

**Desenvolvimento de novos cimentos com política sustentável
de baixo teor em Cálcio**

Produção e caracterização de amorfos no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Marisa Cordeiro Abrantes Pardal

Dissertação para obtenção do Grau de Mestrado em

ENGENHARIA QUÍMICA

Orientador: Prof./Dr. José Nuno A. Canongia Lopes

Júri

Presidente	Prof ^ª .Dr ^ª Benilde de Jesus V. Saramago
Orientador	Prof.Dr. José Nuno A. Canongia Lopes
Vogal	Prof.Dr. Ricardo Manuel Simões Bayão Horta

Abril 2015

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Professor Dr. Rogério Colaço e ao Professor Dr. Baião Horta por me terem concedido a oportunidade desta dissertação de mestrado.

Ao meu orientador, Professor Dr. José Nuno C.Lopes, pelo apoio e disponibilidade.

À Professora Dr^a Teresa Nunes pelo acompanhamento, disponibilidade e ajuda na elaboração das várias análises de espectroscopia de RMN.

Um especial agradecimento, pelo apoio, acompanhamento, disponibilidade e paciência dos Engenheiros Rodrigo Lino Santos e Adilson Freitas.

Um obrigado à minha colega de laboratório, Diana Santos; a toda equipe de laboratório da CIMPOR pela simpatia e ainda aos meus pais e amigos pelo apoio moral.

Resumo

O cimento é um dos materiais mais utilizados em todo o mundo. A sua produção é ainda vulnerável numa perspetiva ambiental, principalmente no que respeita às emissões de CO₂. No seguimento de uma política sustentável esta dissertação teve como objetivo a produção e caracterização de clínqueres alternativos com um baixo teor de CaO. Estudaram-se amorfos no sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ com rácios C/S de 0.8, 1.0, 1.1 e 1.25 (eutético); estas composições de vidros de silicato de cálcio encontram-se na gama da Wollastonite, este é um clínquer de teor de CaO inferior relativamente ao clínquer OPC.

A caracterização das amostras foi realizada através de técnicas de espectroscopia, FTIR, RMN e FRX. Determinaram-se as alterações estruturais associadas à variação da composição química e relacionaram-se estes amorfos produzidos experimentalmente com os simulados por computação (dinâmica molecular).

As três técnicas principais utilizadas na caracterização das amostras (FTIR, RMN e MD), mostraram uma diminuição de unidades estruturais Q³ e Q⁴ com o aumento do rácio C/S. Confirmou-se que unidade estrutural Q² é aquela que predomina nas amostras. Verificou-se ainda uma tendência de formação de anéis na estrutura de rede com rácios C/S mais baixos; o aumento do rácio C/S (i.e., aumento do teor em cálcio) apresenta maior tendência à formação de cadeias lineares na rede estrutural destes amorfos.

Palavras-chave: Amorfo, Clínquer, Cimento, Wollastonite, FTIR, RMN, FRX, Dinâmica molecular

Abstract

Cement is one of the most used materials worldwide. However cement industry has always been one of the largest CO₂ emissions responsible. This environmental concern leads to this dissertation - an investigation about the production and characterization of alternative clinkers with low content of CaO. This study focused on amorphous in the CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ system with C/S ratios of 0.8, 1.0, 1.1 and 1.25 (eutectic); this composition of calcium silicate glasses are in the range of Wollastonite, a clinker with a lower content of CaCO₃ rather than clinker OPC.

The samples produced were characterized by spectroscopy techniques, FTIR, MNR and XRF. Their structural alterations related to the chemical composition, were determined and compared with the results obtained with molecular dynamics simulation (MD).

The three main techniques used to characterize the samples produced (FTIR, MNR and MD) revealed a decreasing of Q³ and Q⁴ structural units with increasing C/S ratio. It also shown that structural units Q² are predominant in all samples. Also verified that a decrease in the C/S ratios lead to an increase of silicate rings in the structure, whereas the increase of the C/S ratio (i.e., increase of calcium content) resulted in structures composed of linear silicates chains.

Keywords: Amorph, Aluminum silicate, Cement Clinker, Wollastonite, FTIR, MNR, XRF, Molecular Dynamics,

Índice

Agradecimentos	i
Resumo.....	iii
Abstract	v
Lista de figuras	x
Lista de tabelas.....	xiii
Lista de abreviaturas	xiv
Cimento Industrial.....	xv
Dinâmica Molecular	xv
Fluorescência de Raios-X	xvi
Ressonância magnética nuclear	xvi
CAPITULO 1 – Introdução.....	1
1.1 O que é o cimento?	1
1.2 Processo de produção do cimento.....	1
1.2.1 Matérias-primas	3
1.2.2 Clínquerização	3
1.2.3 Arrefecimento	6
1.2.4 Moagem do clínquer	6
1.3 Consumo de cimento	7
1.3.1 Fontes de emissões CO ₂ na indústria cimenteira.....	8
1.3.2 Estratégias de redução das emissões de CO ₂ ^{[5][6]}	8
1.4 Revisões Bibliográficas	13
1.4.1 Clínqueres alternativos	13
1.4.2 Materiais amorfos e sua estrutura.....	15
1.4.3 Relação entre a estrutura da rede cristalina e a rede vítrea.....	22
1.4.4 Simulação computacional em dinâmica molecular.....	29
CAPITULO 2 – Técnicas Experimentais.....	31
2.1 Método de Arquímedes	31
2.2 Espectroscopia de infravermelho (FT-IR)	32
2.2.1 Fundamentos teóricos.....	32
2.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	35
2.3.1 RMN em estado sólido – fundamentos teóricos.....	36
2.3.2 Equipamento de um espectrómetro de RMN	38
2.3.3 Preparação das amostras	39

2.3.4	Deconvolução dos espectros de RMN.....	39
2.4	Fluorescência de Raios-X (FRX)	40
2.4.1	Fundamentos teóricos.....	40
2.4.2	Calibração e preparação de amostras.....	43
2.5	Procedimento Experimental	44
2.5.1	Processo de fabricação do Clínquer	44
2.6	Dinâmica molecular – Simulação computacional (DL_POLY).....	45
2.6.1	Potenciais de Interação.....	45
2.6.2	Simulação dinâmica Molecular	46
2.6.3	Simulação molecular em DL_POLY2.20.....	47
CAPITULO 3 – Resultados		51
3.1	Densidades	51
3.1.1	Densidades Experimentais	51
3.1.2	Densidades Simuladas.....	51
3.1.3.	Comparação densidades obtidas experimentalmente e simuladas	53
3.2	Fluorescência de Raios-X.....	53
3.2.1	Composição das amostras através de Fluorescência de Raios-X.....	54
3.2.2	Rácios reais obtidos.....	54
3.2.3	Relações entre os óxidos elementares.....	55
3.3	Espectroscopia de infravermelhos FTIR	55
3.4	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ²⁹ Si RMN.....	58
3.4.1	²⁹ Si RMN -MAS.....	58
3.4.2	Deconvolução dos espectros de ²⁹ Si-RMN	60
3.4.2.1	Rácio C/S 0.8.....	61
3.4.2.2	Rácio C/S 1.0.....	62
3.4.2.3	Rácio C/S 1.1.....	63
3.4.2.4	Rácio C/S 1.25.....	64
3.5	Simulador computacional DL_POLY2.20®	65
3.5.1	Modelo molecular	65
3.5.2	Energia e Energia média do sistema	70
3.5.3	Função de distribuição radial	71
3.5.4	Unidades estruturais Q ⁿ	73
CAPITULO 4 - Conclusões		81
Bibliografia		83

Anexos..... 86

Lista de figuras

Fig. 1 Diagrama do processo de fabrico do cimento Portland. ^[2]	2
Fig. 2 Representação esquemática das transformações de fases que ocorrem no pré-aquecedor e forno. ^[2]	5
Fig. 3 Percentagem de energia consumida nas diferentes fases do processo de fabricação de cimento (adaptado de Schneider et al,2011).	9
Fig. 4 Diagrama de fases calcário-sílica (CaO-SiO ₂) ^[8]	11
Fig. 5 Diagrama ternário calcário-sílica-alumina (CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃). ^[8]	12
Fig. 6 Informação sobre o cimento SOLIDIA®	15
Fig. 7 Projeção 2D da estrutura de rede amorfa de SiO ₂ ^[13]	16
Fig. 8 Representação da nomenclatura Q ⁿ das estruturas tetraédricas. ^[13]	18
Fig. 9 Unidades estruturais Q ⁿ em ²⁹ Si-RMN em tetraedros de [SiO ₄].	18
Fig. 10 Unidades estruturais Q ⁿ em ²⁹ Si-RMN em tetraedros [AlO ₄] ⁻	18
Fig. 11 Possíveis polymerizações do tetraedro da sílica. Tetraedro isolado é uma espécie Q ⁰ ; o tetraedro duplo são dois tetraedros de espécie Q ¹ ; num anel de tetraedros estes são espécies Q ² ; numa cadeia simples os tetraedros terminais são espécie Q ¹ e os incorporados são espécies Q ² ; em cadeias duplas os tetraedros terminais são espécies Q ¹ quanto que os tetraedros incorporados são Q ² e Q ³ ; uma rede infinita de tetraedros onde todos os oxigénios estão ligados são tetraedros com espécie Q ⁴ . ^[15]	19
Fig. 12 Espectros de ²⁹ Si RMN. (a) vidro Na ₂ O-SiO ₂ (b) vidro K ₂ O-SiO ₂ .Comportamento de repolimerização da rede quando diminui a concentração do catião modificador (de cima para baixo).Gráficos de Maekawa et al. ^[14] e Malfait et al. ^[15]	20
Fig. 13 População fracional (x ⁿ) de unidades Q ⁿ VS r , r= BO/NBO sendo um parâmetro de polymerização da rede em silicatos vítreos. ^[13]	20
Fig. 14 Estrutura cristalina da Wollastonite (CaSiO ₃), Célula unitária triclinica. ^[33]	23
Fig. 15 Espectros ²⁹ Si RMN da wollastonite, à direita fase cristalina, à esquerda fase amorfa (as setas assinalam impurezas no cristal). ^[31]	23
Fig. 16 Deconvolução das cinco linhas isotrópicas de cada unidade estrutural Q ⁿ do espectro de wollastonite vítrea. Os pontos a preto representam o espectro observado pelo somatório das cinco linhas isotrópicas em MAS- ²⁹ Si RMN bi-dimensional. ^[22]	25
Fig. 17 Estrutura da wollastonite cristalina em 2D. Triângulos pretos representam os tetraedros [SiO ₄] e os poliedros representam os octaedros [CaO ₆]. Os centros marcados com um ponto representam os vetores de translação por onde cada octaedro é polymerizado. ^[28]	26
Fig. 18 Estrutura da wollastonite cristalina em 3D. A rosa são os tetraedros de [SiO ₄] e a amarelo os octaedros de [CaO ₆]. ^[34]	26
Fig. 19 Espectro reflexão de IV de vários vidros no sistema binário cálcio-sílica. ^[24]	27
Fig. 20 Espectros do lado esquerdo são espectros de absorção em IV da wollastonite cristalina, curva 1 é o espectro obtido experimentalmente e curva 2 o espectro calculado por dinâmica molecular. Na direita os espectros de absorção em IV da wollastonite amorfa, curva 1 é o experimentalmente e curvas 2 e 3 são espectros obtidos por dinâmica molecular por dois modelos de aglomerados diferentes. ^[28]	28

Fig. 21 Funções de distribuição radial dos pares Si-O, Al-O, Ca-O e O-O previstas nas três simulações com potenciais diferentes. Linha vertical (verde) representa a distância de ligação experimental. ^[50]	30
Fig. 22 Tabela com distâncias interatômicas em (Å) obtidas da Fig. 21. ^[50]	30
Fig. 23 Balança analítica METTLER AE 200.	31
Fig. 24 Componentes da onda eletromagnética.	32
Fig. 25 Espectro de luz.	33
Fig. 26 Vibrações moleculares, em cima as extensões e em baixo as deformações angulares..	34
Fig. 27 Espectrómetro Infravermelho com módulo ATR. Bruker Alpha Platinum.	35
Fig. 28 Spin nuclear na ausência e na presença de um campo magnético estático B_0	36
Fig. 29 Esquema de um espectrómetro de RMN ^[40]	38
Fig. 30 Os dois processos de transição; transição radiativa (esquerda) transição não radiativa (direita) ^[41]	41
Fig. 31 Espectrómetro de Fluorescência de Raios-X.	42
Fig. 32 Esquema de um espectrómetro de Fluorescência de Raios-X.	42
Fig. 33 Peroladora Eagon 2 da PANalytical.....	43
Fig. 34 Distância internuclear r.	46
Fig. 35 Espectro de absorção de infravermelho das quatro amostras vítreas do sistema cálcio-sílica (3% em massa tanto em Al e Fe).	56
Fig. 36 Espectro de absorção de infravermelho das quatro amostras.	56
Fig. 37 Espectro FTIR das amostras com identificação das bandas principais.	57
Fig. 38 Espectros de RMN obtidos para as quatro amostras em estudo.	59
Fig. 39 Espectro de RMN das amostras, evidenciando o pico isotrópico em estudo. Análise do desvio químico do centro do pico isotrópico.	59
Fig. 40 Comparação do centro do pico isotrópico (seu desvio químico) em cada amostra.	60
Fig. 41 Deconvolução do espectro RMN da amostra de rácio C/S 0.8. $R^2=0,988$; número de pontos utilizados:249.	61
Fig. 42 Deconvolução do espectro RMN da amostra de rácio C/S 1.0. $R^2=0,981$; número de pontos utilizados: 349.	62
Fig. 43 Deconvolução do espectro RMN da amostra de rácio C/S 1.1. $R^2= 0,978$; número de pontos utilizados:282.	63
Fig. 44 Deconvolução do espectro RMN da amostra de rácio C/S 1.25. $R^2= 0,995$; número de pontos utilizados:261.	64
Fig. 45 Microestrutura 3D da amostra de rácio C/S 0.8 com 3%massa de Al obtido por simulação de dinâmica molecular (300K).	66
Fig. 46 Detalhe de um instantâneo da simulação de dinâmica molecular (300K).	66
Fig. 47 Microestrutura 3D da amostra de rácio C/S 1.0 com 3%massa de Al obtido por simulação de dinâmica molecular (300K).	67
Fig. 48 Detalhe de um instantâneo da simulação de dinâmica molecular (300K).	67
Fig. 49 Microestrutura 3D da amostra de rácio C/S 1.1 com 3%massa de Al obtido por simulação de dinâmica molecular (300K).	68
Fig. 50 Detalhe de um instantâneo da simulação de dinâmica molecular (300K).	68
Fig. 51 Microestrutura 3D da amostra de rácio C/S 1.25 com 3%massa de Al obtido por simulação de dinâmica molecular (300K).	69
Fig. 52 Detalhe de um instantâneo da simulação de dinâmica molecular (300K).	69

Fig. 53 RDF das principais distâncias interatômicas da amostra de rácio C/S 0.8 com 3%massa de Al a 300K.....	71
Fig. 54 RDF das principais distâncias interatômicas da amostra de rácio C/S 1.0 com 3%massa de Al a 300K.....	71
Fig. 55 RDF das principais distâncias interatômicas da amostra de rácio C/S 1.1 com 3%massa de Al a 300K.....	72
Fig. 56 RDF das principais distâncias interatômicas da amostra de rácio C/S 1.25 com 3%massa de Al a 300K.....	72
Fig. 57 Distribuição percentual de Si(Al _x)Q ⁿ relativa a amostra de rácio C/S 0.8 com 3%massa de Al a 300K.....	74
Fig. 58 Distribuição percentual de Q ⁿ da amostra de rácio C/S 0.8 com 3%massa de Al a 300K.	74
Fig. 59 Comparação das distribuições percentuais de unidades Q ⁿ obtidas por simulação e por RMN para a amostra de rácio C/S 0.8.	75
Fig. 60 Distribuição percentual de Si(Al _x)Q ⁿ relativa a amostra de rácio C/S 1.0 com 3%massa de Al a 300K.....	75
Fig. 61 Distribuição percentual de Q ⁿ da amostra de rácio C/S 1.0 com 3%massa de Al a 300K.	76
Fig. 62 Comparação das distribuições percentuais de unidades Q ⁿ obtidas por simulação e por RMN para a amostra de rácio C/S 1.0.	76
Fig. 63 Distribuição percentual de Si(Al _x)Q ⁿ relativa a amostra de rácio C/S 1.1 com 3%massa de Al a 300K.....	77
Fig. 64 Distribuição percentual de Q ⁿ da amostra de rácio C/S 1.1 com 3%massa de Al a 300K.	77
Fig. 65 Comparação das distribuições percentuais de unidades Q ⁿ obtidas por simulação e por RMN para a amostra de rácio C/S 1.1.	78
Fig. 66 Distribuição percentual de Si(Al _x)Q ⁿ relativa a amostra de rácio C/S 1.25 com 3%massa de Al a 300K.....	78
Fig. 67 Distribuição percentual de Q ⁿ totais da amostra de rácio C/S 1.25 com 3%massa de Al a 300K.....	79
Fig. 68 Comparação das distribuições percentuais de unidades Q ⁿ obtidas por simulação e por RMN para a amostra de rácio C/S 1.25.	79

Lista de tabelas

Tabela 1 Relação entre os óxidos elementares das matérias-primas na produção de clínquer OPC. ^[3]	7
Tabela 2 Fases constituintes do cimento OPC.	7
Tabela 3 Comparação entre cimento OPC e cimento Aether ^{TM[9]}	14
Tabela 4 Comparação entre cimento OPC e cimento SOLIDIA TM	15
Tabela 5 Desvios químicos, intensidades do ²⁹ Si-RMN para as diferentes unidades estruturais Q ⁿ para a Wollastonite ^{[31][35]}	24
Tabela 6 Modos de vibração e respetivos números de onda observados no espectro de IV para a wollastonite ^{[26][28][29]}	27
Tabela 7 Modos de vibração e respectivo número de onda observados no espectro de IV para a sílica vítrea. ^[27]	28
Tabela 8 Valores das RDF's obtidas por <i>Cormack et al</i> ^[49]	30
Tabela 9 Composição da radiação IV.	33
Tabela 10 Modos normais de vibração.	34
Tabela 11 Composição das quatro amostras nos seus principais constituintes.	44
Tabela 12 Condições de trabalho na realização das quatro amostras.....	44
Tabela 13 Parâmetros usados neste trabalho, potenciais de Lennard-Jones.....	48
Tabela 14 Densidades das amostras obtidas experimentalmente em laboratório.	51
Tabela 15 Densidade calculada da amostra de rácio C/S 0.8 e 3%(em massa) de Al, através dos volumes obtidos por simulação computacional (Anexo 2).....	52
Tabela 16 Densidade calculada da amostra de rácio C/S 1.0 e 3%(em massa) de Al, através dos volumes obtidos por simulação computacional (Anexo 3).....	52
Tabela 17 Densidade calculada da amostra de rácio C/S 1.1 e 3%(em massa) de Al, através dos volumes obtidos por simulação computacional (Anexo 4).....	52
Tabela 18 Densidade calculada da amostra de rácio C/S 1.25 e 3%(em massa) de Al, através dos volumes obtidos por simulação computacional (Anexo 5).....	53
Tabela 19 Comparação das densidades das amostras obtidas experimentalmente e por simulação MD.....	53
Tabela 20 Composições mássicas das amostras através Fluorescência de Raios-X.....	54
Tabela 21 Rácios reais das amostras.....	54
Tabela 22 Relações principais entre os óxidos elementares.	55
Tabela 23 Identificação das bandas principais do espectro de infravermelho e respetivos modos de vibração.	57
Tabela 24 Resultados da deconvolução do espectro de RMN da amostra de rácio C/S 0.8.	61
Tabela 25 Resultados da deconvolução do espectro de RMN da amostra de rácio C/S 1.0.	62
Tabela 26 Resultados da deconvolução do espectro de RMN da amostra de rácio C/S 1.1.	63
Tabela 27 Resultados da deconvolução do espectro de RMN da amostra de rácio C/S 1.25.	64
Tabela 28 Resultados das energias e energias médias dos sistemas simulados em MD.....	70
Tabela 29 Estruturas quaternárias equivalentes em MD quando n representa o número de BO ligados a Al e/ou Si.	73

Lista de abreviaturas

Å	Angströms
BO	<i>Bridge Oxygen</i> – Oxigénio ligante
C	Constante de velocidade da luz no vazio
cm	centímetro
cm ³	Centímetro cúbico
d	Distância de ligação química (distância de ligação entre dois átomos)
\bar{d}	Valor média das distâncias de ligação química
E	Energia
E _{ion}	Energia de ionização
EN	Norma Europeia
eV	Electrão volt
g	Grama
g(r)	Probabilidade de uma distância radial
h	Constante de Planck
Hz	Hertz
IV	Infra vermelho
I&D	Investigação e desenvolvimento
J	Joules
k _B	Constante de Boltzmann
KJ	Quilo Joules
l	Comprimento
LJ	Leonnard-Jones
LSF	Índice de saturação em cal
m	Massa de amostra exposta ao ar
M	Massa de amostra imersa em líquido de referência
mg	Miligramma
mHZ	Mega Hertz
mm	Milímetro
N	Número de átomos
n ^o	número
NBO	<i>Non bridged oxygen</i> – Oxigénio não ligante
NP	Norma portuguesa
NP EN	Versão portuguesa da norma Europeia
P	Pressão
Q ⁿ	Unidade quaternária; n indica o número de Oxigénios ligantes
r	rácio
R ²	Erro quadrático
RDF	<i>Radial distribution function</i> – Função de distribuição radial
T	Temperatura
t	tempo
u.a.	Unidade arbitrária
V	volume
x ⁿ	Fracção populacional
z	Carga atómica
δ	Desvio químico

$\delta_{\text{máx}}$	Desvio químico no pico máximo
Θ	Ângulo entre ligações químicas
$\bar{\Theta}$	Valor médio de ângulos de ligação química
λ	Comprimento de onda electromagnética
μ	Momento dipolar
μs	microsegundos
ν	Frequência de onda electromagnética
$\bar{\nu}$	Número de onda electromagnética
π	Constante Pi
ρ	densidade

Cimento Industrial

A	Al_2O_3 , óxido de alumínio
C	CaO , óxido de cálcio
CAS	sistemas ternários $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
CF	Fator de clinquerização
C-S-H	Silicato de Cálcio hidratado
C/S	Rácio entre Cálcio e Silício
C_2S	Belite, Silicato de dicálcio
C_3A	Aluminato de tricálcio
C_3S	Alite, Silicato de tricálcio
C_4AF	Aluminoferrato
F	Fe_2O_3 , óxido de ferro
H	H_2O , água
LSF	Índice de saturação em cal
MA	Módulo aluminoso
MS	Módulo Silicioso
S	SiO_2 , óxido de silício
OPC	<i>Ordinary Portland Cement</i> - Cimento Portland corrente
§	SO_3 , óxido sulfúrico ou óxido de enxofre

Dinâmica Molecular

d	derivada
E^*	Energia (em DL_POLY)
E_0	Energia (em dinâmica molecular)
\vec{F}^*	Força (em DL_POLY)
i (subscript)	Designação de uma partícula
j (subscript)	Designação de uma partícula
l^*	Comprimento (em DL_POLY)
l_0	Comprimento (em simulação molecular)
MD	<i>Molecular Dynamics</i>
m_0	Massa (em simulação molecular)
\vec{N}^*	Torque (em DL_POLY)
P^*	Pressão (em DL_POLY)

P_0	Pressão (em simulação molecular)
q_0	Carga (em simulação molecular)
r	Potencial de distância internuclear
T^*	Temperatura (em DL_POLY)
t^*	Tempo (em DL_POLY)
t_0	Tempo (em simulação molecular)
u	Potencial de energia
ϵ	Distância de ligação química
μ^*	Momento dipolar (em DL_POLY)
σ	Energia da ligação química
$\Phi(\vec{r})$	Potencial de dipolo na posição (\vec{r})

Fluorescência de Raios-X

I	Intensidade de radiação electromagnética absorvida
I_0	Intensidade de radiação electromagnética absorvida no momento inicial
X	Percurso de radiação
μ	Coefficiente de atenuação mássico

Ressonância magnética nuclear

B_0	Campo magnético estático
B_1	Campo magnético oscilante
CP	<i>Cross Polarization</i> – polarização cruzada
FWHM	<i>Full width at half maximum</i> - largura do pico a meia altura
I	<i>Spin</i> nuclear
m	Momento angular
MAS	<i>Magic angle spin</i> – ângulo mágico de <i>spin</i>
γ	Constante giromagnética
ΔE	Diferença entre dois níveis de energia
Θ	Ângulo específico de rotação da amostra
μ	Momento magnético nuclear
ν_x	Frequência de ressonância magnética segundo eixo xx
σ	Blindagem electrónica

CAPITULO 1 – Introdução

1.1 O que é o cimento?

O cimento é um material inorgânico finamente moído designado de ligante hidráulico, isto é, uma substância que, quando misturada com água reage quimicamente, convertendo o sistema água-ligante com consistência plástica numa matriz sólida, uma pasta que faz presa e endurece, podendo aglomerar outros materiais sólidos. Depois de endurecido conserva a sua resistência mecânica e a estabilidade mesmo debaixo de água.

Conforme a norma EN197-1^[1] o cimento CEM (classificação europeia do cimento Portland, cimento comum feito com clínquer Portland e pequenas quantidades de gesso), quando apropriadamente doseado e misturado com agregado e água, deve permitir a produção de betão e argamassa, os quais não só conservam a sua trabalhabilidade durante um tempo suficiente como atingem, depois de períodos definidos, níveis de resistência especificados e possuem ainda estabilidade de volume a longo prazo.

O processo de endurecimento do cimento CEM deve-se fundamentalmente à hidratação dos silicatos de cálcio. O cimento CEM é essencialmente constituído por sílica (S=SiO₂), alumina (A=Al₂O₃), cal (C=CaO) e óxido de ferro (F), de acordo com a norma EN 196-2 a soma das percentagens de CaO e SiO₂ deve ser pelo menos de 50% em massa.

Os cimentos CEM são constituídos por diferentes materiais e têm uma composição estatisticamente homogénea; as principais matérias-primas são o calcário e argila-geograficamente abundantes- sendo ainda utilizado areia, xistos argilosos e como matéria-prima de correção a bauxite, cinzas de pirite e escórias de alto-forno.

1.2 Processo de produção do cimento

O processo de fabrico do cimento resume-se às etapas de preparação das matérias-primas, produção do clínquer e moagem final da mistura do clínquer com aditivos (gesso)^[3].

Designa-se de clínquer a matéria-prima depois de cozida e arrefecida. O clínquer é devidamente processado e aditivado de modo a se obter um dos cimentos mais comercializados no mundo, o cimento Portland (OPC)- fabricado pela empresa CIMPOR.

Sob o ponto de vista energético, a clinquerização é a operação que mais peso tem no processo, sendo o controlo químico-físico realizado sob a forma de autocontrolo em curso no processo.

A Fig. 1 representa um diagrama típico das operações fundamentais na produção de cimento Portland.

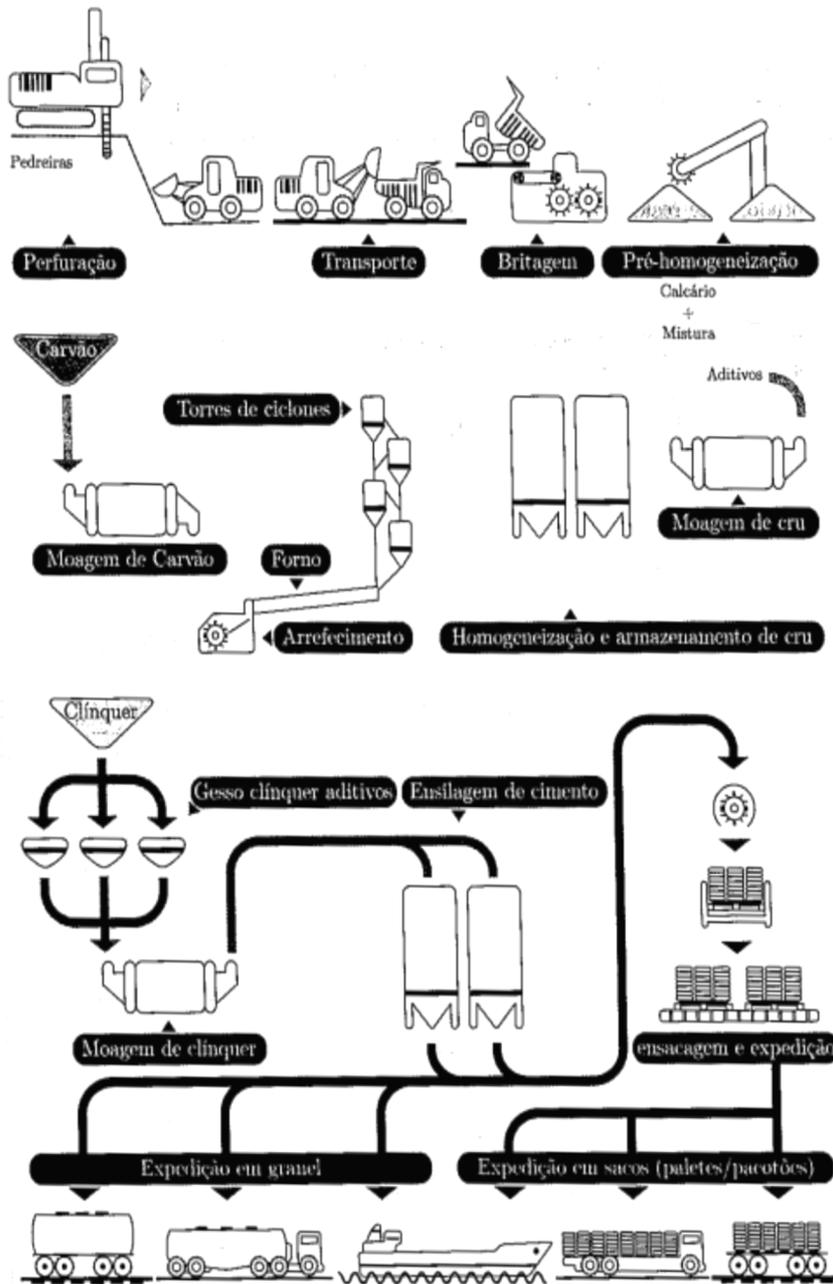


Fig. 1 Diagrama do processo de fabrico do cimento Portland.[2]

O processo pode ser dividido em 5 etapas^[2]:

1. O processo de fabricação do cimento inicia-se com as operações de extração da matéria-prima da própria pedreira e seu transporte;
2. Britagem e pré-homogeneização da matéria-prima;
3. Moagem da matéria-prima, e sua homogeneização e ensilagem da farinha cru;
4. Clínquerização, que engloba a alimentação da farinha cru ao forno, a cozedura, arrefecimento e armazenagem do clínquer;
5. Moagem do clínquer, aditivação e ensilagem do cimento;

1.2.1 Matérias-primas

As matérias-primas empregues na farinha de cru deverão fornecer a percentagem necessária de SiO_2 e CaCO_3 para a formação dos silicatos, e dentro dos limites especificados deverá conter Al_2O_3 e FeO_3 , bem como compostos minoritários tais como SO_3 , MgO , K_2O , Na_2O e P_2O_5 .

Estas matérias-primas devidamente doseadas, finamente moídas e após homogeneização constituirão a farinha de alimentação do forno – farinha de cru.

1.2.2 Clínquerização

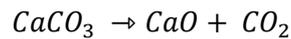
O cru é então submetido ao aumento de temperatura num forno rotativo com pré-aquecedores constituído por um conjunto de ciclones.

A temperatura no forno pode atingir os 1450°C , a clínquerização dá-se em fase parcialmente líquida (25%-30%) onde se dão as reações químicas do processo –a clínquerização– formando os compostos nobres do clínquer –os silicatos.

As principais reações químicas que se dão durante a clínquerização são descritas a seguir:

Abaixo de 1000°C – Zona de calcinação

Ao longo de mais de metade do comprimento do forno liberta-se a água de constituição das argilas, modifica-se a estrutura dos materiais, aumenta a reatividade e dá-se a descarbonatação do carbonato de cálcio.

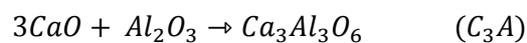


Eq. 1

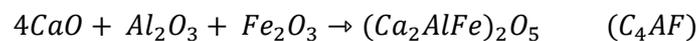
Do carbonato de cálcio forma-se a o óxido de cálcio (ou cal), CaO, de carácter básico apto a reagir com os componentes ácidos, muitos deles existentes nas argilas, que por ação da temperatura, são ativados, de modo a darem-se as restantes reações químicas.

A 1200°C – Zona de transição

Por reação da cal com os óxidos de alumínio e óxidos de ferro dá-se a formação dos aluminatos e ferro aluminato de cálcio:



Eq. 2



Eq. 3

Os compostos formados, C₃A e C₄AF (aluminato de tricálcio e aluminoferrato tetracálcio respetivamente) são uma massa viscosa de consistência líquida onde flutuam os componentes mais importantes CaO e SiO₂, cuja nomenclatura do cimento industrial é C e S, respetivamente; deste líquido viscoso depende a boa formação dos *silicatos* - os componentes nobres do clínquer - e por isso os óxidos de ferro e alumínio são designados também como *fundentes*.

De 1200°C a 1300°C

O óxido de cálcio combina-se com a sílica formando o silicato bicálcio:



Eq. 4

O composto formado, C₂S, designado também de belite, possui caracter hidráulico mas de baixa reatividade conferindo baixas resistências mecânicas à argamassa.

De 1400°C a 1450°C

O C₂S reage com a cal em excesso formando o silicato de tricálcio, C₃S, também designado por alite:



Eq. 5

A alite é o componente hidráulico de grande reatividade que confere ao cimento as propriedades de alta resistência mecânica em argamassas ou betões.

Esta reação deveria teoricamente consumir a totalidade de cal livre, CaO, ainda disponível, mas na prática não se verifica, e na composição final no clínquer existe ainda uma grande percentagem de «cal livre».

Composição do clínquer

De acordo com a norma NP EN 197-1:2012, o clínquer deve ter na sua constituição:

- mínimo de 2/3 de silicatos de cálcio (C₃S e C₂S), em massa;
- teor de magnésio não deve exceder 5% em massa;
- relação mássica C/S não deve ser inferior a 2;

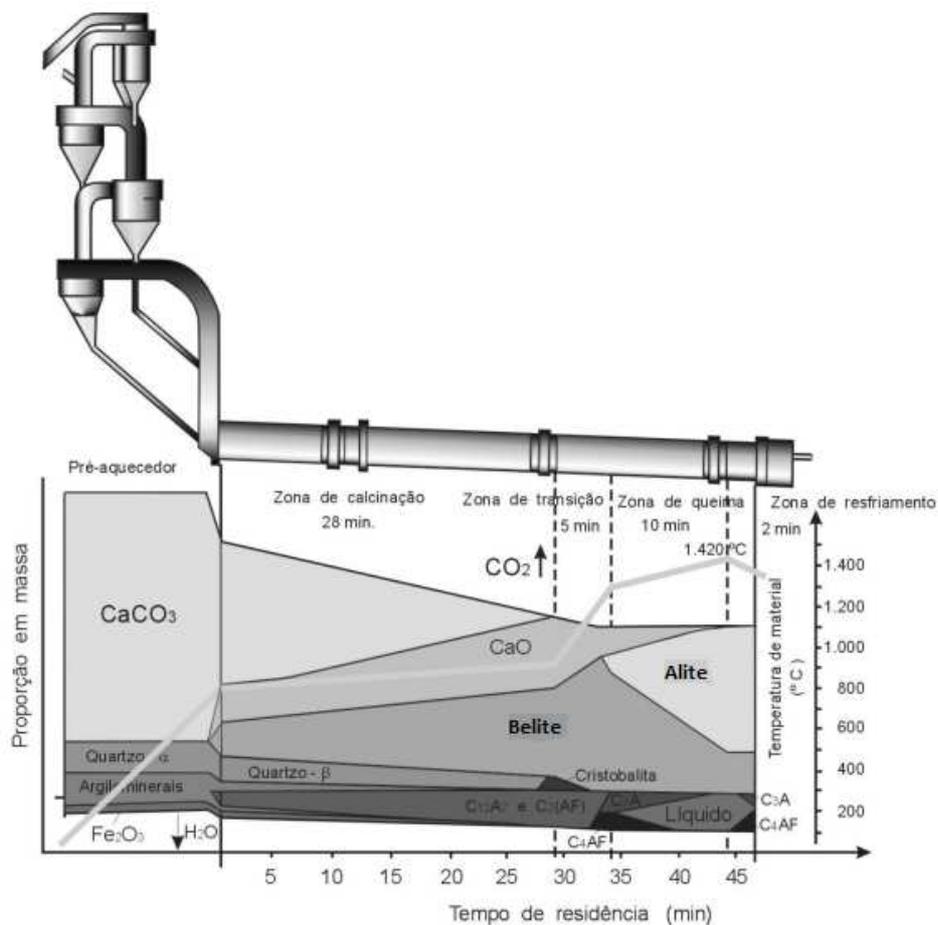
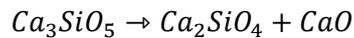


Fig. 2 Representação esquemática das transformações de fases que ocorrem no pré-aquecedor e forno.^[2]

1.2.3 Arrefecimento

A velocidade do arrefecimento é determinante na qualidade do produto final. O processo de arrefecimento faz-se em duas etapas, o primeiro até 1200°C e o segundo até à temperatura ambiente. A taxa de arrefecimento deve ser rápida, sobretudo inicialmente, de modo a preservar um estado meta-estável, pois as formas polimórficas mais reativas do C₃S e C₂S são termodinamicamente estáveis apenas para temperaturas superiores a 1275°C e 670°C respetivamente.

Se o arrefecimento for lento dá-se uma sub-reação desfavorável, o desdobramento do silicato tricálcio (C₃S, alite) em silicato bicálcio (C₂S, belite) e cal livre (secundária):



Eq. 6

Dá-se a cristalização do aluminato e ferro-aluminato de cálcio que abandonam a sua estrutura vítrea, podendo trazer problemas na trabalhabilidade de argamassas.

O clínquer obtido tem menos aptidão à moendabilidade (gasto de maior energia na moagem).

Assim o primeiro arrefecimento deverá ser ainda dentro do forno e o segundo arrefecimento dar-se-á em arrefecedor apropriado até à temperatura ambiente, formando assim o clínquer com a consistência de uma pedra negra e dura, composto maioritariamente por silicatos de cálcio.

1.2.4 Moagem do clínquer

Com a moagem do clínquer obtém-se o produto dito cimento.

A operação de moagem pode ocorrer com a adição de gesso (entre 3 a 8% em massa), mais alguns aditivos como o filler calcário, cinzas volantes, pozolanas ou escórias de alto forno de acordo com normativo em vigor.

O gesso é adicionado como regulador de presa, pois, retarda a hidratação do C₃A, diminuindo a possibilidade de ocorrência de fenómenos de presa instantânea e aumenta ainda as propriedades de resistência à compressão, acelerando a hidratação dos silicatos de cálcio.

A moagem faz-se principalmente em moinhos de bolas a que se associam circuitos de separação e pré-moagem de modo a melhorar os consumos energéticos.

Controlo e qualidade da matéria-prima

No doseamento da mistura de matérias-primas que alimenta o forno para a produção de clínquer de cimento Portland devem ser consideradas as relações entre os óxidos elementares que se apresentam na Tabela 1.

Tabela 1 Relação entre os óxidos elementares das matérias-primas na produção de clínquer OPC.^[3]

DESIGNAÇÃO	RELAÇÃO	VALORES
Índice de Saturação em cal (LSF)	$\frac{CaO}{2,80 SiO_2 + 1,18 Al_2O_3 + 0,65 Fe_2O_3}$	0,92 a 0,98
Módulo silicioso (MS)	$\frac{SiO_2}{Al_2 + Fe_2O_3}$	2 a 3
Módulo aluminoso ou de fundentes (MA)	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$	1,3 a 2,5

O índice de saturação em cal (LSF) é uma relação teórica que quantifica o teor em cálcio existente na matéria-prima que se combinará com os silicatos e aluminatos; esta relação assegura a inexistência de CaO livre, teoricamente quando o valor de LSF é igual a 1 todo o CaO deveria reagir, quando o valor é superior a 1, existe cálcio em excesso.

O módulo silicioso (MS), é o valor teórico inversamente proporcional à quantidade de fase líquida que se forma no forno, quanto maior o valor deste módulo, menor é o teor de líquido no forno; uma vez que são as fases aluminosas e férricas que são fundidas.

O módulo aluminoso (MA), relaciona a proporção da fase aluminosa com a fase férrica no clínquer, este valor permite ter uma ideia a que temperatura se forma líquido no forno.

Composição química potencial do clínquer

Recorre-se correntemente ao cálculo de Bogue para determinar a composição química potencial do clínquer a partir de análise química expressa em óxidos, sendo normal encontrar os seguintes valores para um cimento Portland:

Tabela 2 Fases constituintes do cimento OPC.

Fase	Abreviatura	Teor de óxidos
Silicato tricálcio (Alite)	C ₃ S	45% a 65%
Silicato bicálcio (Belite)	C ₂ S	10% a 30%
Aluminato tricálcio	C ₃ A	5% a 15%
Ferro aluminato tetracálcio	C ₄ AF	5% a 12%

1.3 Consumo de cimento

A tecnologia disponível na produção de cimento Portland é ainda vulnerável numa perspetiva ambiental, em particular no que respeita às emissões de CO₂.

As preocupações de sustentabilidade incluem os impactos ambientais e suas consequências a longo prazo, havendo preocupação na gestão dos recursos naturais e financeiros limitados tornando imperativo o desenvolvimento de novos ligantes hidráulicos.

Pretende-se que os ligantes do futuro tenham um processo de produção ambientalmente otimizado, utilizando menores quantidades de matéria-prima naturais bem como combustíveis, levando a menores emissões de CO₂; usar subprodutos de outras indústrias, contribuindo para a mitigação e valorização dos resíduos sólidos gerados; apresentarem maior durabilidade; manutenção menos onerosa.

1.3.1 Fontes de emissões CO₂ na indústria cimenteira

A produção de cimento ao necessitar de grandes quantidades de energia, obtida através da queima de combustíveis, tem uma importante e grave consequência, a libertação de gases poluentes que aumentam o efeito de estufa, nomeadamente o CO₂ e o NO_x, gases sulfatados e partículas.

Por cada tonelada de cimento produzida é emitida, aproximadamente 900Kg de CO₂, provenientes principalmente da queima de combustíveis na obtenção de energia e na descarbonatação do calcário.

Esta indústria contribui com 5-7 % das emissões globais antropogénicas.

1.3.2 Estratégias de redução das emissões de CO₂ [5][6]

Existem três estratégias globais de redução do CO₂: - poupança energética, separação e armazenamento do CO₂ e a utilização de matéria-prima alternativa.

Na produção convencional de cimento é necessário uma grande quantidade de energia no processo; na preparação de matéria-prima que necessita ser triturada, moída e misturada.

Na produção do clínquer é necessário uma grande quantidade de energia de modo a atingir temperaturas elevadas no forno.

O clínquer após ser arrefecido é moído aditivado e transportado.

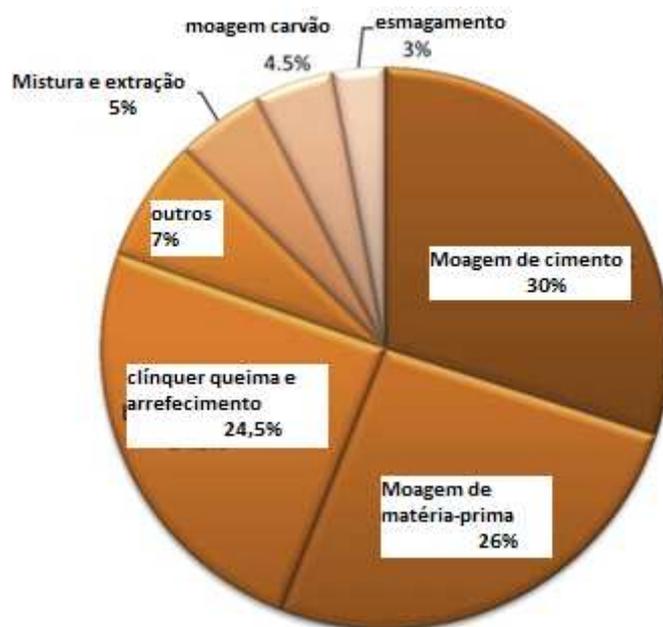


Fig. 3 Percentagem de energia consumida nas diferentes fases do processo de fabricação de cimento (adaptado de Schneider et al,2011).

Existem ainda, quatro fontes principais de emissão de CO₂ durante o processo, a queima de combustível fóssil na obtenção de energia ao funcionamento do forno, que produz 40% das emissões totais do processo; enquanto 10% das emissões devem-se ao transporte de matéria-prima e geração elétrica para consumo em toda a planta industrial; as restantes emissões devem-se à decomposição do carbonato de cálcio, CaCO₃, e carbonato de magnésio, MgCO₃, na produção de CaO e MgO dentro do forno, representando cerca de 50% da emissão de CO₂.

A estratégia de poupança de combustível e energia baseia-se na integração energética do processo, numa otimização da planta fabril bem como algumas modificações do processo utilizando o processo a seco, manutenção e redução das perdas de calor no forno, utilizar correntes de exaustão de modo a recuperar as correntes de ar quente produzidas no forno e reutiliza-las no calcinador ou na torre de pré-aquecimento.

Estratégia de captura e armazenamento do CO₂ poderá ser uma boa aposta na indústria do cimento pois existem várias fontes de emissão de CO₂ com concentração elevada durante o processo. Na realidade esta estratégia não reduz a geração de CO₂, no entanto este é separado, capturado e comprimido, prevenindo assim que seja libertado para a atmosfera.

O CO₂ é capturado com solventes, absorventes sólidos ou através de aplicação de membranas no processo industrial; este é transportado através de sistema de tubagem com estações de compressão; o armazenamento pode ser feito em formações geológicas, tais como salinas, reservatórios de gás e óleo ou preso em camadas subterrâneas de carvão.

Existem no entanto algumas barreiras que se colocam, desafios técnicos, económicos e político-legislativos.

A estratégia de utilização de materiais alternativos também tem vindo a ser uma boa aposta, tanto na substituição de combustíveis como na matéria-prima.

Geralmente os combustíveis fósseis utilizados na obtenção de energia são substituídos por resíduos de biomassa provenientes da atividade agrícola, resíduos sólidos urbanos e subprodutos de refinarias. Sendo necessárias adaptações no processo de queima.

Outra alternativa é a reutilização de subprodutos industriais como matéria-prima tais como cinzas volantes e escórias de ferro, não só substituem a matéria-prima do clínquer como funcionam como fundentes, reduzindo a temperatura necessária no forno.

Ao se substituir o clínquer por estes subprodutos está-se a diminuir a proporção de clínquer no cimento, esta diminuição no rácio de clínquer no cimento é denominado por fator de clínquer, CF.

A substituição do clínquer no cimento é a forma mais eficaz de reduzir as emissões de CO₂ por tonelada de cimento porque a produção de clínquer é a etapa com maior emissão de CO₂, devido à calcinação do calcário e ao consumo de quantidades substanciais de combustível de modo a manter a temperatura alta do forno.

O fator CF^[12] é utilizado como um indicador da substituição de clínquer média do produtor numa área ou no mundo.

Em 2003, o CF médio mundial era de 0,85 e em 2010 era de 0,77.

O CF numa determinada área é afetado pelo tipo e disponibilidade dos substitutos de clínquer, normas de cimento e pelo próprio mercado de cimento.

Numa tentativa constante da melhoria do processo de fabrico do cimento as empresas investem na investigação e desenvolvimento; apesar de se tratar de propostas a longo prazo o objetivo é a sustentabilidade.

A CIMPOR, fortemente envolvida nas preocupações de sustentabilidade ambiental^[7], tem vindo a introduzir algumas estratégias, considerando ter à sua disposição quatro vias principais de redução das suas emissões de CO₂:

- melhoria da sua eficiência, com especial incidência no processo produtivo;
- utilização sempre que possível de matéria-prima não carbonatada;
- utilização sempre que permitido pelas autoridades locais, de combustíveis alternativos, “eco combustíveis”;
- redução da incorporação de clínquer no produto final, o cimento, através da substituição de outros constituintes (escórias, cinzas volantes, pozolanas....)

A empresa tem ainda mais 3 linhas de investigação através das suas equipas de I&D:

Clínquer Belítico: Estudos neste domínio pretendem a produção de clínquer rico em C₂S (clínquer belítico) com emissões inferiores de CO₂, procurando o equilíbrio técnico-económico não prejudicando a qualidade do produto final em termos de resistência e durabilidade.

Geopolímeros: Membros da família de polímeros inorgânicos como a caolinite ou a pozolana, chamados de aluminosilicatos; esta linha de investigação analisa os processos de activação alcalina dos aluminosilicatos através da combinação de hidróxidos de potássio ou sódio e silicatos de sódio ou potássio.

Nanotecnologias do C-S-H: Visa “descodificar” a estrutura atômica do C-S-H (silicato de cálcio hidratado), o bloco principal da estrutura do cimento; pretende-se compreender melhor os fundamentos científicos e os mecanismos que à escala “nano” determinam o comportamento da estrutura e propriedades do C-S-H, com intuito de manipular a composição química de forma a se produzir um ligante hidráulico menos intensivo em energia, reduzindo assim as emissões de CO₂.

No seguimento da linha de investigação de clínquer belítico sentiu-se necessidade de explorar o desenvolvimento de novos cimentos de baixo teor em cálcio.

Esta dissertação teve como objetivo a produção e caracterização de amorfos no sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ com rácios de Ca/Si de 0.8 a 1.25 (Eutético), com teor de alumínio e ferro tão baixo quanto possível.

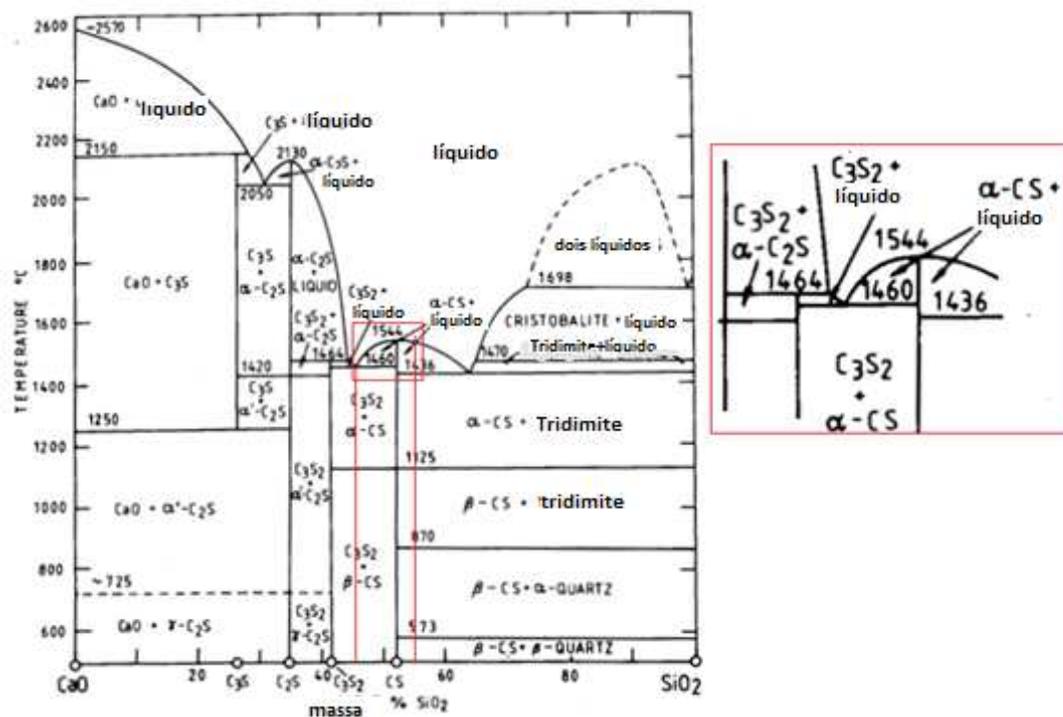


Fig. 4 Diagrama de fases calcário-silica (CaO-SiO₂)^[8].

Foram analisadas quatro amostras, com rácio C/S de 0.8 , 1.0 , 1.1 e 1.25. De modo a se obter amostras 100% amorfas considerou-se uma percentagem de 3% de Al e 3% Fe, estes elementos funcionam como fundentes, baixando as temperaturas de trabalho dentro do forno.

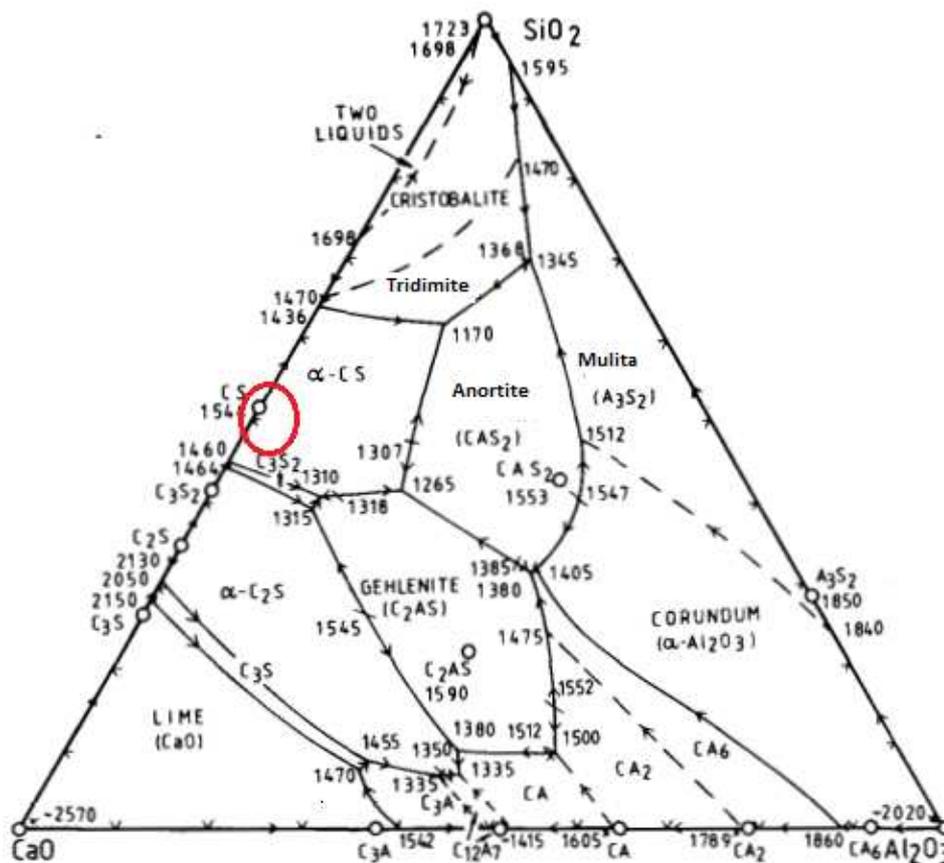


Fig. 5 Diagrama ternário calcário-sílica-alumina (CaO-SiO₂-Al₂O₃).^[8]

Como mostra o diagrama ternário, estamos a trabalhar no domínio da wollastonite (CS), rácio C/S=1^[8]. A wollastonite cristalina apresenta uma rede estrutural muito rígida (estável), sendo por isso pouco reactiva na formação de presa hidráulica, esta dissertação concentra-se na criação de uma matéria com a mesma composição que a wollastonite mas com uma estrutura desorganizada, tornando-a uma rede pouco estável que venha a reagir com a água formando ligações com propriedades de presa hidráulica e posterior endurecimento, o gel C-S-H, com reduzida precipitação de CaOH₂, uma vez que o teor em Cálcio nesta composição é reduzido também denominado por «CaO livre».

Determinaram-se as alterações estruturais associadas à variação da composição química nos amorfos e relacionaram-se, em termos estruturais, os amorfos produzidos experimentalmente com os simulados em dinâmica molecular (MD), (note-se que os amorfos simulados apesar de terem os mesmos rácios C/S não possuem impurezas e apenas o Al como fundente, os modelos MD existentes ainda não permitem uma caracterização tão completa).

A caracterização dos amorfos produzidos experimentalmente é feita pelas técnicas de espectroscopia de infravermelhos (FTIR), onde se determinou a posição e intensidade das bandas associadas aos principais grupos estruturais; a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (²⁹Si –RMN), onde se identifica e determina as intensidades relativas das bandas associadas aos grupos estruturais; a espectroscopia de fluorescência de raios-x (FRX) na determinação da composição química dos amorfos.

1.4 Revisões Bibliográficas

1.4.1 Clínqueres alternativos

Actualmente existem já em desenvolvimento cimentos substitutos ao cimento OPC, vários fabricantes e universidades procuram a sustentabilidade do cimento, infelizmente qualquer sucessor ao cimento OPC com baixas emissões de CO₂ será numa fase inicial uma alternativa economicamente inviável.

Qualquer novo substituto terá um comportamento desconhecido, terá de ser submetido a um processo de investigação e métodos *standard* de fabrico de modo a que possa ser um produto comercializado; isto implica que haverá sempre um risco associado na tentativa de comercialização e acreditação do produto.

Um dos principais atrativos do cimento OPC é o facto de ser “seguro” e bem conhecido química e fisicamente.

Em seguida aborda-se três substitutos ao cimento OPC actualmente em estudo.

AETHER™

A empresa Lafarge^[4] desenvolveu uma nova geração de cimentos com baixo teor de carbono, o cimento AETHER™, que oferece características idênticas ao cimento OPC em uma grande gama de aplicações.

É utilizado menor quantidade de carbonato de cálcio, o que leva também a temperaturas mais baixas no forno na sua descalcinação (~1300°C) e menor energia despendida no processo.

As emissões de CO₂ são reduzidas em 25% a 30% durante todo o processo (em relação ao cimento OPC); a matéria-prima utilizada é semelhante à do OPC, sendo constituído por carbonato de cálcio, ferro, cinzas e bauxite; pode ainda ser produzido nas instalações já existentes- “fornos rotativos”- após algumas adaptações ao processo.

É um cimento composto pelas seguintes fases:

Belite: C₂S 40-75%

Sulfoamulinato de Cálcio: C₄A₂\$ 15-35%

Ferrite: C₂(A,F) 5-25%

Comparativamente ao cimento OPC possui maior quantidade de alumina e de óxido de enxofre, mas menor quantidade de carbonato de cálcio. Não possui na sua constituição a fase maioritário do OPC, a alite (C₃S), mas possui o sulfoaluminato de cálcio e uma quantidade maior da fase belite (C₂S).

Tabela 3 Comparação entre cimento OPC e cimento Aether™^[9].

	Compostos do cimento	Matéria-prima usada	g.CO ₂ /g fase pura
Aether™	C ₃ S (alite)	Calcário+sílica	0,578
	C ₂ S (belite)	Calcário+Sílica	0,511
	C ₂ (A,F) (ferrite)	Calcário+Alumina+Óxido ferro	0,362
	C ₄ A ₃ \$ (ye'elinite)	Calcário+Alumina+anidrite	0,216

São necessárias mais investigações do processo, reatividade, hidratação e durabilidade desta nova geração de cimentos até poderem ser considerados uma alternativa em grande escala.

SLAGSTAR™

Um cimento que tem vindo a ser desenvolvido pela empresa austríaca WopFinger Baustoffindustries, e é hoje patenteado em 50 países.

É o resultado da pesquisa de um cimento com baixo calor de hidratação^[10].

Cimento supersulfatado, que na sua constituição possui escórias granuladas de alto forno, agentes de sulfatos alcalinos, gesso e outros aditivos.

A produção de SLAGSTAR™ não requer calcinação e por esse motivo emite menos 73% a 90% de CO₂ por tonelada de produto CEMIII comparáveis.

Este cimento tem maior resistência à compressão que o cimento OPC, o que o torna adequado na utilização de solos duros ou aplicações industriais corrosivas. O calor de hidratação de um betão usando SLAGSTAR™ é 9°C, 75% menor que betões convencionais, sendo ideal na construção de barragens.

SOLIDIA™

A química e o processo de fabrico deste cimento são similares ao cimento OPC-carbonato de cálcio, sílica e cinzas, tudo misturado a altas temperaturas num forno rotativo. SOLIDIA™ e OPC possuem particularidades distintas em termos de sustentabilidade e performance^[11].

O cimento SOLIDIA™ necessita de menos carbonato de cálcio, logo a temperatura no forno é inferior. Como resultado este cimento é produzido consumindo menos cerca de 30% de energia e cerca de menos 30% das emissões de gases com efeito de estufa, comparativamente com a produção do cimento OPC.

A particularidade deste cimento é formar presa com adição de dióxido de carbono em meio aquoso.

Tabela 4 Comparação entre cimento OPC e cimento SOLIDIA™.

Cimento	Química/Fase predominante	Forma presa com:
OPC	C ₃ S + C ₂ S	Água
SOLIDIA™	CS	CO ₂

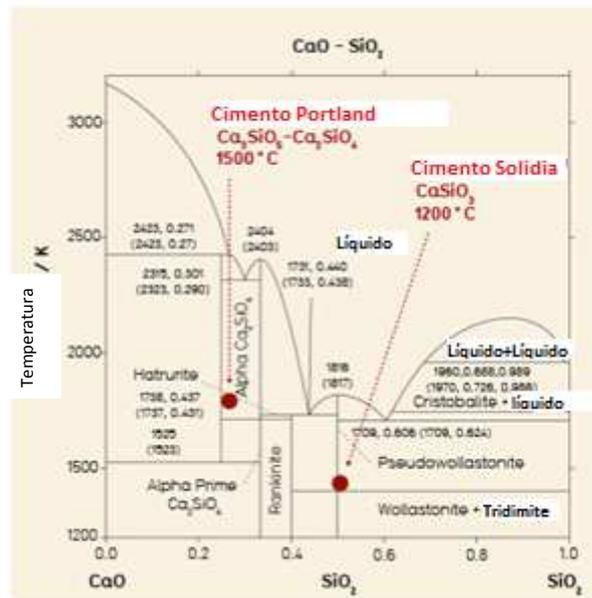
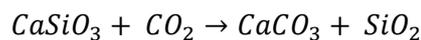


Fig. 6 Informação sobre o cimento SOLIDIA®.

Carbonatação da Wollastonite (CS) :



Eq. 7

O resultado final é um produto versátil e duradouro capaz de substituir o cimento corrente em algumas aplicações.

1.4.2 Materiais amorfos e sua estrutura

Materiais amorfos à base de óxidos possuem estruturas bem definidas a curto alcance, onde os catiões se coordenam com o oxigénio formando poliedros através de ligações covalentes ou forças eletrostáticas. Contudo quando analisamos a longo alcance não existe qualquer ordem estrutural na distribuição dos comprimentos das ligações e ângulos de ligação nos tetraedros e entre os tetraedros, isto é, ausência de qualquer padrão repetitivo ou bem definido na interconectividade de rede do amorfo^[13].

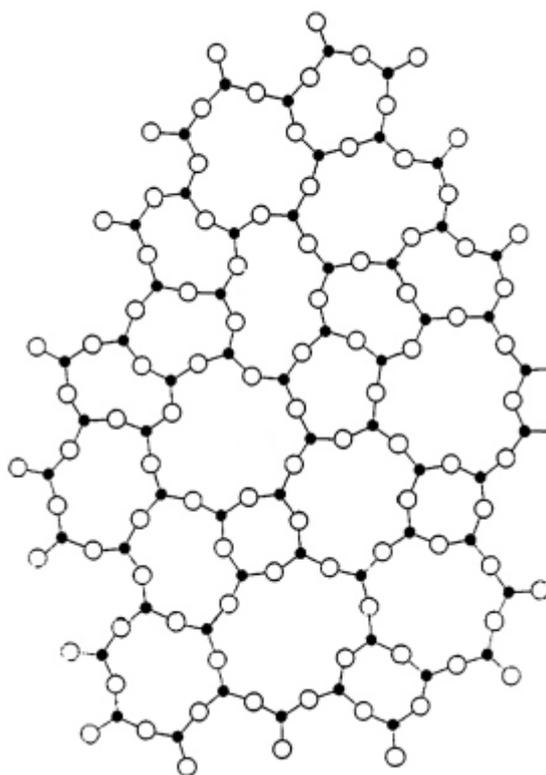


Fig. 7 Projeção 2D da estrutura de rede amorfa de SiO_2 ^[13].

A sílica cristalina é uma estrutura tridimensional, de uma rede interligada de tetraedros de $[\text{SiO}_4]$, onde cada átomo de oxigénio ocupa uma ponta do tetraedro e o átomo de silício ocupa a posição central, cada oxigénio é partilhado com um grupo vizinho de $[\text{SiO}_4]$ formando assim a cadeia polimérica.

No espectro RMN-MAS o desvio químico isotrópico de ^{29}Si (δ_{Si}) observado do $[\text{SiO}_4]$ em fase cristalina é primeiro referente à distância internuclear Si-O (e seu ângulo de ligação Si-O-Si) : o desvio (δ_{Si}) tende a aumentar (i.e. torna-se mais negativo) quando aumenta a distância internuclear Si-O (ou quando diminui o ângulo de ligação Si-O-Si).

A sílica vítrea (amorfo) exhibe uma estrutura muito idêntica ao polimorfo cristalino. Contudo a “longa alcance” falta –lhe ordem na distribuição das distâncias Si-O ($d_{\text{Si-O}}$) e nos ângulos ($\theta_{\text{Si-O-Si}}$) entre os blocos de tetraedros.

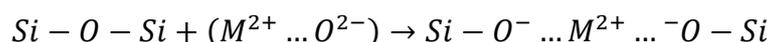
Os respetivos valores médios destes parâmetros, $\overline{d_{\text{Si-O}}}$ e $\overline{\theta_{\text{Si-O-Si}}}$, ditam o desvio químico no pico máximo ($\delta_{\text{máx}}$) do espectro ^{29}Si RMN-MAS.

No sistema CaO-SiO₂, para o clínquer (material cimentício), trabalhando na zona dos polimorfos de CaSiO₂, encontramos a Wollastonite (β- CaSiO₂)- zona onde se debruça o presente trabalho- e a Pseudowollastonite (α- CaSiO₂); no estudo realizado por Hansen et al.^[35] o comprimento da ligação médio de Si-O (d_{Si-O}) na Pseudowollastonite cristalina é cerca de 1,625Å.

Grande maioria dos vidros à base de óxidos contém na sua rede um ou mais iões metálicos, geralmente mono ou dicovalentes, retratados habitualmente na sua forma carbonatada ou na forma oxidada (M₍₂₎O), formando ligações M₍₂₎O-SiO₂.

Tanto na Sílica amorfa como na cristalina o átomo de Si, forma predominantemente coordenações tetraédricas mesmo quando na sua composição existem catiões inseridos na rede. Os catiões irão quebrar uma ligação Si-O-Si (uma ligação por catião) introduzindo deste modo iões de oxigénio não ligantes (NBO) no tetraedro de[SiO₄].

Quando aumenta o teor do catião a rede 3D reduz-se gradualmente para uma estrutura em forma de folha que posteriormente se fragmenta em anéis e cadeias e em unidades de SiO₄ interligadas. Assumindo um catião divalente (M²⁺), o processo de despolimerização pode ser esquematicamente expresso por:



Eq. 8

A interação electroestática entre o catião e o ião oxigénio não ligante (NBO) é indicado por "...", é uma ligação muito mais fraca que a anterior ligação covalente Si-O envolvendo um átomo de oxigénio ligante (BO).

Cormack et al.^[42], reforça esta teoria através de simulação de dinâmica molecular, referindo que a estrutura base de qualquer vidro é a sílica, SiO₂, uma estrutura bem conhecida e estudada em termos de rede tridimensional, formando tetraedros de SiO₄. Os seus (e vários outros) estudos têm vindo a indicar que esta geometria tetraédrica é basicamente constante tanto na estrutura vítrea como na cristalina. Esta geometria é normalmente caracterizada pela presença de "ordem a curta distância" como rearranjos de oxigénios coordenados aos iões de silício, cada tetraedro encontra-se ligado a outros quatro tetraedros de modo a formar a rede; cada oxigénio encontra-se ligado a dois Si²⁺ e denomina-se oxigénio ligante (BO). O modo como o tetraedro se rearranja espacialmente em respeito a cada um dos outros tetraedros é descrito em termos de "ordem a médio alcance"; correlações mais distantes são descritas em termos de "ordem a longa distância", em materiais cristalinos a "ordem a longo alcance" é usualmente associada com a sua estrutura periódica, algo que não se verifica nos materiais amorfos.

Para este autor o estudo de maior interesse foca-se a "ordem a curto e intermédio alcance", nas mudanças do material que ocorrem com a adição de elementos, originando oxigénios não-ligantes (NBO), devido ao extra oxigénio e ao facto de catiões alcalinos não se inserirem na estrutura de coordenação tetraédrica.

Os catiões alcalinos são denominados de modificadores de rede ao contrário dos iões de Si que são chamados de formadores de rede. A adição de iões trivalentes, tal como o Al, é geralmente considerado que reduz o número de NBO, por razões estequiométricas, logo comporta-se como formador de rede.

Estes blocos estruturais de silicatos são geralmente denominados por Q^n , onde Q significa quaternário, e n o número Oxigénios ligantes na molécula $[SiO_4]$.

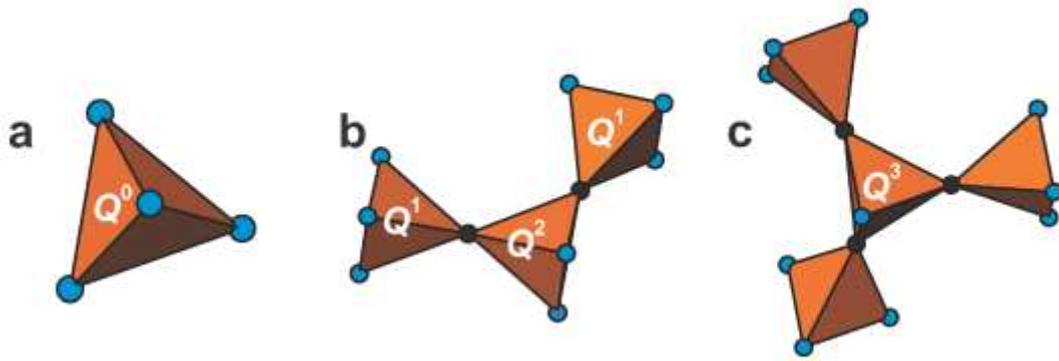


Fig. 8 Representação da nomenclatura Q^n das estruturas tetraédricas.^[13]

Apenas os átomos de oxigénio estão indicados, os pontos pretos são oxigénios ligantes e os azuis são oxigénios não ligantes. (a) é um tetraedro isolado Q^0 . (b) um tetraedro Q^2 ligado a dois tetraedros terminais Q^1 . (c) um tetraedro central Q^3 ligado a três tetraedros terminais Q^1 .

Esquemáticamente os Q^n representam-se da seguinte forma em ^{29}Si -RMN^[14]:

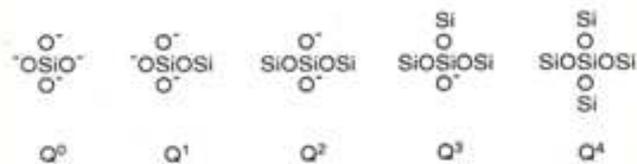


Fig. 9 Unidades estruturais Q^n em ^{29}Si -RMN em tetraedros de $[SiO_4]$.



Fig. 10 Unidades estruturais Q^n em ^{29}Si -RMN em tetraedros $[AlO_4]$.

A Fig. 11 representa possíveis polymerizações da rede de tetraedros, onde só os átomos de oxigénios estão evidenciados na extremidade do tetraedro, a sílica encontra-se em posição central do tetraedro.

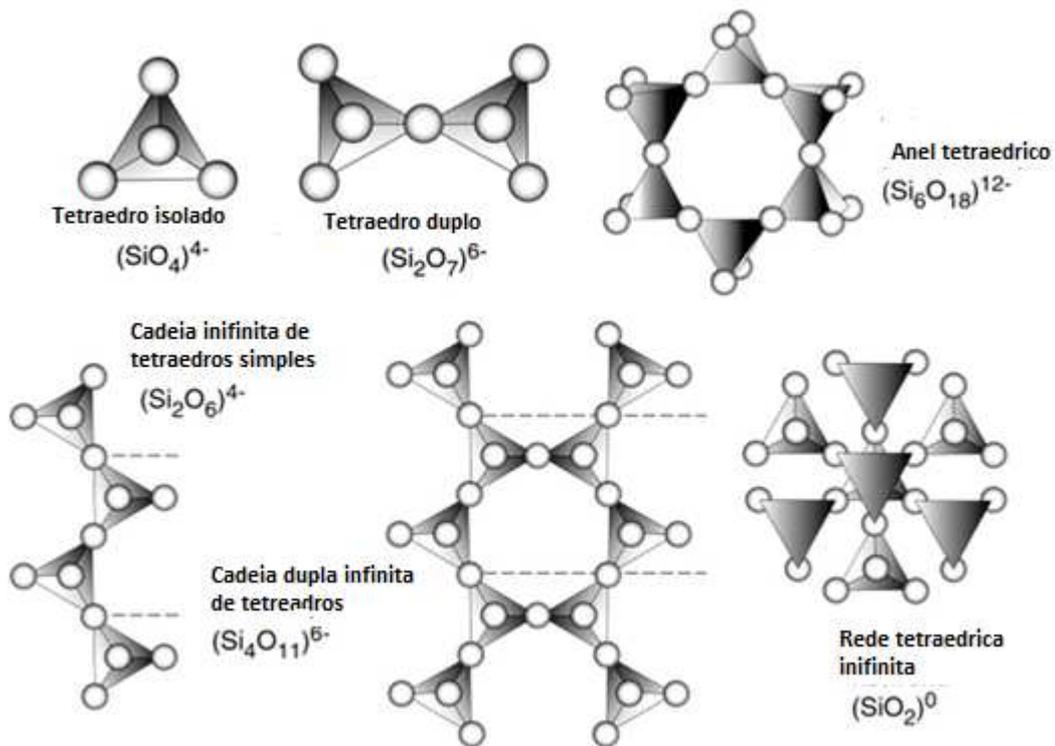


Fig. 11 Possíveis polymerizações do tetraedro da sílica. Tetraedro isolado é uma espécie Q^0 ; o tetraedro duplo são dois tetraedros de espécie Q^1 ; num anel de tetraedros estes são espécies Q^2 ; numa cadeia simples os tetraedros terminais são espécie Q^1 e os incorporados são espécies Q^2 ; em cadeias duplas os tetraedros terminais são espécies Q^1 quanto que os tetraedros incorporados são Q^2 e Q^3 ; uma rede inifinita de tetraedros onde todos os oxigénios estão ligados são tetraedros com espécie Q^4 .^[15]

Segundo Zachariasen's^[19] estas redes estruturais de vidros siliciosos não tem qualquer preferência por espécie Q^n , os blocos de $[\text{SiO}_4]$ estão ligados aleatoriamente, bem como a ligação com catiões modificadores possuem uma distribuição aleatória na rede.

Através da técnica ²⁹Si RMN-MAS é possível distinguir alguns grupos estruturais Q^n . Tipicamente um bloco tetraédrico totalmente polimerizado, Q^4 , ressoa por volta dos -103ppm. Na deconvolução do espectro de RMN a área por debaixo do pico correspondente a cada espécie Q^n , e x^n corresponde à fração populacional dessa espécie.

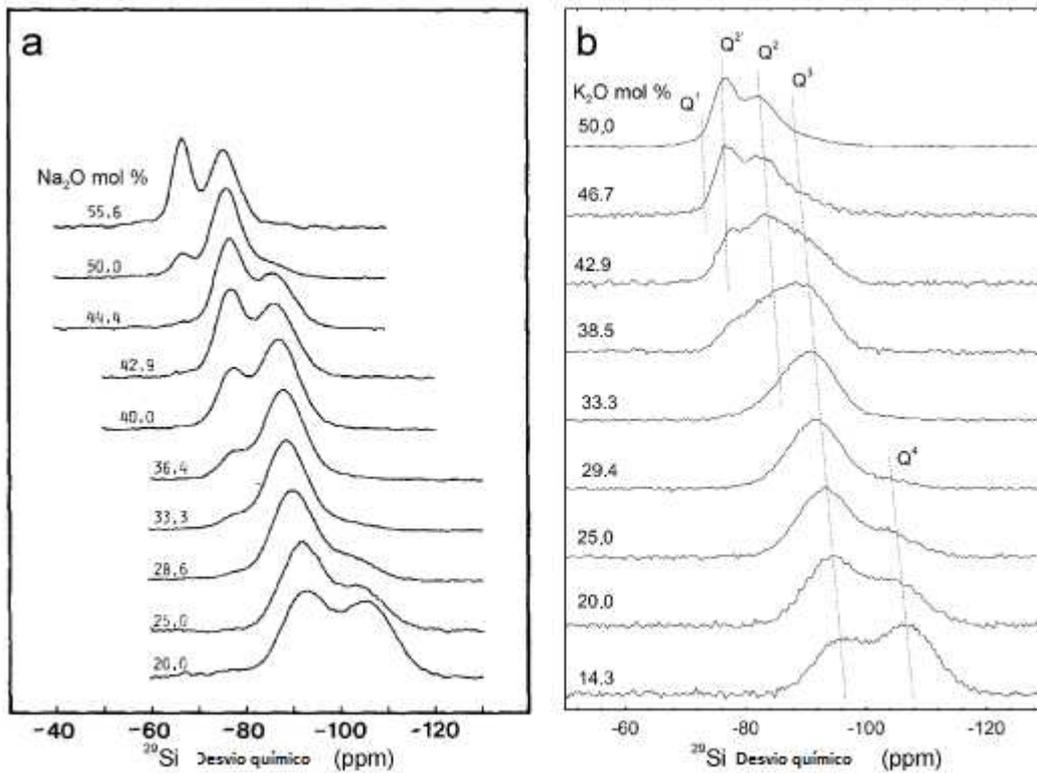


Fig. 12 Espectros de ^{29}Si RMN. (a) vidro $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ (b) vidro $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$. Comportamento de repolimerização da rede quando diminui a concentração do cátion modificador (de cima para baixo). Gráficos de Maekawa et al.^[14] e Malfait et al.^[15]

Verifica-se que há medida que a percentagem de cátion modificador aumenta o desvio químico desloca-se para valores menos negativos, formando mais espécies Q^1 ; uma percentagem baixa de cátion modificador desloca o desvio químico para valores mais negativos indicando a presença de maioritariamente de espécies Q^4 .

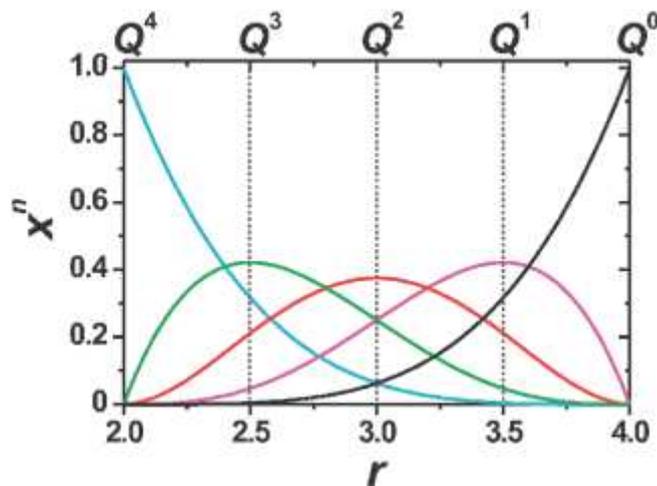


Fig. 13 População fracional (x^n) de unidades Q^n VS r , $r = \text{BO/NBO}$ sendo um parâmetro de polimerização da rede em silicatos vítreos.^[13]

Quando r diminui, o número de oxigénios ligantes torna-se menor, i.e., a polimerização encontra-se disposta em anéis, a rede encontra-se quase toda interligada, e desse modo os blocos tetraédricos rearranjam-se em espécies Q^4 .

Quando r aumenta, aumenta o número de oxigénios não ligantes, i.e., a polimerização encontra-se disposta em cadeias, havendo mais pré-disposição de espécies Q^1 , Q^2 e Q^3 , no limite onde todos os oxigénios são NBO existem apenas espécies Q^0 .

Um estudo feito na estrutura vítrea do sistema $Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ mostra que a adição de Al_2O_3 transforma oxigénios ligantes (BO) em oxigénios não ligantes (NBO), sugerindo que o alumínio se liga a um oxigénio de um tetraedro $[SiO_4]$, formando ligação Al-O-Si.^[23] A coordenação na vizinhança em torno do Al em vidros tem sido controverso ao longo dos anos, *Loewenstein*^[18] acreditava (em 1953) que existiam apenas ligações Si-O-Si e Si-O-Al, i.e., não existiam ocorrências de ligações Al-O-Al. Recentemente demonstrou-se que tal não acontece, *Neuville et al*^{[16][17]}, investigou sistemas ternários $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (CAS), onde os resultados indicam que o Al em vidros CAS são altamente coordenados desafiando os modelos clássicos de vidros à base de óxidos, para além de reforçar a ideia que o Al ocupa posição central no tetraedro (ligação a um oxigénio), afirma que o Al pode ocupar mais posições de polimerização que a Si.

Num primeiro trabalho (2006) o autor refere que estes vidros quando ricos em CaO (mais pobres em SiO_2 , <45% molar), apresenta mais estruturas Q^2 de Al e um grande número de NBO, i.e., uma despolimerização da rede, que pode ser visto como “cluster” poliméricos associados em grupos Q^2 ou Q^3 com ligações fraca entre NBO e o ião Ca^{2+} ; observou-se a presença de “triclusters” através da técnica de espectroscopia de ^{17}O RMN. A quantidade de espécies Q^2 e Q^3 em tetraedros de Al diminui com o aumento (em massa) de SiO_2 (ou com o aumento de Al_2O_3); enquanto o Si mantém a sua distribuição em várias espécies Q^n . A adição (em massa) de SiO_2 a vidros aluminosilicatos de cálcio modifica preferencialmente a vizinhança do Al enquanto o Si é pouco afectado (esta vizinhança do Al ainda não é totalmente compreendida).

Em trabalho posterior (2007) o autor refere que para amostras com alto teor em sílica ($SiO_2 > 45\% mol$), o desvio químico do Al aumenta com o decréscimo de teor em Si. A distribuição do Al em vidros CAS, com a composição (perto) da wollastonite e 7-8% de Al, são maioritariamente grupos estruturais Q^4 ; com o aumento (em massa) de $CaCO_3$ observa-se um aumento da presença de espécies Q^3 .

O facto do catião Al ser maior que o catião Si, e em geral ter uma carga menos positiva, faz com que a ligação Al-O seja em geral mais fraca que a ligação Si-O, deste modo a presença de Al em silicatos vítreos influencia nas propriedades do material (em especial na temperatura de transição vítrea, Tg).

Através de espectroscopia de *Raman* concluiu-se que a estrutura deste sistema possui maioritariamente espécies Q^3 e Q^2 . As unidades Q^3 diminuem com o aumento de percentagem de Al_2O_3 (grau polimérico aumenta).

Os dados obtidos ainda levaram a assumir que a adição de alumínio promoveu um aumento da distorção dos tetraedros, este pressuposto foi confirmado através de simulações *Molecular Dynamics* que mostra que a ligação Si-BO em média são mais curtas que as ligações

Si-NBO, sugerindo que as espécies Q^2 sejam mais distorcidas que as espécies Q^3 e Q^4 . Este facto pode ainda ser justificado devido ao tetraedro $[AlO_4]^-$ ocupar maior volume que o tetraedro $[SiO_4]$.

1.4.3 Relação entre a estrutura da rede cristalina e a rede vítrea

Um estudo realizado^[31] de espectroscopia ^{29}Si RMN-MAS comparou as unidades estruturais Q^n entre vidros siliciosos e respetivas formas cristalinas; foi proposta a hipótese que a tendência de nucleação depende da similaridade estrutural entre o vidro e a fase cristalina isoquímica.

Zanotto and Muller^[32] argumentam que se a estrutura vítrea e a do cristal isoquímico forem similares (em composição e em nucleação homogénea), então a densidade mássica do vidro e do cristal deverá ser similar. No entanto para composições com nucleação heterogénea esperam-se densidades bastantes diferentes entre o vidro e respetivo cristal.

Após análise de vários sistemas concluiu-se que se as densidades entre o vidro e sua fase cristalina for significativa, (uma diferença superior a 10%,) irá ocorrer nucleação heterogénea, se as densidades forem aproximadas, poderá ocorrer nucleação homogénea.

Contudo, densidades aproximadas entre o cristal e o amorfo não implica necessariamente estruturas moleculares similares, mas o oposto confirma-se, i.e., diferentes densidades implicam estruturas distintas.

Conclui-se que densidades aproximadas entre vidro e sua fase cristalina é uma condição necessária mas não suficiente para que haja uma estrutura molecular similar.

No estudo desenvolvido por Schneider et al.^[31], os valores obtidos para as formas amorfas e cristalinas da wollastonite $CaSiO_3$ apresentaram diferenças de densidades de 6,6%, revelando que a posição estrutural do ião cálcio é idêntica nas duas formas.

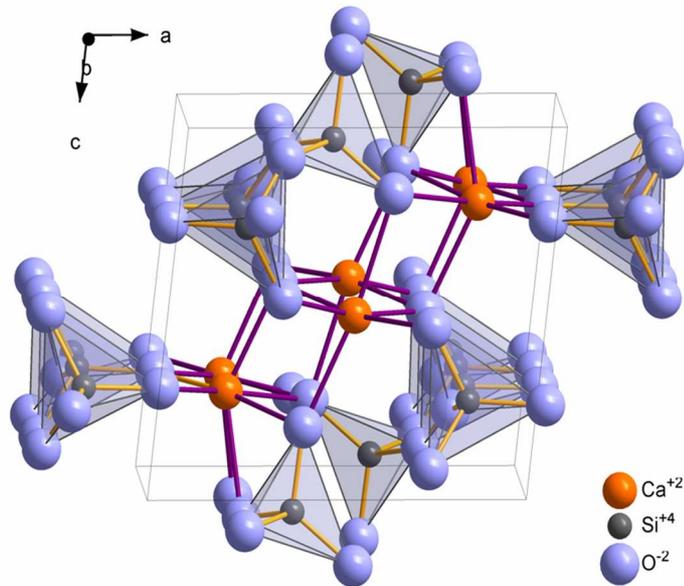


Fig. 14 Estrutura cristalina da Wollastonite (CaSiO_3), Célula unitária triclinica.^[33]

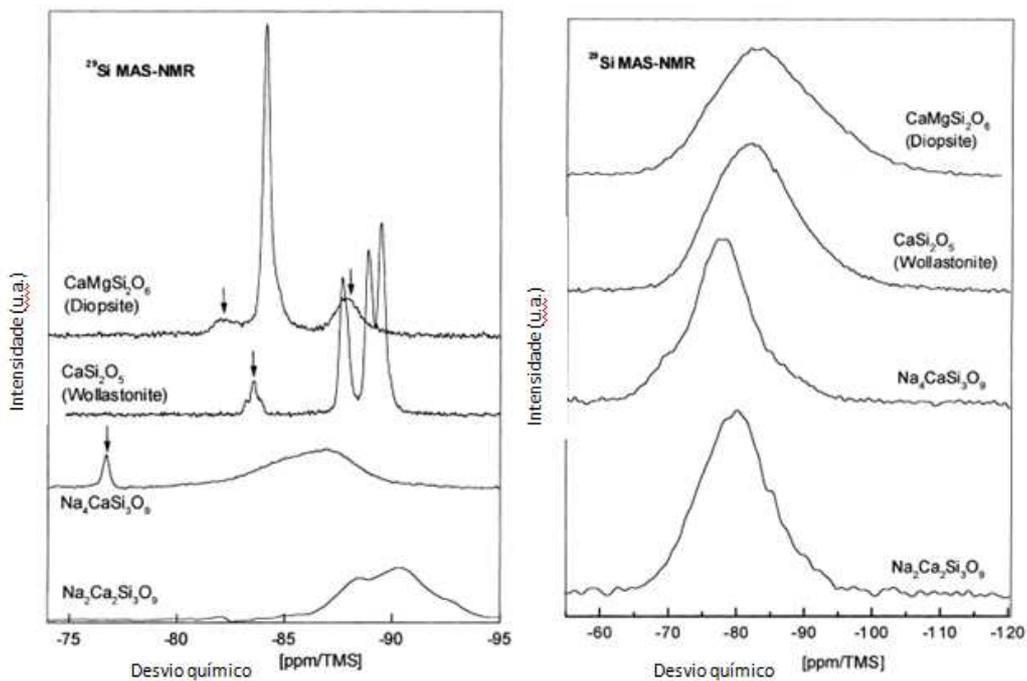


Fig. 15 Espectros ^{29}Si RMN da wollastonite, à direita fase cristalina, à esquerda fase amorfa (as setas assinalam impurezas no cristal).^[31]

Usou-se a fase cristalina como referência na interpretação do espectro da fase amorfa; a deconvolução do espectro da fase amorfa foi feita assumindo uma distribuição Gaussiana do desvio químico isotrópico de cada unidade estrutural Q^n .

A fase cristalina da wollastonite apresenta três picos distintos da unidade estrutural Q^2 , estas três linhas de ressonância a -89,5ppm, -88,9ppm e -87,8ppm correspondente a 93% da

intensidade observada; os 7% restantes são resultado de uma pequena ressonância a -83,5ppm correspondente a unidades Q^1 como terminais das cadeias poliméricas lineares.

Estes picos de ressonância da wollastonite cristalina são idênticos aos valores obtidos por Hansen et al. [35]

Poderá ocorrer um desvio químico 4ppm menos desblindado em relação às principais linhas de ressonância que pode ser explicado através da existência de átomos de Alumínio substituindo átomos de Silício na rede, dando origem a uma ressonância Q^2 (1 Al).

A wollastonite em fase cristalina apresenta majoritariamente unidades estruturais Q^2 , enquanto que a wollastonite em fase vítrea apresenta unidades estruturais Q^n com $n= 1,2,3$ e 4; a unidade estrutural Q^2 é no entanto a mais abundante. A distribuição obtida através da deconvolução do espectro de RMN: 20% de Q^1 , 64% de Q^2 , 14% de Q^3 e 2% de Q^4 .

Os desvios químicos e respectivas intensidades da wollastonite em fase cristalina e vítrea encontram-se a seguir.

Tabela 5 Desvios químicos, intensidades do ^{29}Si -RMN para as diferentes unidades estruturais Q^n para a Wollastonite^{[31][35]}.

Unidades estruturais	Cristal	Vidro			Diferença de δ (ppm) entre cristal-vidro
	δ (ppm)	δ (ppm) $\pm 0,5\text{ppm}$	FWHM (ppm)	Área (%)	
Q^1		-75,6	10	20 \pm 5	
Q^2	-87,8/-88,9/89,5	-82,6	11	64 \pm 8	5,2/6,3/6,9
Q^3		-91,8	11	14 \pm 5	
Q^4		-103,0	11	2 \pm 1	

A ressonância da unidade estrutural Q^2 no cristal é mais blindada em relação ao vidro.

O estudo comparou ainda a wollastonite com outros sistemas onde se concluiu que a distribuição das unidades estruturais entre o vidro e seu respectivo cristal tem maior similaridade quanto maior for a tendência de nucleação; a wollastonite demonstrou baixa percentagem de nucleação (apenas 64% de Q^2) comparativamente a vidros contendo Sódio que apresentaram cerca de 70% de nucleação.

Num estudo de ^{29}Si -RMN bi-dimensional da wollastonite em fase vítrea realizado por P.Zhang *et al.* [22] o espectro apresenta ainda unidades estruturais Q^0 a -68 ppm.

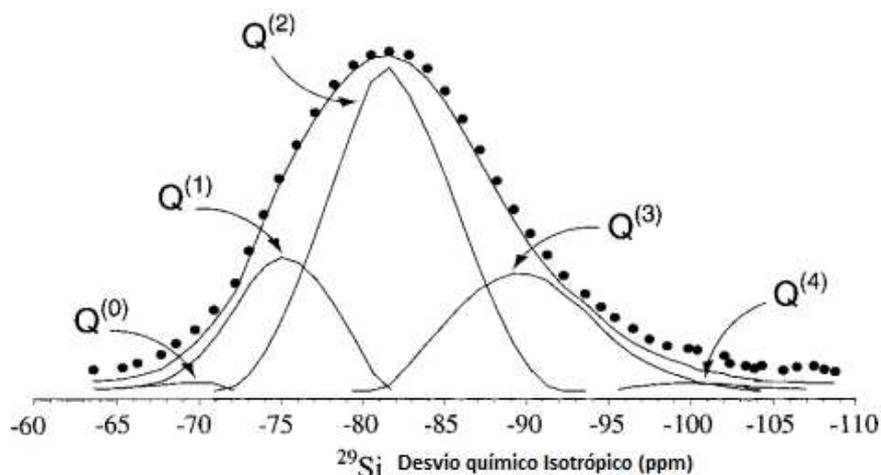


Fig. 16 Deconvolução das cinco linhas isotrópicas de cada unidade estrutural Q^n do espectro de wollastonite vítrea. Os pontos a preto representam o espectro observado pelo somatório das cinco linhas isotrópicas em MAS- ^{29}Si RMN bi-dimensional.^[22]

Estudos ópticos^[24] em vidros de metasilicatos confirmam a existência de um limiar onde acima dos 46% de composição em CaO , o catião Ca^{2+} deixa de se comportar como um catião modificador da rede de silicatos e passa a formar ligações Ca-O-Ca na estrutura vítrea.

Existe um consenso na literatura em relação à similaridade da ordem estrutural dos vidros de metasilicatos e a wollastonite cristalina (como referido acima)^{[25][28]}.

A wollastonite cristalina é feita de cadeias tetraédricas $[\text{SiO}_4]$ onde os Oxigénios na extremidade são partilhados com uma cadeia de octaedros $[\text{CaO}_6]$. A estrutura é quase duas redes isoladas, uma rede uni-dimensional de ligações Si-O e outra uma rede bi-dimensional de ligações Ca-O .

O espectro vibracional da wollastonite demonstra, que na fase cristalina, a rede Si-O pode ser “construída” através de ligações periódicas 1D de tetraedros $[\text{SiO}_4]$ e a rede Ca-O ligações periódicas 2D de octaedros $[\text{CaO}_6]$. Na fase amorfa acontece o mesmo de forma similar mas com ligações não periódicas (em ambas as redes Si-O e Ca-O).

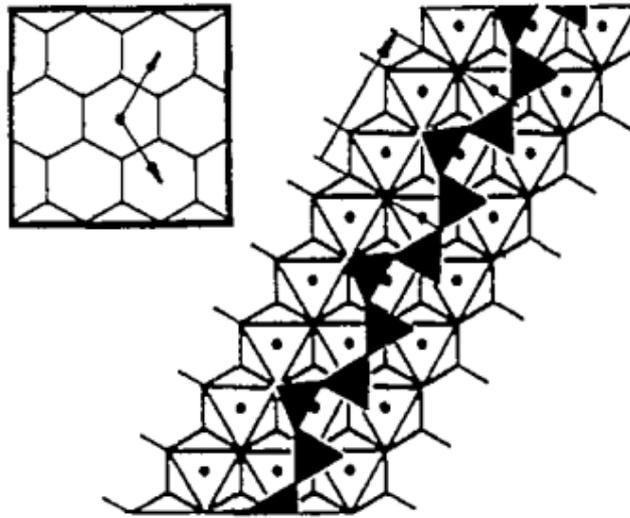


Fig. 17 Estrutura da wollastonite cristalina em 2D. Triângulos pretos representam os tetraedros $[SiO_4]$ e os polígonos representam os octaedros $[CaO_6]$. Os centros marcados com um ponto representam os vetores de translação por onde cada octaedro é polimerizado.^[28]

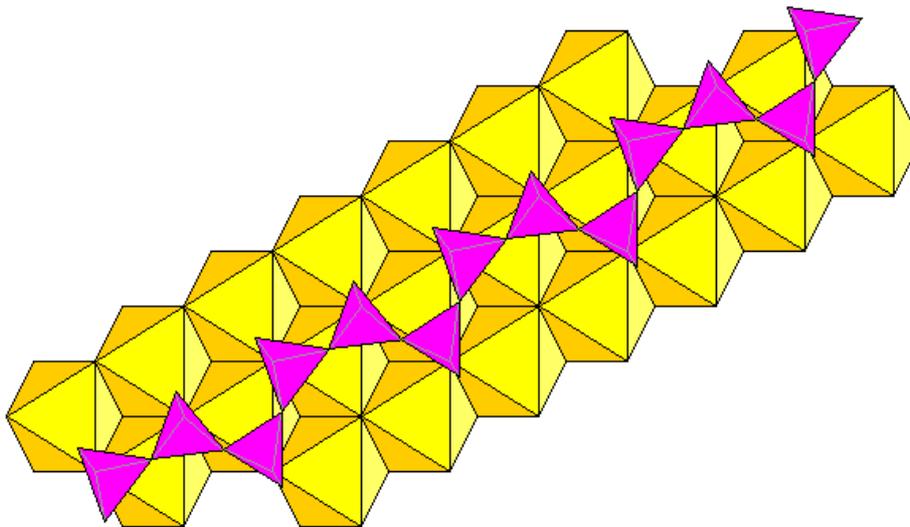


Fig. 18 Estrutura da wollastonite cristalina em 3D. A rosa são os tetraedros de $[SiO_4]$ e a amarelo os octaedros de $[CaO_6]$.^[34]

Confirma-se assim que a rede cristalina, sendo periódica apenas apresenta unidades estruturais Q^2 no espectro de ^{29}Si –RMN, e a rede amorfa por ser não-periódica pode apresentar unidades estruturais desde Q^0 a Q^4 .

Espectros de reflexão em IV observadas por D.De Sousa Meneses *et al.*^[24] mostram grande sensibilidade das redes cristalinas devido a variação de quantidade de CaO existente na composição.

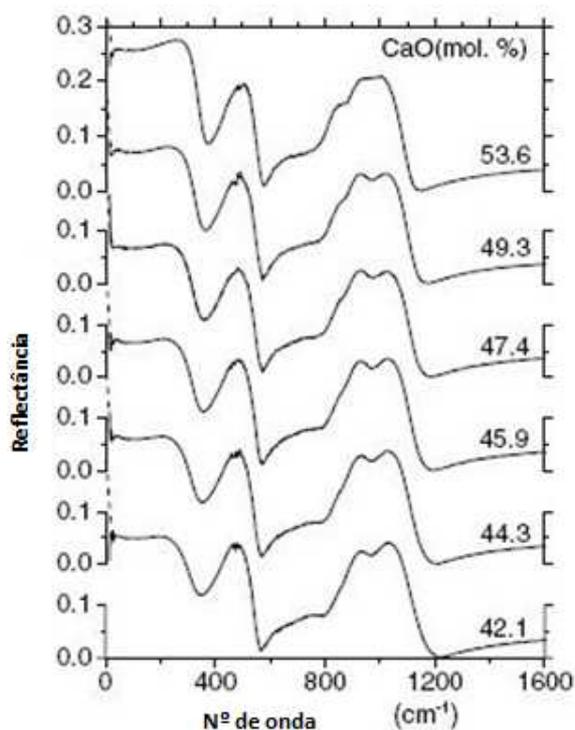


Fig. 19 Espectro reflexão de IV de vários vidros no sistema binário cálcio-sílica.^[24]

Comparando as suas amostras com o espectro de sílica pura, observa-se que a banda a 350 cm^{-1} aumenta a sua área de pico com o aumento (em massa) de CaO, esta banda representa assim as vibrações de rede envolvendo os catiões de cálcio.

Na gama do espectro entre 350 e 1200 cm^{-1} correspondem a vibrações na rede de sílica. A banda intensa por volta dos 500 cm^{-1} deve-se a movimentos de deformação do tetraedro da sílica; entre os 600 e 800 cm^{-1} , as duas bandas mais fracas devem-se a vibrações inter-tetraédricas Si-O-Si; a cima dos 800 cm^{-1} a banda intensa deve-se a extensões antissimétricas do tetraedro da sílica. O espectro complexo é uma evidência directa da existência de diferentes unidades estruturais Q^n na rede amorfa, deste modo a rede de silicatos possui um grau elevado de polimerização, e esta polimerização é progressiva com a diminuição de CaO na sua constituição.

B. Mihailova *et al.*^[28] nos seus estudos de absorção de IV da wollastonite cristalina obteve os seguintes picos espectrais:

Tabela 6 Modos de vibração e respetivos números de onda observados no espectro de IV para a wollastonite.^{[26][28][29]}

Número de onda	Modos de vibrações
145 - 550 cm^{-1}	O-Si-O deformações angulares e Ca-O modos de extensão
550 - 720 cm^{-1}	Si-O-Si deformações angulares
650-800 cm^{-1}	Deformações do tetraedro isolado $[\text{AlO}_4] Q^4(\text{Al})$
700-900 cm^{-1}	Deformações do tetraedro inserido em cadeia polimérica $[\text{AlO}_4]$
720 – 1200 cm^{-1}	Si-O extensões (assimétricas e simétricas) da ligação
~875 cm^{-1}	Deformação do CO_3^{2-} (quando a amostra é exposta ao ar)
1400 – 1500 cm^{-1}	Extensões assimétricas de CO_3^{2-} (quando a amostra é exposta ao ar)

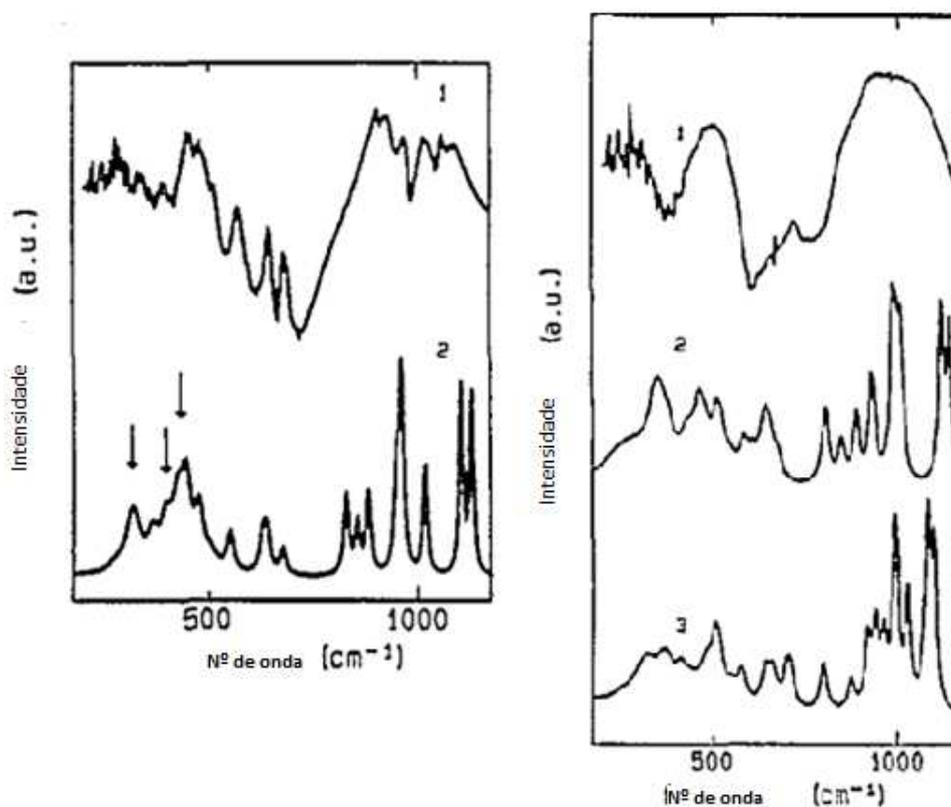


Fig. 20 Espectros do lado esquerdo são espectros de absorção em IV da wollastonite cristalina, curva 1 é o espectro obtido experimentalmente e curva 2 o espectro calculado por dinâmica molecular. Na direita os espectros de absorção em IV da wollastonite amorfa, curva 1 é o experimentalmente e curvas 2 e 3 são espectros obtidos por dinâmica molecular por dois modelos de aglomerados diferentes.^[28]

Na Fig. 20 observa-se dois grandes tipos de absorções, absorções referentes a vibrações de deformação angular (com número de onda entre 400-800 cm^{-1}), e as absorções referentes a vibrações de extensão de ligações atômica (com número de onda elevados, a cerca de 1000 cm^{-1}). Os espectros de IV são espectros complexos, apresentam grande quantidade de picos que representam diferentes vibrações, relacionadas com o tipo de vibração, estas variam com o tipo de ligação, proximidade e os átomos envolvidos.

Pode-se ainda analisar os resultados obtidos por S.A.MacDonald *et al.*^[27] para a sílica vítrea como referência aos modos vibracionais da wollastonite:

Tabela 7 Modos de vibração e respectivo número de onda observados no espectro de IV para a sílica vítrea.^[27]

Número de onda (cm^{-1})	Modo de vibração
440-460	Si-O-Si deformação angular da sílica tetraédrica em estruturas Q^4
780	Deformações da ponte entre grupos de tetraedros da sílica
800	Deformação angular do oxigénio no eixo da Si-Si e no plano de Si-O-Si
805	Si-O-Si extensões entre tetraedros
1000	Extensões no tetraedro SiO_4
1060-1065	Si-O-Si extensões dentro do tetraedro
1060 e 1090	Si-O-Si extensões das ligações

No trabalho realizado por *Lecomte et al*^[30], este refere as vibrações de extensões da ligação Si-O no tetraedro da sílica com cinco picos distintos consoante o grau de polimerização, referindo que estruturas Q⁴ possuem um pico a ~1200 cm⁻¹, estruturas Q³ a ~1100 cm⁻¹, estruturas Q² a ~950 cm⁻¹, estruturas Q¹ a ~900 cm⁻¹ e estruturas Q⁰ a ~850 cm⁻¹.

1.4.4 Simulação computacional em dinâmica molecular

Devido à sua estrutura não cristalina, a estrutura dos vidros tem sido alvo de diversos estudos; recentemente algumas teorias clássicas tem vindo a ser colocadas de parte, a experiência tem vindo a ser suportada por dados fornecidos através de métodos de simulação computacional, que tem sido capazes de provar/descrever a estrutura amorfa a um nível atómico; a técnica de dinâmica molecular é uma das mais aplicadas na demonstração de estruturas em vidros à base de silicatos.

A principal característica de simulação em dinâmica molecular deriva do seu tratamento em escala atómica: os modelos produzem uma imagem da estrutura atómica, que poderá ser visualizada diretamente através de software visual, tal como o programa VESTA onde se pode até realizar vídeos.

Adicionalmente a simulação calcula algumas informações estruturais médias, tais como funções de distribuição radial. O grande obstáculo destes estudos estruturais, quando realizado experimentalmente com espectroscopias, é o facto de esta fornecer informação essencialmente uni-direcional, devido à natureza isotrópica do amorfo. A reconstrução completa a 3D da estrutura atómica é impossível, deste modo, recorre-se à modelação a nível computacional.^{[48][49][50][51]}

A simulação computacional completa exige três procedimentos, derivação de parâmetros potenciais interatómicos; formação das estruturas vítreas simuladas e análise das propriedades estruturais estáticas; e a dinâmica do vidro simulado.^[49] No CAPÍTULO 2 – Técnicas Experimentais, iremos referir os fundamentos teóricos de dinâmica molecular.

Comarck et al^[49], nos seus estudos coloca de parte teorias clássicas baseadas em *Loewenstein et al*^[18], comprovando a existência de ligações Al-O-Al; reafirma a estrutura local do Ca na wollastonite, sendo esta composta por octaedros [CaO₆], propõe ainda que os iões de Ca estão agrupados nos largos vazios da rede vítrea de Si-O, o autor chama ao Ca um agregador de rede, algo distinto de um modificador de rede ou um formador de rede.

Teoria esta, também defendida por *Bauchy et al*^[50], afirma que tradicionalmente a topologia dos vidros CAS é descrita como uma rede de tetraedros de Si e Al, ligados entre si por oxigénios ligantes (BO) enquanto que os átomos de Ca depolimerizam a rede criando NBO; o trabalho deste autor consistiu no estudo de simulação em MD utilizando três potenciais diferentes, as RDF's obtidas encontram-se na figura a seguir. As simulações com os três potenciais distintos prevêm a existência de

ligações Al-O-Al, no entanto, discute que esta ligação é energeticamente menos favorável que a ligação Al-O-Si.

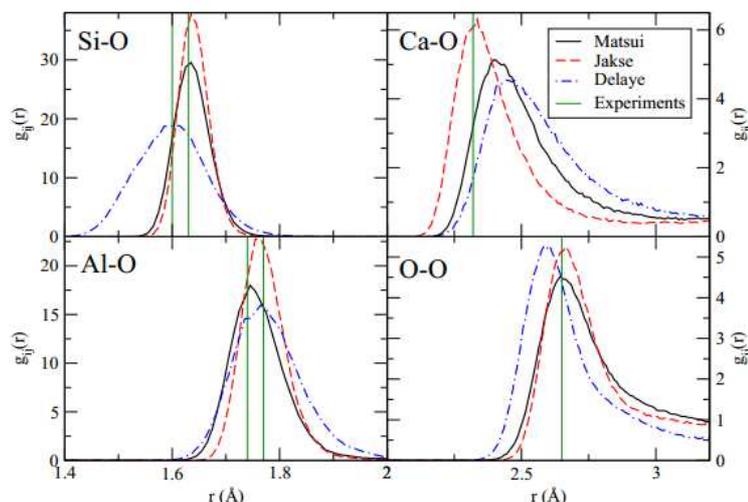


Fig. 21 Funções de distribuição radial dos pares Si-O, Al-O, Ca-O e O-O previstas nas três simulações com potenciais diferentes. Linha vertical (verde) representa a distância de ligação experimental.^[50]

Par atômico	Matsui	Jakse	Delaye	Experimental
Si-Si	3.17	3.20	3.18	3.09
Si-O	1.63	1.63	1.60	1.60-1.63
Si-Al	3.09	3.19	3.25	
Si-Ca	3.15	3.07	3.30	
Ca-Ca	3.57	3.44	3.71	
Ca-O	2.40	2.32	2.45	2.32
Ca-Al	3.11	3.05	3.27	
Al-Al	3.03	3.13	3.31	
Al-O	1.75	1.76	1.76	1.74-1.77
O-O	2.66	2.66	2.59	2.65

Fig. 22 Tabela com distâncias interatômicas em (Å) obtidas da Fig. 21.^[50]

Cormack et al^[49], no seu estudo de RDF's da wollastonite obteve os seguintes valores para os pares atômicos:

Tabela 8 Valores das RDF's obtidas por Cormack et al^[49].

Par atômico	Distância radial média (Å)
Ca-Ca	3,7
Ca-O	2,4
Si-O	1,6

CAPITULO 2 – Técnicas Experimentais

2.1 Método de Arquímedes

De modo a determinar a densidade de sólidos de forma simples e rápida, utilizou-se o método de Arquímedes^[36].

Define-se massa específica ou densidade de uma substância como a razão entre a sua massa, m , e seu volume, V .

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Eq. 9

A densidade relativa (a um padrão), por sua vez, é a razão entre a massa específica da substância e a massa específica do padrão.

A densidade do líquido de referência adotado, ρ_L , foi a água pura a 20°C, cuja densidade é 1,0 g/cm³.

A densidade da amostra sólida, $\rho_{amostra}$, é determinada pela equação a seguir, onde m é o peso da amostra ao ar e M é o peso da amostra imersa no líquido de referência:

$$\rho_{amostra} = \rho_L \left(\frac{m}{m - M} \right)$$

Eq. 10

O equipamento utilizado é uma balança comum de laboratório da marca METTLER AE 200 e picnômetros de vidro.

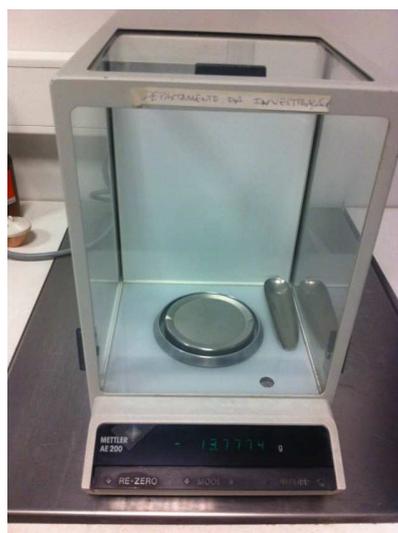


Fig. 23 Balança analítica METTLER AE 200.

2.2 Espectroscopia de infravermelho (FT-IR)

A espectroscopia de infravermelho (IV) é uma técnica de espectroscopia vibracional, que permite obter informação estrutural^[37].

A interação da radiação IV com a matéria é representada num gráfico que relaciona a intensidade da radiação absorvida pela matéria com o comprimento de onda dessa radiação – o espectro IV.

O equipamento utilizado é denominado espectrómetro de IV do tipo FT-IR – Fourier Transform Infrared Spectrometer; a transformada de Fourier é uma técnica matemática que converte o sinal no domínio da “distância” para a informação no domínio das “frequências”.

2.2.1 Fundamentos teóricos

Esta técnica baseia-se no facto de as ligações químicas apresentarem frequências específicas às quais vibram. Estas frequências de vibração, ou frequências de ressonância, são determinadas pela forma da molécula, pelos seus níveis de energia e pela massa dos átomos que a constituem.

As frequências de ressonância de uma ligação química estão relacionadas, numa primeira aproximação, com a força da ligação e a massa dos átomos; cada frequência de vibração pode ser associada a um tipo específico de ligação química.

Para que um modo vibracional seja ativo no IV têm de estar associado a variações do momento dipolar da molécula. A radiação eletromagnética é constituída por um campo elétrico oscilante perpendicular a um campo magnético oscilante; o campo elétrico interfere com o momento dipolar da molécula e esta interferência é detetada e registada.

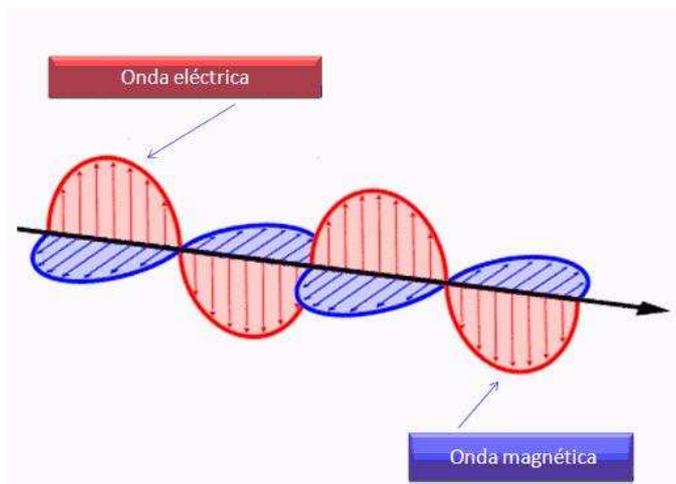


Fig. 24 Componentes da onda eletromagnética.

A espectroscopia de infravermelhos utiliza o número de onda ($\bar{\nu}$) de modo a distinguir diferentes tipos de radiação. O número de onda cuja unidade é o cm^{-1} , é o inverso do

comprimento de onda (λ), o qual corresponde ao comprimento do vetor elétrico. O número de onda, é assim, o número de ciclos por cm, de uma determinada radiação.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Eq. 11

Esta radiação pode ser caracterizada também pela sua frequência (ν) e energia (E) através das seguintes equações.

$$\nu = \frac{C}{\lambda}$$

Eq. 12

$$E = h\nu$$

Eq. 13

Onde C é a constante de velocidade da luz no vazio e h a constante de Planck.

A radiação na região do infravermelho interfere com a vibração molecular; ligações interatômicas mais energéticas absorvem radiações no infravermelho com número de onda mais elevado.

Verifica-se ainda, que determinadas ligações, quando presentes em diferentes tipos de moléculas, interagem com a radiação IV do mesmo modo, isto é, apresentam picos de absorção bem definidos e esta relação entre a estrutura química das moléculas e a radiação IV faz com que esta espectroscopia seja uma ferramenta essencial na análise química de substâncias.

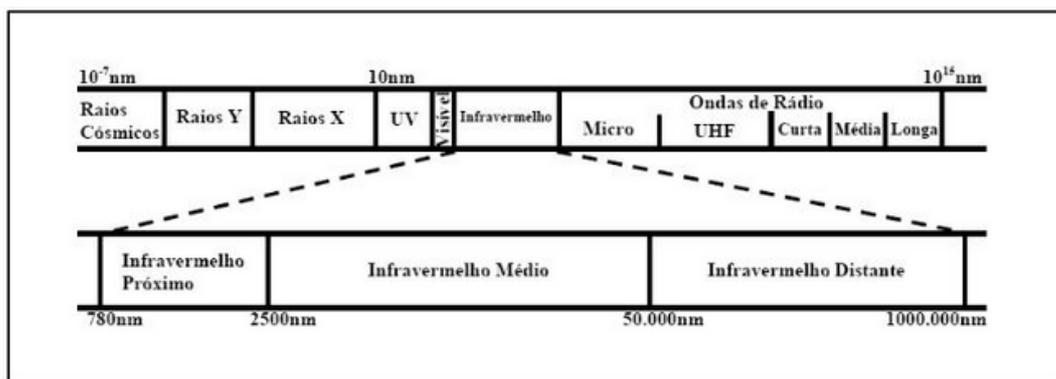


Fig. 25 Espectro de luz.

Regiões do espectro da luz que correspondem à radiação no infravermelho:

Tabela 9 Composição da radiação IV.

Radiação IV	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$
Próximo	12800-4000
Médio	4000-200
Distante	200-10

Quando a radiação IV é absorvida por ligações químicas, estas vibram; as moléculas possuem frequência característica de vibração dependendo da sua estrutura química, o número de vibrações que uma molécula pode apresentar depende do seu número de átomos (N) e da sua geometria- indicado na Tabela 10.

Tabela 10 Modos normais de vibração.

Modos normais de vibração	
Geometria Linear	3N-5
Geometria Não-Linear	3N-6

Os modos mais comuns de vibração são a extensão (simétrica ou assimétrica), envolvendo alteração do comprimento das ligações, e a deformação, que envolve alterações dos ângulos de ligação entre dois átomos.

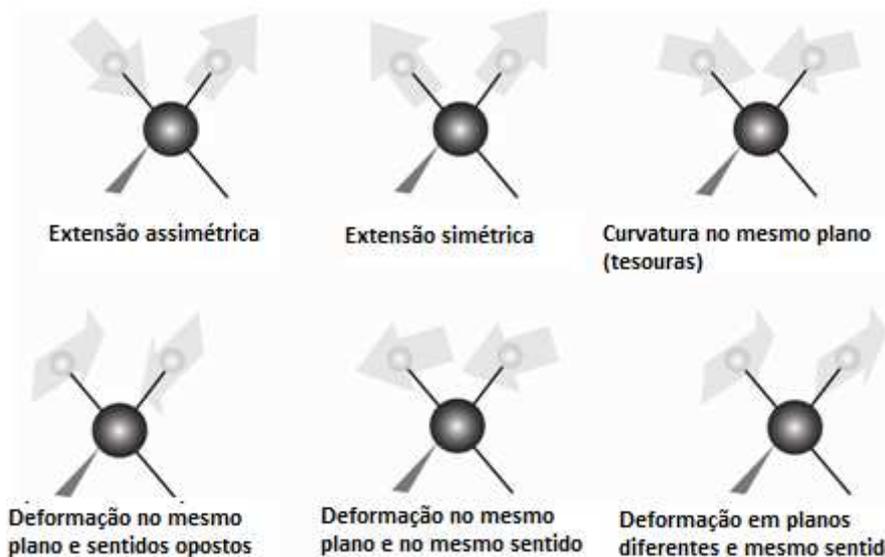


Fig. 26 Vibrações moleculares, em cima as extensões e em baixo as deformações angulares.

No entanto nem todos os modos vibracionais são visíveis no espectro de IV; existem duas regras de seleção que nos permitem identificar que transições são observadas por esta técnica^[41].

A primeira regra está relacionada com o momento dipolar (μ) que precisa ser diferente de zero. O momento dipolar é a diferença de eletronegatividade entre dois átomos e o modo como os seus núcleos influenciam na distribuição da nuvem eletrónica.

A segunda regra deve-se à mecânica quântica, que estipula que, os átomos ligados a outros átomos/moléculas (contrariamente a átomos livres) apenas podem ocupar alguns níveis de energia de vibração, bem definidos e quantificados. Deste modo para que haja absorção de radiação IV por uma molécula é necessário que a energia de radiação corresponda à energia necessária para ocorrer uma transição quantificada entre os níveis vibracionais dessa mesma molécula.



Fig. 27 Espectrômetro Infravermelho com módulo ATR. Bruker Alpha Platinum.

2.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A ressonância magnética nuclear é uma espectroscopia poderosa e versátil na investigação da estrutura e dinâmica das moléculas. Fornece informação sobre a estrutura local em torno dos átomos, permitindo a caracterização tanto de material amorfo como cristalino.

Esta técnica não destrutiva baseia-se na transição entre níveis de energia nuclear dos átomos quando em presença de um campo magnético. A frequência de ressonância magnética de um núcleo depende fortemente da sua vizinhança química, sendo possível deste modo investigar a estrutura molecular.

A técnica RMN por pulsos, utilizando a transformada de Fourier, permite diminuir drasticamente o tempo de aquisição do espectro completo de RMN, em vez de realizar um único varrimento lento da frequência; esta técnica permite ainda explorar simultaneamente um vasto número de frequências.

O RMN é uma técnica multidimensional, tem a possibilidade de excitar a amostra com um ou mais pulsos de radiofrequência, cada um deles aplicado com uma potência, duração, frequência, forma e fase, introduzidos em momentos específicos durante a análise experimental.

Quando o sistema regressa ao estado de equilíbrio por relaxação é quando a técnica regista o decaimento da magnetização de onde se irá extrair a informação molecular.

2.3.1 RMN em estado sólido – fundamentos teóricos

A técnica de RMN aplica-se ao estudo de núcleos com momento magnético não nulo, ou seja, com spin, $I \neq 0$; mede a absorção da radiação eletromagnética na região das radiofrequências ($\sim 4\text{-}900\text{MHz}$).

Os núcleos ativos em RMN possuem as propriedades de um pequeno íman. O momento magnético nuclear, μ , proporcional ao spin nuclear, I .

$$\mu = \gamma \hbar I$$

Eq. 14

γ é a contante giromagnética, característica de cada núcleo.

Núcleos com um número par de neutrões e protões, não possuem momento magnético nuclear.

O spin nuclear, I , possui momento angular, m , que toma valores de $+I$ a $-I$ com valores inteiros ($m = +I, I-1, I-2, \dots, -I$).

Este momento angular é manipulado em RMN; o momento magnético em isótopos com $I=1/2$ tem dois estados possíveis de energia: $+1/2$ (α) e $-1/2$ (β) que na ausência de um campo magnético externo têm a mesma energia, são degenerados.

Ao aplicar-se um campo magnético estático, B_0 , o momento angular irá alinhar-se na direção do campo ou na direção oposta; um dos estados corresponde a I orientado com o campo magnético externo B_0 (direção $+z$) é o estado de menor energia, enquanto que o outro corresponde a I com a orientação oposta (direção $-z$), e terá maior energia.

A diferença de energia entre os dois estados de spin $I=1/2$ é proporcional à força do campo magnético externo (efeito Zeeman). Isto porque $\Delta E = h\nu = h \omega / 2\pi = h \gamma / 2\pi B_0$.

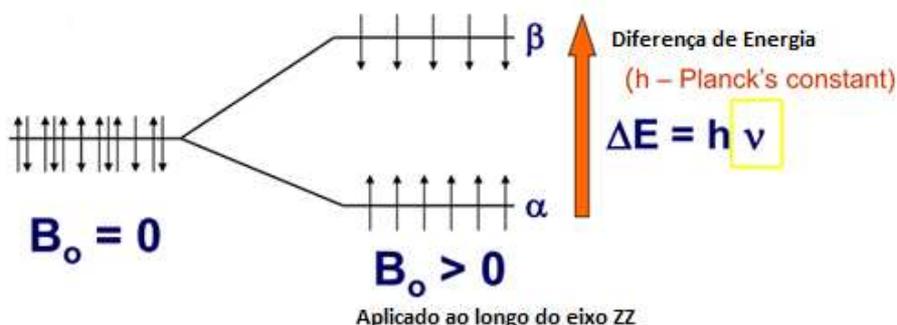


Fig. 28 Spin nuclear na ausência e na presença de um campo magnético estático B_0 .

A condição de ressonância entre os dois estados consegue-se aplicando uma radiação eletromagnética que tenha exatamente o valor de energia ΔE .

A energia do fóton $E=h\nu$, onde ν é a sua frequência, logo a frequência de radiação eletromagnética necessária para produzir a ressonância de um determinado núcleo magnético num campo magnético B_0 é dada por :

$$\nu = \gamma \frac{B_0}{2\pi}$$

Eq. 15

Um pulso na região das radiofrequências (MHz) aplicada em um plano perpendicular ao campo magnético estático B_0 , gera um segundo campo magnético oscilante (B_1) que pode induzir transições (troca de população) entre os dois estados de spin; isto sucede quando o pulso tem exatamente a energia ΔE que separa os dois estados $+1/2$ e $-1/2$, ou seja, quando a sua frequência coincide com a frequência de *Larmor*.

Para cada núcleo o tempo de duração e frequência do pulso B_1 determina o ângulo com que será aplicado.

Após este processo, a magnetização do sistema volta ao estado de equilíbrio libertando o excesso de energia em forma de radiofrequência com a frequência de *Larmor*. Este sinal é amplificado e digitalizado de modo a se obter o espectro de RMN.

No entanto, o campo magnético aplicado não se faz sentir de igual modo em todos os núcleos de uma amostra, isto deve-se ao efeito de blindagem, σ , exercido pelos elétrons girando em torno do núcleo (cargas em movimento produzem um campo magnético); deste modo o campo magnético sentido pelo núcleo será na realidade inferior ao campo magnético aplicado, B_0 , logo a frequência de ressonância será dada por:

$$\nu_x = \frac{\gamma B_0 (1 - \sigma)}{2\pi}$$

Eq. 16

Para cada núcleo (X) existe um desvio químico característico, δ (ppm). Este desvio mede a diferença de frequência entre o composto X em relação a um composto de referência desse mesmo composto X.

$$\delta = \frac{\nu_{amostra,(X)} - \nu_{referência(X)}}{\nu_{referência(X)}} \times 10^6$$

Eq. 17

Em amostras sólidas as moléculas estão praticamente estáticas e não existe apenas (como nas moléculas em solução) um sinal de RMN médio quando expostas a um campo magnético devido ao efeito da rotação térmica da molécula. Nos sólidos existem mais interações nucleares visíveis em RMN, diminuindo assim a resolução dos sinais e dificultando a sua interpretação.

Estas dificuldades são hoje em dia superadas através da combinação de duas técnicas, RMN CP-MAS.

A polarização cruzada, CP (do inglês *cross-polarization*), é a técnica que tenta otimizar os problemas relacionados com a pouca abundância natural de núcleos raros. Aumentando o sinal magnético dos núcleos pouco sensíveis à custa da magnetização dos núcleos mais abundantes, sendo a relaxação spin-rede dos núcleos abundantes a controlar o tempo de aquisição e melhorando a relação sinal/ruído.

A rotação segundo um ângulo mágico é a técnica MAS (*magic angle spinning*), elimina as interações dipolares (apenas observadas diretamente em sólidos), fazendo rotar a amostra com um ângulo específico Θ em relação ao campo magnético aplicado B_0 .

Sabendo –se que a interação dipolar tem dependência geométrica do tipo $(3 \cos^2 \Theta - 1)$, Θ é o ângulo entre o vetor internuclear e o campo magnético B_0 , anulando este termo anulam-se estas interações dipolares, rotando a amostra com um ângulo mágico de $\Theta = 54,7^\circ$.^{[38][39]}

2.3.2 Equipamento de um espectrômetro de RMN

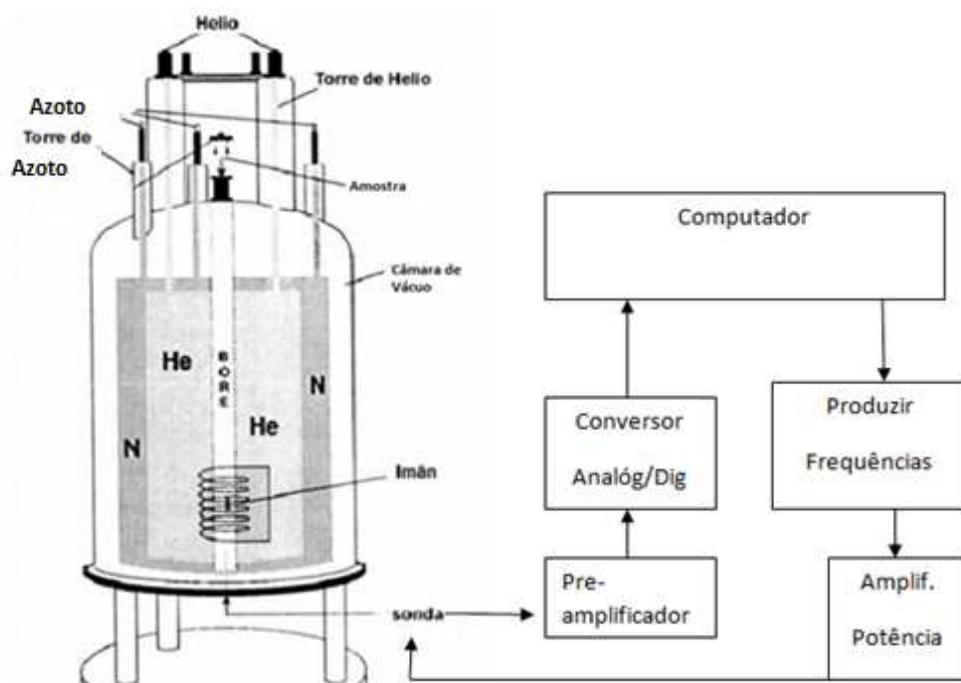


Fig. 29 Esquema de um espectrômetro de RMN^[40].

Um espectrômetro de RMN deve gerar e enviar as radiofrequências adequadas à amostra (em amplitude, frequência, fase).

Um espectrómetro basicamente é um íman, uma bobine e um sistema de transmissão-receção de radiofrequências (tudo o mais são acessórios tal como a regulação de temperatura, pre-amplificadores, filtros, conversores de sinal analógico/digital, geradores de gradientes de campo , computador...)^[40].

As análises de RMN em estado sólido foram realizadas num equipamento Tecmag/Bruker 300 WB com um campo magnético de 9,4 Tesla, operando a 59,625 MHz para o composto ²⁹Si. O desvio químico para este composto teve como referência externa uma amostra de tetrakis (trimetil silício) – (²⁹Si= -9,8 ; -135,64 ppm). Todas as amostras foram recolhidas com uma rotação de MAS de velocidade 3100Hz, com um único pulso de 2,5 μs (~50°) e um tempo de relaxação de 40 segundos.

2.3.3 Preparação das amostras

A técnica de RMN no estado sólido realiza-se com amostras em pó que são introduzidas num porta amostras de forma cilíndrica com cerca de 7 mm de diâmetro e 2 cm de altura, feito de um cerâmico resistente, o Óxido de Zircónio; a quantidade de amostra utilizada é cerca 200mg.

2.3.4 Deconvolução dos espectros de RMN

Os resultados obtidos em RMN são processados no programa informático OriginPro 8, onde os espectros são desenhados e deconvoluídos nos seus componentes.

A deconvolução é inicialmente feita adoptando uma correção de linha de base (de modo a ser possível comparar as várias amostras), define-se que as componentes nas quais são deconvoluídos os espectros têm um perfil Gaussiano.

Procede-se à decomposição do espectro (deconvolução) nas suas espécies, o ajuste inicial é realizado manualmente escolhendo –se os centro do pico e impondo a largura a meia altura (FWHM- *full width at half maximum*) com base na literatura referida na revisão bibliográfica, secção 1.4.3, Tabela 5.

À posteriori o programa realiza um ajuste automático iterativo das amplitudes, FWHM e centro dos picos.

As áreas relativas associadas à deconvolução de cada componente têm uma relação direta com a presença em percentagem molar de cada uma das espécie Qⁿ. O somatório das várias componentes obtidas pelo *fitting* deverá ajustar-se com a máxima concordância possível ao espectro experimental medido.

O erro “R” quadrático é calculado de modo a determinar a qualidade do ajuste feito; para cada espectro é ainda realizado um gráfico do erro residual ao longo do ajuste realizado.

2.4 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A espectroscopia por fluorescência de raios-x é um método de análise elementar qualitativo e quantitativo que se aplica à identificação de praticamente todos os elementos com carga atômica (Z) superior a 13.

O princípio do método baseia-se na utilização de uma fonte de radiação X de modo a ionizar os níveis internos dos átomos da amostra, por efeito fotoelétrico.

Na reorganização do átomo e regresso ao estado fundamental, estes átomos podem libertar o excesso de energia através da emissão de um fóton X de energia igual à diferença de energia de ligação dos níveis entre os quais se deu a transição. Esta radiação é característica do elemento. A deteção e análise deste espectro permitem a identificação e quantificação simultânea dos vários elementos constituintes da amostra.

2.4.1 Fundamentos teóricos

De acordo com a mecânica quântica, os eletrões nos átomos, distribuem-se em níveis de energia, caracterizados por números quânticos, onde cada nível só pode conter um certo número de eletrões.

Sempre que há uma ionização num nível interno (camada de valência), o átomo regressará ao estado fundamental e poderá fazê-lo através de dois processos: transições radiativas ou não radiativas.

Na transição radiativa ocorre a transferência de um eletrão de um nível exterior que irá ocupar a lacuna do nível interior que foi ionizado e assim sucessivamente até a lacuna ficar no exterior do átomo, que por atração de Coulomb se liga a um eletrão livre do meio, ficando o átomo no estado neutro, acompanhado da emissão de um fóton.

Na transição não radiativa há uma reorganização eletrónica sem emissão de radiação X, mas com emissão de um outro eletrão, provocando uma nova lacuna no átomo, ficando duplamente ionizado. No entanto este fenómeno é predominante para elementos de baixo número atômico^[41].

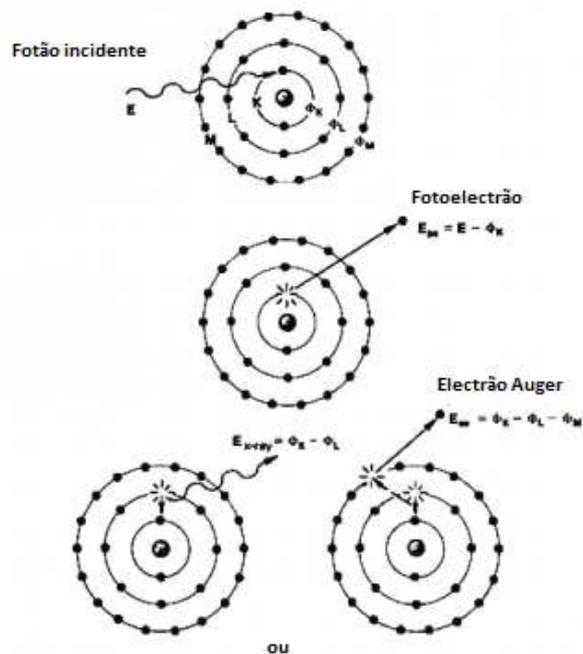


Fig. 30 Os dois processos de transição; transição radiativa (esquerda) transição não radiativa (direita)^[41].

As transições possíveis entre os níveis obedecem a determinadas regras de seleção (variações possíveis dos números quânticos). Cada nível corresponde uma determinada energia, a cada transição de um elétron entre dois níveis está associada uma certa energia igual à diferença de energia dos dois níveis, esta energia pode ser emitida sob a forma de radiação X característica do elemento.

Se por exemplo a lacuna do nível interior K for preenchida por um elétron do nível seguinte L, a energia do fóton, $h\nu$, é dada por:

$$h\nu = E_{ion,L} - E_{ion,K}$$

Onde E_{ion} , significa energia de ionização.

No trabalho utilizou-se o espectrómetro AXIOS^{max} da PANalytical



Fig. 31 Espectrómetro de Fluorescência de Raios-X.



Fig. 32 Esquema de um espectrómetro de Fluorescência de Raios-X.

A radiação eletromagnética é absorvida pela matéria com uma intensidade inicial, I_0 , que diminui ao atravessar a amostra, a relação entre a intensidade inicial e final é descrita pela lei de Lambert-Beer.

$$I = I_0 e^{-\mu\rho x}$$

Eq. 18

Onde μ , é o coeficiente de atenuação mássico [cm^2/g], ρ a densidade em [g/cm^3] e x o percurso da radiação através da amostra em [cm].

2.4.2 Calibração e preparação de amostras

A calibração é feita com base em padrões de referência certificados, que são usados para construir curvas de calibração certificadas; neste trabalho utilizou-se os padrões e as amostras em pérola.

Na preparação das pérolas utiliza-se um rácio amostra : fundente de 1,2:4,8. O Fundente é uma mistura de metaborato e tetraborato, é ainda adicionado 0,5% de Nitrato de Amónia (agente oxidante, faz diminuir a volatilidade de alguns elementos), a amostra deverá ter uma moagem fina e a calcinação dá-se a cerca de 950°C na peroladora EAGON da PANalytical utilizando o método das argilas.



Fig. 33 Peroladora Eagon 2 da PANalytical.

A construção da reta de calibração de clínquer é feita assim por amostras analisadas por métodos de ensaios de referência (normas), é construído a curva de calibração de Intensidade VS Concentração.

A amostra é posteriormente lida sendo necessário encontrar-se dentro da gama de referências utilizadas na recta.

2.5 Procedimento Experimental

2.5.1 Processo de fabricação do Clínquer

Laboratorialmente, o processo de fabricação do clínquer consiste na britagem da matéria-prima vinda da mineração da pedreira, seguindo-se a preparação adequada da mistura crua à qual se denomina “farinha crú”, com posterior queima em forno laboratorial estático.

A matéria prima a ser britada vem da pedreira, são o calcário (CaCO_3) e a areia (SiO_2); as escórias (rico em Fe) e cinzas volantes (rico em Al) ; para uma amostra com a toma de 250g de farinha crú, estes componentes são pesados e bem misturados de modo a se obter os rácios C/S e percentagens mássicas de Ferro e Alumínio desejados .

Tabela 11 Composição das quatro amostras nos seus principais constituintes.

Série Al 3,0% Fe 3,0%				
	Rácio C/S			
Peso (g)	0.8	1.0	1.1	1.25
Calcário	132,4	145,8	151,3	158,5
Areia	92,2	79,6	74,4	67,6
Escórias	8,9	8,7	8,6	8,4
Cinzas Volantes	16,5	15,9	15,8	15,5

A composição das matérias primas foi determinada através da técnica de espectroscopia de fluorescência de Raios-X que por motivos de sigilosos não poderão ser divulgados.

Após a mistura da matéria prima, pesa-se 120g de farinha crú que é prensada em forma de uma pastilha de modo a compactar a amostra o máximo possível.

A pastilha é dividida por quatro cadinhos de Platina que seguem para o forno nas seguintes condições operatórias:

Tabela 12 Condições de trabalho na realização das quatro amostras.

Rácios C/S(mol)	Temperatura(°C)	Tempo (h)
0.8	1470	2h30
1.0	1500	3h
1.1	1500	2h30
1.25	1450	2h30

As temperaturas usadas variam consoante os pontos de fusão, baseado no gráfico de fases $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ (Fig. 4). A duração foi escolhida de modo a se ter certeza que toda a amostra é fundida à dada temperatura (uma vez que o gráfico se refere a temperaturas dos compostos puros, escolheu-se temperaturas ligeiramente superiores).

O forno Termolab® irá fundir e homogeneizar os vários componentes, a este processo denominamos de clinquerização.

Quando se retira a amostra do forno é importante que haja um arrefecimento rápido à temperatura ambiente, de modo a que não haja cristalização.

Após solidificar e arrefecer, a amostra é desenformada dos cadinhos de Platina e moída num moinho de cilindros; obtêm-se um clínquer com uma granulometria na ordem de 10µm (curva granulométrica em Anexo 1).

2.6 Dinâmica molecular – Simulação computacional (DL_POLY)

2.6.1 Potenciais de Interação

As forças intermoleculares derivam da teoria quântica, as propriedades estruturais dos sistemas moleculares podem ser em geral descritos através de modelos fenomenológicos simples, por exemplo, duas moléculas atraem-se a uma distância grande mas repelem-se quando estão demasiado próximas, com base neste fenómeno a primeira teoria microscópica de mudança de fase foi desenvolvida por *Van Der Waals*; esta simples ideia de interação molecular pode ser estendida a campos de força fenomenologicamente complexos utilizando parâmetros de propriedades moleculares e termodinâmicas extrapolados de sistemas reais.

Nos sistemas moleculares é necessário ainda descrever as interações a longa distância em relação ao poder de atração, repulsão e dispersão, combinada com as interações de Coulomb, interações entre cargas parciais formadas a partir da diferença de afinidades dos eletrões, estas cargas parciais podem ser estáticas ou induzidas.

Todas estas interações moleculares em simulação dinâmica molecular podem ser aproximadamente descritas pelos potenciais de *Lennard-Jones*; $u = 4 (r^{-12} - r^{-6})$, onde u e r são potenciais de energia e de distância internuclear.

O modelo DHS (*dipolar hard sphere*), baseia-se na repulsão de um núcleo duro, utilizando a equação de potenciais de *Lennard-Jones* (Eq. 20) na construção do campo de força utilizados no simulador *DL POLY*, através da equação isotrópica, que conjuga uma parcela repulsiva-termo positivo- baseada na exclusão de *Pauli* (princípio das camadas eletrónicas), parcela atrativa-termo negativo- descreve a interação de dispersão e energias induzidas.

$$u_{LJ} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Eq. 19

Ao potencial de *Lennard-Jones* acrescenta-se o termo da força electrostática entre cargas (lei de *Coulomb*), sendo este potencial, u , o utilizado no simulador (Eq. 20).

$$u(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Eq. 20

Onde q_i , q_j são cargas parciais dos átomos do tipo i e j , para os átomos de Si, O e Ca os valores foram retirados de *Cormack and Du*^[42] e para o par Al-O os valores foram retirados de *Thomas et al*^[43]; ϵ_0 a permissividade do vácuo, ϵ_{ij} e σ_{ij} são parâmetros dos pares de interação de Lennard-Jones (dispersão e distância de contacto, respetivamente); r_{ij} é a distância interatômica:

$$r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$$

Eq. 21

A parte repulsiva depende inversamente da distância entre núcleos elevado a doze e a parte atrativa depende inversamente da distância elevada a seis.

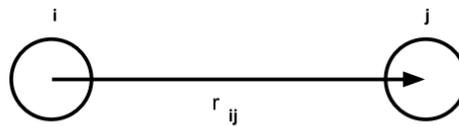


Fig. 34 Distância internuclear r .

O campo de forças calcula estruturalmente, termicamente e mecanicamente as interações moleculares, combinando expressões de Coulomb, van der Waals e Lennard-Jones.

2.6.2 Simulação dinâmica Molecular

De modo a estudar as propriedades termodinâmicas do clínquer todas as simulações de dinâmica molecular (MD: *Molecular Dynamics*) foram realizadas segundo o código de DL_POLY2.20, seguindo a mecânica estatística, de acordo com interações potenciais das partículas baseadas na 2ª lei de *Newton* do movimento .

Em MD a equação clássica de movimento é:

$$\frac{d}{dt} \vec{p}_i = \vec{F}_i$$

Eq. 22

Onde N-sistema de partículas é resolvido numericamente de modo a se obter as trajetórias de cada átomo ou partícula num sistema. Neste caso \vec{p}_i é o momento da partícula i e \vec{F}_i a força total que atua na partícula i .

Estas trajetórias incluem interações de difusão e oxidação entre as partículas.

2.6.3 Simulação molecular em DL_POLY2.20

O DL_POLY2.20 é um simulador molecular, usado em simulações de dinâmica molecular de macromoléculas, polímeros, sistemas iônicos, soluções...

Possui três ficheiros principais de entrada (INPUT), o FIELD, CONFIG e CONTROL; como ficheiros principais de saída (OUTPUT), o OUTPUT, REVCN e HISTORY. O FIELD sabemos como interagem as partículas, no CONFIG sabemos onde estas partículas se encontram (posição espacial), sabendo estas informações em dado instante é possível em dinâmica calcular a resultante das forças das partículas e prever onde irão estas partículas se posicionar no instante seguinte.

Como em todos os simuladores moleculares (e já referido acima), o campo de forças do DL POLY baseia-se em funções potenciais intramoleculares e intermoleculares, tais como, potenciais de *Lennard-Jones*, potenciais de *Buckingham*, potenciais de FENE, potenciais de *Coulomb*, potenciais *Gaussianos*(...).

Cada tipo de partícula é definido com 8 caracteres únicos, o par potencial é assim definido internamente (e pelo operador) pela combinação de dois átomos específicos e bem definidos. Deverá ser também fornecido ao simulador o raios “cut off”, que estabelece um limite à interação computacional (por interpolações constrói-se uma matriz de raios de 0 a “ r_{cutoff} ”).

O cálculo de simulação de modo a se obter as interações e configurações da partícula com a sua vizinhança é construído através de incrementos temporais e aplicando vários algoritmos e interpolações complexas.

Unidades moleculares no DL_POLY2.20:

Tempo (t_0) – 1×10^{-12} segundos (i.e. picosegundos)

Comprimento (l_0) – 1×10^{-10} m (i.e. Å)

Massa (m_0) – $1,6605402 \times 10^{-27}$ kg (i.e. unidade de massa atómica)

Carga (q_0) – $1,60217733 \times 10^{-19}$ coulombs (i.e. unidade de carga do protão)

Energia (E_0) – $1,6605402 \times 10^{-23}$ J (10 J mol⁻¹)

Pressão (P_0) – $1,6605402 \times 10^7$ Pa (163,8825 atm)

Ficheiros de entrada do simulador DL_POLY2.20

FIELD

Ficheiro que descreve como as partículas interagem, através dos potenciais, que definem as partículas e todo o sistema molecular, bem como o conjunto de funções que parametrizam todas as interações.

Tabela 13 Parâmetros usados neste trabalho, potenciais de Lennard-Jones.

Partículas	Cargas	ϵ (eV)	σ (Å)
Ca-Ca	2	0,00011	4,1980
Ca-O	2	0,084067	2,4200
Si-O	4	1,167341	1,4990
Al-O	3	0,172881	1,7777
O-O	2	0,014079	3,2530

CONTROL

Ficheiro definido pelo operador, onde se encontra a informação que irá definir as variáveis de controlo (Temperatura, volume, numero de passos, tempo dos passos...).

A simulação de material amorfo é adaptado da referência [44] foi realizada com uma temperatura de 4000K a 300K a volume constante até se atingir a temperatura de 300K esta primeira fase consiste na produção de uma distribuição aleatória dos átomos da composição desejada. A densidade é fixada, correspondendo ao valor experimental da Wollastonite a temperatura ambiente.

A caixa de simulação é pré-equilibrada sob condições NVT (volume constante) num banho térmico de 4000K com 170000 passos e um tempo de passos de 0,5 fitosegundos.

A segunda etapa é correr a simulação a 2500K a simulação passou a ser feita a 10000passos e 1 fitosegundo.

A terceira etapa consiste no arrefecimento da caixa de 2500K até 300K (em passos de 100K), procedimento este comum nos estudos de MD para vidros.^[45]

Após se atingir os 300K a simulação é realizada em condições de pressão constante, NPT com 100000passos e 2 fitosegundos de tempo entre passos; a ultima simulação uma vez mais a 300K é realizada a 50000 passos e 1 fitosegundo entre passos de modo a produzir dados com as trajetórias dos átomos, recolhidas a cada 100fs, neste última simulação pede-se o ficheiro HISTORY.

CONFIG

Ficheiro que nos diz onde estão as partículas, contêm a informação das dimensões das células unitárias de simulação, condições das ligações periódicas, “identificação” atómica, coordenadas de cada átomo, velocidades e forças; fornece a informação da localização de cada partícula em dado instante.

Este ficheiro é gerado inicialmente através do ficheiro PCF; neste trabalho utilizou-se uma caixa de simulação volúmica com 50Å de lado.

Ficheiros de saída do simulador DL_POLY2.20

HISTORY

Ficheiro com informação (após a simulação) das coordenadas atómicas, velocidade e forças, é utilizado posteriormente em programas gráficos (*software* VESTA)- Sessão de configurações que permite fazer filmes.

É um ficheiro reproduzido quando é definido no ficheiro CONTROL (INPUT) a directiva da trajetória, geralmente é feito na última simulação com a configuração final da simulação.

REVCN

Uma simulação bem sucedida produzirá sempre este ficheiro, caso a simulação não tenha os passos suficientes este ficheiro não será criado.

O ficheiro REVCN tem um formato idêntico ao ficheiro CONFIG, de modo a prosseguir a simulação o operador deverá passar o ficheiro REVCN obtida na simulação anterior para ficheiro CONFIG de modo a realizar a simulação seguinte.

OUTPUT

Ficheiro com informação final da densidade, volume, energia...

Após a simulação ter terminado possuímos a informação sobre a configuração da rede estrutural do amorfo, a sua densidade, volume, energia e distância média entre cada partícula.

CAPITULO 3 – Resultados

3.1 Densidades

3.1.1 Densidades Experimentais

As densidades experimentais foram realizadas em laboratório a pressão e temperatura ambiente. O erro da técnica está associado ao erro da balança analítica utilizada ($\pm 0,0001$).

Tabela 14 Densidades das amostras obtidas experimentalmente em laboratório.

C/S	$m_{\text{sólido(pó)}}(\text{g})$	$m_{\text{picnómetro+água}}(\text{g})$	$m'_{\text{picn+sólido+água}}(\text{g})$	Densidade(g/cm^3)
0.8	3,0038	78,9523	80,9047	2,8569
1.0	3,0074	78,9583	80,9462	2,9499
1.1	3,0399	78,6270	80,6461	2,9779
1.25	3,0404	79,4967	81,5073	2,9524

3.1.2 Densidades Simuladas

As densidades teóricas foram calculadas através dos dados fornecidos pelo simulador computacional DL_POLY2.20[®], com o número de partículas da cada espécie na caixa de simulação e com o volume final da caixa de simulação se pode determinar a densidade da amostra simulada pelo programa. O número de partículas de cada simulação foi determinado com base nos resultados da espectroscopia de fluorescência de raios-x, isto é, de modo a que a simulação possua um rácio o mais fiel possível ao obtido experimentalmente; calculou-se o número de partículas numa caixa cúbica com comprimento lateral de 50Å de modo a se obter rácios C/S e teor em alumínio correspondente às amostras produzidas laboratorialmente.

Os volumes obtidos por simulação computacional (em Å³) e respetivo desvio padrão encontram-se demonstrados em Anexo 2, Anexo 3, Anexo 4, Anexo 5 e Anexo 6. As unidades de volume Å³ são convertidas em unidades de volume cm³ através da multiplicação pela constante 1×10^{-24} .

Tabela 15 Densidade calculada da amostra de rácio C/S 0.8 e 3%(em massa) de Al, através dos volumes obtidos por simulação computacional (Anexo 2).

C/S 0.8	Número Partículas	moles	Massa molec (g/mol)	Massa (g)	V _{simulado} (cm ³)	Densidade (g/cm ³)
Al	127	2,11x10 ⁻²²	26,98	5,69x10 ⁻²¹	-	-
O	5796	9,63x10 ⁻²¹	15,99	1,54x10 ⁻¹⁹	-	-
Ca	1607	2,67x10 ⁻²¹	40,08	1,07x10 ⁻¹⁹	-	-
Si	1999	3,32x10 ⁻²¹	28,08	9,32x10 ⁻²⁰	-	-
total				3,6x10 ⁻¹⁹	(1,29±0,000097)x10 ⁻¹⁹	2,7897

Tabela 16 Densidade calculada da amostra de rácio C/S 1.0 e 3%(em massa) de Al, através dos volumes obtidos por simulação computacional (Anexo 3).

C/S 1.0	Número Partículas	moles	Massa molec (g/mol)	Massa (g)	V _{simulado} (cm ³)	Densidade (g/cm ³)
Al	127	2,11x10 ⁻²²	26,98	5,69x10 ⁻²¹	-	-
O	5602	9,31x10 ⁻²¹	15,99	1,49x10 ⁻¹⁹	-	-
Ca	1831	3,04x10 ⁻²¹	40,08	1,22x10 ⁻¹⁹	-	-
Si	1791	2,98x10 ⁻²¹	28,08	8,35x10 ⁻²⁰	-	-
total				3,60x10 ⁻¹⁹	(1,28±0,00098)x10 ⁻¹⁹	2,8119

Tabela 17 Densidade calculada da amostra de rácio C/S 1.1 e 3%(em massa) de Al, através dos volumes obtidos por simulação computacional (Anexo 4).

C/S 1.1	Número partículas	moles	Massa molec (g/mol)	Massa (g)	V _{simulado} (cm ³)	Densidade (g/cm ³)
Al	125	2,08x10 ⁻²²	26,98	5,60x10 ⁻²¹	-	-
O	5532	9,19x10 ⁻²¹	15,99	1,47x10 ⁻¹⁹	-	-
Ca	1913	3,18x10 ⁻²¹	40,08	1,27x10 ⁻¹⁹	-	-
Si	1716	2,85x10 ⁻²¹	28,08	8,00x10 ⁻²⁰	-	-
total				3,60x10 ⁻¹⁹	(1,27±0,00096)x10 ⁻¹⁹	2,8346

Tabela 18 Densidade calculada da amostra de rácio C/S 1.25 e 3%(em massa) de Al, através dos volumes obtidos por simulação computacional (Anexo 5).

C/S 1.25	Número Partículas	moles	Massa molec (g/mol)	Massa (g)	V _{simulado} (cm ³)	Densidade (g/cm ³)
Al	124	2,06x10 ⁻²²	26,98	5,56x10 ⁻²¹	-	-
O	5567	9,25x10 ⁻²¹	15,99	1,48x10 ⁻¹⁹	-	-
Ca	2082	3,46x10 ⁻²¹	40,08	1,39x10 ⁻¹⁹	-	-
Si	1650	2,74x10 ⁻²¹	28,08	7,70x10 ⁻²⁰	-	-
total				3,69x10 ⁻¹⁹	(1,29±0,0011)x10 ⁻¹⁹	2,8605

3.1.3. Comparação densidades obtidas experimentalmente e simuladas

Tabela 19 Comparação das densidades das amostras obtidas experimentalmente e por simulação MD.

C/S	Densidade experimental (g/cm ³)	Densidade simulada (g/cm ³)	Desvio (erro percentual) ^{Anexo 7}
0.8	2,86	2,79	2,5%
1.0	2,95	2,81	4,9%
1.1	2,98	2,83	5,3%
1.25	2,95	2,86	3,1%

As diferenças entre a densidade experimental e a simulada pelo computador podem ser justificadas através de erros sistemáticos laboratoriais e em especial ao erro associado à técnica, uma vez que se assumiu na determinação experimental que a densidade da água à temperatura ambiente no laboratório seria 1 g/cm³ mas tal só é verdade para uma temperatura da água a 20^o C. O facto das densidades simuladas serem mais baixas que as experimentais deve-se ainda ao facto de não se usar o terceiro termo potencial na equação de *Lennard-Jones*.

3.2 Fluorescência de Raios-X

A composição química de cada amostra (em % mássica) foi determinada através da técnica de fluorescência de raios-X, com uma perda ao fogo de 0%, as espécies químicas são representada sob a forma dos seus óxidos respectivos, com um erro de ±0,01%.

3.2.1 Composição das amostras através de Fluorescência de Raios-X

Tabela 20 Composições mássicas das amostras através Fluorescência de Raios-X.

	C/S 0.8	C/S 1.0	C/S 1.1	C/S 1.25
Composto	% peso			
perda ao fogo	0	0	0	0
SiO₂	52,48	47,14	45,26	42,21
Al₂O₃	2,99	2,98	2,93	2,84
Fe₂O₃	2,95	3,06	2,96	2,9
CaO	39,39	44,99	47,08	49,71
MgO	0,55	0,62	0,6	0,6
SO₃	0,02	0,00	0,00	0,00
K₂O	0,45	0,41	0,38	0,36
Na₂O	0,11	0,08	0,15	0,12
TiO₂	0,18	0,17	0,14	0,17
P₂O₅	0,06	0,05	0,07	0,06
MnO	0,23	0,23	0,23	0,23
SrO	0,02	0,02	0,02	0,02
TOTAL	99,31	99,6	99,67	99,12

As percentagens obtidas de Alumínio e Ferro encontram –se próximas dos valores pretendidos (3% em massa para cada uma das espécies); a amostra de rácio C/S 1.25 é a que se afasta mais do valor pretendido, em relação à percentagem de Alumínio possui um desvio de 5,6%, e a percentagem de Ferro possui um desvio de 3,4%.

3.2.2 Rácios reais obtidos

Converteu-se as percentagens mássicas em percentagens molares de modo a se determinar os rácios molares de cada amostra.

Tabela 21 Rácios reais das amostras.

Composição molar	C/S 0.8	C/S 1.0	C/S 1.1	C/S 1.25
SiO₂	0,873	0,784	0,753	0,702
CaO	0,702	0,802	0,839	0,886
RÁCIO C/S molar	0,804	1,022	1,115	1,262
erro percentual^{Anejo 7}	0,5%	2,2%	1,4%	0,96%

A amostra de rácio C/S 1.0 apresenta um valor de rácio Cálcio/Sílica mais afastado do valor pretendido, com um desvio percentual de 2,2%; as restantes amostras apresentam um erro percentual inferior a 1,4%.

3.2.3 Relações entre os óxidos elementares

Como referido no Capítulo 1, existem relações importantes entre os óxidos elementares que determinam algumas das propriedades importantes do clínquer, estas são o índice de saturação em cal, módulo silicioso e módulo aluminoso.

Tabela 22 Relações principais entre os óxidos elementares.

Designação	C/S 0.8	C/S 1.0	C/S 1.1	C/S 1.25	Clínquer OPC
LSF	0,26	0,33	0,36	0,40	0,92-0,98
MS	8,84	7,80	7,68	7,35	2-3
MA	1.01	0,97	0,99	0,98	1,3-2,5

Como seria de esperar, no seguimento deste estudo de cimento de baixo teor em cálcio, o LSF destas amostras é muito inferior ao LSF de um clínquer OPC, sabemos à priori a baixa existência de CaO livre no cimento após hidratação destas amostras.

O módulo MS indica-nos o teor de líquido no forno; o clínquer em estudo é um material amorfo e o seu valor é bastante elevado, indicando que o material é bastante fluido no forno.

O módulo MA relaciona a fase aluminosa e férrea, permite ter uma ideia da temperatura a que se forma líquido no forno, para as amostras em estudo esta é a propriedade com valores mais aproximados do clínquer OPC.

3.3 Espectroscopia de infravermelhos FTIR

A Fig. 35 representa o espectro de infravermelho de cada uma das amostras analisadas através da técnica FTIR.

Todos os gráficos foram subtraídos a um gráfico *-background* - gerado através das condições atmosféricas de modo a eliminar a humidade do ar e respetivas moléculas atmosféricas tais como o CO₂.

Os quatro espectros são bastante similares variando ligeiramente o centro de cada banda principal. Estes resultados podem ser equiparados a investigações anteriores já referidas no Capítulo 1 secção 1.4.2 da revisão bibliográfica.

A técnica possui uma resolução de 2 cm⁻¹.

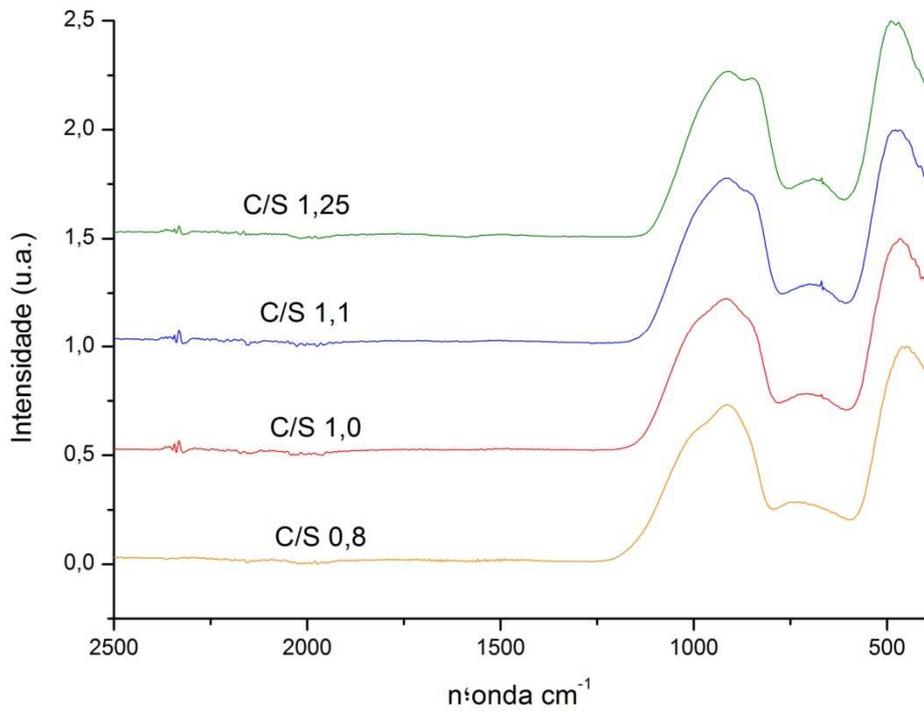


Fig. 35 Espectro de absorção de infravermelho das quatro amostras vítreas do sistema cálcio-sílica (3% em massa tanto em Al e Fe).

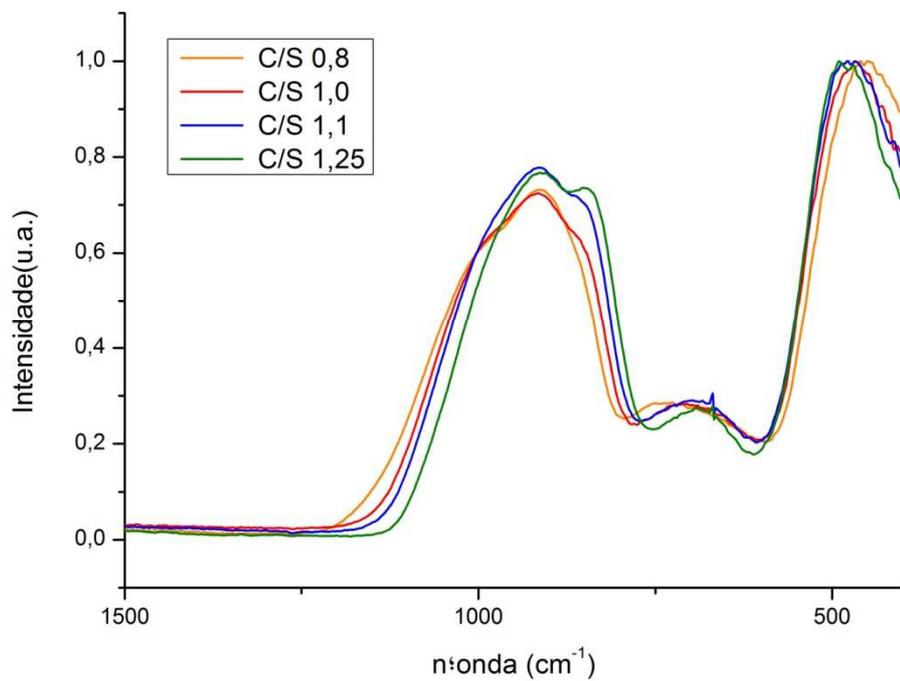


Fig. 36 Espectro de absorção de infravermelho das quatro amostras.

Os quatro espectros apresentam bandas de absorção idênticas, estas três bandas principais possuem intensidades similares (largura das bandas).

A figura que se segue identifica seis picos observáveis nas bandas dos espectros e respectivos modos de vibração.

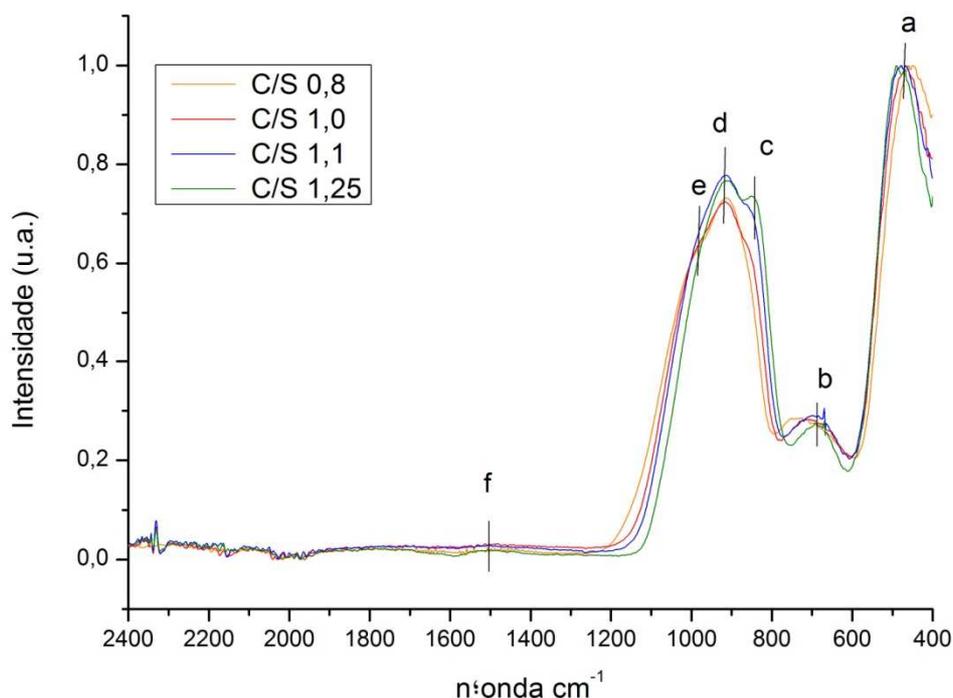


Fig. 37 Espectro FTIR das amostras com identificação das bandas principais.

Tabela 23 Identificação das bandas principais do espectro de infravermelho e respectivos modos de vibração.

Pico	Número de onda	Modos de Vibração	Referência
a	400-500cm ⁻¹	Deformação do tetraedro SiO ₄ (em estrutura Q ⁴)	[27][28][30]
b	~660 cm ⁻¹	Deformação angular de Si-O-Si	[27][28]
c	Ombro a ~875 cm ⁻¹	Deformação de CO ₃ ²⁻ ; Extensões da ligação Si-O (em estruturas Q ¹ e Q ⁰)	[29][30]
d	~970 cm ⁻¹	Extensões da ligação Si-O (em estruturas Q ²)	[27][30]
e	Ombro ~1065 cm ⁻¹	Extensões no tetraedro da sílica nas ligações Si-O-Si; Extensões da ligação Si-O (em estruturas Q ³ e Q ⁴)	[27][29][30]
f	~1500 cm ⁻¹	Extensões assimétricas de CO ₃ ²⁻	[29]

A banda assinalada como letra **a** representa principalmente a deformação do tetraedro de SiO₄, bem como extensões da ligação Ca-O (145-550 cm⁻¹) segundo a bibliografia, amostras

com maior teor em cálcio (rácio C/S maior) possuem o pico da banda com valores superiores de número de onda.

A banda assinalada em **b** representa deformações angulares entre Si-O-Si.

O ombro assinalado pela letra **c** deve-se não só a vibrações de deformação da molécula de CO_3^{2-} (comum em amostras expostas ao ar), bem como a um acréscimo de estruturas Q^1 e Q^0 que aumentam com o aumento de rácio C/S, sendo esta a razão deste ombro ser mais evidente na amostra com rácio C/S 1.25 (eutético).

Nas quatro amostras a banda mais intensa situa-se na zona dos 970 cm^{-1} , banda onde se dá a vibração de extensões da ligação de Si-O em estruturas Q^2 ; implicando que seja esta a estrutura predominante em todas as amostras.

O ombro evidenciado em **e** representa várias extensões da ligação Si-O em estruturas menos polimerizadas Q^1 e Q^0 , esta banda é mais notória nas amostras C/S 0.8 e C/S 1.0. Esta zona pode ser uma banda do tetraedro isolado $[\text{AlO}_4]$, uma vez que composições muito próximas da wollastonite este tetraedro do Al encontra-se maioritariamente isolado com grupo estrutural Q^4 [26], no entanto, devido ao baixo teor (em massa) de Al nas amostras iremos não considerar as bandas de IV do tetraedro $[\text{AlO}_4]$.

Analisamos que todas as amostras possuem Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4 ; a estrutura predominante é o Q^2 em todas as amostras, no entanto as amostras com menor rácio C/S (0.8 e 1.0) apresentam maior polimerização (cadeias) que as amostras com maior rácio C/S, isto é, a banda a $\sim 1065 \text{ cm}^{-1}$ é mais evidente na amostra C/S 0.8 e a banda a $\sim 870 \text{ cm}^{-1}$ é mais evidente na amostra C/S 1.25.

Quando o rácio C/S aumenta o grau de polimerização diminui, sendo a estrutura predominante em todas as amostras a unidade estrutural Q^2 .

3.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ^{29}Si RMN

3.4.1 ^{29}Si RMN -MAS

Os espectros obtidos para as quatro amostras pela técnica de RMN encontram-se representados nas figuras a seguir.

Para as quatro amostras existe uma única banda isotrópica larga, não se observando quaisquer picos cristalinos, tal como esperado, indica-nos que as amostras são 100% amorfas.

A análise RMN foi feita a uma frequência de 59,625 MHz ($\text{PW}_{50^\circ} = 2,5 \mu\text{s}$) com uma velocidade de rotação da amostra segundo o MAS de 3,1 kHz, um tempo de relaxação dos

átomos de 40 seg. Foi utilizado um campo magnético de 9,4 T e um número de scans superior a 2000.

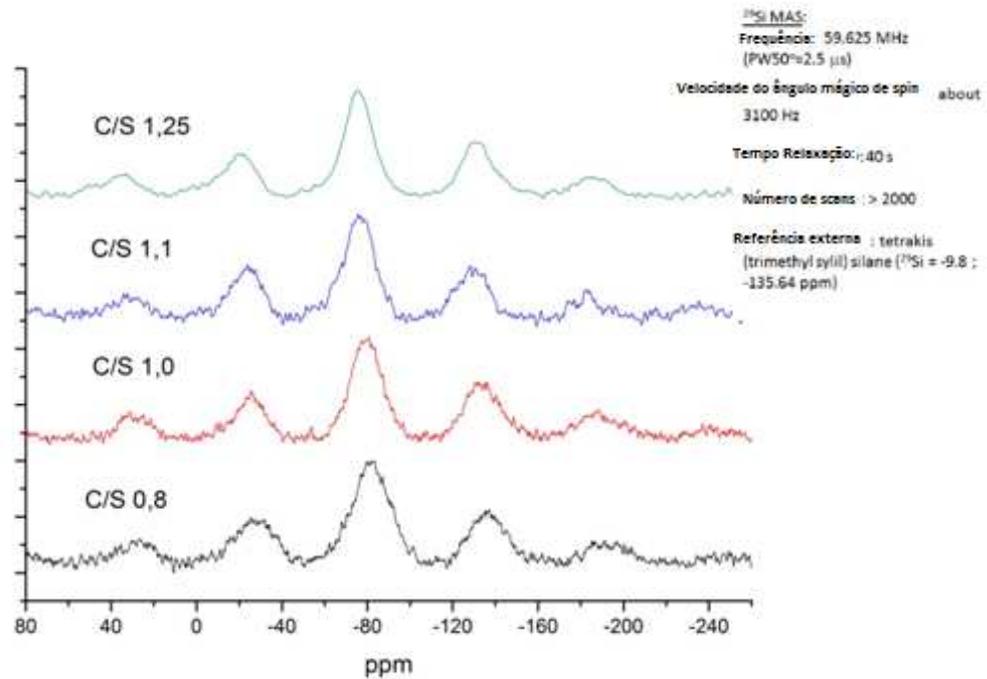


Fig. 38 Espectros de RMN obtidos para as quatro amostras em estudo.

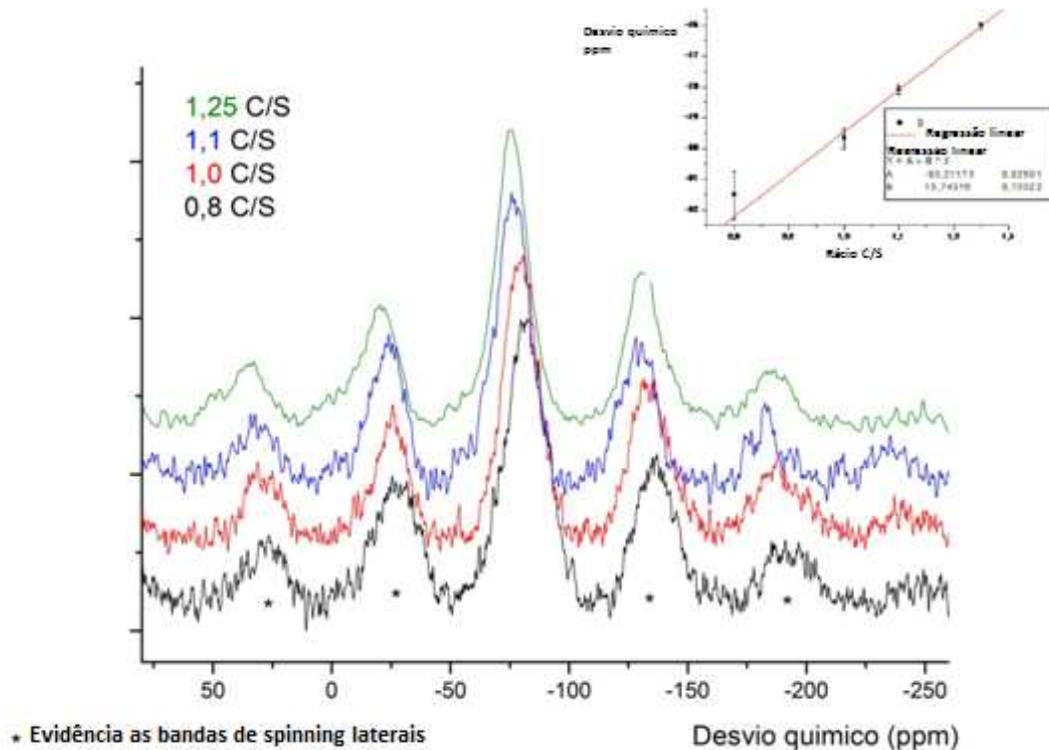


Fig. 39 Espectro de RMN das amostras, evidenciando o pico isotrópico em estudo. Análise do desvio químico do centro do pico isotrópico.

Através do valor do centro do pico isotrópico pode –se observar uma tendência linear entre o seu desvio químico e o rácio Cálcio-Sílica da amostra.

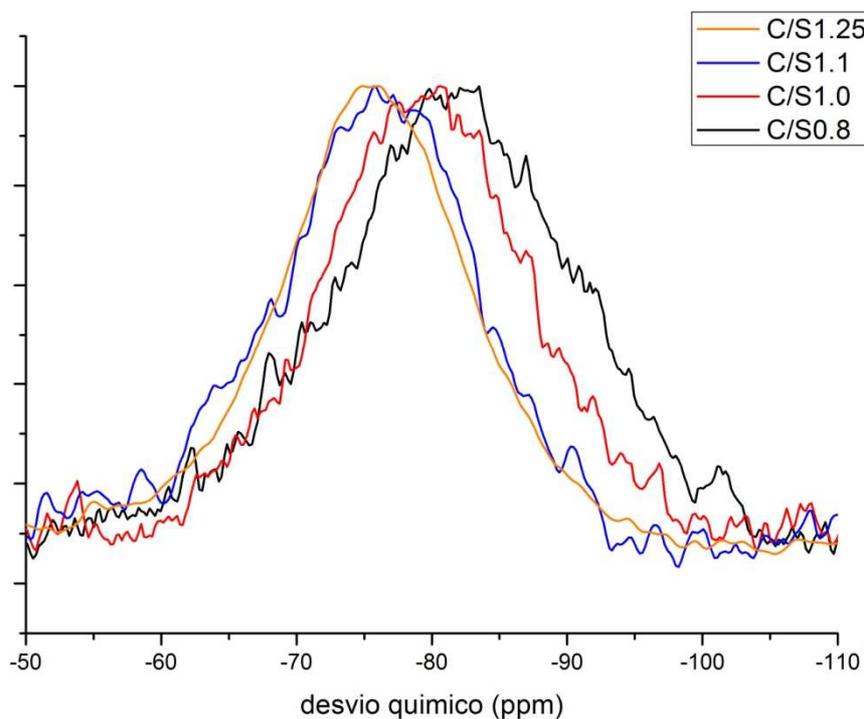


Fig. 40 Comparação do centro do pico isotrópico (seu desvio químico) em cada amostra.

Observa-se uma tendência da posição do centro do pico isotrópico, quanto menor o rácio C/S, teor em Si mais elevado, as unidades estruturais Q^n vibram mais lentamente, i.e., vibram a frequências mais baixas (devido ao peso do Si).

3.4.2 Deconvolução dos espectros de ^{29}Si -RMN

A deconvolução do pico isotrópico através de um “fit” Gaussiano é apresentado a seguir para cada uma das amostras.

Esta deconvolução é feita tendo em conta as várias espécies Q^n , e como se analisa nos gráficos a seguir, nenhuma das amostras apresenta espécies Q^4 que segundo a literatura se situam a um desvio químico cerca de -103 ppm.

Assume-se ainda que os espectros ^{29}Si -RMN obtidos não possuem sensibilidade quanto à presença de átomos de Alumínio e Ferro, devido às suas baixas percentagens mássicas nas amostras e por esse motivo não foram tidos em conta os seus picos na deconvolução.

Em todos os espectros se apresenta a curva experimental obtida, o “fit” Gaussiano cumulativo aplicado, o erro residual do ajuste realizado e os picos deconvoluídos.

Tendo em conta se tratar de espectros de amostras vítreas a largura do pico a meia altura foi fixada entre 7 e 14 ppm, valores aceitáveis para picos não cristalinos (picos cristalinos possui valores de FWHM baixos).

3.4.2.1 Rácio C/S 0.8

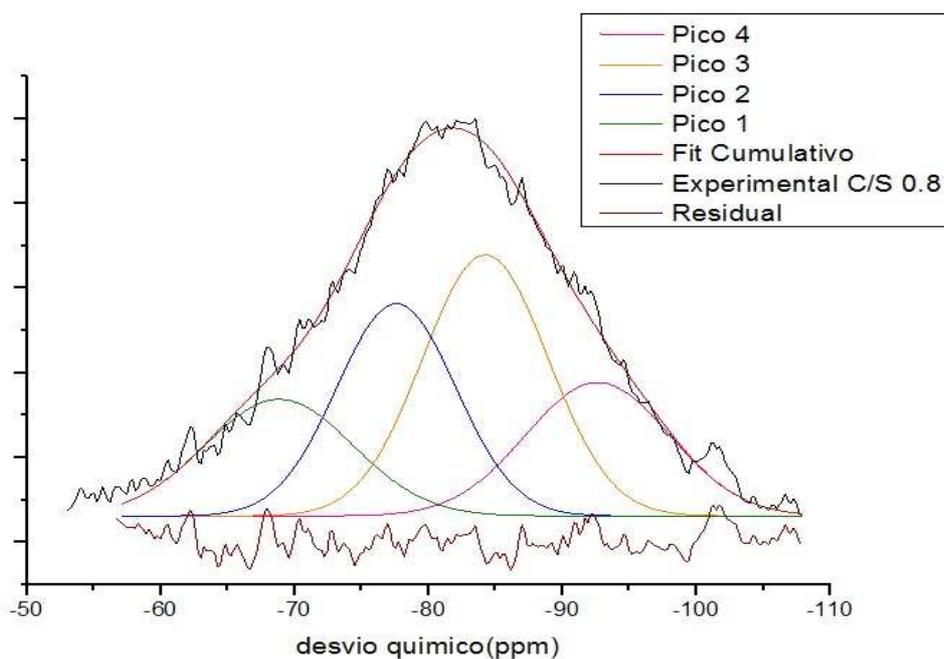


Fig. 41 Deconvolução do espectro RMN da amostra de rácio C/S 0.8. R2=0,988; número de pontos utilizados:249.

Tabela 24 Resultados da deconvolução do espectro de RMN da amostra de rácio C/S 0.8.

C/S 0.8	Posição do centro	Área	FWHM	Grupo associado	Referência
Pico	(ppm)	(%)	(ppm)	Q ⁿ	
1	- 68,85	18,05	13,00	Q ⁰	[29]
2	- 77,59	26,83	10,45	Q ¹	[29][31] [22]
3	- 84,25	34,73	11,00	Q ²	[29][31][35]
4	- 92,62	20,39	12,65	Q ³	[29][31][35]

*FWHM- largura do pico a meia altura

Segundo a deconvolução do espectro obteve-se a seguinte distribuição das espécies: 35% Q²; 27% Q¹; 20% Q³ e 18% Q⁰.

Como é sabido da literatura a Wollastonite cristalina possui apenas unidades Q² (algumas unidades Q¹ como terminais das cadeia de tetraedros), esta amostra possui na sua

maioria unidades Q^2 , apresentando assim alguma similaridade estrutural entre o amorfo e a fase cristalina. As espécies Q^1 representaram os terminais das cadeias poliméricas a uma grande possibilidade da existência de dímeros. Existe uma distribuição equilibrada entre Q^3 e Q^0 e constata-se a não existência de Q^4 , tornando –se óbvio que a cadeia polimérica possui um comprimento linear curto e existência de raros anéis.

3.4.2.2 Rácio C/S 1.0

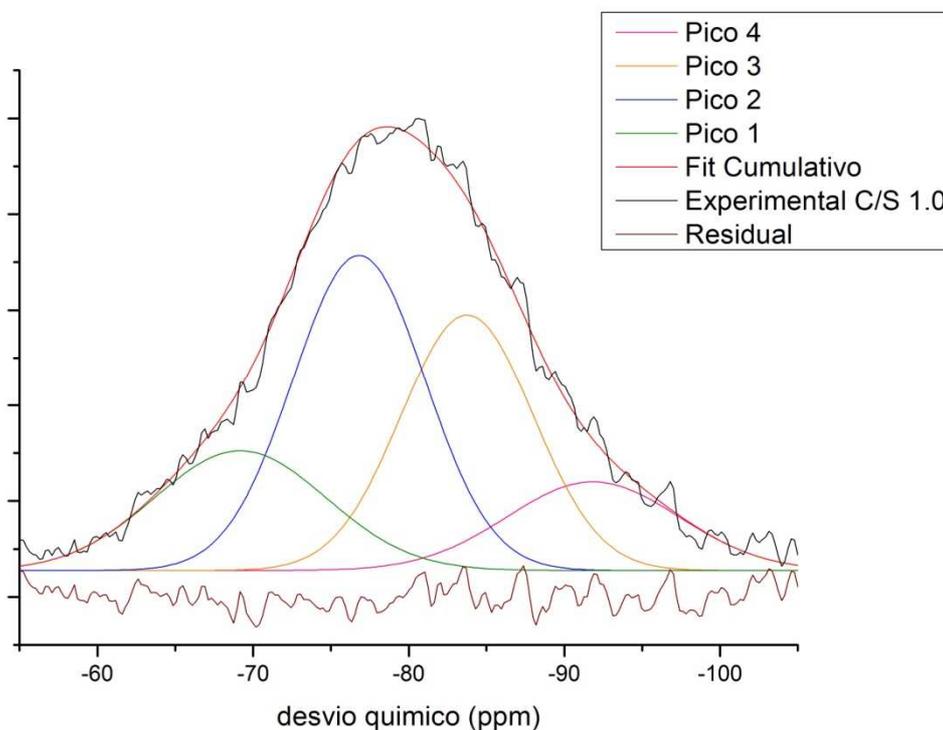


Fig. 42 Deconvolução do espectro RMN da amostra de rácio C/S 1.0. $R^2 = 0,981$; número de pontos utilizados: 349.

Tabela 25 Resultados da deconvolução do espectro de RMN da amostra de rácio C/S 1.0.

C/S 1.0 Pico	Posição do centro (ppm)	Área (%)	FWHM (ppm)	Grupo associado Q^n
1	- 69,18	18,44	13,00	Q^0
2	- 76,80	37,49	10,00	Q^1
3	- 83,75	30,41	9,99	Q^2
4	- 91,84	13,65	12,99	Q^3

*FWHM- largura do pico a meia altura

Obteve-se a seguinte distribuição de espécies: 38% Q^1 ; 30% Q^2 ; 18% Q^0 e 14% Q^3 .

Esta amostra distancia-se mais da estrutura cristalina que a amostra anterior de rácio C/S 0.8 contrariamente ao esperado, uma vez que a composição de rácio C/S 1.0 é o mais aproximado da composição da Wollastonite cristalina.

Observa-se um aumento de unidades Q^1 o que leva a supor um aumento de dímeros. O aumento de Q^0 indica-nos também uma despolimerização implicando um aumento de tetraedros “soltos” na estrutura do amorfo.

3.4.2.3 Rácio C/S 1.1

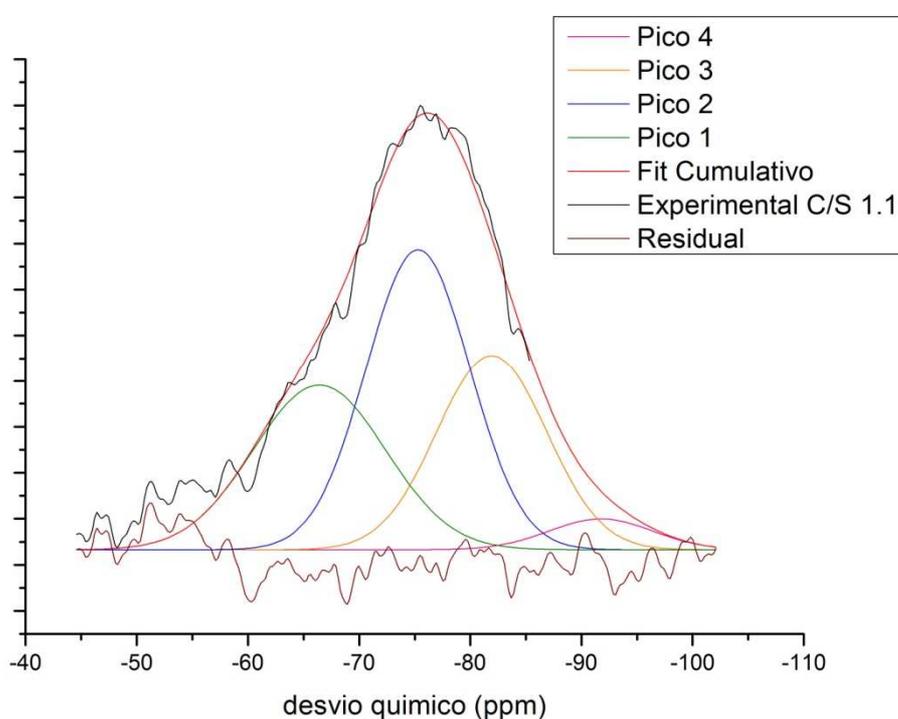


Fig. 43 Deconvolução do espectro RMN da amostra de rácio C/S 1.1. $R^2= 0,978$; número de pontos utilizados:282.

Tabela 26 Resultados da deconvolução do espectro de RMN da amostra de rácio C/S 1.1.

C/S 1.1	Posição do centro (ppm)	Área (%)	FWHM (ppm)	Grupo associado Q^n
Pico 1	- 66,42	28,08	14,00	Q^0
Pico 2	- 75,30	40,24	10,99	Q^1
Pico 3	- 81,93	27,62	11,65	Q^2
Pico 4	- 91,76	4,06	11,00	Q^3

*FWHM- largura do pico a meia altura

A distribuição de espécies obtidas é nesta amostra de : 40% Q^1 ; 28% Q^0 ; 28% Q^2 e 4% Q^3 .

Verifica-se a tendência de despolimerização com o aumento de rácio C/S já observada na amostra anterior C/S 1.0; Grande tendência para a existência de dímeros de tetraedros e tetraedros “soltos” no amorfo.

3.4.2.4 Rácio C/S 1.25

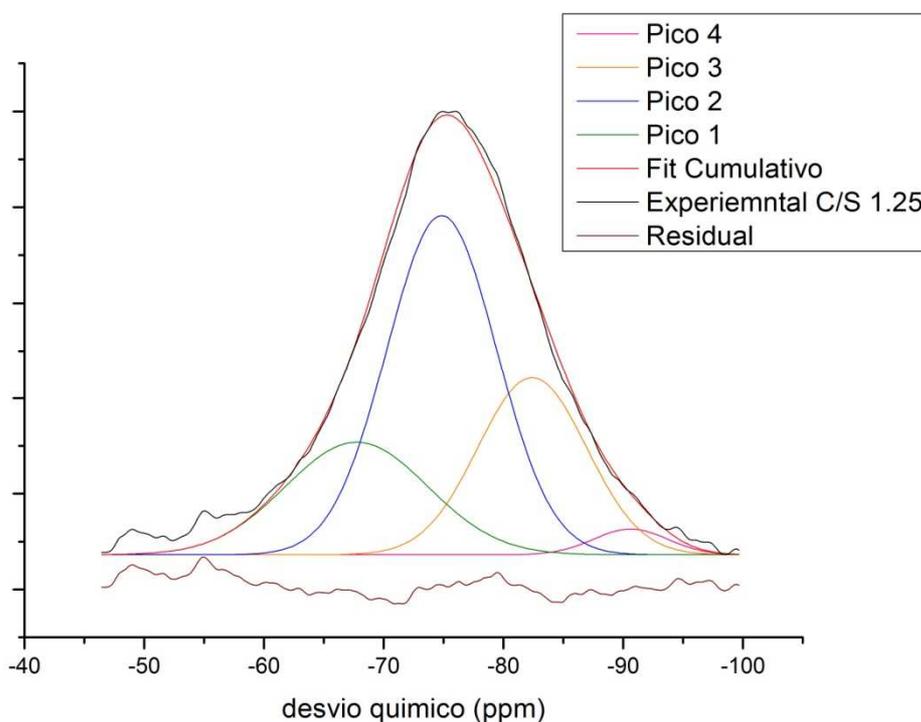


Fig. 44 Deconvolução do espectro RMN da amostra de rácio C/S 1.25. $R^2= 0,995$; número de pontos utilizados:261.

Tabela 27 Resultados da deconvolução do espectro de RMN da amostra de rácio C/S 1.25.

C/S 1.25	Posição do centro	Área	FWHM	Grupo associado
Pico	(ppm)	(%)	(ppm)	Q^n
1	- 67,74	21,51	14,00	Q^0
2	- 74,84	50,13	10,81	Q^1
3	- 82,40	25,80	10,66	Q^2
4	- 90,62	2,55	7,27	Q^3

*FWHM- largura do pico a meia altura

A distribuição das espécies na última amostra segue a tendência de despolimerização com o aumento do rácio com a diminuição de unidades Q³: 50% Q¹; 26% Q²; 21,5% Q⁰ e 2,5% Q³.

O aumento de unidades Q¹ volta-se a verificar no entanto existe um ligeiro aumento de unidades Q² (unidade responsável pela similaridade da estrutura cristalina), talvez possa ser explicado devido ao facto desta amostra apresentar uma composição coincidente com o valor do ponto Eutético.

3.5 Simulador computacional DL_POLY2.20®

A simulação computacional fornece-nos um modelo molecular realístico das amostras de clínquer amorfo de rácios C/S 0.8; 1.0; 1.1 e 1.25 com 3% (em massa) de Alumínio.

Propõem-se um modelo molecular baseado numa simulação atómica considerando apenas as especificações químicas do sistema, descrevendo as interações moleculares dos átomos de Sílica, Cálcio, Oxigénio e Alumínio; desprezando 3% (em massa) de Ferro e respetivas impurezas (analisadas através da espectroscopia de Fluorescência de Raios-X).

Foi determinado o volume da amostra na célula de simulação, no Anexo 2, 2, 3 e 4 encontram-se os gráficos obtidos em MD; com estes valores e respetivo número de partículas na célula de simulação calculou-se a densidade teórica simulada - como já referido a cima no capítulo 3.2.1.

3.5.1 Modelo molecular

Os modelos moleculares das amostras encontram-se representados em células de simulação volúmicas de comprimento lateral 50 Å. As esferas brancas representam os átomos de Cálcio, as esferas vermelhas representam os átomos de Oxigénio, as esferas azuis representam os átomos de Silício e as esferas verdes representam os átomos de Alumínio; o grupo [SiO₄]⁴⁻ está representado por tetraedros azuis, e os tetraedros verdes representam o grupo [AlO₄]⁻.

Através do programa VESTA®, representou-se o modelo molecular simulado.

Amostra de rácio C/S 0.8

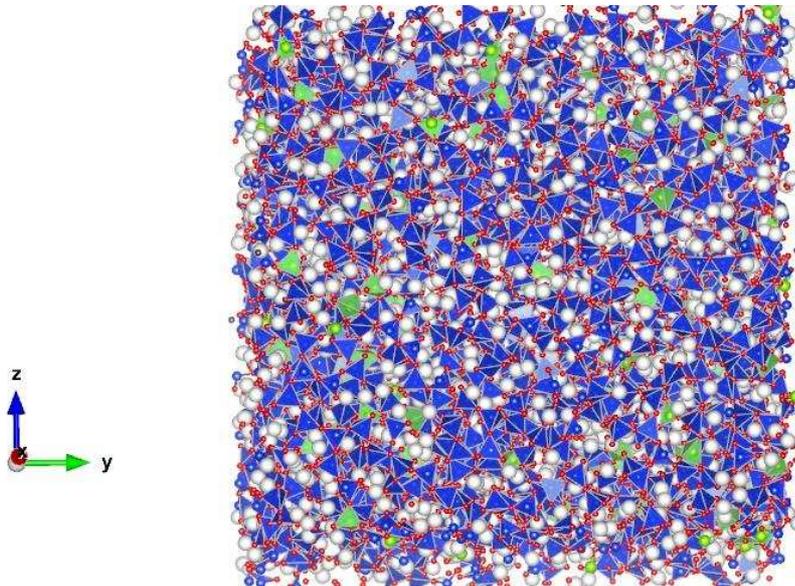


Fig. 45 Microestrutura 3D da amostra de rácio C/S 0.8 com 3% massa de Al obtido por simulação de dinâmica molecular (300K).

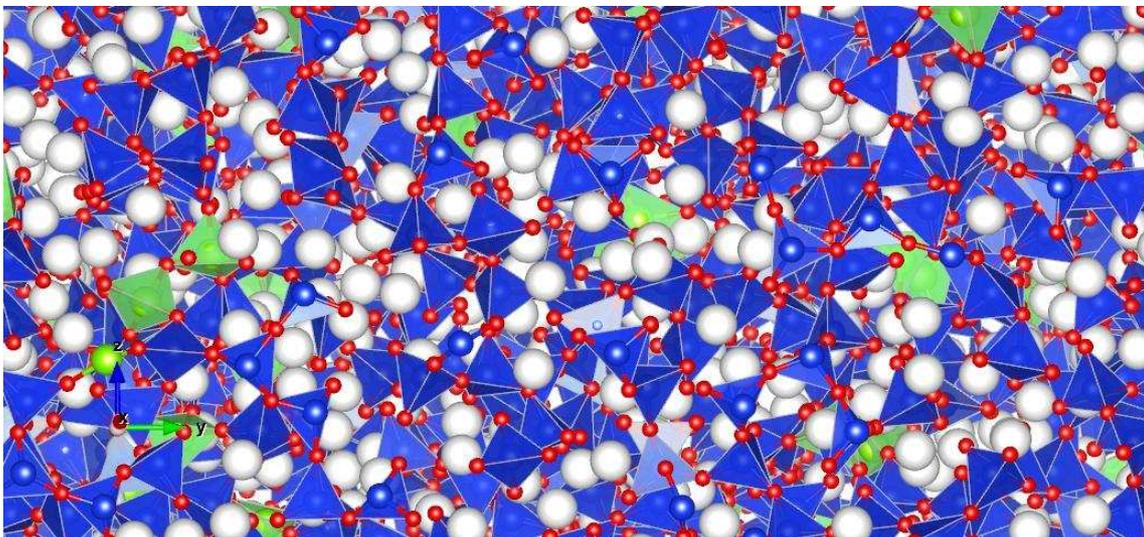


Fig. 46 Detalhe de um instantâneo da simulação de dinâmica molecular (300K).

Amostra de rácio C/S 1.0

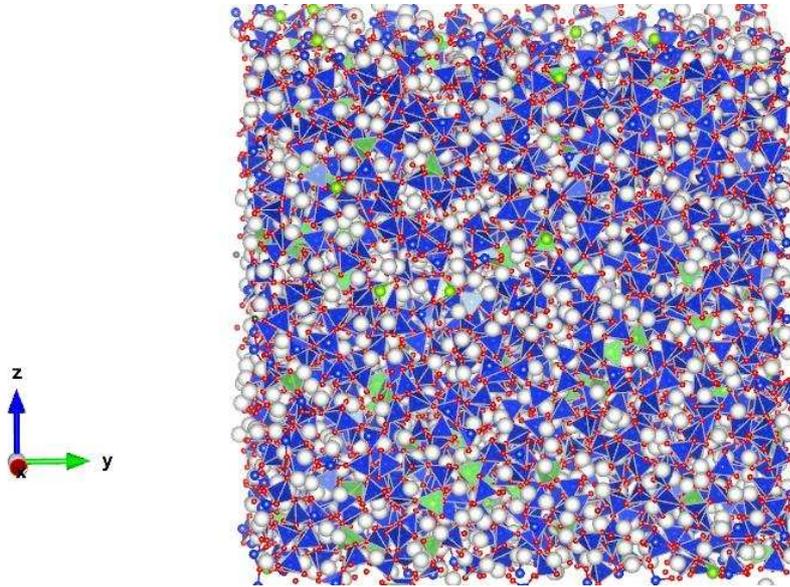


Fig. 47 Microestrutura 3D da amostra de rácio C/S 1.0 com 3% massa de Al obtido por simulação de dinâmica molecular (300K).

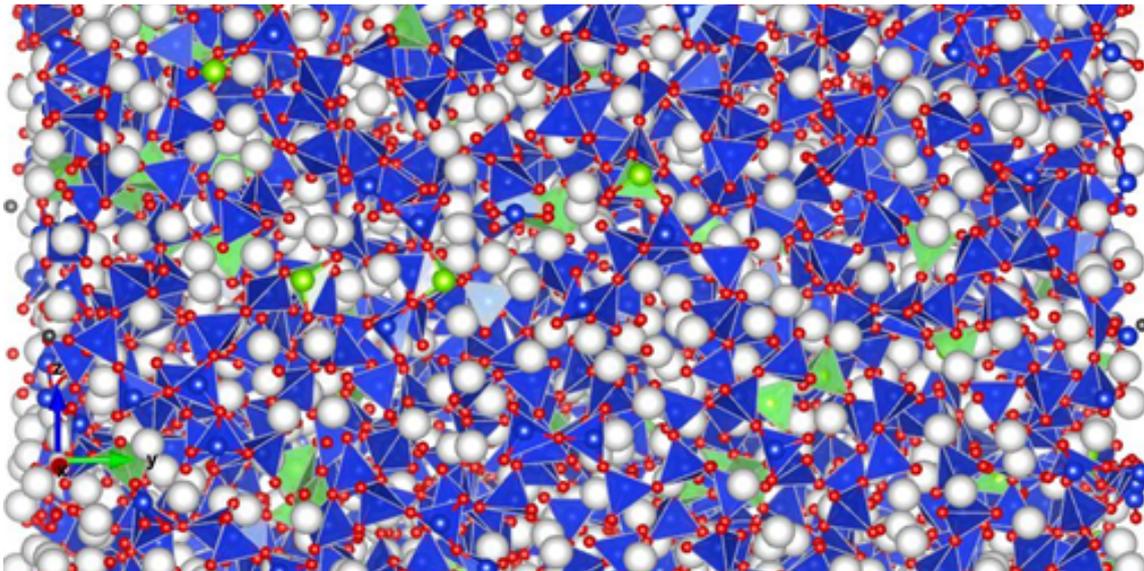


Fig. 48 Detalhe de um instantâneo da simulação de dinâmica molecular (300K).

Amostra de rácio C/S 1.0

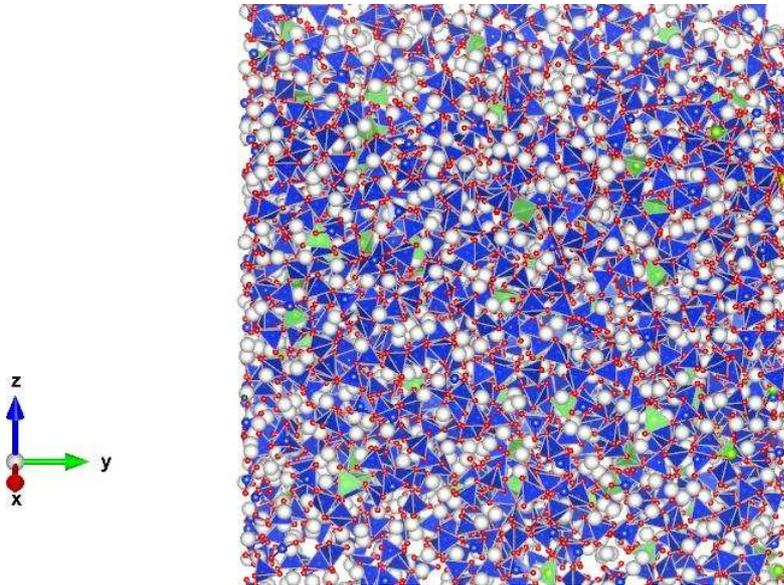


Fig. 49 Microestrutura 3D da amostra de rácio C/S 1.1 com 3% massa de Al obtido por simulação de dinâmica molecular (300K).

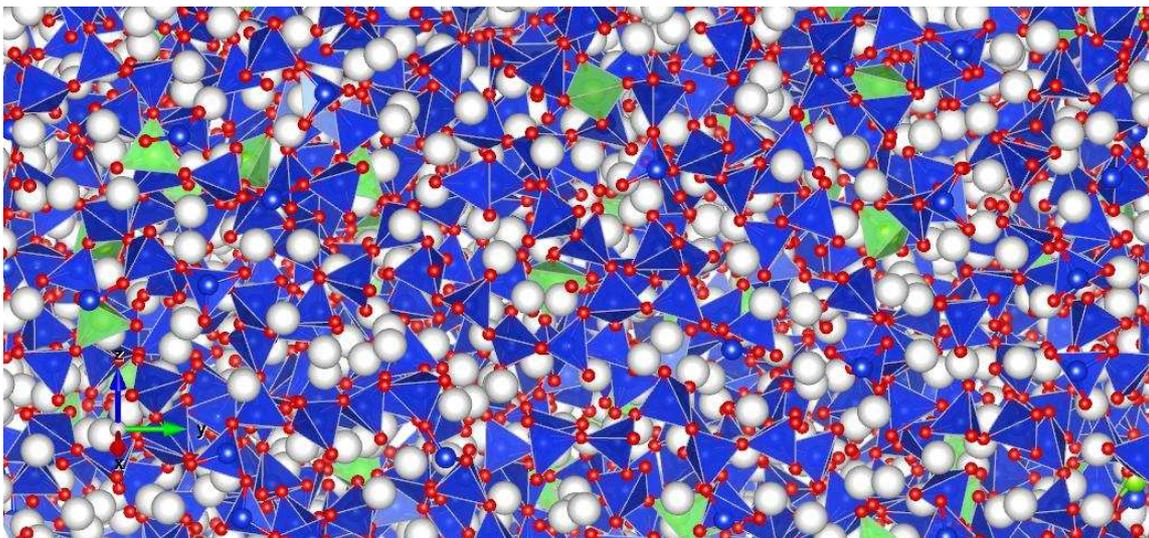


Fig. 50 Detalhe de um instantâneo da simulação de dinâmica molecular (300K).

Amostra de rácio C/S 1.25

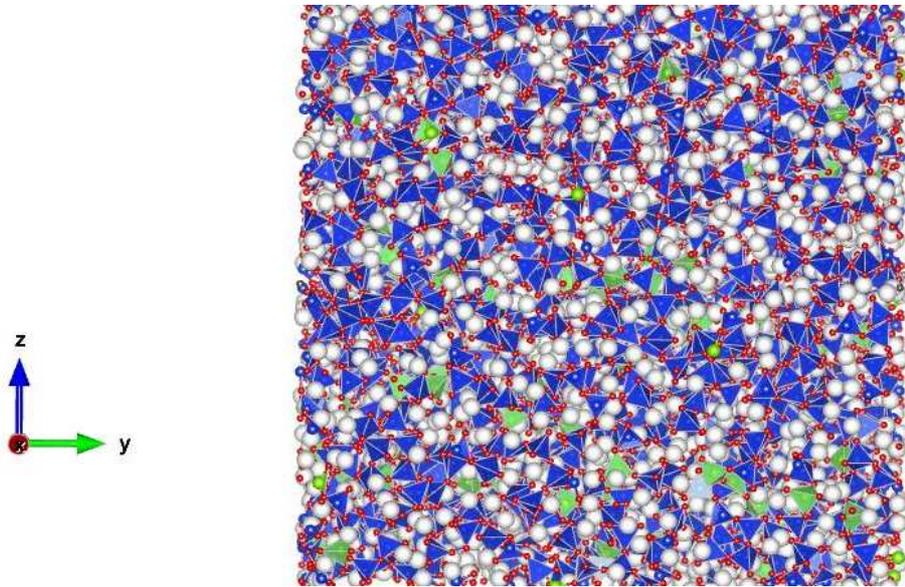


Fig. 51 Microestrutura 3D da amostra de rácio C/S 1.25 com 3% massa de Al obtido por simulação de dinâmica molecular (300K).

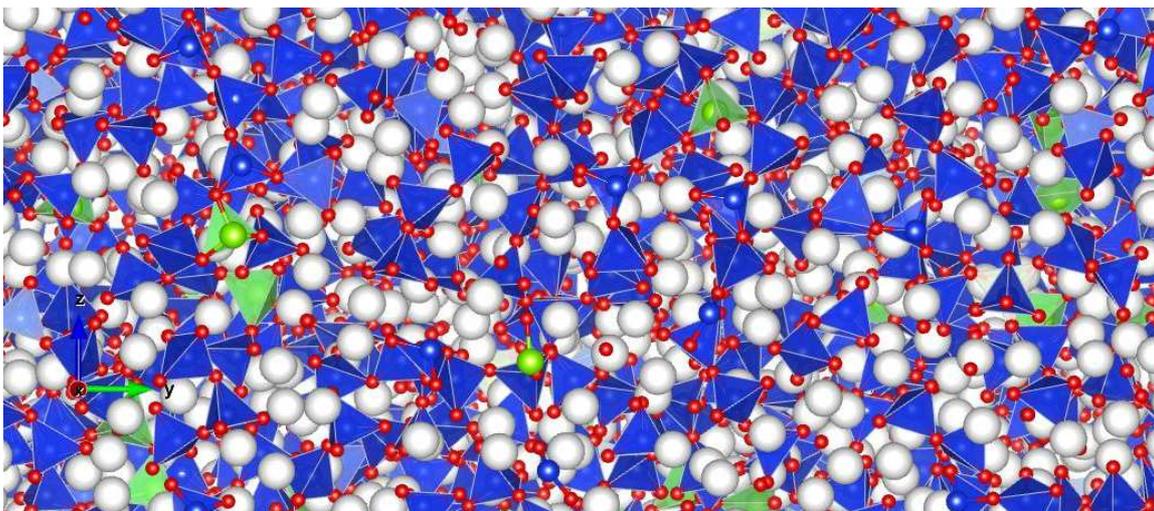


Fig. 52 Detalhe de um instantâneo da simulação de dinâmica molecular (300K).

Em todas as amostras é observável a formação de cadeias tetraédricas, onde os tetrédros partilham um Oxigénio, as cadeias tetraédricas de sílica são as mais abundantes mas são também visíveis algumas cadeias tetraédricas com um ou dois tetraedros de Alumínio ligados a tetraedros da sílica.

Aparentemente a simulação das amostra de rácio C/S 1.25 possui maior quantidade de Cálcios (esferas brancas) , como seria de esperar, no entanto as diferenças são mínimas pois as concentrações entre as quatro amostras são muito próximas.

3.5.2 Energia e Energia média do sistema

Foi determinado a energia e energia média do sistema de modo a analisar a estabilidade dos sistemas obtidos. Os gráficos obtidos estabilizaram a sua energia rapidamente, antes mesmo de concluir 600 passos de iteração, uma vez que não houve variações de energia, a energia e energia média do sistema é a mesma. Os dados de Energia são obtidos da simulação nas unidades KJ/mol na simulação, de modo a obter a Energia em unidades de KJ/mol de clínquer dividiu-se pelo número de partículas de Si na caixa de simulação; o número de partículas de Si é apresentado acima no capítulo 3.1.2 Densidades Simuladas (Tabela 15, Tabela 16, Tabela 17 e Tabela 18).

Os gráficos obtidos encontram-se apresentados em Anexo 8, Anexo 9, Anexo 10 e Anexo 11. As energias tomam valores negativos pois representam forças atractivas.

Estes dados da energia e energia média do sistema comprovam que os sistemas simulados são válidos, uma vez que atingem a estabilidade.

Tabela 28 Resultados das energias e energias médias dos sistemas simulados em MD.

Amostra	Energia e $E_{média}$ (KJ/mol simulação)	Energia (KJ/mol clínquer)
C/S 0.8 (com 3%massa de Al)	-13945000	-6976
C/S 1.0(com 3%massa de Al)	-13101000	-7315
C/S 1.1(com 3%massa de Al)	-12795000	-7456
C/S 1.25(com 3%massa de Al)	-12661000	-7697

3.5.3 Função de distribuição radial

Foram obtidas as RDFs (radial distribution function), a função de distribuição radial de maior interesse é a ligação Si-O, esta informação de distância média da ligação (em Å) é comparada com o valor teórico da bibliografia da ligação Si-O da wollastonite cristalina; apresenta-se ainda RDF's de outras distâncias atômicas relevantes.

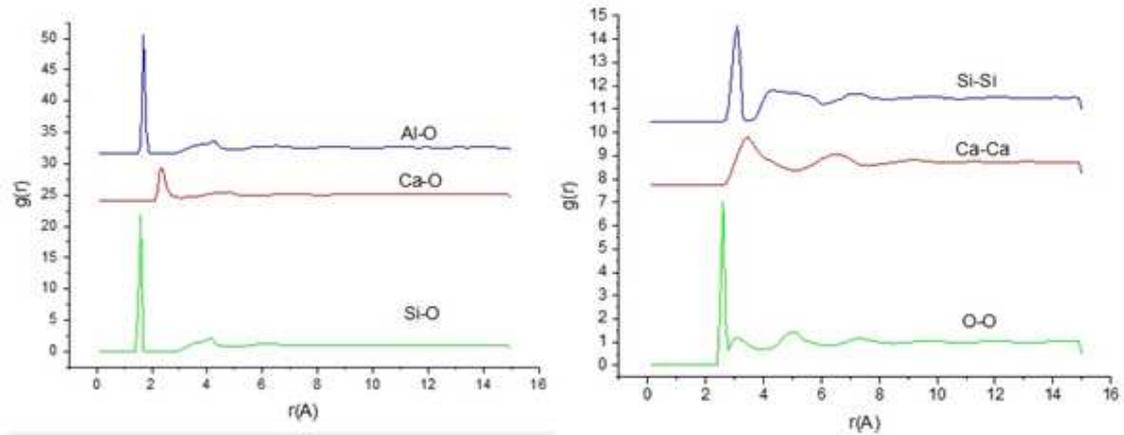


Fig. 53 RDF das principais distâncias interatômicas da amostra de rácio C/S 0.8 com 3% massa de Al a 300K.

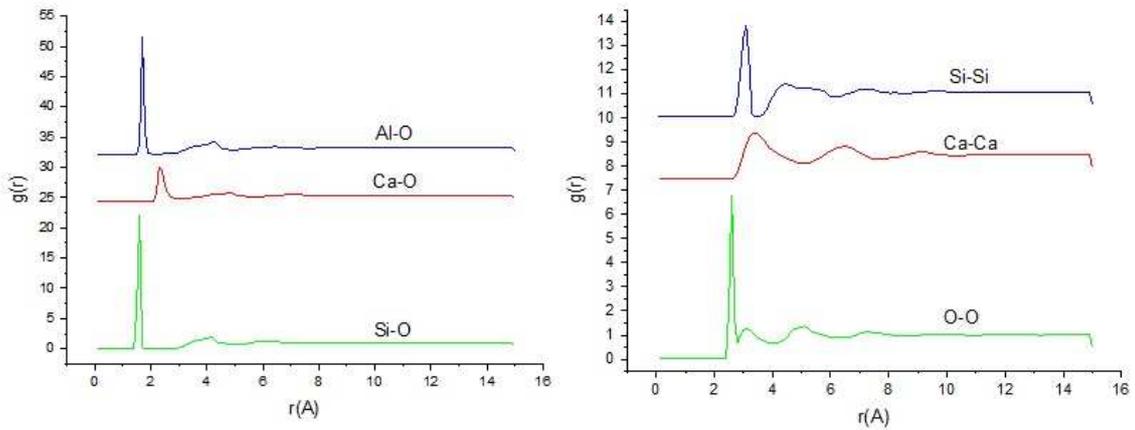


Fig. 54 RDF das principais distâncias interatômicas da amostra de rácio C/S 1.0 com 3% massa de Al a 300K.

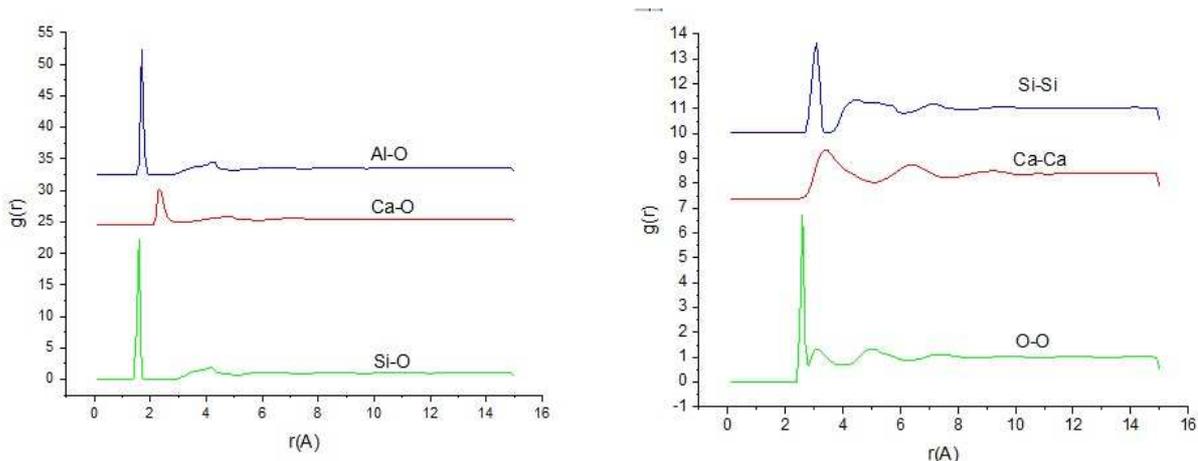


Fig. 55 RDF das principais distâncias interatômicas da amostra de rácio C/S 1.1 com 3%massa de Al a 300K.

O pico

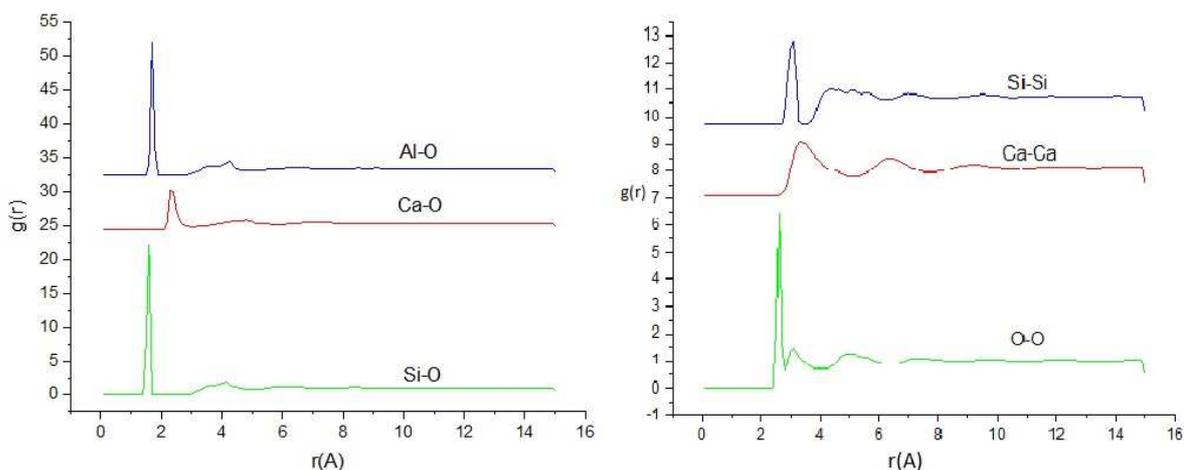


Fig. 56 RDF das principais distâncias interatômicas da amostra de rácio C/S 1.25 com 3%massa de Al a 300K.

Os valores obtidos por simulação molecular computacional são muito próximos dos esperados para a wollastonite cristalina que apresenta uma distância média ($\overline{d_{Si-O}}$) de 1,625Å.

As quatro simulações apresentam RDF's bastante similares. Verifica-se que as distâncias de ligação com maiores distribuição $g(r)$ são idênticas em todos os rácios C/S, sendo estes valores concordantes com a bibliografia indicada em Bauchy et al^[50]; o pico de maior relevância representa ligações dentro do tetraedro (ou do octaedro no caso do cálcio, onde as distâncias não são tão fixas e por isso não é tão acentuado o pico), os picos mais distantes e menos acentuados representam ligações mais distantes. Para a ligação Si-Si obteve-se o valor de 3,10Å; a ligação Si-O o valor de 1,60 Å, ligação Ca-Ca o valor de 3,40 Å, ligação Ca-O o valor de 2,30Å e a ligação Al-O uma distância de 1,70Å.

3.5.4 Unidades estruturais Q^n

De modo a concluir o estudo e caracterização das amostras simuladas em MD foram determinadas as distribuições percentuais das espécies quaternárias, Q^n , presentes nas simulações. Os blocos estruturais de silicatos denominados por Q^n , representam um tetraedro isolado (como já explicado no capítulo 1.4). Em MD, representa-se $Si(Al_x)Q^n$; quando $x=0$ estas estruturas são equivalentes às representadas na Fig. 9 (cap.1.4.2); x refere-se ao número de alumínio presentes no tetraedro e n refere-se ao número de oxigénios ligantes ligados a outro silício, i.e., quando $x=1$ e $n=0$, $Si(Al1)Q^0$, significa que os oxigénios do tetraedro do Si central não se encontram ligados a nenhum outro Si, no entanto existe uma ligação Al-O, o que torna o bloco quaternário numa estrutura Q^1 , pois na realidade um dos oxigénios do tetraedro é um oxigénio ligante (BO) em relação ao alumínio.

Posto isto, calculou-se em MD as estruturas Q^n , onde n representa o número de oxigénio ligantes, ligados a Al e/ou Si. Na tabela a seguir fez-se um resumo das estruturas quaternárias equivalentes.

Tabela 29 Estruturas quaternárias equivalentes em MD quando n representa o número de BO ligados a Al e/ou Si.

Estrutura Q^n em MD	Estrutura Q^n associada ao Si
Q^0	$Si(Al0)Q^0$
Q^1	$Si(Al1)Q^0$; $Si(Al0)Q^1$
Q^2	$Si(Al2)Q^0$; $Si(Al1)Q^1$; $Si(Al0)Q^2$
Q^3	$Si(Al3)Q^0$; $Si(Al2)Q^1$; $Si(Al1)Q^2$; $Si(Al0)Q^3$
Q^4	$Si(Al4)Q^0$; $Si(Al3)Q^1$; $Si(Al2)Q^2$; $Si(Al1)Q^3$; $Si(Al0)Q^4$

Amostra de rácio C/S 0.8 com 3% massa de Al

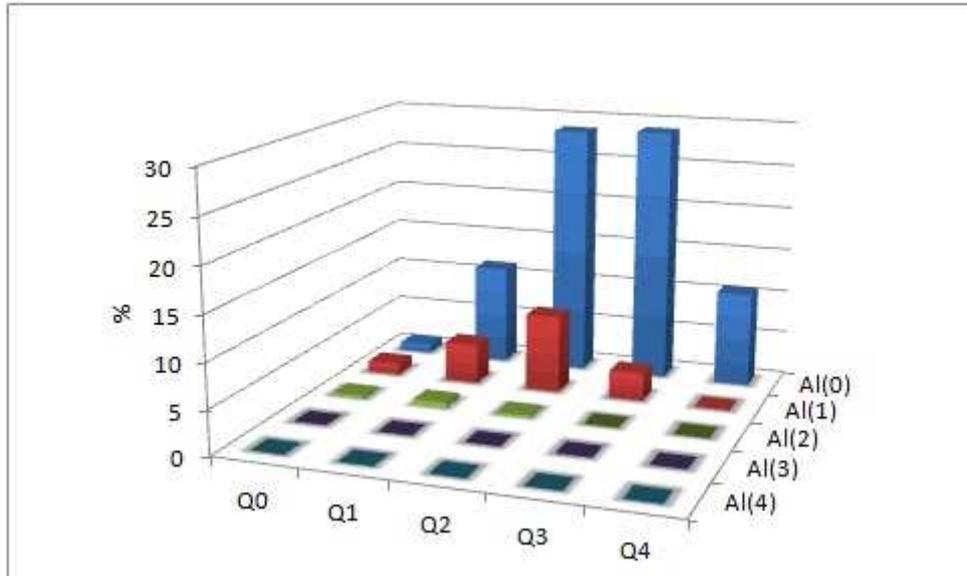


Fig. 57 Distribuição percentual de Si(Al_x)Qⁿ relativa a amostra de rácio C/S 0.8 com 3% massa de Al a 300K.

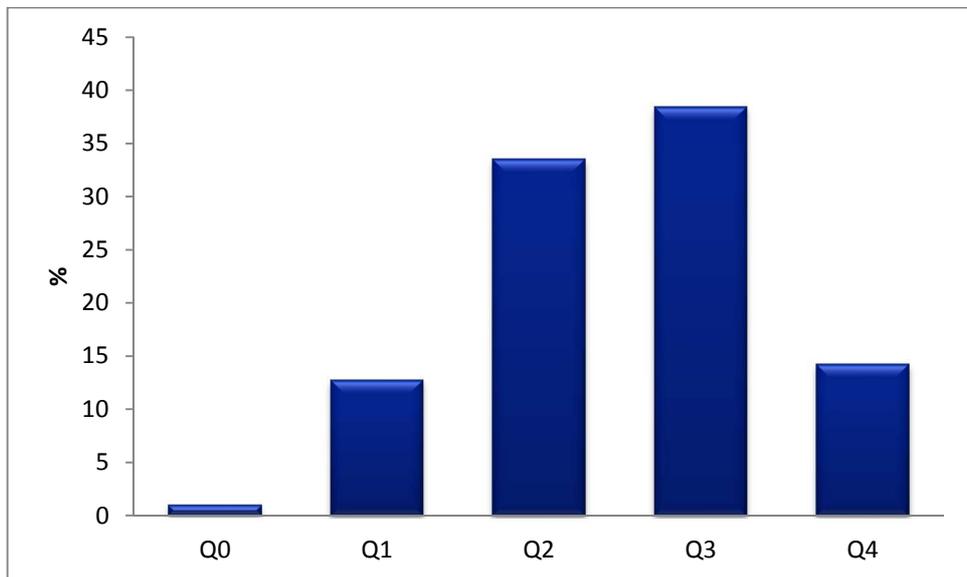


Fig. 58 Distribuição percentual de Qⁿ da amostra de rácio C/S 0.8 com 3% massa de Al a 300K.

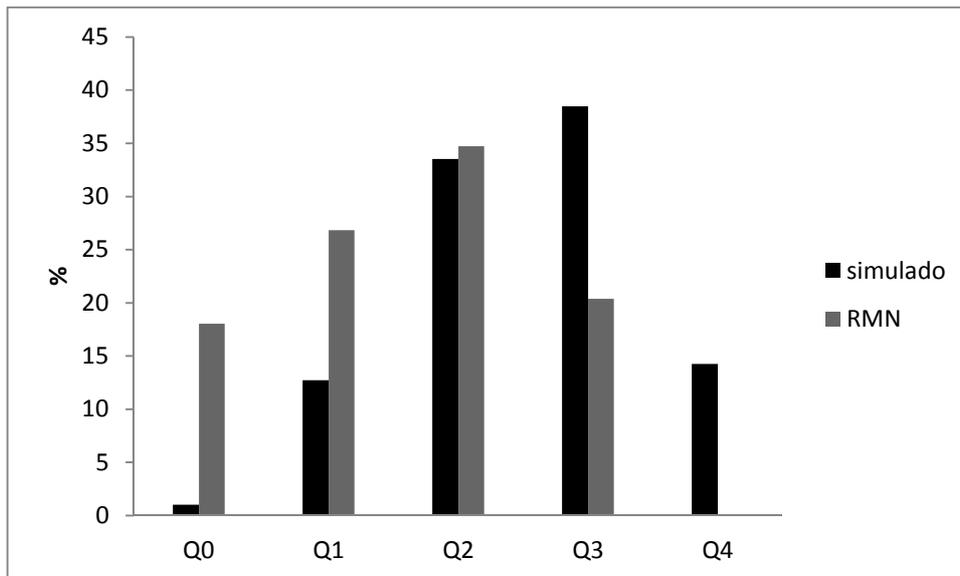


Fig. 59 Comparação das distribuições percentuais de unidades Qⁿ obtidas por simulação e por RMN para a amostra de rácio C/S 0.8.

Amostra de rácio C/S 1.0 com 3% massa de Al

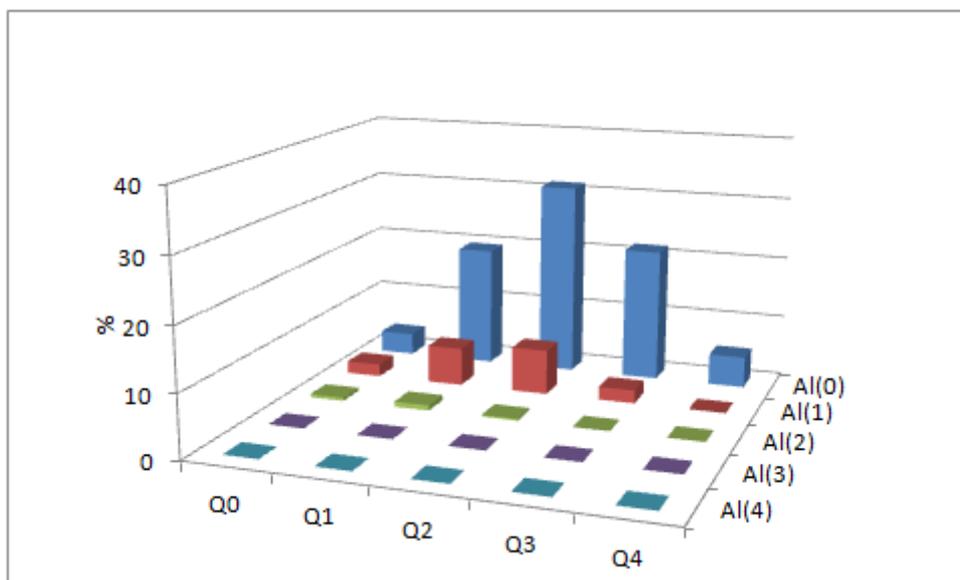


Fig. 60 Distribuição percentual de Si (Al_x)Qⁿ relativa a amostra de rácio C/S 1.0 com 3% massa de Al a 300K.

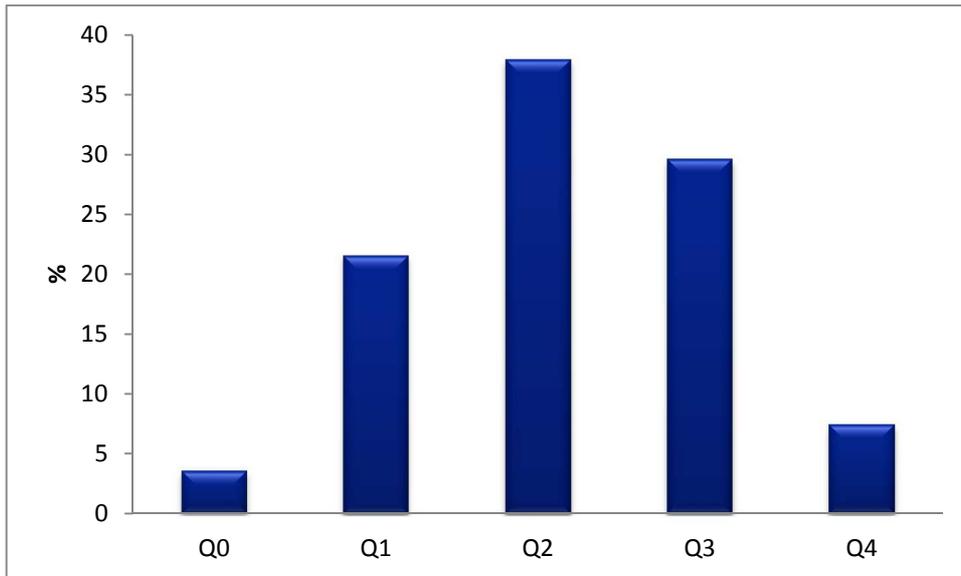


Fig. 61 Distribuição percentual de Qⁿ da amostra de rácio C/S 1.0 com 3% massa de Al a 300K.

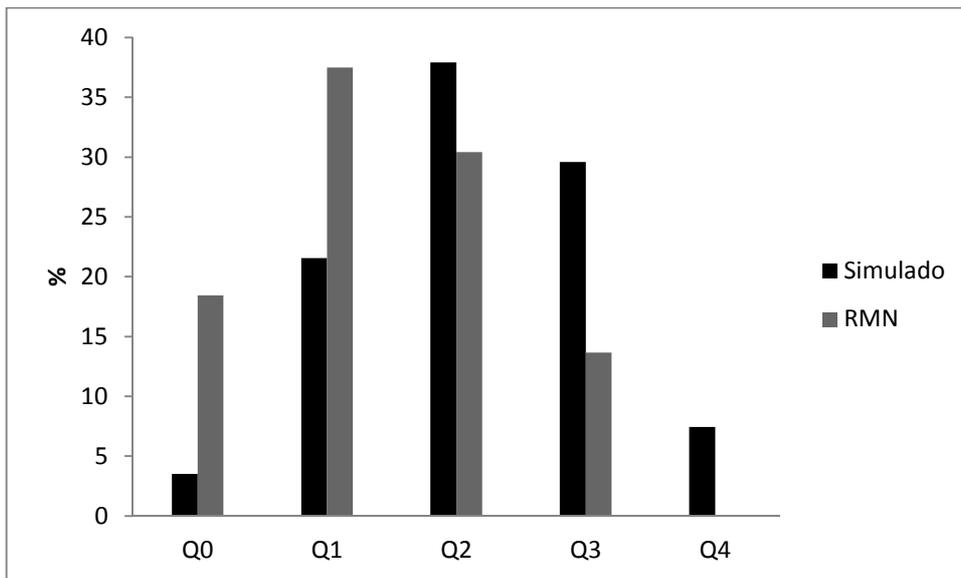


Fig. 62 Comparação das distribuições percentuais de unidades Qⁿ obtidas por simulação e por RMN para a amostra de rácio C/S 1.0.

Amostra de rácio C/S 1.1 com 3%massa de Al

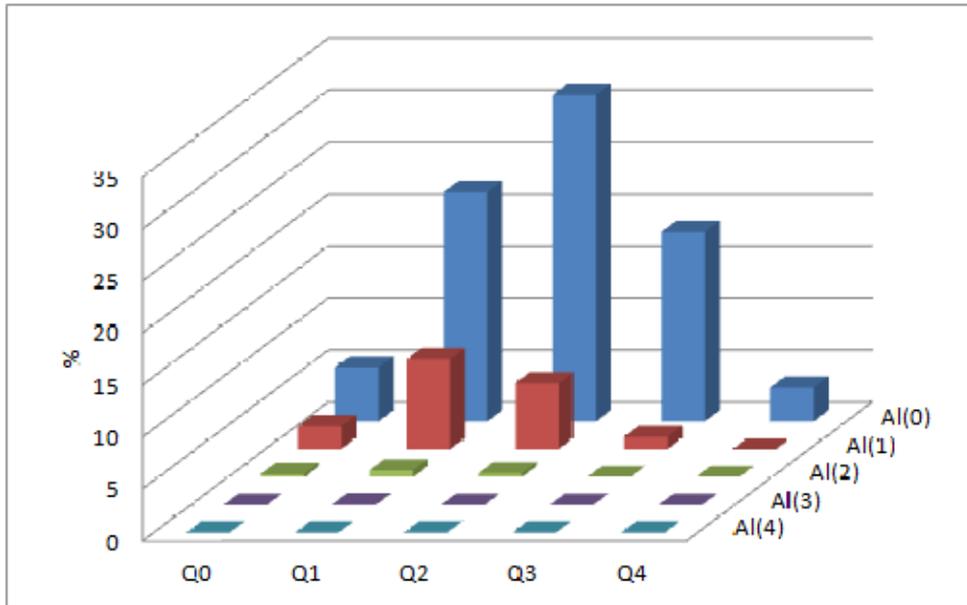


Fig. 63 Distribuição percentual de Si(Al_x)Qⁿ relativa a amostra de rácio C/S 1.1 com 3%massa de Al a 300K.

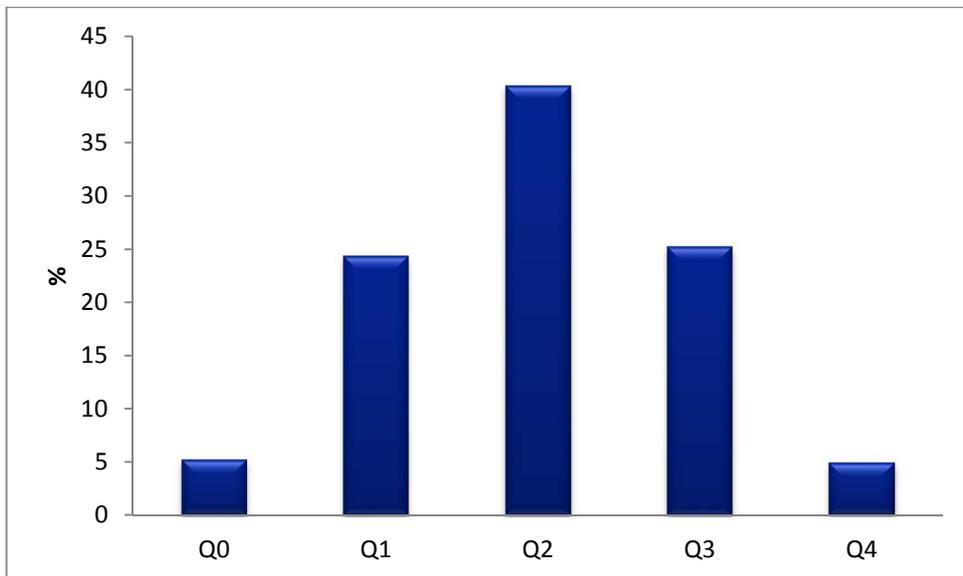


Fig. 64 Distribuição percentual de Qⁿ da amostra de rácio C/S 1.1 com 3%massa de Al a 300K.

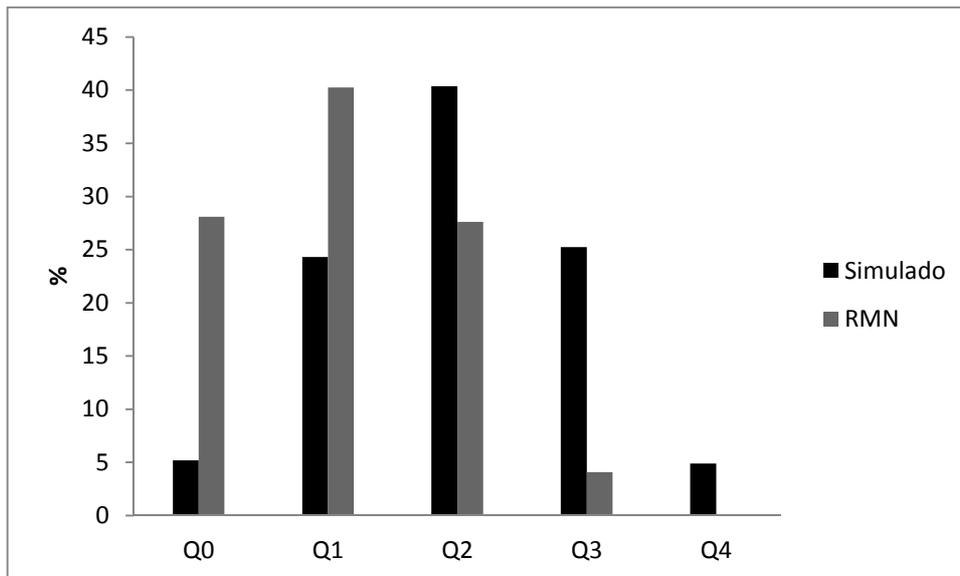


Fig. 65 Comparação das distribuições percentuais de unidades Qⁿ obtidas por simulação e por RMN para a amostra de rácio C/S 1.1.

Amostra de rácio C/S 1.25 com 3% massa de Al

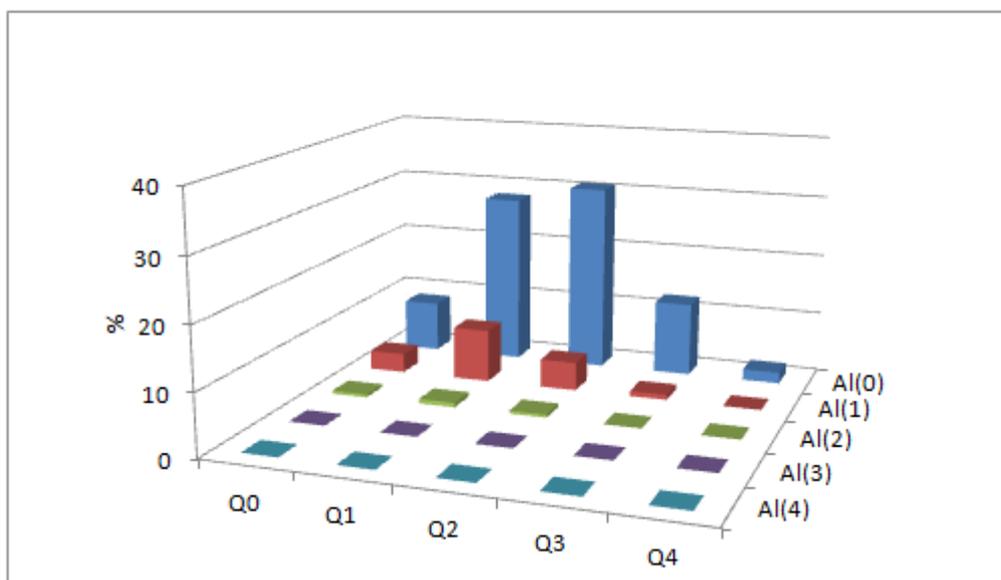


Fig. 66 Distribuição percentual de Si(Al_x)Qⁿ relativa a amostra de rácio C/S 1.25 com 3% massa de Al a 300K.

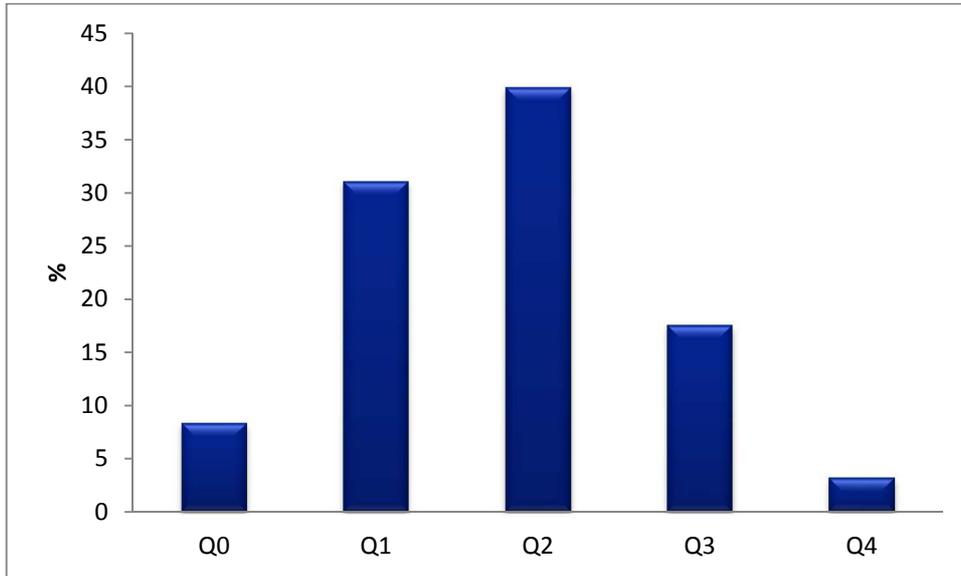


Fig. 67 Distribuição percentual de Qⁿ totais da amostra de rácio C/S 1.25 com 3% massa de Al a 300K.

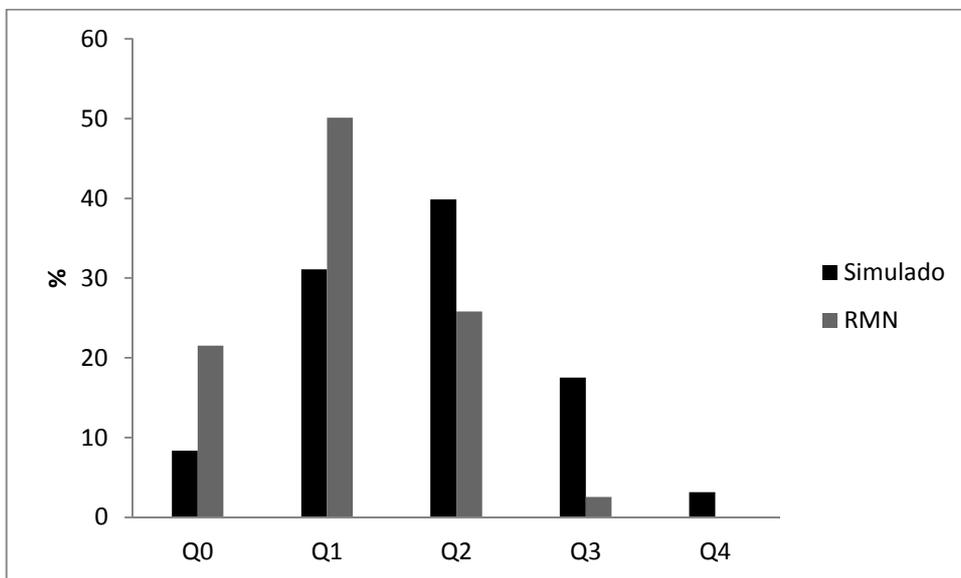


Fig. 68 Comparação das distribuições percentuais de unidades Qⁿ obtidas por simulação e por RMN para a amostra de rácio C/S 1.25.

Comparativamente, os resultados das distribuições percentuais de unidades Q^n das amostras produzidas laboratorialmente apresentam um resultado mais satisfatório. A técnica de espectroscopia de RMN apresenta gráficos deconvoluídos com uma percentagem de Q^4 nula; tanto em RMN como nas amostras simuladas a estrutura Q^2 diminui a sua percentagem á medida que aumenta o rácio C/S, no entanto nas amostras simuladas a estrutura Q^2 mantêm-se a estrutura unitária predominante; já no estudo feito em RMN não só a percentagem de Q^2 diminui com o rácio C/S, como a estrutura Q^1 ganha maior peso; as amostras analisadas em RMN apresentam um perfil mais desejado para o nosso estudo ao apresentar a estrutura Q^1 como estrutura unitária predominante.

CAPITULO 4 - Conclusões

Neste trabalho foram preparadas amostras vítreas no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com rácios de C/S de 0.8, 1.0, 1.1, 1.25 (composição do eutético) com teor em alumínio e ferro o mais baixo quanto possível (3% em massa cada um dos elementos). Estas amostras encontram-se centradas em rácios correspondente à wollastonite, no entanto a wollastonite cristalina possui uma estrutura de rede rígida e não reativa, por esse motivo optou-se pelo estudo de amorfos com a mesmo rácio de modo a obter um material com estrutura de rede desorganizada e frágil na esperança de uma maior reatividade hidráulica. Estas amostras foram caracterizadas estruturalmente por técnicas de espectroscopia de infravermelhos (FTIR), ressonância magnética nuclear (^{29}Si RMN) e fluorescência de raios-x (FRX). Relacionaram-se os amorfos produzidos experimentalmente com amorfos de rácios equivalentes simulados por computação através de dinâmica molecular (MD).

A espectroscopia FTIR, através da qual se determinou e identificou as principais bandas associadas aos grupos estruturais Q^n , apresentou um espectro com bandas largas típicas de amorfos. Neste estudo, verificou-se que existem dois grandes tipos de absorção; absorções referentes a deformações angulares do tetraedro $[\text{SiO}_4]$ ($400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$) e absorções referentes a extensões de ligações Si-O ($\sim 1000\text{ cm}^{-1}$). A unidade estrutural Q^2 mostrou ser a predominante nos quatro amorfos; a diminuição do rácio C/S evidencia bandas associadas a unidades estruturais Q^3 e Q^4 , enquanto que o aumento do rácio C/S apresentam bandas associadas a unidades Q^0 e Q^1 , há uma tendência de polimerização com a diminuição do rácio C/S. Observou-se ainda uma tendência da posição do pico da banda, quanto menor o rácio C/S (i.e., maior teor em silício), maior o número de onda; deve-se ao peso do silício que faz com que o átomo vibre mais lentamente, logo a números de onda mais baixos.

A espectroscopia de ^{29}Si RMN identificou e determinou as unidades estruturais Q^0 , Q^1 , Q^2 e Q^3 ; contrariamente aos dados obtidos em FTIR e MD, nenhuma amostra apresentou bandas de unidades estruturais Q^4 ; tanto em FTIR bem como em RMN foi impossível identificar bandas associadas a ligações de alumínio ou ferro, uma vez que estes elementos apresentam um baixo teor mássico nas amostras, sendo por isso de difícil determinação. A unidade estrutural Q^1 é a predominante em RMN (excepto na amostra de rácio C/S 0.8_3%Al_3%Fe). O aumento do rácio C/S torna as unidades estruturais Q^0 e Q^1 mais significativas na amostra, reforçando a ideia de uma despolimerização com o aumento de rácio C/S. Os valores obtidos por esta técnica são bastante satisfatórios uma vez que nos indicam que as amostras possuem uma quantidade predominante de unidades estruturais Q^0 e Q^1 , ideais no aumento de reatividade de presa hidráulica; no entanto não devemos ignorar o erro cometido nas deconvoluções dos espectros e o facto de a técnica de espectroscopia FTIR não apoiar estas informações.

A técnica de espectroscopia FRX garantiu que as amostras produzidas experimentalmente apresentavam as composições pretendidas em relação aos rácios C/S e teor em alumínio e ferro. As amostras apresentaram uma composição molar de rácio C/S 0.8, 1.0, 1.1 e 1.26, todas as amostras apresentam um teor mássico de alumínio de 3% bem como 3% em ferro. Estes valores foram posteriormente utilizados em dinâmica molecular, de modo a se obter

amorfos simulados o mais idêntico possíveis aos amorfos produzidos experimentalmente em laboratório.

Na dinâmica molecular observou-se uma tendência idêntica às técnicas de espectroscopia de FTIR e RMN, i.e., uma despolimerização de rede com o aumento de rácio C/S. Em dinâmica molecular a unidade estrutural Q^2 é a predominante em todos os amorfos. As microestruturas 3D mostram detalhes de um momento instantâneo da simulação onde se analisa não só a estrutura tetraédrica do $[SiO_4]$ como do $[AlO_4]$, e, mesmo com o seu baixo teor em alumínio é visível cadeias de apenas com tetraedros de Si, cadeias de tetraedros de Si e tetraedros de Al e ainda a existência de cadeias de dois tetraedros de Al, $Si(Al(2))Q^1$; esta ligação Al-O-Al energeticamente menos estável é no entanto possível, dados que contrariam teorias clássicas. Verifica-se a não existência de estruturas Q^3 e Q^4 apresentando mais de um tetraedro de Al na sua cadeia e/ou anel. Os dados obtidos em MD levam a acreditar que o método é fiável, as unidades estruturais são concordantes com a espectroscopia de FTIR, e ligeiramente diferentes a RMN, facto este podendo ser justificado pelas deconvoluções complexas dos espectros em RMN. As estabilidades dos sistemas em MD foram garantidas ao se observar uma rápida estabilização da energia do sistema para os quatro amorfos; as RDF's obtidas denotam valores fiéis quando comparados com estudos cristalográficos; comparou-se ainda a densidade dos amorfos experimentais com a densidade dos amorfos simulados, onde se obtiveram desvios pouco significativos (amorfo de rácio C/S 1.1 apresentou o maior desvio de 5,3%).

Verificou-se em FTIR, RMN e MD uma diminuição de unidades estruturais Q^3 e Q^4 com o aumento de rácio C/S, confirmou-se que em FTIR e MD a unidade estrutural Q^2 é a predominante nas quatro amostras, informação esta, concordante com bibliografia e tendo em conta que a estrutura cristalina equivalente a estes amorfos apresenta unicamente unidades Q^2 (e Q^1 como terminais das cadeias lineares). Pode-se concluir que baixos rácios C/S tendem a formar anéis, com o aumento de rácio C/S à uma tendência à formação de cadeias lineares.

Para um estudo mais completo na procura de clínqueres alternativos de baixo teor em cálcio, propõem-se aqui três vertentes distintas para trabalhos futuros: Continuação da análise de amorfos com outros rácios C/S de baixo teor em cálcio com catiões deformadores de rede, estudos ainda pouco explorados e de bastante interesse; outro estudo interessante focar-se-ia na continuação deste trabalho, relacionando as alterações estruturais dos rácios C/S com o seu comportamento em hidratação, avaliar a evolução das intensidades dos grupos estruturais Q^n com o tempo de hidratação e suas características físicas na formação de presa; pode-se ainda completar esta investigação adicionando o composto Ferro nas simulações de dinâmica molecular.

Bibliografia

- [1] NP EN 197-1:2012.
- [2] Gonçalves, M. Clara; Margarido, Fernanda; (2012) *Ciência e engenharia de materiais de construção* Lisboa: IST Press.
- [3] Gomes, Álvaro ;(1996) *A fabricação do cimento Portland CIMPOR*.
- [4] <http://www.globalcement.com/magazine/articles/782-lafarge-project-aetherr-a-new-avenue-for-cement-co2-mitigation> [citado em Junho 2014]
- [5] Juenger M.C.G.; Winnefeld F., Provis J.L., Ideker J.H.; *Advances in alternative cementitious binders* , Cement and Concrete Research 41 (2011) 1232-1243.
- [6] Benhelal, Emad; Zahedi, Gholamreza; Shamsaei, Ezzatollah; Bahadori, Alireza; *Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry* , Journal of Cleaner Production 51 (2013) 142-161.
- [7] CIMPOR *Relatório de Sustentabilidade 2011*;
http://www.cimpor.pt/output_efile.aspx?id_file=15801 [citado em Maio 2014]
- [8] Taylor, Harold F.W.; *Cement Chemistry*; Academic Press London 1990.
- [9] Technologies: AETHER (BCSAF) cements , *Apresentation "CO₂ - New Cements and Innovative Binder "*, ECRA Conference in Barcelona, May 5th 2011.
- [10] <http://www.globalcement.com/magazine/articles/315-future-cement-looking-beyond-opc> [citado em Junho 2014]
- [11] Solidiatech.com - "sustainability and profitability" [cited June 2014].
- [12] Schneider, M. et al. *Sustainable cement production-present and future*, Cement and concrete research vol.41, issue7, (2011) ,642-650.
- [13] Edén, Mattias; *NMR Studies of oxides-based glasses*
Annu.Rep.Prog.Chem., Sect:C:Phys.Chem., 2012, 108, 177-221.
- [14] G. Engelhardt, H. Koller; *²⁹Si NMR of Inorganic Solids*, in Solid State NMR II: Inorganic Matter, Springer-Verlag 1994 .
- [15] <http://www4.nau.edu/meteorite/MeteoriteBook-GlossaryS.html> [citado em Dezembro 2014]
- [16] Neuville, D.R. et al, *Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses*, Chemical Geology 229 (2006) 173-185.
- [17] Neuville, D.R. et al, *Local Al site distribution in aluminosilicate glasses by ²⁷Al MQMAS NMR*, Journal of Non-Cryst. Solids 353 (2007) 180-184.
- [18] Loewenstein, W.; *Am.Mineral.*, 1954, 39, 92-96.
- [19] Zachariasen, W.H., *J.Am.Chem.Soc.*, 1932, 54, 3841-3851.
- [20] Maekawa, H. et al; *J.Non-Cryst.Solids*, 1991. 127, 53-64.
- [21] Malfait, W.J. et al; *Geochim.Cosmochim.Acta*, 2007, 71, 6002-6018 .
- [22] P.Zhang, P.J. Grandinetti, J.F. Stebbins, *J.Phys. Chem. B* 101 (1997) 4004.
- [23] Cheng, J. et al; *Ceramics International* 39 (2013) 4055-4062.
- [24] D.De Sousa Meneses et al. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) pp 5301-5308.
- [25] Y.Ohashi, L.W.Finger, *Am.Miner.* 63 (1978) 274-288.
- [26] *IR spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO₄ tetrahedra and AlO₆ octahedra* , *Spectrochimica acta*, 1967 , vol.23A, pp.2127-2143.

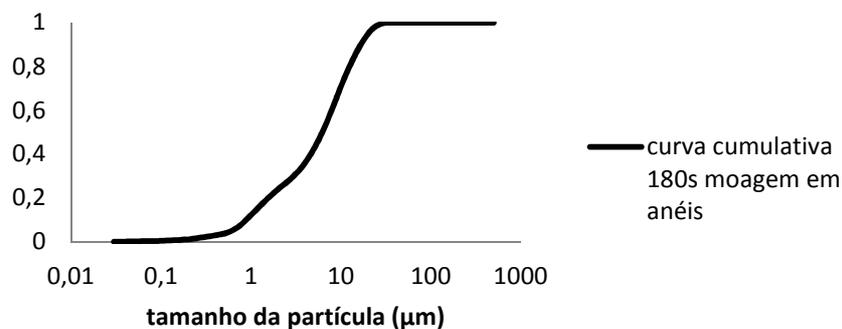
- [27] S.A. MacDonald, C.R. Schardt, D.J. Masiello, J.H. Simmons, *J. Non-Cryst. Solids* 275 (2000) 72.
- [28] B. Mihailova, L. Kontantinov, E. Dinolova, *J. Non-Cryst. Solids* 191 (1995) 79.
- [29] Mendes, A. et al.; *NMR, XRD, IR and synchrotron NEXAFS spectroscopic studies of OPC and OPC/slag cement paste hydrates*; *Materials and Structures* (2011) 44:1773-1791
- [30] I. Lecomte et al.; *Journal of the European Ceramic Soc.* 26 (2006) 3789-3797.
- [31] Schneider, J. et al.; *Journal of Non-Crystalline Solids* 273(2000)8-18.
- [32] Zanotto, E.D.; Muller, E.; *J. Non-Cryst. Solids* 130 (1991) 220.
- [33] <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/e/ea/Wollastonite-cell.png/120px-Wollastonite-cell.png> [citado em Julho 2014]
- [34] <http://www.uwgb.edu/dutchs/petrology/WollastoniteStructure.HTM> [citado em Julho 2014]
- [35] Hansen et al.; *29Si MAS NMR Spectroscopy in calcium silicates* *Inorg.chem.* 2003, 42, 2368-2377.
- [36] http://lges.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lges_meprotec_densidade_arquimedes.pdf [citado em Maio 2014]
- [37] <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABW-MAJ/infravermelho-proximo> [Em Setembro 2014]
- [38] P.J. Hore, *Nuclear Magnetic Resonance Oxford Chemistry Primers* (1995).
- [39] Nunes, Teresa; (Outubro 2014) *Introduction to Solid State NMR- Part I* IST.
- [40] INTERCEMENT *Iniciación a la RMN de muestras sólidas* Madrid, 19 Novembro 2012.
- [41] http://www.dep.uminho.pt/mcpaiva/pdfs/IP_UCI_I/0607F01.pdf
- <http://www.ciul.ul.pt/~luisa/PLDTR/FLUORESCENCIA%20DE%20RAIOSS%20X.pdf> [citado em Junho 2014].
- [42] Cormack, R.; Du, J. *Molecular Dynamics simulations of soda-lime-silicate glasses*, *J. Non-Cryst. Solids* 2001, 293-295, 283-289.
- [43] Thomas, B.W.M.; Mead, R.N. Mountjoy, G.A *Molecular Dynamics study of the atomic structure of (CaO)_x(Al₂O₃)_{1-x} glass with x=0,625 close to the eutectic*. *J. Phys. Condens. Matter* 2006 18, 4697-4708.
- [44] Mead, R. N.; Mountjoy, G. A *Molecular dynamics study of the atomic structure of (CaO)_x(SiO₂)_{1-x} glasses*. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 14273–14278.
- [45] Shimizu, K.; Pensado, A.; Malfreyt, P.; Pádua, A. A. H.; Canongia Lopes, J. N. 2D or not 2D: Structural and charge ordering at the solid-liquid interface of the 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid. *Faraday Discuss.* 2012, 154, 155–169.
- [46] Pellenq et al., *A realistic molecular model of cement hydrates*, *PNAS*, September 22, 2009, vol.106 no.38, 16102-16107.
- [47] Soontrapa, C., Chen, Y., *Molecular Dynamics Potentials in Magnetite (Fe₃O₄) modeling*, *Computational Materials Science* 50 (2011) 3271-3281.
- [48] Arkundato et al. *Molecular Dynamics simulation on iron corrosion-reduction in high temperature molten lead-bismuth eutectic*, *Turkish Journal of Physics* (2013)
- [49] Cormack, A.N., Cao, Y., *Molecular Dynamics simulation of glasses*, *Molecular engineering* 6:183-227, Kluwer Academic Publishers (1996).

- [50]Bauchy,M., *Structural,vibrational and elastic properties of a calcium aluminosilicate glass from molecular dynamics simulations: The role of the potential*(**2014**)
Massachusetts Institute of Technology.
- [51]Winkler,A., Horbach,J., Kob,W., Binder,K., *Structure and diffusion in amorphous aluminum silicate:A molecular dynamics computer simulation*,The journal of chemical physics 120,384 (**2004**).

Anexos

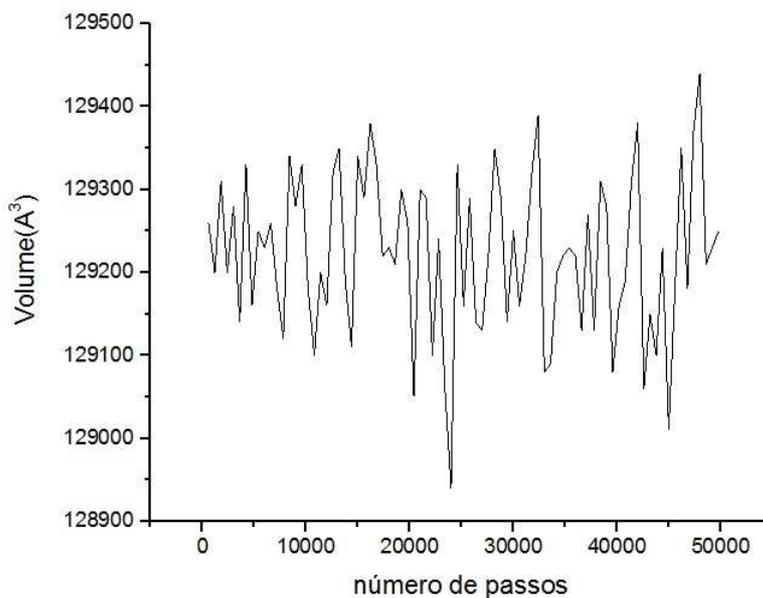
Anexo 1 Curva granulométrica de clínquer amorfo 180 segundos em moinho de anéis.

curva cumulativa 180s moagem em anéis



Anexo Gráfico 1 Curva cumulativa granulométrica 180s em moagem de anéis

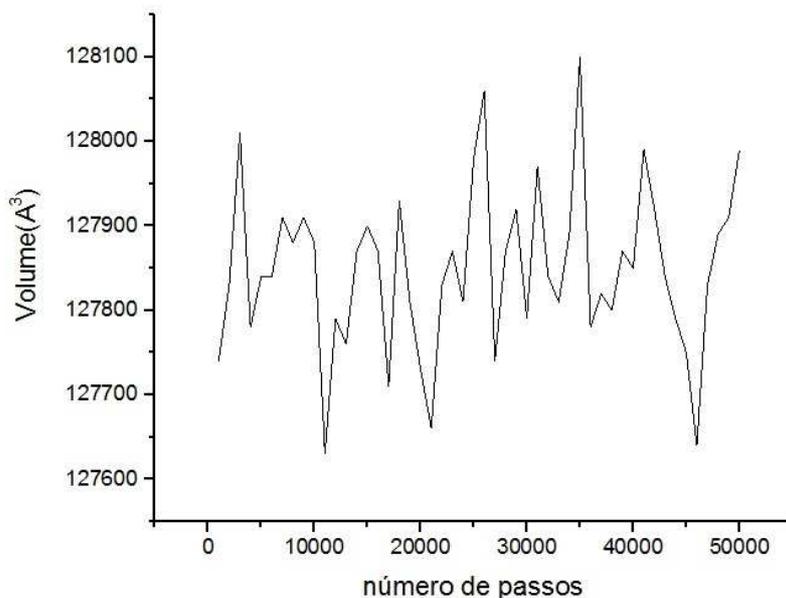
Anexo 2 Volume obtido por simulação computacional para amostra de rácio C/S 0.8



Anexo Gráfico 2 Volume (Å^3) obtido por simulação computacional da amostra com rácio C/S 0.8.

Multiplicando o valor obtido do volume por um factor de conversão de 1×10^{-24} , obtêm-se um volume de $(1,29 \pm 0,00097) \times 10^{-19} \text{ cm}^3$.

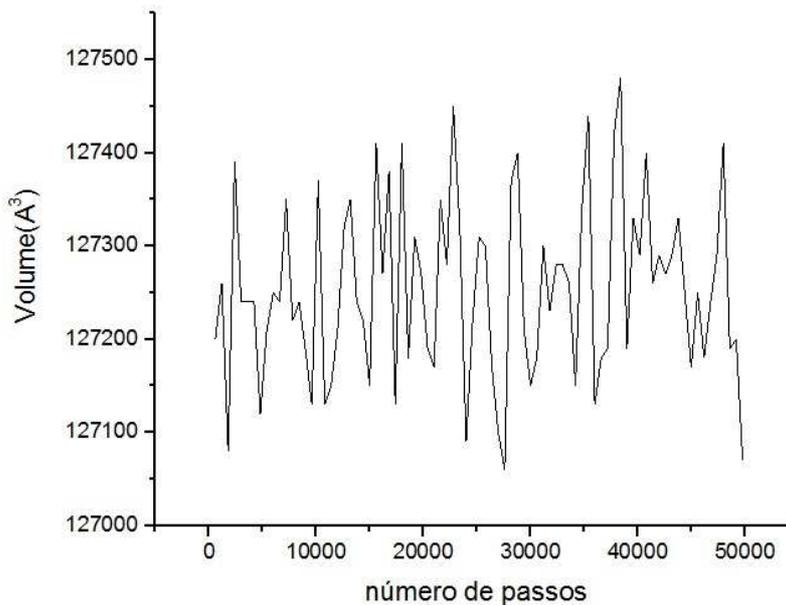
Anexo 3 Volume obtido por simulação computacional para a amostra de rácio C/S 1.0



Anexo Gráfico 3 Volume (Å³) obtido por simulação computacional da amostra com rácio C/S 1.0.

Multiplicando o valor obtido do volume por um factor de conversão de 1×10^{-24} , obtêm-se um volume de $(1,28 \pm 0,00098) \times 10^{-19} \text{ cm}^3$.

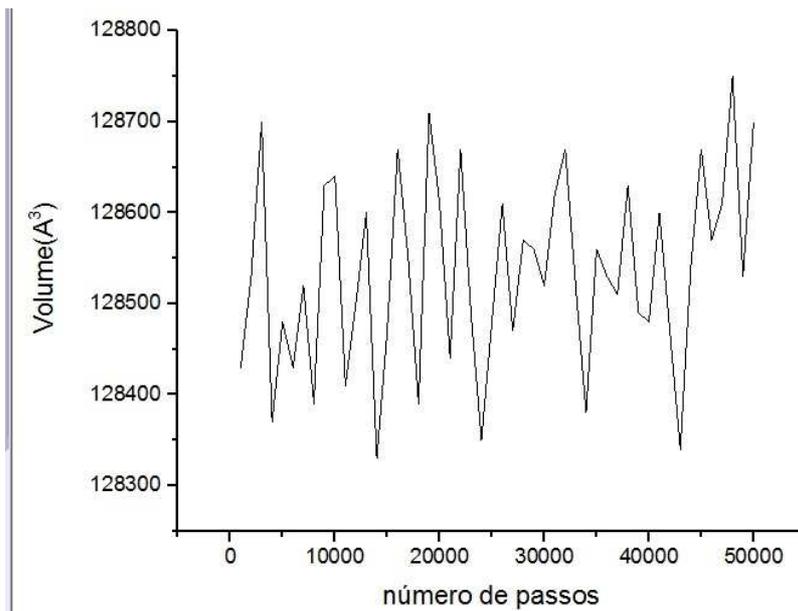
Anexo 4 Volume obtido por simulação computacional para amostra de rácio C/S 1.1



Anexo Gráfico 4 Volume (Å³) obtido por simulação computacional da amostra com rácio C/S 1.1.

Multiplicando o valor obtido do volume por um factor de conversão de 1×10^{-24} , obtêm-se um volume de $(1,27 \pm 0,00096) \times 10^{-19} \text{ cm}^3$.

Anexo 5 Volume obtido por simulação computacional para amostra de rácio C/S 1.25



Anexo Gráfico 5 Volume (Å³) obtido por simulação computacional da amostra com rácio C/S 1.25.

Multiplicando o valor obtido do volume por um factor de conversão de 1×10^{-24} , obtêm-se um volume de $(1,29 \pm 0,0011) \times 10^{-19} \text{ cm}^3$.

Anexo 6 Cálculo do desvio padrão

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})}{n - 1}}$$

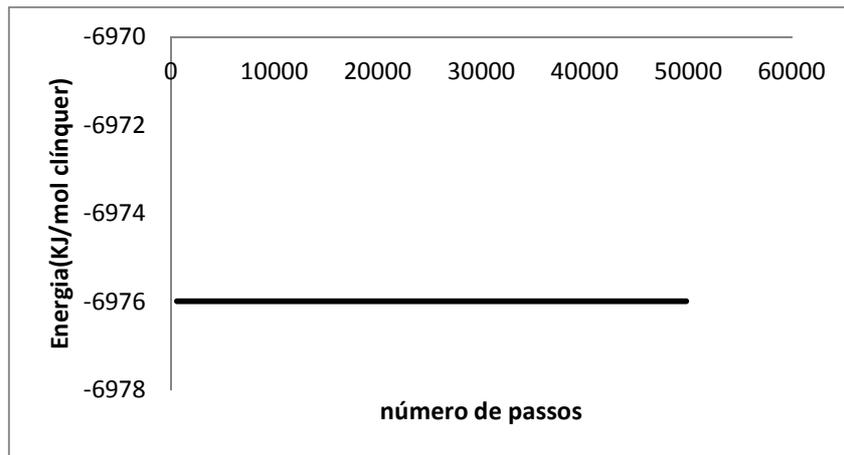
Onde x_i é o valor de cada volume no passo i , \bar{x} é o valor médio e n o número total de passos.

Anexo 7 Cálculo do erro percentual

$$e = \frac{|X_{exp} - X_{simulado/teórico}|}{X_{simulado/teórico}} \times 100$$

Onde X representa o valor, X_{exp} o valor experimental das amostras produzidas laboratorialmente e $X_{simulado}$ o valor obtido na simulação computacional, $X_{teórico}$ representa o valor pretendido teoricamente.

Anexo 8 Energia e Energia média do sistema. Simulação de rácio C/S 0.8 e 3% (massa) Al.

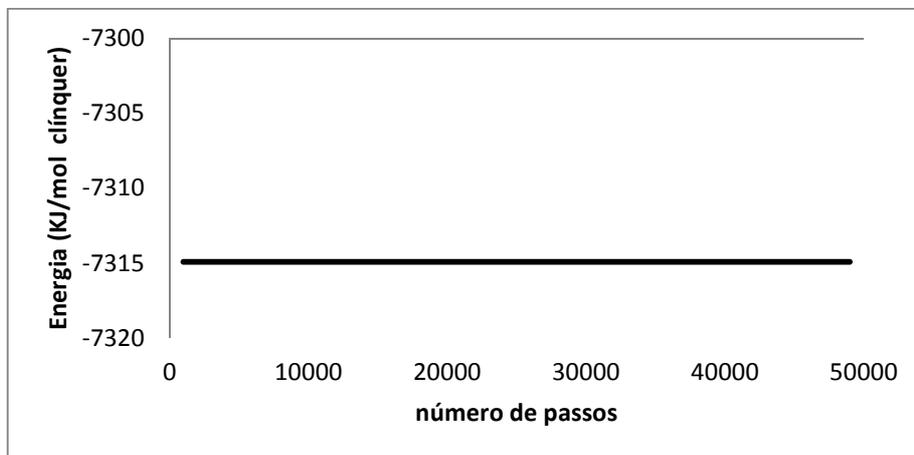


Anexo Gráfico 6 Energia e Energia média do sistema de Rácio C/S 0.8 com 3% em massa de Al.

Anexo Tabela 1 Valores obtidos por simulação para a amostra C/S 0.8 com 3% massa em Al.

Número partículas de Si	1999
E(Kj/mol simulação)	-13945000
E(Kj/mol clínquer)	-6975,988

Anexo 9 Energia e Energia média do sistema. Simulação de rácio C/S 1.0 e 3% (massa) Al.

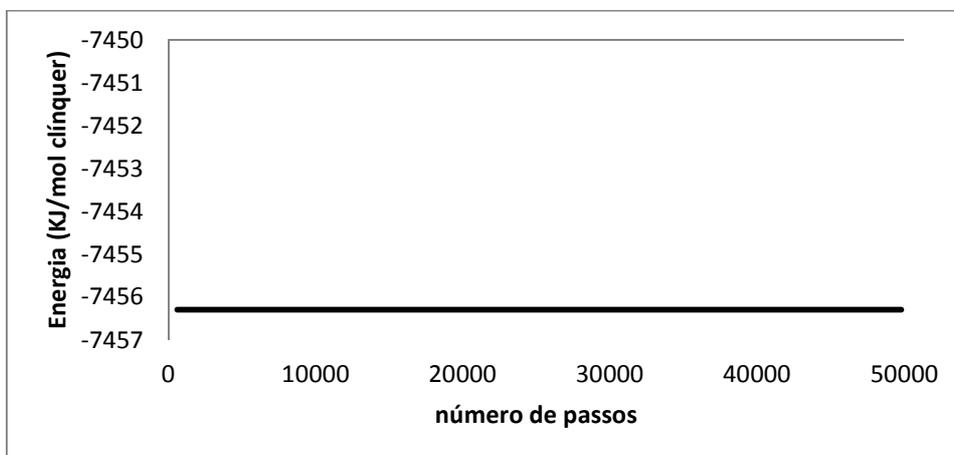


Anexo Gráfico 7 Energia e Energia média do sistema de Rácio C/S 1.0 com 3% em massa de Al.

Anexo Tabela 2 Valores obtidos por simulação para a amostra C/S 1.0 com 3% massa em Al.

Número de partículas de Si	1791
E(KJ/mol simulação)	-13101000
E(KJ/mol clínquer)	-7314,908

Anexo 10 Energia e Energia média do sistema. Simulação de rácio C/S 1.1 e 3% (massa) Al.

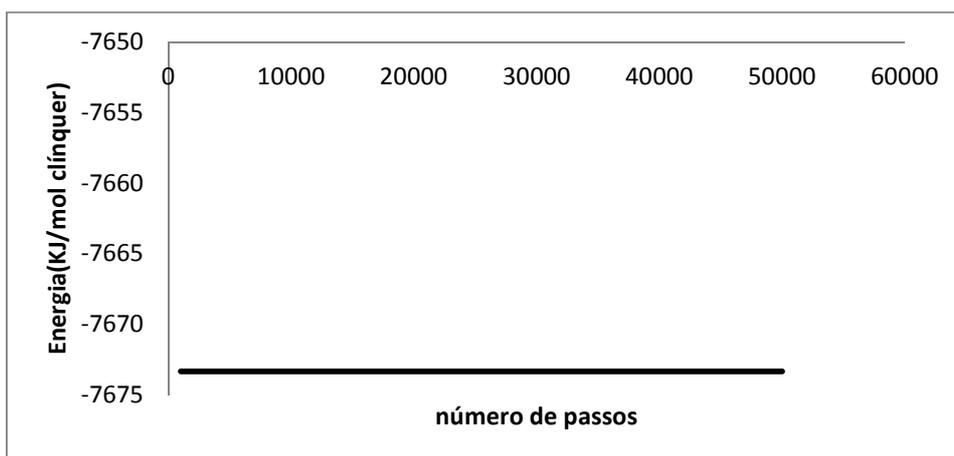


Anexo Gráfico 8 Energia e Energia média do sistema de Rácio C/S 1.1 com 3% em massa de Al.

Anexo Tabela 3 Valores obtidos por simulação para a amostra C/S 1.1 com 3% massa em Al.

Número de partículas de Si	1716
E(KJ/mol simulação)	-12795000
E(KJ/mol clínquer)	-7456,29

Anexo 11 Energia e Energia média do sistema. Simulação de rácio C/S 1.25 e 3% (massa) Al.



Anexo Gráfico 9 Energia e Energia média do sistema de Rácio C/S 1.25 com 3% em massa de Al.

Anexo Tabela 4 Valores obtidos por simulação para a amostra C/S 1.25 com 3% massa em Al.

Número de partículas de Si	1650
E(KJ/mol simulação)	-12661000
E(KJ/mol clínquer)	-7696,97

