxigénios em ponte ($0 \leq n \leq 4$) (Tabela 6 e Figura 23).

Tabela 6. Desvios químicos dos espectros ^{29}Si . Adaptado de [52].

Sistema	Grupos	Desvio Químico δ (ppm)
Si	Tetraedros isolados Q^0	-66 a -74
	Dímeros e grupos finais de cadeia Q^1	-75 a -82
	Grupos intermédios de cadeia Q^2	-84 a -86
	Estruturas planas Q^3	-90 a -100
	Estruturas tridimensionais Q^4	-103 a -115

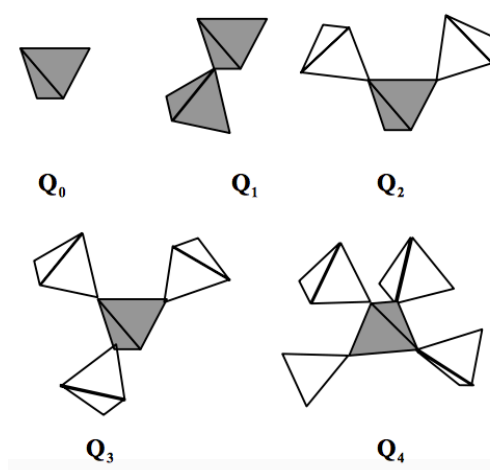


Figura 23. Diferentes conectividades associadas aos tetraedros de silicatos. Adaptado de [52].

4.4. Técnica de rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS)

Nos núcleos com spin $I = \frac{1}{2}$ o alargamento dos sinais de RMN é devido principalmente a duas razões: i) as interações dipolo-dipolo em que os dipolos magnéticos de núcleos vizinhos interagem com o núcleo em investigação; ii) anisotropia das interações internas características do estado sólido da amostra [71]. Consequentemente a resolução experimental dos espectros das amostras em pó é reduzida drasticamente. O efeito destas interações é eliminado através da técnica de rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS – *Magic Angle Spinning*). Nesta técnica a amostra é rodada em torno de um eixo inclinado com um ângulo de $54,73^\circ$ relativamente ao campo magnético externo a uma velocidade da ordem dos kHz [71, 73].

O desenvolvimento de técnicas de elevada resolução, mais concretamente, a técnica de rotação da amostra em torno do ângulo mágico, permitiu aumentar a resolução dos espectros de RMN de sólidos [73].

4.5. Deconvolução dos espectros de RMN de estado sólido ^{29}Si

O método mais comum para deconvoluir o espectro de RMN de estado sólido ^{29}Si é efectuar o ajuste através de funções Gaussianas, sendo que a área abaixo de cada pico é considerada uma medida quantitativa das fracções correspondentes a cada espécie Q^n [71]. A deconvolução foi efectuada utilizando o programa *Origin* versão 9.1.

As análises de RMN-MAS ^{29}Si foram realizadas num espectrómetro TecMag/Bruker 300 “*WideBore*” com campo magnético de 9.4 Tesla na frequência 59.6 MHz para o ^{29}Si . As amostras em pó foram colocadas num rotor de zircónia, ZrO_2 , com diâmetro de 7 mm. A frequência de rotação da amostra em torno do ângulo mágico foi de 3 kHz; comprimento de impulso a 40° de 2 μs e o tempo de relaxamento foi de 40 segundos para assegurar o completo relaxamento dos spins ^{29}Si entre scans. Os desvios químicos do ^{29}Si foram medidos em relação ao composto de referência tetrakis(trimetilsil)ilano (TMS), $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_4$.

5. Microscopia Electrónica de Varrimento

A microscopia electrónica de varrimento (MEV) permite a observação e a caracterização da microestrutura de materiais cimentícios a várias escalas dada a sua elevada resolução espacial ($\sim 1\text{nm}$) e elevada gama de ampliações ($\sim 20\times$ até $100\,000\times$). Por outro lado, a maioria dos equipamentos estão equipados com espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDX) sendo por isso possível realizar microanálises químicas locais.

5.1. Princípio de funcionamento

O princípio de funcionamento do MEV baseia-se na emissão de feixes de electrões por um filamento capilar de tungsténio (cátodo) através de efeito termiónico ou efeito de campo, aquando a aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo, que pode adquirir valores entre 1-50 kV [74]. Esta diferença de potencial é responsável pela variação da aceleração dos electrões e pelo aquecimento do filamento.

O feixe de electrões formado é focado por um sistema de lentes electromagnéticas que são responsáveis pela redução do diâmetro do feixe. A lente objectiva contém no seu interior um sistema de bobines de deflexão que varre o feixe de electrões finamente focado sobre a superfície da amostra em sincronização com o varrimento de um ecrã de tubos de raios catódicos (CRT – *Cathode Ray Tube*) [74]. Através da modulação do brilho da imagem obtida no ecrã de tubos de raios catódicos pela intensidade do sinal emitido pela amostra, consegue-se uma correspondência ponto a ponto entre a imagem e a zona da amostra que está a ser observada, dependendo do tipo de sinal recolhido pelo detector utilizado. A Figura 24 apresenta o princípio de funcionamento do MEV de forma esquematizada. O MEV é constituído, de forma simplificada, por uma coluna electrónica que contém a fonte de electrões, um sistema de lentes, uma câmara de vácuo para a amostra, um sistema de detecção da radiação gerada e um sistema que processa o sinal.

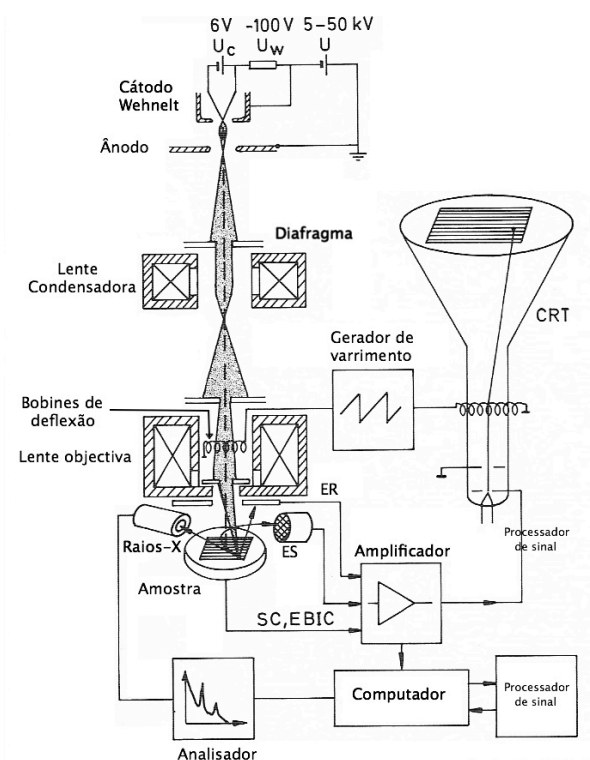


Figura 24. Esquema representativo de um microscópio electrónico de varrimento (MEV). Adaptado de [74].

Uma das vantagens do MEV deve-se à variedade de interações entre o feixe de electrões primários e a amostra que podem ser utilizadas para obter uma imagem. Os diversos tipos de sinal

emitidos aquando da interacção do feixe de electrões com a amostra e respectiva zona de penetração ou volume de interacção encontram-se esquematizados na Figura 25.

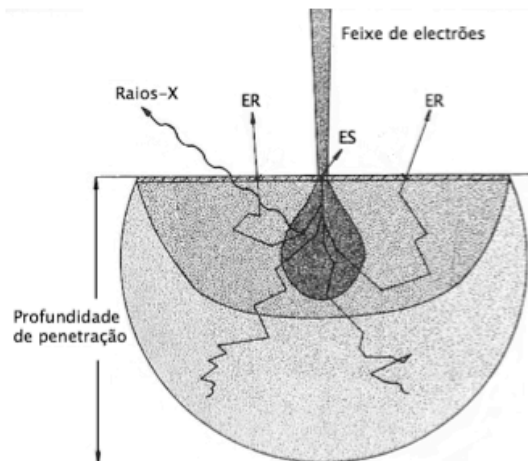


Figura 25. Pêra de interacção resultante da incidência do feixe de electrões com a amostra. Adaptado de [74]. Legenda: ES - electrões secundários; ER - electrões retrodifundidos.

5.2. MEV em modo de visualização com sinal de electrões secundários

Os electrões secundários são gerados através de colisões inelásticas dos electrões primários com os electrões das camadas exteriores dos átomos que constituem a amostra. Dada a reduzida energia cinética (inferior a 50 eV) dos electrões secundários, estes são emitidos perto da superfície da amostra (alguns nm) e estão confinados a uma pequena área junto da zona de impacto do feixe de electrões. Deste modo, as imagens formadas com electrões secundários apresentam contraste topográfico [75].

5.3. MEV em modo de visualização com sinal de electrões retrodifundidos

Um electrão retrodifundido é um electrão do feixe incidente que ao penetrar na amostra sofre colisões elásticas de elevado ângulo com os átomos da mesma, sendo desviado para fora da amostra com uma energia semelhante à do feixe incidente. Os electrões retrodifundidos têm uma probabilidade de emissão que varia proporcionalmente com Z^2 . Assim, as imagens obtidas por electrões retrodifundidos apresentam contraste devido a variações de composição química das fases da amostra. Deste modo, através da detecção dos electrões retrodifundidos é possível evidenciar na amostra zonas com diferentes números atómicos e quanto maior o número atómico, Z , do elemento químico, mais clara aparecerá a zona da amostra [75].

5.4. Espectroscopia dispersão de energia de raios-X

Quando se faz incidir um feixe de electrões acelerado sobre a superfície da amostra, esta emite raios-X característicos, cuja energia depende do elemento químico envolvido. Esta técnica

permite a determinação quantitativa dos elementos químicos presentes numa determinada área da superfície da amostra na qual incide o feixe de electrões. Assim, é possível obter espectros onde são identificados os picos dos principais elementos presentes nessa área e também mapas de composição, isto é, uma imagem da distribuição dos elementos seleccionados para cada ponto na imagem [75].

O estudo foi realizado com uma tensão de 20 kV num microscópio electrónico de varrimento Hitachi S-2400 equipado com um sistema de microanálise por espectrometria de dispersão de energia de raios-X (EDS) da marca Bruker.

Uma vez que, a amostra de clínquer não é condutora de corrente eléctrica, quando se realizou a sua observação ao MEV foi necessário efectuar o seu recobrimento com uma fina camada de um material condutor, sendo que no presente trabalho recobriu-se com ouro.

6. Procedimento Experimental

6.1. Produção de clínques

Com o objectivo de estudar a hidratação de clínques com baixo teor em cálcio, produziram-se clínques com rácios C/S 1.1 e 1.25. Como termo de comparação considerou-se o clínquer de cimento Portland convencional com rácio C/S 3.3, proveniente de uma das fábricas da Cimpor.

A Figura 26 apresenta o diagrama de fases CaO-SiO₂ com uma representação esquemática dos rácios estudados no presente trabalho. Pela observação do diagrama de fases, partindo da alite (C₃S), uma ligeira redução do conteúdo em Ca resulta no aumento de belite (C₂S) e por conseguinte menor reactividade hidráulica. Caso se reduza ainda mais a quantidade de Ca obtém-se rankinite (C₃S₂) e wollastonite (CS) sendo que esta última apresenta dois polimorfos, α-CS e β-CS. A reactividade hidráulica apresentada pela rankinite e wollastonite é extremamente reduzida ou nula como referido na literatura [6, 40]. É possível verificar que os rácios C/S 1.1 e 1.25 encontram-se no domínio da wollastonite e da rankinite.

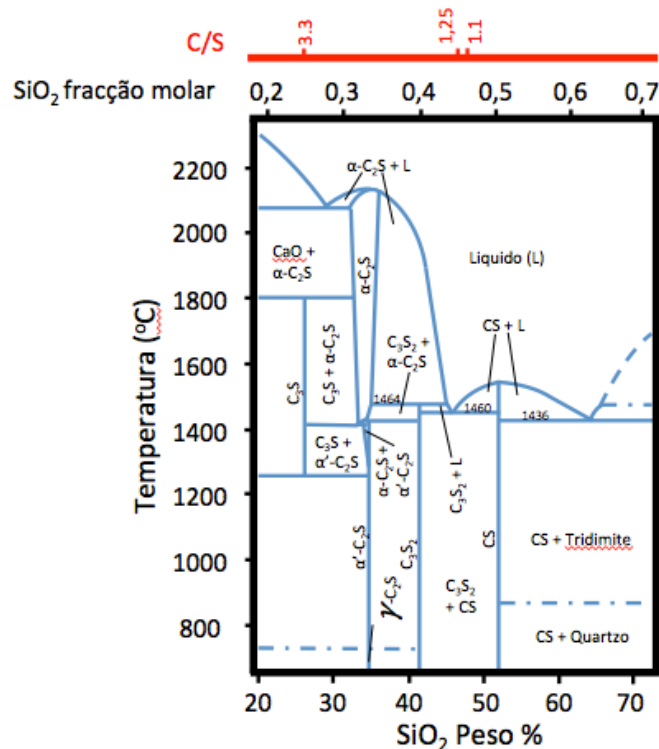


Figura 26. Diagrama de fases com representação esquemática dos rácios C/S considerados no presente trabalho.

No presente trabalho os clínques foram produzidos com base no controlo da microestrutura das fases formadas. Este é conseguido através de um ciclo térmico específico cujo objectivo é obter uma morfologia dendrítica da fase cristalina durante a solidificação. As dendrites possuem um rácio superfície/volume superior comparativamente com uma estrutura granular, aumentando a energia interna do sistema e originando uma grande instabilidade. Por outro lado, a elevada velocidade de solidificação que resulta na formação de dendrites também origina a formação de estruturas amorfas

que são típicas dos sistemas vítreos. As estruturas amorfas à temperatura ambiente no sistema CaO.SiO₂ também possuem uma grande instabilidade. Deste modo é esperado que a reactividade hidráulica aumente.

As matérias-primas utilizadas na produção dos clínqueres foram as tradicionais: calcário, areia, cinzas volantes e escórias. A Tabela 7 apresenta a composição química destas matérias-primas obtida por Fluorescência de Raios-X.

Tabela 7. Composição química das matérias-primas utilizadas obtida por Fluorescência de Raios-X.

Composição química (%Peso)									
Matérias-Primas	Perda ao fogo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
Cinzas Volantes	4,54	54,48	22,82	8,29	3,78	1,49	0,11	1,76	0,59
Areia	0,37	96,94	1,29	0,16	-	0,002	-	0,52	0,11
Escórias	0	13,90	8,26	43,54	21,18	6,06	0,40	-	-
CaCO₃	43,34	0,92	0,17	0,13	54,83	0,22	0,01	0,01	0,07

A Tabela 8 apresenta as composições químicas (teóricas) utilizadas para produzir os diferentes clínqueres, expressas em base de óxidos, considerando o rácio desejado e a quantidade de alumínio. A Tabela 9 apresenta as proporções de matérias-primas empregues na preparação dos crús.

Tabela 8. Composição química (teórica) de cada clínquer a produzir.

Composição química (% Peso)													
Rácio C/S	Série Al	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃
1.1	1.7	46,85	1,70	1,75	48,03	0,43	0,02	0,30	0,13	0,01	0,01	0,11	0,06
	3.5	45,41	3,52	2,43	46,55	0,54	0,03	0,41	0,17	0,01	0,01	0,11	0,06
	7	42,70	6,95	3,71	43,78	0,76	0,05	0,63	0,24	0,01	0,01	0,11	0,06
1.25	1.7	43,84	1,66	1,75	51,07	0,44	0,02	0,28	0,13	0,01	0,01	0,11	0,06
	3.5	42,49	3,49	2,43	49,50	0,56	0,03	0,40	0,17	0,01	0,01	0,11	0,06

Tabela 9. % em Peso de matérias-primas utilizadas para preparar as misturas de matérias-primas.

% Peso Matérias-Primas					
Rácio C/S	Série Al	Cinzas volantes	Areia	Calcário	Escória
1.1	1.7	2,28	32,93	62,67	2,12
	3.5	8,44	28,67	60,75	2,13
	7	20,24	20,50	57,09	2,16
1.25	1.7	2,24	30,11	65,56	2,08
	3.5	8,30	25,99	63,61	2,10

A mistura de matérias-primas foi prensada com o objectivo de se obter uma pastilha com aproximadamente com 1 cm de altura e 10 cm de diâmetro. A pastilha foi dividida em 4 porções iguais e estas foram colocadas em cadinhos de platina. Os cadinhos foram colocados num forno e submetidos a um ciclo térmico específico para obter a morfologia dendrítica. O ciclo térmico está apresentado na Figura 27 e consiste nas seguintes etapas:

- I. Aquecimento a uma taxa $R_1=25^\circ\text{C}/\text{min}$ até à temperatura T_1 ;
- II. A temperatura T_1 é mantida constante durante $t_1=60$ min;
- III. Arrefecimento a uma taxa $R_2=40^\circ\text{C}/\text{min}$ até à temperatura T_2 ;
- IV. A temperatura T_2 é mantida constante durante $t_2=1$ min;
- V. Arrefecimento até à temperatura ambiente em exposição ao ar.

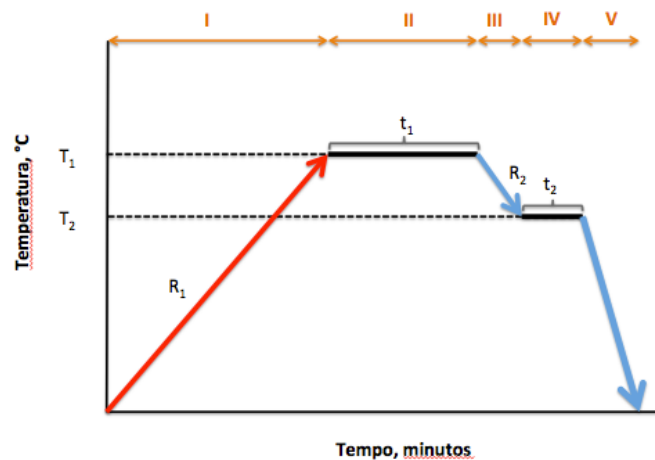


Figura 27. Representação esquemática do ciclo térmico para a produção dos clínqueres.

A temperatura T_2 é mantida constante durante 1 minuto com o objectivo de obter a desejada estrutura dendrítica fina. A Tabela 10 apresenta as temperaturas consideradas em cada tratamento térmico utilizado.

Tabela 10. Designação dos tratamentos térmicos utilizados e respectivas gamas de temperatura.

Designação do ciclo térmico	T_1 ($^\circ\text{C}$)	T_2 ($^\circ\text{C}$)
A	1500	1400
B	1450	1350
C	1400	1300
D	1350	1250
E	1300	1200

Após arrefecimento, os clínqueres com rácios C/S 1.1 e 1.25 foram moídos utilizando um moinho de anéis com álcool durante 180 segundos. O clínquer alítico foi moído a seco num moinho de bolas laboratorial. A medição da distribuição granulométrica dos clínqueres estudados foi efectuada por intermédio de um laser empregando-se álcool etílico para favorecer a dispersão das partículas de clínquer. A Figura 28 apresenta uma comparação entre a curva granulométrica da amostra de clínquer C/S 1.1_AI1.7_C e da amostra de clínquer alítico. O clínquer C/S 1.1_AI1.7_C

apresenta cerca de 50% das partículas com diâmetro inferior a 6,5 μm . Os restantes clínqueres com rácios C/S 1.1 e 1.25 apresentaram curvas granulométricas semelhantes à do clínquer C/S 1.1_AI1.7_C.

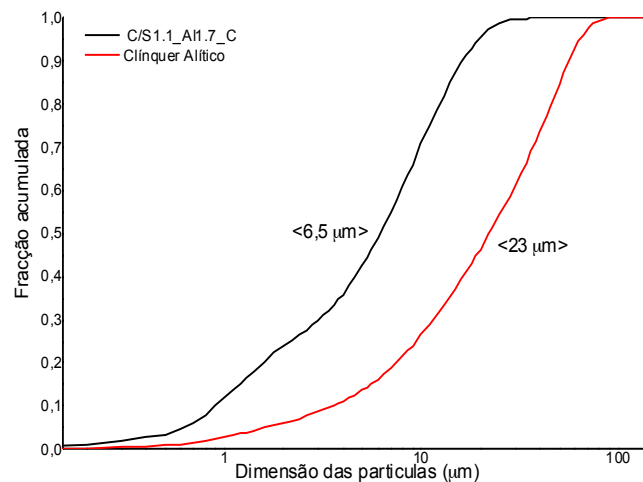


Figura 28. Curva granulométrica dos clínqueres estudados.

A Tabela 11 apresenta as características dos clínqueres produzidos e respectiva nomenclatura adoptada.

Tabela 11. Amostras produzidas, nomenclatura e respectivas características.

Amostra	Rácio C/S	Série AI	Tratamento térmico
1.1_AI1.7_C	1.1	1.7	C
1.1_AI1.7_A			A
1.1_AI3.5_A		3.5	A
1.1_AI3.5_C			C
1.1_AI7.0_C		7.0	D
1.1_AI7.0_E			E
1.25_AI1.7_C	1.25	1.7	C
1.25_AI1.7_A			A
1.25_AI1.7_B		3.5	B
1.25_AI3.5_C			C
1.25_AI3.5_D		3.5	D

6.2. Preparação das pastas de clínquer

Foram produzidas pastas de clínquer alítico e de clínquer com rácio 1.1 e 1.25. As pastas de clínquer foram produzidas considerando um rácio A/C de 0,375. Foram produzidos provetes com forma de paralelepípedo recorrendo a moldes de aço com dimensões 20x20x40 [mm]. Os moldes foram colocados num armário húmido assegurando-se condições específicas em termos de temperatura e humidade. A cura foi realizada a uma humidade relativa de 90% e a uma temperatura de 20°C. Após 7 dias de cura inicial, os provetes foram desmoldados e de seguida foram novamente

colocados no armário húmido sob as mesmas condições de cura iniciais até completarem os 28 dias de hidratação.

6.3. Ensaio de Resistência à Compressão

Para determinação da resistência à compressão, os provetes de clínquer com 28 dias de idade foram ensaiados num equipamento Ibertest Autotest 400/10. Como a norma NP EN 196-1 não descreve a realização de ensaios de resistência à compressão em pastas de clínquer, o método de ensaio efectuado para os provetes aproximou-se o mais possível do estabelecido pela mesma. No final do ensaio, recolheram-se os fragmentos do provete ensaiado para a realização das posteriores análises químicas.

6.4. Paragem de Hidratação

A paragem de hidratação é uma técnica aplicada em amostras de materiais cimentícios que se pretendem analisar a uma idade específica e por razões de preparação de amostra ou necessidade de utilização de várias técnicas de caracterização, não seja possível realizar os ensaios que se pretendem em tempo útil.

A água na pasta hidratada está presente em diversas formas: água livre, água estrutural e água gel. A água livre é a água não ligada que se encontra no interior dos poros e que está disponível durante a reacção de hidratação. A água estrutural é a água que está ligada quimicamente e a sua remoção só é possível através de decomposição de hidratos. A água gel está ligada através de pontes de hidrogénio à superfície do principal produto de hidratação, o C-S-H, e ocupa nano-poros presentes nesta fase. O objectivo da paragem de hidratação é remover a maior quantidade possível de água livre existente na amostra de forma a reacção de hidratação abrande ou numa situação ideal cesse. Porém, as outras duas formas de água não devem ser removidas pois a composição e microestrutura dos produtos de hidratação sofrem alterações originando informações incorrectas acerca das fases presentes na pasta [76].

No presente trabalho realizou-se o método de substituição de solventes. A substituição de solventes envolve a presença de um solvente que substitui a água livre presente em poros no interior da amostra. O solvente ideal deverá ter um baixo ponto de fusão, baixa pressão de vapor a 25°C, elevada difusão na água e ser miscível na mesma. Os solventes mais utilizados são a acetona, o isopropanol e o metanol [76, 77].

Para a realização da paragem de hidratação, primeiramente efectuou-se a moagem dos fragmentos de provete que resultaram do ensaio de compressão e de seguida procedeu-se à imersão da amostra em isopropanol, durante um período de 7 dias. Finalizados os 7 dias, realizou-se a filtração a vácuo. A amostra foi colocada durante outros 7 dias num exsiccador sob vácuo para a evaporação de álcool residual.

Capítulo III – Resultados e Discussão

1. Microscopia Óptica

Para a análise da microestrutura, as amostras de clínquer com rácio C/S 1.1 e 1.25 foram observadas ao microscópio óptico Olympus BX 60 com câmara CLEMEX.

A microestrutura de um clínquer típico de cimento Portland é predominantemente constituído por grãos de alite angulosos e por alguns grãos arredondados de belite, com diâmetros entre 10 a 30 μm , embebidos numa matriz intersticial cristalina alumino-ferrítica [6]. As microestruturas dos clínqueres com rácio C/S 1.1 e 1.25 estudados no presente trabalho estão apresentadas nas Figura 29 e Figura 30.

Pela Figura 29a) observam-se maioritariamente grãos de pseudowollastonite e dendrites de rankinite numa matriz amorfa. Na Figura 29b) é possível observar o aparecimento de dendrites de pseudowollastonite embebidas numa matriz amorfa. A microestrutura da amostra 1.1_AI3.5_C apresentada na Figura 29c) revelou maioritariamente o aparecimento de grãos alongados de pseudowollastonite embebidas numa matriz amorfa. Na Figura 29d) é possível observar a formação de pequenas grãos de rankinite e de pseudowollastonite com morfologia acicular numa matriz amorfa.

Nas microestruturas das amostras 1.25_AI1.7_C e 1.25_AI3.5_D apresentadas na Figura 30a) e Figura 30d), respectivamente, é possível observar grãos alongados de pseudowollastonite e grãos de rankinite. Na Figura 30b) e c) relativas às amostras 1.25_AI1.7_B e 1.25_AI3.5_C, respectivamente, observam-se lâminas de pseudowollastonite intercaladas com lâminas de $\beta\text{-C}_2\text{S}$ embebidas numa matriz amorfa. As amostras 1.1_AI7.0_C e 1.25_AI1.7_A apresentaram ser totalmente amorfas.

As fases pseudowollastonite e rankinite distinguem-se muito bem na microestrutura dado que apenas a rankinite é atacada pelo nital permitindo que esta fase seja realçada nitidamente. A pseudowollastonite aparece mais esbatida no fundo das micrografias na maioria das vezes com morfologia acicular. Na micrografia da amostra 1.1_AI3.5_A observa-se uma morfologia bem definida de pseudowollastonite, contudo, foi necessário fazer um ataque com ácido fluorídrico.

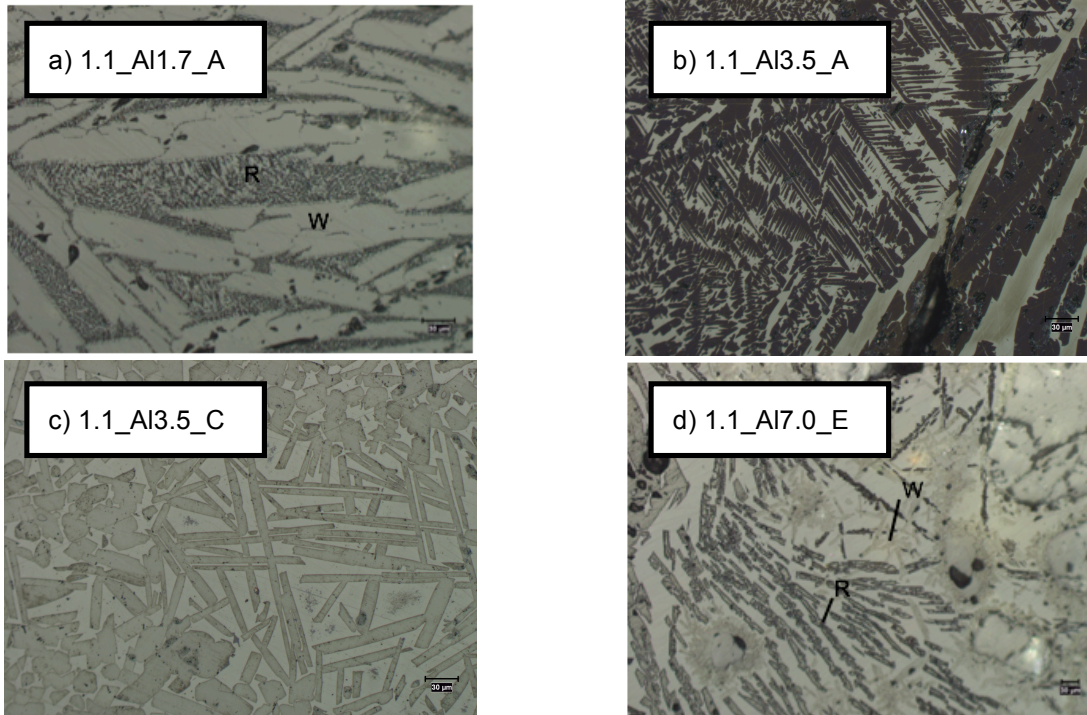


Figura 29. Fotomicrografias obtidas por microscopia óptica para as amostras de clínquer com rácio C/S 1.1.

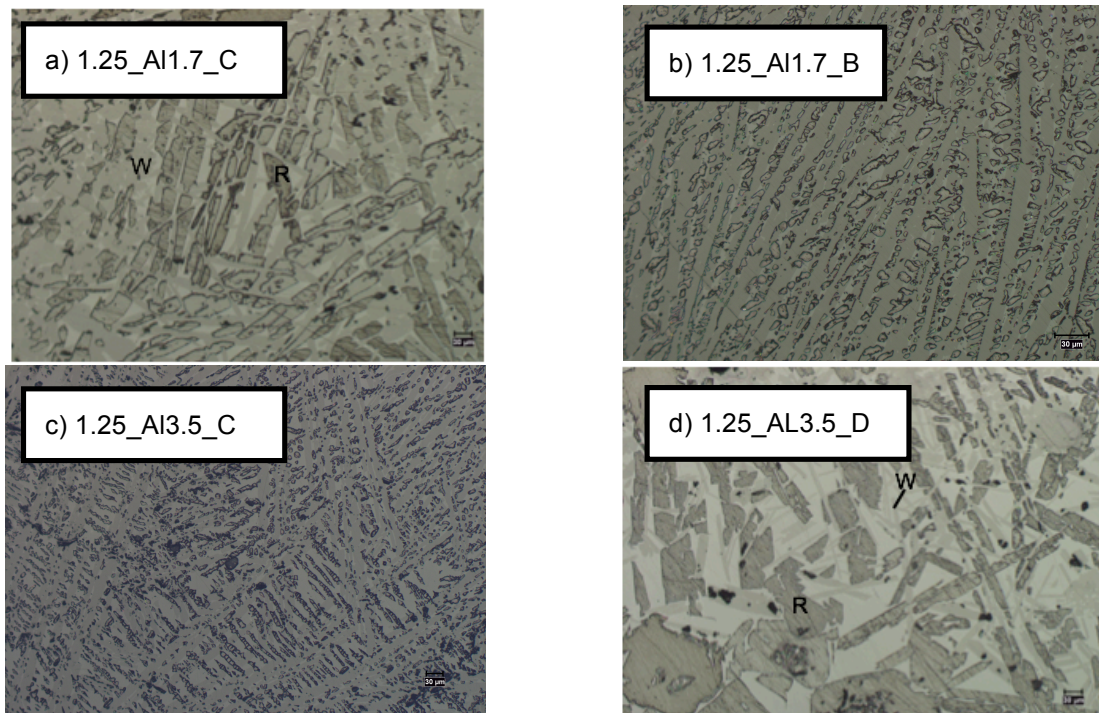


Figura 30. Fotomicrografias obtidas por microscopia óptica para as amostras de clínquer com rácio C/S 1.25.

2. Fluorescência de raios-X

A composição química (em base de óxidos) do clínquer alítico em estudo foi determinada por fluorescência de raios-X e o resultado encontra-se apresentado na Tabela 12. Os valores obtidos são os esperados para um clínquer alítico de cimento Portland convencional, cuja composição química típica é, aproximadamente, 22% SiO₂, 5% Al₂O₃, 3% Fe₂O₃, 67% CaO e 3% componentes minoritários [6]. A partir do resultado de FRX, sabe-se a quantidade de CaO e SiO₂ presente na composição química do clínquer e por conseguinte é possível calcular o valor do seu rácio C/S, tendo-se obtido o valor de 3,3.

É possível verificar que os resultados apresentados para os clínqueres com rácio C/S 1.1 e 1.25 são concordantes com os valores teóricos apresentados na Tabela 8. Verifica-se que os clínqueres com rácio C/S 1.1 e 1.25 possuem entre 44-51% de CaO, isto é menor teor de CaO comparativamente com o clínquer alítico que contém 66% de CaO.

Tabela 12. Composição química (em base de óxidos) determinada por FRX das amostras de clínquer estudadas no presente trabalho.

	Composição Química (% Peso)											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	SrO
Clínquer Alítico	20,10	4,51	4,80	66,00	1,0	1,58	0,61	0,13	0,25	0,11	0,04	0,02
1.1_AI1.7_C	46,30	1,51	1,72	49,22	0,40	0	0,27	0,07	0,09	0,03	0,15	0,01
1.1_AI3.5_C	45,17	3,27	2,41	46,73	0,52	0,07	0,40	0,14	0,17	0,07	0,15	0,02
1.1_AI7.0_C	42,37	6,53	3,66	44,25	0,79	0,07	0,62	0,26	0,35	0,15	0,16	0,05
1.25_AI1.7_C	44,85	1,51	1,75	50,16	0,41	0,01	0,26	0,06	0,08	0,03	0,15	0,01
1.25_AI1.7_A	43,54	1,48	1,76	51,21	0,44	0	0,24	0,06	0,08	0,03	0,15	0,01

3. Ensaio de Compressão

A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão a 28 dias para os provetes de pastas de clínquer estudados no presente trabalho. É possível verificar que os clínqueres com rácio C/S 1.1 e 1.25 apresentaram propriedades hidráulicas justificadas pelo desenvolvimento de resistência mecânica a 28 dias. Os valores de resistência à compressão a 28 dias para os provetes de pasta de clínquer com rácio C/S 1.1 e 1.25 são muito inferiores ao apresentado pelo provete alítico (69,9 MPa). Contudo, a amostra 1.25_AI1.7_A, com uma estrutura amorfa, apresentou um valor de resistência à compressão a 28 dias muito interessante, igual a 18,7 MPa, e que se destaca das restantes amostras nos rácios C/S 1.1 e 1.25.

Tabela 13. Resultado do ensaio de resistência à compressão a 28 dias obtido para o provete de pasta de clínquer alítico e para os provetes de pastas de clínqueres com rácio C/S 1.1 e 1.25.

Amostra	Resistência à Compressão 28 dias (MPa)
Alítico	69,9
1.1_AI1.7_C	6,3
1.1_AI1.7_A	6,4
1.1_AI3.5_A	1,6
1.1_AI3.5_C	1,2
1.1_AI7.0_C	0,5
1.1_AI7.0_E	4,1
1.25_AI1.7_C	4
1.25_AI1.7_A	18,7
1.25_AI1.7_B	3,4
1.25_AI3.5_C	6,2
1.25_AI3.5_D	6,2

4. Difraccção de Raios-X/Rietveld

A análise de DRX permitiu identificar as fases cristalinas presentes nas amostras de clínquer anidro e hidratado a 28 dias. Após terem sido obtidos os difractogramas, estes foram analisados quantitativamente através do refinamento por análise Rietveld que permitiu acompanhar a evolução da hidratação da pasta de clínquer através da monitorização do consumo das fases anidras e da formação de fases hidratadas.

A Figura 31a) apresenta o difractograma da amostra de clínquer alítico anidro com os picos de difracção das principais fases identificados (C_3S , β - C_2S , C_3A e C_4AF), sendo possível observar uma ligeira hidratação inicial denunciada pela presença de portlandite, $Ca(OH)_2$. Este facto ter-se-á devido à exposição da amostra a uma atmosfera húmida durante o seu armazenamento. A Figura 31b) apresenta o difractograma da amostra de pasta de clínquer alítico hidratada a 28 dias. É notável o aumento da intensidade do pico de difracção a 18° característico da formação de portlandite como consequência da reacção de hidratação dos silicatos de cálcio. Tal reflecte-se essencialmente no abaixamento dos picos característicos do C_3S ($29,4^\circ$; $32,6^\circ$ e $34,4^\circ$). Além da formação de portlandite durante a reacção de hidratação, ocorre a formação do gel de silicato de cálcio hidratado, C-S-H. No entanto, este produto de hidratação é amorfo pelo que não é possível a sua identificação através da análise DRX.

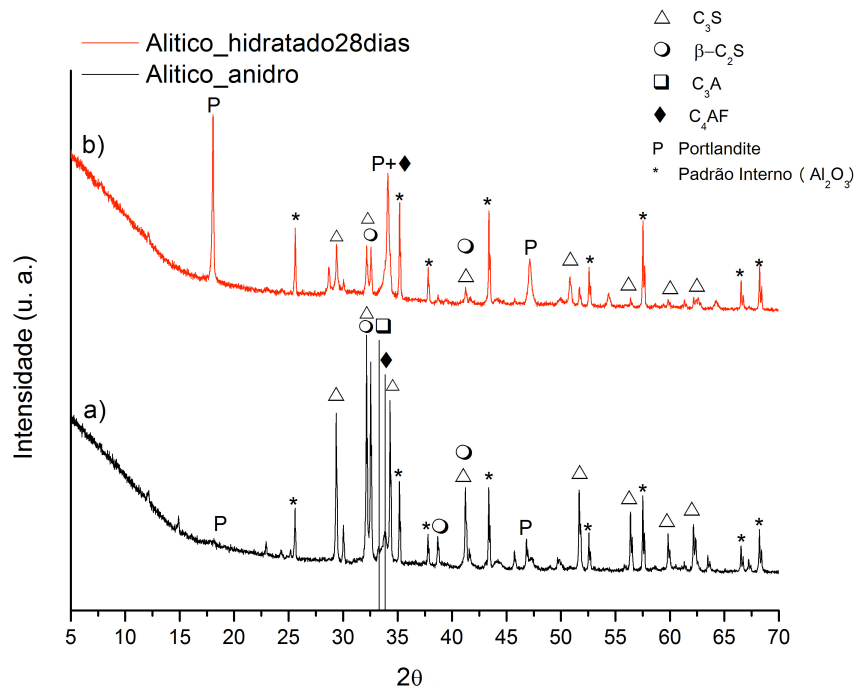


Figura 31. Difractograma da amostra de clínquer alítico anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).

A Tabela 14 apresenta os valores obtidos da análise Rietveld para o clínquer alítico anidro. Verifica-se que este clínquer é constituído por 77,6% em peso de alite. A quantidade de amorfo vai de encontro aos valores referidos na literatura [78]. A Tabela 15 apresenta os valores obtidos da análise Rietveld para a pasta de clínquer alítico hidratada a 28 dias. Comparando os resultados apresentados nas referidas tabelas, verifica-se o consumo dos compostos anidros do clínquer, em particular, observa-se o acentuado consumo de C₃S como seria esperado devido à sua cinética de reacção, sendo este o principal responsável pelo desenvolvimento de resistência mecânica a 28 dias. Por outro lado, o β-C₂S diminui ligeiramente porque a sua cinética de reacção é mais lenta e portanto contribui apenas para as resistências a longo prazo. Verifica-se o aumento da quantidade de portlandite formada (17%) e é possível constatar que a quantidade de fase amorfa aumenta (57,7%) resultante da produção de C-S-H durante a hidratação, devido à reacção de hidratação dos silicatos de cálcio. Como não há formação de outras fases amorfas, pode-se assumir que os 57,7% de fase amorfa correspondem predominantemente à quantidade de C-S-H formado durante a hidratação [37].

Efectuou-se o cálculo do grau de hidratação a 28 dias recorrendo à equação 18, tendo-se obtido o valor 78,9%. O resultado obtido é o expectável porque de acordo com Scrivener et al. [31], o grau de hidratação a 28 dias é aproximadamente 80%.

Tabela 14. Análise Rietveld para a composição em termos de fracções de fases presentes no clínquer alítico anidro.

		Anidro
Análise Rietveld (%Peso)	C_3S	77,6
	$\beta-C_2S$	3,8
	C_3A	2,4
	C_4AF	13,1
	Portlandite $Ca(OH)_2$	1,3
	Calcite ($CaCO_3$)	0,2
	Amorfo	1,6

($W_{\text{anidro}}(t=0)=96,8\%$)

Tabela 15. Análise Rietveld para a composição em termos de fracções de fases presentes na pasta de clínquer alítico hidratado a 28 dias.

		28 dias
Análise Rietveld (%Peso)	C_3S	11,2
	$C_2S-\beta$	2,9
	C_3A	0,8
	C_4AF	5,5
	Portlandite ($Ca(OH)_2$)	17
	Calcite ($CaCO_3$)	4,5
	Amorfo	57,7

($W_{\text{anidro}}(t=28\text{dias})=20,4\%$)

As Figuras 32 a 37 apresentam uma comparação entre os difractogramas para as amostras de clínquer com rácio C/S 1.1 anidro (a) e hidratado a 28 dias (b). Foram identificados os picos das principais fases cristalinas presentes, pseudowollastonite ($27,5^\circ$) e rankinite ($30,8^\circ$ e $32,9^\circ$).

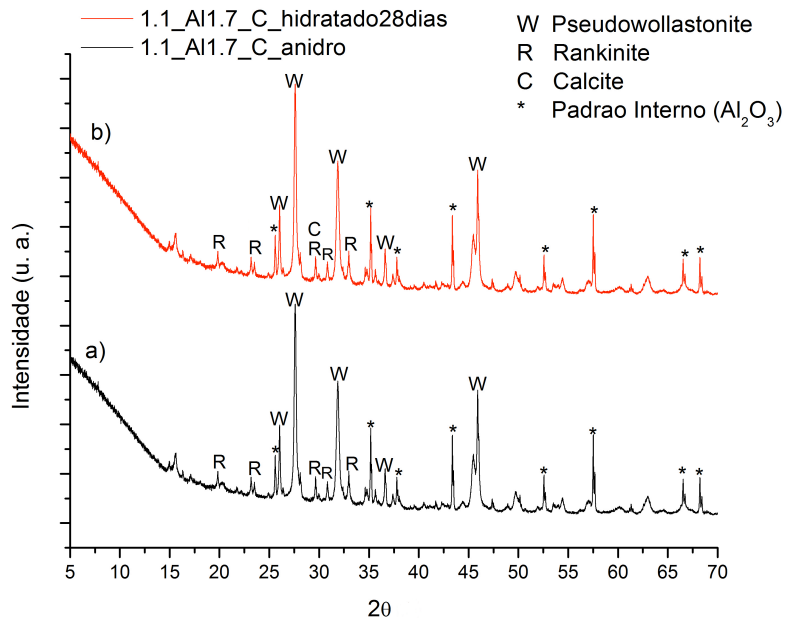


Figura 32. Diffractograma da amostra 1.1_Al1.7_C anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).

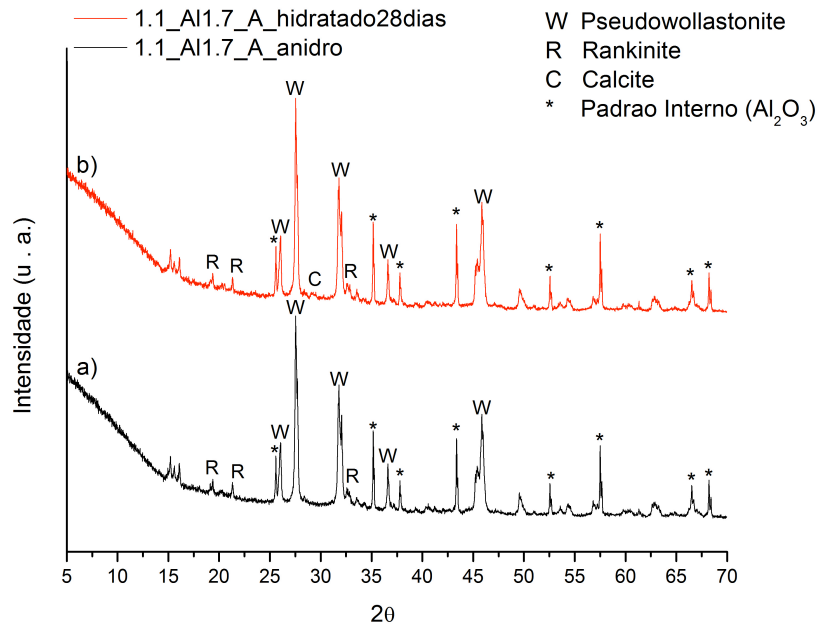


Figura 33. Difractograma da amostra 1.1_Al1.7_A anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).

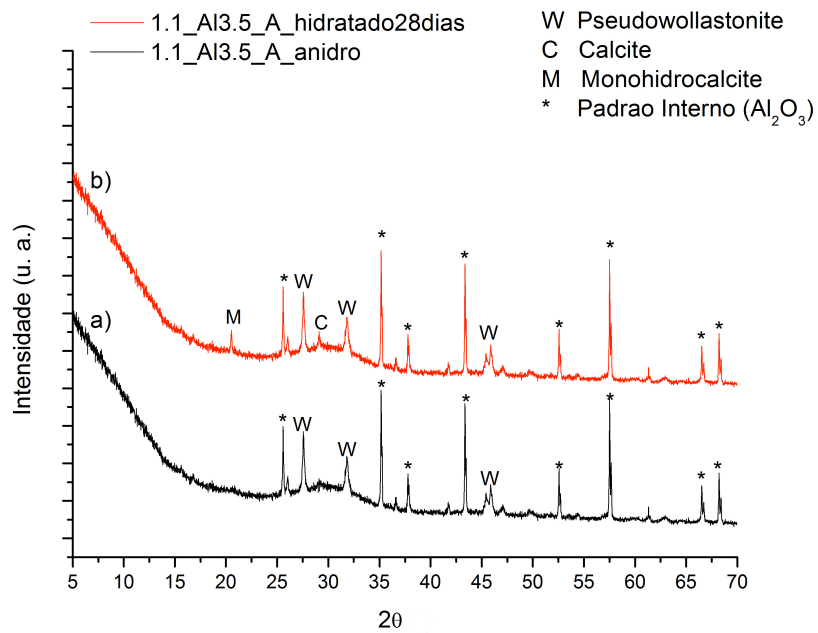


Figura 34. Difractograma da amostra 1.1_Al3.5_A anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).

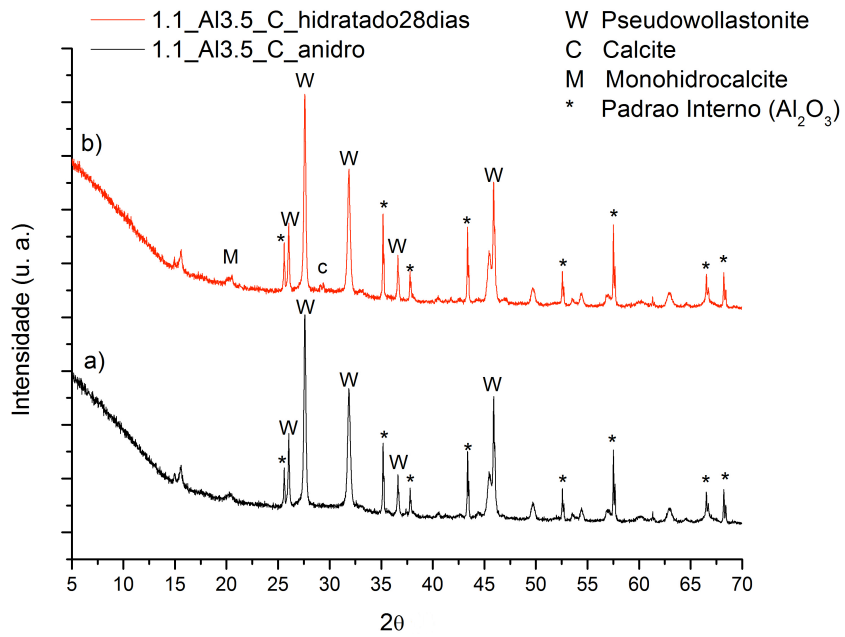


Figura 35. Difractograma da amostra 1.1_Al3.5_C anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).

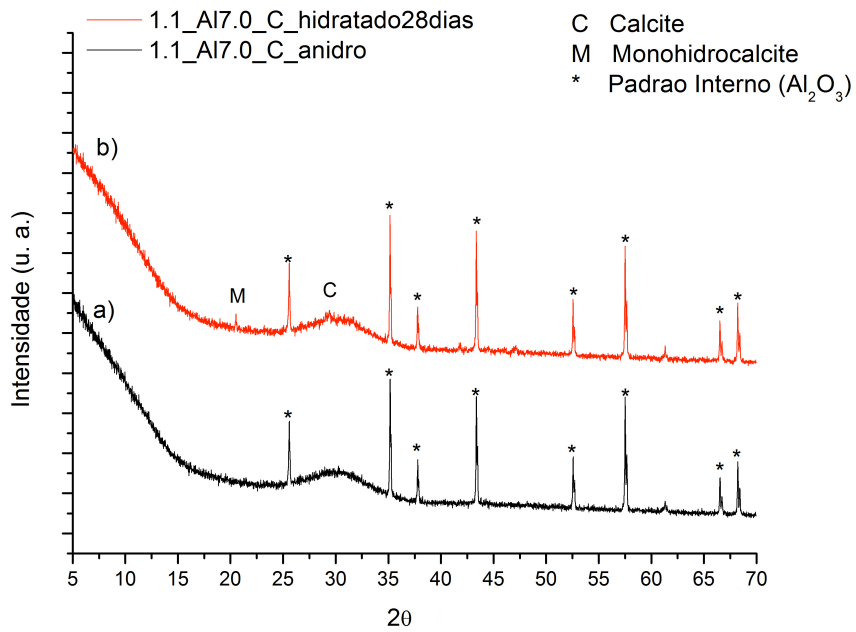


Figura 36. Difractograma da amostra 1.1_Al7.0_C anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).

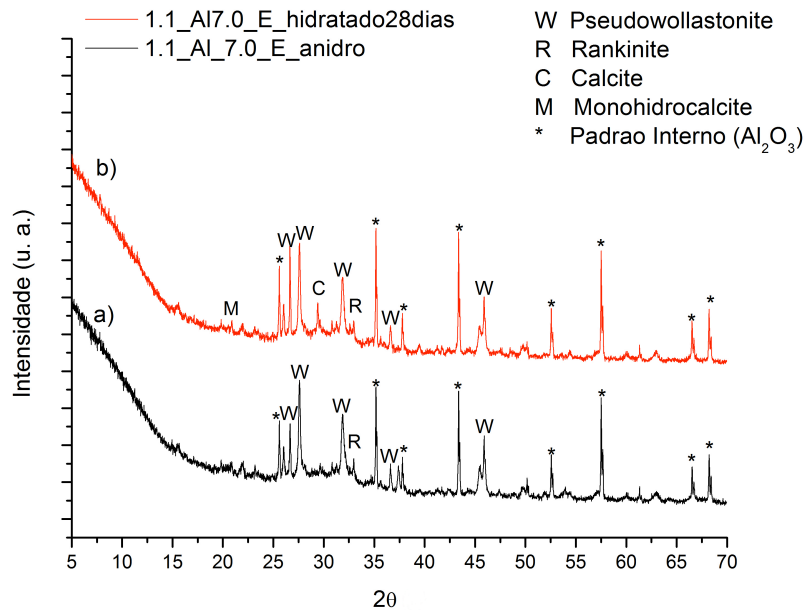


Figura 37. Difractograma da amostra 1.1_AI7.0_E anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).

Na Tabela 16 é apresentado o resultado da análise Rietveld para a composição em termos de fracções de fases presentes nas amostras de clínquer com rácio C/S 1.1 anidro. A Tabela 17 apresenta o resultado da análise Rietveld para as amostras de pasta de clínquer hidratada a 28 dias. Comparando os resultados apresentados nas tabelas mencionadas, verifica-se que ocorre apenas um ligeiro consumo de fases anidras, pseudowollastonite e rankinite, durante a hidratação. De facto, através da interpretação dos difractogramas das amostras, verifica-se que, o abaixamento dos picos de difracção das fases de silicatos não é notório após a hidratação a 28 dias.

Tabela 16. Análise Rietveld para a composição em termos de fracções de fases presentes nas amostras de clínquer com rácio C/S 1.1 anidro.

		1.1_AI1.7_C	1.1_AI1.7_A	1.1_AI3.5_A	1.1_AI3.5_C	1.1_AI7.0_C	1.1_AI7.0_E
		Anidro	Anidro	Anidro	Anidro	Anidro	Anidro
Análise Rietveld (% Peso)	Pseudowollastonite (α -CaSiO ₃)	70,4	85,8	11,9	70,6	-	25,8
	Rankinite (CaSi ₂ O ₇)	24,8	2,7	-	-	-	10,2
	SiO ₂	-	-	-	-	-	3,2
	Cal Livre	1,5	-	-	-	-	2,4
	Amorfo	3,3	11,5	88,1	29,4	100	58,5

Tabela 17. Análise Rietveld para a composição em termos de fracções de fases presentes nas amostras de clínquer com rácio C/S 1.1 hidratado a 28 dias

		1.1_AI1.7_C	1.1_AI1.7_A	1.1_AI3.5_A	1.1_AI3.5_C	1.1_AI7.0_C	1.1_AI7.0_E
		Pasta28dias	Pasta 28dias	Pasta 28dias	Pasta 28dias	Pasta 28dias	Pasta 28dias
Análise Rietveld (% Peso)	Pseudowollastonite (α -CaSiO ₃)	69,1	79	11,9	69,6	-	25,2
	Rankinite (CaSi ₂ O ₇)	24,9	5	-	-	-	8,2
	SiO ₂	-	-	-	-	-	2,9
	Cal Livre	0,7	-	-	-	-	-
	Calcite	3,1	1,3	1,5	0,9	2,4	3,3
	Monohidrocalcite	0,7	1,4	4,1	2,9	2,9	1
	Amorfo	1,5	13,3	82,2	26,7	94,7	59,4

As Figuras 38 a 41 apresentam uma comparação entre os difractogramas para as amostras de clínquer com rácio C/S 1.25 anidro (a) e hidratado a 28 dias (b). Foram identificados os picos das principais fases cristalinas presentes: pseudowollastonite (27,5°) e rankinite (30,8° e 32,9°). Os difractogramas das amostras 1.25_AI1.7_B e 1.25_AI3.5_C realçaram a presença da fase β -C₂S.

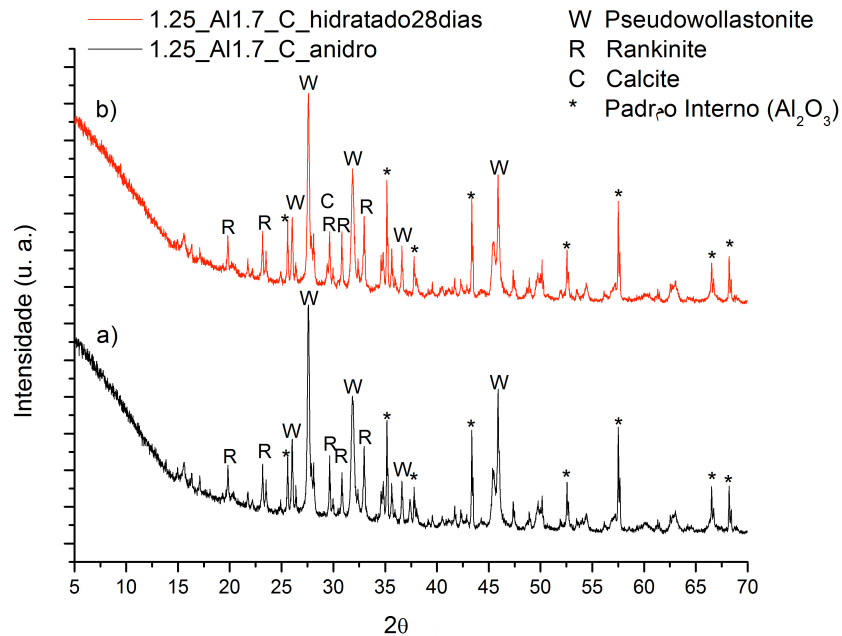


Figura 38. Difractograma da amostra 1.25_AI1.7_C anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).

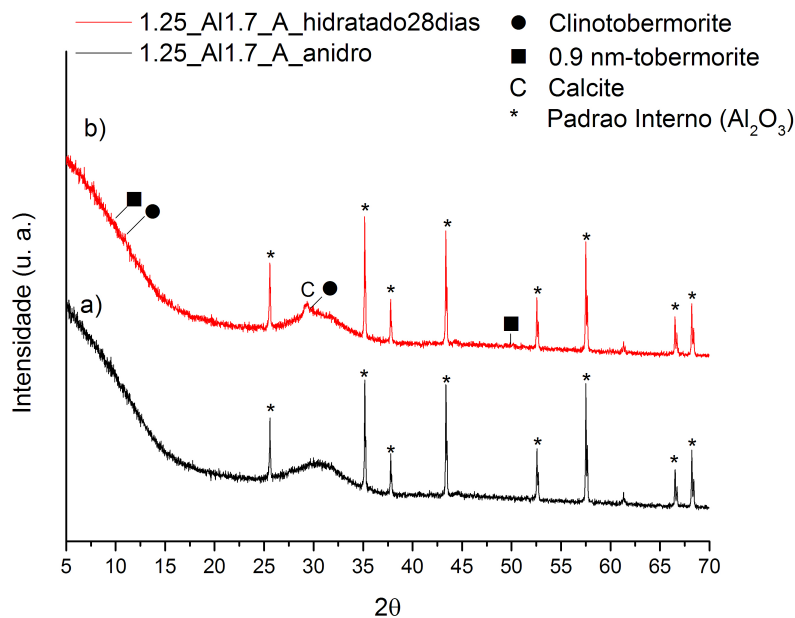


Figura 39. Difractograma da amostra 1.25_AI1.7_A anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).

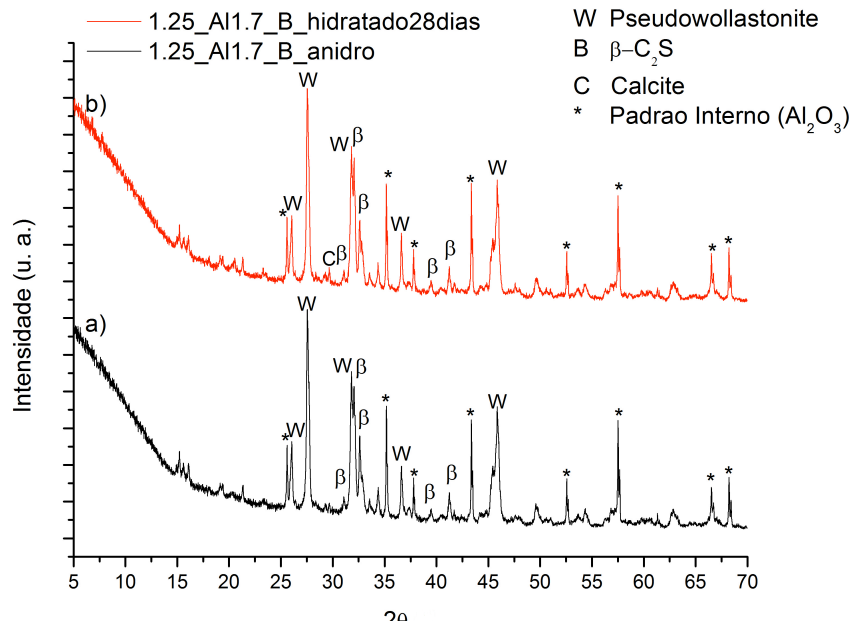


Figura 40. Difractograma da amostra 1.25_Al1.7_B anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).

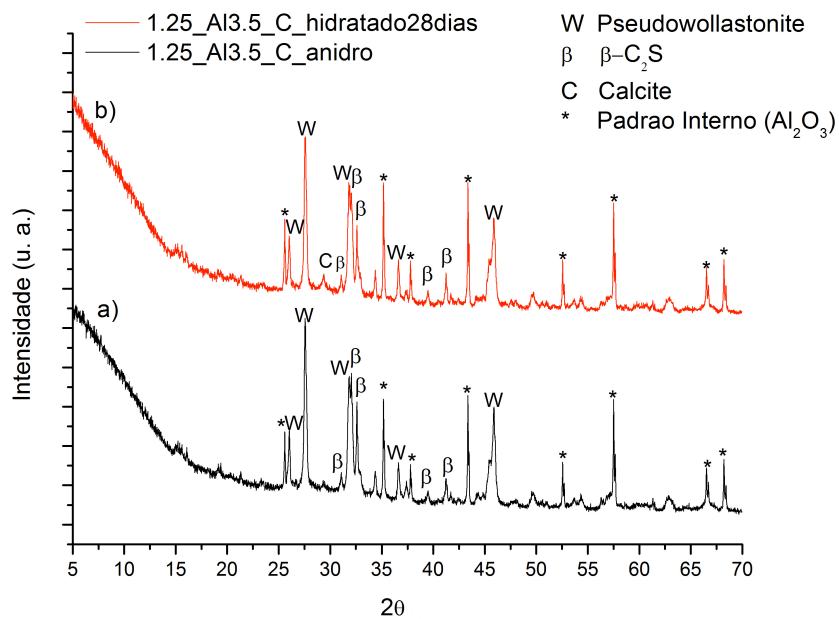


Figura 41. Difractograma da amostra 1.25_Al3.5_C anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).

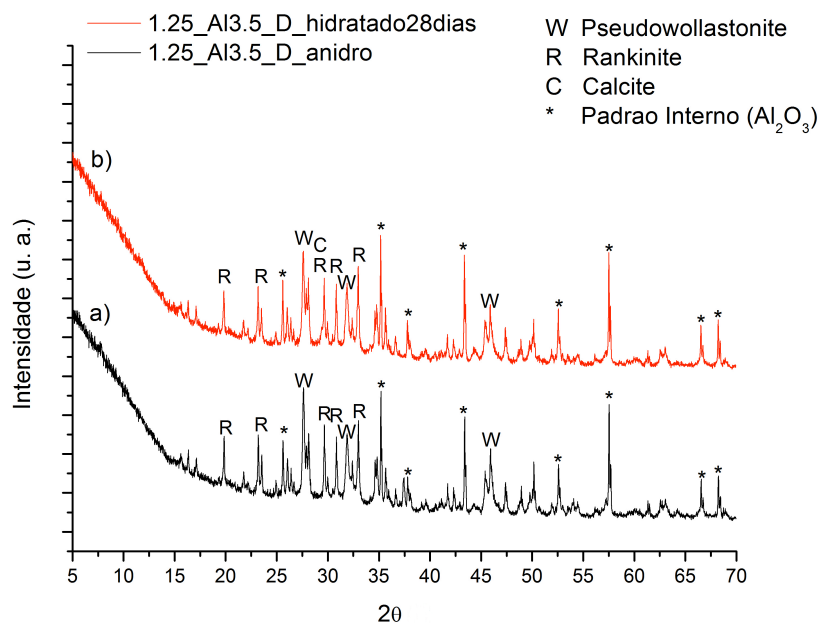


Figura 42. Difractograma da amostra 1.25_Al3.5_D anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).

O resultado mais interessante foi obtido para a amostra 1.25_Al1.7_A apresentado na Figura 39. O difractograma referente à amostra de clínquer anidro (Figura 39 a) revela uma banda de difracção larga entre 26° e 34° indicativa da natureza amorfa da sua estrutura. O difractograma da amostra de clínquer hidratado a 28 dias (Figura 39 b) apresenta a banda de difracção larga entre 26° e 34° alusiva à estrutura amorfa intrínseca da amostra, um pico de difracção a aproximadamente 29,4° associado à presença de calcite e picos característicos de fases de tobermorite cristalina, pela presença da fase 0.9 nm-tobermorite (principais picos de difracção a 9° e 49,9°) e clinotobermorite (principais picos de difracção a 11° e 29,6°).

A tobermorite é um mineral que possui uma estrutura em camadas, como referido anteriormente, e a sua designação corresponde à distância da intercamada. Esta distância é representada no difractograma pelo pico observado a menor ângulo. A espessura da intercamada pode apresentar valores de 1,4 nm (14 Å), 1,1 nm (11 Å) e 0,9 nm (9 Å), contudo, espessuras intermédias podem aparecer. As diferenças nas espessuras referidas estão associadas a diferentes níveis de hidratação e estão associadas, aproximadamente, às composições $C_5S_6H_9$, $C_5S_6H_5$ e C_5S_6H , respectivamente. Existem duas famílias de 1,1 nm-tobermorite, sendo que a clinotobermorite faz parte de uma delas [79].

Na análise Rietveld realizada à amostra 1.25_Al1.7_A hidratada a 28 dias (Tabela 19) verifica-se que a quantidade de amorfo diminui e obtém-se 6,8% de 0.9 nm-tobermorite e 5,9% de clinotobermorite. O aparecimento destas fases de tobermorite é responsável pela resistência mecânica explicando assim o resultado obtido no ensaio de compressão para esta amostra (18,7 MPa).

De notar que no rácio C/S 1.1, a amostra 1.1_Al1.7_A que possui a mesma quantidade de Al e foi produzida pelo mesmo ciclo térmico, e a amostra 1.1_Al7.0_C cuja análise Rietveld revelou 100% de amorfo, após a hidratação não apresentaram picos de difracção referentes à presença de

tobermorite cristalina e que os resultados registados no ensaio de compressão são muito inferiores, mais especificamente 6,4 MPa e 0,5 MPa, respectivamente.

Efectuando uma comparação entre a análise Rietveld apresentada na Tabela 18 e Tabela 19 verifica-se que o consumo das fases anidras durante a hidratação das pastas de clínquer é insignificante.

Tabela 18. Análise Rietveld para a composição em termos de fracções de fases presentes nas amostras de clínquer com rácio C/S 1.25 anidro.

		1.25_AI1.7_C	1.25_AI1.7_A	1.25_AI1.7_B	1.25_AI3.5_C	1.25_AI3.5_D
		Anidro	Anidro	Anidro	Anidro	Anidro
Análise Rietveld (% Peso)	Pseudowollastonite (α -CaSiO ₃)	56	-	70,4	53,7	27,5
	Rankinite (CaSi ₂ O ₇)	38	-	-	-	59,3
	β -C ₂ S	-	-	29,5	28,5	-
	SiO ₂	-	-	-	-	1
	Cal Livre	2	-	-	-	3,1
	Calcite	1	-	-	-	1,5
	Amorfo	3	100	0,1	17,8	7,6

Tabela 19. Análise Rietveld para a composição em termos de fracções de fases presentes nas amostras de clínquer com rácio C/S 1.25 hidratado a 28 dias.

		1.25_AI1.7_C	1.25_AI1.7_A	1.25_AI1.7_B	1.25_AI3.5_C	1.25_AI3.5_D
		Pasta28dias	Pasta 28dias	Pasta 28dias	Pasta 28dias	Pasta 28dias
Análise Rietveld (% Peso)	Pseudowollastonite (α -CaSiO ₃)	49,9	-	64,4	46,8	27,3
	Rankinite (CaSi ₂ O ₇)	37,8	-	-	-	57
	β -C ₂ S	-	-	25,6	22,3	-
	SiO ₂	-	-	-	-	0,6
	Cal Livre	0	-	-	-	-
	Calcite	3,7	2,8	-	2,6	3,6
	Monohidrocalcite	0,5	-	-	1,6	-
	0.9nm-Tobermorite	-	6.8	-	-	-
	Clinotobermorite	-	5.9	-	-	-
Amorfo	8,1	84,5	10	26,7	11,5	

Através da comparação entre o resultado DRX/Rietveld para a amostra de clínquer alítico e para as amostras de clínquer com rácios C/S 1.1 e 1.25, é notório que a principal diferença é que nos últimos não ocorre a formação de portlandite (ausência do pico de difracção característico a 18°) decorrente da hidratação dos silicatos de cálcio. Sugere-se que tal poderá revelar ser uma vantagem porque a portlandite não contribui para a resistência mecânica da pasta de cimento. Por outro lado, ocorre a formação de monohidrocalcite durante a hidratação de algumas amostras.

A técnica de DRX/Rietveld não permite diferenciar entre fases anidras e hidratadas contidas no amorfo, sendo difícil calcular o consumo de fase amorfa durante a hidratação e por esta razão a equação 18 não é aplicável ao cálculo do grau de hidratação do clínquer 1.25_AI1.7_A.

5. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A Figura 43 apresenta os espectros FTIR-ATR obtidos para a amostra de clínquer alítico anidro e hidratado a 28 dias, respectivamente. A banda a 3640 cm⁻¹ corresponde à extensão O-H da

Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) [53, 59, 80-85]. Esta banda está ligeiramente denunciada no espectro do clínquer anidro onde teoricamente não devia aparecer mas aparece indicando a prévia hidratação do clínquer durante o seu armazenamento. Este facto já tinha sido observado no resultado DRX/Rietveld da amostra. As bandas largas a 1488 cm^{-1} e a 1418 cm^{-1} correspondem à extensão assimétrica do CO_3^{2-} [38, 49, 53, 82, 84, 86] e o pico pequeno a 875 cm^{-1} é atribuído à deformação fora do plano do CO_3^{2-} na calcite (CaCO_3) [49, 83, 84] provocada pela incorporação de moléculas de CO_2 devido à exposição da amostra ao ar. Observa-se o aumento da intensidade das bandas de calcite após a hidratação dado que a carbonatação é inevitável durante o processo de hidratação [84]. O espectro da amostra de clínquer alítico anidro apresenta bandas correspondentes com centro a aproximadamente 1132 cm^{-1} , 910 cm^{-1} , 515 cm^{-1} , 440 cm^{-1} e um ombro a 840 cm^{-1} . A banda a 1132 cm^{-1} está associada à vibração de extensão S-O no SO_4 [59, 84]. Este resultado está de acordo com o resultado obtido por análise FRX para o clínquer alítico apresentado na Tabela 12 que indica a presença de SO_4 na composição química. A banda a 910 cm^{-1} está associada à vibração de extensão assimétrica da ligação Si-O no C_3S [87]. A banda a 515 cm^{-1} está associada à vibração de deformação fora do plano da ligação Si-O no C_3S [87]. A banda a 440 cm^{-1} corresponde à deformação no plano da ligação Si-O no C_3S [80, 84, 85, 88]. O ombro a 840 cm^{-1} é atribuído a vibrações de deformação da ligação Si-O na belite [80, 83, 85, 89].

A principal característica do espectro do clínquer alítico hidratado é a diminuição da intensidade da banda a 910 cm^{-1} e o seu deslocamento para 955 cm^{-1} , bem como o desaparecimento da banda a 515 cm^{-1} e o aumento da intensidade da banda a 440 cm^{-1} , indicando a polimerização dos silicatos de cálcio e a formação do gel de silicato de cálcio hidratado C-S-H. A banda a 955 cm^{-1} corresponde à vibração de extensão assimétrica da ligação Si-O no gel C-S-H [49, 59, 80, 84, 88]. A banda a 440 cm^{-1} associado à vibração de deformação no plano da ligação Si-O no gel C-S-H, típica de estruturas de tobermorite [49, 84]. Este resultado indica a existência de espécies Q^1 e Q^2 típicas do gel C-S-H [59].

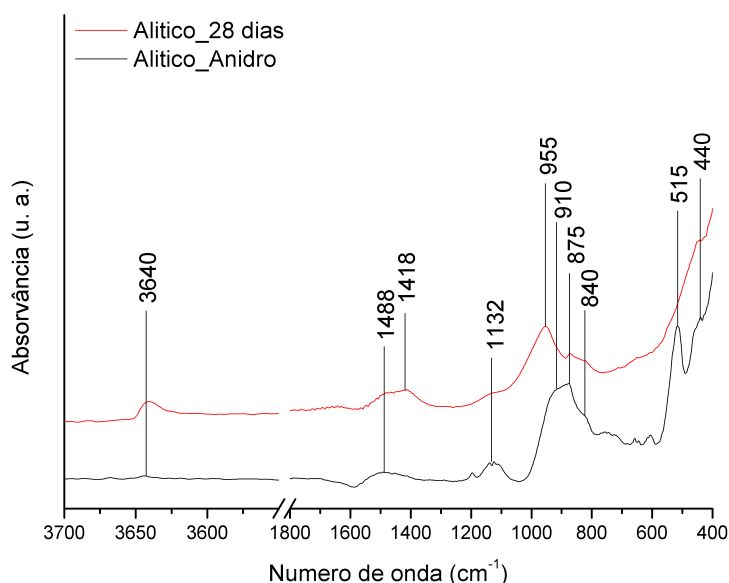


Figura 43. Espectro FTIR-ATR do clínquer alítico anidro e hidratado a 28 dias.

A Figura 44 apresenta os espectros FTIR-ATR obtidos para todas as amostras de clínquer com rácio C/S 1.1 anidras. A Figura 45 apresenta os espectros FTIR-ATR obtidos para todas as amostras de clínquer com rácio C/S 1.1 hidratadas a 28 dias.

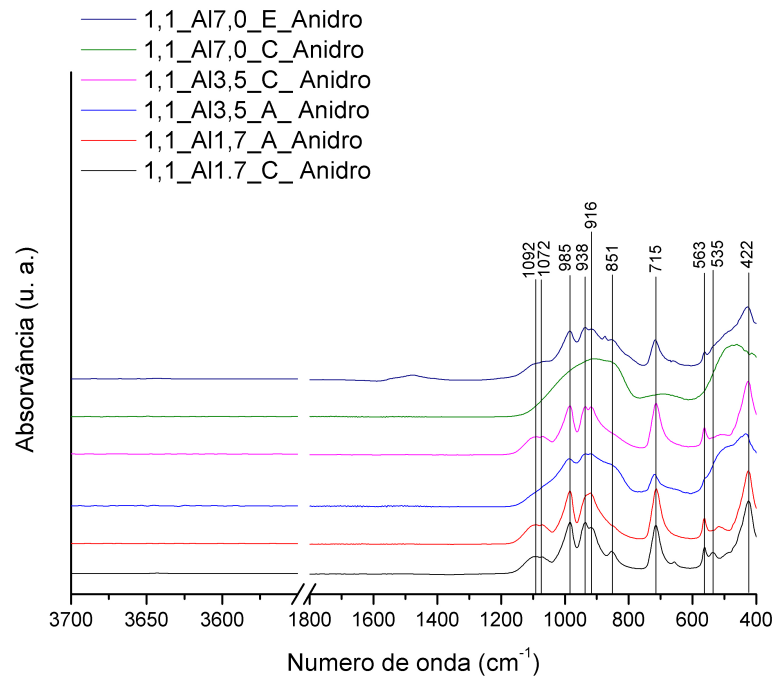


Figura 44. Espectro FTIR-ATR dos clínqueres com rácio C/S 1.1 anidros.

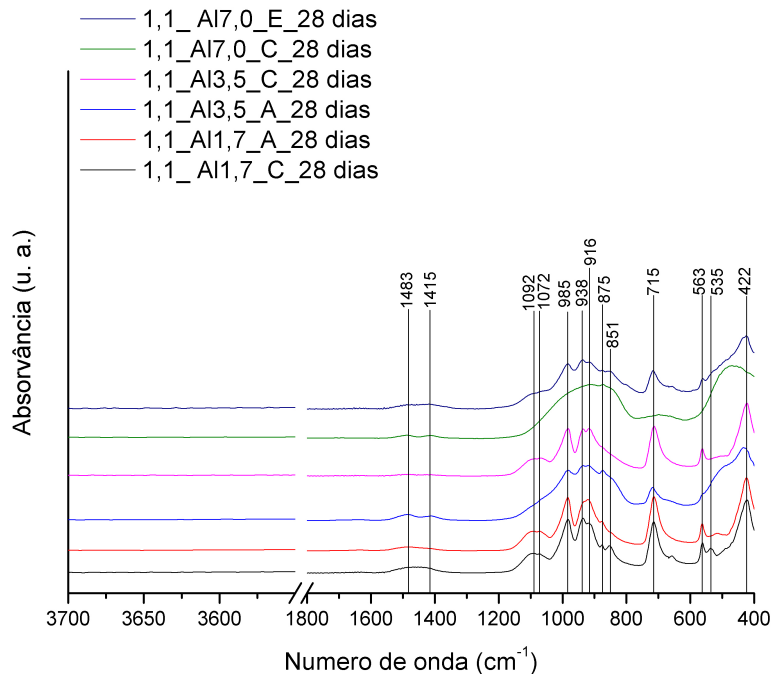


Figura 45. Espectro FTIR-ATR dos clínqueres com rácio C/S 1.1 hidratados a 28 dias.

A análise das figuras anteriores permite verificar que todas as amostras, à excepção da amostra 1.1_AI7.0_C, apresentam bandas de vibração a 1092 cm^{-1} , 1072 cm^{-1} , 985 cm^{-1} , 938 cm^{-1} ,

916 cm^{-1} , 715 cm^{-1} , 563 cm^{-1} e 422 cm^{-1} . De acordo com a literatura, estas bandas de vibração são características da pseudowollastonite [90-92]. Nas amostras 1.1_AI1.7_C e 1.1_AI7.0_E é possível observar um pico a aproximadamente 851 cm^{-1} associado à rankinite [93].

Por análise do espectro da amostra 1.1_AI7.0_C, apresentado em maior detalhe na Figura 46, é possível verificar a existência de três bandas largas, 908 cm^{-1} , 690 cm^{-1} e 467 cm^{-1} que indicam uma estrutura completamente amorfa. Observa-se que, após hidratação a 28 dias, não ocorre o deslocamento da banda de vibração a 908 cm^{-1} para valores de números de onda mais elevados indicando que não ocorre a polimerização dos silicatos e por conseguinte a formação de C-S-H.

Comparando a Figura 45 com a Figura 44 é possível verificar uma ligeira diminuição da intensidade das bandas de vibração nos espectros das amostras, o que indica um ligeiro consumo das fases de silicatos de cálcio anidros durante a hidratação. Este resultado está concordante com o obtido na análise DRX/Rietveld. Contudo, comparando os espectros apresentados na Figura 43 para a amostra de clínquer alítico com os espectros apresentados na Figura 45 é possível observar que, após a hidratação, nos últimos não ocorre o deslocamento das bandas de vibração dos silicatos para valores de números de onda mais elevados e portanto é sugerido que não ocorre a polimerização dos silicatos e por conseguinte, não ocorre a formação do gel C-S-H durante a hidratação das amostras de clínquer com rácio C/S 1.1.

As bandas a 1483 cm^{-1} e 1415 cm^{-1} correspondem à extensão assimétrica do CO_3^{2-} e o pico a 875 cm^{-1} é atribuído à deformação fora do plano do CO_3^{2-} na calcite (CaCO_3), como referido anteriormente.

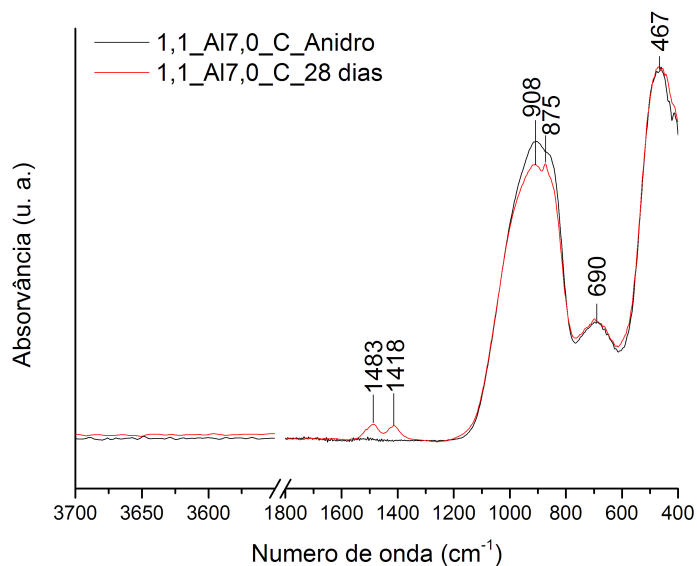


Figura 46. Espectro FTIR-ATR do clínquer 1.1_AI7_A anidro e após 28 dias de hidratação.

A Figura 47 apresenta os espectros FTIR-ATR obtidos para todas as amostras de clínquer com rácio C/S 1.25 anidras. A Figura 48 apresenta os espectros FTIR-ATR obtidos para todas as amostras de clínquer com rácio C/S 1.25 hidratadas a 28 dias.

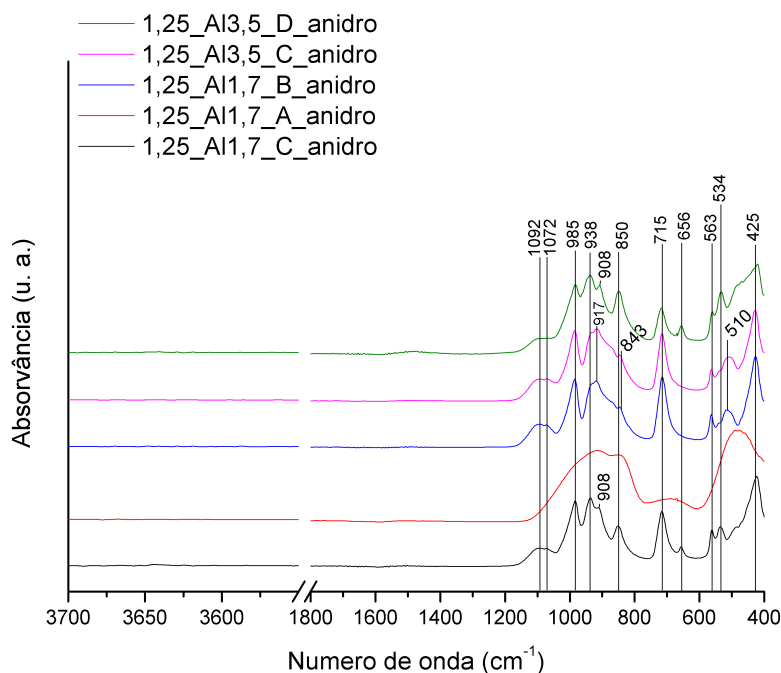


Figura 47. Espectros FTIR-ATR dos clínques com rácio C/S 1.25 anidros.

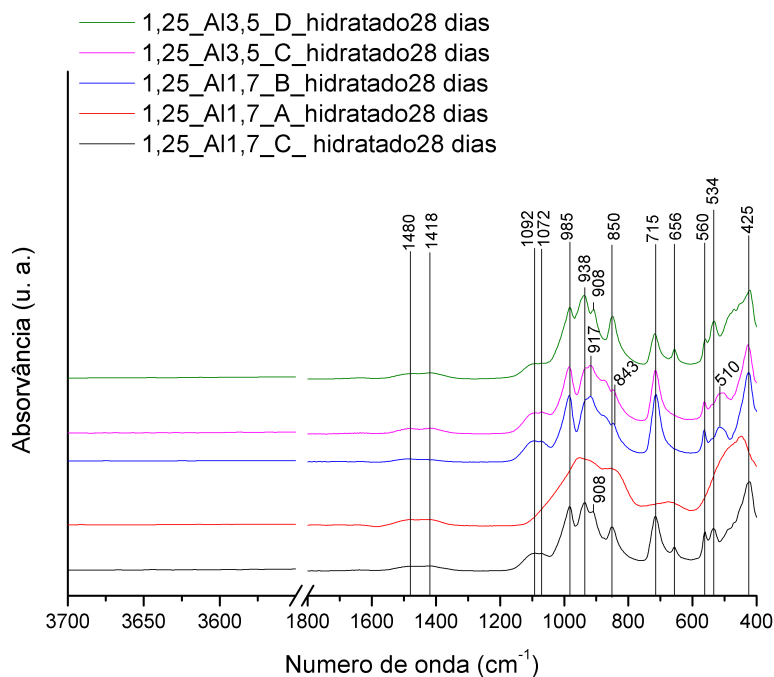


Figura 48. Espectro FTIR-ATR dos clínques com rácio C/S 1.25 hidratados a 28 dias.

A análise das figuras anteriores permite observar que as amostras 1.25_AI1.7_C, 1.25_AI1.7_B, 1.25_AI3.5_C e 1.25_AI3.5_D apresentam bandas de vibração a 1092 cm^{-1} , 1072 cm^{-1} , 985 cm^{-1} , 938 cm^{-1} , 908 cm^{-1} , 715 cm^{-1} , 560 cm^{-1} , 425 cm^{-1} características da pseudowollastonite como referido anteriormente. As amostras 1.25_AI1.7_C e 1.25_AI3.5_D apresentam bandas de vibração a 850 cm^{-1} , 656 cm^{-1} e 534 cm^{-1} que podem ser atribuídas à rankinite sugerido fortemente pelo resultado da análise DRX/Rietveld pois apenas estas duas amostras revelaram a presença desta fase.

Em particular, as amostras 1.25_AI1.7_B, 1.25_AI3.5_C apresentam picos a 917 cm^{-1} , a 510 cm^{-1} e um ombro a aproximadamente 843 cm^{-1} . De acordo com a bibliografia consultada, estes picos correspondem à $\beta\text{-C}_2\text{S}$. O pico a 917 cm^{-1} é atribuído à vibração de extensão assimétrica da ligação Si-O na $\beta\text{-C}_2\text{S}$. O ombro a aproximadamente 843 cm^{-1} está associado a vibrações de deformação da ligação Si-O na $\beta\text{-C}_2\text{S}$. A banda de vibração com centro a 510 cm^{-1} que corresponde a vibrações de deformação fora do plano da ligação Si-O na $\beta\text{-C}_2\text{S}$ [89]. De notar que análise DRX/Rietveld destas amostras revelou a presença da fase $\beta\text{-C}_2\text{S}$, estando os resultados da análise DRX/Rietveld e de FTIR-ATR concordantes entre si.

As intensidades das bandas nos espectros das amostras hidratadas a 28 dias apresentados na Figura 48 diminuem ligeiramente comparativamente com os espectros das amostras anidras apresentados na Figura 47. Nos espectros das amostras 1.25_AI1.7_C, 1.25_AI1.7_B, 1.25_AI3.5_C e 1.25_AI3.5_D não ocorre o deslocamento das bandas de vibração dos silicatos para números de onda mais elevados nem o aparecimento de bandas de vibração típicas do C-S-H e por isso é possível sugerir que não ocorre a polimerização dos tetraedros de silicato e a formação do gel C-S-H.

A Figura 49 apresenta o espectro FTIR-ATR da amostra de clínquer 1.25_AI1.7_A anidro e hidratado a 28 dias, respectivamente. A banda a 937 cm^{-1} está associada à vibração de extensão assimétrica da ligação Si-O. A banda a 845 cm^{-1} e 449 cm^{-1} correspondente à deformação da ligação Si-O. A banda larga com centro a 660 cm^{-1} é característica da estrutura amorfa da amostra [38]. A análise da Figura 49 permite verificar que, após a hidratação, a intensidade da banda a 937 cm^{-1} diminui e desloca-se para maiores valores de número de onda (958 cm^{-1}), assim como o deslocamento da banda a 485 cm^{-1} para 449 cm^{-1} , indicando a polimerização dos silicatos de cálcio e a formação de C-S-H à semelhança do comportamento observado no espectro do clínquer alítico hidratado a 28 dias (Figura 43). A banda a 958 cm^{-1} corresponde à vibração de extensão assimétrica da ligação Si-O no gel C-S-H. Uma diferença entre o espectro anidro e o hidratado é o aparecimento do pico a 449 cm^{-1} correspondente à vibração de deformação Si-O-Si no C-S-H típica de estruturas de tobermorite.

As bandas a 1480 cm^{-1} e 1418 cm^{-1} são atribuídas à extensão assimétrica do CO_3^{2-} na calcite (CaCO_3).

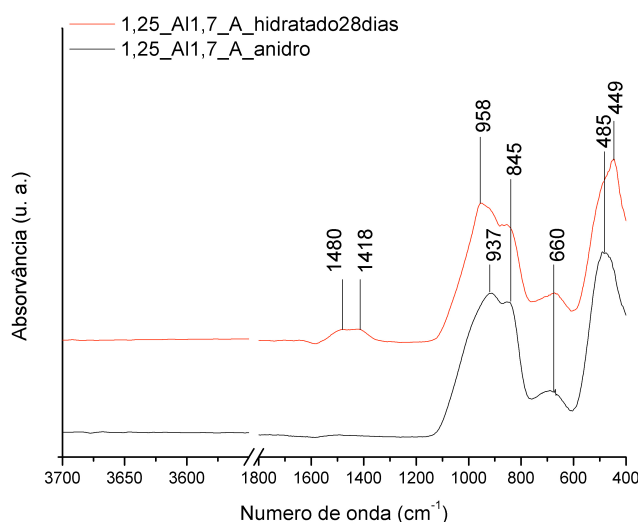


Figura 49. Espectro FTIR-ATR do clínquer 1.25_AI1.7_A anidro e após 28 dias de hidratação.

A partir dos resultados de FTIR-ATR para as amostras de clínquer com rácio C/S 1.1 e 1.25 é possível verificar a ausência da banda a 3640 cm^{-1} associada à extensão O-H da portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Este resultado vem sustentar o resultado obtido por análise DRX/Rietveld.

Em suma, considerando os resultados obtidos pela técnica de FTIR-ATR para as amostras de clínquer com rácio C/S 1.1 e 1.25 e comparando-os com os que foram obtidos para a amostra de clínquer alítico, sugere-se que, apenas a amostra 1.25_Al1.7_A apresentou a formação do gel C-S-H durante a hidratação porque observa-se o desenvolvimento das bandas a 958 cm^{-1} e 449 cm^{-1} características do gel C-S-H sustentando o seu valor de resistência à compressão a 28 dias superior comparativamente com as restantes amostras analisadas.

6. Ressonância Magnética Nuclear de estado sólido

Na Figura 50 estão apresentados os espectros RMN-MAS ^{29}Si do clínquer alítico anidro (a) e hidratado a 28 dias (b). É possível observar na Figura 50a) uma banda larga entre aproximadamente -66 ppm a -74 ppm que indica que os silicatos de cálcio anidros, C_3S e $\beta\text{-C}_2\text{S}$, são constituídos por monómeros SiO_4^{4-} , isto é, grupos estruturais Q^0 . Na Figura 50b) verifica-se a diminuição da intensidade da banda correspondente aos silicatos de cálcio C_3S e $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (devido principalmente ao consumo do C_3S durante a hidratação) e o aparecimento de picos de ressonância largos a aproximadamente $-79,2\text{ ppm}$ e $-84,2\text{ ppm}$ que correspondem a espécies Q^1 e Q^2 , respectivamente, do gel C-S-H formado durante a hidratação do clínquer. Observa-se também um pico ligeiro a -82 ppm atribuído à formação de grupos estruturais $\text{Q}^2(1\text{Al})$ que fazem a ligação entre dois dímeros de silicatos no gel C-S-H [53, 94]. Na notação $\text{Q}^n(m\text{Al})$, Q é o tetraedro de silicato (SiO_4^{4-}) ligado por oxigénios ponte a m Al e a $n-m$ átomos de Si, em que $0 \leq n \leq 4$ e $0 \leq m \leq n$ [34]. De acordo com Schneider et al. [72], as substituições de Al nos tetraedros são detectadas apenas em espécies $\text{Q}^2(1\text{Al})$ do gel C-S-H [53].

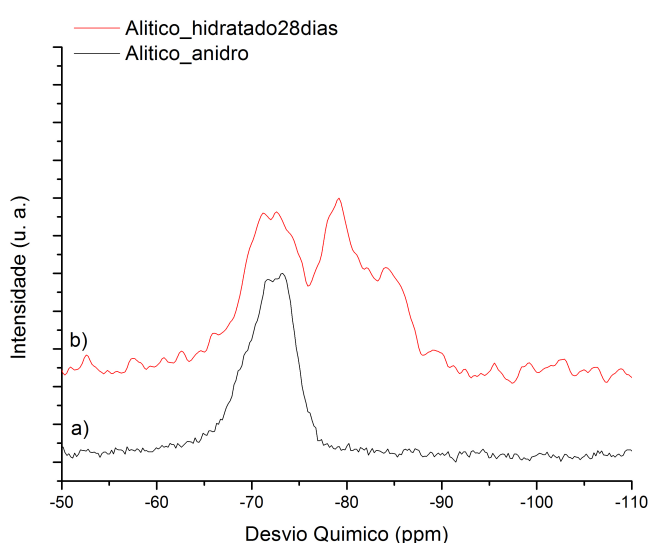


Figura 50. Espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra de clínquer alítico anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).

Para o ajuste adequado na deconvolução do espectro RMN-MAS ^{29}Si referente ao clínquer alítico anidro foram obtidos os picos a -69,12 ppm, -71,89 ppm e -73,88 ppm do C_3S e o pico a -71,43 ppm da $\beta\text{-C}_2\text{S}$ [57]. A deconvolução do espectro RMN-MAS ^{29}Si do clínquer alítico anidro está apresentada na Figura 51. Os valores de desvio químico, largura a meia altura (FWHM), % de área relativa e respectivos grupos estruturais associados a cada pico deconvoluído estão apresentada na Tabela 20.

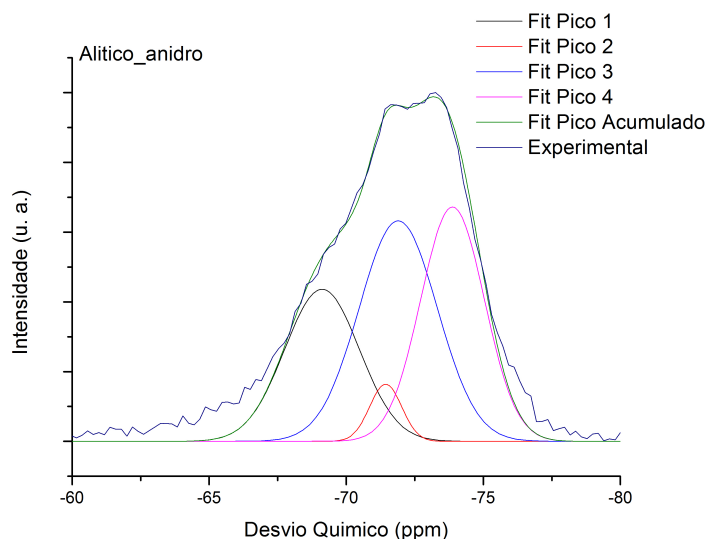


Figura 51. Deconvolução do espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra de clínquer alítico anidro.

Tabela 20. Desvio químico, largura a meia altura (FWHM), % de área relativa e respectivos grupos estruturais associados a cada pico deconvoluído do espectro RMN - MAS ^{29}Si do clínquer alítico anidro. (Parâmetros indicativos da qualidade do ajuste efectuado: $\chi^2=2,204894 \times 10^{-3}$; $R^2=0,982553$).

Pico	Tipo	Centro literatura (ppm)	Centro obtido (ppm)	FWHM (ppm)	Área Relativa (%)	Grupo associado
1	Gauss	-69,2 [57, 95]	-69,12	3,19	25,02	Q^0 (C_3S)
2		-71,4 [57, 95, 96]	-71,43	1,38	4,05	Q^0 ($\beta\text{-C}_2\text{S}$)
3		-71,9 [57, 95]	-71,89	3,35	37,98	Q^0 (C_3S)
4		-73,8 [57, 95]	-73,88	2,73	32,95	Q^0 (C_3S)

Pela análise da Tabela 20 é possível verificar que os centros dos picos obtidos na deconvolução estão em concordância com a literatura. Relembrando que a % de área relativa de cada pico é considerada uma medida da fracção correspondente a cada espécie Q^n , a partir dos resultados obtidos verifica-se uma maior quantidade de espécies Q^0 da alite comparativamente com a belite como seria esperado porque o clínquer em estudo é um clínquer rico em alite.

Para o melhor ajuste possível na deconvolução do espectro RMN-MAS ^{29}Si do clínquer alítico hidratado a 28 dias representado na Figura 50b) foram obtidos os picos a -69,49 ppm, -71,99 ppm e -73,9 ppm do C_3S , o pico a -71,11 ppm da $\beta\text{-C}_2\text{S}$ e os picos associados ao gel C-S-H a -78,71 ppm, -81,76 ppm e a -84,79 ppm. A deconvolução do espectro está apresentada na Figura 52. Na Tabela 21 são apresentados os valores de desvio químico, largura a meia altura (FWHM), % de área relativa e respectivos grupos estruturais associados a cada pico deconvoluído.

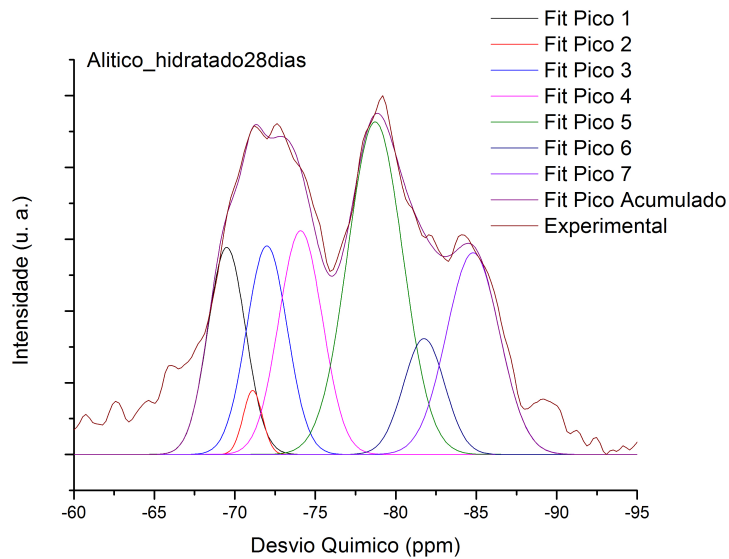


Figura 52. Deconvolução do espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra de clínquer alítico hidratado a 28 dias.

Tabela 21. Desvio químico, largura a meia altura (FWHM), % de área relativa e respectivos grupos estruturais associados a cada pico deconvoluído do espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra de clínquer alítico hidratado a 28 dias. (Parâmetros indicativos da qualidade do ajuste efectuado: $\chi^2=0.00717$; $R^2= 0.9281$).

Pico	Tipo	Centro literatura (ppm)	Centro obtido (ppm)	FWHM (ppm)	Área Relativa (%)	Grupo associado
1	Gauss	-69,2	-69,49	2,76	12,69	Q^0 (C_3S)
2		-71,4	-71,11	1,40	2,20	Q^0 ($\beta\text{-}C_2S$)
3		-71,9	-71,99	2,97	13,80	Q^0 (C_3S)
4		-73,8	-73,90	3,17	14,89	Q^0 (C_3S)
5		-80 [57, 58]	-78,71	4,04	31,08	Q^1 (C-S-H)
6		-82 [53, 94]	-81,75	3,019	7,83	$Q^2(1Al)$ (C-S-H)
7		-85 [57, 58]	-84,79	3,87	17,47	Q^2 (C-S-H)

Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 21 é possível observar que os centros dos picos obtidos na deconvolução estão em concordância com a literatura. É possível verificar que os picos 5, 6 e 7 correspondentes ao produto de hidratação, o gel C-S-H, apresentam valores superiores de largura a meia altura comparativamente com os picos das fases anidras, o que significa uma maior desordem da estrutura do gel C-S-H, típico de uma estrutura pouco cristalina ou amorfa [53]. Para uma mais fácil interpretação dos valores de área relativa (%) de cada pico deconvoluído estes foram compilados nos gráficos cumulativos apresentados na Figura 53. É possível observar que a quantidade de espécies Q^0 diminui com a hidratação. A presença de espécies Q^0 no clínquer hidratado associadas aos silicatos de cálcio, C_3S e $\beta\text{-}C_2S$, indica a presença de fase anidra ainda por reagir.

Através dos dados obtidos é possível verificar que o gel C-S-H é constituído por espécies Q^1 e Q^2 , o que significa a existência de espécies mais polimerizadas comparativamente com os silicatos

de cálcio anidros. Contudo, é possível verificar que a concentração de espécies Q^1 ($\approx 31\%$) é superior comparativamente com a concentração de espécies Q^2 ($\approx 25,3\%$) o que indica que os tetraedros de silicatos no gel C-S-H estão organizados maioritariamente em dímeros, como indicado na literatura.

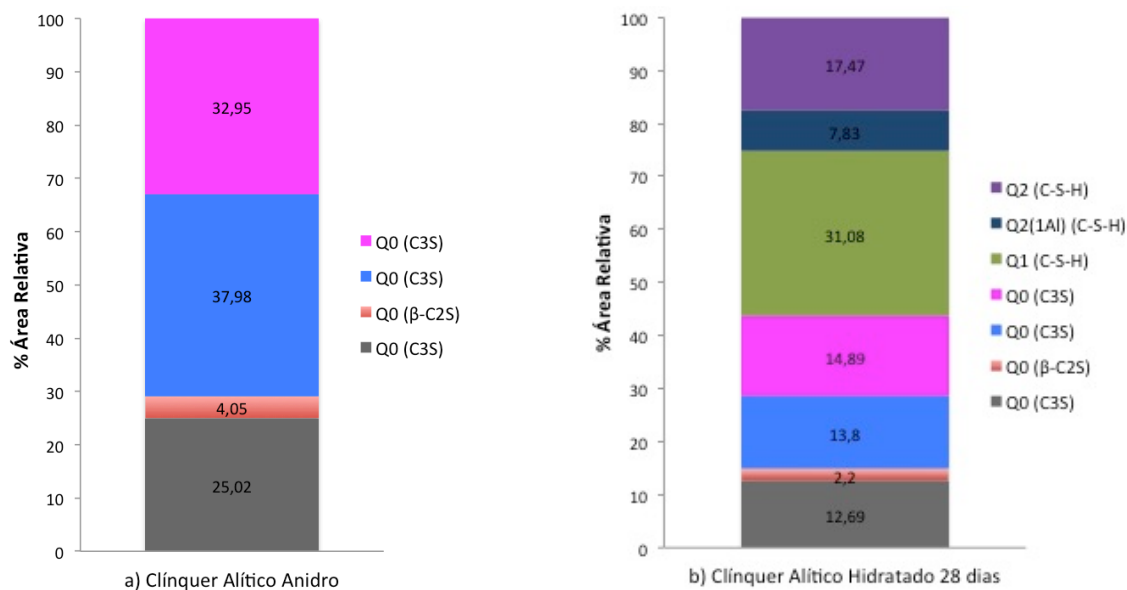


Figura 53. Gráfico cumulativo % de área relativa de cada pico deconvolvido no espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra de clínquer alítico anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).

Foram obtidos os espectros RMN-MAS ^{29}Si dos clínqueres 1.1_AI1.7_C, 1.1_AI1.7_A e 1.1_AI7.0_C que apresentaram resistências mecânicas de 6,3 MPa, 6,4 MPa a 0,5 MPa, respectivamente, visando complementar os resultados obtidos por DRX/Rietveld e FTIR-ATR. A Figura 54 apresenta os espectros da amostra 1.1_AI1.7_C anidra (a) e hidratada a 28 dias (b). Em ambos os casos são visíveis picos de ressonância a -74,5 ppm e -75,9 ppm associados a unidades estruturais Q^1 da rankinite [97] e um pico a -83,5 ppm correspondente a unidades Q^2 da pseudowollastonite [97, 98]. A Figura 55 apresenta os espectros da amostra 1.1_AI1.7_A anidra (a) e hidratada a 28 dias (b) sendo que em ambos os espectros é visível um pico a -83,5 ppm correspondente à pseudowollastonite.

Os espectros apresentados na Figura 54b) e Figura 55b) não apresentam formação de picos a aproximadamente -80 ppm e -85 ppm correspondentes a espécies Q^1 e Q^2 , respectivamente, do C-S-H. De facto, nos espectros obtidos por FTIR-ATR não é observado quer o deslocamento das bandas de silicatos para maiores números de onda indicativo da polimerização dos tetraedros de silicatos, quer o desenvolvimento de bandas a números de onda característicos do C-S-H. Deste modo, os resultados obtidos pelas duas análises estão em boa concordância entre si.

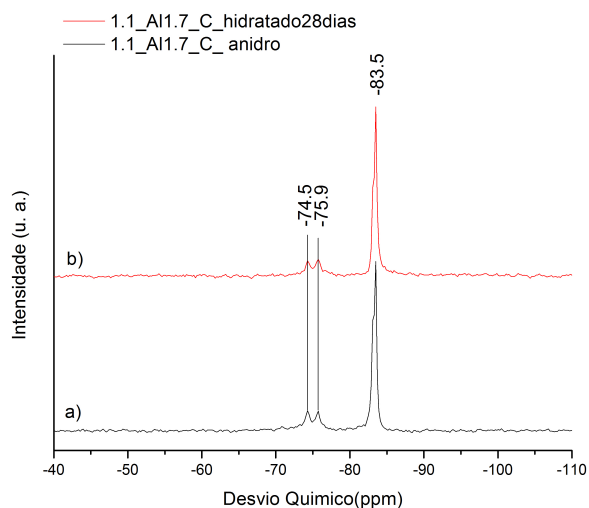


Figura 54. Espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra 1.1_AI1.7_C anidra (a) e hidratada a 28 dias (b).

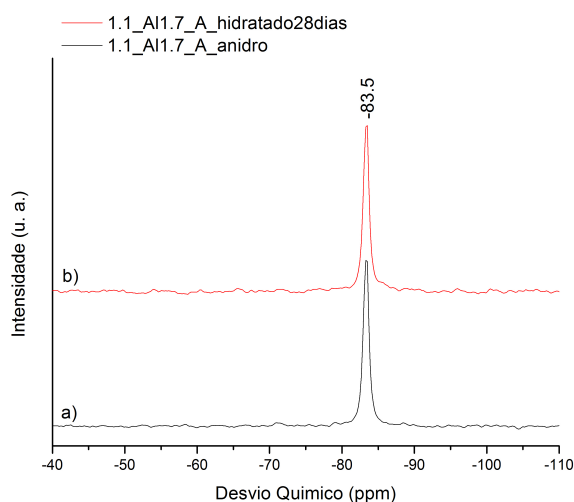


Figura 55. Espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra 1.1_AI1.7_A anidra (a) e hidratada a 28 dias (b).

A Figura 56 apresenta o espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra 1.1_AI7.0_C anidra (a) e hidratada a 28 dias (b). A elevada largura a meia altura é consequência da estrutura amorfa da amostra. Ambos os espectros apresentam um pico de ressonância largo com centro em aproximadamente -75 ppm, o que indica maioritariamente a presença de dímeros, isto é, unidades Q^1 na estrutura amorfa. O espectro da amostra hidratada a 28 dias apresenta um ligeiro decaimento da intensidade na gama dos desvios químicos -66 ppm a -74 ppm, sugerindo que ocorreu um decréscimo na quantidade de espécies Q^0 . O ombro a -85 ppm sugere que poderá ter ocorrido a formação de uma ligeira quantidade de C-S-H durante a hidratação. Contudo, este resultado não é sustentado pelos resultados obtidos pela análise DRX/Rietveld e FTIR-ATR. De notar que esta amostra apresentou o valor de resistência à compressão mais baixo (0,5 MPa).

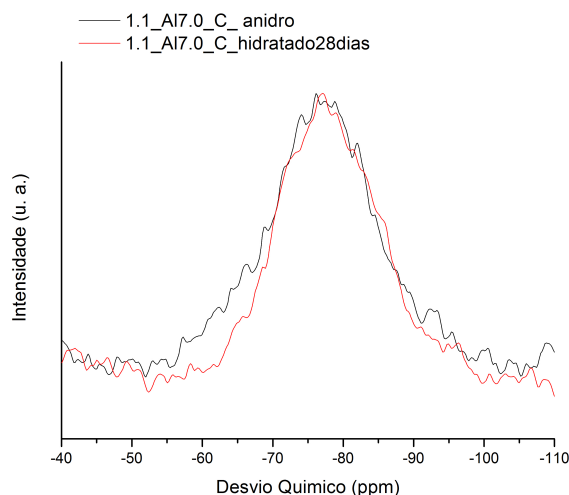


Figura 56. Espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra 1.1_AI7.0_C anidra e hidratada a 28 dias.

Foram obtidos os espectros RMN-MAS ^{29}Si das amostras 1.25_AI3.5_C e 1.25_AI3.5_D que apresentaram valores de resistências mecânicas de 6,2 MPa ambas, visando complementar os resultados obtidos por DRX/Rietveld e FTIR.

A Figura 57 apresenta os espectros RMN-MAS ^{29}Si da amostra 1.25_AI3.5_C anidra (a) e hidratada a 28 dias (b). Em ambos os casos é visível um pico de ressonância a -71,3 ppm correspondente a espécies Q^0 do polimorfo $\beta\text{-C}_2\text{S}$ e um pico a -83,5 ppm atribuído a unidades estruturais Q^2 da pseudowollastonite. Este resultado está de acordo com a análise de DRX da Figura 41 que indica que a $\beta\text{-C}_2\text{S}$ e a pseudowollastonite são as fases de silicatos presentes. A Figura 58 demonstra os espectros RMN-MAS ^{29}Si da amostra 1.25_AI3.5_D anidra (a) e hidratada a 28 dias (b). Ambos os espectros apresentam picos de ressonância a -74,5 ppm e -75,9 ppm associados à rankinite e um pico a -83,5 ppm correspondente à pseudowollastonite.

Os espectros apresentados na Figura 57b) e Figura 58b) não apresentam a formação de picos de ressonância a aproximadamente -80 ppm e -85 ppm correspondentes a espécies Q^1 e Q^2 , respectivamente, do gel C-S-H. Este resultado é consistente com os resultados da análise FTIR-ATR nos quais não se verifica o deslocamento das bandas de silicatos para maiores números de onda indicativo da polimerização dos tetraedros de silicatos e não é detectado o desenvolvimento de bandas de vibração a números de onda característicos do C-S-H.

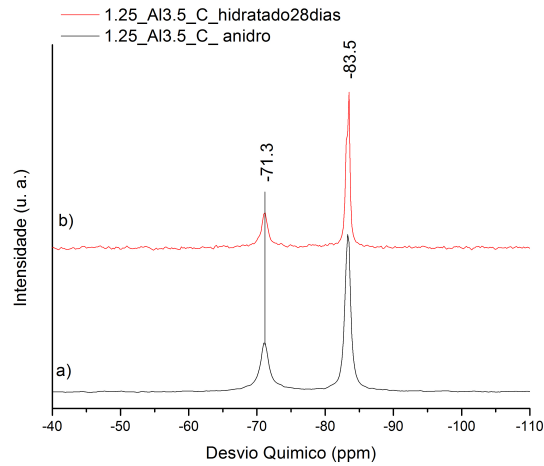


Figura 57. Espectro RMN-MAS ²⁹Si da amostra 1.25_Al3.5_C anidra (a) e hidratada a 28 dias (b).

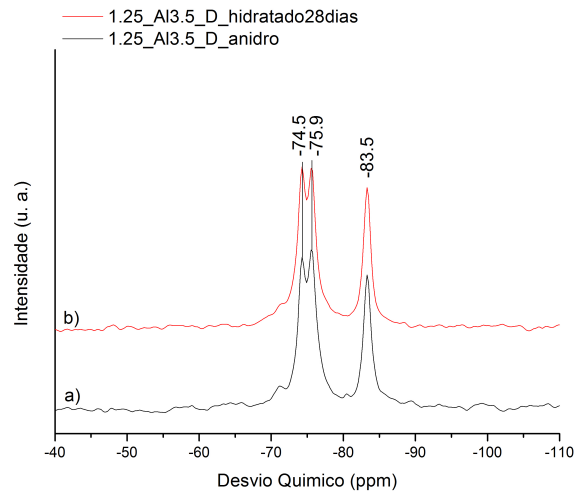


Figura 58. Espectro RMN-Mas ²⁹Si da amostra 1.25_Al3.5_D anidra (a) e hidratada a 28 dias (b).

A Figura 59 apresenta a comparação entre o espectro RMN-MAS ²⁹Si do clínquer 1.25_Al1.7_A anidro e hidratado a 28 dias. O espectro do clínquer 1.25_Al1.7_A anidro apresenta um pico de ressonância largo entre os desvios químicos associados à presença de espécies estruturais Q⁰, Q¹, Q² e Q³ (Tabela 6) e com centro em aproximadamente -75,8 ppm, o que indica que os silicatos estão maioritariamente organizados em unidades Q¹, isto é, dímeros. A elevada largura a meia altura é consequência da natureza amorfa da estrutura de silicatos presente na amostra [98]. No espectro do clínquer 1.25_Al1.7_A hidratado a 28 dias observa-se que, após a hidratação, o pico a -75,8 ppm desloca-se ligeiramente para valores de desvio químico mais negativos, aproximadamente -78,6 ppm, indicando que ocorreu a polimerização dos tetraedros de silicato durante a hidratação e por conseguinte indica a presença de unidades Q¹ do produto de hidratação C-S-H. Observa-se o aparecimento de um novo pico a aproximadamente -85 ppm atribuído à formação de espécies Q² do produto de hidratação C-S-H. Deste modo, é possível verificar que a fase amorfa reage durante o processo de hidratação evidenciada pela ocorrência de polimerização dos tetraedros de silicato e por conseguinte a presença de espécies Qⁿ mais polimerizadas. Portanto, é possível afirmar, que

resultados estruturais de RMN-MAS ^{29}Si e de FTIR-ATR obtidos para o clínquer 1.25_A11.7_A estão concordantes entre si.

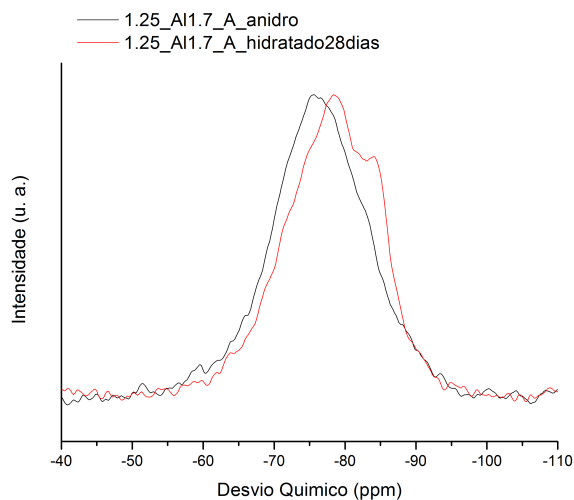


Figura 59. Espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra 1.25_A11.7_A anidra e hidratada a 28 dias.

A deconvolução do espectro RMN-MAS ^{29}Si do clínquer 1.25_A11.7_A anidro está apresentada na Figura 60. Os centros dos picos a -71,55 ppm, -77,46 ppm, -83,95 ppm, -89,95 ppm representam os grupos Q^0 , Q^1 , Q^2 e Q^3 , respectivamente, de acordo com as gamas de valores típicos para o desvio químico de cada tipo de espécie Q^n (Tabela 6). Os valores de desvio químico, largura a meia altura (FWHM), % de área relativa e respectivos grupos estruturais associados a cada pico deconvoluído estão apresentados na Tabela 22.

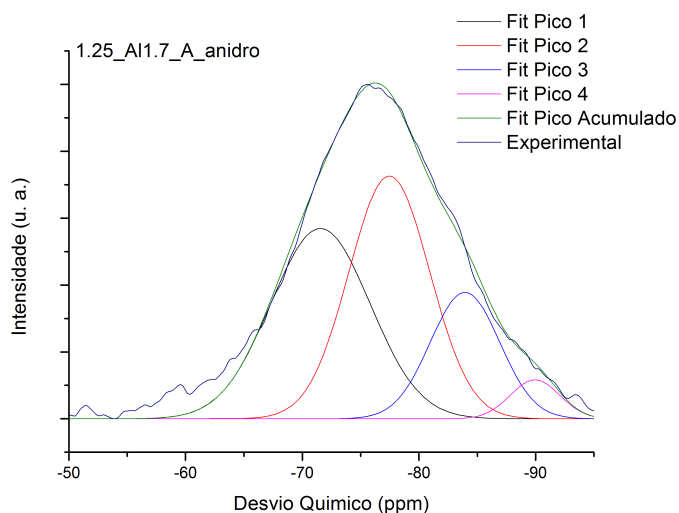


Figura 60. Deconvolução do espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra 1.25_A11.7_A anidra.

Tabela 22. Desvio químico, largura a meia altura (FWHM), % de área e respectivos grupos estruturais associados a cada pico deconvoluído do espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra 1.25_AI1.7_A anidra. (Parâmetros indicativos da qualidade do ajuste efectuado: $\chi^2=0.00108$; $R^2=0.99033$).

Pico	Tipo	Centro (ppm)	FWHM (ppm)	Área (%)	Grupo associado
1	Gauss	-71,55	10	38,36	Q^0 (amorfo)
2		-77,46	8	39,90	Q^1 (amorfo)
3		-84,05	7	17,83	Q^2 (amorfo)
4		-90,05	5	3,90	Q^3 (amorfo)

A deconvolução do espectro RMN-MAS ^{29}Si do clínquer 1.25_AI1.7_A hidratado a 28 dias foi efectuada através do ajuste por função Gauss para a fase amorfa e por função Lorentz para o produto de hidratação formado. Este modo de deconvoluir é aplicado por Schneider *et. al.* [72] na análise dos espectros RMN-MAS ^{29}Si de pastas de cimento com adição de escórias de alto forno granuladas. Na deconvolução destes espectros, a função Gauss é utilizada para a deconvoluir o pico referente à escória que possui uma estrutura amorfa e a função Lorentz é utilizada para a deconvolução dos picos referentes aos produtos de hidratação formados que possuem uma estrutura essencialmente cristalina. No presente estudo, a consideração da função Lorentz é justificada pelo resultado de DRX/Rietveld da amostra que indica a presença de fases de tobermorite cristalina após hidratação. A deconvolução do espectro RMN-MAS ^{29}Si do clínquer 1.25_AI1.7_A hidratado a 28 dias está apresentada na Figura 61. Na Tabela 23 apresentam-se os valores de desvio químico, largura a meia altura (FWHM), % de área relativa e respectivos grupos estruturais associados a cada pico deconvoluído.

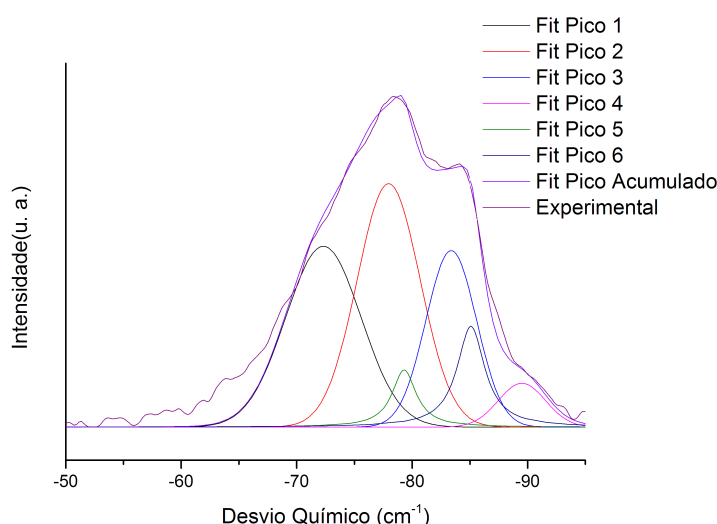


Figura 61. Deconvolução do espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra 1.25_AI1.7_A hidratada a 28 dias.

Tabela 23. Desvio químico, largura a meia altura (FWHM), % de área relativa e respectivos grupos estruturais associados a cada pico deconvoluído do espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra 1.25_AI1.7_A hidratada a 28 dias. (Parâmetros indicativos da qualidade do ajuste efectuado: $\chi^2=0.00208$; $R^2=0.982980$).

Pico	Tipo	Centro (ppm)	FWHM (ppm)	Área (%)	Grupo associado
1	Gauss	-72,30	7,69	29,64	Q^0 (amorfo)
2		-77,96	6,43	33,38	Q^1 (amorfo)
3		-83,98	5,17	19,45	Q^2 (amorfo)
4		-90,05	4,83	4,50	Q^3 (amorfo)
5	Lorentz	-79,10 [57, 58]	2,53	4,37	Q^1 (tobermorite)
6		-85,08 [57, 58]	2,89	8,66	Q^2 (tobermorite)

Dos resultados apresentados na Tabela 23 verifica-se que os valores obtidos de largura a meia altura para os picos 5 e 6 são inferiores a 3 ppm, o que indica ambientes químicos mais organizados em torno do núcleo ^{29}Si , isto é, maior grau de ordem das estruturas Q^n no produto de hidratação formado comparativamente à estrutura amorfa intrínseca da amostra [72].

Os valores de área relativa (%) de cada pico deconvoluído foram compilados nos gráficos cumulativos apresentados na Figura 62. No que diz respeito à fase amorfa do clínquer, observa-se que, após a hidratação, a quantidade de grupos estruturais Q^0 e Q^1 diminui e a quantidade de grupos estruturais Q^2 e Q^3 não sofre alterações significativas comparativamente com o clínquer anidro. A partir dos resultados apresentados é possível verificar que ocorre a conversão de grupos estruturais com baixa conectividade, isto é, espécies Q^0 e Q^1 , em cadeias lineares de maior comprimento, justificado pelo aumento da quantidade de espécies Q^2 , isto é, grupos intermédios de cadeia, após a hidratação a 28 dias.

Como referido anteriormente, o grau de polimerização do C-S-H é dependente do seu rácio C/S e é definido através do comprimento médio das cadeias de silicatos (MCL). Através da equação 5 calculou-se o valor de MCL para o C-S-H formado por hidratação do clínquer 1.25_AI1.7_A, tendo-se obtido o valor 5,2. Este resultado está concordante com o gráfico da Figura 10, que demonstra que para um C-S-H com rácio C/S próximo de 1.25 corresponde um valor de MCL em torno de 5. Portanto, o C-S-H formado por hidratação do clínquer 1.25_AI1.7_A apresenta um grau de polimerização superior ao C-S-H formado por hidratação do clínquer alítico e deste modo, as suas cadeias de silicatos são mais longas, ao contrário do C-S-H formado por hidratação do clínquer alítico que é maioritariamente constituído por dímeros.

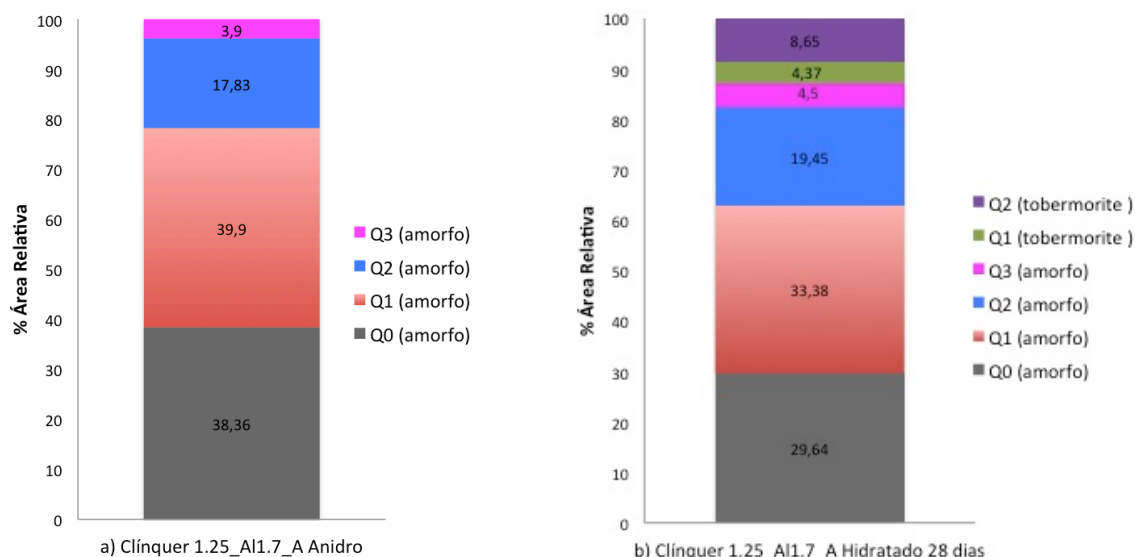


Figura 62. Gráficos cumulativos da área relativa (%) de cada pico deconvoluido para o espectro RMN-MAS ²⁹ Si do clínquer 1.25_AI1.7_A anidro (a) e hidratado a 28 dias (b).

7. Microscopia Electrónica de Varrimento

Nas imagens obtidas através de MEV a partir de superfícies planas polidas, o contraste é gerado essencialmente pelas diferenças na composição química das fases porque os elementos químicos que possuem maior densidade electrónica originam maior brilho e deste modo é possível obter informação acerca da composição química, sobretudo quando associada à análise EDS. Uma vez que a amostra analisada foi polida durante a preparação, as imagens obtidas por electrões retrodifundidos (ER) revelam maior utilidade comparativamente com o modo de visualização por electrões secundários (ES), porque este não permite obter um contraste tão acentuado dos diferentes constituintes da pasta, fornecendo maioritariamente informação topográfica da superfície.

A Figura 63 apresenta uma imagem obtida por microscopia electrónica de varrimento obtida em modo de ER a partir de uma secção plana polida da amostra de pasta de clínquer 1.25_AI1.7_A hidratado a 28 dias. Como as fases anidras possuem um número atómico médio superior comparativamente com as fases hidratadas, apresentam maior brilho e conseqüentemente maior contraste do que a fases hidratada C-S-H que apresenta uma tonalidade mais escura. Contudo, verifica-se que não ocorre formação de fases morfologicamente distintas.

A partir da técnica de EDS foi possível criar os respectivos mapas de raios-X apresentados na Figura 64. Estes permitem analisar a distribuição dos elementos seleccionados, neste caso Ca, Si, Al e Fe, para cada ponto correspondente na imagem da Figura 63. Contudo, devido ao facto dos elementos estarem homogeneamente distribuídos não foi possível obter resultados indicativos da composição química. Em suma, os resultados obtidos pela observação ao MEV e pela técnica de EDS são inconclusivos.

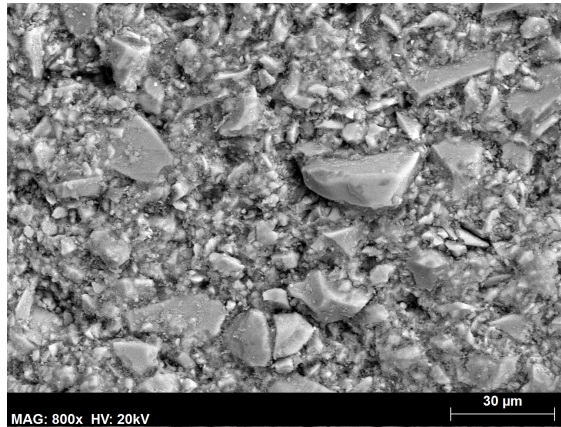


Figura 63. Imagem da amostra de pasta de clínquer 1.25_Al1.7_A hidratada a 28 dias obtida por MEV-ER.

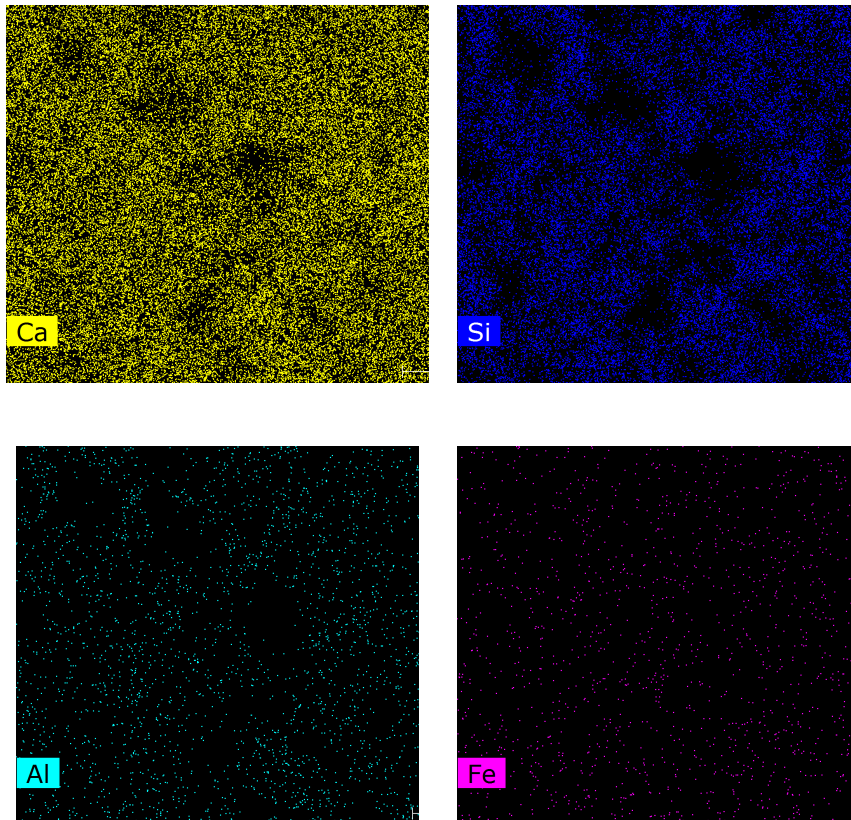


Figura 64. Mapas de composição obtidos por raios-X para os elementos Ca, Si, Al e Fe, respectivamente.

8. Considerações finais

Os baixos raios C/S dos clínquer estudados no presente trabalho resultam na eliminação da formação da portlandite como comprovam os resultados de DRX e FTIR. Atendendo que não ocorre formação de outro produto de hidratação que contém cálcio é possível estimar que o raio C/S do C-S-H formado por hidratação do clínquer 1.25_A11.7_A é no máximo 1.25. Desta forma, a eficiência de cálcio reagido aumenta, o que representa uma vantagem pois significa que todo o cálcio contribui para a resistência mecânica da pasta de clínquer. A eficiência de cálcio reagido é definida pelo raio $\frac{Ca_{C-S-H}}{Ca_{reagido}}$, em que, Ca_{C-S-H} é a quantidade de Ca na composição do C-S-H e o $Ca_{reagido}$ é a quantidade de cálcio reagido pelo consumo dos silicatos de cálcio durante a hidratação. Num clínquer típico de cimento Portland a eficiência de cálcio reagido é aproximadamente 65%, enquanto que no clínquer 1.25_A11.7_A estima-se que seja aproximadamente 90%.

Pela análise da Figura 11, sugere-se que o C-S-H formado por hidratação do clínquer 1.25_A11.7_A possivelmente apresentará melhores propriedades de resistência mecânica comparativamente com o gel C-S-H formado por hidratação do cimento Portland com raio C/S médio equivalente a 1.7.

Por fim, apresenta-se na Tabela 24 um resumo das principais características de um clínquer alítico típico do cimento Portland e do clínquer 1.25_A11.7_A estudado no presente trabalho.

Tabela 24. Resumo comparativo das principais características do clínquer alítico e clínquer 1.25_A11.7_A.

	Clínquer	
	Alítico Portland	1.25_A11.7_A
%CaO	> 65%	~44%
Kg CO₂ emitido na decomposição CaCO₃/t clínquer produzido	~540	~365
Temperatura de clínquerização	~1450°C	Ciclo térmico com patamares a 1500 °C → 1400 °C
Principais fases do clínquer	(50-70%) C ₃ S; C ₂ S; C ₃ A e C ₄ AF	100% Amorfo
Principais produtos de hidratação	40 a 50 % em peso de C-S-H; 25 a 35% em peso de CH	C-S-H
Principais características do C-S-H produzido por hidratação	Raio C/S médio ~1.7; amorfo; formado maioritariamente por dímeros	Raio C/S <1.25; maior grau de cristalinidade; cadeias de silicatos mais longas
Resistência à compressão a 28 dias (MPa)	69,9	18,7

Capítulo IV – Conclusões

No presente trabalho foram produzidos clínqueres com rácios C/S 1.1 e 1.25 no domínio da wollastonite e rankinite cuja reactividade hidráulica é extremamente reduzida ou nula. Foram produzidas as pastas dos mesmos clínqueres e determinou-se a resistência à compressão a 28 dias das pastas produzidas e relacionou-se com as propriedades estruturais do gel de silicato de cálcio C-S-H produzido por hidratação. Realizou-se um estudo comparativo com o clínquer alítico típico do cimento Portland.

Foi possível verificar que os clínqueres produzidos com rácios C/S 1.1 e 1.25 apresentaram propriedades hidráulicas justificadas pelo desenvolvimento de resistência mecânica a 28 dias. Embora se tenham obtido cristais de pseudowollastonite e rankinite com morfologias mais finas do tipo dendrites, este efeito aparentemente não demonstrou ter um impacto significativo no desenvolvimento de resistência mecânica destas amostras. Contudo, a amostra 1.25_AI1.7_A, que possui uma estrutura totalmente amorfa, revelou os resultados mais promissores comparativamente com as restantes amostras analisadas, apresentando uma resistência à compressão a 28 dias de 18,7 MPa.

Por DRX da amostra 1.25_AI1.7_A hidratada a 28 dias observou-se picos de difracção característicos de tobermorite cristalina.

Considerando os resultados obtidos pela técnica de FTIR-ATR para as amostras de clínquer com rácio C/S 1.1 e 1.25 e comparando-os com os que foram obtidos para a amostra de clínquer alítico, sugere-se que, apenas a amostra 1.25_AI1.7_A apresentou a formação do gel C-S-H durante a hidratação porque no seu espectro observa-se o desenvolvimento de bandas de vibração a 958 cm^{-1} e 449 cm^{-1} características do C-S-H.

O espectro RMN-MAS ^{29}Si da amostra 1.25_AI1.7_A hidratada a 28 dias revelou um aumento do grau de polimerização dos tetraedros de silicato e por conseguinte a formação de espécies Q^1 e Q^2 do C-S-H à custa da reacção de hidratação da fase amorfa do clínquer.

Este resultado está concordante com o resultado obtido por FTIR-ATR. Comparando os resultados RMN-MAS ^{29}Si do clínquer alítico com os resultados dos clínqueres com rácio C/S 1.1 e 1.25 é possível verificar que a amostra 1.25_AI1.7_A foi a única que apresentou a formação de C-S-H explicando assim a resistência à compressão superior à das restantes amostras. A análise estrutural por RMN-MAS ^{29}Si da amostra 1.25_AI1.7_A demonstrou que o C-S-H formado por hidratação deste clínquer apresenta um grau de polimerização das cadeias de silicatos superior comparativamente com o C-S-H produzido durante a hidratação do clínquer alítico.

Com este trabalho, concluiu-se que é possível o desenvolvimento de clínquer com rácio C/S 1.25 com propriedades hidráulicas promissoras e que permite reduzir significativamente as emissões de CO_2 .

Trabalho Futuro

Com o objectivo de desenvolver alguns aspectos relacionados com este estudo, considera-se interessante o desenvolvimento dos seguintes trabalhos:

- Optimizar a composição do ligante amorfo com o objectivo de obter resistências mecânicas mais elevadas;
- Estudar o efeito na reactividade hidráulica do ligante amorfo através da adição de determinados compostos, por exemplo, gesso e hidróxido de sódio;
- Diferenciar a quantidade de fases anidras e hidratadas contidas na fase amorfa do ligante amorfo e por conseguinte desenvolver estudo incidente no cálculo do grau de hidratação da fase amorfa.

Referências Bibliográficas

1. NP EN 197-1: Cimento Parte1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes. 2012, Instituto Português da Qualidade: Lisboa.
2. OECD/IEA and WBCSD, *Cement technology roadmap 2009: carbon emissions reductions up to 2050*. 2009.
3. Phair, J.W., *Green chemistry for sustainable cement production and use*. Green Chemistry, 2006. **8**(9): p. 763-780.
4. Hewlett, P.C., *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4 ed, ed. Elsevier. 2003.
5. Commission, E., *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide*. 2013.
6. Taylor, H.F.W., *Cement Chemistry*. 1997, San Diego: Academic Press.
7. Cimpor, C.d.P.d.A., *Declaração Ambiental 2006*. Lisboa, 2007.
8. CEMBUREAU, *Activity Report 2013*.
9. Schneider, M., et al., *Sustainable cement production—present and future*. Cement and Concrete Research, 2011. **41**(7): p. 642-650.
10. Benhelal, E., et al., *Global strategies and potentials to curb CO2 emissions in cement industry*. Journal of Cleaner Production, 2013. **51**(0): p. 142-161.
11. Hasanbeigi, A., L. Price, and E. Lin, *Emerging energy-efficiency and CO2 emission-reduction technologies for cement and concrete production: A technical review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(8): p. 6220-6238.
12. McCaffrey, R., *Climate change and the cement industry*, in *GCL Magazine*. 2002, Environmental Special Issue.
13. Damtoft, J.S., et al., *Sustainable development and climate change initiatives*. Cement and Concrete Research, 2008. **38**(2): p. 115-127.
14. (WBCSD), W.B.C.f.S.D. *The cement sustainability initiative: our agenda for action*. 2002; Available from: <http://www.wbcscement.org/pdf/agenda.pdf>.
15. Scrivener, K.L., *Options for the future of cement*. The Indian Concrete Journal, July 2014. **88**(7): p. 11-21.
16. Chatterjee, A.K., *High belite cements—Present status and future technological options: Part I*. Cement and Concrete Research, 1996. **26**(8): p. 1213-1225.
17. Cuberos, A.J.M., et al., *Phase development in conventional and active belite cement pastes by Rietveld analysis and chemical constraints*. Cement and Concrete Research, 2009. **39**(10): p. 833-842.
18. Cuberos, A.J.M., et al., *Active Iron-Rich Belite Sulfoaluminate Cements: Clinkering and Hydration*. Environmental Science & Technology, 2010. **44**(17): p. 6855-6862.
19. Martín-Sedeño, M.C., et al., *Aluminum-rich belite sulfoaluminate cements: Clinkering and early age hydration*. Cement and Concrete Research, 2010. **40**(3): p. 359-369.
20. Torre, A.G.d.l., et al., *Clínqueres Pórtland Belíticos. Síntesis y Análisis Mineralógico*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2005. **44**(3): p. 185-191.
21. Gartner, E. and G. Li, *High belite-containing sulfoaluminous clinker, method for the production and the use thereof for preparing hydraulic binders*. 2006, Google Patents.
22. Vicent, M., et al., *Hydration of Belite Calcium Sulfo-Aluminate Cement Aether*, ICCM Madrid. July 2011.

23. Juenger, M.C.G., et al., *Advances in alternative cementitious binders*. Cement and Concrete Research, 2011. **41**(12): p. 1232-1243.
24. Edwards, P. *Future Cement - Looking beyond OPC*. 2011; Available from: <http://www.globalcement.com/magazine/articles/315-future-cement-looking-beyond-opc> , consultado em Outubro de 2014.
25. Novak, R., W. Schneider, and E. Lag, *New Knowledge regarding the supersulphated cement Slagstar*. ZKG International Journal, 2005. **58**(12).
26. http://h01.ebau.at/CON0102/slagstar_en/front_content.php?idcat=916. consultado em Outubro 2014.
27. Riman, R.E., et al., *Bonding element, bonding matrix and composite material having the bonding element, and method of manufacturing thereof*. 2013, Google Patents.
28. Riman, R.E., et al., *Synthetic formulations and methods of manufacturing and using thereof*. 2012, Google Patents.
29. *Reducing Cement - Solidia Technologies*, in *World Cement*. January, 2014.
30. Sahu, S. and N. DeCristofaro, *Part One of Properties and Performance Results of Sustainable Solidia Cement and Solidia Concrete*. December 17, 2013.
31. Scrivener, K.L. and A. Nonat, *Hydration of cementitious materials, present and future*. Cement and Concrete Research, 2011. **41**(7): p. 651-665.
32. Brouwers, H.J.H., *The work of Powers and Brownyard revisited: Part 1*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**(9): p. 1697-1716.
33. Allen, A.J., J.J. Thomas, and H.M. Jennings, *Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement*. Nat Mater, 2007. **6**(4): p. 311-316.
34. Richardson, I.G., *The nature of C-S-H in hardened cements*. Cement and Concrete Research, 1999. **29**(8): p. 1131-1147.
35. Richardson, I.G., *The calcium silicate hydrates*. Cement and Concrete Research, 2008. **38**(2): p. 137-158.
36. Henocq, P., E. Samson, and J. Marchand, *Portlandite content and ionic transport properties of hydrated C3S pastes*. Cement and Concrete Research, 2012. **42**(2): p. 321-326.
37. Scrivener, K.L., et al., *Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**(9): p. 1541-1547.
38. Yu, P., et al., *Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(3): p. 742-748.
39. Begaye, M., et al., *NANO-CREEP of Synthetic CSH Produced using 1.5 and 0.7 CAO/SIO₂ Mixture Ratios*, in *Mechanics and Physics of Creep, Shrinkage, and Durability of Concrete*. p. 70-77.
40. Beuchle, G., et al., *Single-phase hydraulic binder, methods for the production thereof and building material produced therewith*. 2013, Google Patents.
41. Zhang, Y.M. and T.J. Napier-Munn, *Effects of particle size distribution, surface area and chemical composition on Portland cement strength*. Powder Technology, 1995. **83**(3): p. 245-252.
42. Nonat, A., *The structure and stoichiometry of C-S-H*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**(9): p. 1521-1528.
43. Cong, X. and R.J. Kirkpatrick, *²⁹Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate*. Advanced Cement Based Materials, 1996. **3**(3-4): p. 144-156.
44. Richardson, I.G., *Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium*

- silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume.* Cement and Concrete Research, 2004. **34**(9): p. 1733-1777.
45. Kovačević, G., et al., *Atomistic modeling of crystal structure of $Ca_{1.67}SiH_x$.* Cement and Concrete Research, 2015. **67**(0): p. 197-203.
 46. Grangeon, S., et al., *On the nature of structural disorder in calcium silicate hydrates with a calcium/silicon ratio similar to tobermorite.* Cement and Concrete Research, 2013. **52**(0): p. 31-37.
 47. Abdolhosseini Qomi, M.J., et al., *Combinatorial molecular optimization of cement hydrates.* Nat Commun, 2014. **5**.
 48. Nguyen, D.-T., *MICROINDENTATION CREEP OF CALCIUM SILICATE HYDRATE AND SECONDARY HYDRATED CEMENT SYSTEMS*, in *Department of Civil Engineering*. 2014, University of Ottawa: Ottawa, Canada.
 49. García-Lodeiro, I., et al., *FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H.* Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2008. **45**(1): p. 63-72.
 50. Chen, J.J., et al., *Solubility and structure of calcium silicate hydrate.* Cement and Concrete Research, 2004. **34**(9): p. 1499-1519.
 51. Pellenq, R.J.-M., et al., *A realistic molecular model of cement hydrates.* Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009. **106**(38): p. 16102-16107.
 52. Gmira, A., *Etude structurale et thermodynamique d'hydrates modele du ciment*, in *Material Chemistry*. 2003, Universite d'Orleans: French.
 53. Mendes, A., et al., *NMR, XRD, IR and synchrotron NEXAFS spectroscopic studies of OPC and OPC/slag cement paste hydrates.* Materials and Structures, 2011. **44**(10): p. 1773-1791.
 54. Hore, P.J., *Nuclear Magnetic Resonance*. 2006: Oxford University Press.
 55. Barnes, J.R., et al., *Hydration of Portland cement followed by ^{29}Si solid-state NMR spectroscopy.* Journal of Materials Science Letters, 1985. **4**(10): p. 1293-1295.
 56. Rottstegge, J., M. Wilhelm, and H.W. Spiess, *Solid state NMR investigations on the role of organic admixtures on the hydration of cement pastes.* Cement and Concrete Composites, 2006. **28**(5): p. 417-426.
 57. 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, 2010. **40**(2): p. 208-219.
 58. Cong, X. and R.J. Kirkpatrick, *^{29}Si and ^{17}O NMR investigation of the structure of some crystalline calcium silicate hydrates.* Advanced Cement Based Materials, 1996. **3**(3-4): p. 133-143.
 59. Lecomte, I., et al., *(Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement.* Journal of the European Ceramic Society, 2006. **26**(16): p. 3789-3797.
 60. Vandamme, M., et al., *Creep Properties of Cementitious Materials from Indentation Testing: Significance, Influence of Relative Humidity, and Analogy Between C-S-H and Soils*, in *Mechanics and Physics of Creep, Shrinkage, and Durability of Concrete*. p. 48-61.
 61. Tertian, R. and F. Claisse, *Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*. 1982, London: Heyden & Son Ltd.
 62. Jenkins, R., R. Gould, and D. Gedcke, *Quantitative X-Ray Spectrometry*. 1981, New York: Marcel Dekker.

63. Beckhoff, B., et al., *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence*. 2006: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
64. Hollas, J.M., *Modern Spectroscopy* ed. 4th. 2004: John Wiley & Sons, Ltd.
65. Cullity, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*. 1956, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
66. Bish, D.L. and S.A. Howard, *Quantitative Phase Analysis Using the Rietveld Method*. *Journal of Applied Crystallography*, 1988(21): p. 86-91.
67. Kocaba, V., *Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags*. 2009.
68. Smith, B.C., *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*. 1988: CRC Press.
69. <http://orgchem.colorado.edu/Spectroscopy/irtutor/IRtheory.pdf>. consultado em Junho de 2014.
70. Stuart, B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. 2004: John Wiley and Sons, Ltd.
71. MacKenzie, K.J.D. and E. Smith, *Multinuclear Solid-State Nuclear Magnetic Resonance of Inorganic Materials*. 2002: Elsevier Science.
72. Schneider, J., M.A. Cincotto, and H. Panepucci, *²⁹Si and ²⁷Al high-resolution NMR characterization of calcium silicate hydrate phases in activated blast-furnace slag pastes*. *Cement and Concrete Research*, 2001. **31**(7): p. 993-1001.
73. *Iniciación a la RMN de muestras sólidas*. Internal Report.
74. Reimer, L., *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. 1985: Springer Science & Business Media.
75. Goldstein, J.e.a., *Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 3rd ed. 2003, New York: Springer.
76. Zhang, J. and G.W. Scherer, *Comparison of methods for arresting hydration of cement*. *Cement and Concrete Research*, 2011. **41**(10): p. 1024-1036.
77. Collier, N.C., et al., *The influence of water removal techniques on the composition and microstructure of hardened cement pastes*. *Cement and Concrete Research*, 2008. **38**(6): p. 737-744.
78. Snellings, R., A. Bazzoni, and K. Scrivener, *The existence of amorphous phase in Portland cements: Physical factors affecting Rietveld quantitative phase analysis*. *Cement and Concrete Research*, 2014. **59**(0): p. 139-146.
79. Richardson, I., *Model structures for C-(A)-S-H(I)*. *Acta Crystallographica Section B*, 2014. **70**(6): p. 903-923.
80. Taddei, P., et al., *Vibrational study on the bioactivity of Portland cement-based materials for endodontic use*. *Journal of Molecular Structure*, 2009. **924-926**(0): p. 548-554.
81. Ylmén, R., U. Jäglid, and I. Panas, *Monitoring Early Hydration of Cement by Ex Situ and In Situ ATR-FTIR – a Comparative Study*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014. **97**(11): p. 3669-3675.
82. Stepkowska, E.T., et al., *Hydration products in two aged cement pastes*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2005. **82**(3): p. 731-739.
83. Hughes, T.L., et al., *Determining cement composition by Fourier transform infrared spectroscopy*. *Advanced Cement Based Materials*, 1995. **2**(3): p. 91-104.
84. Bhat, P.A. and N.C. Debnath, *Study of structures and properties of silica-based clusters and its application to modeling of nanostructures of cement paste by DFT methods*. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2013. **43**(1): p. 12001-12011.

85. Hassaan, M.Y. and N. Abdel-Hakeem, *Study of anhydrous and hydrated Portland cement containing alkali ions by infrared spectroscopy*. Journal of Materials Science Letters, 1989. **8**(5): p. 578-580.
86. Baciú, D. and J. Simitzis, *Synthesis and characterization of a calcium silicate bioactive glass*. Journal of optoelectronics and advanced materials, 2007. **9**(11): p. 3320-3324.
87. R. Sánchez, M. Palacios, and F. Puertas, *Cementos petroleros con adición de escoria de horno alto. Características y propiedades*. Materiales de Construcción, 2011. **61**(302): p. 185-211.
88. Mollah, M.Y.A., et al., *A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate*. Cement and Concrete Research, 2000. **30**(2): p. 267-273.
89. Horgnies, M., J.J. Chen, and C. Bouillon. *Overview about the use of Fourier Transform Infrared Spectroscopy to study cementitious materials*. in *6th Int. Conf. on Computational Methods and Experiments in Materials Characterization*, , WIT Transactions on Engineering Sciences,.
90. Paluszkiwicz, C., et al., *Nucleation of hydroxyapatite layer on wollastonite material surface: FTIR studies*. Vibrational Spectroscopy, 2008. **48**(2): p. 263-268.
91. Radev, L., et al., *Organic/Inorganic bioactive materials Part II: in vitro bioactivity of Collagen-Calcium Phosphate Silicate/Wollastonite hybrids*. Central European Journal of Chemistry, 2009. **7**(4): p. 711-720.
92. Chukanov., N.V., *Infrared spectra of mineral species : extended library S. geochemistry/mineralogy*, Editor. 2014, Dordrecht : Springer, 2014.
93. Dowty, E., *Vibrational interactions of tetrahedra in silicate glasses and crystals*. Physics and Chemistry of Minerals, 1987. **14**(6): p. 542-552.
94. Rawal, A., et al., *Molecular Silicate and Aluminate Species in Anhydrous and Hydrated Cements*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(21): p. 7321-7337.
95. Johansson, K., et al., *Kinetics of the hydration reactions in the cement paste with mechanochemically modified cement ²⁹Si magic-angle-spinning NMR study*. Cement and Concrete Research, 1999. **29**(10): p. 1575-1581.
96. Poulsen, S.L., et al., *Improved quantification of alite and belite in anhydrous Portland cements by ²⁹Si MAS NMR: Effects of paramagnetic ions*. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 2009. **36**(1): p. 32-44.
97. Hansen, M.R., H.J. Jakobsen, and J. Skibsted, *²⁹Si Chemical Shift Anisotropies in Calcium Silicates from High-Field ²⁹Si MAS NMR Spectroscopy*. Inorganic Chemistry, 2003. **42**(7): p. 2368-2377.
98. Schneider, J., et al., *²⁹Si MAS NMR studies of Q_n structural units in metasilicate glasses and their nucleating ability*. Journal of Non-Crystalline Solids 2000(273): p. 8-18.