

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

**Aluminatos tricálcico cúbico e ortorrômbico: análise da
hidratação *in situ* e produtos formados**

Ana Paula Kirchheim

Porto Alegre
Junho 2008

ANA PAULA KIRCHHEIM

**ALUMINATOS TRICÁLCICOS CÚBICO E ORTORRÔMBICO:
ANÁLISE DA HIDRATAÇÃO *IN SITU* E PRODUTOS
FORMADOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA. Orientação: Prof.^a Dr.^a Denise Carpena Coitinho Dal Molin. Co-orientação: Prof. Dr. Paulo José Melaragno Monteiro

Porto Alegre
2008

K58a Kirchheim, Ana Paula
Aluminatos tricálcico cúbico e ortorrômbico : análise da hidratação
in situ e produtos formados / Ana Paula Kirchheim. – 2008.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Civil. Porto Alegre, BR-RS, 2008.

Orientadora: Prof^a. Dra. Denise Carpena Coitinho Dal Molin
Co-orientador: Prof. Dr. Paulo José Melaragno Monteiro

1. Cimento – Ensaios. 2. Cimento Portland branco - Ensaios I. Dal
Molin, Denise Carpena Coitinho, orient. II. Monteiro, Paulo José
Melaragno, co-orient. III. Título.

691.32(043)

ALUMINATOS TRICÁLCICO CÚBICO E ORTORRÔMBICO: ANÁLISE DA HIDRATAÇÃO *IN SITU* E PRODUTOS FORMADOS

Esta tese de doutorado foi julgada adequada para a obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA, Construção, e aprovada em sua forma final pelos professores orientadores e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 16 de junho de 2008

Prof. Denise Carpena Coitinho Dal Molin
Dr. pela Universidade de São Paulo
orientador

Prof. Paulo José Melaragno Monteiro
PhD. pela *University of California, Berkeley*
co-orientador

Prof. Fernando Schnaid
Coordenador do PPGEC/UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof. Maria Alba Cincotto (USP)
Dr. pela Universidade de São Paulo

Prof. Denise Antunes da Silva (UFSC)
Dr. pela Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Ruth Hinrichs (UFRGS)
Dr. pela *Universitat Erlangen-Nurnberg*

Prof. Luiz Carlos Pinto da Silva Filho (UFRGS)
Dr. pela *University of Leeds*

Dedico este trabalho aos meus pais, Inez e Ariberto, por todo carinho e amor. E também ao Maurício, meu companheiro de todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Quatro anos se passaram e certamente em duas folhas não caberão todas as pessoas que me ajudaram e o tamanho do meu agradecimento por elas! Acima de tudo, grandes pessoas, grandes vontades, corações imensos e infinita dedicação a pesquisa!!!

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus orientadores, Denise e Paulo, que são exemplos de competência, simplicidade e amizade. Tudo que conquisto e já conquistei são frutos da boa orientação de vocês.

Aos meus pais, Ariberto e Inez, que sempre estiveram ao meu lado me apoiando na busca de meus ideais. Aos meus manos, Ítalo e Tiago, e cunhadinhas, Chely e Jenny, pelo amor de família!!

Ao Maurício, meu noivo, meu amor, que esteve do meu lado todo segundo, longe ou perto, apoiando, ouvindo, me fazendo feliz! Te amo lindo! Também aos seus pais, Aldo e Conceição, por todo apoio e carinho.

Ao Maurício Mancio, colega de trabalho e de chimarrão (em Berkeley), amigo e exemplo de pessoa. Obrigada por todo apoio e amizade que me deste sempre.

À turma maravilhosa de Berkeley, brasileiros e estrangeiros, que foram companheiros de muitas festas, conversas, almoços no *La Vals* e *La Burrita*, cafés no bar da esquina, jantadas fenomenais com viola e cantorias. Não caberia aqui o nome de todos que passaram, e sei muito bem que eles sabem o quanto foram importantes pra mim! Não tenho palavras para agradecer, era uma família!

À turminha de Materiais da *MatCave* em Berkeley. Nossa! quanta troca de cultura, almoços juntos na sala, conversas e mímicas!! Amigos inesquecíveis: Margarita (chipre), Josh (americano), Rosie (coreana) e seu cão Snowy, Cruz (americano), Paulon (brasileiro), Haroldo (brasileiro), Jae (coreano), Fariboz (iraniano), Valeri (armênio), Maria Isabel (espanhola) e muitos outros que passaram!

Agradeço muito aos inventores da *internet*, *web cam*, microfones, *skype*, *msn*, *google talk*, *orkut*, e todos os outros programas que utilizei pra falar com meus amigos, pais e namorado enquanto estive fora do Brasil. Além de possibilitar o contato de tantas pessoas pelo mundo que me orientaram com seus conhecimentos *on-line* até o final da tese.

À Denise Antunes da Silva que, além de sempre estar disposta a ajudar, me ensinou muito e me acalmou toda vez que me desesperei por não entender algumas coisas, obrigada pela amizade!

À turma da *Universitat Politècnica de Catalunya, Departament de Ingeniería de la Construcción*, Barcelona, Prof. Ignasi Casanova, Pinar, Jordi, os brasileiros da turma ao lado, e principalmente ao Victor e ao Oscar, que me ajudaram nos ensaios de reologia.

À turma do *Laurence Berkeley National Laboratory*, Anne e Ho pela ajuda e pela paciência, e principalmente ao Peter Fisher, que estava sempre pronto a ajudar, dia ou noite, e durante os finais de semana!!!

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas, por possibilitar as análises de difração em tempo real, e por todo custeio dos ensaios, alimentação, hospedagem e viagem. Agradeço também ao coordenador da Linha Fábio Furlan Ferreira, por me ensinar a utilizar o equipamento e aos colegas Adriana Augustin e Daniel Pagnussat, pelo auxílio nos experimentos e companheirismo nas várias horas sem dormir.

Às pessoas que, com muita conversa técnica e disposição, promoveram discussões sobre o tema de pesquisa, me auxiliando com suas idéias: Luciano Gobbo, a turma do Museu Iberê, Prof. Bis, Prof. Bonin, Prof. Mehta, Juarez Hoppe Filho e Andréa Betioli.

Obrigada Rui, da EPUSP, pelos ensaios de calorimetria e TG.

À turma do LACER/UFRGS, Felipe, Gabriela, Bruna e Raquel pelos ensaios e todo apoio. Especialmente ao Antônio, pelas horas de boa vontade!!

Gostaria de fazer um agradecimento especial à professora Maria Alba, que, com muita disposição e atenção, me orientou muito neste último ano!

Obrigada Ruth por toda força e apoio!

Às minhas amigas queridas, amigas diárias, imprescindíveis e amáveis, ambas longe, mas perto em pensamentos e saudade, Juliana e Vanessa!! À Dóris e Cris Pauletti, amigas de toda hora! A confiança que tenho em vocês e o tanto que gosto de vocês é algo que levarei para a vida inteira!

À toda turma do NORIE e do LEME, companheiros do dia a dia: Simone Gusson, Franciele Tiecher, Cristiano Richter, Paulo Salvador, Lucília, Geilma, Paulo Fifi, Daniel, Lu Cordeiro, Ângela e todos aqueles que passaram e que continuam guardados nas lembranças: Estela, Mônica, Simone, Leila, Larissa, Edna, Márcia, Marlova, Fernanda, Águida, Lu Pandolfo, Adriana Silveira...entre muitos outros.

À Capes, pelo financiamento da bolsa de doutorado no Brasil e no Exterior na primeira etapa. Ao CNPq pela bolsa na segunda etapa do doutorado. Ao PPGEC/NORIE/UFRGS, por todo suporte!

À todas as pessoas que estiveram ao meu lado nestes 4 anos, que, por problemas de espaço não consegui agradecer aqui! Obrigada aos amigos que proporcionaram muitos momentos de divertimento e *relax*!

À Deus, obrigada por iluminar o meu caminho!

*"The most exciting phrase to hear in science,
the one that heralds new discoveries,
is not '**Eureka!**' (I found it!)
but '**That's funny ...**'"*

Isaac Asimov

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	15
LISTA DE TABELAS.....	21
RESUMO.....	22
ABSTRACT.....	23
1 INTRODUÇÃO.....	24
1.1 IMPORTÂNCIA E JUSTIFICATIVA DO TEMA.....	24
1.2 CONTEXTUALIZAÇÃO DAS PESQUISAS NA ÁREA.....	28
1.3 OBJETIVO.....	30
1.4 ESTRUTURA DA PESQUISA.....	31
2 ALUMINATOS TRICÁLCICOS: ESTRUTURAS CRISTALINAS E PRODUTOS FORMADOS NA HIDRATAÇÃO.....	32
2.1 INTRODUÇÃO À CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND.....	32
2.2 ESTRUTURAS CRISTALINAS DOS ALUMINATOS TRICÁLCICO.....	36
2.2.1 Estrutura cristalina cúbica (C_3A e ortorrômbica ($Na-C_3A$)).....	39
2.2.2 Reatividade dos aluminatos tricálcicos cúbico e ortorrômbico.....	42
2.3 PRODUTOS DA HIDRATAÇÃO DOS ALUMINATOS TRICÁLCICOS.....	45
2.3.1 Hidratação do C_3A cúbico e ortorrômbico na ausência de sulfatos.....	47
2.3.1.1 Mecanismo da reação.....	47
2.3.1.2 Morfologia dos produtos formados.....	51
2.3.2 Hidratação do C_3A cúbico e ortorrômbico na presença de sulfatos.....	53
2.3.2.1 Mecanismo da reação.....	54
2.3.2.2 Importância do tipo e teor de sulfatos de cálcio na reação.....	58
2.3.2.3 Morfologia dos produtos formados.....	65
2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO.....	72
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	73

3.1 ESCOPO DA PESQUISA.....	73
3.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	74
3.3 FASE 1 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS NO ESTADO ANIDRO.....	76
3.3.1 Difração de Raios X.....	77
3.3.1.1 Considerações gerais sobre a técnica.....	77
3.3.1.2 Procedimento experimental adotado.....	78
3.3.2 Análise Termogravimétrica.....	78
3.3.2.1 Considerações gerais sobre a técnica.....	78
3.3.2.2 Procedimento experimental adotado.....	79
3.3.3 Granulometria a Laser.....	80
3.3.3.1 Considerações gerais sobre a técnica.....	80
3.3.3.2 Procedimento experimental adotado.....	81
3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	81
3.3.4.1 Considerações gerais sobre a técnica.....	81
3.3.4.2 Procedimento experimental adotado.....	81
3.4 FASE 2 – ANÁLISE DA HIDRATAÇÃO DOS ALUMINATOS EM SOLUÇÃO.....	82
3.4.1 Microscopia por Raios X Moles.....	83
3.4.1.1 Considerações gerais sobre a técnica.....	83
3.4.1.2 Procedimento experimental adotado.....	90
3.4.1.3 Proporção de mistura.....	94
3.4.2 Difração de Raios X in situ.....	96
3.4.2.1 Considerações gerais sobre a técnica.....	96
3.4.2.2 Procedimento experimental adotado.....	99
3.4.2.3 Proporção de mistura.....	101
3.5 FASE 3 – INVESTIGAÇÃO QUALITATIVA DOS PRODUTOS FORMADOS PELA HIDRATAÇÃO DO C ₃ A NA PRESENÇA DE GIPSITA.....	101
3.5.1 Difração de Raios X in situ.....	101
3.5.1.1 Considerações gerais sobre a técnica.....	101

3.5.1.2 Procedimento experimental adotado.....	102
3.5.1.3 Proporção de mistura.....	102
3.5.2 Calorimetria de Condução.....	102
3.5.2.1 Considerações gerais sobre a técnica.....	102
3.5.2.2 Procedimento experimental adotado.....	103
3.5.2.3 Proporção de mistura.....	103
3.5.3 Análise termogravimétrica.....	104
3.5.3.1 Considerações gerais sobre a técnica.....	104
3.5.3.2 Procedimento experimental adotado.....	104
3.6 FASE 4 – ANÁLISE DOS PRODUTOS FORMADOS E MÓDULO DE ARMAZENAMENTO.....	105
3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	105
3.6.1.1 Procedimento experimental adotado.....	105
3.6.1.2 Proporção de mistura.....	105
3.6.2 Difração de raios x.....	106
3.6.2.1 Procedimento experimental adotado.....	106
3.6.3 Ensaio Oscilatórios.....	106
3.6.3.1 Considerações gerais sobre a técnica.....	107
3.6.3.2 Procedimento experimental adotado.....	108
3.6.3.3 Proporção de mistura.....	110
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	111
4.1 FASE 1 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS NO ESTADO ANIDRO.....	112
4.1.1 Difração de raios x.....	112
4.1.1.1 C ₃ A cúbico e C ₃ A ortorrômbico.....	112
4.1.1.2 Gipsita e Hidróxido de Cálcio.....	114
4.1.2 Análise Termogravimétrica.....	114
4.1.2.1 C ₃ A cúbico e ortorrômbico.....	114
4.1.2.2 Gipsita e Hidróxido de Cálcio.....	117

4.1.3 Granulometria à laser.....	117
4.1.3.1 C ₃ A cúbico e C ₃ A ortorrômbico.....	117
4.1.3.2 Gipsita e Hidróxido de Cálcio.....	119
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	121
4.1.5 Considerações da Fase 1.....	121
4.2 FASE 2 – ANÁLISE DA HIDRATAÇÃO DOS ALUMINATOS EM SOLUÇÃO.....	122
4.2.1 Microscopia por Raios X Moles.....	123
4.2.1.1 Relação solução/aluminato inicial = 5 ml/g.....	123
4.2.1.2 Relação solução/aluminato inicial = 10 ml/g.....	130
4.2.1.3 Relação solução/aluminato inicial = 50 ml/g.....	136
4.2.1.4 Discussões.....	144
4.2.2 Difração de Raios X in situ.....	148
4.2.2.1 Relação solução/aluminato inicial = 5 ml/g.....	148
4.2.2.2 Relação solução/aluminato inicial = 10 e 50 ml/g.....	152
4.2.2.3 Discussões.....	152
4.2.3 Considerações da Fase 2.....	154
4.3 FASE 3 – ANÁLISE DA HIDRATAÇÃO DOS ALUMINATOS COM DIFERENTES TEORES DE GIPSITA.....	155
4.3.1 Difração de Raios X in situ.....	155
4.3.1.1 Relação C ₃ A:gipsita = 1:1,9.....	155
4.3.1.2 Relação C ₃ A:gipsita = 1:0,6.....	159
4.3.1.3 Discussões.....	163
4.3.2 Calorimetria de Condução.....	164
4.3.2.1 Na ausência de gipsita.....	164
4.3.2.2 Na presença de gipsita.....	167
4.3.2.3 Discussões.....	173
4.3.2.4 Comparação dos resultados na ausência e na presença de gipsita.....	174
4.3.2.5 Discussões.....	176

4.3.3 Análise termogravimétrica.....	177
4.3.3.1 Na ausência de gipsita.....	179
4.3.3.2 Na presença de gipsita.....	181
4.3.3.3 Comparação dos resultados na ausência e na presença de gipsita.....	182
4.3.4 Considerações da Fase 3.....	184
4.4 FASE 4 – ANÁLISE DOS PRODUTOS FORMADOS E MÓDULO DE ARMAZENAMENTO.....	185
4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios X.....	185
4.4.1.1 C ₃ A cúbico.....	186
4.4.1.2 C ₃ A cúbico com adição de 10% de CH.....	188
4.4.1.3 C ₃ A ortorrômbico.....	189
4.4.1.4 C ₃ A ortorrômbico com adição de 10% de CH.....	191
4.4.1.5 Discussões.....	193
4.4.2 Ensaio Oscilatório.....	194
4.4.2.1 C ₃ A cúbico e ortorrômbico.....	194
4.4.2.2 Discussões.....	195
4.4.3 Considerações da Fase 4.....	196
4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO.....	196
5. CONCLUSÕES.....	199
5.1 CONSIDERAÇÕES QUANTO AS TÉCNICAS UTILIZADAS.....	199
5.2 CONSIDERAÇÕES QUANTO AOS RESULTADOS ENCONTRADOS.....	200
5.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	208
5.4 RECOMENDAÇÕES PARA ESTUDOS FUTUROS.....	209
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	210
ANEXO I RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	221

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: produção mundial de cimento Portland, período 1990-2050.....	24
Figura 2.1: estágios da hidratação.....	34
Figura 2.2: porcentagens necessárias de K_2O e Na_2O para formação de cada aluminato.....	39
Figura 2.3: modelo da estrutura atômica dos aluminatos.....	40
Figura 2.4: partes do padrão para DRX de clínquer contendo C_3A cúbico e ortorrômbico.....	41
Figura 2.5: imagens de microscópio óptico.....	42
Figura 2.6: diagrama de equilíbrio das fases $CaO-Al_2O_3-H_2O$	47
Figura 2.7: diagrama de equilíbrio das fases $CaO-Al_2O_3-SO_3-H_2O$	47
Figura 2.8: hidratação <i>in situ</i> do C_3A na ausência de gipsita.....	48
Figura 2.9: quantificação dos produtos da hidratação do C_3A na ausência de gipsita ao longo do tempo.....	48
Figura 2.10: variação da condutividade durante a hidratação do C_3A em água a $25^\circ C$..	49
Figura 2.11: difratogramas da análise da hidratação do C_3A em água a $25^\circ C$, mostrando a formação das fases em diferentes tempos.....	49
Figura 2.12: difratogramas obtidos a partir de pastas hidratadas de C_3A na ausência de gipsita.....	50
Figura 2.13: difratogramas ao longo do tempo com aumento de temperatura da hidratação do C_3A ortorrômbico na ausência de sulfato de cálcio.....	51
Figura 2.14: esquema da morfologia e composição observada através da hidratação do C_3A em água, em função do tempo e temperatura.....	51
Figura 2.15: gel amorfo cobrindo os grãos de C_3A nos primeiros instantes da hidratação.....	52
Figura 2.16: placas hexagonais de aluminato de cálcio hidratado formando no gel amorfo que cobre os grãos de C_3A . $a/c=5$. 0% de gipsita.....	53
Figura 2.17: micrografia do gel amorfo, placas hexagonais do aluminatos de calcio hidratado e do C_3AH_6 na superfície do C_3A . 8 horas de hidratação. $a/c=5$. 0% de gipsita.....	53
Figura 2.18: micrografia da microestrutura da pasta endurecida de clínquer hidratado sem adição de sulfato de cálcio. $a/c=0,45$. 30 minutos de hidratação.....	53

Figura 2.19: descrição esquemática dos estágios da hidratação.....	54
Figura 2.20: quantidade de calor liberado ao longo do tempo – estágios da hidratação	54
Figura 2.21: influência do CO ₂ na hidratação do C ₃ A em cimentos Portland.....	57
Figura 2.22: grau de dissolução da gipsita, hemidrato, anidrita solúvel e anidrita natural.....	59
Figura 2.23: curvas da evolução de calor durante a hidratação do C ₃ A+gipsita (diferentes percentuais) em soluções saturadas de hidróxido de cálcio.....	60
Figura 2.24: evolução de calor de pastas de C ₃ A + 40% gipsita versus C ₃ A puro (água/materiais secos=0,6).....	61
Figura 2.25: difratogramas de pastas hidratadas de C ₃ A em presença de sulfatos (sulfato/C ₃ A=0,62) de 1 a 28 dias.....	62
Figura 2.26: difratogramas de pastas hidratadas de C ₃ A em presença de sulfatos (sulfato/C ₃ A=1,89) de 1 a 28 dias.....	62
Figura 2.27: gráfico de vários difratogramas da pasta de C ₃ A-gipsita-H ₂ O, hidratados no intervalo de temperatura de 25°C a 120°C.....	63
Figura 2.28: gráfico de vários difratogramas da pasta de C ₃ A ortorrômbico-gipsita-H ₂ O, hidratados no intervalo de temperatura de 25°C a 120°C.....	64
Figura 2.29: fases calculadas a partir da hidratação de misturas de C ₃ A, CH e teores variados de sulfato (SO ₃ /Al ₂ O ₃) e carbonatos (CO ₂ /Al ₂ O ₃) em 25°C.....	65
Figura 2.30: desenho esquemático da fase Aft.....	65
Figura 2.31: desenho esquemático da fase Aft.....	65
Figura 2.32: cristais de etringita curtos e espessos desenvolvendo-se próximo a grandes cristais de gipsita. 5 minutos de hidratação. a/c=5. 25% de gipsita.....	67
Figura 2.33: agulhas de etringita cobrindo grãos de C ₃ A. 400 minutos de hidratação. a/c=5. 25% de gipsita.....	67
Figura 2.34: placas irregulares de monossulfoaluminato formados a partir de agulhas de etringita. 8 horas de hidratação. a/c=5. 25% de gipsita.....	67
Figura 2.35: gel cobrindo partículas de C ₃ A. 10 minutos de hidratação.....	67
Figura 2.36: cristais de etringita. 15 horas de hidratação.....	67
Figura 2.37: formação dos cristais de etringita em uma solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita com adição de C ₃ A cúbico.....	68

Figura 2.38: placas hexagonais de monossulfoaluminato, com agulhas de etringita remanescente.....	68
Figura 2.39: morfologia dos produtos formados apos 3 minutos de hidrataçao.....	69
Figura 2.40: placas de monossulfoaluminato e agulhas de etringita. 2 dias de hidrataçao.....	69
Figura 2.41: micrografias de MEV de amostras secas obtidas quando sinterizadas e após o fim das analises.....	70
Figura 2.42: etringita formada a um pH de 9,5 sob precipitaçao de uma soluçao diluıda.....	71
Figura 2.43: etringita formada a um pH de 12,5 sob precipitaçao de uma soluçao diluıda.....	71
Figura 2.44: etringita formada a um pH de 12,5 sob precipitaçao de uma soluçao concentrada.....	71
Figura 2.45: relaçao comprimento-espessura dos cristais de etringita formados sob diferentes Ph.....	71
Figura 3.1: fluxograma do programa experimental.....	75
Figura 3.2: desenho esquemático das linhas de luz do ALS.....	84
Figura 3.3: vista interna do ALS – anel de armazenamento.....	84
Figura 3.4: esquema do funcionamento do XM-1.....	85
Figura 3.5: esquema geométrico de uma zona de Fresnel.....	86
Figura 3.6: micrografia da parte interna da zona de Fresnel.....	86
Figura 3.7: comprimento de atenuaçao dos raios x da água, C ₃ A ortorrômico (Na-C ₃ A), C ₃ A cúbico (C ₃ A), gipsita e hidróxido de cálcio (CH) em funçao da energia fóton e comprimento de onda.....	89
Figura 3.8: preparaçao da soluçao.....	91
Figura 3.9: desenho esquemático do porta-amostras para analises de amostras úmidas.....	91
Figura 3.10: aparência das membranas utilizadas.....	92
Figura 3.11: etapas da preparaçao da amostra.....	92
Figura 3.12: montagem da amostra.....	93
Figura 3.13: microscópios auxiliares para encontrar o foco nas amostras.....	93
Figura 3.14: etapas da análise das amostras.....	94

Figura 3.15: desenho esquemático do LNLS.....	96
Figura 3.16: vista do anel de armazenamento do LNLS.....	96
Figura 3.17: diagrama esquemático simplificado da linha XPD.....	98
Figura 3.18: imagens da linha XPD.....	99
Figura 3.19: preparação da amostra.....	100
Figura 3.20: montagem do porta-amostra.....	100
Figura 3.21: princípio do ensaio oscilatório com aplicação da deformação senoidal e obtenção de tensão como resposta.....	108
Figura 3.22: reômetro utilizado.....	109
Figura 3.23: detalhe do porta amostra cilíndrico.....	109
Figura 3.24: esquema do porta amostra cilíndrico.....	109
Figura 4.1: gráfico da sobreposição dos picos principais do C ₃ A cúbico e ortorrômbico no intervalo de ângulos 32,6° 2θ a 33,8° 2θ, logo após adquirido e após 2 anos de estocagem.....	112
Figura 4.2: gráfico da sobreposição dos picos principais do C ₃ A cúbico e ortorrômbico no intervalo de ângulos 46,6° 2θ a 48,5° 2θ, logo após adquirido e após 2 anos de estocagem.....	113
Figura 4.3: curvas de TG do C ₃ A cúbico em três momentos de análise.....	114
Figura 4.4: curvas de TG do C ₃ A ortorrômbico em três momentos de análise.....	115
Figura 4.5: curvas de DTG do C ₃ A cúbico em três momentos.....	115
Figura 4.6: curvas de DTG do C ₃ A ortorrômbico em três momentos.....	116
Figura 4.7: distribuição granulométrica das partículas do C ₃ A cúbico anidro.....	118
Figura 4.8: distribuição granulométrica das partículas do C ₃ A ortorrômbico anidro.....	119
Figura 4.9: distribuição granulométrica das partículas de gipsita.....	120
Figura 4.10: distribuição granulométrica das partículas de hidróxido de cálcio.....	120
Figura 4.11: aspecto das partículas dos aluminatos anidro por Microscopia Eletrônica de Varredura. 1000x.....	121
Figura 4.12: quantidade de água quimicamente combinada no C ₃ A exposto a diferentes UR durante 6 meses.....	121
Figura 4.13: imagens <i>in situ</i> da hidratação de partículas de C ₃ A cúbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 5$ ml/g.....	123

Figura 4.14: imagens <i>in situ</i> da hidratação de partículas de C ₃ A cúbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 5 \text{ ml/g}$	124
Figura 4.15: imagens <i>in situ</i> da hidratação de partículas de C ₃ A cúbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e 50% da saturação de gipsita. $s/a_{inicial} = 5 \text{ ml/g}$	125
Figura 4.16: imagens <i>in situ</i> da hidratação de partículas de C ₃ A ortorrômbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 5 \text{ ml/g}$	127
Figura 4.17: imagens <i>in situ</i> da hidratação de partículas de C ₃ A ortorrômbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 5 \text{ ml/g}$	128
Figura 4.18: imagens <i>in situ</i> da hidratação de partículas de C ₃ A ortorrômbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 5 \text{ ml/g}$	129
Figura 4.19: imagens <i>in situ</i> da hidratação de partículas de C ₃ A cúbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 10 \text{ ml/g}$	131
Figura 4.20: imagens <i>in situ</i> da hidratação de partículas de C ₃ A cúbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 10 \text{ ml/g}$	132
Figura 4.21: imagens <i>in situ</i> da hidratação de partículas de C ₃ A cúbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 10 \text{ ml/g}$	133
Figura 4.24: imagens <i>in situ</i> da hidratação de partículas de C ₃ A ortorrômbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 10 \text{ ml/g}$	134
Figura 4.25: imagens <i>in situ</i> da hidratação de partículas de C ₃ A cúbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 50 \text{ ml/g}$	136
Figura 4.26: imagens <i>in situ</i> da hidratação de partículas de C ₃ A cúbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 50 \text{ ml/g}$	137
Figura 4.27: imagens <i>in situ</i> da hidratação de partículas de C ₃ A cúbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 50 \text{ ml/g}$	138
Figura 4.28: imagens <i>in situ</i> da hidratação de partículas de C ₃ A cúbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 50 \text{ ml/g}$	139
Figura 4.29: imagens <i>in situ</i> da hidratação de partículas de C ₃ A ortorrômbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 50 \text{ ml/g}$	140
Figura 4.30: imagens <i>in situ</i> da hidratação de partículas de C ₃ A ortorrômbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 50 \text{ ml/g}$	141
Figura 4.31: imagens <i>in situ</i> da hidratação de partículas de C ₃ A ortorrômbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 50 \text{ ml/g}$	142
Figura 4.32: hipótese sobre a influência da saturação de determinadas posições no sistema.....	143
Figura 4.33: curva de solubilidade de um material AB.....	146

Figura 4.34: difratograma da hidratação <i>in situ</i> do C ₃ A cúbico em solução saturada de gipsita e hidróxido de cálcio, relação solução/C ₃ A = 5 ml/g.....	149
Figura 4.35: difratograma da hidratação <i>in situ</i> do C ₃ A ortorrômbico em solução saturada de gipsita e hidróxido de cálcio, relação solução/C ₃ A = 5 ml/g.....	150
Figura 4.36: difratograma da hidratação <i>in situ</i> do C ₃ A cúbico em solução saturada de gipsita e hidróxido de cálcio, relação solução/C ₃ A=5 ml/g.....	151
Figura 4.37: difratograma da hidratação <i>in situ</i> do C ₃ A ortorrômbico em solução saturada de gipsita e hidróxido de cálcio, relação solução/C ₃ A = 5 ml/g.....	151
Figura 4.38: difratograma da hidratação <i>in situ</i> do C ₃ A cúbico em solução saturada de gipsita e hidróxido de cálcio, relação solução/C ₃ A = 5 ml/g.....	151
Figura 4.39: difratograma da hidratação <i>in situ</i> do C ₃ A ortorrômbico em solução saturada de gipsita e hidróxido de cálcio, relação solução/C ₃ A = 5 ml/g.....	151
Figura 4.40: difratograma da hidratação <i>in situ</i> de pastas de C ₃ A cúbico e gipsita (1:1,9) e relação água/mat. sólidos = 1,2.....	156
Figura 4.41: difratograma da hidratação <i>in situ</i> de pastas de C ₃ A ortorrômbico e gipsita (1:1,9) e relação água/mat. sólidos = 1,2.....	156
Figura 4.42: difratograma da hidratação <i>in situ</i> de pastas de C ₃ A cúbico e gipsita (1:1,9) e relação água/mat. sólidos = 1,2.....	156
Figura 4.43: difratograma da hidratação <i>in situ</i> de pastas de C ₃ A ortorrômbico e gipsita (1:1,9) e relação água/mat. sólidos = 1,2.....	156
Figura 4.44: difratograma da hidratação <i>in situ</i> de pastas de C ₃ A ortorrômbico e gipsita (1:1,9) e relação água/mat. sólidos = 1,2.	158
Figura 4.45: difratograma da hidratação <i>in situ</i> de pastas de C ₃ A ortorrômbico e gipsita (1:1,9) e relação água/mat. sólidos = 1,2.	158
Figura 4.46: difratograma da hidratação <i>in situ</i> de pastas de C ₃ A ortorrômbico e gipsita (1:1,9) e relação água/mat. sólidos = 1,2.....	158
Figura 4.47: difratograma da hidratação <i>in situ</i> de pastas de C ₃ A ortorrômbico e gipsita (1:1,9) e relação água/mat. sólidos = 1,2.....	158
Figura 4.48: difratograma da hidratação <i>in situ</i> de pastas de C ₃ A cúbico e gipsita (1:0,6) e relação água/mat. sólidos = 1,2.....	160
Figura 4.49: difratograma da hidratação <i>in situ</i> de pastas de C ₃ A ortorrômbico e gipsita (1:0,6) e relação água/mat. sólidos = 1,2.....	160
Figura 4.50: difratograma da hidratação <i>in situ</i> de pastas de C ₃ A cúbico e gipsita (1:0,6) e relação água/mat. sólidos = 1,2.....	160
Figura 4.51: difratograma da hidratação <i>in situ</i> de pastas de C ₃ A ortorrômbico e gipsita (1:0,6) e relação água/mat. sólidos = 1,2.....	160

Figura 4.52: difratograma da hidratação <i>in situ</i> de pastas de C ₃ A ortor. e gipsita (1:0,6) com relação água/materiais sólidos = 1,2.....	162
Figura 4.53: difratograma da hidratação <i>in situ</i> de pastas de C ₃ A ortor.o e gipsita (1:0,6) e relação água/materiais sólidos = 1,2.....	162
Figura 4.54: difratograma da hidratação <i>in situ</i> de pastas de C ₃ A ortor. e gipsita (1:0,6) e relação água/materiais sólidos = 1,2.....	162
Figura 4.55: difratograma da hidratação <i>in situ</i> de pastas de C ₃ A ortor. e gipsita (1:0,6) e relação água/materiais sólidos = 1,2.....	162
Figura 4.56: curvas da taxa de calor durante a hidratação de pastas de C ₃ A com água e com água saturada com hidróxido de cálcio até 24 horas de hidratação.....	164
Figura 4.57: detalhe dos três picos formados nas curvas da taxa de calor durante a hidratação de pastas de C ₃ A ortorrômico com água e com água saturada com hidróxido de cálcio até 4 horas de hidratação.....	165
Figura 4.58: curvas do calor total liberado durante a hidratação de pastas de C ₃ A com água e com água saturada com hidróxido de cálcio até 24 horas de hidratação.....	166
Figura 4.59: curvas da taxa de calor liberado durante a hidratação de pastas de C ₃ A+gipsita, em dois proporcionamentos, até 24 horas de hidratação.....	169
Figura 4.60: curvas da quantidade total de calor liberado durante a hidratação de pastas de C ₃ A+gipsita, em dois proporcionamentos, até 24 horas de hidratação.....	169
Figura 4.61: curvas da taxa de calor liberado e da quantidade total de calor liberado durante a hidratação de pastas de C ₃ A cúbico+gipsita, em dois proporcionamentos, até 24 horas de hidratação.....	170
Figura 4.62: curvas da taxa de calor e da quantidade total de calor liberado durante a hidratação de pastas de C ₃ A ortorrômico+gipsita, em dois proporcionamentos, até 24 horas de hidratação.....	172
Figura 4.63: curvas da taxa de calor e da quantidade total de calor liberado durante a hidratação de pastas de C ₃ A:gipsita - 1:0,6, até 4 e 24 horas de hidratação.....	174
Figura 4.64: curvas da taxa de calor e da quantidade total de calor liberado durante a hidratação de pastas de C ₃ A:gipsita - 1:0,6, em idades diferenciadas de hidratação.....	175
Figura 4.66: curvas comparativas de DTG e TG das pastas de C ₃ A cúbico e ortorrômico com e sem saturação de CH na água da mistura.....	180
Figura 4.65: curvas comparativas de DTG e TG das pastas de C ₃ A cúbico e ortorrômico com gipsita.....	181
Figura 4.67: curvas comparativas de DTG e TG das pastas de C ₃ A cúbico com e sem gipsita.....	183
Figura 4.68: curvas comparativas de DTG e TG das pastas de C ₃ A ortorrômico com e sem gipsita.....	184

Figura 4.69: aspecto das pastas de C_3A (cúbico e ortorrômbico) e gipsita na ausência de CaO curadas por 7 dias.....	185
Figura 4.70: micrografias da pasta de C_3A cúbico + gipsita + água com 7 dias, visualização do C_3A cúbico, gipsita e cristais de etringita.....	186
Figura 4.71: micrografias da pasta de C_3A cúbico + gipsita + água com 14 dias, visualização do C_3A cúbico, gipsita e cristais de etringita.....	187
Figura 4.72: difratogramas da pasta de C_3A cúbico + gipsita + água, aos (a) 7 dias e (b) 14 dias.....	187
Figura 4.73: micrografias da pasta de C_3A cúbico + gipsita + 10% CaO + água com 7 dias, visualização do C_3A cúbico, gipsita e cristais de etringita.....	188
Figura 4.74: micrografias da pasta de C_3A cúbico + gipsita + 10% CaO + água com 14 dias, visualização do C_3A cúbico, gipsita e cristais de etringita.....	189
Figura 4.75: difratogramas da pasta de C_3A cúbico + gipsita + 10% CaO + água, aos (a) 7 dias e (b) 14 dias.....	189
Figura 4.76: micrografias da pasta de C_3A ortorrômbico + gipsita + água com 7 dias, visualização dos cristais de etringita.....	190
Figure 4.77: micrografias feitas em MEV da pasta de C_3A ortorrômbico + gipsita + água com 14 dias, visualização dos cristais de etringita.....	190
Figura 4.78: difratogramas da pasta de C_3A ortorrômbico + gipsita + água, aos (a) 7 dias e (b) 14 dias.....	191
Figura 4.79: micrografias da pasta de C_3A ortorrômbico + gipsita + 10% CaO + água com 7 dias, visualização do C_3A ortorrômbico e cristais de etringita.....	192
Figura 4.80: micrografias da pasta de C_3A ortorrômbico + gipsita + 10% CaO + água com 14 dias, visualização do C_3A cúbico, gipsita e cristais de etringita.....	192
Figura 4.81: difratogramas da pasta de C_3A ortorrômbico + gipsita + CaO + água, aos (a) 7 dias e (b) 14 dias.....	193
Figura 4.82: módulo de armazenamento (G') de pastas de C_3A cúbico e ortorrômbico, gipsita e água.....	195

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: parâmetros de rede e estrutura cristalina para os sistemas cristalinos.....	37
Tabela 2.2: parâmetros de cela para soluções sólidas.....	38
Tabela 2.3: modificações na molécula do monossulfoaluminato.....	56
Tabela 3.1: linha do tempo da caracterização dos materiais e respectivos ensaios.....	81
Tabela 3.2: bordas de absorção de diversos elementos.....	87
Tabela 3.3: proporção de materiais das pastas.....	102
Tabela 3.4: proporção de materiais nas pastas.....	104
Tabela 3.5: proporção de materiais nas pastas.....	106
Tabela 4.1: resultados da análise de granulometria a laser.....	118
Tabela 4.2: resultados da análise de granulometria a laser.....	119
Tabela 4.3: resumo dos resultados de TG para cada pasta de C_3A cúbico.....	178
Tabela 4.4: resumo dos resultados de TG para cada pasta de C_3A ortorrômbico.....	178
Tabela 5.1: resumo dos resultados encontrados.....	202

RESUMO

Kirchheim, A. P. Aluminatos tricálcico cúbico e ortorrômbico: análise da hidratação *in situ* e produtos formados. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

A composição do clínquer controla a cinética da hidratação do cimento, devido às fases potencialmente mais reativas. O aluminato tricálcico (C_3A) é a fase que reage mais rápido quando em contato com a água, formando rapidamente os aluminatos de cálcio hidratado (C_3AH_6 , C_4AH_{19} e C_2AH_8), com a liberação de elevada quantidade de calor. Para casos práticos, o sulfato de cálcio é adicionado ao clínquer para retardar esta reação. Na presença do sulfato de cálcio, o produto formado da reação com o C_3A é o trissulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita). Geralmente, a forma cristalina do C_3A sintetizado durante o processo de clínquerização é cúbica. No entanto, o íon Na^+ , pode ser incorporado na estrutura cristalina do C_3A , em substituição ao Ca^{2+} , levando à modificação da forma cristalina de cúbica para ortorrômbica. Alguns estudos realizados apresentam interessantes resultados sobre a interferência desta fase modificada na hidratação do cimento, afetando o início de pega e a trabalhabilidade da matriz cimentícia. Os maiores problemas são observados em cimentos Portland branco onde, em função da necessidade de redução da quantidade de ferroaluminato tetracálcico (C_4AF), ocorre um incremento na quantidade de C_3A . Existe uma grande lacuna referente às características específicas de cada aluminato na ausência e na presença de gipsita e hidróxido de cálcio. Desta forma, mostra-se interessante a observação das características das fases do clínquer, principalmente quando se trata dos aluminatos, visto que este seria um passo importante no entendimento dos problemas de início de pega. O presente estudo utiliza fases puras (C_3A cúbico e ortorrômbico) sintetizadas em laboratório, para, desta forma, focar as reações independentemente, isolando-as das demais. A associação de diferentes técnicas que possibilitam avaliar a hidratação *in situ*, com dois métodos originais de análise, utilizando radiações síncrotron, bem como análise de características reológicas e utilização de técnicas clássicas possibilitaram traçar algumas contribuições. Os resultados mostraram que existem grandes diferenças na hidratação de cada aluminato, sendo o ortorrômbico mais reativo nas primeiras idades quando em presença de gipsita, formando primeiramente a etringita. Na ausência de gipsita, o C_3A cúbico se mostrou mais reativo, formando primeiro os aluminatos de cálcio hidratados e com maior liberação de calor. O hidróxido de cálcio, saturando a água da mistura, retardou as reações iniciais do C_3A ortorrômbico na ausência de gipsita e, em maiores idades, retardou a formação de etringita em pastas de C_3A com gipsita e 10% de hidróxido de cálcio.

PALAVRA CHAVE: C_3A cúbico, C_3A ortorrômbico, hidratação *in situ*, aluminatos hidratados, etringita.

ABSTRACT

Kirchheim, A. P. Cubic and orthorhombic tricalcium aluminate: analysis of in situ hydration and products. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

The clinker composition controls the kinetics of cement hydration mainly due to the presence of potentially more reactive phases. The reaction of tricalcium aluminate C_3A with water is almost immediate. Crystalline hydrates, such as C_3AH_6 , C_4AH_{19} and C_2AH_8 are quickly formed with generation of a large amount of heat. In presence of calcium sulfate, the product formed from the C_3A reaction is ettringite or high-sulfate calcium aluminate. The alkalis can be incorporated into a number of phases in the clinker and often Na_2O is taken up by the C_3A . When C_3A is synthesized in the presence of these elements, it changes its crystal lattice and the formation of the orthorhombic phases occurs. Earlier studies have already shown interesting interference from this phase on the cement hydration. Significant problems are found in white Portland cement, where the necessity of reducing the amount of tetracalcium ferroaluminate (C_4AF) leads to an increase of the C_3A content. There is a large gap in understanding the specific characteristics of each crystalline form of C_3A in presence and absence of gypsum and calcium hydroxide. Therefore, characterization of the cement phases is important, especially when it is related to the aluminates (cubic and orthorhombic), since this would be a step to further understand the setting problems. The present study uses pure phases (cubic and orthorhombic C_3A) synthesized in laboratory, to focus on the reactions independently, isolating the reactions of the others phases. The experimental research integrated two different synchrotron radiation techniques that enable the study of the hydration in situ with rheological analysis and classical techniques allowing to obtain contributions in the hydration of each C_3A . The results showed that there are significant differences in the hydration of each aluminate, and the orthorhombic C_3A is more reactive in early ages when in presence of gypsum, by forming ettringite first. In absence of gypsum the cubic C_3A was more reactive, forming first calcium aluminates hydrates and generating a higher amount of heat. The ettringite formation and the heat evolution of pastes in presence and absence of gypsum were delayed when calcium hydroxide was present in the mixture.

Key-words: cubic C_3A , orthorhombic C_3A , in situ hydration, calcium aluminates hydrates, ettringite.

1. INTRODUÇÃO

1.1. IMPORTÂNCIA E JUSTIFICATIVA DO TEMA

O concreto é o material de construção mais largamente utilizado no Mundo, sua produção anual é estimada em 12 bilhões de toneladas (Mehta e Monteiro, 2006). Para atender esta demanda, consomem-se anualmente, em torno de 9 bilhões de toneladas de agregados, 2 bilhões de toneladas de calcário e 1,7 bilhões de toneladas de cimento (Mehta, 2005). Além disso, devido ao aumento populacional e à crescente industrialização dos países em desenvolvimento, estima-se que a produção de cimento apresentará expressivo crescimento ao longo das próximas décadas, conforme ilustrado na Figura 1.1 (WBCSD, 2007). Nesta figura nota-se que, entre 1990 e 2050, a estimativa de produção de cimento, em nível mundial, apresenta crescimento superior a 500%, caso as demandas atuais forem mantidas.

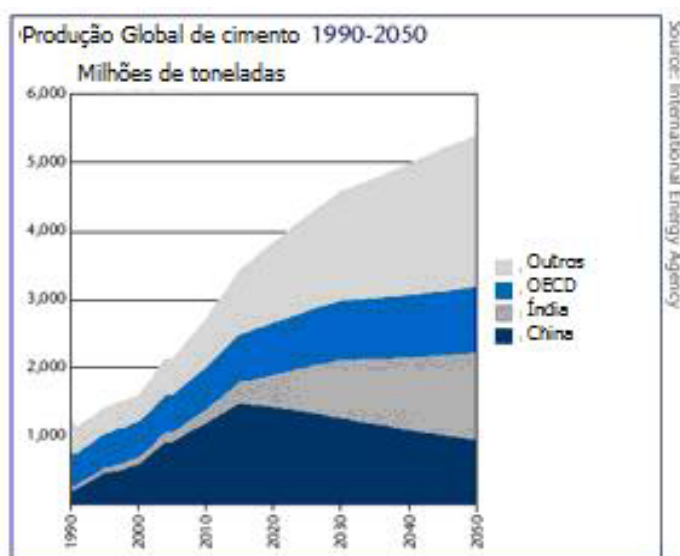


Figura 1.1: produção mundial de cimento Portland, período 1990-2050 (WBCSD, 2007). Onde: OECD-*Organisation for Economic Co-operation and Development*

Considerando este elevado consumo de cimento, é pertinente que qualquer tipo de análise de propriedades práticas, tais como tempo de início e fim de pega, trabalhabilidade, durabilidade, condutividade, resistência mecânica, deste material em matrizes cimentícias,

seja recebida com interesse pelo meio técnico. Como para qualquer outro material, estas propriedades são diretamente associadas com as características químicas dos fenômenos que ocorrem em nível nano e microestrutural.

Devido ao clínquer ser formado por mais de uma fase, as propriedades físicas e químicas do cimento dependem da proporção entre tais fases e de suas características. O conhecimento do teor das fases do clínquer pode ter fundamental importância para a análise da hidratação, e conseqüentemente, da evolução das propriedades do concreto.

Quando o cimento anidro é misturado com água, reações de hidratação ocorrem, convertendo uma suspensão de água com cimento em um material rígido, e normalmente poroso, o qual constitui a matriz de concretos e argamassas. Estas reações se desenvolvem a partir de reações interdependentes das suas diferentes fases, formando hidratos, sendo que os grãos de cimento anidro iniciais vão sendo progressivamente dissolvidos, dando origem a uma estrutura entrelaçada que incorpora as moléculas de água (Faria, 2004). Em química do cimento esta reação é associada a mudanças no sistema químico e físico-mecânico, particularmente na pega e endurecimento (Mathur, 2007). Cada fase do clínquer possui uma determinada característica, que influenciará nas propriedades do concreto fresco e endurecido. Nos primeiros estágios da hidratação, a composição química da fase líquida afeta tanto a cinética da hidratação quanto o desenvolvimento da microestrutura e a composição dos produtos hidratados.

Visto que o processo de pega e endurecimento tem fundamental importância para a viabilidade prática dos concretos, os fenômenos químicos que ocorrem deve ser entendidos. No entanto, devido à complexidade destes fenômenos, esta não é uma tarefa fácil. Para o bom entendimento das várias reações que ocorrem na hidratação de um sistema cimentício, necessita-se da aplicação de diversas técnicas, que permitem a caracterização da matéria-prima e do concreto endurecido, a estimativa da quantidade de produtos gerados, a previsão do desempenho, e a análise da relação entre as propriedades físicas, químicas, mecânicas e de durabilidade.

Das fases do clínquer, o aluminato tricálcico (C_3A) é a mais reativa, reagindo instantaneamente com a água, liberando rapidamente grande quantidade de calor (300 cal/g, para a fase pura). Para controlar esta reação, mistura-se sulfato de cálcio ao clínquer na moagem (Mehta e Monteiro, 2006) obtendo, então, o cimento. A gipsita, ou outra forma

de sulfato, reage com o C_3A , formando uma fase intermediária insolúvel, a etringita, retardando assim sua hidratação (Neville, 1997).

A quantidade de C_3A presente na maioria dos clínqueres é relativamente pequena, de 6% a 10%, excetuando-se no clínquer de cimento Portland branco, que pode conter teores acima de 10% (Neville, 1997). Devido a estes elevados teores de C_3A em sua composição, a pasta de cimento branco normalmente possui um tempo de início de pega mais curto quando comparado com o do cimento Portland comum (Hamad, 1995).

Este comportamento foi observado durante a execução do Museu Iberê Camargo em Porto Alegre. Alguns concretos moldados com cimento Portland branco que possuíam um teor de C_3A acima de 9%, apresentavam a pega em tempo inferior ao necessário para a concretagem das paredes, vigas e pilares. Em concretos testados em laboratório, por exemplo, quando misturados em temperaturas superiores a 25°C, o abatimento inicial de aproximadamente 22 centímetros reduzia-se, após 15 minutos, a 12 centímetros, e após meia hora, a 6 centímetros, o que, em campo impossibilitaria o transporte deste concreto da central de produção até o canteiro de obra.

Este fato despertou a atenção dos pesquisadores envolvidos no desenvolvimento do concreto branco empregado no Museu. Os pontos analisados em laboratório foram relacionados à perda de eficiência do aditivo superplastificante e à presença do fíler calcário no cimento Portland branco. Foi levantada também a hipótese de que o maior problema deste concreto seria o elevado teor de C_3A encontrado no cimento branco. No entanto, cimentos Portland comuns com os mesmos teores de C_3A não apresentam este comportamento quanto ao tempo de pega.

Ao analisar fatores relacionados à hidratação do C_3A , verificou-se que duas formas cristalinas podem ser encontradas em clínqueres industriais: a cúbica e a ortorrômbica (Taylor, 1990). A forma ortorrômbica se diferencia da cúbica pela capacidade de incorporar íons alcalinos (Na^+ , Fe^{3+} ou K^+) na estrutura cristalina do C_3A , em substituição ao Ca^{2+} (Regourd e Guiner, 1975). Gobbo et al. (2004), a partir de estudo de 8 cimentos Portland brancos e comuns, destacam que os óxidos alcalinos encontrados nestes cimentos são Na_2O , para o clínquer branco, e K_2O para o clínquer de cimento comum, o que pode explicar as diferenças entre os dois tipos de cimentos frente à influência do C_3A no início da pega. Além disso, há pesquisadores (Glasser e Marinho, 1984; Wachtler et al., 1986 *apud* Massazza e Daimon, 1992; Pauri e Colleparidi, 1987 e Stephan e Wastuba, 2006) que defendem que a forma cristalina ortorrômbica deste aluminato é mais reativa que a cúbica em mistura com sulfatos

de cálcio. Por outro lado, outros pesquisadores (Boikova et al., 1977; Regourd et al., 1980; Odler e Wonnemann, 1983; Taylor, 1990; Samet e Sarkar, 1997) acreditam no contrário. Percebe-se a falta de consenso entre os pesquisadores, indicando a existência de lacuna no conhecimento, o que motivou a pesquisa deste trabalho.

Sabe-se que fatores microestruturais como forma de distribuição, morfologia e dimensão dos cristais, polimorfismo, entre outros, exercem forte influência sobre as propriedades do clínquer (Gobbo, 2003). No entanto, são poucos os autores que fazem menção ou consideram na análise dos resultados as quantidades exatas de cada fase do clínquer no cimento utilizado, apresentando apenas os valores de C_3A como um todo, não considerando suas modificações. Até mesmo o método de Bogue, comumente utilizado pela indústria e por pesquisadores, não possui em suas formulações a possibilidade de cálculo das quantidades para cada fase cristalina do C_3A (cúbico ou ortorrômbico).

Desta forma, mostra-se interessante a caracterização quantitativa das fases do clínquer, principalmente quando se trata dos teores de aluminatos (cúbico e ortorrômbico), visto que este seria um passo a mais na prevenção de problemas futuros relacionados ao tempo de início de pega da matriz cimentícia, por exemplo.

Qualquer estudo que contribua no entendimento de pontos pouco explicados é muito mais válido que partir para análise do que ocorre na prática e tentar corrigir por tentativas. A indústria de cimento, bem como a da construção, perde muito se um produto não está adequado ao mercado. Mori et al. (2006) acreditam que a informação detalhada da estrutura das fases do clínquer em níveis atômicos é indispensável na elucidação do mecanismo de hidratação. Então, partindo do pressuposto que se deve entender primeiramente o micro, ou até mesmo o nano, para apontar as características do macro, é importante iniciar os estudos com análises que caracterizem o produto a ser utilizado. Estudos microscópicos proporcionam um melhor conhecimento da reatividade e comportamento das fases do clínquer, permitindo a seleção e adequação do tipo de cimento aos requisitos da obra, de maneira a atender às exigências de comportamento mecânico e de durabilidade do concreto (Centurione et al., 1999a).

A importância que o C_3A tem no início de pega de cimentos é largamente aceita. No entanto, trabalhos que definam como a forma cristalina desta fase influi na hidratação ainda são incipientes. Além disso, raramente é dada atenção ao tipo cristalino do C_3A em pesquisas com cimentos ou clínqueres. Pretende-se com este trabalho contribuir neste conhecimento,

utilizando métodos de análise da hidratação *in situ* pouco conhecidos no Brasil, como descrito no próximo item, além de técnicas clássicas que colaborem no entendimento destes resultados.

1.2. CONTEXTUALIZAÇÃO DAS PESQUISAS NA ÁREA

A evolução dos métodos utilizados para o estudo da hidratação do cimento e de suas fases puras (aluminato tricálcico - C_3A , silicato dicálcico - C_2S , silicato tricálcico - C_3S e ferroatuminato tetracálcico - C_4AF) é imensa. Fazendo uma análise retrospectiva dos estudos, voltando a atenção para análise do C_3A , deve-se considerar primeiramente o Congresso de Química do Cimento de Paris, em 1980. Naquela ocasião grandes pesquisadores discutiram diversas questões referentes à estrutura cristalina do C_3A (Moore, 1980 – ainda anterior a este, Regourd et al., 1968), aspectos estruturais do C_3A com Na_2O incorporado (Takeuchi et al., 1980) e possíveis problemas ligados a esta modificação (Mehta, 1980), formas anisotrópicas (Tavasci et al., 1980), hidratação na presença de Na_2O , e diferentes formas de sulfato de cálcio (anidro e di-hidratado) e água (Barret e Bertrandie, 1980; Odler e Wonneman, 1980; Kolbasov et al., 1980), mecanismo de retardo da hidratação (Chatterji, 1980), bem como especial atenção à hidratação desta fase em cimentos (Ghorab et al., 1980; Regourd et al., 1980; Cottin, 1980, entre outros), entre muitos outros assuntos. Ao ler os anais deste congresso se percebem várias divergências entre os pesquisadores, mas também, a definição de teorias que se sustentam até os dias de hoje.

A análise da hidratação do cimento e das fases do clínquer, por suas características peculiares, sempre exigiu dos pesquisadores a busca de novas técnicas de análise. Estudos nesta área vêm sendo realizados em tempo real, desde 1994, com análises *in situ*, utilizando radiações síncrotron em microscopia de transmissão por raios X moles (Kurtis, 1998, Kurtis et al., 1999, Gartener et al., 2000; Juenger et al., 2003; Kurtis et al., 2003; Silva e Monteiro, 2007) e espectrometria de raios X por dispersão de energia - EDS (Rashid et al., 1994; Clark e Barnes, 1995; Jupe et al., 1996; Rashid e Turrillas, 1997; Colston et al., 1998; Barnes et al., 2000), entre outras técnicas, onde novos resultados e novas possibilidades de estudo têm sido encontrados.

A tecnologia da radiação Síncrotron utiliza em seu escopo basicamente radiações com comprimento de onda em níveis nanométricos. As aplicações científicas e tecnológicas da luz síncrotron envolvem numerosos tipos de técnicas experimentais, entre elas difração, espalhamento, reflexão, espectroscopia, microscopia, tomografia, entre outras. Estas

aplicações são similares às existentes em laboratórios de difração e de espectroscopia tradicionais, com a diferença que a luz síncrotron é aproximadamente 1000x mais intensa. Sua utilização permite realizar experiências com altas resoluções temporal, espacial e angular, sendo indicada principalmente em pesquisas relacionadas com a cinética das transformações, as quais envolvem estudos em tempo real de transformações estruturais e com reações químicas rápidas (Craievich, 2007). No mundo todo, cerca de 70 complexos Síncrotron estão sob vários estágios de operação, construção ou planejamento, representando um investimento cumulativo de muitos bilhões de dólares e servindo para o crescimento da comunidade científica em mais de 10.000 cientistas (Gruner et al., 2002).

Muitos desafios são intrínsecos para a caracterização de materiais à base de cimento, geralmente porque estes são sistemas hidratados que podem ser alterados se a água necessária para a hidratação for removida, ou não estiver presente durante a análise. O exame visual da hidratação do cimento é dificultado pela inadequação das técnicas tradicionais de observação (Kurtis, 2003). A maioria das técnicas com alta resolução para a tomada de imagens dos produtos de hidratação requer um alto vácuo, eliminando a possibilidade da monitoração dos produtos de hidratação em tempo real. A complexa estrutura física dos materiais à base de cimento apresenta um desafio adicional para sua caracterização. Estes materiais são heterogêneos em escalas múltiplas, da nano até a meso escala.

Outro problema apontado por Scrivener et al. (2004) é que a hidratação ocorre rapidamente e, em geral, os aparelhos de difração de raios X tradicionais requerem cerca de 1 hora para obter um difratograma com estatística adequada em toda a região angular relevante para identificar os minerais da pasta. Como a cinética da reação é rápida, esse método não se mostra apropriado para o estudo nos primeiros instantes. É necessária uma fonte de raios X com intensidade muito superior, para permitir a obtenção de dados em uma velocidade tal que a aquisição de um espectro completo leve apenas alguns minutos. Uma fonte dessa intensidade e detectores modernos está disponível na linha de luz XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas - Brasil, permitindo a aquisição de vários difratogramas consecutivos ao longo do tempo. Além disso, alguns microscópios mais modernos permitem estudar a hidratação *in situ* sem ter de pará-la, como é o caso do XM-1, também conhecido como microscópio de raios X moles (*Soft x-ray*).

O estudo da hidratação do cimento e suas fases em tempo real foi primeiramente realizado na estação do microscópio de raios X moles (XM-1), localizada no *Advanced Light Source*

(ALS), em Berkeley, Califórnia. Originalmente projetado para estudos de células biológicas em seu estado natural sob pressão atmosférica, mostrou-se muito útil em nanociência. Kimberly Kurtis, com orientação de Meyer-Ilse do ALS e Paulo Monteiro da UC, Berkeley, desenvolveu uma técnica de análise de materiais cimentícios em estado úmido, a partir do ano de 1996 e, até hoje, esta técnica vem sendo utilizada por inúmeros pesquisadores do mundo inteiro. Atualmente, o XM-1 é um dos poucos equipamentos no mundo onde são feitos estudos com materiais cimentícios, utilizando os raios X moles com a amostra em meio líquido. Entre diversos autores que trabalharam com este microscópio, destacam-se: Kurtis, 1998; Gartner et al., 2000; Lamour et al., 2001; Juenger et al., 2005 e Silva e Monteiro, 2007.

A resolução nanométrica do microscópio de raios X moles permite que se observe a formação de cristais em volta dos grãos de C_3A em suspensão, ao longo do tempo, além de possibilitar a visualização das diferenças entre os hidratos formados a partir da hidratação do C_3A na forma cristalina cúbica e ortorrômbica.

O presente estudo utiliza fases do clínquer sintetizadas em laboratório (C_3A cúbico (C_3A puro) e ortorrômbico ($Na-C_3A$)). Acredita-se que observando a cinética da reação destas fases puras, isoladas das demais, pode-se apontar as diferenças entre suas reatividades e suas características na hidratação do cimento. O alvo desta pesquisa é observar e caracterizar os produtos formados pela hidratação das duas formas cristalinas deste aluminato na presença e na ausência de gipsita.

Este trabalho, ainda explora o potencial do microscópio de transmissão por raios X moles e de um difratômetro que permite medidas *in situ* no estudo da hidratação do C_3A , focando-se os resultados nas diferenças entre o C_3A cúbico e ortorrômbico. Outras técnicas, tais como: Calorimetria de Condução; Termogravimetria (TG); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Ensaio Oscilatórios em tempo real; Difração de Raios X (DRX), também foram utilizadas, com o objetivo de obter uma caracterização mais detalhada dos compostos formados.

1.3. OBJETIVO

O objetivo desta pesquisa consiste em analisar comparativamente os produtos formados pela hidratação do C_3A na forma cristalina cúbica e ortorrômbica, na presença e na ausência da gipsita.

Para atingir este objetivo se analisará a influência da estrutura cristalina através da:

- a) monitoração da hidratação de cada fase nos primeiros minutos;
- b) observação de possíveis diferenças na reatividade de cada fase;
- c) determinação de qual fase é mais influente no início de pega do cimento;
- d) observação de como ocorre a formação da etringita no sistema C_3A + solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita;
- e) análise de que forma a relação gipsita/ C_3A e a adição de CH influenciam a hidratação de cada fase (C_3A cúbico e ortorrômbico), observando a formação de etringita;
- f) análise dos produtos formados e do fluxo do calor de hidratação de pastas com e sem adição de gipsita.

1.4. ESTRUTURA DA PESQUISA

A pesquisa foi estruturada em 5 capítulos, descritos a seguir.

O primeiro capítulo apresenta a justificativa da necessidade de caracterização da forma cristalina do C_3A na hidratação, resume algumas técnicas utilizadas na análise da hidratação ao longo do tempo, além de relacionar os objetivos da pesquisa e sua estrutura.

No segundo capítulo é feita uma revisão bibliográfica de tópicos específicos de interesse na análise dos resultados encontrados, referentes à hidratação, bem como a fase do clínquer mais influente, suas modificações na estrutura cristalina, e uma revisão do estado-da-arte da hidratação do C_3A na ausência e na presença de gipsita.

No terceiro capítulo é apresentado o programa experimental, que compreende o planejamento de cada Fase de estudo (4 Fases), onde os métodos de ensaio são descritos e revisados. Novas técnicas de análise da hidratação *in situ*, utilizando radiações síncrotron, são descritas mais detalhadamente.

No quarto capítulo são apresentados os resultados do programa experimental para cada Fase definida, juntamente com a análise e discussão dos mesmos, correlacionando resultados entre as Fases e com outros encontrados na literatura.

No quinto capítulo são apresentadas as conclusões do trabalho e sugestões para novas pesquisas. Ao final, encontram-se a lista de referências bibliográficas e os anexos.

2. ALUMINATOS TRICÁLCICOS: ESTRUTURAS CRISTALINAS E PRODUTOS FORMADOS NA HIDRATAÇÃO

Neste capítulo é dada maior atenção à revisão de literatura referente às estruturas cristalinas do aluminato tricálcico, sua hidratação e produtos formados na ausência e na presença de gipsita. Inicialmente é feita uma revisão resumida sobre cimento Portland e sua hidratação para facilitar o entendimento dos itens subseqüentes.

2.1 INTRODUÇÃO À CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

O cimento Portland é obtido através da moagem do clínquer manufaturado, e da adição de sulfatos de cálcio (5-10%), na forma de dihidrato (gipsita) ou anidrita, em cada cimento específico, para moderar e retardar o início da pega. O pó de cimento é composto por grãos de vários tamanhos e formas, geralmente variando de 1 µm a 50 µm (Mehta e Monteiro, 2006). Maringolo (2001) define a manufatura do clínquer:

“Os processos industriais funcionam, de modo geral, como processos geológicos acelerados, os quais transformam matérias-primas e rearranjam elementos químicos em novos materiais. Por analogia, a produção do clínquer Portland pode ser entendida como um tipo de metamorfismo termal agindo sobre um pacote de rochas calcárias com argila, a farinha, cuja composição inclui os principais elementos formadores de rochas, cálcio, silício, alumínio e ferro, confinado em um sistema fechado, o forno rotativo, no interior do qual é submetido a um gradiente termal que atinge 1450°C, em ambiente oxidante. Dentro deste sistema, uma série de reações em estado sólido, na presença de uma fase líquida enriquecida em alumínio e ferro, originará a assembléia mineralógica básica do clínquer, composta de quatro minerais principais, o silicato tricálcico (alita, C_3S ou $3CaO.SiO_2$), o silicato dicálcico (belita, C_2S ou $2CaO.SiO_2$), o aluminato tricálcico (C_3A ou $3CaO.Al_2O_3$) e o ferroaluminato tetracálcico (C_4AF ou $CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$). Estas fases cristalinas anidras, resfriadas abruptamente, serão metaestáveis nas condições ambientes e reagirão rapidamente com água, transformando-se em componentes hidratados estáveis que conferirão ao cimento seu caráter hidráulico.”

As propriedades do clínquer são fortemente afetadas pela quantidade e composição de suas fases (Goetz-Neunhoffer e Neubauer, 1997) e devido às fases potencialmente mais reativas a composição do clínquer controla a cinética da hidratação do cimento. O conhecimento do

comportamento da hidratação de uma fase pura e a interação das fases forma a base da interpretação das complexas reações que ocorrem na hidratação do cimento Portland sob diversas condições.

A partícula de cimento é um sólido multifásico com grande quantidade de grãos de silicatos de cálcio em uma matriz de aluminatos e ferroaluminatos. Cada um possui uma reação específica com a água, os quais produzem diferentes compostos para, ao fim, formar um sólido denso e com resistência. A hidratação do cimento Portland abrange um conjunto de reações interdependentes de suas fases, com cinéticas diferenciadas, de maneira que os grãos de cimento anidro iniciais vão sendo progressivamente dissolvidos, dando origem a uma estrutura de fases hidratadas. O mecanismo que domina estes estágios iniciais da hidratação é de dissolução-precipitação, ou seja, quando o cimento é misturado com água ocorre a ionização das fases anidras, seguida pela formação das fases hidratadas quando é atingida uma determinada concentração iônica na solução (Mehta e Monteiro, 2006).

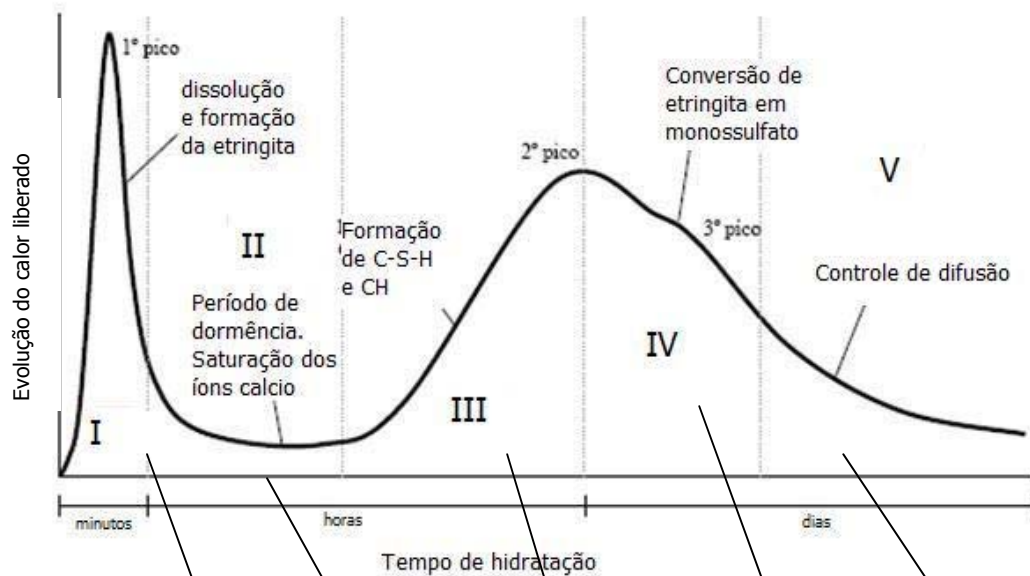
Como uma regra geral, Ramachandran e Beaudoin (1999) destacam que o índice de hidratação das fases no cimento se processa na seguinte ordem: $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$. E este índice depende do tamanho do cristal, das suas imperfeições, da distribuição, do tamanho das partículas, da superfície específica, da presença de adições, da temperatura de queima do clínquer, entre outros.

A hidratação do cimento é uma reação química exotérmica e termoativada. Isto quer dizer que ao mesmo tempo em que os campos térmicos da massa de concreto são alterados pela evolução da reação, a própria cinética desta reação é alterada em função da temperatura da massa de concreto aquecida (Faria, 2004). Devido à exotermia da hidratação, o calor total gerado fornece uma boa resposta macroscópica da evolução das reações químicas que envolvem a hidratação, apesar destas gerarem diferentes taxas de evolução de calor. O calor de hidratação gerado na hidratação completa de um cimento é o somatório dos calores gerados na hidratação das fases individuais do cimento, ponderados pelos teores das fases (Mehta e Monteiro, 2006). Das fases do cimento, o C_3A é a mais reativa, e tem o maior impacto na trabalhabilidade da matriz cimentícia, devido ao elevado consumo de água durante a hidratação.

Estas reações exotérmicas podem ser observadas no gráfico da Figura 2.1, o qual apresenta detalhadamente cada estágio/pico da evolução de calor em função do tempo de hidratação,

com respectivo desenho esquemático da hidratação das partículas ao longo do tempo, baseado no modelo proposto por Scrivener (1984).

(A)



(B)

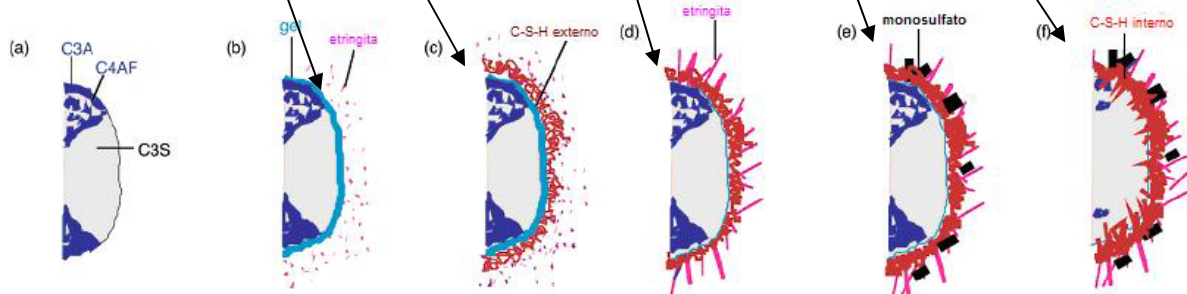


Figura 2.1: (A) estágios da hidratação, onde I: representa o início da evolução de calor devido à dissolução parcial do cimento e início da hidratação do C_3A e C_3S ; II: período de indução ou dormência, com baixa liberação de calor, indicando o controle da hidratação do C_3A ; III: retomada das reações com o aumento da liberação de calor; IV: redução na quantidade de íons sulfato. Com (B): representação esquemática da partícula de cimento anidro (a) e o efeito da hidratação após: (b) 10 minutos; (c) 10 horas; (d) 18 horas; (e) 1 - 3 dias e (f) 2 semanas (Fonte: baseada em Scrivener, 1984 *apud* Bishop, 2003)

Quando as fases não se encontram mais na forma pura, e o cimento começa a ser dissolvido na água, pode-se dizer que nos primeiros instantes da hidratação é formada uma solução de íons (K^+ , Na^+). Da mesma forma, o sulfato de cálcio se dissolve até a saturação, liberando íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} (Bishop et al., 2003). A dissolução das fases anidras C_3S , C_3A e C_4AF tem início. Nos primeiros instantes as fases de C_3A e C_4AF reagem com os íons sulfato disponíveis para formar pequenas agulhas de etringita na superfície dos grãos de cimento e um gel amorfo de C-S-H, proveniente principalmente da dissolução congruente do C_3S , presentes

em solução. Esta reação promove o primeiro pico exotérmico (entre 15 e 20 minutos - Estágio I, período de pré-indução – Figura 2.1 (b)) em função da elevada quantidade de calor gerado. A formação da microestrutura produzida no período de pré-indução envolve principalmente produtos de hidratação contendo aluminatos e íons sulfato. A natureza e a quantidade destes produtos de hidratação são governadas pelas quantidades de aluminatos e íons sulfato dissolvidos neste estágio e pelo índice de dissolução dos mesmos, o que está diretamente ligado à reatividade do C_3A e da natureza do sulfato de cálcio presente na mistura (Locher, 2005). Conforme Odler (1998)¹ *apud* Silva (2001), cerca de 2 a 10% do C_3S e 5 a 25% do C_3A são consumidos.

Após esta rápida reação inicial, a reação de hidratação do C_3A desacelera pela presença da etringita envolvendo os grãos, originando o período de indução ou dormência (Estágio II – Figura 2.1(c)). A extensão deste período vai depender da quantidade de sulfatos adicionados inicialmente ao clínquer, e será mais extenso, quanto maior for esta quantidade (Lea, 1998). Este período termina quando a camada de gel depositada sobre os grãos de cimento é destruída ou se torna mais permeável à difusão iônica, devido a mudanças estruturais ou transformação de fase. O final do período de indução ou dormência coincide com a nucleação e o crescimento do C-S-H e do CH (Taylor, 1990; Odler, 1998 *apud* Silva, 2001), devido à supersaturação iônica da fase aquosa.

Segue-se o período de aceleração (Estágio III – Figura 2.1 (d)), que ocorre entre 3 e 12 horas após a mistura do cimento com a água, e é marcado pela concentração crítica de íons e a conseqüente retomada de vigorosas reações promovendo uma forte liberação de calor que dá origem ao segundo pico exotérmico, nas quais, principalmente os íons Ca^{2+} estão envolvidos na formação e precipitação do C-S-H e do CH. A pega chega ao final e o endurecimento se inicia. Após o segundo pico exotérmico, ocorre a conversão do trissulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita) em monossulfoaluminato de cálcio hidratado pela sua reação com os íons Al^{3+} não reagidos, consolidando o Estágio IV (Figura 2.1 (e)). Os íons Al^{3+} remanescentes reagem formando novos hidratos que, juntamente com os hidratos precipitados dos íons Ca^{2+} , formam uma proteção em torno do grão de cimento, impedindo o contato da água livre com a sua parte não hidratada. Inicia-se, assim, o último estágio (Estágio V - Figura 2.1 (f)), o curso destas reações são controladas por difusão iônica (Locher, 2005).

¹ Odler, I. Hydration, setting and hardening of Portland cement. In: HEWLETT, P.C. (Ed.). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4. ed. London: Arnold, 1998, Cap. 6, p. 241 - 297

Assim, quando se analisam fases puras, algumas delas merecem maior atenção em estudos sobre cinética da hidratação do cimento Portland, que são o C_3A e o C_3S (Silva, 2001). Em uma pasta de cimento ou de C_3S totalmente hidratada, cerca de 60 a 70% dos sólidos abrangem cristais de C-S-H (Ramachandran e Beaudoin, 1999). Por outro lado, o C_3A é a fase que reage de forma mais rápida quando em contato com a água, influenciando as propriedades do início de pega e trabalhabilidade (Silva, 2001). Além desta grande influência nas primeiras idades da hidratação, o C_3A continua tendo papel fundamental no período de dormência e no final de pega do cimento, como visto anteriormente. O entendimento da natureza e do comportamento de pastas de cimento nas primeiras idades tem fundamental importância na garantia do desenvolvimento de produtos cimentícios finais com qualidade, bem como a melhora e entendimento das técnicas construtivas, devido às características particulares de determinados produtos (Guo, 1994).

No caso desta revisão de literatura a ênfase será dada ao entendimento da hidratação do C_3A . Desta forma, a hidratação do C_3S e dos demais componentes do cimento não será abordada, sendo encontrada facilmente uma vasta bibliografia nestes tópicos. Os dados aqui apresentados, referentes à hidratação do C_3A , serão diretamente utilizados na análise dos resultados da parte experimental desta tese (Capítulo 4). Recomendam-se os trabalhos de Scrivener, 1984; Odler, 1998; Barnes et al., 2000; Christensen et al., 2003; Yang, 2006, que apresentam estudos da hidratação do C_3S e do cimento. Colston et al. (1997); Meller et al., (2004), entre outros, que observam a hidratação do C_4AF . Além de livros que abordam a química da hidratação do cimento e seus compostos (Lea, 1998; Taylor, 1990; Mehta e Monteiro, 2006; Locher, 2005, entre outros).

2.2 ESTRUTURAS CRISTALINAS DOS ALUMINATOS TRICÁLCICOS

Em sólidos cristalinos, os átomos estão posicionados em um padrão ordenado e repetido que está em contraste com a distribuição atômica aleatória encontrada em materiais não-cristalinos ou amorfos. As várias estruturas cristalinas são especificadas em termos de células unitárias com a forma de poliedros, que são caracterizadas pela geometria e pelas posições dos átomos em seu interior. A geometria da célula unitária é completamente definida em termos de seis parâmetros: o comprimento de 3 arestas (a , b , c) e os três ângulos entre eixos (α , β , γ). Estes parâmetros definem o sistema cristalino que está dividido em 7 possíveis combinações de parâmetros (Tabela 2.1), os quais são: sistema cúbico,

ortorrômbico, romboédrico, monoclinico, tetragonal, hexagonal e monoclinico (Callister, 2002).

Tabela 2.1: relações entre os parâmetros de rede e estrutura cristalina para os sistemas cristalinos

Sistema cristalino	Relações Axiais e ângulos Interaxiais	Estrutura cristalina
Cúbico	Três eixos iguais em ângulo reto $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Cúbica simples Cúbica de corpo centrado Cúbica de faces centradas
Tetragonal	Três eixos em ângulo reto, dois iguais $a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Tetragonal simples Tetragonal de corpo centrado
Ortorrômbico	Três eixos desiguais em ângulo reto $a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Ortorrômbico simples Ortorrômbico de corpo centrado Ortorrômbico de bases centradas Ortorrômbico de faces centradas
Romboédrico	Três eixos iguais, ângulos iguais $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	Romboédrico simples
Hexagonal	Dois eixos iguais a 120° , terceiro eixo a 90° $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	Hexagonal simples
Monoclinico	Três eixos desiguais, um ângulo diferente $a \neq b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$	Monoclinico simples Monoclinico de bases centradas
Triclínico	Três eixos desiguais, ângulos desiguais $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Triclínico simples

Fonte: Callister, 2002

Uma alteração na estrutura cristalina do C_3A cúbica ocorre quando sua sintetização é feita na presença de constituintes menores (Na_2O , K_2O , MgO , SiO_2 , Fe_2O_3 , SO_3 e Cl^-) vindos da matéria-prima, do combustível e do tipo de forno utilizado para produzir o clínquer, levando à formação de outras formas cristalinas (Colleparidi et al., 1989). Os álcalis podem ser incorporados em várias fases do clínquer, mas normalmente o Na_2O é absorvido pelo C_3A (Spierings e Stein, 1976). Segundo Stephan e Wistuba (2006), mesmo que a quantidade de Na_2O no C_3A seja baixa, este é o óxido que mais influência tem sobre a estrutura cristalina do C_3A . Esta influência e suas modificações na estrutura cristalina do C_3A vêm sendo estudadas por diversos pesquisadores, entre eles: Maki (1973); Regourd e Guinier (1975); Boikova et al. (1977) e Varna (1979), Takéuchi e Nishi, 1980; mais recentemente Göetz-Neunhoeffler e Neubauer (1997), Fukuda et al. (2003), Gobbo et al. (2004), Stephan e Wistuba (2006), entre outros.

O íon Na^+ é incorporado na estrutura cristalina do C_3A , em substituição ao Ca^{2+} e como inclusão de um segundo íon em um sítio vazio, levando à formação da solução sólida² de fórmula geral $Na_{2x}Ca_{3-x}Al_2O_3$ (Regourd e Guinier, 1975; Takéuchi e Nishi, 1980). Valores de x entre $0 < x < 0,10$ configuram um C_3A de estrutura cristalina cúbica, entre $0,16 < x < 0,20$, um

² Uma solução sólida (SS) é formada por pelo menos dois átomos em óxidos diferentes. Os átomos do soluto ocupam posições substitucionalmente ou intersticialmente na rede cristalina do solvente, que mantém sua estrutura cristalina. Em geral as SS não são completas, mas abrangem um intervalo de composição limitado. Nestes casos o comportamento majoritário é denominado de solvente e o minoritário de soluto (Callister, 2002).

C_3A ortorrômbico e o C_3A monoclinico com $0,20 < x < 0,25$ (Taylor, 1990), cristalizando um álcali-aluminato de cálcio. Ainda, sob alta temperatura, pode-se formar um quarto tipo de estrutura cristalina de C_3A , a tetragonal (Maki, 1973, Regourd e Guiner, 1975, Boikova et al., 1977 e Varna, 1979). Esta forma geralmente é convertida a partir de uma transformação gradual do C_3A ortorrômbico. Entretanto, a quantidade de Na_2O necessária para esta forma ser observada deve ser de 4,8% (Varna, 1979). O total de óxidos substituintes no C_3A alcança 13% para a forma cúbica e até 20% para a ortorrômbica (Gosh, 1983³ *apud* Maringolo, 2001). Boikova et al. (1977) apresentam, na Tabela 2.2, os parâmetros de cela observados para as quatro formas cristalinas do C_3A .

Tabela 2.2: parâmetros de cela para soluções sólidas

Fórmula da solução sólida feita por análise química	Forma cristalina da solução sólida	Parâmetros de cela			
		a, Å	b, Å	c, Å	γ
$3CaO \cdot Al_2O_3$	cúbico	15,26	-----	-----	-----
$2,95CaO \cdot 0,11Na_2O \cdot Al_2O_3$	cúbico	15,25	-----	-----	-----
$2,87CaO \cdot 0,17Na_2O \cdot Al_2O_3$	ortorrômbico	10,88	10,85	15,14	
$2,81CaO \cdot 0,21Na_2O \cdot Al_2O_3$	tetragonal	10,85	10,85	15,12	
$2,74CaO \cdot 0,25Na_2O \cdot Al_2O_3$	monoclinico	10,87	10,87	15,13	90°14

Fonte: Boikova et al. (1977)

Os aluminatos de cálcio mais importantes da solução sólida $Na_{2x}Ca_{3-x}Al_2O_3$, sob maiores quantidades de Na^+ na estrutura, são o ortorrômbico e o monoclinico (Maki, 1973). A estrutura monoclinica é bastante similar à ortorrômbica, e é formada a partir da troca do espaço do Ca^{2+} em dois espaços não equivalentes ocupados pelo Na^+ (Maki, 1976). Quando na estrutura ortorrômbica o espaço do Ca^{2+} é ocupado pelo Na^+ (isto somente pode ocorrer no espaço Ca_5), o poliedro deste espaço tende a expandir (Takeuchi et al., 1980).

Shin e Glasser (1983) ilustram o diagrama da formação dos aluminatos a partir da porcentagem de K_2O e Na_2O acrescentados ao $Ca_3Al_2O_6$ (Figura 2.2). Para os autores o K^+ é mais solúvel quando entra na estrutura cristalina do C_3A . Considerando a abundância do Na^+ e do K^+ na matéria-prima a ser utilizada na produção do clínquer, a forma ortorrômbica do C_3A forma-se facilmente.

³ Gosh, S.K. Portland cement phases: polymorphism, solid solution, defect structure, and hydraulicity. In: S.K. Gosh (ed.) *Advances in cement technology*, New York: Pergamon Press, 1983. p 289-305.

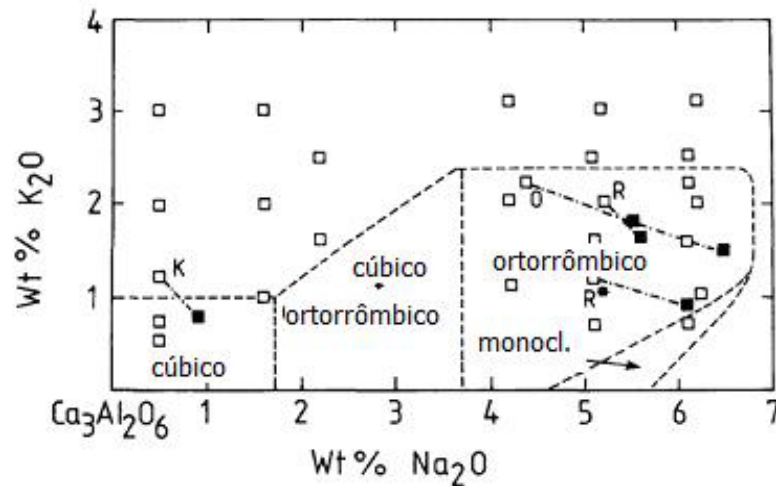


Figura 2.2: porcentagens necessárias de K_2O e Na_2O para formação de cada aluminato (Fonte: baseado em Shin e Glasser, 1983)

Em clínqueres industriais, o C_3A pode apresentar diversas formas e a forma presente irá depender da quantidade de álcalis e da temperatura de sinterização (Varna, 1979). No entanto, em clínquer Portland, a forma cristalina cúbica ou ortorrômbica do C_3A pode ser encontrada sozinha ou em combinação, enquanto que as demais modificações não foram observadas em clínqueres (Taylor, 1990). Segundo Gobbo et al. (2004), os óxidos alcalinos incorporados no C_3A , levando à formação de fases ortorrômbicas no clínquer, é o Na_2O mais comuns em cimentos Portland brancos e o K_2O em cimentos Portland comuns.

2.2.1 Estrutura cristalina cúbica (C_3A) e ortorrômbica (Na- C_3A)

A célula unitária do C_3A puro (forma cristalina cúbica) contém 72 átomos de cálcio, 48 de alumínio e 144 de oxigênio e a unitária assimétrica consiste em 6 átomos de cálcio, 2 de alumínio e 6 de oxigênio. A estrutura do C_3A cúbico é formada por seis anéis de dois tipos distorcidos de AlO_4 em um tetraedro centrado em eixos tripos (Mondal e Jeffrey, 1975 *apud* Göetz-Neunhoeffler e Neubauer, 1997). Os anéis de $(Al_6O_{18})^{-18}$ estão distorcidos em ziguezague, de forma que os átomos de alumínio se posicionam próximos a seis cantos de um cubo. A célula real (SG=Pa3, $a_0=15,263 \text{ \AA}$, Z=24) é composta por 64 pseudo-células. Oito destas pseudo-células são ocupadas por anéis de $(Al_6O_{18})^{-18}$. Os átomos de cálcio ocupam 56 espaços no centro das sub-células, deixando oito delas vazias. Os cantos das sub-células são ocupadas por todos os 48 átomos de alumínio e dos 16 de cálcio. Göetz-Neunhoeffler e Neubauer (1997), a partir dos resultados apresentados por Mondal e Jeffrey (1982), processaram pelo programa ATOMS parte das estruturas do C_3A apresentadas na Figura 2.3 (a).

No C_3A com forma cristalina ortorrômbica ($Na-C_3A$) a célula unitária é a metade do volume da célula cúbica, com o parâmetro c_0 permanecendo sem alterações e com a_0 diferente de b_0 (SG=Pbca, $a_0 = 10,875 \text{ \AA}$, $b_0 = 10,859 \text{ \AA}$, $c_0 = 15,105 \text{ \AA}$, $Z=12$) (Nishi e Takéuchi, 1975). Os átomos de cálcio e alumínio estão distribuídos na estrutura nas posições próximas às extremidades e corpo central das células pseudocúbicas. Seis tetraedros são agrupados para formar um anel distorcido $(Al_6O_{18})^{-18}$ com um pseudo-eixo triplo da origem e do ponto $0,1/2,1/4$, como apresentado por Göetz-Neunhoeffler e Neubauer (1997), que processaram pelo programa ATOMS parte das estruturas do ortorrômbico, baseado em Nishi e Takéuchi (1975) (Figura 2.3 (b)).

Por conveniência, optou-se por chamar o C_3A na forma cristalina cúbica (C_3A puro) de C_3A cúbico e o modificado por sódio ($Na-C_3A$) de C_3A ortorrômbico, podendo-se encontrar na literatura internacional outras nomenclaturas, sendo a mais comum para o ortorrômbico *Na-doped C₃A*.

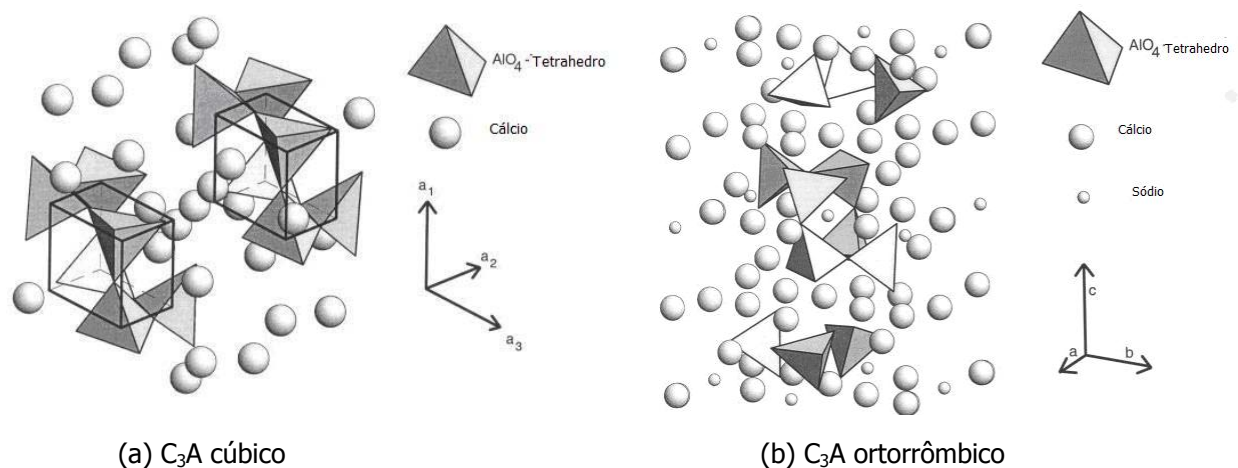


Figura 2.3: modelo da estrutura atômica dos aluminatos (Fonte: baseado em Göetz-Neunhoeffler e Neubauer, 1997)

Regourd e Guinier (1975) apresentaram padrões difratométricos de clínqueres cujos silicatos foram removidos, mostrando uma divisão no pico $33,3^\circ 2\theta$ em amostras onde o C_3A não pertence somente ao sistema cristalino cúbico. Em uma releitura de seus resultados, Göetz-Neunhoeffler e Neubauer (1997) apresentam a Figura 2.4, que mostra dois intervalos de ângulos 2θ ilustrando amostras de C_3A cúbico e ortorrômbico. Observa-se um pico único e intenso a aproximadamente $33,2^\circ 2\theta$ no C_3A cúbico e segundo pico menos intenso entre $32,9^\circ 2\theta$ e $33,0^\circ 2\theta$ no C_3A ortorrômbico. Também podem ser vistos as diferenças para cada C_3A no intervalo dos picos entre os ângulos $47,2^\circ$ e $48,3^\circ 2\theta$.

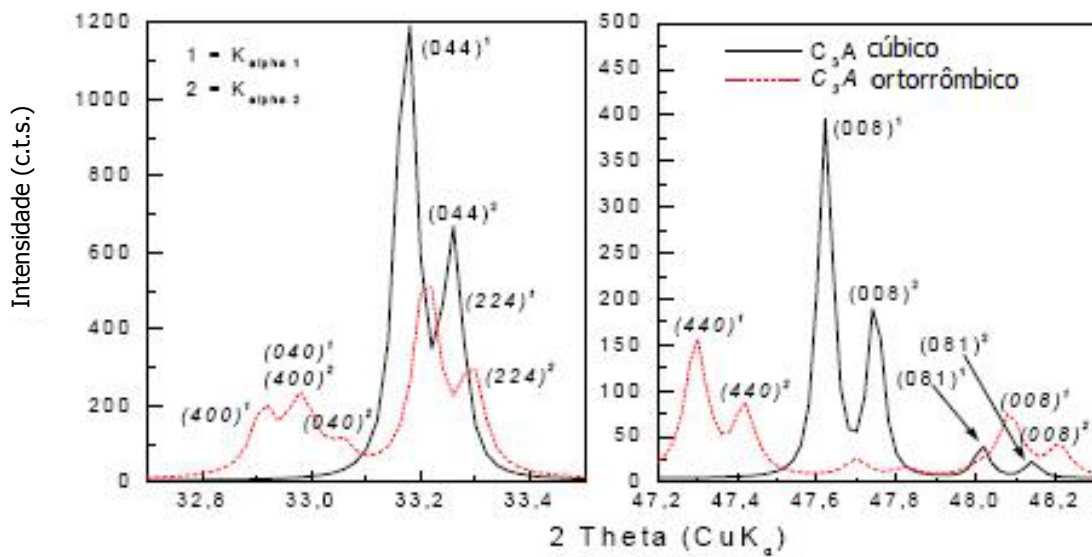


Figura 2.4: partes do padrão para DRX de clínques contendo C_3A cúbico e ortorrômico (Fonte: baseado em Göetz-Neunhoeffer e Neubauer, 1997)

Gobbo et al. (2004), analisando a fase C_3A presente em clínques industriais produzidos com diferentes quantidades de K_2O e Na_2O , apresentaram as imagens da Figura 2.5. Estas imagens de microscopia óptica, que distinguem os tipos de C_3A baseado na cristalografia, ilustram clínques de cimento Portland branco e comum, com C_3A ortorrômico e cúbico. Todos os resultados partiram de amostras analisadas quantitativamente pelo método de Rietveld e por dissolução seletiva. A fase cúbica constitui-se de cristais uniformes, xenomórficos a retangulares, com a dimensão variando entre 1 a 60 μm . A forma ortorrômica é conhecida por ser prismática e mostrar-se como um material intersticial escuro e por vezes pseudotetragonal (Taylor, 1990).

Destaca-se que o C_3A com estrutura cristalina modificada pelo K_2O , formando também a forma ortorrômica do C_3A , mesmo existindo em grande quantidade nos cimentos comum, principalmente nos produzidos na Europa (Locher, 2005), não será abordado com profundidade neste trabalho.

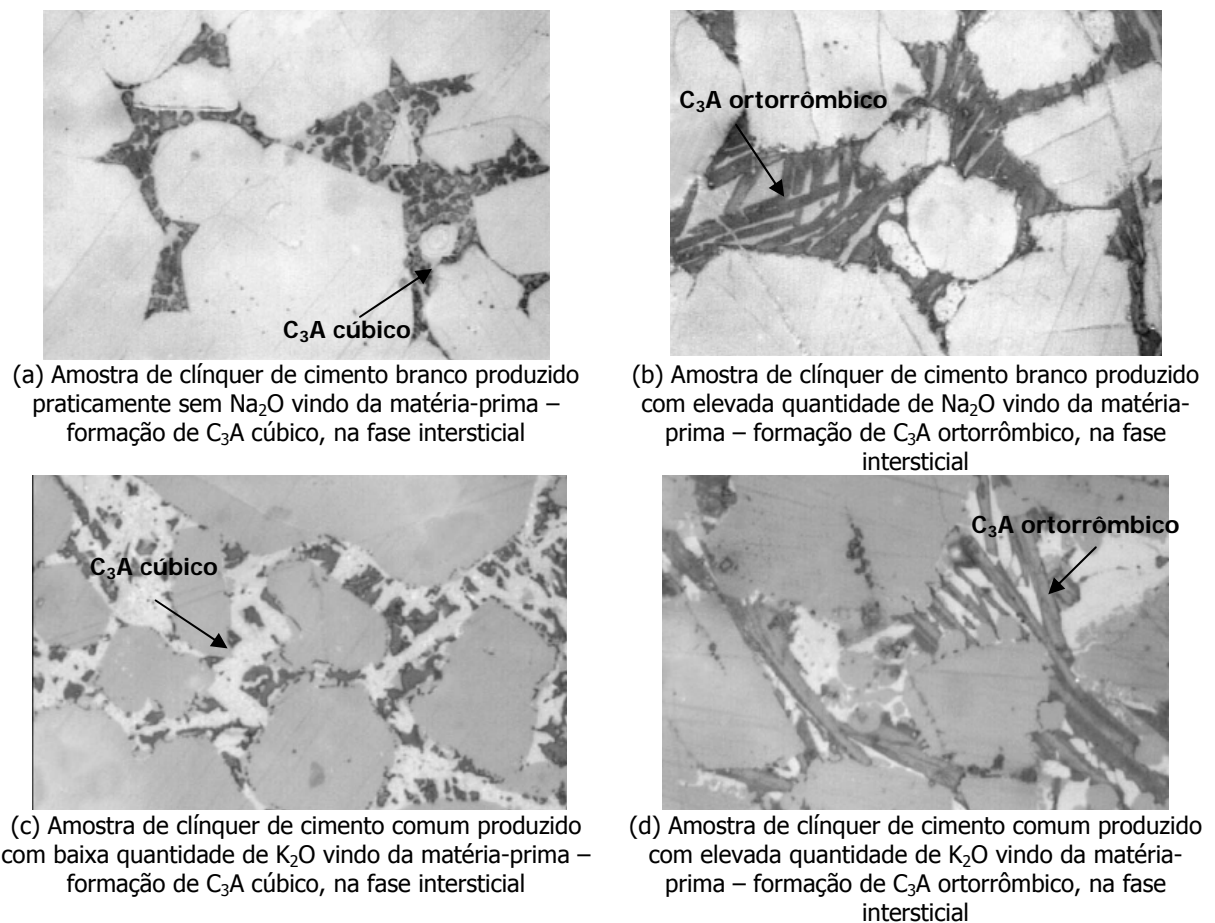


Figura 2.5: imagens de microscópio óptico: (a) e (b) – clínqueres de cimento branco; (c) e (d) clínqueres de cimento comum. Magnificação x 1000 (Fonte: Gobbo et al., 2004)

2.2.2 Reatividade dos aluminato tricálcico na forma cristalina cúbica e ortorrômbica

A reatividade do C_3A na hidratação do cimento Portland será maior quanto mais lento for o resfriamento do clínquer após a queima. O resfriamento lento forma um cristal de C_3A maior com arranjo cristalográfico ordenado que dissolve rapidamente e em grandes quantidades no início da hidratação do cimento. O resfriamento rápido do clínquer resulta na formação de cristais de C_3A menores que aglutinam o C_4AF para formar uma matriz densa, de granulometria fina e como resultado reage mais lentamente com a água (Locher, 2005).

A reatividade do C_3A também é fortemente modificada pela inclusão de álcalis na estrutura cristalina do C_3A . Christensen et al. (2003) observaram, em investigações de difração de raios x *in situ*, que resíduos de clínquer industrial com elevada quantidade de C_3A

ortorrômbico apresentam reações diferenciadas quando comparadas às do C_3A cúbico. No entanto, existem duas correntes contraditórias de abordagem sobre a reatividade de cada forma de C_3A presente no cimento.

Regourd et al. (1980) descrevem que em estágios iniciais da reação, a forma cúbica do C_3A é mais reativa que a forma ortorrômbica, em uma mistura de C_3A cúbico ou ortorrômbico+ C_3S +sulfato de cálcio. Acreditam que a maior densidade da forma ortorrômbica é responsável por diminuir sua reatividade.

Samet e Sarkar (1997) realizaram um estudo com três clínqueres produzidos através de diferentes proporções de mistura de matéria-prima, levando a uma combinação de diferentes quantidades de álcalis. Os resultados demonstraram que os álcalis entraram em solução mais lentamente e a reação de hidratação também ocorreu mais lentamente. Estudando diferentes quantidades de Na_2O na estrutura e propriedades do C_3A , Boikova et al. (1977) apresentaram uma comparação entre a reatividade do C_3A e uma solução sólida de C_3A com inclusões de Na^+ na estrutura cristalina, demonstraram que com o aumento da concentração de Na_2O , o grau de hidratação foi reduzido. Quanto maior a quantidade de íons Na^+ ocupando os espaços para a compensação de cargas, menores são os espaços livres que poderiam interagir mais facilmente com a água.

Recentemente, Stephan e Wistuba (2006) obtiveram os mesmos resultados de Boikova et al. (1977) quanto à incorporação do Na_2O e do K_2O na estrutura cristalina do C_3A . Em seu estudo, amostras de C_3A com certas quantidades de MgO , SiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O e K_2O foram sinterizadas a partir do processo sol-gel de preparação das amostras antes da sua sintetização em altas temperaturas. Depois desta síntese, todas as amostras foram moídas em um moinho planetário por 10 minutos, e analisadas por difração a laser e pelo método de Blaine. Então se procedeu à análise por DRX, seguida do refinamento pelo método de Rietveld e análise por infravermelho. Analisando a hidratação destes C_3A +óxidos, na ausência de $CaSO_4$, os autores concluíram que elevadas quantidades de Na_2O na estrutura do C_3A levam ao retardamento da hidratação pela ocupação do íon Na^+ nos espaços centrais do anel $(Al_6O_{18})_{18}$, o que dificulta as interações com a água.

Na mesma linha, e obtendo resultados parecidos, Odler e Wonnemann (1983) estudaram o efeito da incorporação do Na_2O e K_2O em fases de C_3A em um clínquer, alterando sua forma de cúbica para ortorrômbica. Estes clínqueres foram moídos com 3% de gipsita para produzir cimentos. Como controle, preparou-se um cimento sem adição de álcalis no clínquer. Os

cimentos com clínqueres com K_2O obtiveram uma hidratação mais acelerada quando comparados aos cimentos com clínqueres de Na_2O e aos com forma cristalina cúbica, sendo que a hidratação dos cimentos com Na_2O foi a mais lenta. Valores de tempo de início de pega para os cimentos com 1,48% de K_2O e os com 1,26% de Na_2O no clínquer foram de 50 e 295 minutos, respectivamente. Segundo os autores, estes efeitos estão relacionados às diferentes reatividades da fase aluminato presente nestes cimentos. Atribuem estas diferenças ao tamanho da molécula de potássio e do sódio, e também aos diferentes graus da distorção cristalina de cela do C_3A .

Segundo Taylor (1990), a substituição por metais alcalinos retardam a hidratação do C_3A , a qual é mais lenta para o ortorrômbico que para o cúbico. Este efeito vem sendo atribuído às diferenças na estrutura atômica, mas também a reação inicial do C_3A puro é retardada quando se adiciona $NaOH$ à solução, e a concentração de OH^- pode ser um fator determinante (Sprieng e Stein, 1976). Taylor (1990) destaca que a reação do C_3A também é retardada pela substituição do Fe^{3+} e da mistura das fases ferrosas (C_4AF). A formação de uma camada de produtos desta reação pode ser o fator determinante, pelo menos nos momentos mais tardios da reação.

Por outro lado, Wachtler et al. (1986) *apud* Massazza e Daimon (1992) reportaram que o aumento de Na_2O no C_3A acima do ponto de saturação teve efeito favorável na hidratação. Pauri e Colleparidi (1987) também assumem que a presença do sódio na estruturas do C_3A aumenta a da reação de hidratação. Contrariamente aos resultados encontrados com pastas de C_3A ortorrômbico na ausência de $CaSO_4$, Stephan e Wastuba (2006) observaram que em presença deste sulfato, pastas de C_3A ortorrômbico apresentam a hidratação mais acelerada que pastas de C_3A cúbico. Também, a reatividade da solução sólida C_3A+K_2O foi tão elevada, que a quantidade de $CaSO_4$ utilizada na análise, teve de ser dobrada, comparada com os demais álcalis. Os autores defendem que a reatividade do C_3A não pode ser diretamente correlacionada com o grau de mudança nos parâmetros da estrutura cristalina, mas preferencialmente conectadas quanto ao tipo de óxido metálico nesta. Segundo Locher (2005), o K_2O geralmente é predominante na matéria-prima de cimentos europeus e este aumenta a reatividade do C_3A .

Para Glasser e Marinho (1984), após extenso estudo sobre a influência de várias porcentagens de sódio na estrutura molecular do C_3A , inferem que este parece ser liberado mais rapidamente a partir da fase ortorrômbica, sugerindo um início de hidratação diferenciado da fase cúbica ou com baixo teor de Na^+ na estrutura do C_3A . E acreditam que

os estágios iniciais da hidratação são fortemente influenciados pela presença do Na^+ na estrutura cristalina do C_3A .

Percebe-se a falta de consenso entre os pesquisadores, pois se observa que alguns defendem que a forma cristalina ortorrômbica deste aluminato é mais reativa que a cúbica em mistura com sulfatos de cálcio, enquanto que outros pesquisadores acreditam no contrário. Da mesma forma, quando na ausência de sulfato de cálcio, existem opiniões opostas, como citadas anteriormente, o que indica a necessidade de esclarecimentos nesta linha de pesquisa, consolidando o objetivo deste trabalho.

Existe uma sensível diferença nas características de início de pega e endurecimento de pastas feitas sem ou com adição de sulfatos de cálcio. As pastas sem adição geralmente endurecem até 10 minutos da mistura com a água, enquanto que as com adição somente iniciam o endurecimento após 2 ou 3 horas. Todo curso da hidratação do C_3A está diretamente relacionado aos produtos formados, sendo estes diferenciados na presença ou na ausência de sulfatos. Estas diferenças nos produtos formados é que governam as características da microestrutura (formadas pelos produtos iniciais da hidratação nos espaços intersticiais dos grãos) e podem ser consideradas como única causa possível do retardo das reações iniciais do C_3A com os sulfatos (Locher, 2005).

Desta forma, além de se saber qual a forma cristalina do C_3A (cúbico ou ortorrômbico) presente no clínquer, para traçar considerações sobre sua reatividade, qualquer estudo nesta linha deve ser diretamente relacionado à condição da presença ou não sulfatos na reação. Para entender o que ocorre nestas reações, nos próximos itens se fará uma revisão de literatura nestes tópicos.

2.3 PRODUTOS DA HIDRATAÇÃO DOS ALUMINATOS TRICÁLCICOS

Em química de hidratação do cimento, todas as reações tendem a entrar em equilíbrio termodinâmico. A estabilidade das fases nos sistemas $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ e $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ foram primeiramente investigadas por Jones (1962)⁴, há quase 50 anos. Seu trabalho apresentou diagramas de fase para a fase sólida em equilíbrio com a solução. Desde então, vários pesquisadores vêm acrescentando estudos nesta área, observando o desempenho do

⁴ Jones, F. E., in *4th ISCC*, Vol. I, p. 205 (1962).

sistema em temperaturas elevadas até 85°C (Damidot e Glasser, 1992), na adição do K₂O ao sistema (Damidot e Glasser, 1993a) e Na₂O (Damidot e Glasser, 1993b), entre outros.

Taylor (1990) apresenta as curvas do estado de equilíbrio do sistema CaO-Al₂O₃-H₂O baseado nas revisões de Jones (1962) sob a temperatura de 25°C (Figura 2.6). Da mesma forma Taylor (1990) ilustra o trabalho de Jones (1962) a 25°C e de d'Ans e Eick (1953)⁵ a 20°C de Brown (1986)⁶ (Figura 2.7), representando o sistema CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O.

Baseado no diagrama de equilíbrio das fases CaO-Al₂O₃-H₂O, os aluminatos de cálcio hidratados podem ser divididos em metaestáveis, sendo eles o C₄AH₁₉, C₂AH₈, C_{2x}AH_x (limitado pelo formação de cristais entre C₄AH₁₉ e C₃AH₆ amorfo, gel-tipo AH₃) e os estáveis: Ca(OH)₂, C₃AH₆, γ-Al(OH)₃, gibsita, γ-AH₃. Os produtos metaestáveis e o Ca(OH)₂ geralmente cristalizam-se na forma de placas hexagonais. Já o C₃AH₆ cristaliza-se no sistema cúbico na forma romboédrica, e a gibsita cristaliza-se na estrutura monoclinica (Locher, 2005). Com a inserção do Na₂O neste sistema, Glasser e Marinho (1984) afirmam que a fase C₃AH₆ permanece menos solúvel que as demais fases formadas, e sua solubilidade é diminuída com o aumento de álcalis no sistema.

As fases formadas no diagrama de equilíbrio de CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O são: os compostos da fase AFt - entre eles a trissulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita) e os compostos da fase AFm - os quais referem-se à família de aluminatos hidratados baseados na estrutura 4CaO.Al₂O₃.8-16H₂O, sendo que o OH⁻ pode ser substituído por SO₄²⁻ ou CO₃²⁻, formando a fase C₄AH₁₃, monossulfoaluminato de cálcio hidratado ou monocarboaluminato de cálcio hidratado, respectivamente (Matschei et al., 2006).

⁵ D'Ans, J. and Eick, H. (1953). Zmn.-Kdk-Gips 6, 197, 302.

⁶ Brown, P. W., in 8th ICCI, Vol. 3, p. 231 (1986).

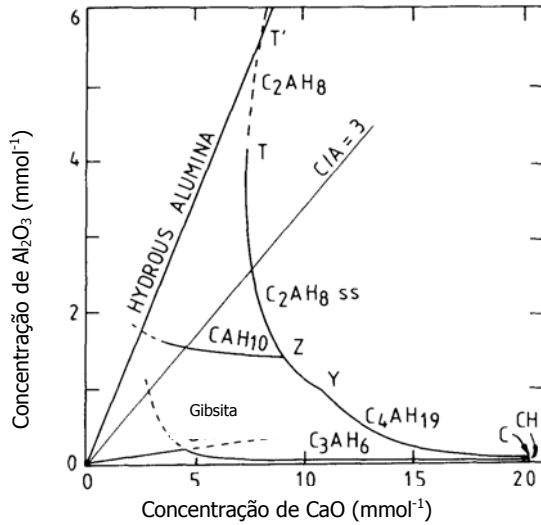


Figura 2.6: diagrama de equilíbrio das fases CaO-Al₂O₃-H₂O fonte: baseado em Jones (1962) *apud* Taylor (1990)

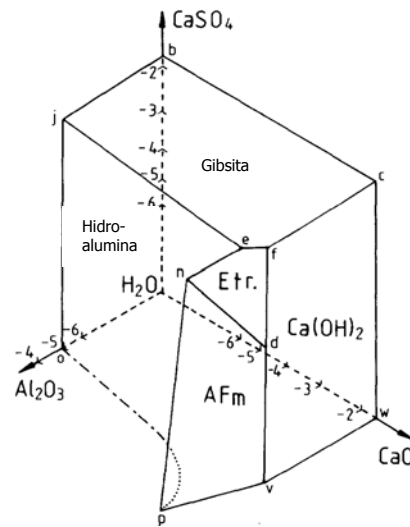


Figura 2.7: diagrama de equilíbrio das fases CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O fonte: baseado em Jones (1962), d'Ans e Eick (1953) e Brown (1986) *apud* Taylor (1990)

Nestes sistemas, as fases mais importantes são os aluminatos de cálcio hidratado, etringita e o monossulfoaluminato de cálcio hidratado. A formação destas fases está diretamente relacionada ao teor de sulfatos presente. Nos próximos itens é feita uma revisão sobre o estado da arte dos produtos formados pela hidratação dos aluminatos tricálcico cúbico e ortorrômbico na ausência e na presença de sulfatos, onde serão apresentados dados encontrados por outros autores. Estes dados serão utilizados na análise dos resultados do programa experimental desta tese.

2.3.1 Hidratação do C₃A cúbico e ortorrômbico na ausência de sulfatos

A hidratação do C₃A é geralmente a mais rápida entre as quatro fases do clínquer e pode ser considerada imediata, com desprendimento de grande taxa de calor, levando a uma pega instantânea.

2.3.1.1 Mecanismo da reação

Em poucos segundos em contato com a água, flocos irregulares de um gel pobremente cristalino se desenvolvem na superfície dos grãos do clínquer. Estes flocos então são convertidos em uma rede permeável de hidratos na forma de placas hexagonais, C₄AH₁₉ e C₂AH₈ (aluminatos de cálcio hidratado), sob um grau que depende de fatores como temperatura, relação água/C₃A, tamanho do grão e presença ou ausência do CO₂, onde um

gel de $\text{Al}(\text{OH})_3$ é possivelmente formado. Ainda a fase C_4AH_{13} pode ser observada. Estes hidratos hexagonais, termodinamicamente metaestáveis se convertem na fase estável C_3AH_6 (fase cúbica), também conhecida como hidrogranada (Black et al., 2007), podendo ser representadas pelas equações:



Jupe et al. (1996), utilizando um difratômetro por dispersão em energia com radiações síncrotron, observaram a formação destes hidratos ao longo do tempo (até 400 segundos). Primeiramente foi preenchido um capilar de vidro com 8 mm de diâmetro por 40 mm de comprimento de C_3A puro, e após completado com água. Segundo os autores, os produtos metaestáveis, chamados de intermediários (C_2AH_8 e C_4AH_{19}) desaparecem abruptamente após 100 a 200 segundos, quando se inicia a formação da fase C_3AH_6 , que permanece até o final da análise, como pode ser visto nas Figuras 2.8 e 2.9.

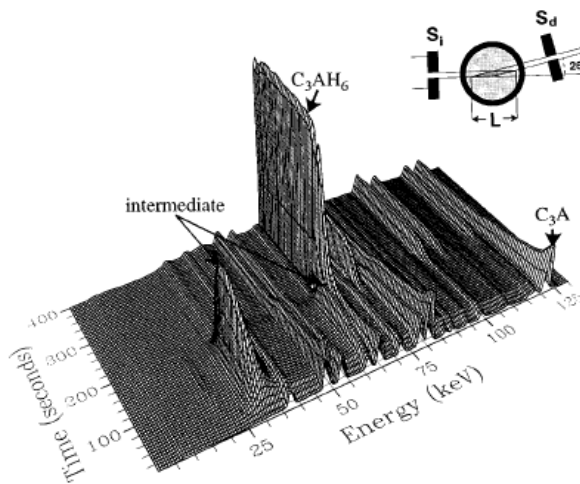


Figura 2.8: hidratação *in situ* do C_3A na ausência de gipsita (fonte: Jupe et al., 1996)

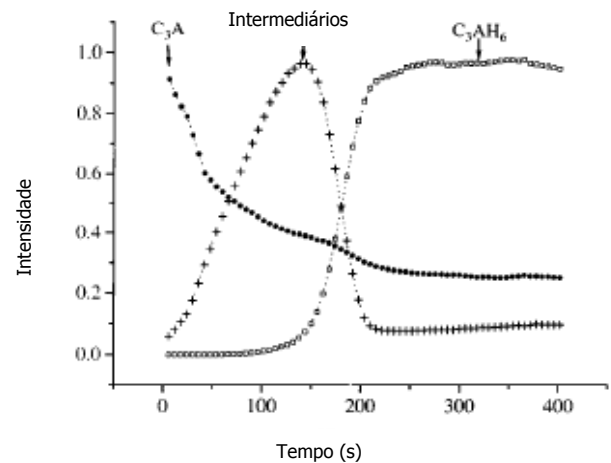


Figura 2.9: quantificação dos produtos da hidratação do C_3A na ausência de gipsita ao longo do tempo (fonte: baseado em Jupe et al., 1996)

Lagosz et al. (2006) apresentam resultados da hidratação do C_3A cúbico em água através de estudos de curvas de condutividade. A Figura 2.10 apresenta um aumento inicial na condutividade que coincide com a formação da fase C_2AH_8 , e explicam o fato devido ao consumo de menos de 3 mols de cálcio produzido pela dissolução de 1 mol/l de C_3A . O valor constante de condutividade no período de 30 a 85 minutos do início do experimento é devido

à formação simultânea do C_2AH_8 e C_4AH_{13} , o qual pode consumir 6 mols de cálcio produzido pela dissolução de 2 mols de C_3A . A redução da condutividade está relacionada à formação do C_3AH_6 , correspondendo à completa dissolução do C_3A . A única reação que ocorreu nas horas subsequentes foi a formação de C_3AH_6 por íons produzidos pela dissolução do C_2AH_8 e C_4AH_{13} . A Figura 2.10 mostra a análise por difração de raios x correlata ao ensaio de condutividade. Os picos formados comprovam os produtos destacados no gráfico da Figura 2.11.

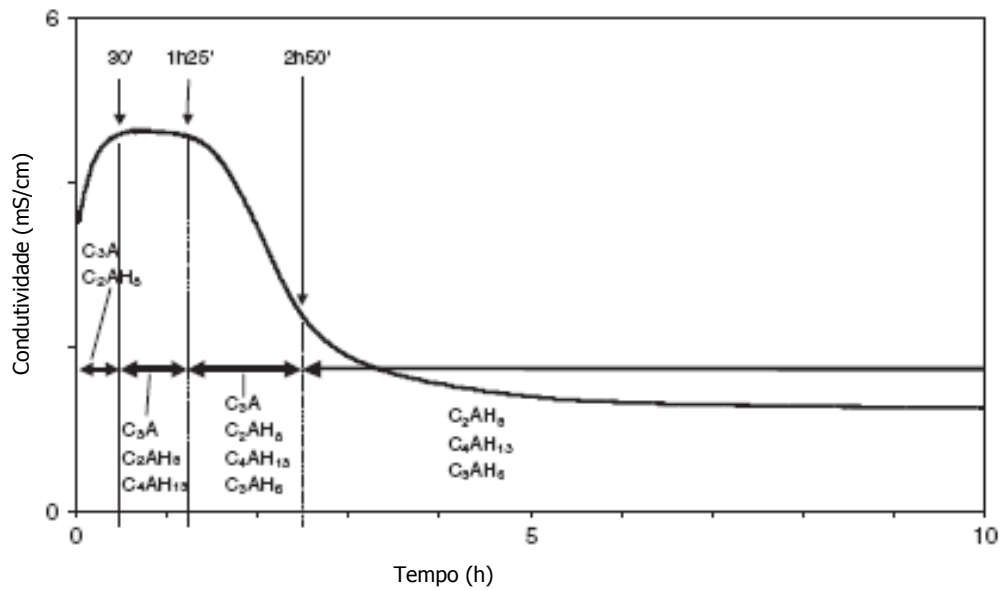


Figura 2.10: variação da condutividade durante a hidratação do C_3A em água a $25^\circ C$ (Fonte: baseado em Lagosz et al., 2006)

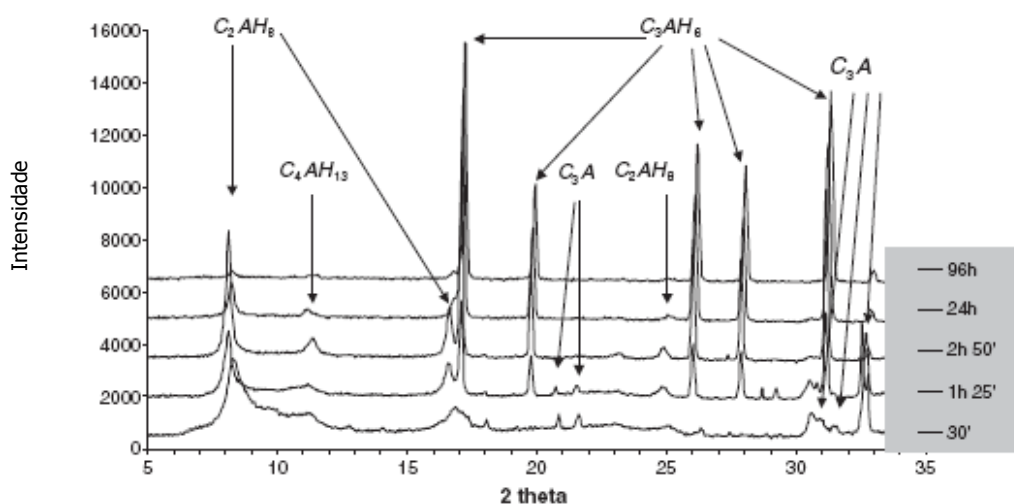


Figura 2.11: difratogramas da análise da hidratação do C_3A em água a $25^\circ C$, mostrando a formação das fases em diferentes tempos (Fonte: baseado em Lagosz et al., 2006)

Prolongando o tempo de análise, Black et al. (2006) realizaram difrações de raios x em amostras de C_3A cúbico, misturados com água, em uma relação água/ $C_3A=1$. Estas pastas foram hidratadas entre 1 e 28 dias. Os autores observaram que, em menos de 24 horas, todo o C_3A havia hidratado, e destacam que não houve muitas mudanças após este período. Além dos compostos relatados anteriormente, foi verificada também a presença do hemicarboaluminato de cálcio hidratado ($Ca_4Al_2O_6(CO_3)_{0,5}(OH).11,5H_2O$) e do monocarboaluminato de cálcio hidratado ($Ca_4Al_2O_6(CO_3).11H_2O$). Os autores creditam o aparecimento destas fases à carbonatação do C_4AH_{19} durante o ensaio.

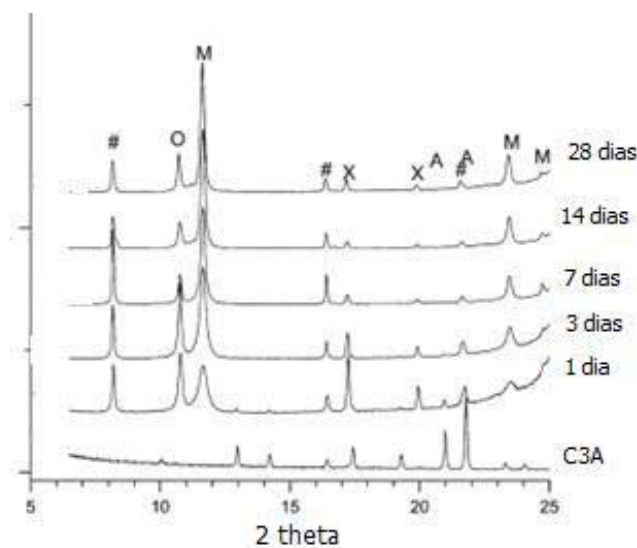


Figura 2.12: difratogramas obtidos a partir de pastas hidratadas de C_3A na ausência de gipsita. Onde: A=aluminato tricálcico; # = C_4AH_{19} ; O=hemicarb. de cálcio; M=monocarboaluminato de cálcio; X= C_3AH_6 (Fonte: baseado em Black et al., 2006)

Para analisar os produtos formados pela reação entre C_3A ortorrômbico e água, Christensen et al. (2004a) utilizaram um *time-resolved synchrotron X-ray diffraction*, na linha de luz X7B, no *National Synchrotron Light Source* no *Brookhaven National Laboratory*, em Nova York ($\lambda=0,92018 \text{ \AA}$). Um capilar de vidro com 0,7 mm de diâmetro foi preenchido com a mistura a ser analisada. O equipamento estava em uma câmara aquecida. A relação água/materiais secos foi de 10. A Figura 2.13 mostra a formação dos produtos da reação do C_3A ortorrômbico com água em um intervalo de temperatura de 25° a 170°C. A mistura dos materiais foi feita 10 minutos antes do início das análises. O primeiro produto observado foi C_4AH_{19} . Aos 55°C o C_4AH_{19} atinge sua máxima quantidade e inicia a formação do C_3AH_6 , o qual se torna estável até o final do ensaio em uma temperatura de 170°C.

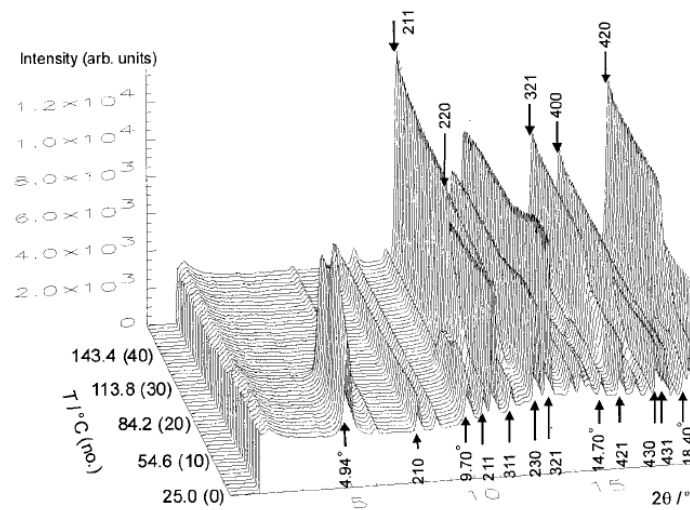


Figura 2.13: difratogramas ao longo do tempo com aumento de temperatura da hidratação do C_3A ortorrômico na ausência de sulfato de cálcio. Os picos marcados com índices de miller representam as posições do C_3AH_6 , as demais são do C_4AH_{19} (fonte: Christensen et al., 2006)

2.3.1.2 Morfologia dos produtos formados

Para ilustrar o que ocorre na hidratação de um **clínquer** Portland moído e **sem a adição de gipsita**, Locher (2005) apresenta na Figura 2.14 uma micrografia da microestrutura de uma pasta na relação água/clínquer=0,45. Foi destacado pelo autor o rápido crescimento de grandes placas de cristais de aluminatos tetracálcico hidratados (C_4AH_x) no espaço intersticial entre as partículas preenchidas com a água da mistura, formando uma microestrutura de pilhas de placas entre os grãos ainda não hidratados.



Figura 2.14: micrografia da microestrutura da pasta endurecida de clínquer hidratado sem adição de sulfato de cálcio. $a/c=0,45$. 30 minutos de hidratação (Fonte: Locher, 2005)

Breval (1976) apresenta um estudo em função do tempo e temperatura da hidratação de **C_3A puro** em água através de análises com MEV e DRX (Figura 2.15). A relação água/ C_3A

foi de 0,06. As reações foram paralisadas com a adição de álcool à amostra, em seguida foram secas, recobertas com ouro e analisadas.

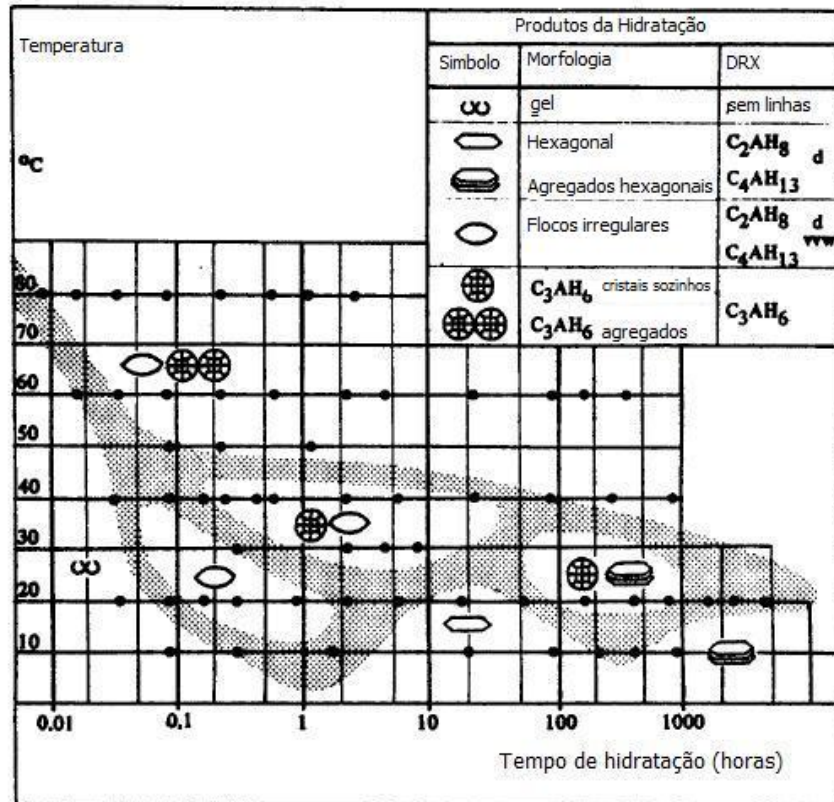


Figura 2.15: esquema da morfologia e composição observada através da hidratação do C_3A em água, em função do tempo e temperatura. Cada ponto representa uma observação no MEV (Fonte: baseado em Breval, 1976)

Meredith et al. (2004) utilizaram um microscópio eletrônico de varredura com câmara de umidade e temperatura controladas que permite monitorar a hidratação *in situ* para estudar as alterações microestruturais que acontecem durante a hidratação do C_3A cúbico na ausência de gipsita. O C_3A foi obtido no laboratório CTL (*Construction Technology Laboratories*), e peneirado em #20, com diâmetro máximo de partícula de 100 μm . Os materiais secos (C_3A anidro) foram acomodados no porta-amostra e, em seguida, adicionada água e iniciada a tomada de imagens. A relação água/materiais secos foi 5. Aos 5 minutos de hidratação, uma camada amorfa semi-transparente, provavelmente com espessura menor que 1 μm , foi observado no C_3A (Figura 2.16). Esta camada vai se tornando mais espessa com o tempo e pequenas placas começam a se desenvolver nesta camada de gel após 1 hora de hidratação (Figura 2.17), as quais provavelmente são hidratos hexagonais de aluminato de cálcio (C_2AH_8 , C_4AH_{13} , C_4AH_{19}). Estas placas se convertem após 8 horas na fase

mais estável C_3AH_6 (Figura 2.18). Pode-se observar que o C_3AH_6 se acumula em ligações face-aresta.

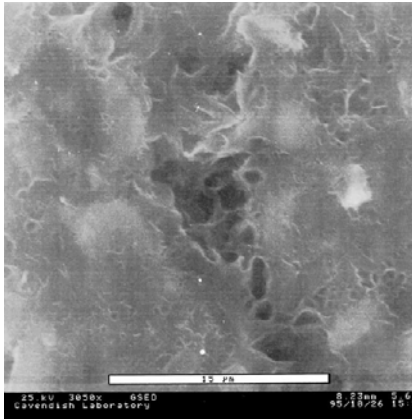


Figura 2.16: gel amorfo cobrindo os grãos de C_3A nos primeiros instantes da hidratação. $a/c=5$, 0% de gipsita. Barra de escala= 15 μm .

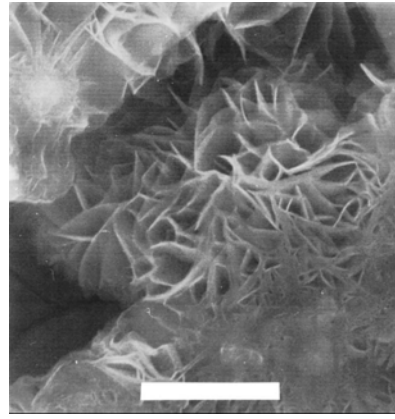


Figura 2.17: placas hexagonais de aluminato de cálcio hidratado formando no gel amorfo que cobre os grãos de C_3A . $a/c=5$. 0% de gipsita. Barra de escala= 20 μm .

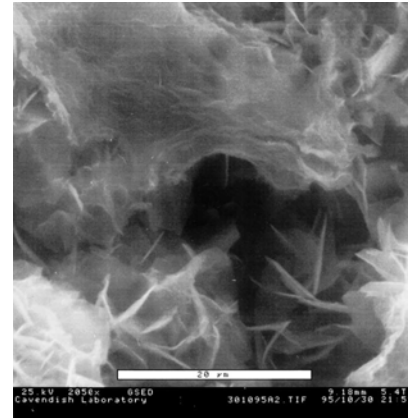


Figura 2.18: micrografia do gel amorfo, placas hexagonais do aluminato de cálcio hidratado e do C_3AH_6 na superfície do C_3A . 8 horas de hidratação. $a/c=5$. 0% de gipsita. Barra de escalas= 20 μm

(Fonte: Meredith et al., 2004)

2.3.2 Hidratação do C_3A na presença de sulfatos

Se a hidratação do C_3A não for controlada, como visto no item anterior, o início de pega ocorrerá instantaneamente. Desta forma, sulfatos de cálcio são geralmente adicionados no sentido de retardar esta reação de hidratação.

2.3.2.1 Mecanismo da reação

Minard et al. (2007) destacam que existem **diversas** hipóteses sobre o mecanismo de retardo da hidratação do C_3A por sulfatos de cálcio, iniciando assim o período de dormência, e ainda persiste muitas dúvidas sobre o assunto. A teoria mais **aceita** por diversos autores é da existência da formação de uma camada barreira de cristais aciculares de etringita na superfície do C_3A que limita o transporte de água e de íons, como será apresentado a seguir.

O retardo **também** foi atribuído a uma camada de alumina gel contornando os grãos de cimento, e possivelmente incorporando os íons SO_4^{2-} e Ca^{2+} (Constanje et al., 1973). Outros autores (Feldman e Ramachandran, 1966; Dalny e Tadros, 1977 e Minard et al., 2007a e b) acreditam que os íons sulfato, adsorvidos pelo C_3A , bloqueiam os espaços ativos de dissolução do C_3A , retardando-a. Para os autores, o fator que teve maior influência em seus estudos foi a área específica do C_3A . Quanto menor a área específica, mais rápida a

dissolução da partícula. O maior grau de dissolução da partícula de C_3A observada após o consumo total de íons sulfato na solução suporta a hipótese de que a adsorção do sulfato pelo C_3A é diretamente responsável pelo retardo da hidratação.

Para Locher (2005) são as mudanças na microestrutura, devido aos tipos de produtos de hidratação formados, a possível causa do retardo do endurecimento da pasta. Segundo o autor, não se deve atribuir ao sulfato de cálcio o retardo das reações químicas durante a hidratação do C_3A , visto que esta espécie química modifica o tipo dos produtos formados e estes sim que alteram o curso da hidratação.

Baseado na teoria da formação de uma camada barreira na superfície do C_3A , Pommersheim e Chang (1988) dividem as reações em 3 estágios (Figuras 2.19 e 2.20). Em cada estágio o consumo do C_3A é controlado por mecanismos diferentes.

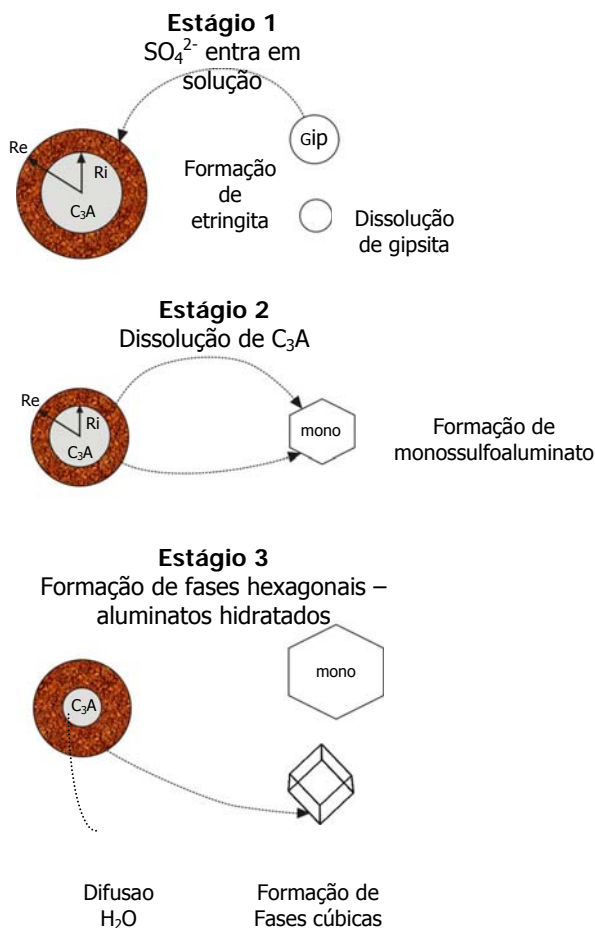


Figura 2.19: descrição esquemática dos estágios da hidratação

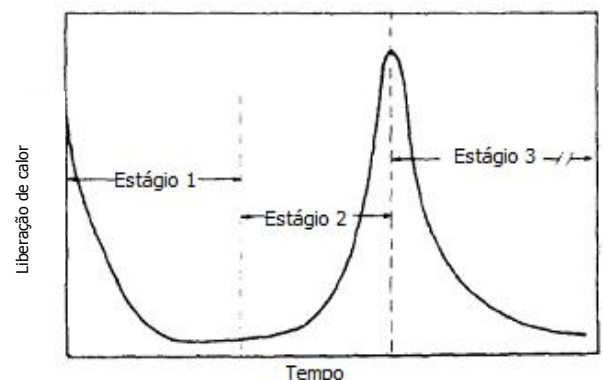


Figura 2.20: quantidade de calor liberado ao longo do tempo – estágios da hidratação
 (Fonte: baseado em Pommersheim e Chang, 1988)

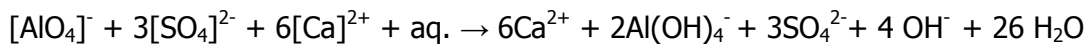
Primeiro estágio: marcado pela elevada liberação de calor inicial e diminuição da evolução do calor correspondente ao retardo da hidratação pela formação de uma camada de etringita contornando as partículas de C₃A no período de pré-indução. A etringita normalmente é o primeiro hidrato a se cristalizar em função da alta relação sulfato/aluminato na fase aquosa durante a primeira hora da hidratação (Mehta e Monteiro, 2006).

No entanto, Griffin et al. (1999), baseados em Taylor (1990) e Billigann e Coveney (1993)⁷, acreditam que inicialmente a etringita formada está na forma de gel e que se transforma em agulhas com o passar do tempo. Esta etringita gel é impermeável à água e se deposita sobre os grãos do cimento, tornando-os imune à hidrólise. Quando ocorre a cristalização da etringita, a água volta a entrar em contato com os grãos.

Segundo Locher (2005), a reação inicial do C₃A presente no cimento Portland termina em 5 minutos até no máximo 15 minutos após sua mistura com água. Durante este período o teor de C₃A do cimento diminui em aproximadamente 0,2 a 2,0% de massa, correspondendo de 2% a 15% do C₃A contido no cimento Portland. Neste momento a reatividade do C₃A tem fundamental importância.



ou



Pommersheim e Chang (1988) e Taylor (1990) relatam que os cristais formados neste primeiro estágio da reação são prismáticos, curtos e espessos, com no máximo 1 µm de comprimento, pelo mecanismo de dissolução-precipitação, perto da superfície do C₃A, podendo agir como um agente de nucleação. Os cristais também crescem como finas agulhas em solução. Geralmente acredita-se que a etringita formada na superfície de grãos de C₃A anidros retardam a reação, diminuindo a difusão de aluminatos, o que também limita o grau de hidratação. Para o autor, quanto mais finas e mais densas forem as agulhas de etringita formadas, mais difícil será a difusão. O que pode ser presumido é que durante o primeiro estágio da hidratação, esta camada/barreira de etringita é que controla a difusão de íons sulfato e aluminatos.

Segundo estágio: quando a quantidade de íons sulfato é diminuída, eventualmente atinge-se um limite de sulfato insuficiente para formar etringita, o C₃A que ainda não foi consumido

⁷ J. Billingham and P. V. Coveney, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1993, 89, 3021

reage com a etringita gerada, iniciando o segundo estágio que é cristalização da fase AFm, tendo como representante mais comum o monossulfoaluminato de cálcio hidratado:



ou



A parte ascendente do segundo pico de evolução de calor (Figura 2.20) mostra que a reação no segundo estágio é acelerada. Como a camada de etringita torna-se mais fina, o sulfato pode, por difusão, penetrar na molécula e acelerar a reação, o que evidencia que o segundo estágio também é controlado pelo mecanismo de difusão.

Os compostos da fase AFm cristalizam na forma de placas hexagonais. A estrutura cristalina da fase AFm consiste dos mesmos elementos do aluminato tetracálcico hidratado, com a mesma camada principal $[Ca_2Al(OH)_6]^+$ e com $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$, $\frac{1}{2}CO_3^{2-}$ ou Cl^- , na camada intermediária, o que resulta nas fases monossulfoaluminato de cálcio hidratado, monocarboaluminato e monocloreto, este último também chamado de Sal de Friedel (Locher, 2005). O íon cloro não é normalmente encontrado em pastas de cimento frescas (Matshei et al., 2006).

Dependendo da quantidade de água em sua molécula, o monossulfoaluminato de cálcio hidratado, pode formar as fases AFm₈, AFm₁₀, AFm₁₂, AFm₁₄, AFm₁₆, como mostra a Tabela 2.3.

Tabela 2.3: modificações na molécula do monossulfoaluminato

Fórmula empírica	Distância interplanar (Å)	
3CaO.Al ₂ O ₄ .CaSO ₄ .	16H ₂ O	10,3
	14H ₂ O	9,5
	12H ₂ O	8,93
	10H ₂ O	8,15
	8H ₂ O	7,95

Fonte: Locher (2005)

Kuzel (1995) apresenta outra teoria sobre a formação do monossulfoaluminato baseado em estudos que realizou com pastas de cimento sem e com a adição de CO₂, através de análises de difração de raios x. Analisando a interferência da porcentagem de CO₂ presente no cimento, o qual pode ter ocorrido devido à adição de CaCO₃ pela moagem de calcário ou através da carbonatação do cimento durante a moagem - armazenamento - transporte, ou ainda através da mistura com os agregados ou água durante o amassamento do concreto, o

autor observou diferenças nas reações de hidratação do C_3A . Em uma pasta endurecida sem a presença de CO_2 , com a relação água/cimento (a/c)=0,45, cimento contendo 12% de C_3A e relação molar entre sulfatos/ C_3A =1. O produto final da reação é etringita → monossulfoaluminato, se neste sistema houver a inserção de CO_2 , formará etringita secundária e hemicarboaluminato. Se a pasta for feita com o mesmo cimento, mas contendo 0,45% de CO_2 ou 1,0% de $CaCO_3$, e mesma relação a/c , não haverá a formação do monossulfoaluminato. O seguinte esquema foi proposto (Figura 2.21):

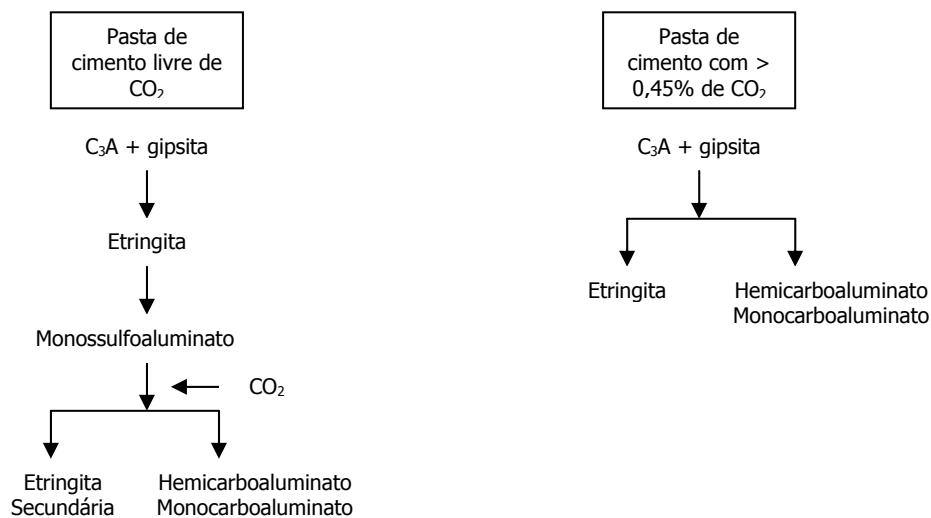
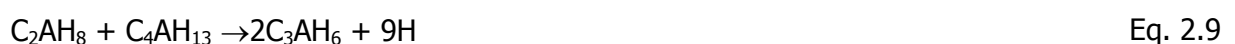


Figura 2.21: influência do CO_2 na hidratação do C_3A em cimentos Portland (Fonte: baseado em Kuzel, 1995)

Terceiro estágio: pequena quantidade de etringita ainda está presente ao final do segundo estágio e a maioria dos íons sulfato são encontrados na forma de cristais de monossulfoaluminato hidratado. No início do terceiro estágio o núcleo da C_3A é novamente exposto à solução e o calor de hidratação se eleva rapidamente, o que corresponde a um pico agudo na curva (Figura 2.20). O terceiro estágio corresponde à redução do segundo pico de evolução de calor. Durante este estágio, o C_3A remanescente reage com a água em presença do monossulfoaluminato formando aluminatos de cálcio hidratado, como indica as equações 2.8 e 2.9:



Onde a fase C_4AH_{13} pode também ocorrer com uma solução sólida com o monossulfoaluminato hidratado ou em cristais separados. Geralmente em cimento Portland,

a relação sulfatos/ Al_2O_3 é 0,6, sugerindo que o produto final da reação será o monossulfoaluminato hidratado e C_4AH_{13} , mas a fase Aft não obstante algumas vezes persiste (Taylor, 1990). Se houver desequilíbrio entre a reatividade do C_3A e a taxa de dissolução do sulfato de cálcio, pequenas quantidades de monossulfoaluminato de cálcio hidratado ou C_4AH_{19} podem ser formadas (Odler, 1998). A formação de um gel como precursor da fase AFm, mencionado em diversos trabalhos prévios, foi confirmado por estudos em microscopia eletrônica de varredura e difração de raios x (Breval, 1976) e microscopia eletrônica de transmissão (Scrivener e Pratt, 1984⁸ *apud* Taylor, 1990), o que indica que os produtos iniciais consistem em camadas finas aparentemente crescendo na superfície do C_3A , e que não são detectáveis por DRX.

Em pastas a hidratação do C_3A , quando observada por calorimetria é levemente retardada na presença de hidróxido de cálcio (Colleparidi et al., 1978⁹ *apud* Taylor, 1990), no entanto os produtos de hidratação são os mesmos, com apenas redução do tamanho dos cristais da fase AFm. Em suspensões diluídas, o primeiro produto cristalino a se formar é o C_4AH_{19} , o que causa a redução da relação $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}$ em solução (Barret e Bertandie, 1980).

Resta saber se existem diferenças no mecanismo da reação quando o C_3A estiver modificado por óxidos alcalinos, como é o caso da forma cristalina ortorrômbica.

2.3.2.2 Importância do tipos e teor de sulfatos de cálcio na reação

A quantidade de sulfato de cálcio necessária para o controle da reação depende da reatividade deste material, a qual é determinada principalmente pela forma, finura e quantidade de água unida a sua molécula. Os sulfatos de cálcio utilizados na produção de cimento podem ser o sulfato de cálcio dihidratado ou gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), o mais comumente adicionado, a anidrita natural e a anidrita solúvel (CaSO_4). A estabilidade da gipsita depende da temperatura e umidade durante a moagem, e esta desidrata total ou parcialmente devido às altas temperaturas (geralmente entre 90°C e 130°C, levando à desidratação da gipsita, durante a moagem. Esta desidratação leva à seguinte seqüência:



⁸Scrivener, K.L. and Pratt, P.L. 1984. Br. Ceram. Proc. 35, 207

⁹ Colleparidi, M., Baldini, G., Pauri, M. and Corradi. M. 1978. Cement and Concrete Research. 8, 571.

A quantidade de íons Ca^{2+} ou SO_3^- que o sulfato de cálcio disponibiliza na reação em solução depende da sua quantidade e da sua natureza química e física. A solubilidade das diferentes formas de sulfato de cálcio varia na seguinte ordem (do maior para o menor índice de dissolução) segundo Pollitt e Trawn (1968)¹⁰ e Tang e Gartner (1988)¹¹ *apud* Sandberg e Roberts (1995):



A Figura 2.22 apresenta os índices de dissolução de cada sulfato de cálcio. A anidrita natural é a mais lenta e menos solúvel forma de sulfato de cálcio, diferente da anidrita solúvel, a qual é formada pela desidratação da gipsita (Pollitt e Trawn, 1968 *apud* Sandberg e Lawrence, 1995).

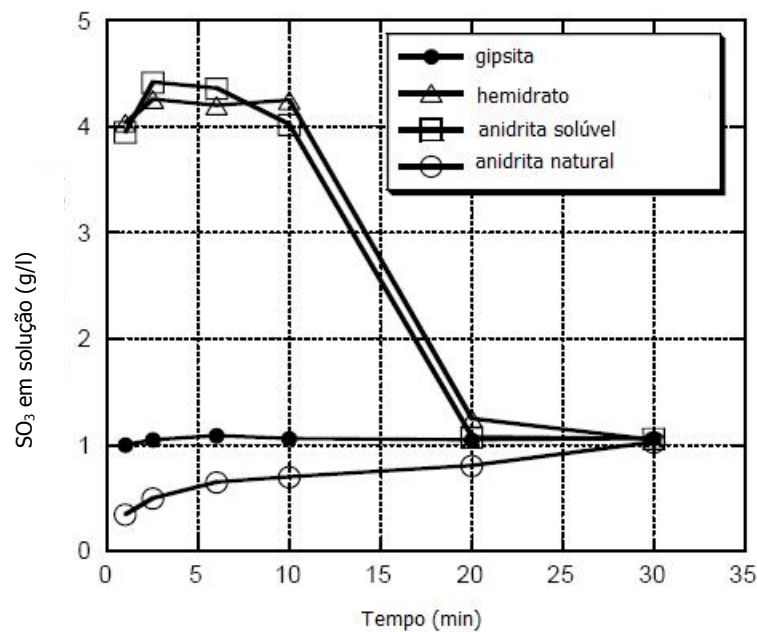


Figura 2.22: grau de dissolução da gipsita, hemidrato, anidrita solúvel e anidrita natural (baseado em Pollitt e Trawn, 1968 *apud* Sandberg e Roberts, 1995)

O fator que mais influencia o curso das reações iniciais, segundo Taylor (1990), não é a quantidade de sulfato de cálcio ou a fase aluminato presente, e sim as espécies iônicas relevantes disponíveis na superfície dos grãos de cimento.

¹⁰ Pollitt, H. W. W. Brown, A.W., "The Distribution of Alkalies in Portland Cement Clinker," Proceedings of the 5th Int. Symp. on the Chemistry of Cement, Tokyo, 1968.

¹¹ Tang, F. J. Gartner, E. M., "Influence of Sulphate Source on Portland Cement Hydration," Advances in Cement Research, Vol. 1, No. 2, 1988, pp. 67-74.

Os sulfatos alcalinos são as formas mais solúveis dos sulfatos presentes em cimentos. Apesar dos sulfatos alcalinos terem grande importância na hidratação, a maior parte dos sulfatos presentes vem dos sulfatos de cálcio. A quantidade de sulfatos alcalinos na pasta de cimento pode ser determinada pela extração da água do poro pelo método ASTM C114, ou por uma estimativa baseada na análise dos álcalis e sulfatos do clínquer (Pollitt e Trawn, 1968 *apud* Sandberg e Roberts, 1995).

Os estudos de hidratação do C_3A , para esta tese, foram realizados somente na presença de gipsita. Desta forma, uma revisão mais detalhada dos outros tipos de sulfatos não será feita, podendo ser encontrada em diversos estudos realizados (Pollitt e Trawn, 1968; Tang e Gartner (1988); Goswami et al., 1990; Samet e Sarker, 1997; Nolhier, 1986; Cincotto, 1988 e Santos, 1998; Antunes, 1999; Lagosz et al., 2006, Merline et al., 2007, entre outros).

Minard et al. (2007) verificaram a influência da quantidade inicial de gipsita na evolução de calor da hidratação de soluções de C_3A variando o teor de gipsita em porcentagens de 6 a 43%, em uma mistura de C_3A em uma solução saturada de hidróxido de cálcio. O experimento foi realizado em um microcalorímetro de alta sensibilidade. Nas análises foram utilizadas soluções saturadas com hidróxido de cálcio (50 ml) e gipsita nas quantidades pré-estabelecidas misturadas com 2 gramas de C_3A . Conforme o gráfico da Figura 2.23, percebe-se que no início da análise as curvas se sobrepõem, não importando a quantidade de gipsita adicionada. No entanto, as curvas indicam o retardo do primeiro pico de hidratação com o aumento no teor de gipsita da mistura.

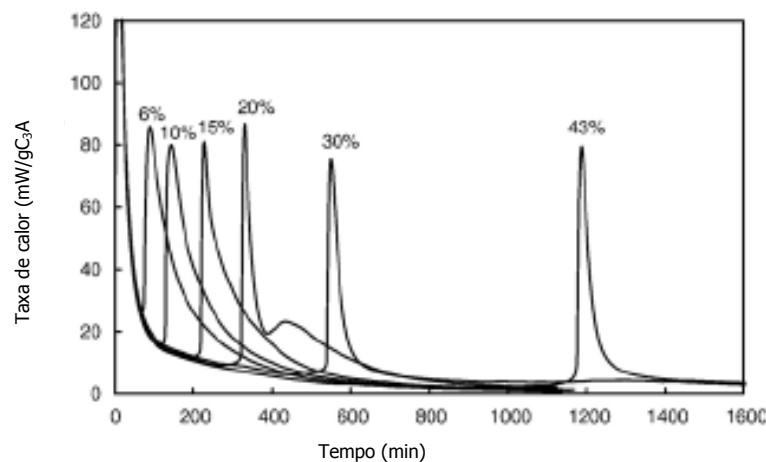


Figura 2.23: curvas da evolução de calor durante a hidratação do C_3A +gipsita (diferentes percentuais) em soluções saturadas de hidróxido de cálcio (fonte: baseado em Minard et al.,2007)

Zhang e Zhang (2007) analisaram curvas calorimétricas no período inicial (até meia hora) da mistura do C_3A puro com água e na presença de 40% de gipsita, com uma relação água/materiais secos=0,35. Os resultados demonstram a redução da taxa de evolução de calor de hidratação com a adição da gipsita (Figura 2.24).

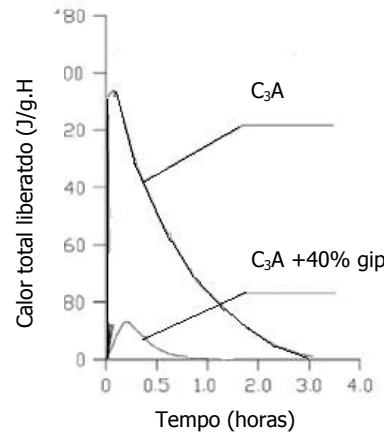


Figura 2.24: evolução de calor de pastas de C_3A + 40% gipsita versus C_3A puro (água/materiais secos=0,6) (Fonte: baseado em Zhang e Zhang, 2007)

Dependendo da concentração de aluminato e íons sulfato na solução, a estequiometria da reação pode ser prevista (fórmulas apresentadas no item 2.3.1 e 2.3.2) para formação de cada produto, dependendo da relação disponível de sulfatos/ C_3A . No entanto, existem vários outros fatores que interferem na evolução, tornando a análise das reações mais complexas, entre eles a presença de CO_2 durante o experimento, o tipo de sintetização do C_3A , o tipo de sulfato de cálcio presente, entre outros, principalmente quando não se trata de fases puras, onde as reações acontecem sinergicamente entre as fases. Por isso, em muitos casos, os pesquisadores optam por estudos de fases puras, sendo que vários já foram publicados, e alguns deles serão apresentados para formar uma base de dados a serem utilizados na análise dos resultados desta tese.

Black et al. (2006) realizaram difrações de raios x em pastas com relação água/(C_3A cúbico+gipsita)=1 até 28 dias de hidratação da amostra. O C_3A foi obtido no laboratório CTL (*Construction Thecnology Laboratories, Ltd, Skokie, USA*). Para a relação gipsita/ C_3A =0,62, os produtos formados após 1 dia de hidratação foram etringita e AFm_{14} . Com a seqüência da hidratação (Figura 2.25) se comprova a conversão da etringita para o monossulfoaluminato (AFm_{14}), e em seguida para o monossulfoaluminato (AFm_{12}), que foi o primeiro produto observado após 1 semana. Traços de hemicarboaluminato de cálcio foram observados, mas

em pequenas quantidades. Durante as primeiras 24 horas de ensaio a gipsita e o C_3A foram consumidos e convertidos para etringita, sendo a gipsita consumida por completo já no primeiro dia, enquanto o C_3A continuou presente ao longo de 3 dias de análise. A fase C_4AH_{19} também foi verificado após 30 minutos de ensaio e continuou presente na amostra até 7 dias, no entanto com pico bastante reduzido após o primeiro dia. O monocarboaluminato também foi verificado, possivelmente em decorrência da carbonatação do C_4AH_{19} , como afirmado pelos autores. Já com o aumento da relação gipsita/ $C_3A=1,89$, no primeiro dia de análise os picos dominantes eram de gipsita, etringita e C_3A não reagido. Após 3 dias, os picos dominantes eram de etringita e ainda se observava picos de C_3A e gipsita não hidratados, como pode ser visto na Figura 2.26.

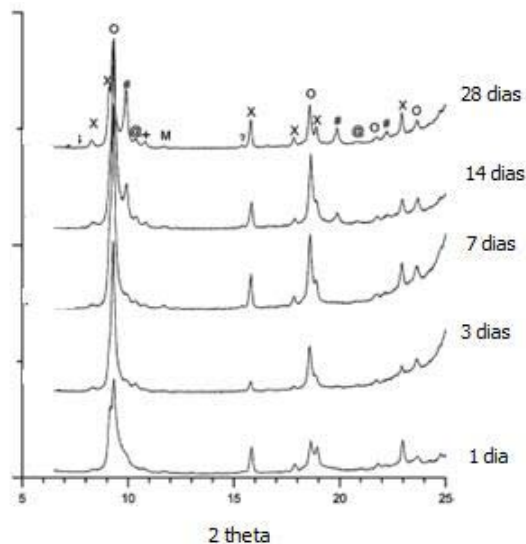


Figura 2.25: difratogramas de pastas hidratadas de C_3A em presença de sulfatos (sulfato/ $C_3A=0,62$) de 1 a 28 dias. Onde O= AFm_{14} ; #= AFm_{12} ; X=etringita; +=Hemicarb. de cálcio; M= monocarb. de cálcio

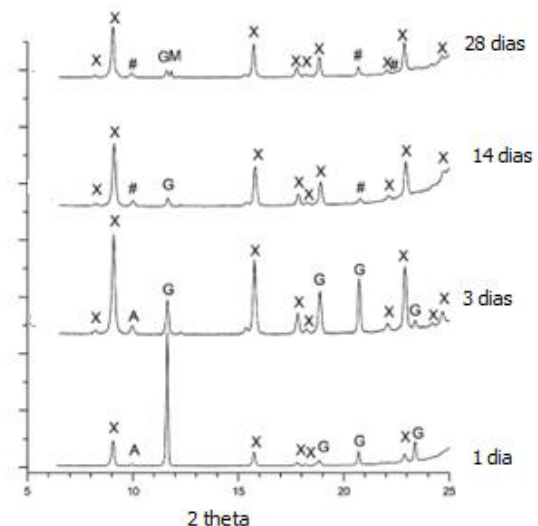


Figura 2.26: difratogramas de pastas hidratadas de C_3A em presença de sulfatos (sulfato/ $C_3A=1,89$) de 1 a 28 dias. Onde O= AFm_{14} ; #= AFm_{12} ; X=etringita; A= C_3A ; G=gipsita

(Fonte: baseado em Black et al., 2006)

Christensen et al. (2004b) utilizaram a mesma metodologia de Christensen et al. (2004a) para observar os produtos formados pela reação C_3A cúbico e/ou ortorrômbico na presença de gipsita. A amostra foi misturada 5 minutos antes de iniciarem as análises a 25°C. A Figura 2.27 apresenta os padrões da reação das amostras de C_3A cúbico+gipsita+água aquecidas de 25°C a 120°C. Nota-se que a intensidade do pico 2 θ de gipsita decresce lentamente e este composto não se observa mais a 62°C de temperatura. Duas fases intermediárias são formadas imediatamente, uma em 2 $\theta=4,91^\circ$ ($d=10,7\text{\AA}$) e 2 $\theta=5,44^\circ$ ($d=9,7\text{\AA}$),

correspondendo às fases C_4AH_{19} e AFm_{14} , respectivamente, sendo a quantidade máxima de C_4AH_{19} a $87^\circ C$ de temperatura. O produto final da hidratação (C_3AH_6) é observado a $85^\circ C$ e cresce juntamente ao pico do C_4AH_{19} . Neste experimento a etringita não foi observada, assim como os autores não apresentam no experimento a relação sulfato/ C_3A .

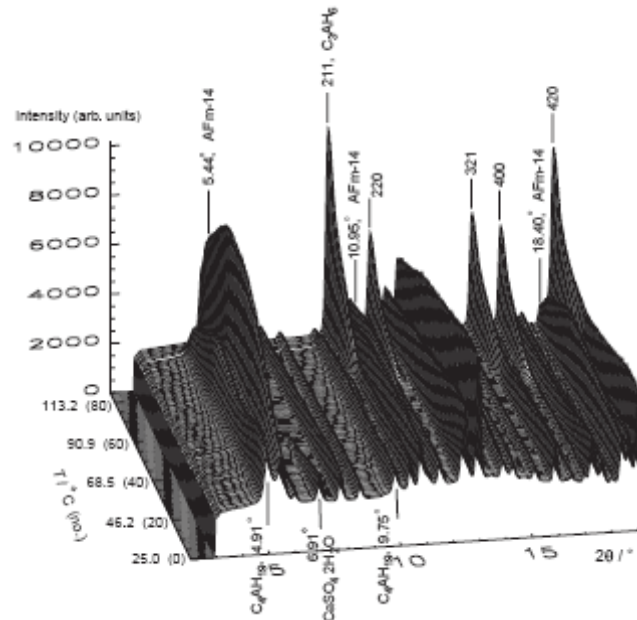


Figura 2.27: gráfico de vários difratogramas da pasta de C_3A -gipsita- H_2O , hidratados no intervalo de temperatura de $25^\circ C$ a $120^\circ C$, obtidos a partir de radiações síncrotron, $\lambda=0,92018\text{\AA}$. (Fonte: Christensen et al., 2004b)

Nas mesmas condições de ensaio, na amostra do C_3A ortorrômbico, contendo $C_{12}A_{17}$ como impureza, observam-se aos $25^\circ C$ picos de etringita em $2\theta=5,51^\circ$ e $9,38^\circ$, sendo ainda observado picos de gipsita e C_3A ortorrômbico. Após $45^\circ C$ não se observa mais picos de gipsita. Os picos de etringita aumentam de intensidade após $45^\circ C$ e em $68^\circ C$, não são mais observados. Um pico fraco de C_4AH_{19} pode ser observado entre 44° e $48^\circ C$ e o pico simultâneo em $2\theta=5,41^\circ$ é deslocada para $2\theta=5,50^\circ$, indicando a formação do AFm_{14} . Em $86^\circ C$ o C_3AH_6 é observado. Estes resultados podem ser visualizados na Figura 2.28.

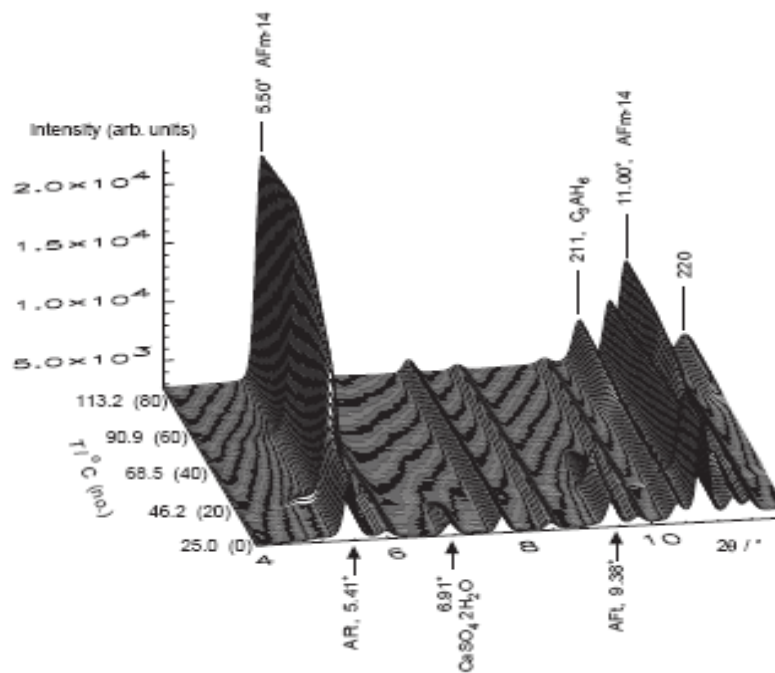


Figura 2.28: gráfico de vários difratogramas da pasta de C_3A ortorrômbico-gipsita- H_2O , hidratados no intervalo de temperatura de $25^\circ C$ a $120^\circ C$, obtidos a partir de radiações síncrotron, $\lambda=0,92018\text{\AA}$. (Fonte: Christensen et al., 2004b)

A pesquisa de Matshei et al. (2007), que verificou a formação de fases a partir da relação molar entre SO_3/Al_2O_3 e CO_3/Al_2O_3 , apresenta o gráfico da Figura 2.29. As fases formadas são:

- I – AFt+hemicarboaluminato+monossulfoaluminato
- II – Monossulfoaluminato+hemicarboaluminato
- III - Monossulfoaluminato+hemicarboaluminato+ C_4AH_x
- IV – AFt+hemicarboaluminato+monocarboaluminato
- V – AFt+monocarboaluminato+calcita
- VI – AFt+gipsita+calcita

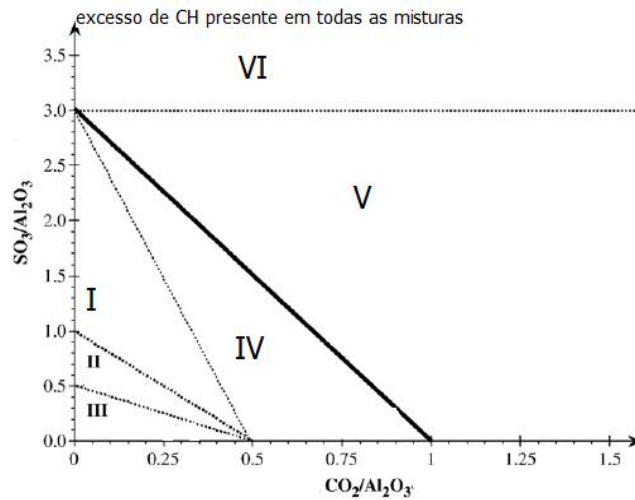


Figura 2.29: fases calculadas a partir da hidratação de misturas de C_3A , CH e teores variados de sulfato (SO_3/Al_2O_3) e carbonatos (CO_2/Al_2O_3) em $25^\circ C$. (Fonte: baseado em Matshei et al., 2007)

Percebe-se que para cada situação um determinado comportamento pode ser apontado, observando-se a interferência do tipo e do teor de sulfatos de cálcio na reação com o C_3A , formando determinados produtos da reação, tanto na forma cristalina cúbica quanto na ortorrômbica.

2.3.2.3 Morfologia dos produtos formados

Baur et al. (2004) apresentam um desenho esquemático da estrutura das fases AFt e AFm. A estrutura da fase AFt consiste em colunas de cálcio, alumínio e oxigênio cercadas por água e íons sulfato, como mostra Figura 2.30. Já a fase AFm apresenta-se estruturada lamelmente, hexagonal ou na forma de placas pseudo-hexagonais (Figura 2.31).

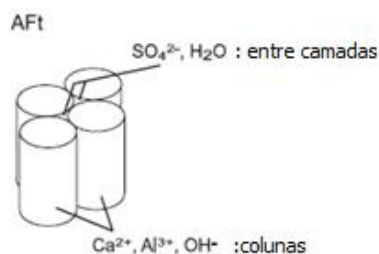


Figura 2.30: desenho esquemático da fase AFt

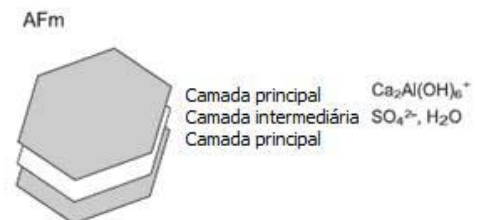


Figura 2.31: desenho esquemático da fase AFm
(Fonte: baseado em Baur et al., 2004)

Delimitando o enfoque para dois representantes das fases AFt e AFm, a etringita e o monossulfoaluminato de cálcio hidratado, alguns exemplos de sua morfologia serão

apresentados, sendo não apenas delimitado a hidratação do C_3A na presença de gipsita, e sim ampliando para a hidratação de cimentos e a sintetização destas fases a partir de soluções.

Geralmente os cristais de etringita e monossulfoaluminato de cálcio hidratado apresentam-se em diversas formas e tamanhos, os quais interferem nas características finais do concreto. Os fatores que mais influem nestas diferenças estão relacionados à composição, à concentração e ao pH da solução dos poros do concreto (Mehta, 1983; Goetz-Neunhoeffler et al., 2006a). Segundo Mehta (1983), embora existam diferenças no tamanho e localização da etringita, a estrutura interna apresenta sempre a mesma configuração na difração de raios x nas distâncias interplanares 9,7 Å, 5,61 Å, 4,70 Å e 3,8 Å. Já o monossulfoaluminato pode apresentar alterações nos valores de suas distâncias interplanares, como apresentado na Tabela 2.4, em função dos valores de moléculas de água presente em sua estrutura cristalina.

Em cimentos, Mehta (1983) categoriza os cristais de etringita em dois tipos:

- Tipo 1: grandes cristais achatados, entre 10 e 100µm de comprimento e vários micrometros de espessura. Geralmente são formados sob condições de baixa concentração de íons hidroxila. O autor propôs que este tipo de etringita não é expansiva;
- Tipo 2: pequenos cristais aciculares. Tipicamente com comprimento entre 1 a 2 µm. São formados sob condições de alta concentração de íons hidroxila. Observações experimentais mostram que esta etringita microcristalina é capaz de absorver grandes quantidades de água da superfície, o que a leva a consideráveis mudanças em seu volume.

Observando a hidratação do C_3A em presença de 25% de gipsita, em uma relação água/materiais secos=5, Meredith et al. (2004) observaram a formação de 2 morfologias distintas aos 5 minutos de hidratação. Próximo aos grãos de gipsita, cristais curtos e espessos de etringita podem ser vistos se desenvolvendo em um gel (Figura 2.32), enquanto um gel tipo camadas desenvolve-se mais afastado. Com o passar do tempo, o gel se torna mais espesso e longas agulhas de etringita são observadas. Placas hexagonais formando estruturas em forma de rosáceas começam a desenvolver-se no gel. Com a evolução da reação, a formação e o crescimento dos cristais de etringita dominam o processo, os grãos de C_3A tornam-se cobertos por uma camada de cristais de etringita (Figura 2.33), enquanto

cristais de monossulfoaluminato de cálcio hidratado continuam a se formar. Após 6 a 8 horas de hidratação, pequenos cristais achatados de monossulfoaluminato de cálcio hidratado secundário crescem sob molhos de agulhas de etringita, na superfície dos grãos de C_3A (Figura 2.34).



Figura 2.32: cristais de etringita curtos e espessos desenvolvendo-se próximo a grandes cristais de gipsita. 5 minutos de hidratação. $a/c=5$. 25% de gipsita. Barra de escala=5 μm .

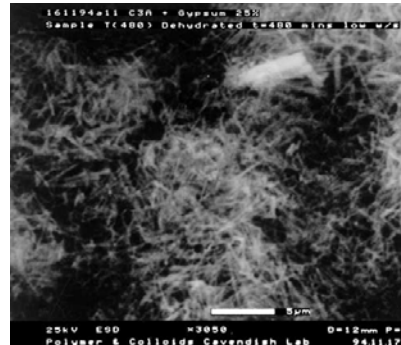


Figura 2.33: agulhas de etringita cobrindo grãos de C_3A . 400 minutos de hidratação. $a/c=5$. 25% de gipsita. Barra de escala=5 μm .



Figura 2.34: placas irregulares de monossulfoaluminato formados a partir de agulhas de etringita. 8 horas de hidratação. $a/c=5$. 25% de gipsita. Barra de escala=5 μm .

(Fonte: Meredith et al., 2004)

Merlini et al (2007) estudaram a morfologia dos produtos formados na hidratação do C_3A com gipsita ($\text{gipsita}/C_3A=0,43$), através de um microscópio de varredura ambiental (*in situ* ESEM-FEG). A Figura 2.35 apresenta a morfologia dos produtos formados após 10 minutos de hidratação, a Figura 2.36 após 15 horas de hidratação, podendo-se observar a presença de bem formados cristais aciculares de etringita.

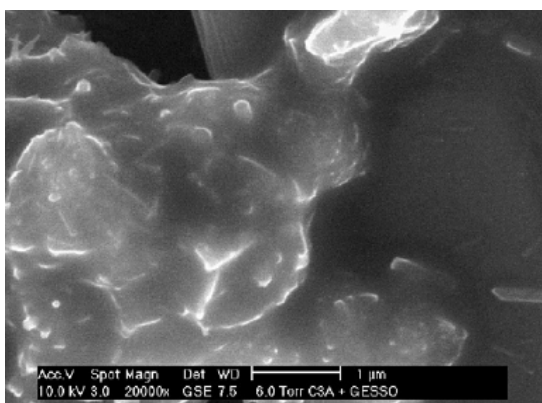


Figura 2.35: gel cobrindo partículas de C_3A . 10 minutos de hidratação. Barra de escalas=1 μm

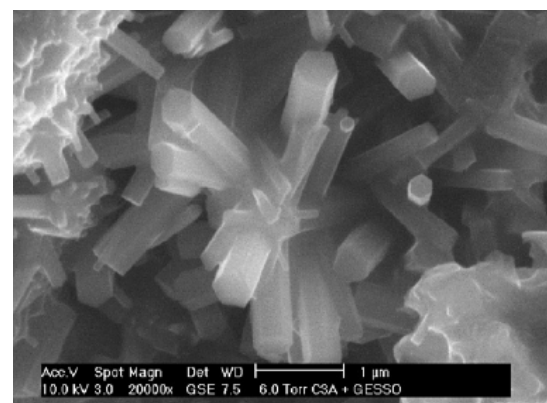


Figura 2.36: cristais de etringita. 15 horas de hidratação. Barra de escalas=1 μm

(Fonte: Merlini et al, 2007)

Silva e Monteiro (2006) apresentaram a morfologia da formação de etringita (Figura 2.37) a partir de análise *in situ*, utilizando um microscópio de raios x moles, de partículas de C_3A cúbico em uma solução saturada de gipsita e hidróxido de cálcio (solução/aluminato_{inicial}=5ml/g). Nota-se o crescimento de agulhas de etringita com mais de 1 μ m na superfície das partículas de C_3A .

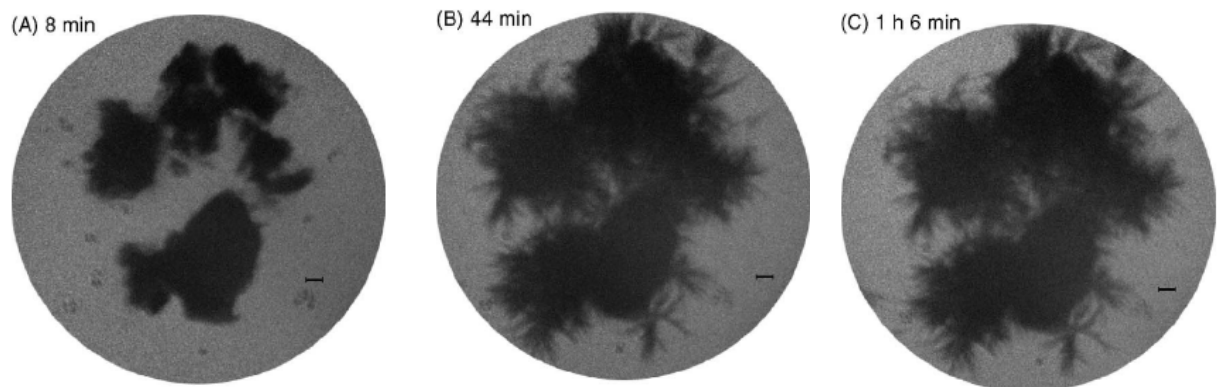


Figura 2.37: formação dos cristais de etringita em uma solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita com adição de C_3A cúbico. Relação solução/aluminato_{inicial}=5ml/g. Tempo de hidratação indicado. Barra de escala=0,7 μ m (Fonte: Silva e Monteiro, 2007)

Matshei et al (2007) apresentaram micrografias do monossulfoaluminato no seu formato hexagonal. Podem-se observar também pequenas agulhas de etringita remanescentes da preparação desta fase para os estudos (Figura 2.38).

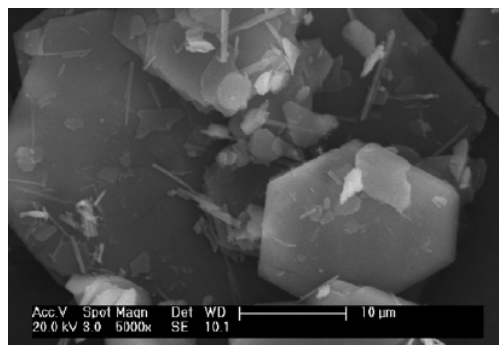


Figura 2.38: placas hexagonais de monossulfoaluminato, com agulhas de etringita remanescente (Fonte: Matshei et al., 2007)

Da mesma forma, Minard et al. (2007) observaram a presença do monossulfoaluminato de cálcio hidratado e de etringita em pastas de C_3A e gipsita, com relação C_3A /gipsita=0,2, misturada em 50 ml de solução saturada com hidróxido de cálcio. Como mostra a Figura 2.39, a superfície do C_3A está coberta por agulhas de etringita e placas hexagonais da fase

AFm, sendo esta dominante. Após dois dias de hidratação, ainda se verificou a presença de etringita na forma de agulhas e de placas hexagonais de monossulfoaluminato de cálcio hidratado (Figura 2.40).

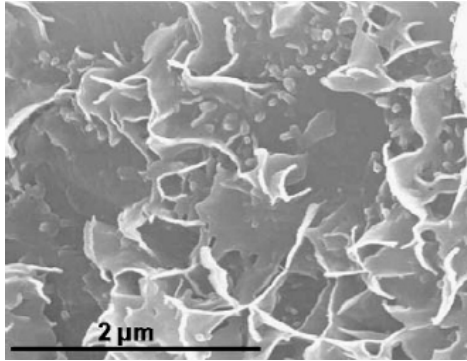


Figura 2.39: morfologia dos produtos formados após 3 minutos de hidratação. Barra de escalas=2μm

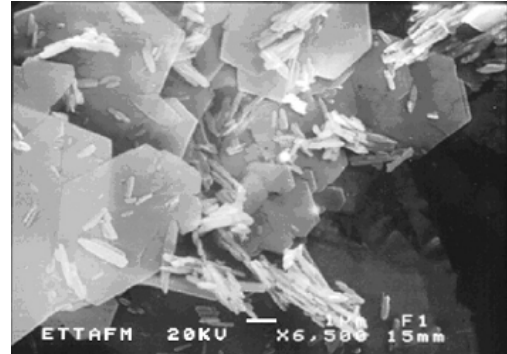


Figura 2.40: placas de monossulfoaluminato e agulhas de etringita. 2 dias de hidratação Barra de escalas=1μm
(Fonte: Minard et al., 2007)

Observa-se mudanças na morfologia dos produtos formados, estas modificações estão diretamente relacionadas às condições de cada amostra, sendo a quantidade de sulfatos e a diluição das amostras (relação água/materiais sólidos), os fatores que mais interferem na formação dos produtos e em suas características.

Os próximos parágrafos são referentes à formação de etringita e do monossulfoaluminato de cálcio hidratado a partir da sua sintetização em suspensões com reagentes, não ilustrando a formação destes compostos a partir da hidratação do C_3A . Estes estudos são apresentados, pois se acredita que também agregam valor no entendimento da reação, principalmente pelo conhecimento da morfologia dos produtos formados.

Baur et al. (2004) sintetizaram etringita e monossulfoaluminato de cálcio hidratado para avaliar sua dissolução-precipitação. A etringita foi preparada a partir da solução de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ em água com CaO em uma temperatura de $4^\circ C$. Após um mês de cura em temperatura ambiente o sólido foi lavado por centrifugação (10 min a 9000 rpm) e por 3 vezes deixado em suspensão na água. O material suspenso foi filtrado, seco e deixado em um dessecador contendo $CaCl_2$, sob evacuação contínua. O monossulfoaluminato de cálcio hidratado foi obtido a partir de uma mistura calculada estequiometricamente de $(CaO)_3 \cdot Al_2O_3$ e $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ e resfriado até $4^\circ C$. Esta mistura foi agitada por 48 horas em um misturador a 200rpm e depois curado em temperatura ambiente por 5 meses. O procedimento de lavagem do material sólido foi idêntico ao da etringita. Foram analisadas frações menores

que 0,125mm. As amostras foram mantidas em dessecador com sílica gel e soda cáustica. Os autores apresentam micrografias da etringita (Figura 2.41A) e do monossulfoaluminato de cálcio hidratado (Figura 2.41B). Estas imagens foram obtidas nas amostras em dois momentos, no dia em que foi sintetizada e após 44 dias, e consideradas pelos autores muito parecidas. A partir da difração de raios x, feita nas amostras, os autores observaram na amostra de monossulfoaluminato de cálcio hidratado alguns picos de etringita, como pode ser visto nas imagens do monossulfoaluminato de cálcio hidratado.

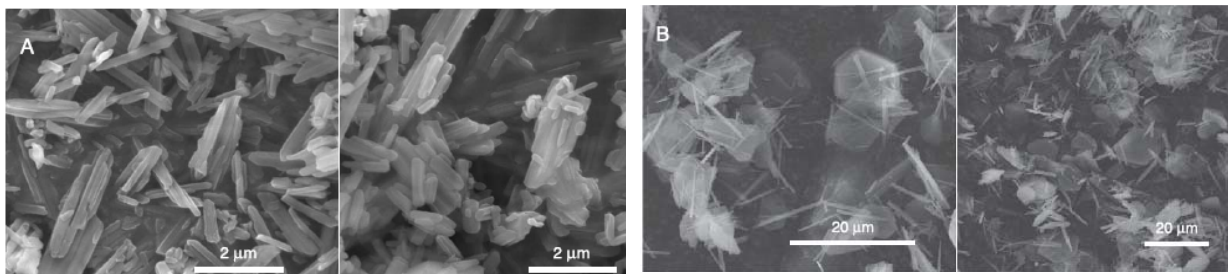


Figura 2.41: micrografias de MEV de amostras secas obtidas quando sintetizadas (t0, esquerda) e após o fim das análises (t44, direita). A, etringita; B, monossulfoaluminato de cálcio hidratado (Fonte: Baur et al., 2004)

Goetz-Neunhoeffler et al.(2006a) apresentam estudo sobre a influência do pH na formação da etringita e do monossulfoaluminato, onde se variou também os métodos de síntese destas fases. A Figura 2.42, é tomada a partir da precipitação da etringita em uma solução diluída de Ca^{2+} em H_2O ($C_{\text{CaO}}=14$ mmol/l and $C_{\text{Suc}}=10$ g/l) e uma solução de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}=2,3$ mmol/l) a um pH de 9,5. Os cristais têm forma acicular e crescem juntos na direção do eixo c. Os prismas hexagonais possuem mais de 110 μm de comprimento, com forma fibrosa e radial. No mesmo experimento, alterando o pH da solução para 12,5 através da adição de hidróxido de sódio, o tipo de etringita formada possui cristais mais prismáticos e hexagonais que podem atingir um comprimento de mais de 20 μm na direção do eixo c, sendo que muitos destes cristais possuem o comprimento de 12 μm (Figura 2.43). Já, a partir de soluções concentradas, onde foi feita a precipitação do Ca^{2+} em H_2O ($C_{\text{CaO}}=68$ mmol/l and $C_{\text{Suc}}=45$ g/l) e uma solução de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}=11,4$ mmol/l), ocorre a formação de cristais de etringita pequenos, como mostra a Figura 2.44. O pH desta solução foi de 12,5.

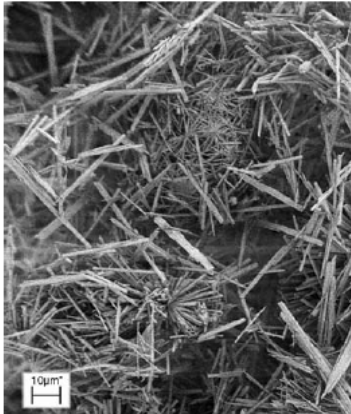


Figura 2.42: etringita formada a um pH de 9,5 sob precipitação de uma solução diluída. Barra de escala 10μm

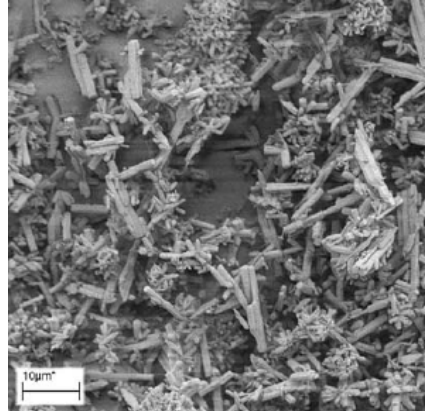


Figura 2.43: etringita formada a um pH de 12,5 sob precipitação de uma solução diluída. Barra de escala 10μm

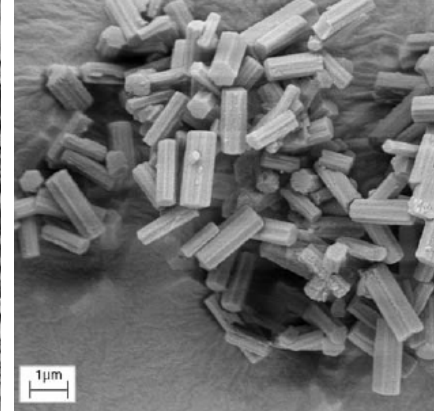


Figura 2.44: etringita formada a um pH de 12,5 sob precipitação de uma solução concentrada. Barra de escala 1μm

(Fonte: Goetz-Neunhoeffler et al., 2006a)

Chartschenko (1993 e 1995)¹² apud Stark e Bollman (2006) apresenta o gráfico da Figura 2.45, onde se comprova a dependência do tamanho do cristal de etringita em função do pH. Segundo o autor, cristais longos e fibrosos são formados em soluções com o pH entre 10 e 12, e em pH superiores a 13, somente cristais extremamente microcristalinos de etringita estavam presentes.

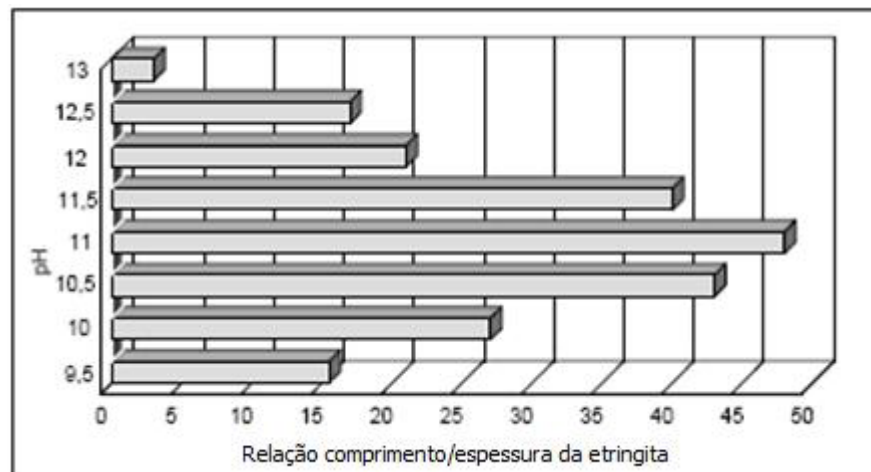


Figura 2.45: relação comprimento-espessura dos cristais de etringita formados sob diferentes valores de pH (Fonte: baseado em Chartschenko, 1993 e 1995 apud Stark e Bollman, 2006)

¹² Chartschenko, I., Volke, K., Stark, J.: Untersuchungen über den Einfluß des pH-Wertes auf die Etringitbildung. Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar 39 (1993) 3, pp. 171-176.

Chartschenko, I.: Theoretische Grundlagen zur Anwendung von Quellsystemen in der Baupraxis. Habilitationsschrift, HAB Weimar (1995).

Em temperatura de 25°C a etringita é estável na faixa de pH 10,43 a 12,52, e aos 85°C na faixa de pH 11,87 a 12,25 °C. No entanto, quando a concentração de sódio atinge valores superiores entre 100 e 125 mmol/L, Damidot e Glasser (1993) comprovaram experimentalmente que o limite superior do pH de equilíbrio da etringita pode aumentar, chegando a 13,0. Em pH elevado o monossulfoaluminato é metaestável com relação à etringita e ao C_3AH_6 . O monossulfoaluminato é estável em pH na faixa de 11,80 a 12,25 a 85°C e, por extrapolação de dados, pode-se dizer que, aos 25°C, o monossulfoaluminato só é estável em pH igual ou acima de 12 (Damidot e Glasser, 1992).

2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

A análise do comportamento da hidratação é complexa em função da sua dinâmica e condicionamento. Isto justifica a razão pela qual diversos aspectos referentes a este assunto ainda não estejam totalmente explicados. Um conhecimento mais aprofundado do comportamento do cimento nas fases iniciais da hidratação merece destaque, principalmente quando se trata da hidratação dos aluminatos, os quais governam as características do início de pega e trabalhabilidade.

Como visto nas diversas pesquisas apresentadas neste Capítulo, um dos fatores que mais influenciam o tipo de produto formado pela reação do C_3A com a água e sulfatos é a relação sulfatos/ C_3A disponível na mistura. A concentração dos íons presentes em solução, é que governam as características finais da mistura e conseqüente formação da microestrutura diferenciada para cada caso, o que, para a análise da hidratação é de fundamental importância o entendimento.

Outra grande dúvida é como ocorre o retardo da hidratação do C_3A na presença de sulfatos. Vários autores acreditam na formação de uma camada barreira, enquanto outros não concordam com esta teoria, e atribuem este retardo à adsorção de íons sulfato em espaços vazios da partícula de C_3A . Sendo este mais uma grande lacuna a ser preenchida.

Considerando que não existe concordância perante a reatividade do C_3A cúbico e ortorrômbico, na presença e na ausência de sulfatos, um dos objetivos desta tese é esclarecer a hidratação inicial desta fase, nas duas formas cristalinas encontradas no clínquer, usando técnicas avançada de análise *in situ*, o que permite o estudo da hidratação em tempo real, bem como técnicas clássicas de análise que possam colaborar com resultados explicativos e correlações, já que poucos estudos foram feitos neste sentido.

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Para o bom entendimento do que está ocorrendo durante a hidratação de materiais cimentícios, o tipo de técnica disponível irá influenciar diretamente nos resultados. Desta forma, quanto mais poderoso o microscópio, mais sensitivo o difratômetro, calorímetro, ou qualquer equipamento utilizado, melhor será a saída de dados e com isso a análise dos resultados se tornará mais confiável ao pesquisador responsável. A necessidade da utilização de diversas técnicas é devido aos vários produtos de hidratação formados e da rapidez da sua formação. Um leque de técnicas, desde clássicas análises até a utilização de modernos equipamentos que utilizam a radiação síncrotron, vem sendo utilizada para este fim.

Nesta tese, buscou-se utilizar e algumas vezes adequar técnicas que permitissem o estudo da hidratação *in situ*, bem como se fez uso de técnicas tradicionais complementares, todas elas fundamentais para traçar contribuições na análise da hidratação do aluminato tricálcico cúbico e ortorrômbico. Esta pesquisa foi dividida em fases, sendo que em cada uma, diversas técnicas foram utilizadas. Este capítulo apresenta as técnicas utilizadas em cada Fase, sendo que é feito primeiramente a apresentação de conceitos sobre a técnica, em seguida é apresentada a metodologia utilizada, e, por fim, quando pertinente, a proporção de mistura dos materiais utilizados.

3.1 ESCOPO DA PESQUISA

O programa experimental proposto foi estruturado com o objetivo de fornecer dados que permitissem alcançar os objetivos apresentados no Capítulo 1, especificamente no que diz respeito à análise e caracterização da hidratação de aluminatos tricálcicos (C_3A) na forma cúbica e ortorrômbica.

3.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O Fluxograma da Figura 3.1 apresenta as etapas do trabalho realizado, que podem ser divididas em quatro, sendo elas estudo dos aluminatos tricálcico cúbico e ortorrômbico no estado:

- anidro (Fase 1 – caracterização dos materiais): esta Fase se fez necessária para avaliar se os materiais estavam em condições adequadas ao uso no início de cada ensaio, além de caracterizá-los; várias técnicas foram utilizadas, entre elas: Difração de Raios X (DRX), Termogravimetria (TG), Granulometria a Laser e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- em suspensão (Fase 2 – análise da hidratação *in situ*): nesta Fase se buscou apresentar as diferenças na morfologia de cada aluminato ao longo do tempo utilizando a técnica de Microscopia de Transmissão por Raios X Moles (XM-1) e verificar como a concentração de sulfatos e partículas de C_3A (obtida variando a relação solução/aluminato) na suspensão influenciava a hidratação. Percebeu-se a necessidade de estudos qualitativos para caracterizar os produtos formados. Para tanto foram feitos ensaios de DRX em tempo real da amostra *in situ*;
- em pasta (Fase 3 – investigação qualitativa dos produtos formados pela hidratação do C_3A na presença de gipsita): foram observadas as fases formadas por DRX em tempo real, do produto da hidratação dos aluminatos em presença de dois teores de gipsita. Para aprofundar o entendimento das respostas obtidas e correlacioná-las, foram realizadas análises de calorimetria e de termogravimetria das pastas;
- em pasta (Fase 4 – investigação dos produtos formados e do módulo de deformação de cada aluminato em pasta com gipsita): a partir da estequiometria entre os aluminatos, água e gipsita para formação de etringita, se verificou com estudos de DRX e MEV os produtos formados em diferentes idades, bem como determinou-se, através de Ensaio Oscilatórios, o módulo G' em estudos de até 14 minutos de hidratação.

As variáveis de análise para todos os ensaios foram o tipo de C_3A e a adição de teores variados de gipsita, de 10% de hidróxido de cálcio e, algumas vezes, a saturação da água da mistura.

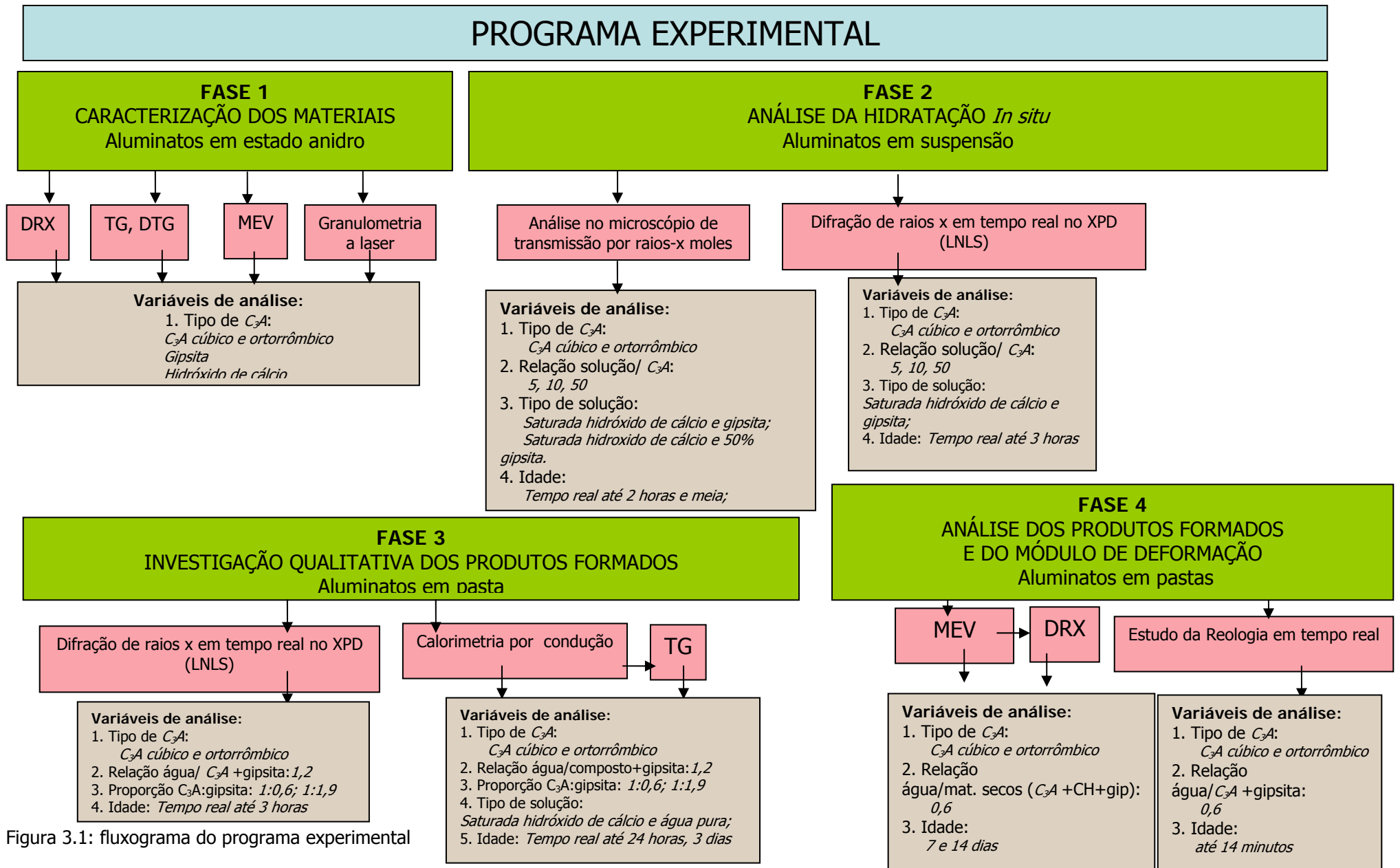


Figura 3.1: fluxograma do programa experimental

3.3 FASE 1 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS NO ESTADO ANIDRO

Nesta Fase foi feita a caracterização dos materiais adquiridos, bem como a avaliação de suas condições pré-ensaios. Os ensaios foram Difração de Raios X da amostra, Análise Termogravimétrica (TG), Granulometria a Laser e Microscopia Eletrônica de Varredura. Sabe-se da importância de outros ensaios de caracterização das partículas, tais como área específica (pelo Método de Blaine) e da massa específica (NBR 9776), no entanto estes não foram realizados devido a limitações quanto a quantidade de material disponível.

Uma linha do tempo desde a aquisição dos materiais, caracterização e respectivos ensaios realizados para cada Fase é apresentado na Tabela 3.1. Esta linha do tempo é importante para verificação do estado da amostra em seu respectivo momento de análise. Os números em negrito são referentes à Fase de caracterização dos materiais. Dada a natureza exploratória e investigativa do estudo, a matriz experimental se tornou mais complexa, não apresentando a linearidade lógica de outros estudos em áreas mais consolidadas.

Tabela 3.1 Linha do tempo da caracterização dos materiais e respectivos ensaios

	Jan	Fev	Março	Abril	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
2005								1		2, 3	15	15
2006	10-16	10	10	10	10	10	10			2,4,16	17	
2007					3		11					2,7
2008		3,5,6	8,9,12,13									

Onde:

- 1 - compra dos materiais
- 2 - DRX amostra anidra
- 3 - TG amostra anidra
- 4 – granulometria a laser dos aluminatos em álcool isopropílico
- 5 – granulometria a laser dos aluminatos, gipsita e hidróxido de cálcio em óleo de silicone
- 6 – granulometria a laser da gipsita e hidróxido de cálcio em álcool isopropílico
- 7 – MEV aluminatos anidros - Fase 1
- 8 – TG gipsita e hidróxido de cálcio amostra anidra – Fase 1
- 9 – DRX gipsita e hidróxido de cálcio amostra anidra – Fase 1
- 10 – análises microscopia de transmissão por raios X moles - Fase 2
- 11 – DRX *in situ* - Fases 2 e 3
- 12 – Calorimetria pasta - Fase 3
- 13 – TG pasta- Fase 3
- 14 – MEV pasta - Fase 4
- 15 – DRX pasta - Fase 4
- 16 – Reologia pasta - Fase 4

3.3.1 Difração de Raios X

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais e é largamente utilizada em análises de fases cristalinas do clínquer ou cimento. Pode-se também quantificar as fases cristalinas e amorfas presentes no material em estudo através de métodos especiais, como o método de Rietveld, por exemplo.

3.3.1.1 Considerações gerais sobre a técnica

O ensaio de difração de raios X consiste na incidência de um feixe de raio X monocromático na amostra a ser analisada. Os sucessivos planos atômicos das diversas células unitárias que compõem a estrutura cristalina das fases presentes produzem um efeito de difração dos raios X em várias direções. Devido às interações entre as ondas de raios X espalhados pelas células unitárias, aparece um feixe difratado somente nas direções em que os efeitos de células vizinhas entre si provocam uma interferência construtiva completa (Souza Santos, 1989¹⁷ *apud* Silva, 2001). A formação de interferência construtiva de raios X em átomos localizados em planos cristalinos se dá apenas quando as ondas esféricas geradas nos planos atômicos em diferentes profundidades do material se encontram em determinados ângulos. Esse fenômeno é descrito pela lei de Bragg (equação 3.1).

$$2.d.\text{sen}\theta=n.\lambda \quad \text{Eq. 3.1}$$

onde d é a distância interplanar, θ é o ângulo de incidência do raios X, n é a ordem de difração (usualmente 1) e λ é o comprimento de onda do raio X (monocromático). A teoria da DRX é detalhada por Cullity (1967).

Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados. A identificação das fases cristalinas presentes na amostra é feita a partir da comparação dos picos observados no difratograma com um banco de dados, denominado *Powder Diffraction File* (PDF), coletado pelo Comitê Internacional de Espectrometria de Difração de Pó (JCPDS: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Esse banco de dados consiste em fichas que contém diversas informações sobre o mineral, como as distâncias interplanares da fase, a simetria do cristal, a composição química e a intensidade relativa dos picos referentes a diferentes famílias de planos (Hinrichs, 2007b).

¹⁷ Souza Santos, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2.ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1989, vol.1.

3.3.1.2 Procedimento experimental adotado

Os ensaios de difração de raios X foram realizados com o objetivos de identificar as principais fases cristalinas das amostras. Os difratogramas foram obtidos com 1 mês, 1 ano e 2 anos para verificação da evolução das condições das amostras.

Primeiramente foram realizadas leituras em equipamento da *PANalytical XPert Pro* (*Department of Earth and Planetary Sciences, da University of California, Berkeley*). Os parâmetros utilizados foram: potência de 40 kV, 40 mA, raios X $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda=1,7889 \text{ \AA}$), com passo de $0,008^\circ$.

Outras duas análises de DRX foram realizadas em dois momentos posteriores. Os ensaios foram feitos no Laboratório de Cerâmica (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul com difratômetro modelo *Philips X'Pert MPD*, com tubo cerâmico modelo PW3373/00 e detector proporcional modelo PW 3011/10, raios X $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), com passo de $0,05^\circ$, tempo de 1s por passo e fendas de $1/2^\circ$ para a segunda análise, e de passo de $0,01^\circ$, tempo de 5 s por passo e fendas de $1/2^\circ$ para a terceira análise.

A identificação das fases cristalinas presentes na amostra foi feita utilizando o *software X'Pert High Score* comparando os resultados obtidos através da análise dos picos principais de cada fase identificada pelas fichas PDF.

3.3.2 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (DTA-TG) permite a determinação analítica de variações de massa da amostra (ganho ou perda) durante seu aquecimento no interior de um forno sob aquecimento contínuo e uniforme. As variações de massa podem ser causadas por alterações físicas no material, tais como sublimação, evaporação e sorção, ou por interações químicas. Geralmente a técnica é utilizada na análise da decomposição térmica de substâncias inorgânicas, orgânicas e poliméricas, determinação de umidade e voláteis, e determinação de taxas de evaporação, entre outras (Silva, 2001).

3.3.2.1 Considerações gerais sobre a técnica

A termogravimetria (TG) é um método quantitativo, pois a variação de massa da amostra pode ser exatamente determinada. No entanto, o intervalo de temperatura onde ocorre a variação de massa é qualitativo, pois este parâmetro depende de fatores instrumentais e de características da amostra. Para que a TG produza informações úteis, a amostra deve liberar

um produto volátil, o qual pode ser originário de vários processos físicos e/ou químicos, avaliados pela variação de massa inicial e final do material (Cincotto, 2007).

A derivada primeira da curva TG, em função do tempo ou da temperatura, permite o registro da curva termogravimétrica derivada ou curva DTG. Nesse método, os degraus observados nas curvas TG são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa com o aquecimento da amostra. Esta análise não fornece mais informações do que as obtidas em uma curva TG sob as mesmas condições experimentais; ela simplesmente apresenta os dados de uma forma que é mais acessível visualmente (Cincotto, 2007).

Maiores informações sobre a técnica podem ser encontradas em Speyer (1993), Ramachandran e Beaudoin (1999), e Ramachandran et al. (2002), onde é dado ênfase a assuntos relacionados a estudos de (DTA-TG) em materiais cimentícios.

3.3.2.2 Procedimento experimental adotado

As análises termogravimétricas das fases puras foram realizadas: quando a amostra foi comprada (1 mês), após 1 ano e 8 meses e após 2 anos e 6 meses. A primeira análise térmica foi feita com equipamentos da TA Instruments, modelo SDT 2960, que permite a realização simultânea da análise termogravimétrica e termodiferencial em uma amostra, em atmosfera de nitrogênio, no laboratório de química da *University of California*, Berkeley. Para a investigação das amostras de C₃A cúbico e ortorrômbico, amostras anidras foram aquecidas a um índice de 10°C/minuto e gás nitrogênio, com fluxo de 100 ml/min.

A segunda análise foi realizada em uma termobalança analítica, modelo STA 409 PG da Netzsch, atmosfera de nitrogênio (N₂), com vazão de 60 ml/min e taxa de aquecimento de 10°C/min até 1000° C, localizada no Laboratório de Microestrutura (LM), da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

A última análise foi feita no Laboratório de Cerâmica (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, com o uso de analisadores térmicos DTA-TG marca METTLER, onde as amostras anidras foram aquecidas a um índice de 10°C/min, gás nitrogênio, com fluxo de 40 ml/min.

3.3.3 Granulometria a Laser

3.3.3.1 Considerações gerais sobre a técnica

O princípio básico do método de espalhamento de luz laser é a interação de um feixe de luz com partículas em um meio fluido. Quando um feixe de luz monocromático e colimado de gás He-Ne atinge uma quantidade de partículas, parte desta luz é submetida a um espalhamento, parte é absorvida e outra parte é transmitida. No espalhamento, a luz pode ser difratada, refratada e refletida. Neste método, um conjunto de lentes, detectores fotoelétricos e um microprocessador captam a intensidade da energia espalhada e a transformam em distribuição volumétrica das partículas, assumindo-se que as partículas possuem formato esférico. Se o tamanho das partículas é significativamente maior que a longitude de onda da luz incidente, utiliza-se a difração Fraunhofer¹⁸ para a avaliação da distribuição do tamanho das partículas. Entretanto, se o tamanho das partículas é da mesma ordem que a longitude de onda da luz incidente, a dispersão resultante pode ser analisada pela teoria de Mie¹⁹, tendo-se que considerar o índice de refração e a absorção das partículas para a interpretação dos dados (Raule, 2002²⁰ *apud* Florêncio e Selmo, 2006).

Os materiais podem ser analisados por via seca, onde o meio de dispersão é o ar, ou por via úmida, com a formação de suspensões. O meio líquido, através da adição de determinada concentração de agente surfactante, desagrega os materiais com maior facilidade, diminuindo a tensão superficial entre as partículas e, em alguns casos, a mudança do meio de dispersão pode até otimizar o processo de análise, como por exemplo da água para o álcool, do álcool para o óleo ou outros líquidos orgânicos. A escolha do meio deve ser definida para que permita a molhabilidade das partículas, de modo que não ocorram reações entre o meio e a amostra (dissolução, aglomeração), não seja tóxico, seja de baixo custo, transparente e homogêneo, e dissolva o agente surfactante com facilidade (Florêncio e Selmo, 2006).

¹⁸ Qualitativamente, a difração de Fraunhofer ocorre quando as ondas incidente e difratada são planas (Zílio, 2007).

¹⁹ A teoria de Mie descreve a medida de tamanho de partícula por esferas homogêneas de tamanho arbitrário. Para partículas não esféricas, considerando diâmetro esférico equivalente por volume-peso. É necessário que se saiba o índice de refração da partícula. Essa teoria não tem limitação quanto ao tamanho de partícula a ser medido.

²⁰ Rawle A. (2002) – The importance of Particle Size Analysis in the Pharmaceutical Industry. Malvern. Spring Lane South, 2002. p.1-43

3.3.3.2 Procedimento experimental adotado

A granulometria a laser da distribuição das partículas foi feita no Laboratório de Cerâmica (LACER), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, com o uso do aparelho CILAS 1180, em meio líquido à base de álcool isopropílico e óleo de silicone 350 CTKS.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

3.3.4.1 Considerações gerais sobre a técnica

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada em várias áreas do conhecimento, incluindo a Engenharia Civil. A aplicação do método de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) aos materiais à base de cimento consiste na obtenção de imagens de amostras e na posterior digitalização, binarização e tratamento destas imagens. O MEV é geralmente utilizado para observações de amostras espessas, ou seja, basicamente não-transparente a elétrons. A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução que pode ser atingida, atualmente da ordem de 3,0 nm, e à grande profundidade do foco, da ordem de 300 vezes melhor do que a do microscópio óptico (MO), resultando em imagens com aparência tridimensional quando analisados por elétrons secundários.

A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material, sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons no material promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, *Auger* e absorvidos, assim como de raios X característicos e de catodoluminescência (Reed, 1996²¹ apud Duarte et al., 2003). Os quais representam em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE–*secondary electrons*) e retroespalhados (BSE–*backscattered electrons*) emitidos pelo material analisado. A imagem de SE fornece detalhes da superfície do material em tons de cinza e são principalmente utilizados para visualização topográfica da amostra, permitindo analisar a textura e rugosidade da superfície da amostra (Zou e Wang, 2007). A imagem de BSE é gerada pela emissão de elétrons retroespalhados e possibilita a observação de diferenças composicionais na região ionizada do material. O volume da região ionizada depende do número atômico (Z) médio da zona de interação do material com o feixe de elétrons. As imagens BSE são representadas em tons de cinza, onde os tons claros correspondem às porções constituídas por elementos com Z médio relativamente maior do que aquelas com tons mais escuros. Contudo, a resolução da imagem de BSE é menor que a de SE, pois as

²¹ Reed, S. J. B. 1996. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*, New York, Cambridge University Press. 201 p.

regiões de BSE abrangem uma área maior que aquelas de liberação de elétrons secundários na superfície analisada (Duarte et al., 2003).

Maiores informações podem ser encontradas em Zou e Wang (2007).

3.3.4.2 Procedimento experimental adotado

Amostras selecionadas das fases anidras (C_3A cúbico e ortorrômbico) foram coletadas diretamente do recipiente onde o material estava armazenado e coladas sobre fita de carbono. Um microscópio de alta resolução marca JEOL JSM-5800LV com EDS da Noran foi utilizado em baixo vácuo (*low vacuum*). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Microanálise do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Foram utilizados para esta análise elétrons secundários para uma visualização topográfica da amostra.

3.4 FASE 2 – ANÁLISE DA HIDRATAÇÃO DOS ALUMINATOS EM SUSPENSÃO

Pesquisas relacionadas com a cinética das transformações, as quais envolvem estudos em tempo real de transformações estruturais e com químicas rápidas, requerem alta resolução temporal e necessitam de medidas *in situ*, as quais em geral são possíveis somente utilizando fontes de raios X, ou ultravioleta intensas, como as de síncrotron²² (Craievich, 2007).

A maioria das técnicas tradicionais de microscopia necessitam a interrupção da hidratação, pois geralmente a amostra deve ser analisada em vácuo. Tomando estas considerações, buscou-se adequar técnicas analíticas que fazem uso da radiação síncrotron para o estudo da hidratação das fases puras de aluminato tricálcico cúbico e ortorrômbico. Para a análise da hidratação *in situ* das amostras em suspensão foram utilizadas duas técnicas: uma para verificação visual da morfologia dos produtos formados em tempo real, onde foi utilizado um Microscópio de Transmissão por Raios X Moles do *Lawrence Berkeley National Laboratory* (LBNL), em Berkeley, nos Estados Unidos; e outra através da Difração de Raios X desta

²² A radiação ou luz síncrotron é produzida por aceleradores anulares nos quais circula uma corrente pulsada de elétrons de alta energia ($E \gg m_0c^2$), com velocidade praticamente igual à velocidade da luz. As energias típicas dos elétrons nas fontes de luz síncrotron vai de 400 MeV até 7 GeV, e o feixe é bastante colimado. o diâmetro do feixe a 10 metros é de aproximadamente 10 mm para elétrons de 500 MeV e de menos de 1 mm para elétrons de 7 GeV. Estes elétrons são injetados no acelerador com uma certa energia inicial adquirida num acelerador linear (LINAC), ou num microtron, para depois passar a um acelerador circular intermediário (*booster*) antes de ser injetados no anel (Craievich, 2007).

mesma suspensão, em um difratômetro que permitiu a análise da hidratação em tempo real da amostra *in situ*, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, São Paulo, no Brasil.

Por serem técnicas que ainda não são muito conhecidas e divulgadas, serão descritas com maior detalhamento na sequência.

3.4.1 Microscopia por Raios X Moles

3.4.1.1 Considerações gerais sobre a técnica

O *Advanced Light Source* (ALS) é um complexo de estudos de microscopia, espectroscopia, microtomografia, difração de raios X, entre outros, localizado no *Lawrence Berkeley National Laboratory* (LBNL), em Berkeley, Califórnia. Neste centro utiliza-se a tecnologia de terceira geração de radiações síncrotron, que consiste na aceleração de feixes de elétrons na parte interna do laboratório, onde são espalhados os raios X para várias linhas receptoras, chamadas linhas de luz, as quais designam estações de trabalho. Cada estação é equipada por um sistema óptico receptor diferenciado, o qual permite a formação de raios X diferentes, fornecendo características únicas para cada estação de trabalho. O equipamento usa luz intensa nas faixas de ultravioleta e raios X moles, geradas pelo ALS.

A Figura 3.2 apresenta o esquema da distribuição de feixes utilizada pelo ALS, para cada estação de trabalho. A Figura 3.3 mostra a vista interna do anel de armazenamento da radiação síncrotron.

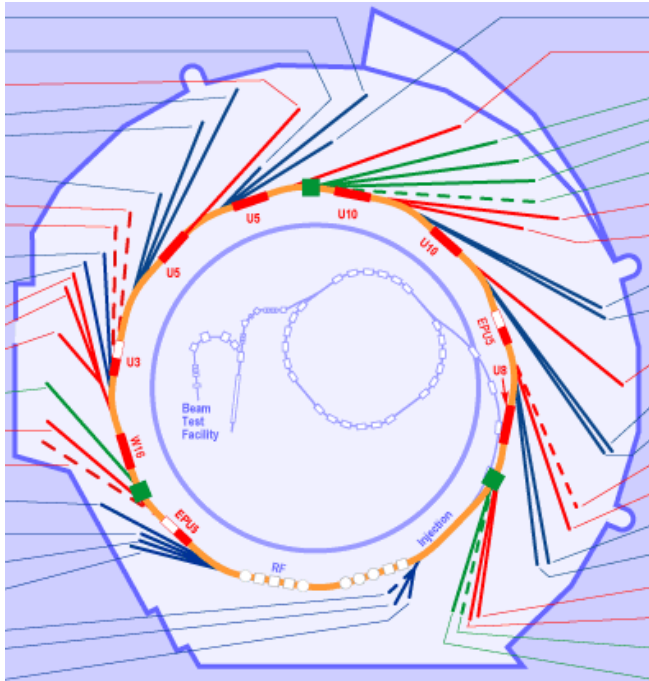


Figura 3.2: desenho esquemático das linhas de luz do ALS (Fonte: www.cxro.lbl.gov, 2003)

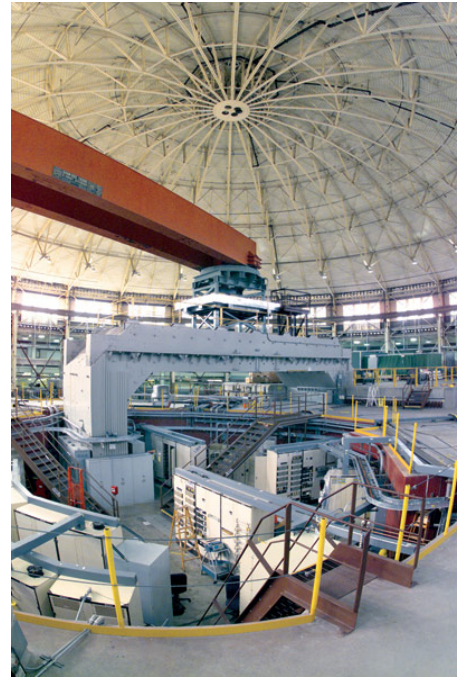


Figura 3.3: vista interna do ALS – anel de armazenamento (fonte: www.cxro.lbl.gov, 2007)

Dentre as diversas estações de trabalho do ALS está a 6.1.2, denominada Microscópio de Transmissão por Raios X Moles (*soft x-ray*, XM-1). Os raios X nesta estação têm comprimento de onda de 1 a 50 nm. Estes raios X não agredem substâncias orgânicas, facilitando a identificação dos elementos químicos. O XM-1 difere de um microscópio de transmissão comum por utilizar como lentes objetiva e condensadora duas zonas de fresnel (*fresnel zone plates*).

Após a radiação passar através da amostra, uma lente objetiva cria, condensa e aumenta a imagem digital em um detector CCD, o qual a transfere para o computador. Apesar do esquema óptico, incluindo as lentes objetivas, fenda (*pinhole*) e câmera CCD estarem em vácuo, as amostras permanecem sob pressão atmosférica. O instrumento alcança uma resolução de 40 nm, sendo que o limite atualmente já chega a 15 nm (Fisher et al., 2006) e permite imagens em amostras com 10 μm de espessura em água. Uma representação esquemática da configuração do instrumento é apresentada na Figura 3.4.

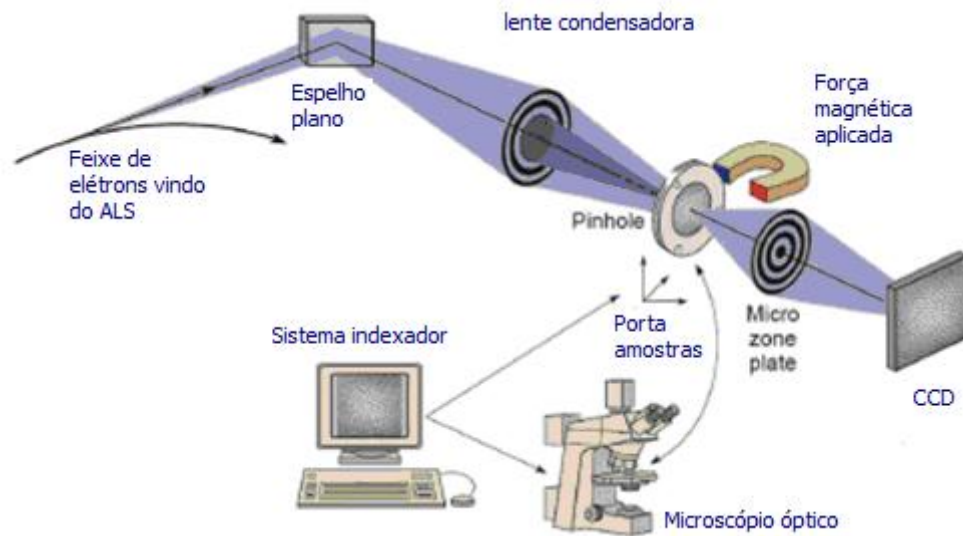


Figura 3.4: esquema do funcionamento do XM-1 (Fonte: baseado em Fisher et al., 2006)

Sistemas ópticos

Devido à elevada absorção e baixo índice de refração dos materiais em determinados comprimentos de onda, nem as lentes, nem espelhos clássicos (reflexão simples) podem ser aplicados (Kessels, 2005). Para Spiller (2000), os maiores desafios nesta linha de pesquisa são as pequenas tolerâncias na metrologia e fabricação e o fato de multi-componentes, tais como lentes, espelhos de múltiplas camadas, zonas de fresnel, entre outros, serem necessários para compensar estes baixos índices de refração. No entanto hoje, mais de 90 anos após os primeiros estudos sobre a lei de Bragg, pesquisas na área de múltiplas camadas ópticas, melhoras na resolução espacial de lentes (Chao et al., 2005), entre outros estudos, estão cada vez mais aprofundadas.

A maioria dos microscópios de raios X de alta resolução utilizam zonas de fresnel, os de raios X moles, por sua vez, utilizam duas (Atwood, 1999). Estas lentes são geralmente plano-côncavas com um comprimento focal definido pela equação 3.2.

$$f = \frac{R}{\delta} \quad \text{Eq. 3.2}$$

Onde R é o raio de curvatura e δ é o desvio do índice de refração de 1. Devido ao fato de os índices serem menores do que 1, lentes côncavas para raios X são lentes positivas. As lentes precisam ser fabricadas para produzir regiões menores que $1 \mu\text{m}$ de espessura para que os raios X possam ser transmitidos já que o comprimento de absorção de materiais são geralmente menores que $1 \mu\text{m}$ (Kurtis, 1998).

Em baixos comprimentos de onda, especialmente em regiões de raios X moles, estendendo-se por 0,3 nm a 5 nm, técnicas difrativas usando zonas de Fresnel são as mais adequadas devido à possibilidade de formar imagens em elevada resolução espacial (Atwood, 1999). As zonas de Fresnel tem efeito similar à lentes comuns. Spiller (2000) apresenta um esquema simplificado da geometria de uma zona de Fresnel, com o corte da seção de uma elipsoide confocal que difrata os raios emergindo de um ponto focal de uma onda esférica convergindo para outro ponto focal. O sistema rotaciona simetricamente em torno do eixo (Figura 3.5). Estas lentes contém uma zona transparente no centro, aumentando a espessura para $d=\lambda/\beta$, que corresponde a um deslocamento de fase de 360° comparado aos raios X incidentes. A Figura 3.6 apresenta uma micrografia da parte interna de uma zona de Fresnel, a qual possui 318 zonas de níquel, com diâmetro de 45 μm e a menor zona (mais externa) com 35 nm de largura.

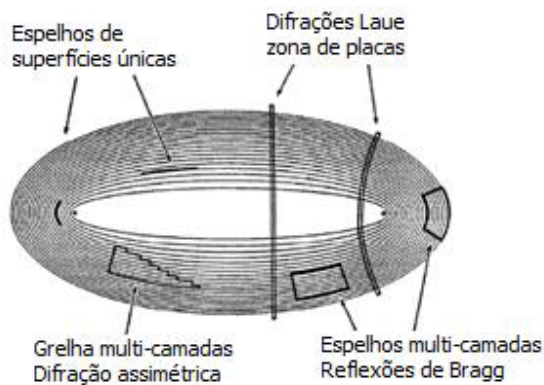


Figura 3.5: esquema geométrico de uma zona de Fresnel (Fonte: baseado em Spiller, 2000)

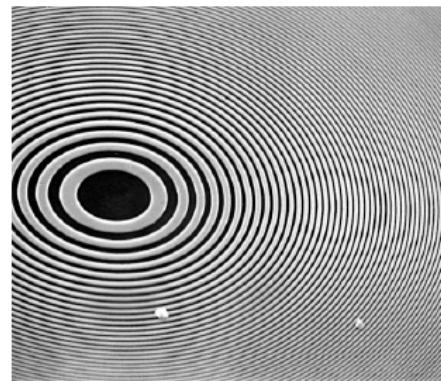


Figura 3.6: micrografia da parte interna da zona de Fresnel (Fonte: <http://www-cxro.lbl.gov/microscopy/zp.gif>, 2003)

Mecanismo de contraste

A região de raios X moles se encontra a partir de 250 eV (justamente abaixo da energia do carbono) até vários KeV. Estas regiões espectrais são caracterizadas pela presença de ressonâncias atômicas primárias e energias de absorção da maioria dos elementos com baixos ou intermediários números atômicos (Atwood, 1999). A Tabela 3.2 apresenta as energias de absorção atômica para alguns elementos químicos.

Tabela 3.2: bordas de absorção de diversos elementos

Elemento	Z	K _{abs} -edge (eV)	L _{abs} -edge (eV)	λ_{k-abs} (nm)	λ_{L-abs} (nm)	labs	
						100eV (nm)	1keV (μ m)
Be	4	112	-	11.1	-	730	9.0
C	6	284	-	4.36	-	190	2.1
N	7	410	-	3.02	-	-	-
O	8	543	-	2.28	-	-	-
H ₂ O						160	2.3
Al	13	1.560	73	0.795	17.1	34	3.1
Si	14	1.839	99	0.674	12.5	63	2.7
S	16	2.472	163	0.502	7.63	330	1.9
Ca	20	4.039	346	0.307	3.58	290	1.3
Ti	22	4.966	454	0.250	2.73	65	0.38
V	23	5.465	512	0.227	2.42	46	0.26
Cr	24	5.989	574	0.207	2.16	31	0.19
Fe	26	7.112	707	0.174	1.75	22	0.14
Ni	28	8.333	853	0.149	1.45	16	0.11
Cu	29	8.979	933	0.138	1.33	18	0.10
Se	34	12.658	1.434	0.0979	0.865	63	0.96
Mo	42	20.000	2.520	0.0620	0.492	200	0.19
Sn	50	29.200	3.929	0.0425	0.316	17	0.17
Xe	54	34.561	4.782	0.0359	0.259	-	-
W	74	69.525	10.207	0.0178	0.121	28	0.13
Au	79	80.725	11.919	0.0154	0.104	28	0.10

Fonte: Atwood (1999)

Nesta Tabela muitas destas energias de absorção pertencem às regiões de raios X moles e ultra violeta. O que diferencia estas regiões das espectrais vizinhas é o elevado grau de absorção de todos os materiais. A partir de baixa energia fóton, na luz visível e na ultravioleta, e em elevadas energia fóton, em regiões de raios X duros, muitos materiais se tornam transparentes e não se requer a utilização de vácuo (Atwood, 1999).

Interações entre os fótons de raio X e os elétrons nas moléculas da amostra produzem contrastes que permitem gerar as imagens pelo microscópio de raios X. O índice complexo de refração (Equação 3.3) depende das características da energia fóton dos raios X e a configuração eletrônica da amostra (Meyer-Ilse, 1995²³ *apud* Kurtis et al., 2000). As leis de Beer descrevem a atenuação (I/I_0) de uma onda eletromagnética, com comprimento λ , passando através de uma amostra com espessura z , com índice de absorção β , e índice de reflexão, δ .

²³ Meyer-Ilse, W. et al. **Synchrotron Radiation News**, 8, 23-33 (1995).

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\beta \frac{4\pi}{\lambda} z} \quad \text{Eq. 3.3}$$

A onda irá experimentar uma mudança de fase, φ (equação 3.4), de:

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta \cdot z \quad \text{Eq. 3.4}$$

O raio X incidente passa através da amostra, onde ele é parcialmente absorvido com uma variação espacial dependente dos átomos presentes (número atômico Z), sua distribuição e comprimento de onda dos raios X incidentes (Atwood, 1999). Enquanto o contraste de fase é usado algumas vezes, a absorção fotoelétrica é o mecanismo principal para produzir contraste nas imagens produzidas por microscopia de raios X de alta resolução (Meyer-Ilse et al., 1995 *apud* Kurtis et al., 2000). Em uma amostra em meio úmido, o contraste depende primeiramente da disparidade entre a absorção do sólido e do líquido analisados na amostra, para tanto, este contraste deve ser maximizado.

A região de comprimento de onda ideal para pesquisas que necessitem ser executadas em meio aquoso, tais como amostras biológicas ou que estudem a hidratação, por exemplo, é a janela da água (*water window*), região na qual as bordas de absorção estão entre o oxigênio e o carbono ($\lambda=2,4 - 4,4$ nm), em energia esta janela está entre 516 eV e 281 eV (quadro em destaque na Figura 3.7). Entre estes valores, a água tem baixa absorção e o carbono alta, o que aumenta o contraste destas amostras (Spiller, 2000).

A Figura 3.7 apresenta o comprimento de atenuação (ou absorção) *versus* a energia fóton da água, C₃A ortorrômbico (Na-C₃A), C₃A cúbico (C₃A), gipsita e o hidróxido de cálcio. Neste comprimento de onda estes materiais absorvem a quase uma ordem de magnitude mais que a água, tornando este comprimento de onda adequado para estudos da hidratação do cimento (Kurtis, 1998). Estes gráficos podem ser obtidos a partir do web site:

http://www.cxro.lbl.gov/optical_constants/atten2.html.

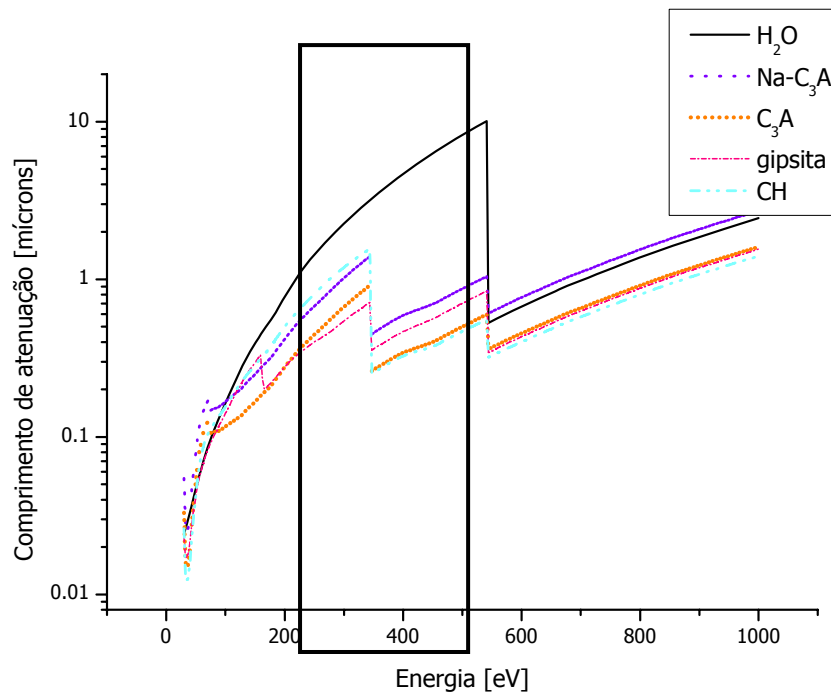


Figura 3.7: comprimento de atenuação dos raios X da água, C_3A ortorrômbico ($Na-C_3A$), C_3A cúbico (C_3A), gipsita e hidróxido de cálcio (CH) em função da energia fóton e comprimento de onda

Diversos pesquisadores vêm usufruindo desta técnica em suas pesquisas na área de Engenharia Civil e de Materiais desde o ano de 1996. Entre os assuntos mais abordados estão nos estudos:

- da reação álcali-silica (Kurtis et al., 1998; Kurtis, 1998; Kurtis et al., 1999; Kurtis et al., 2000a; Kurtis et al., 2002);
- da hidratação de cimentos com cinza de casca de arroz (Kurtis e Rodrigues, 2003);
- da corrosão do aço *in situ* (Kurtis et al., 2000b);
- do crescimento do C-S-H (Gartener et al., 2000);
- dos cimentos aluminosos (Lamour et al., 2001);
- da hidratação do cimento em tempo real (Juenger et al., 2003);
- da influência de polímeros na hidratação de cimentos (Silva e Monteiro, 2006);
- da hidratação do C_3S (Juenger et al., 2005a; Silva e Monteiro, 2005b) e;
- da hidratação do C_3A (Silva e Monteiro, 2005a e 2007).

A técnica oferece benefícios claros na caracterização de materiais cimentícios devido à:

- rápida aquisição dos resultados;
- elevada resolução (nanoescala);
- técnica de análise não destrutiva;
- caracterização das amostras hidratadas sob condições normais de temperatura e pressão.

3.4.1.2 Procedimento experimental adotado

As etapas realizadas nesta análise dividiam-se em três. Primeiramente era preparada a solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. Em seguida a amostra era analisada no microscópio de raios X moles e finalmente eram realizados o processamento e o tratamento das imagens para análise.

Preparação da solução

Para simular a solução do poro de concretos frescos, foram misturados em água deionizada e deaerada, hidróxido de cálcio e gipsita. A água era misturada com um excesso de gipsita e hidróxido de cálcio e mantida sob agitação por 24 horas, só então era procedida a filtração. A preparação, filtração e estocagem desta solução foi feita dentro de embalagem plástica apropriada, com atmosfera de nitrogênio a fim de evitar a carbonatação da solução (Figura 3.8). A solução preparada era consumida em no máximo 2 meses após a mistura, para evitar a carbonatação da solução. O procedimento adotado foi o mesmo que o utilizado por Silva e Monteiro (2005a, 2005b e 2007).

Para evitar a reação álcali-sílica, beakers de Teflon, funis e pipetas de polietileno foram usados na mistura.

O termo “solução” (por ser água saturada de hidróxido de cálcio e gipsita) será utilizado no texto para designar o meio líquido em que as amostras foram misturadas, formando uma suspensão.



Figura 3.8: preparação da solução

Preparação e montagem do porta-amostra

Para estudos de hidratação as amostras devem estar em suspensão, permitindo acompanhamento das reações das partículas em tempo real. Uma gota de 2-3 μml da suspensão em estudo é pipetada em uma janela de nitreto de silício (Si_3N_4) de 100 nm colada no porta-amostra. Outra janela igual cobre a amostra. A Figura 3.9 apresenta um desenho esquemático do porta-amostra as Figuras de 3.10 a 3.14, ilustram a preparação.

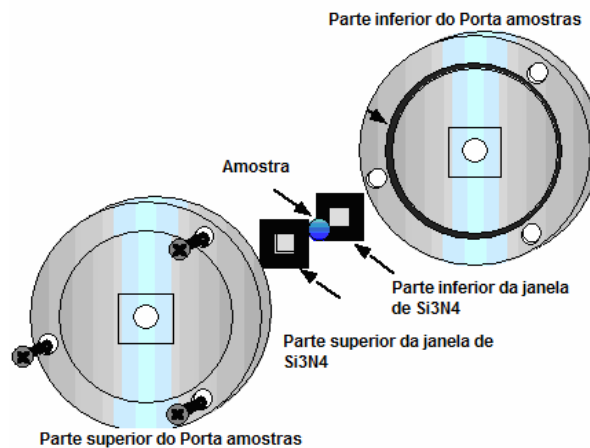


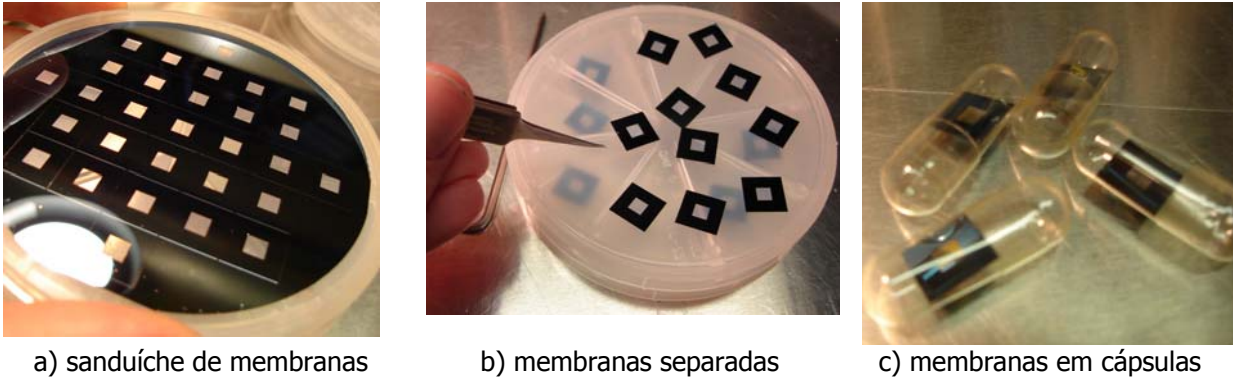
Figura 3.9: desenho esquemático do porta-amostras para análises de amostras úmidas (Fonte: adaptado de Kurtis, 1999)

A Figura 3.10 apresenta as membranas utilizadas na pesquisa para montar o porta-amostras. Onde:

- a e b) visualiza-se os sanduíches de membranas utilizados primeiramente deveriam ser separados do "wafer" vindo da fábrica. As janelas eram feitas de Si_3N_4 , com

dimensões de 10 mm x 10 mm x 100 nm, o que permitia a transmissão dos raios X moles. Muito delicado ao toque, precisavam ser separadas cuidadosamente;

- c) observam-se algumas membranas que já vinham separadas, e ficavam protegidas dentro de uma cápsula;



a) sanduíche de membranas

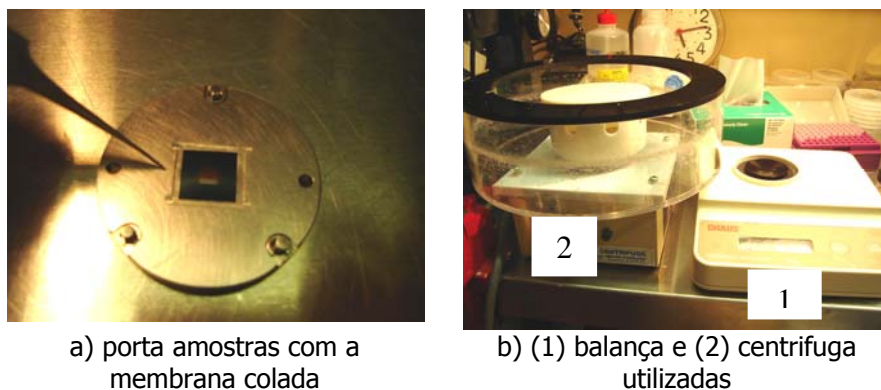
b) membranas separadas

c) membranas em cápsulas

Figura 3.10: aparência das membranas utilizadas

As etapas da preparação da amostra podem ser vistas na Figura 3.11.

- a) após a separação das membranas, as janelas eram coladas ao porta-amostra;
- b) os materiais a serem utilizados eram pesados em uma balança (Figura b, número 1), e misturados com a solução previamente preparada por 50 segundos e em seguida eram centrifugados por 15 segundos (Figura 3.11b, número 2). Durante os primeiros minutos da hidratação esperava-se a liberação dos íons de alumínio e cálcio para a suspensão, a partir da dissolução das partículas de C_3A .



a) porta amostras com a membrana colada

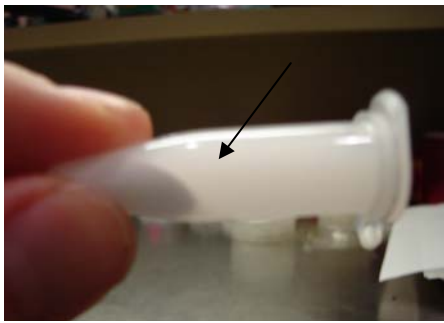
b) (1) balança e (2) centrífuga utilizadas

Figura 3.11: etapas da preparação da amostra

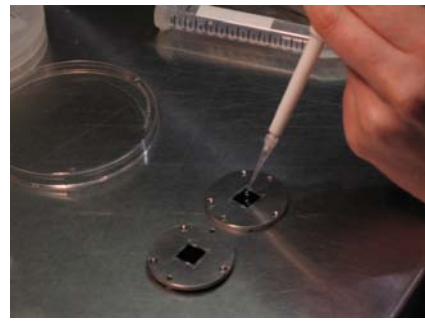
A Figura 3.12 mostra a montagem da amostra a ser analisada.

- a e b) aparência da solução + C_3A (suspensão) após centrifugação. Do material sobrenadante (Figura 3.12 (a) apontado com a seta), era pipetado uma pequena gota (200 μ ml) - posicionada ao centro da janela (Figura 3.12 (b)) - e então feita

a montagem do porta-amostra. As duas janelas do porta-amostra eram colocadas uma sobre a outra e os parafusos apertados.



a) aparência da suspensão após centrifugação



b) suspensão sendo pipetada no porta-amostros

Figura 3.12: montagem da amostra

A centrifugação da suspensão era necessária para que a amostra se tornasse translúcida permitindo assim, a passagem dos raios X. Com a centrifugação ocorre uma seleção das partículas menores em suspensão e são estas as analisadas neste ensaio.

Os microscópios auxiliares utilizados no posicionamento da amostra podem ser visualizados na Figura 3.13. Era necessário encontrar o foco da amostra através de um microscópio óptico (VLM – Figura 3.13a) ajustado a um microscópio de transmissão (ALM – Figura 3.13b). Após a amostra ser acoplada ao XM-1, o foco era encontrado novamente (a partir dos valores x , y e z encontrados no microscópio óptico) e as posições a serem analisadas eram definidas a partir do microscópio de transmissão (ALM), sendo estas acompanhadas ao longo do tempo.



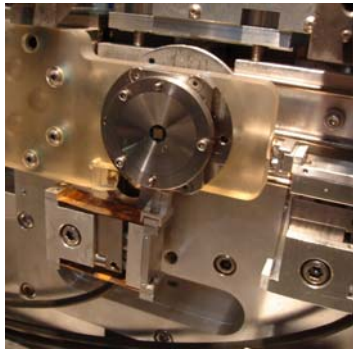
a) microscópio óptico (VLM)



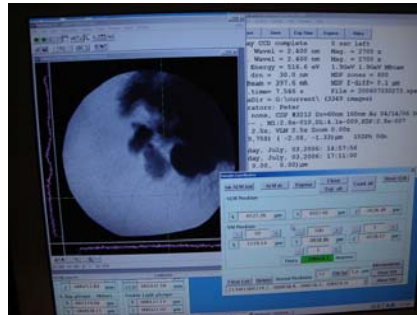
b) microscópio de transmissão (ALM)

Figura 3.13: microscópios auxiliares para encontrar o foco nas amostras

Após verificadas as coordenadas nos microscópios auxiliares, o porta amostra era acoplado ao XM-1 (Figura 3.14 a) e iniciado as análises (Figura 3.14b). Na Figura 3.14c observa-se uma vista geral da linha de luz e dos equipamentos.



a) porta-amostra acoplado ao XM-1



b) aparência do painel de controle durante o ensaio



c) vista geral da linha de luz

Figura 3.14: etapas da análise das amostras

Processamento de imagens

As imagens capturadas durante a análise eram obtidas por uma câmera CCD com 1024 x 1024 pixels. A imagem abrange uma área de tamanho com 24 μm x 24 μm . Estas imagens são automaticamente transferidas para um sistema de armazenamento de dados do ALS. As imagens podem ser copiadas a partir do programa *F-secure SSH* no formato SPE. Este programa deve ser descarregado no próprio ALS, onde é também fornecida a senha para acesso. Alternativamente, estas imagens podem ser vistas através do *website* <http://lily.als.lbl.gov/cgi-bin/year> no formato GIF ou TIF, no entanto, com qualidade inferior.

Após *download* das imagens, um tratamento deve ser dado a estas, normalmente utilizando o *software Image J*. Este *software* é utilizado no ajuste de contraste, inserção de cor e da barra de escalas.

3.4.1.3 Proporção de mistura

Os produtos hidratados foram observados imediatamente após a mistura do C_3A puro com a solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. Três relações soluções/aluminato (s/a) foram adotadas para o melhor entendimento do processo, as quais são $s/a_{\text{inicial}}=5$, 10 e 50 ml/g. A nomenclatura s/a_{inicial} foi adotada devido ao processo de centrifugação da amostra, visto que não era possível mensurar a relação s/a final analisada. Cada amostra definida no estudo, com sua respectiva relação s/a_{inicial} , foi analisada 3 vezes e os resultados comparados, e apresentados apenas os mais significativos.

A proporção de mistura dos materiais para cada análise foi:

- $s/a_{\text{inicial}}=5$ ml/g:

- aluminato tricálcico cúbico ou ortorrômbico =0,4 g
- solução= 2 ml

- $s/a_{\text{inicial}}=10$ ml/g:

- aluminato tricálcico cúbico ou ortorrômbico=0,2 g
- solução= 2 ml

- $s/a_{\text{inicial}}=50$ ml/g:

- aluminato tricálcico cúbico ou ortorrômbico =0,02 g
- Solução= 2 ml

Considerando $K_{ps_{\text{gipsita}}}=3,14 \cdot 10^{-5}$ à 25°C, de (equação 3.5 e 3.6):

$$K_{ps} = [Ca^{2+}] [SO_4^{2-}] = 3,14 \cdot 10^{-5} \quad \text{Eq. 3.5}$$

$$S^2 = 3,14 \cdot 10^{-5}$$

$$S = 5,60 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{Solução (g/l)} = 5,6 \text{ Mol/l} \cdot 172 \text{ g/mol} = 0,964 \text{ g/l} = 0,000964 \text{ g/ml} \quad \text{Eq. 3.6}$$

O teor de sulfatos/ C_3A na mistura inicial (antes da centrifugação) foi (equações 3.7 a 3.9),

- $s/a_{\text{inicial}}=5$ ml/g:

$$\text{Relação sulfato}/C_3A = (2 \text{ ml} \cdot 0,000964 \text{ g/ml})/0,4 \text{ g } C_3A = 0,00428 \quad \text{Eq. 3.7}$$

- $s/a_{\text{inicial}}=10$ ml/g:

$$\text{Relação sulfato}/C_3A = (2 \text{ ml} \cdot 0,000964 \text{ g/ml})/0,2 \text{ g } C_3A = 0,00964 \quad \text{Eq. 3.8}$$

- $s/a_{\text{inicial}}=50$ ml/g:

$$\text{Relação Sulfato}/C_3A = (2 \text{ ml} \cdot 0,000964 \text{ g/ml})/0,04 \text{ g } C_3A = 0,0428 \quad \text{Eq. 3.9}$$

Os teores utilizados nesta análise, bem como a metodologia, foram baseados em estudos prévios realizados por Silva e Monteiro (2005a e 2007).

3.4.2 Difração de Raios X *in situ*

3.4.2.1 Considerações gerais sobre a técnica

A Figura 3.15 apresenta um esquema da fonte de luz síncrotron do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), instalado em Campinas, onde se observa o *linac* injetor de 110 MeV (no subsolo), a linha de transporte e o anel de armazenamento de elétrons de 1,37 GeV. As peças maiores do anel são os ímãs defletores (12 no total, em azul). Em parte dos trechos retos do anel se vêem os ímãs quadrupolares e sextupolares. Um dos trechos retos (no ângulo superior esquerdo da Figura 3.15) é utilizado para a injeção (que se faz desde o interior do anel para maximizar o espaço disponível para as estações experimentais). No trecho reto inferior da Figura 3.15 está instalada a cavidade de radio-freqüência. Na parte inferior está também esquematizada uma das estações experimentais planejadas. O anel está rodeado por uma blindagem de concreto (Craievich, 2007). Na Figura 3.16 pode ser observada a vista geral do anel de armazenamento do LNLS.

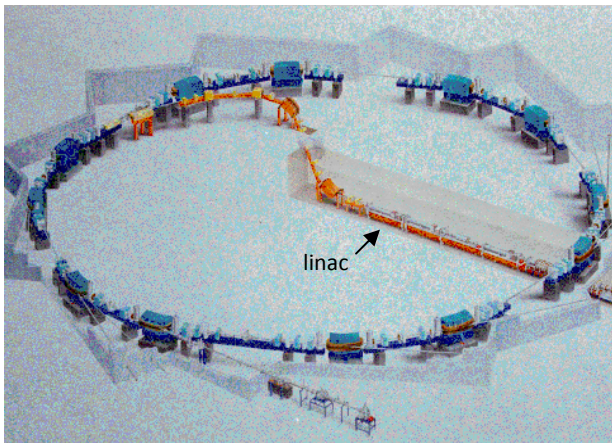


Figura 3.15: desenho esquemático do LNLS



Figura 3.16: vista do anel de armazenamento do LNLS

Entre as linhas de luz do LNLS está a de Difração de Raios X em Policristais (XPD), a qual vem sendo utilizada em estudos de física do estado sólido, química e biologia, podendo ser feitas medidas de difração de pó em alta resolução/média intensidade ou alta intensidade/média resolução. No modo de alta resolução, cristais analisadores de Si (111), Si (333), Ge (111) e Ge (220) podem ser empregados, sendo este modo apropriado para solução e/ou refinamento de estruturas cristalinas onde é desejada uma mínima sobreposição entre picos de Bragg. No modo de alta intensidade não se emprega cristal

analisador, ou alternativamente utiliza-se um analisador de Grafite (002). Este modo é normalmente utilizado em amostras com menor grau de perfeição cristalina, onde a resolução instrumental não é um fator limitante nas larguras dos picos de Bragg (LNLS, 2007).

O projeto desta estação otimiza a aquisição de resultados em alta resolução com um comprimento de onda entre 1,0 Å e 1,7 Å (Ferreira et al., 2006). É utilizada na caracterização estrutural de policristais e em estudos de transições de fase cristalográficas com possibilidades de controle de temperatura de 10 K a 450 K ou 293 K a 1273 K (LNLS, 2007). Baseado em Ferreira e Granado (2006), apresentam-se a seguir algumas considerações sobre as características e os mecanismos de funcionamento deste equipamento.

Existem pelo menos duas características importantes de um experimento de difração usando a radiação síncrotron nesta linha de luz que podem levar vantagens em relação a experimentos utilizando fontes convencionais de raios X:

- alta resolução: o alto grau de colimação de um feixe de luz síncrotron permite que se obtenha uma altíssima resolução angular instrumental dos picos de Bragg (da ordem de 0,01° FWHM em 2θ em policristais). Essa alta resolução minimiza a sobreposição de picos de Bragg vizinhos, reduzindo a perda de informação estrutural que ocorre em difração de pó devido a esta sobreposição;
- alta intensidade: o relativamente alto fluxo de fótons na linha XPD permite que se tomem medidas de perfis de difração em intervalos de tempo muito menores do que em equipamentos que utilizam tubos de raios X. Essa característica pode ser particularmente útil no estudo de transformações de fase *in situ*, em que um grande número de perfis de difração deve ser tomado, tipicamente durante o intervalo de algumas poucas horas, ou mesmo de alguns minutos. Esta linha também pode ser utilizada para estudos estruturais de nano partículas ou materiais com baixo grau de cristalinidade, que apresentam baixo sinal de raios X difratados.

A linha de luz é composta por uma série de elementos responsáveis pela chegada do feixe de fótons até a estação experimental. O mecanismo do difratômetro é composto por:

- espelho de vidro de expansão ultra baixa, coberto com Rh, para focalização vertical do feixe;
- monocromador de duplo cristal com focalização sagital (horizontal);
- diversos conjuntos de fendas para focalização do feixe e atenuação do espalhamento;
- detectores para monitorar a radiação incidente e o espalhamento da amostra;
- sistema de intertravamento do obturador monocromático para permitir o trabalho seguro na estação experimental.

Um esquema simplificado pode ser visto na Figura 3.17.

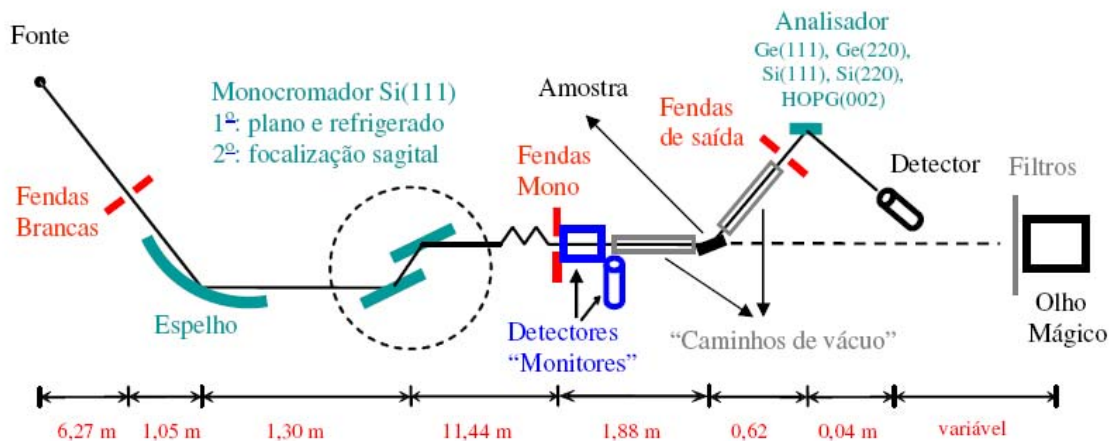


Figura 3.17: diagrama esquemático simplificado da linha XPD (Fonte: Ferreira e Granado, 2006)

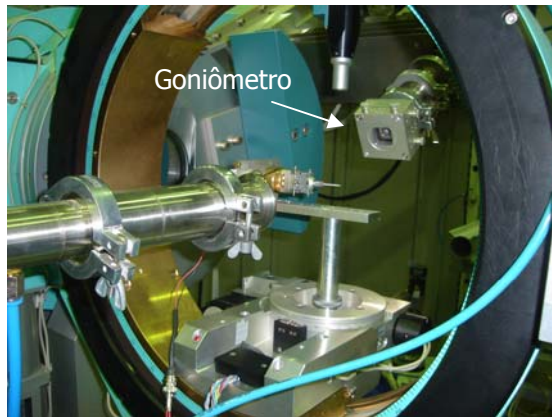
A Figura 3.18 mostra a configuração da linha de luz XPD, do painel de controle e detalhes do difratômetro.



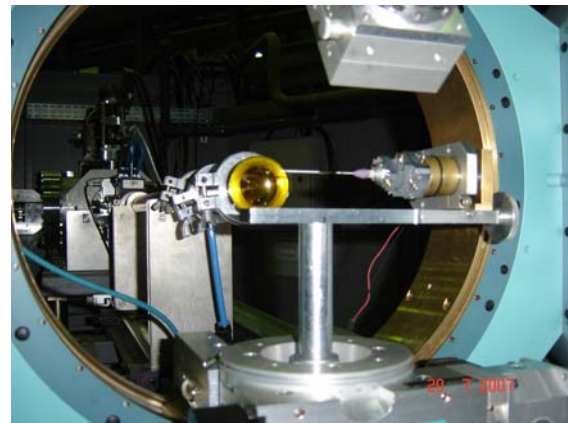
(a) cabine externa



(b) painel de controle



(c) detalhe do difratômetro



(d) detalhe do difratômetro

Figura 3.18: imagens da linha XPD

3.4.2.2 Procedimento experimental adotado

Nesta linha de luz, a técnica de análise de suspensões cimentícias foi primeiramente utilizada no caso do estudo da hidratação dos aluminatos para esta tese. Muitos pontos foram testados, e certamente existem muitos outros a serem melhorados, sendo que iniciou-se assim o desenvolvimento de mais uma técnica para este tipo de análise. O método adotado foi baseado em Dreele (2005) e na experiência do coordenador da linha de luz Fábio Furlan Ferreira. Outros pesquisadores também utilizaram a fonte de luz síncrotron, em outros laboratórios, na obtenção de difratogramas da hidratação *in situ* de fases puras e de cimentos, entre eles Jupe et al. (1996), Colston et al. (1998), Barnes et al. (2000) e Christensen et al. (2003).

Primeiramente foram pesadas as amostras dos aluminatos tricálcicos na forma cúbica e ortorrômbica e a quantidade necessária para cada estudo pré-definido. Estabeleceu-se, conforme exposto anteriormente, que seria feita a análise das suspensões estudadas em Berkeley, que consiste na mistura do C_3A cúbico e ortorrômbico com uma solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita, na relação solução/ $C_3A=5, 10$ e 50 ml/g. Desta forma, as suspensões eram misturadas da mesma maneira que foram manipuladas para o experimento com raios X moles (no ALS), com o diferencial de que, para este estudo, as amostras não poderiam ser centrifugadas. O C_3A em pó era adicionado à solução preparada antecipadamente, no laboratório de química inorgânica da UFRGS, em atmosfera livre de CO_2 , agitado por 50 segundos e em seguida, com o auxílio de uma seringa, a suspensão era injetada em um capilar de vidro com 1 mm de espessura, como apresenta a Figura 3.19.



(a) preenchimento do capilar com a suspensão



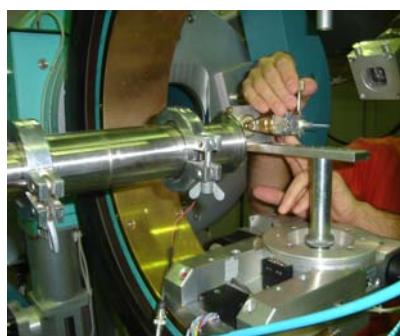
(b) preparação do capilar

Figura 3.19: preparação da amostra

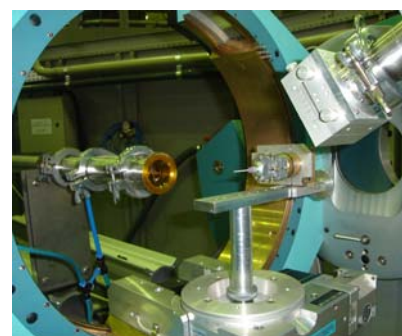
Após o preenchimento do capilar com a suspensão, as pontas do capilar eram vedadas com cola instantânea. Em seguida era feita a montagem do capilar com massa de modelar em um pino metálico e o assentamento do pino no difratômetro, como mostra a Figura 3.20. Durante toda a análise a amostra era rotacionada em seu eixo. O principal cuidado nesta etapa de montagem da amostra no equipamento era para que a amostra girasse em torno de seu eixo, e para tanto, o acerto das coordenadas deveria ser preciso, pois a translação do porta-amostra ocorria facilmente.



(a) detalhe do capilar com a suspensão sendo montada no pino metálico



(b) detalhe do acerto das coordenadas para amostra ficar no eixo



(c) detalhe da amostra montada no difratômetro

Figura 3.20: montagem do porta-amostra

Primeiramente foram realizadas duas varreduras completas da intensidade dos picos no intervalo dos ângulos de 7° a $60^\circ 2\theta$ das suspensões com C_3A cúbico e ortorrômbico na suspensão com relação solução/aluminato = 5 ml/g. Como esta varredura demorava aproximadamente 2 horas, e o intuito era de avaliar a evolução dos picos com o tempo, optou-se pela observação dos intervalos 7° a 13° e 30° a $37^\circ 2\theta$. Nestes intervalos é possível observar a evolução dos picos de etringita e redução do pico de C_3A e gipsita.

Tratamento dos dados

Após extrair os scans pelo software SpecReaderCLX, salvando os arquivos na extensão .dat, estes devem ser importados no software ORIGIN 7.5 onde são apresentadas três colunas: 2 theta, intensidade e tempo (monitor). Foram selecionadas as duas primeiras colunas e exportadas em File --> Export ASCII e salvas no formato ".dat", sem incluir o cabeçalho e usando "," como separador entre as colunas.

Na seqüência deste procedimento os dados são importados para o software Powder4, usando a opção "Open x,y". Então os arquivos foram salvos em um formato apropriado para ser aberto pelo programa *Xpert Highscore*. Após analisar as amostras no programa, os resultados eram comparados com as fichas PDF para cada fase observada.

3.4.2.3 Proporção de mistura

As quantidades de materiais utilizadas nesta análise foram as mesmas utilizadas no Microscópio de Raios X Moles (como indica o item 3.4.1.3), com a diferença de que, para este ensaio, não houve a centrifugação das amostras, com isso não houve a diluição ocorrida no estudo anterior.

3.5 FASE 3 – INVESTIGAÇÃO QUALITATIVA DOS PRODUTOS FORMADOS PELA HIDRATAÇÃO DO C₃A NA PRESENÇA DE GIPSITA

Esta Fase serviu para verificar a interferência de diferentes teores de gipsita na hidratação de cada aluminato, e suas diferenças na hidratação em cada condição. Primeiramente foi feita a análise da Difração de Raios X *in situ* no XPD, LNLS, em Campinas, de pastas de C₃A com dois teores de gipsita, e complementarmente, com os mesmos proporcionamentos, foi verificado a evolução de calor destas pastas ao longo de 24 horas, por Calorimetria de Condução, e realizada Análise Termogravimétrica (TG) para observação das variações físicas das pastas.

3.5.1 Difração de Raios X *in situ*

3.5.1.1 Considerações gerais sobre a técnica

A técnica aqui utilizada foi a mesma descrita no item 3.4.2.1.

3.5.1.2 Procedimento experimental adotado

A procedimento experimental adotado foi o mesmo descrito no item 3.4.2.2, com o diferencial de que para este estudo o proporcionamento dos materiais foi modificado, sendo analisadas pastas dos aluminatos com adição de gipsita em duas proporções e em menor relação água/materiais secos. Foi feito acompanhamento de todas as transformações ocorridas nas amostras, ao longo de 3 horas.

3.5.1.3 Proporção de mistura

Primeiramente a quantidade de cada fase foi calculada estequiometricamente para formar 100% etringita, baseado em Mehta (1973). Com base neste cálculo a relação C_3A cúbico:gipsita e C_3A ortorrômbico:gipsita foi de 1:1,9. Neste cálculo, a quantidade de água necessária seria de relação água/materiais secos=0,6. No entanto a configuração do equipamento não permitia a análise de pastas, o que definiu o aumento da quantidade de água na mistura para a relação água/materiais secos=1,2. Para comparar a interferência da quantidade de gipsita na hidratação dos aluminatos do estudo, reduziu-se a quantidade de gipsita para relação C_3A :gipsita=1:0,6. A proporção de mistura dos materiais para cada análise se encontra na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: proporção de materiais das pastas

Proporção de mistura	Tipo C_3A	C_3A (g)	Gipsita (g)	Água (g)	a/ms
1:1,9	cúbico	0,25	0,7478	0,86	1,2
1:0,6		0,25	0,15	0,47	1,2
1:1,9	ortorrômbico	0,25	0,7478	0,86	1,2
1:0,6		0,25	0,15	0,47	1,2

3.5.2 Calorimetria de Condução

3.5.2.1 Considerações gerais sobre a técnica

A Calorimetria de Condução é uma técnica extensivamente utilizada no acompanhamento das reações de hidratação de materiais cimentícios e fases puras. Neste método, o calor envolvendo as reações de hidratação é acompanhado em função do tempo, desde a mistura do material com a água. A curva é obtida sob condições isotérmicas. A técnica também pode ser utilizada no acompanhamento da hidratação em diferentes temperaturas (Ramachandran e Beaudoin, 1999).

A medida do calor de hidratação pode fornecer informações sobre as reações químicas que ocorrem durante a hidratação do cimento, incluindo o efeito de adições, aditivos, entre outros (Silva, 2001).

Maiores informações sobre a técnica podem ser encontradas em Speyer (1993), Ramachandran e Beaudoin (1999), Ramachandran et al. (2002), onde é dada ênfase a assuntos relacionados a estudos de calorimetria de condução em materiais cimentícios.

3.5.2.2 Procedimento experimental adotado

Para o estudo da hidratação dos aluminatos foi empregado um calorímetro de condução TamAIR, da marca TA Instruments, com acessório integrado STIRRER (misturador elétrico) que permitiu a mistura das pastas no interior do calorímetro. Localizado no Laboratório de Microestrutura (LM) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

O procedimento adotado consistiu na pesagem do material seco de 3 a 6 gramas (C_3A cúbico ou ortorrômbico + gipsita), a quantidade de água foi pesada com o auxílio de uma seringa. Os materiais secos foram colocados no porta-amostras do calorímetro e deixados em repouso por 45 minutos, para estabilização do sinal do calorímetro. Em seguida foi ligada a aquisição de dados e adicionada a água, o que durou 1 minuto. Após a adição de água, foi ligado o misturador elétrico, que misturou a pasta no interior do calorímetro, por dois minutos. A temperatura do sistema foi mantida constante em 25°C durante todo o período de aquisição dos dados (24 horas).

A partir das curvas de taxa de calor liberado x tempo, foram observadas para a análise dos resultados as seguintes variáveis:

- duração dos 3 períodos da hidratação dos aluminatos como apontado por Pommersheim e Chang (1988), conforme a Figura 2.20 e exposto no item 2.3.2, do Capítulo 2;
- gráficos comparativos da taxa de liberação de calor durante o período de aceleração;

Também foram analisados os gráficos das curvas de calor total liberado.

3.5.2.3 Proporção de mistura

Para esta análise, além de repetir a proporção de mistura dos materiais apresentado no item 3.5.1.3, analisou-se também as amostras na ausência de gipsita, utilizando água pura e

saturada de hidróxido de cálcio. A proporção de materiais das pastas pode ser visualizado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: proporção de materiais nas pastas

Proporção de mistura (C ₃ A:gip)	Tipo C ₃ A	C ₃ A (g)	CH (g)	Gipsita (g)	Água (g)	a/ms
1:1,9	cúbico	0,5	-	0,95	1,92	1,32 [#]
1:0,6		1	-	0,6	1,92	1,2
1:0		2,72	-	-	3,272	1,2
1:0 CH*		2,72	0,006	-	3,266	1,2
1:1,9	ortorrômbico	0,94	-	1,787	3,272	1,2
1:0,6		1,7	-	1,02	3,274	1,2
1:0		2,727	-	-	3,272	1,2
1:0 CH*		2,272	0,006	-	3,266	1,2

*CH – água saturada com hidróxido de cálcio, [#] – erro durante a mistura dos materiais

3.5.3 Análise termogravimétrica

3.5.3.1 Considerações gerais sobre a técnica

Em investigações de materiais cimentícios, a TG é comumente utilizada para acompanhar as reações de hidratação. Como visto anteriormente, o equipamento utilizado para este tipo de análise consiste basicamente em um forno e uma balança, que permite a pesagem contínua da amostra durante o aquecimento, como explicado anteriormente. Como resultado do experimento, obtém-se um gráfico que relaciona as variações de massa ocorridas na amostra com o tempo ou temperatura. A primeira derivada da mudança de massas (DTG) permite a identificação das temperaturas correspondentes ao início e fim das reações em materiais cimentícios. A TG não consegue detectar transições cristalinas pois estas não envolvem perda de massa (Ramachandran e Beaudoin, 1999). Maiores considerações sobre a técnica foram apresentadas no item 3.3.2.1

3.5.3.2 Procedimento experimental adotado

Depois de concluído o ensaio de calorimetria, as pastas de C₃A foram deixadas em repouso por 2 dias, totalizando 3 dias de hidratação. Estas foram congeladas sob a temperatura de -20°C, em freezer, em seguida foram liofilizadas por 16 horas e armazenadas em dessecador, para serem realizadas as análises termogravimétricas.

As análises termogravimétricas foram realizadas em uma termobalança analítica, modelo STA 409 PG da NETZSCH, atmosfera de nitrogênio (N₂), com vazão de 60 ml/min e taxa de

aquecimento de 10°C/min até 1000°C, localizada no Laboratório de Microestrutura (LM), da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

3.6 FASE 4 – ANÁLISE DOS PRODUTOS FORMADOS E MÓDULO DE ARMAZENAMENTO

O objetivo desta fase foi de verificar a morfologia dos produtos formados na mistura dos materiais, seguindo o cálculo estequiométrico para formação de etringita, através de Microscopia Eletrônica de Varredura. Estudos complementares de difração de raios X, para comprovação dos produtos observados no MEV e análise do módulo de armazenamento (G') da pasta até 14 minutos também foram realizados. Em todas as etapas, o intuito das análises era de verificar qual aluminato, em determinadas condições, era mais reativo, e principalmente apresentar comparativamente seu comportamento.

3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

3.6.1.1 Procedimento experimental adotado

Para esta análise, as amostras foram misturadas manualmente em um recipiente, em seguida foram acomodadas no porta-amostra, onde permaneceram curando em uma câmara úmida (UR=100%), cobertas por um filme plástico, até o dia do ensaio no microscópio.

Amostras selecionadas destas pastas foram secas no próprio equipamento utilizado para revestir a amostra, em um sistema a vácuo. Então as amostras foram revestidas com ouro e investigadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) usando um microscópio de alta resolução marca *Hitachi S-5000*. O microscópio trabalha em *cold field emission* MEV, opera entre 0,5 e 30 kV e possui uma magnificação de 30x até 800,000x. A resolução das imagens de 0,6 nm (com 30 kV) e 3,5 nm (com 1 kV) são possíveis com imagens por elétrons secundários. Os ensaios foram realizados no *Electron Microscope Laboratory* na *University of California, Berkeley*.

3.6.1.2 Proporção de mistura

Para este ensaio, as proporções de materiais utilizados no estudo de difração de raios X em tempo real (item 3.5.1.3) permaneceu (1:1,9 – C₃A:gipsita), com a diferença de que manteve-se a relação da quantidade de água identificada pelo cálculo estequiométrico, baseado em Mehta (1973), o que levou a uma relação água/materiais secos de 0,6. Para a

verificação da influência do hidróxido de cálcio na reação, foi adicionado às pastas 10% deste material. As quantidades de materiais utilizadas podem ser vistas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: proporção de materiais nas pastas

Proporção de mistura	Tipo C ₃ A	C ₃ A (g)	CH (g)	Gipsita (g)	Água (g)	a/ms
1:1,9	cúbico	2,5	-	4,78	4,3	0,6
1:1,9		2,5	0,25	4,78	4,5	0,6
1:1,9	ortorrômbico	2,5	-	4,78	4,3	0,6
1:1,9		2,5	0,25	4,78	4,5	0,6

3.6.2 Difração de raios X

3.6.2.1 Procedimento experimental adotado

A difração de raios X foi feita com uma parte das amostras utilizadas no ensaio anterior (MEV). Nos mesmos dias de análises, 7 e 14 dias, as amostras úmidas foram colocadas em acetona, com o objetivo de retirar a água e parar a hidratação, e realizada difração de raios X. Os ensaios foram feitos primeiramente em equipamento da PANalytical XPert Pro, localizado no Laboratório de Difração de Raios X, do *Department of Earth and Planetary Sciences*, da *University of California, Berkeley*. Os parâmetros utilizados são potência de 40 kV, 40 mA, raios X CoK α ($\lambda=1,7889 \text{ \AA}$), com passo de $0,05^\circ$. Mais tarde, para comparar os resultados, foram novamente analisados no Laboratório de Cerâmica (LACER), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, com difratômetro modelo Phillips X'Pert MPD, com tubo cerâmico modelo PW3373/00 e detector proporcional modelo PW 3011/10, raios X CuK ∞ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), com passo de $0,05^\circ$, tempo de 1s e fendas de $1/2^\circ$. Como não houveram alterações, optou-se por apresentar os resultados da segunda análise.

3.6.3 Ensaio Oscilatórios

Reologia é definida como a ciência da deformação e fluidez de materiais, e descreve a interrelação entre a tensão, a deformação e o tempo (Barnes et al, 1989²⁴; Whorlow, 1992²⁵ *apud* Esping, 2007). Geralmente é aplicada em materiais mais ou menos fluidos, ou materiais que exibem uma tensão dependente do tempo. Uma forma de caracterizar materiais é com seu tempo de relaxamento, isto é, o tempo requerido por um material na redução da resistência através da fluidez. Outra forma de caracterizar o material

²⁴ Barnes H.A., Hutton J. F., Walters K., **An introduction to rheology**, Elsevier, Amsterdam, 1989.

²⁵ Whorlow R.W., **Rheological techniques**, Ellis Harwood, Chichester, New York, 1992

reologicamente é por suas características de fluidez, classificando-os por viscoso, elástico ou visco-elástico (Esping, 2007).

Uma revisão detalhada sobre os princípios fundamentais da reologia aplicada a estudos de materiais cimentícios podem ser encontradas em livros como Barnes et al. (1989); Ferguson e Kembrowski (1990); Whorlow (1992), em teses de doutorado como de Betioli (2007), Fernández-Atable (2007), Esping (2007), entre outros. Geralmente estes conceitos são revisados de maneira aprofundada quando o trabalho é voltado a estudos da reologia de concretos, argamassas e pastas. Este aprofundamento não foi realizado pois o estudo da reologia, nesta tese, foi complementar, somente para verificar se existe alguma correlação entre a reatividade do C₃A com seu módulo de armazenamento²⁶, pois acreditava-se que o módulo aumentaria se a formação de etringita fosse mais rápida, já que a evolução microestrutural seria diferente, sendo este mais um meio de comparação de ambos aluminatos.

Existem várias técnicas para caracterização reológica, sendo a reometria rotacional (ensaio de fluxo e oscilatório), a técnica *creeprecovery* e os ensaios tradicionais utilizados em materiais cimentícios, como cone de Marsh, Vane test e mini-slump, os mais utilizadas para materiais à base de cimento (Betioli, 2007). Para esta tese somente o ensaio oscilatório foi realizado e será apresentado, de forma resumida, a seguir. Não foi possível realizar outros ensaios reológicos devido à disponibilidade de material.

3.6.3.1 Considerações gerais sobre a técnica

Ensaio oscilatórios são indicados quando se pretende avaliar a cinética da hidratação do cimento sem afetar a estrutura que se forma continuamente com o tempo, graças à capacidade de aplicação de deformações pequenas, mantendo a estrutura em repouso (Betioli, 2007). Muitos pesquisadores vêm utilizando este método para verificar a evolução das mudanças estruturais de pastas de cimento (Kirby e Lewis, 2002; Sun et al., 2006), de fases puras como o silicato tricálcico (C₃S) (Nachbaur et al., 2000), entre outros.

A base de ensaios oscilatórios está na aplicação de um sinal sinoidal de tensão na amostra. A resposta da deformação também é sinoidal mas é associada a um ângulo de fase (δ). O valor deste ângulo será entre 0° e 90°, o que limita o valor de materiais idealmente elástico ou idealmente viscoso, respectivamente.

²⁶ O módulo de armazenamento corresponde à rigidez do material sob carregamento dinâmico.

Em um típico ensaio oscilatório, como ilustrado na Figura 3.21, a tensão aplicada (σ) e a deformação resultante (γ) podem ser definidas como (equações 3.9 e 3.10):

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \text{ [Pa]} \quad \text{Eq. 3.9}$$

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t - \delta) \text{ [-]} \quad \text{Eq. 3.10}$$

onde, σ_0 é a tensão aplicada, γ_0 é a amplitude máxima da deformação, ω é a velocidade angular, t é o tempo, e δ é o ângulo de fase (Ferguson e Kemblowski, 1990²⁷ apud Esping, 2007).

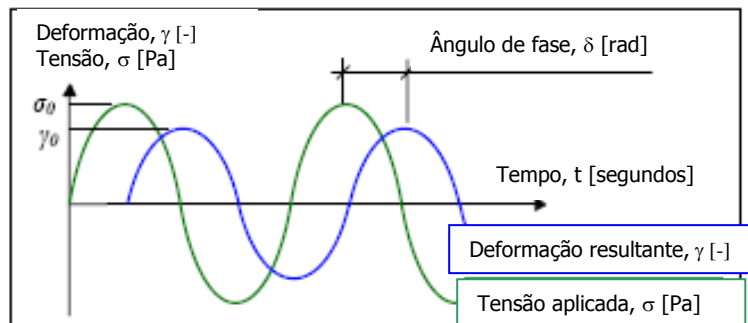


Figura 3.21: princípio do ensaio oscilatório com aplicação da deformação senoidal e obtenção de tensão como resposta (Fonte: adaptado de Esping, 2007).

O módulo complexo, G^* , pode ser calculado conforme as equações 3.11. Por ser um número complexo, este módulo pode ser dividido em duas componentes, real e imaginária. A componente real, elástica, denominada de módulo de armazenamento (G'), equação 3.12, e a componente imaginária, viscosa ou módulo de perda (G''), equação 3.13.

$$G^* = \sigma_0 / \gamma_0 \quad \text{Eq. 3.11}$$

$$G' = \sigma_0 / \gamma_0 \cdot \cos(\delta) \text{ [Pa]} \quad \text{Eq. 3.12}$$

$$G'' = \sigma_0 / \gamma_0 \cdot \sin(\delta) \text{ [Pa]} \quad \text{Eq. 3.13}$$

3.6.3.2 Procedimento experimental adotado

O procedimento experimental adotado foi baseado em Nachbaur et al. (2000) e Sun et al. (2006). Os autores chamam a técnica de Reometria de Modo Dinâmico.

²⁷ Ferguson J., Kemblowski, **Applied fluid rheology**, Elsevier Applied Science, Chapman & Hall, 1991.

Neste estudo, a análise das tensões/deformações foi realizada em um reômetro *Haake RheoStress 600 – Thermo Electron Corporation* (Figuras 3.22 e 3.23), na *Universitat Politècnica de Catalunya, Departament de Ingeniería de la Construcción*, Barcelona, Espanha.

Um cilindro co-axial com diâmetro de 8 mm foi utilizado (método de placas paralelas). O espaço entre o cilindro e a base de mesmo tamanho foi definido em 2mm. A placa inferior era estacionária. Na base destes cilindros havia ranhuras para evitar o deslizamento da amostra na superfície das placas.

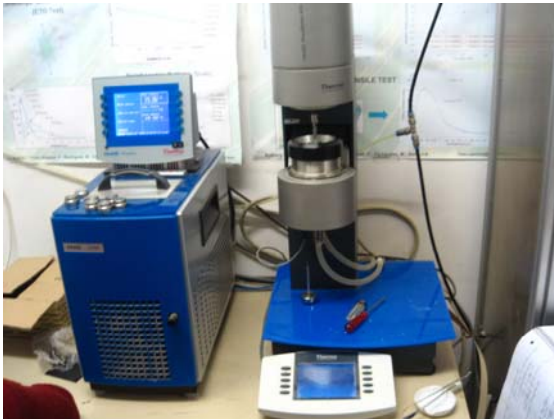


Figura 3.22: reômetro utilizado

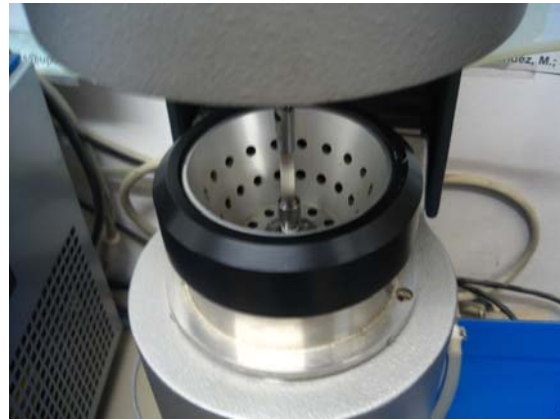


Figura 3.23: detalhe do porta-amostra cilíndrico

As pastas, com os mesmos proporcionamentos do item 3.6.1.1, eram misturadas manualmente por 2 minutos e colocadas na base do cilindro, como mostra a Figura 3.24. Os excessos laterais eram retirados com uma espátula.

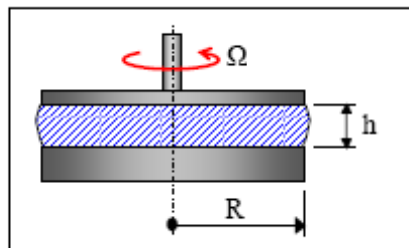


Figura 3.24: esquema do porta-amostra cilíndrico (Fonte: Esping, 2007)

Após a transferência do material ao reômetro, uma tensão de cisalhamento (*shear stress*) de aproximadamente 600 s^{-1} foi aplicada por 30 segundos, com o objetivo de iniciar a acomodação das partículas dos materiais. Este procedimento foi adaptado de Sun et al.

(2006), que baseou-se em Tattersall e Banfill (1983)²⁸. Então, as pastas foram deixadas em repouso por 1 minuto, no intuito de que as partículas da pasta entrassem em equilíbrio estrutural. Em seguida, a frequência de 5 rad/s (velocidade angular) foi mantida constante até o final das análises (aproximadamente 14 minutos). Vários estudos prévios foram realizados, como por exemplo varreduras de frequências, até que os parâmetros utilizados foram definidos.

A temperatura foi controlada em $20\pm 1^{\circ}\text{C}$, a qual foi mantida com o auxílio de um fluxo contínuo de água em um espaço próximo ao porta-amostra cilíndrico, no reômetro.

3.6.3.3 Proporção de mistura

A proporção de mistura dos materiais foi o mesmo utilizado no ensaio de MEV (item 3.6.1.2) e difração de raios X, com o diferencial que a análise foi feita até 14 minutos do início da hidratação.

²⁸ G.H. Tattersall, P.F. G. Banfill, The reology of fresh concrete, Pitman Publishing Inc., 1983, p.49.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para cada Fase definida, serão apresentados os resultados dos ensaios realizados. O capítulo está dividido conforme o tipo de ensaio, na mesma ordem de descrição adotada no Capítulo 3, conforme os sub-itens 3.2 a 3.5. Primeiramente é feita a exposição dos resultados obtidos em cada ensaio, e em seguida é realizada uma discussão, onde se busca atribuir explicações ao comportamento observado a partir de comparações, informações existentes na literatura consultada, opiniões de especialistas da área e conhecimento desenvolvido ao longo do trabalho. Ao final de cada Fase, são apresentadas suas considerações finais, onde são feitas possíveis correlações entre os resultados observados nos diferentes métodos de análise. Por fim é feito o fechamento do capítulo.

4.1 FASE 1 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS NO ESTADO ANIDRO

A seguir são apresentadas a descrição e caracterização dos materiais utilizados de acordo com os dados do fabricante, juntamente com os resultados obtidos nas análises feitas em laboratório.

As amostras de aluminato tricálcico (C_3A), na forma cristalina cúbica e ortorrômbica, foram obtidas no Laboratório de Tecnologia da Construção (*Construction Technology Laboratories - CTL*), na cidade de Skokie, estado de Ilinois, nos Estados Unidos. Ambos aluminatos foram sintetizado através do aquecimento de uma mistura estequiometricamente calculada dos reagentes carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e alumina (Al_2O_3), em uma fornalha elétrica a $1400^\circ C$ por 1 hora, seguido por resfriamento ao ar. Para a amostra ortorrômbica uma quantidade de reagente Na_2CO_3 foi adicionada à mistura de matérias-primas. A amostra ortorrômbica tem a fórmula $Na_2Ca_8Al_6O_{18}$. Depois de sintetizados, cada material foi moído e peneirado com uma peneira #325.

A gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) e o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) utilizados foram obtidos na *Fisher Scientist, Pittsburgh*, Filadélfia, Estados Unidos.

4.1.1 Difração de raios X

Neste item serão apresentados os dados referentes à análise das amostras anidras, utilizando difração de raios X.

4.1.1.1 C_3A cúbico e C_3A ortorrômbico

Nas Figuras 4.1 e 4.2 podem ser visualizados os picos principais da análise de difração de raios X dos dois C_3A , em dois momentos, quando os materiais foram adquiridos e após dois anos de estocagem. Em todas as análises de DRX as amostras apresentaram o mesmo pico duplo para a amostra de C_3A ortorrômbico e um pico mais acentuado para a amostra do C_3A cúbico, como reportado por Regourd e Guiner (1975), além dos demais picos serem representantes das referidas fases cristalinas.

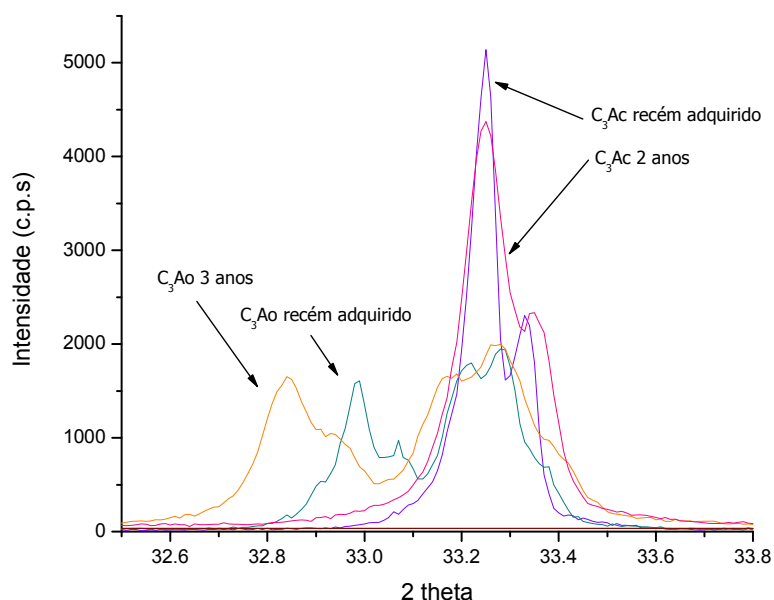


Figura 4.1: gráfico da sobreposição dos picos principais do C_3A cúbico (C_3A_c) e ortorrômbico (C_3A_o) no intervalo de ângulos $32,6^\circ$ 2θ a $33,8^\circ$ 2θ , logo após adquirido e após 2 anos de estocagem

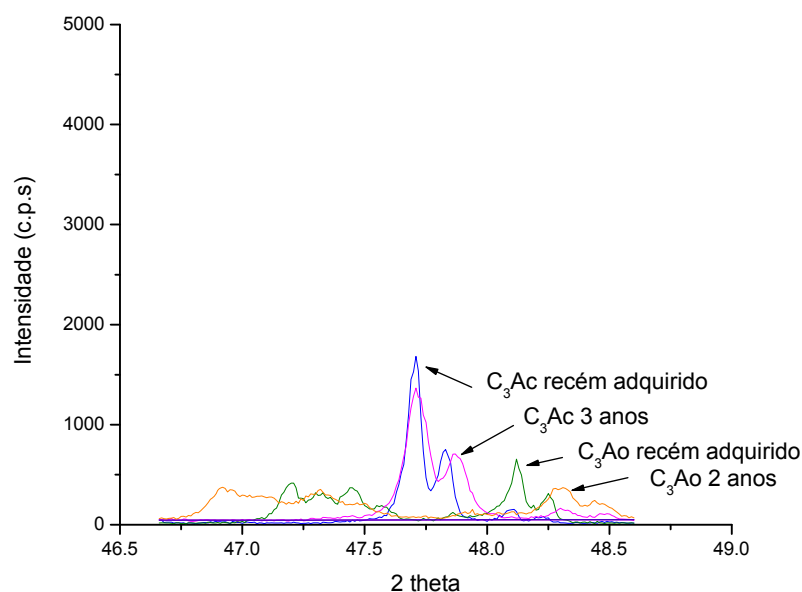


Figura 4.2: gráfico da sobreposição dos picos principais do C_3A cúbico (C_3A_c) e ortorrômbico (C_3A_o) no intervalo de ângulos $46,6^\circ 2\theta$ a $48,5^\circ 2\theta$, logo após adquirido e após 2 anos de estocagem

Percebe-se o alargamento dos picos principais do C_3A ortorrômbico anidro após dois anos da sua aquisição, o que poderia ser creditado a uma possível hidratação ou carbonatação das partículas pela umidade do ar ou CO_2 , mesmo estes tendo sido bem armazenados.

Na análise dos difratogramas, para as amostras com dois anos, podem-se observar, para a amostra cúbica, picos de aluminato tricálcico (PDF²⁹: 38-1429) e aluminato de cálcio hidratado (C_3AH_6) (PDF: 24-0217), as fichas do hidróxido de cálcio e do monocarboaluminato também foram verificadas, no entanto, os picos principais destas não estavam presentes na amostra, sendo então, desconsiderados. A amostra ortorrômbica, com mesma idade apresentou picos do C_3A ortorrômbico (PDF: 026-0958), monocarboaluminato de cálcio (PDF: 41-0219), aluminato de cálcio hidratado (C_3AH_6) (PDF: 24-0217), e gibsita ($Al(OH)_3$) (PDF: 01-076-1782). O que comprova que esta amostra sofreu alterações, durante a estocagem, ao longo do tempo.

Os resultados de difração, para ambas amostras, podem ser correlacionados com os resultados encontrados nas análises termogravimétricas (item 4.1.2), que também apresentaram diferenças nas TGs em cada momento de análise (1 mês, 1 ano e 8 meses, 2 anos e 6 meses).

²⁹ (PDF = Powder Diffraction File – banco de dados), coletado pelo Comitê Internacional de padrões de Difração de Pó (JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards)

Os difratogramas completos para cada fase, com respectiva análise dos picos no programa *X'Pert High Score*, nos três momentos, podem ser visualizados no Anexo 1.

4.1.1.2 Gipsita e Hidróxido de Cálcio

A difração de raios X da gipsita e do hidróxido de cálcio comprovou ser realmente estes materiais, e não mostrou alterações nas amostras. O difratograma, bem como análise dos picos, podem ser visualizados no Anexo 1.

4.1.2 Análise Termogravimétrica

A seguir serão apresentados os resultados da análise termogravimétrica realizadas nas amostras anidras.

4.1.2.1 C₃A cúbico e ortorrômbico

Os resultados obtidos nas análises feitas em cada laboratório são apresentados, separadamente, no Anexo 1.

Para facilitar o entendimento e análise dos resultados serão apresentadas as curvas de TG e DTG separadamente, sobrepondo os resultados para cada idade. As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam os gráficos de TG para cada fase. Nota-se que a perda de massa foi maior para o C₃A ortorrômbico, sendo também identificadas alterações na análise de DRX, nos picos principais desta fase com 2 anos, quando comparado ao de 1 mês. Para a amostra cúbica a perda de massa total da amostra foi de 2% em 1 ano e 8 meses, e de 3% em 2 anos e 6 meses, já para a amostra ortorrômbica foi de 8% e 9%, para as respectivas idades.

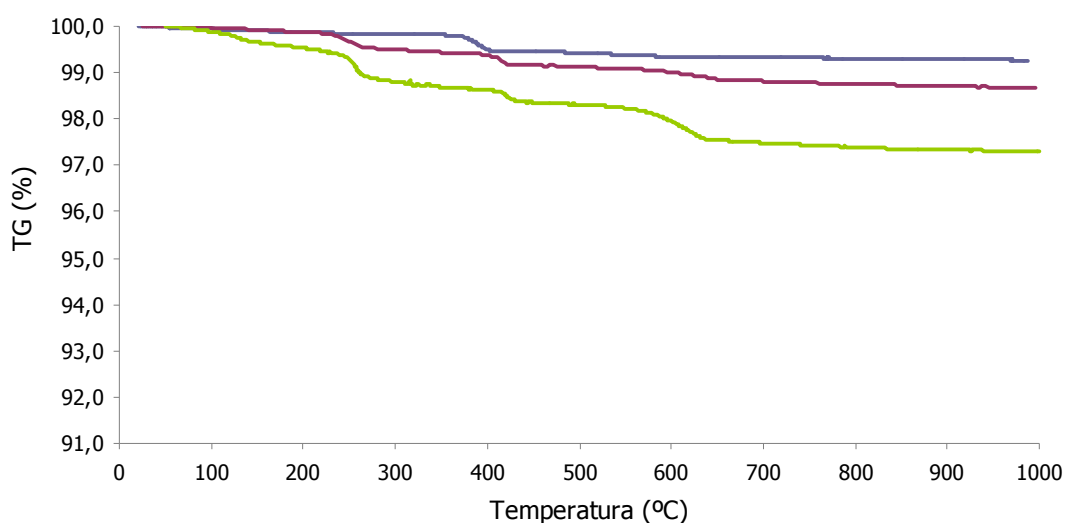


Figura 4.3: curvas TG do C₃A cúbico em três momentos de análise

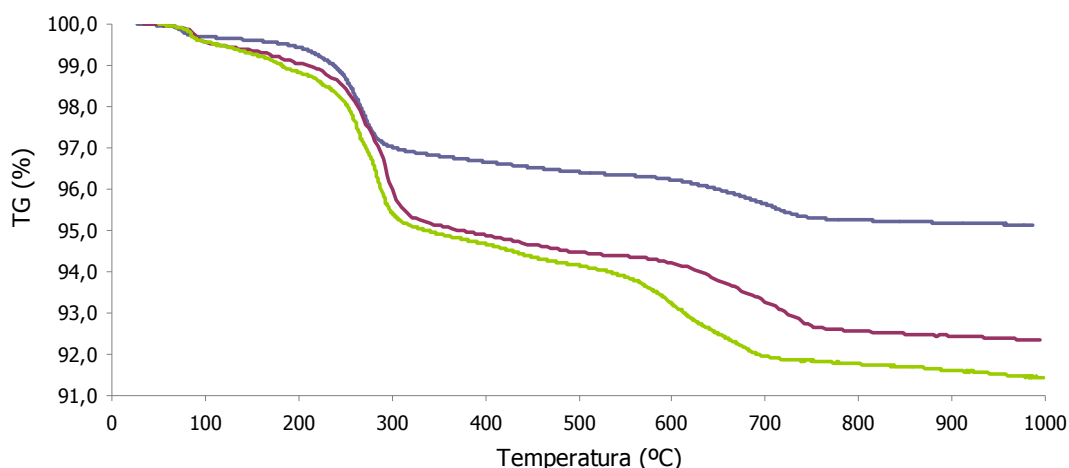


Figura 4.4: curvas TG do C₃A ortorrômico em três momentos de análise

Nas Figuras 4.5 e 4.6 podem ser visualizadas as curvas DTG para cada amostra. Como estes ensaios foram feitos em três momentos, e em três laboratórios diferentes, em alguns casos, foi necessário traçar uma linha de tendência utilizando a média dos valores obtidos no ensaio (com intervalos de 5, 10, 15 e 20 dados, como identificado na legenda dos gráficos), para facilitar esta sobreposição. As linhas originais foram mantidas na cor transparente. As informações foram mantidas para permitir a visualização das alterações necessárias na análise de cada curva. A última leitura da amostra cúbica (linha em verde), no intervalo de temperaturas 300° C e 400° C, apresenta um ruído – provavelmente presente devido à movimentação do equipamento durante a análise.

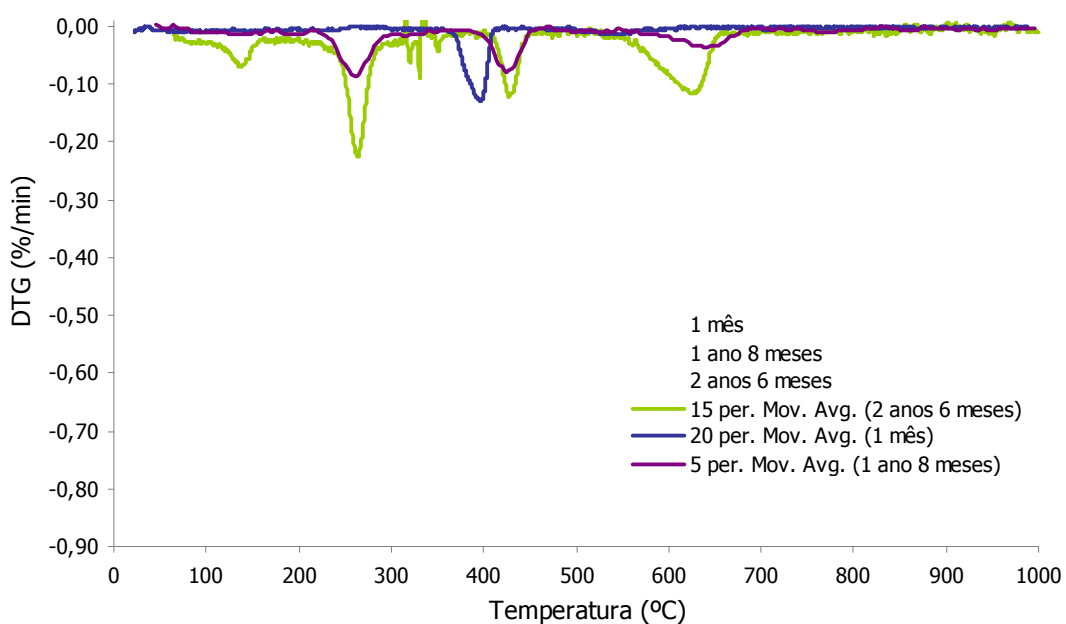


Figura 4.5: curvas DTG do C₃A cúbico em três momentos

Analisando a curva DTG do C_3A cúbico anidro, observa-se que o primeiro pico apresentado pela amostra recém adquirida é visto em $400^\circ C$, o que pode ser relacionado à perda de água da decomposição do hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$). O mesmo pico também pode ser observado nas análises das amostras com 1 ano e 8 meses – perda de massa de 1,5% – e 2 anos e 6 meses – perda de massa de 1,8% – com um leve deslocamento para a direita, sendo estes no intervalo de $400^\circ C$ e $500^\circ C$.

As amostras com 1 ano e 8 meses e 2 anos e 6 meses apresentam picos entre $250^\circ C$ e $300^\circ C$, referentes à desidratação parcial do aluminato de cálcio hidratado (C_3AH_6) (Ramachandran e Beaudoin, 1999), as perdas de massa, nesta faixa de temperatura, foram de 1,0% e 1,5%, respectivamente.

Entre $600^\circ C$ e $800^\circ C$, há perdas de massa de 1,5% para a amostra com 1 ano e 8 meses e 3,0% para a amostra com 2 anos e 6 meses que podem ser relacionados à descarbonatação de fases carbonáticas formadas à partir da carbonatação da amostra.

A amostra com 2 anos e 6 meses, ainda apresentou pico em $100^\circ C$, referente à perda de umidade adsorvida (0,5%), a qual também pode ser relacionada às alterações apresentadas pelas difrações de raios X.

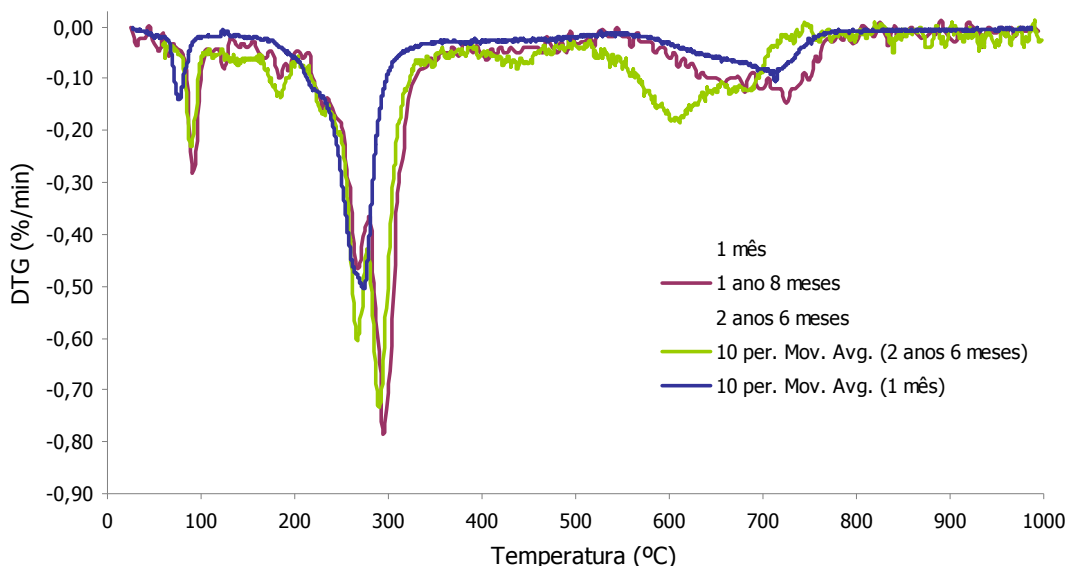


Figura 4.6: curvas de DTG do C_3A ortorrômbico em três momentos

Na amostra ortorrômbica, para as três idades, foram identificados os mesmos picos, sendo que estes aumentaram de intensidade ao longo do tempo.

O pico entre 0° C e 100° C, pode ser relacionado à taxa de água adsorvida pela partícula em função da exposição da amostra à umidade do ar.

As reações secundárias ocorrem durante ou próximo à uma reação principal, quando o pico é duplo em uma determinada temperatura (Cincotto, 2007). O pico entre 250° C e 300° C, refere-se à decomposição do monocarboaluminato (Jambor, 1980), este composto também foi identificado na DRX. O pico localizado logo ao lado, nas amostras com 1 ano e 8 meses e 2 anos e 6 meses, em aproximadamente 300°C, referem-se à decomposição do C_3AH_6 (Taylor, 1990; Ramachandran e Beaudoin, 1999), considerando que a amostra tenha sido hidratada parcialmente pela umidade do ar.

O pico no intervalo de 600° e 700°C possivelmente refere-se à descarbonatação de fases carbonáticas.

4.1.2.2 Gipsita e Hidróxido de Cálcio

A TG - DTG da gipsita e do hidróxido de cálcio podem ser visualizados no Anexo 1.

O único pico presente na análise da gipsita foi verificado a 140° C da perda de 1,9 mols de água, formando a anidrita ($CaSO_4$).

O hidróxido de cálcio apresentou picos em:

- 95° C, referente à perda de água adsorvida, de umidade;
- 440° C, da perda de água da decomposição do hidróxido de cálcio e;
- 700° C, referente à perda de massa por descarbonatação de fases carbontáticas.

4.1.3 Granulometria a laser

Os resultados da análise granulométrica a laser dos materiais utilizados são apresentados a seguir.

4.1.3.1 C_3A cúbico e C_3A ortorrômbico

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da análise de granulometria a laser para cada C_3A .

Tabela 4.1: resultados da análise de granulometria a laser

	C ₃ A cúbico (µm)	C ₃ A ortorrômbico (µm)
Diâmetro 10%	5,74	1,64
Diâmetro 50%	24,31	16,04
Diâmetro 90%	45,00	36,34
Diâmetro médio	25,16	18,43

As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam os gráficos da distribuição granulométrica para cada C₃A no estado anidro.

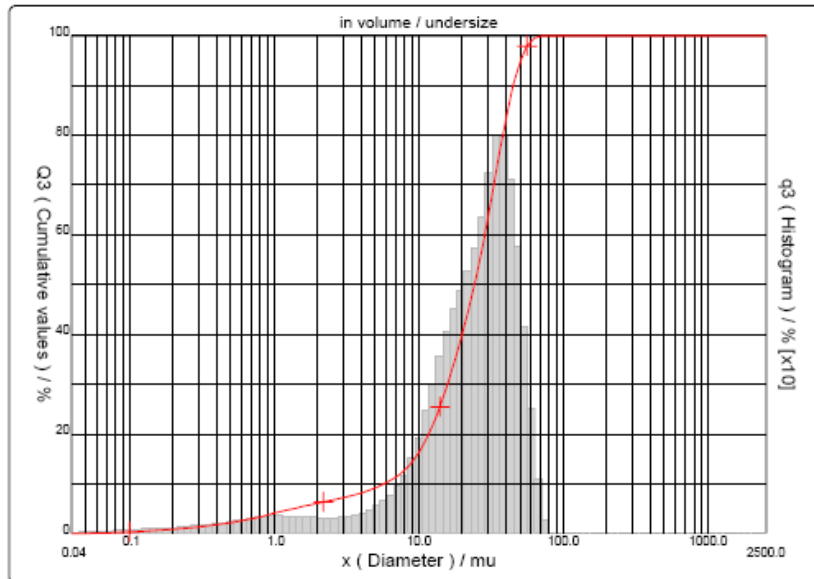


Figura 4.7: distribuição granulométrica das partículas do C₃A cúbico anidro

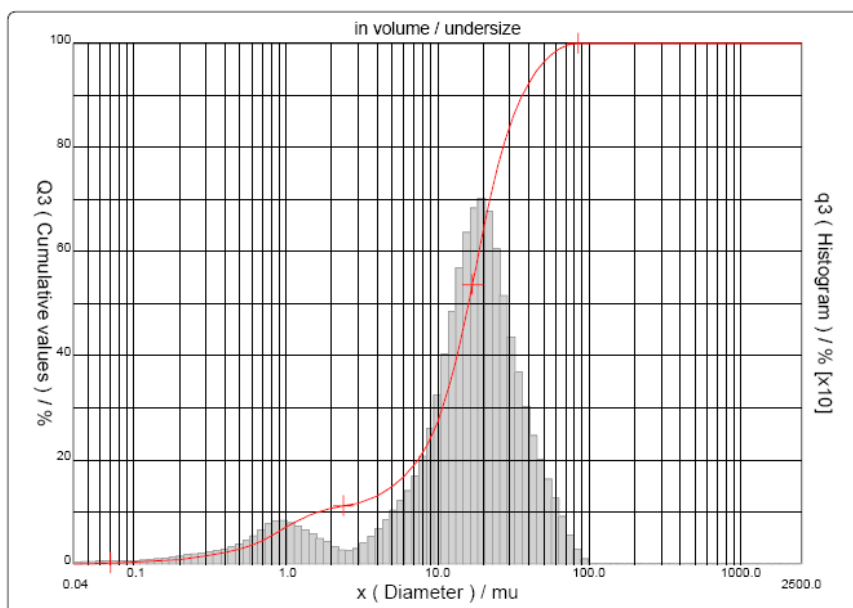


Figura 4.8: distribuição granulométrica das partículas do C_3A ortorrômbico anidro

Percebe-se, analisando estes gráficos, que embora na mesma faixa granulométrica existam partículas de mesmo tamanho, o C_3A ortorrômbico possui um diâmetro médio 26,7% inferior ao do C_3A cúbico.

Os resultados da análise granulométrica feita no óleo de silicone podem ser visualizados no Anexo 1.

4.1.3.2 Gipsita e Hidróxido de Cálcio

A Tabela 4.2 apresenta os resultados da análise de granulometria a laser para a gipsita e o hidróxido de cálcio.

Tabela 4.2: resultados da análise de granulometria a laser

	Gipsita (μm)	Hidróxido de cálcio (μm)
Diâmetro 10%	2,83	0,99
Diâmetro 50%	16,32	3,45
Diâmetro 90%	39,80	15,86
Diâmetro médio	19,37	6,01

As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam os gráficos da distribuição granulométrica para a gipsita e para o hidróxido de cálcio, respectivamente.

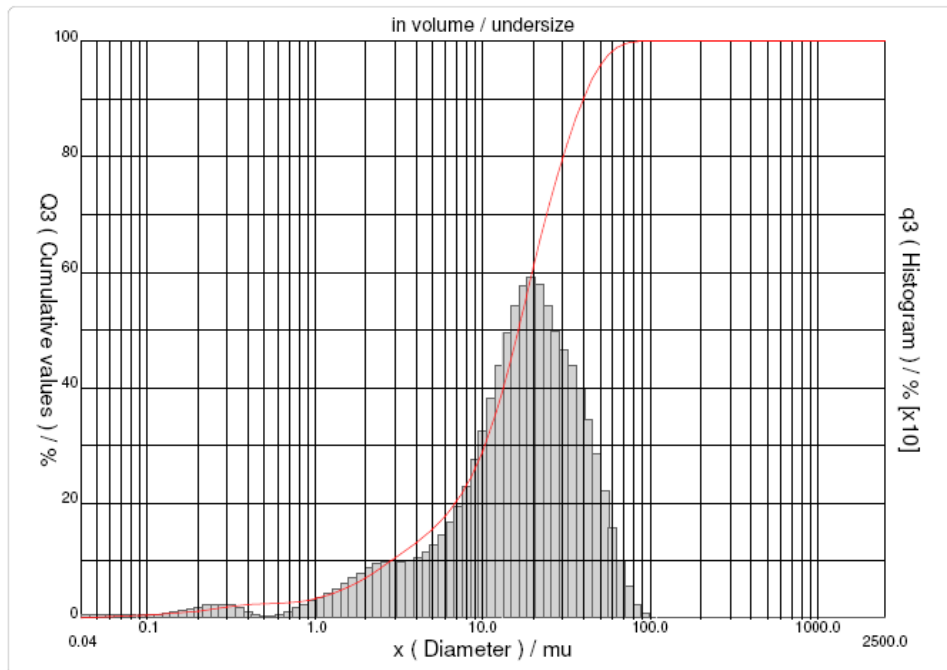


Figura 4.9: distribuição granulométrica das partículas de gipsita

Nota-se que o diâmetro médio da gipsita é similar ao do C_3A ortorrômico.

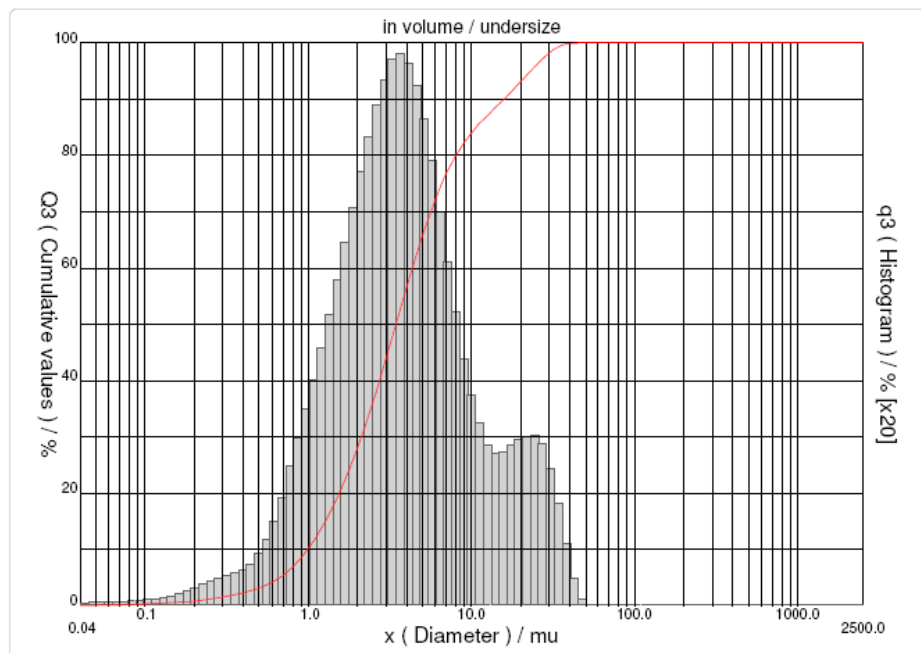
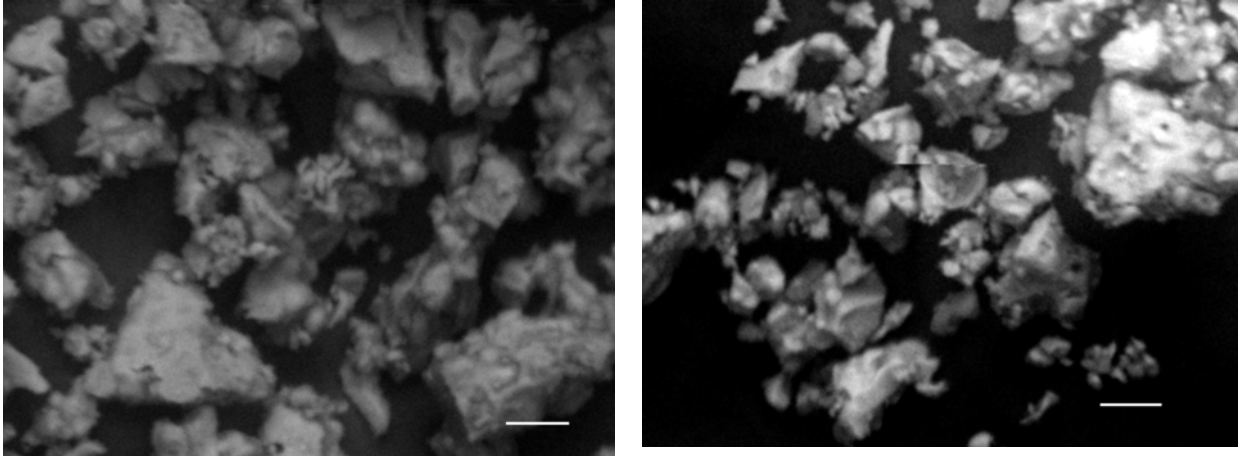


Figura 4.10: distribuição granulométrica das partículas de hidróxido de cálcio

Os resultados da análise granulométrica, para os dois materiais, feita no óleo de silicone, podem ser visualizados no Anexo 1.

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das partículas dos aluminatos tricálcico cúbico e ortorrômbico foram analisadas com MEV, a Figura 4.11 apresenta o aspecto do C_3A cúbico (a) e ortorrômbico (b) no estado anidro.



(a) C_3A cúbico

(b) C_3A ortorrômbico

Figura 4.11: aspecto das partículas dos aluminatos anidro por Microscopia Eletrônica de Varredura. 1000x. A barra indica 1µm

Não se identificam grandes diferenças na morfologia destas fases na forma anidra.

4.1.5 Considerações da Fase 1

Jensen et al. (1999) analisaram a hidratação de C_3A anidro na forma cúbica, exposto previamente a diversas umidades (0-100%). Caracterizaram a fase pura exposta à umidade do ar por MEV, TEM e difração de raios X. O gráfico da Figura 4.12 apresenta os resultados da quantidade de água quimicamente combinada (g/g) nas partículas do C_3A em determinadas umidades, verificado no estudo dos autores (pontilhados) e no estudo anterior realizado por Powers (1948)³⁰.

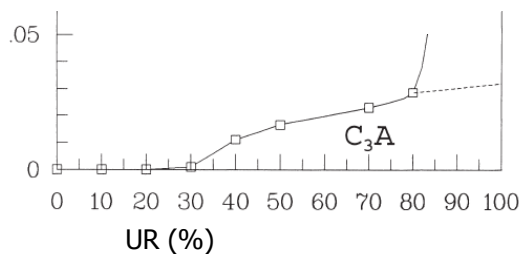


Figura 4.12: quantidade de água quimicamente combinada no C_3A exposto a diferentes UR durante 6 meses (Fonte: adaptado de Jensen et al., 1999)

³⁰ T.C. Powers, A discussion of cement hydration in relation to the curing of concrete, Proc. Highway Res. Board, 27 (1947) 178-; Bull. No. 25, Portl. Cem. Assoc., 1948.

No estudo de Jensen et al. (1999), foram observados pontos de aglomeração de produtos de hidratação quando o C_3A foi exposto à uma umidade de 95%, durante 7 dias. Confirmando o resultado, a difração de raios X indicou a formação do aluminato de cálcio hidratado, C_3AH_6 . Nestas condições foi observada pelos autores a perda da cristalinidade da amostra. No entanto, realizando ensaios de hidratação deste aluminato com água, os autores observaram que o produto formado da reação do C_3A com a umidade foi o C_3AH_6 (não importando qual foi o tempo/umidade de exposição). Desta forma, para os autores, as análises realizadas não indicaram que a umidade tenha alguma influência sobre os produtos de hidratação do C_3A com água.

No entanto, extrapolando estes resultados às análises da reação de hidratação do C_3A com sulfatos de cálcio, onde o produto da reação esperado seja o trissulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita) ou o monossulfoaluminato de cálcio hidratado, estes podem ter sua formação dificultada, caso as partículas já tenham sido parcialmente hidratadas previamente pela umidade do ar.

Para Ramachandran et al. (2002), as amostras expostas à umidade e ao CO_2 , durante a estocagem, podem hidratar e carbonatar parcialmente, sendo que isto pode alterar de alguma forma a hidratação e o desenvolvimento de resistência.

Tendo em vista as informações obtidas nos ensaios e o que referenciam os autores que realizaram trabalhos verificando o comportamento de fases puras sob diferentes umidades relativas e formas de estocagem, percebeu-se a importância não só da caracterização inicial dos materiais, mas também do acompanhamento de suas características ao longo do período de utilização das amostras durante as pesquisas. Principalmente para materiais reativos, ou que hidratam com facilidade com a umidade do ar, esta etapa não deve ser mera coadjuvante no processo de análise, tendo, sim, um papel fundamental para o entendimento das reações e análise dos resultados de cada etapa definida no programa experimental.

4.2 FASE 2 – ANÁLISE DA HIDRATAÇÃO DOS ALUMINATOS EM SUSPENSÃO

A seguir são apresentados os resultados obtidos na análise da hidratação dos aluminatos em suspensão. Como visto anteriormente (Capítulo 3), a proporção de mistura dos materiais, para cada análise, foi definido em função da configuração exigida pela técnica de microscopia de raios X moles, sendo os demais estudos (difração de raios X em tempo real)

realizados complementarmente, com a mesma proporção de mistura, com o diferencial de que as análises no XM-1, a amostra foi centrifugada.

4.2.1 Microscopia por Raios X Moles

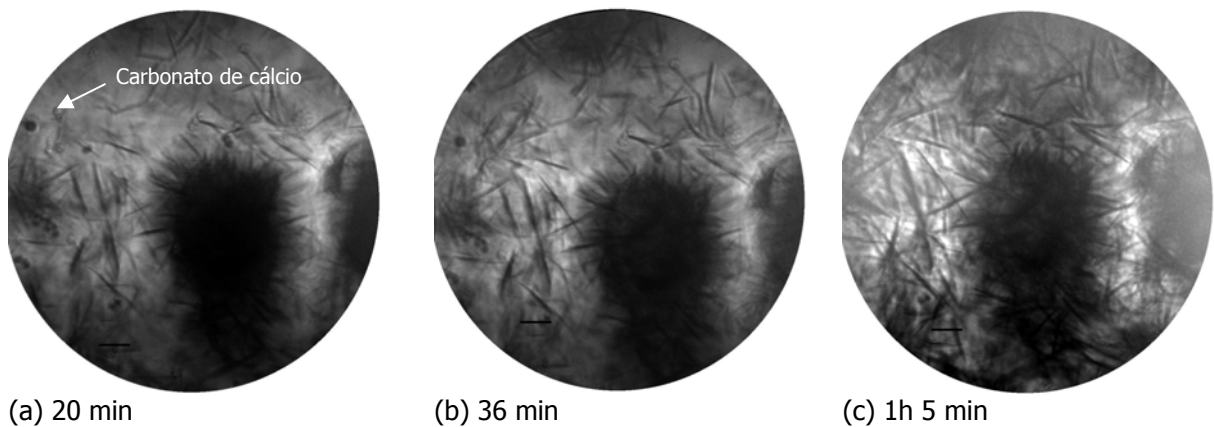
São apresentados os resultados do estudo da morfologia da hidratação dos aluminatos em tempo real.

4.2.1.1 Relação solução/aluminato inicial = 5 ml/g

- *C₃A cúbico*

A Figura 4.13 apresenta imagens da hidratação do C₃A cúbico em solução saturada de gipsita e hidróxido de cálcio, em dois pontos distintos da amostra: Posição 1 - de 20 minutos até 1 hora e 5 minutos; Posição 2 - 17 minutos até 2 horas e 26 minutos.

Posição 1



Posição 2

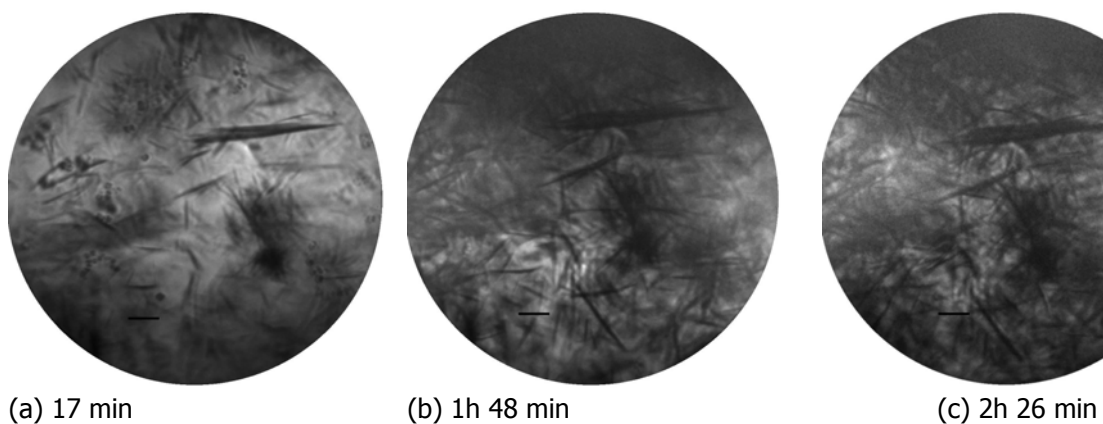
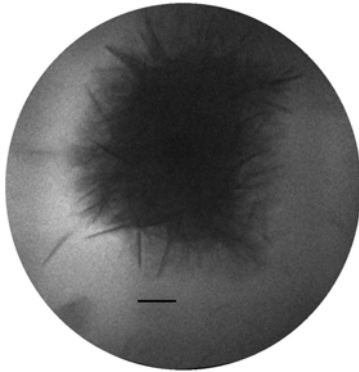


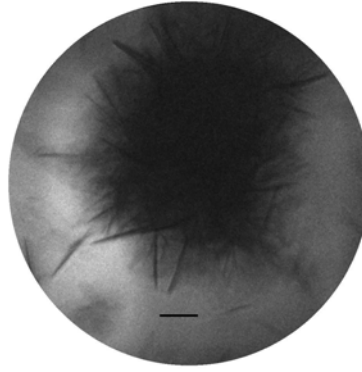
Figura 4.13: imagens *in situ* da hidratação de partículas de C₃A cúbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{\text{inicial}} = 5$ ml/g. Posições 1, 2, amostra 1. Tempo de hidratação indicado. As barra de escala correspondem a 1 μm .

Na Figura 4.14 pode-se observar as imagens em outro dia de análise, em 3 pontos distintos da amostra, onde: Posição 1 – 25 minutos a 1 hora e 46 minutos; Posição 2 – 18 minutos a 1 hora e 41 minutos, sendo que nesta posição se consegue observar a partícula de C_3A cúbico (indicado por setas) coberta por produtos de hidratação, e; Posição 3 – 50 minutos a 1 hora e 28 minutos, nesta posição se observa os contornos da partícula de C_3A cúbico, a qual está dissolvida (como indicam as setas).

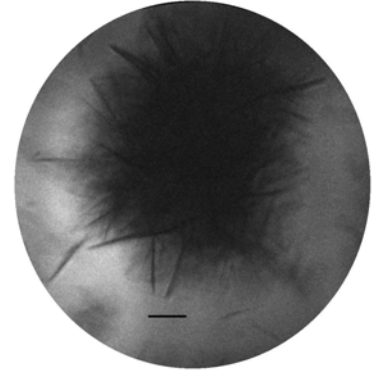
Posição 1



(a) 25 min

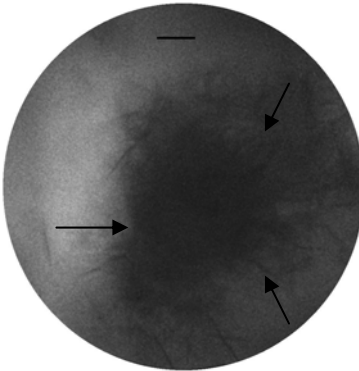


(b) 1h 20 min

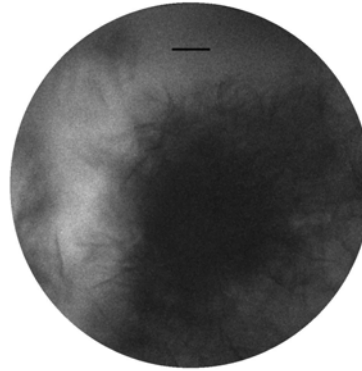


(c) 1h 46 min

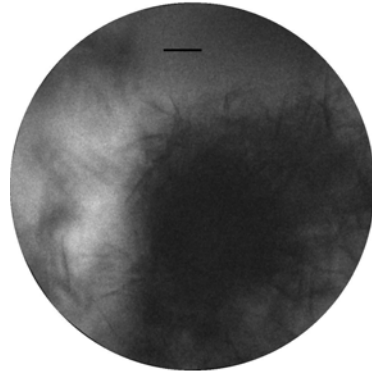
Posição 2



18 min

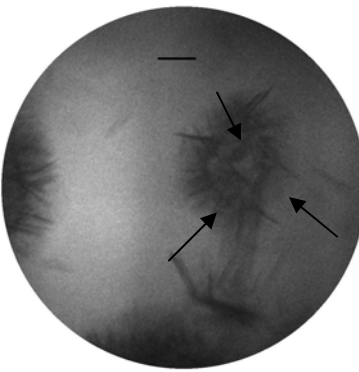


56 min

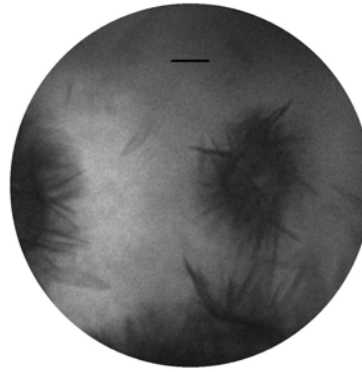


1h 41 min

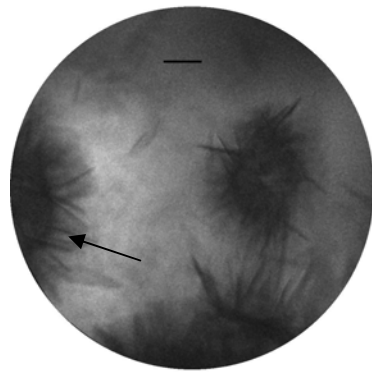
Posição 3



50 min



1 h 8 min



1h 28 min

Figura 4.14: imagens *in situ* da hidratação de partículas de C_3A cúbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 5$ ml/g. Posições 1, 2 e 3, amostra 2. Tempo de hidratação indicado. As barras de escala correspondem a 1 μ m.

Em todas as imagens das Figuras 4.13 e 4.14 os produtos de hidratação são do tipo fibroso, com agulhas distribuídas em uma solução densa. A morfologia identificada permite sugerir que sejam cristais aciculares de etringita.

Nota-se que mesmo em diferentes dias de análise, as amostras apresentam o mesmo comportamento, com precipitação de hidratos aciculares quase instantaneamente, diferenciando-se do apresentado no trabalho de Silva e Monteiro (2007). Os autores puderam observar, para este mesmo tipo de amostra (C_3A cúbico) - nas mesmas condições de análise, que as partículas (agulhas) eram formadas em uma solução menos densa, e próximas ao C_3A .

Verifica-se também, em algumas imagens, a presença de pequenas partículas arredondadas, que poderiam ser relacionadas ao carbonato de cálcio, na forma de vaterita, possivelmente em decorrência da carbonatação da solução. Esta constatação foi baseada nas imagens apresentadas por McCauley e Roy (1974), bem como às dos pesquisadores prévios que utilizaram esta técnica (no XM-1).

Nestas imagens, devido à quantidade elevada de produtos da hidratação em suspensão, é menos clara a observação da partícula de C_3A hidratando, o que dificulta a análise.

Para verificar a influência da quantidade de gipsita durante a hidratação do C_3A , mesmo em amostras diluídas como as que estão sendo utilizadas neste estudo, testou-se uma suspensão com menor quantidade de gipsita (50% do necessário para a saturação da solução), Figura 4.15.

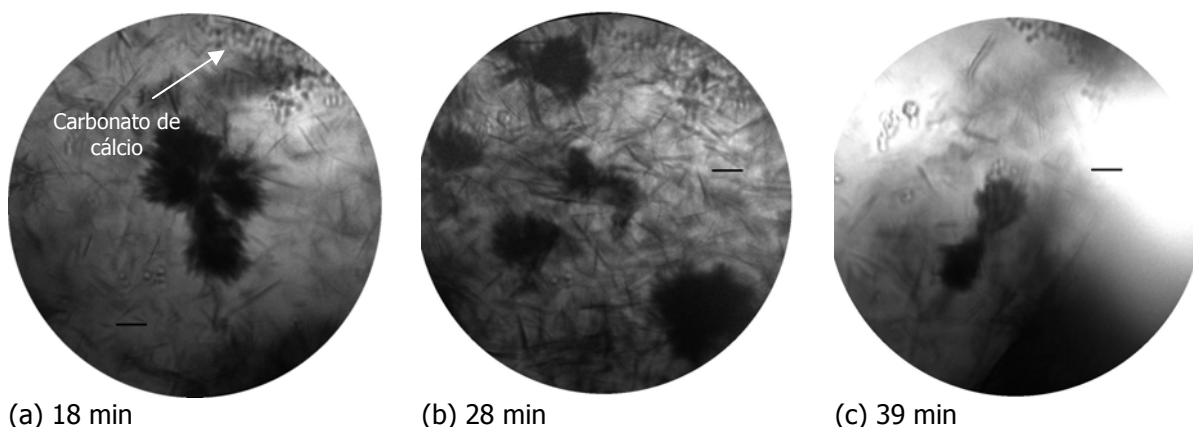


Figura 4.15: imagens *in situ* da hidratação de partículas de C_3A cúbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e 50% da saturação de gipsita. $s/a_{\text{inicial}} = 5$ ml/g. Tempo de hidratação indicado. As barras de escala correspondem a 1 μm .

Com estes resultados pode-se traçar duas hipóteses, mas contraditórias, que poderiam explicar o comportamento do C_3A cúbico em suspensão, nestas condições de ensaio (relação $s/a_{\text{inicial}} = 5 \text{ ml/g}$):

- primeiro a comprovação do efeito da gipsita na hidratação do C_3A , pois na presença de menor quantidade de gipsita em solução, aos 39 minutos de análise a janela onde estava a amostra já havia quebrado pelo aumento de volume devido a formação de etringita, indicando que a gipsita da solução saturada era suficiente para retardar a reação imediata do C_3A com a solução;
- segundo, ao observar a morfologia dos produtos formados (Figura 4.15), percebe-se que estes são similares aos apresentados nas imagens anteriores, o que pode ser um indício de que, nas primeiras imagens (Figura 4.13 e 4.14), outros produtos, mas não a etringita, tenham sido formados (uma vez que para estas amostras, a quantidade de gipsita em solução era quase nula). A velocidade das reações é outro fator importante a ser observado, pois não se nota muita diferença nas imagens ao longo do tempo. Um dado que pode justificar esta afirmação são os difratogramas encontrados para esta amostra que serão apresentados no próximo item, onde nestes não foram encontrados picos de etringita.

Além disso, também pode-se visualizar a presença de carbonato de cálcio, possivelmente produto da carbonatação da solução, já que as análises não eram feitas em ambiente livre de CO_2 .

- ***C_3A Ortorrômbico***

As partículas de C_3A ortorrômbico hidratando *in situ* em uma solução saturada de gipsita e hidróxido de cálcio ($s/a_{\text{inicial}} = 5 \text{ ml/g}$), podem ser vistas nas Figuras 4.16 e 4.17.

Estas imagens foram obtidas em duas amostras diferentes (Posição 1 e Posição 2 configuram a mesma amostra em posições diferentes; Posição 3, outra amostra).

Em todas as análises, foi mantido o mesmo procedimento.

Posição 1

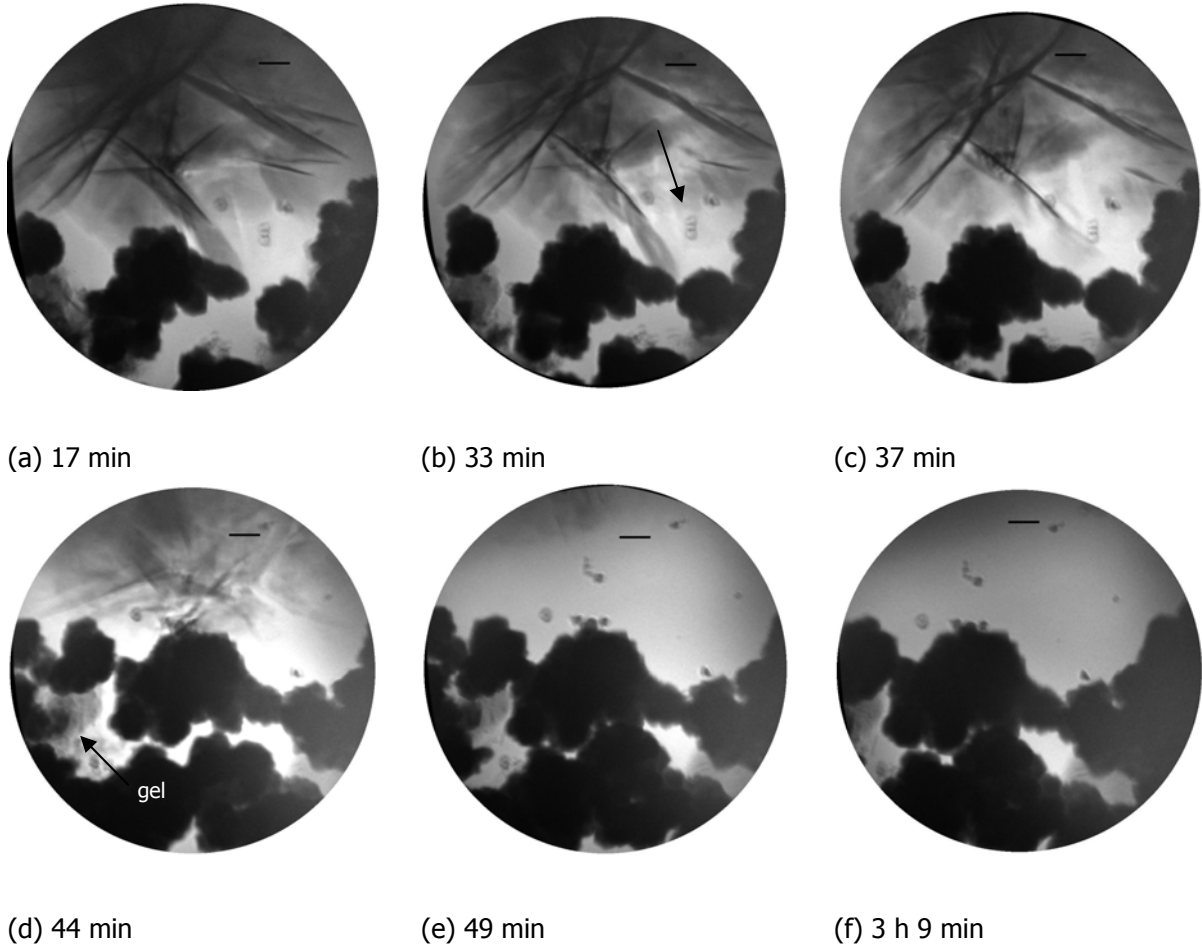


Figura 4.16: imagens *in situ* da hidratação de partículas de C_3A ortorrômbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{\text{inicial}} = 5$ ml/g. Posição 1. Tempo de hidratação indicado. As barras de escala correspondem a $1 \mu\text{m}$.

A primeira amostra (Posição 1) apresenta grandes cristais no formato de longas fibras (agulhas ou placas hexagonais vistas, em alguns momentos em planta - contraste mais denso, com aparência de gel, outros em corte - longas agulhas), com um comprimento entre 3 e $6 \mu\text{m}$, em suspensão com diversas partículas de C_3A ortorrômbico. Estas partículas em forma de agulhas ou placas desaparecem com o tempo, e após 49 minutos não estão mais presentes na amostra. As partículas de C_3A ortorrômbico parecem expandir com o tempo. Isto pode ser explicado pela formação de uma camada de hidratos na superfície da partícula, a partir da absorção das fibras em solução, facilitando o crescimento da partícula. Observa-se também, próximo às partículas, principalmente entre elas, a presença de um gel. Ainda pode ser visualizada a presença de carbonato de cálcio (pequenas partículas arredondadas, apontadas com setas), que pode ser devido à carbonatação da solução.

Meredith et al. (2004) também observaram a existência de um gel tanto na presença de pequena, caso desta análise, como em grande quantidade de sulfatos em uma mistura de C_3A + gipsita, para uma relação água/materiais secos=5 e 10, quando analisaram a amostra por MEV utilizando ferramenta de análise *in situ* (hidratando a amostra em tempo real). Segundo os autores, Scrivener e Pratt (1984)³¹ também encontraram estes resultados, sendo que quando a gipsita não estava presente, este gel era mais denso.

Na Posição 2 (Figura 4.17), observa-se a mesma morfologia apresentada na Posição 1, no entanto parece ter um gel envolvendo as partículas. As partículas do C_3A ortorrômboico praticamente dobram de área após 49 minutos de hidratação (como mostra a indicação dos círculos e setas) e permanecem com a mesma forma até o final das análises. Este aumento é devido à expansão das partículas e também da aglomeração/aproximação das partículas de C_3A ortorrômboico ao longo do tempo.

Posição 2

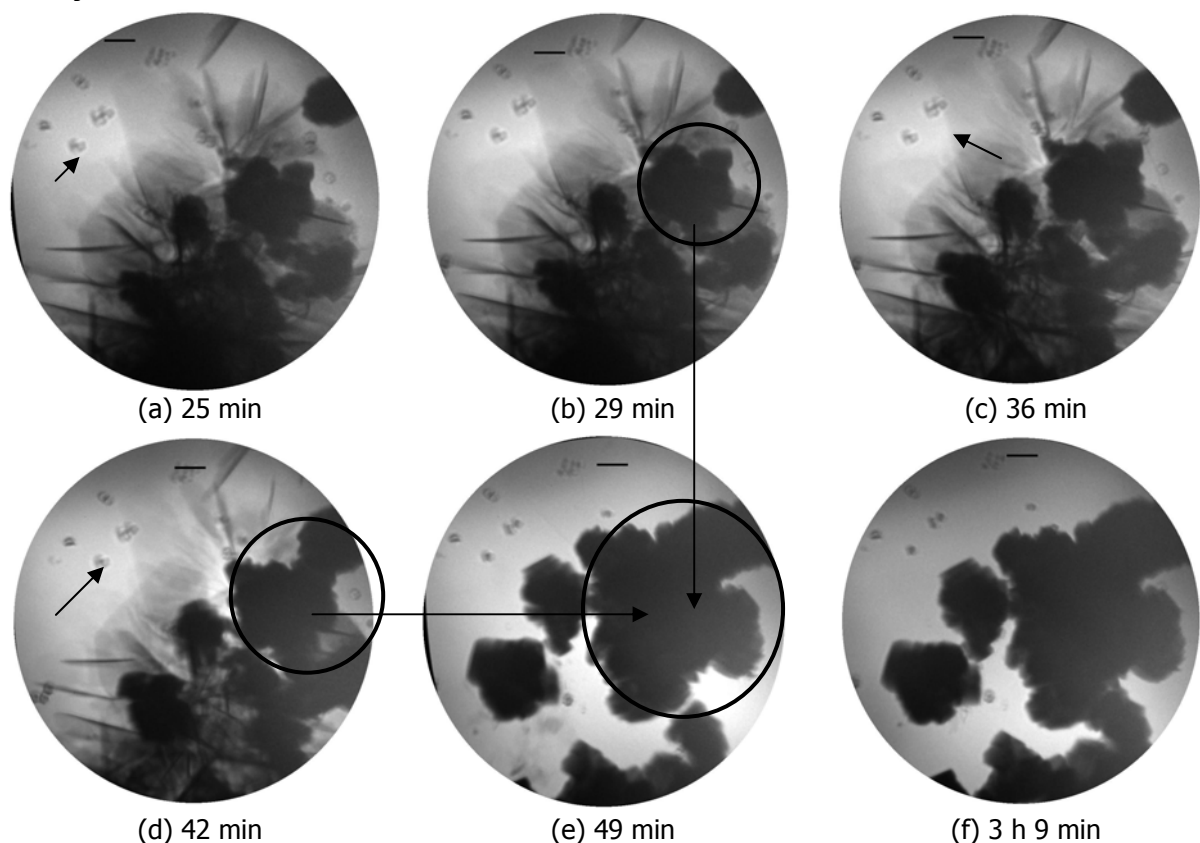


Figura 4.17: imagens *in situ* da hidratação de partículas de C_3A ortorrômboico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{\text{inicial}} = 5$ ml/g. Posição 2. Tempo de hidratação indicado. As barras de escala correspondem a 1 μm .

³¹ Scrivener, K. L. Pratt, P. L. Microstructural Studies of the Hydration of C_3A and C_4AF Independently and in Cement Paste. British Ceram. Proc. 35 (1984) 207

Em outra amostra – Posição 1, Figura 4.18, não aparecem partículas prismáticas, mas sim se observa, mais claramente, a presença de um gel contornando as partículas. Após 40 minutos este gel aparentemente dissolve e algumas partículas desaparecem (Figura 4.18 (c) apontado pela seta). Após 54 minutos não se observam modificações na amostra.

Posição 1

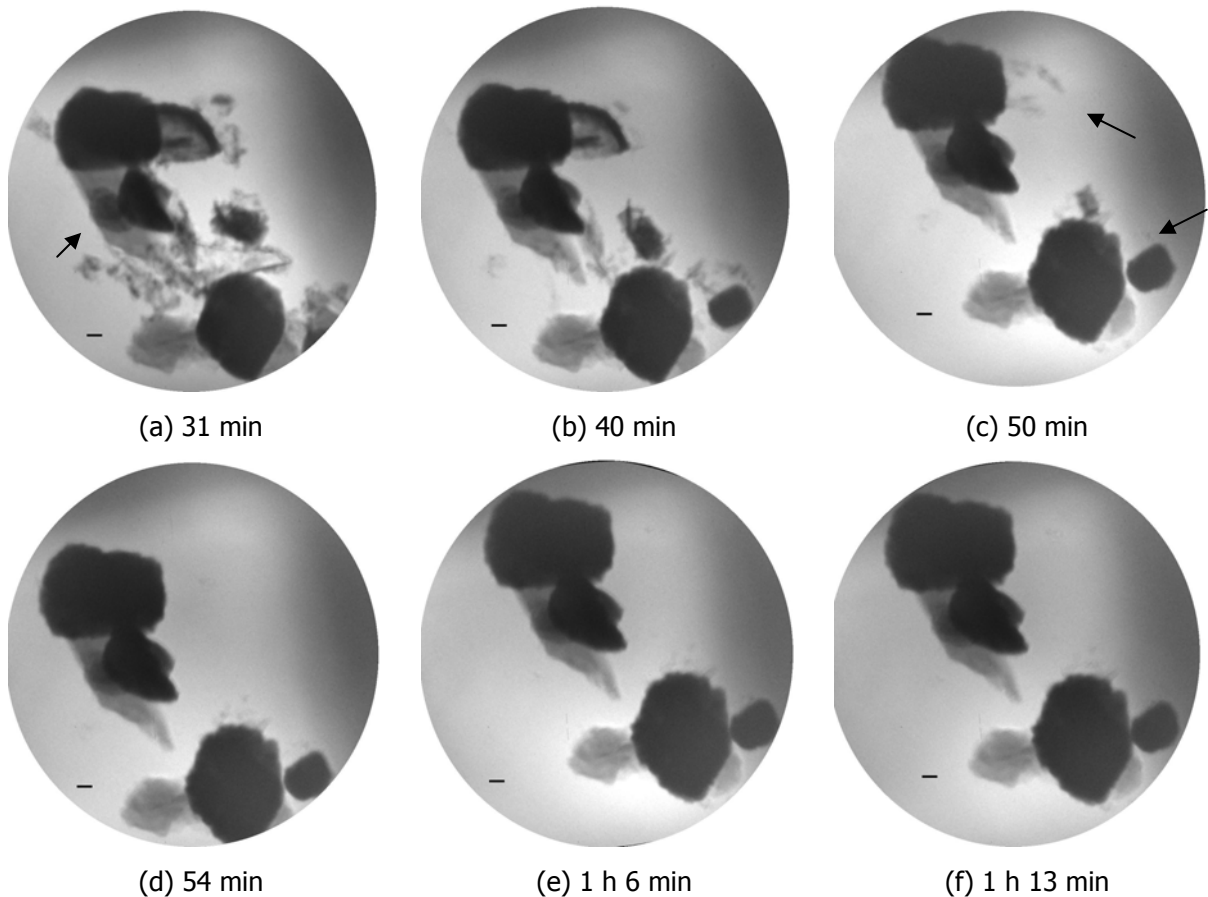


Figura 4.18: imagens *in situ* da hidratação de partículas de C_3A ortorrômbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{\text{inicial}} = 5 \text{ ml/g}$. Posição 1. Tempo de hidratação indicado. As barras de escala correspondem a $1 \mu\text{m}$.

Observando a hidratação do C_3A ortorrômbico através do estudo da superfície de partículas deste aluminato, sob elevada relação água/ C_3A (≈ 360), Glasser e Marinho (1984) confirmam a formação de uma camada rica em alumina próxima às partículas de C_3A , a qual torna-se progressivamente menos estável com o aumento da quantidade de íons Na^+ em solução. Para os autores, o íon Na^+ não permanece na superfície das partículas hidratadas, sendo liberados para a suspensão mais rapidamente que os íons Al^{3+} e Ca^{2+} , e isto aumenta com o aumento do teor de sódio na solução sólida do C_3A . Alguns íons paulatinamente entram em solução, aumentando a resistência iônica até iniciar a precipitação das fases. Segundo

Glasser e Marinho (1984), a forma estrutural do C_3A ortorrômbico, por si só, tende a uma remoção seletiva do íon Na^+ de sua estrutura, deixando em aberto estes espaços, facilitando a hidrólise da partícula, e influenciando fortemente a hidratação desta fase nas primeiras idades.

O aspecto da hidratação de partículas de C_3A ortorrômbico, na mesma relação solução/aluminato inicial ($s/a_{inicial} = 5$ ml/g), quando comparado com a hidratação do C_3A cúbico, é totalmente diferente. No entanto, não é possível afirmar qual seria o mais reativo, somente podendo-se confirmar que a reação ocorre de maneira diferenciada para cada C_3A .

Na análise da amostra ortorrômbica, não se observa a presença de cristais de etringita e, sim, sugere-se a formação de outros produtos. Uma explicação plausível seria a formação das fases metaestáveis (C_2AH_8 e C_4AH_{19}) precursores da fase C_3AH_6 (como será observado a seguir nas análises de DRX em tempo real). Locher (2006) também relata a presença de um gel-tipo AH_3 (alumina), entre estas fases metaestáveis, o que pode ser observado entre as partículas de C_3A e confirmado por diversos autores em estudos anteriores (Scrivener e Pratt, 1984; Glasser e Marinho, 1984; Meredith et al., 2004).

Segundo Stein (1980), a nucleação da fase C_3AH_6 acelera a transição das fases hexagonais para fases cúbicas. Entretanto, elas tornam-se inativas durante a hidratação do C_3A pois uma camada de hidratos é formada. Em uma solução supersaturada, onde esta é modificada quanto à possibilidade de formação de outras fases, as fases termodinamicamente menos estáveis (amorfas ou metaestáveis) geralmente precipitam antes de fases mais estáveis. O fato de todas as reações nestas amostras ocorrerem até 50 minutos de hidratação seria mais um indício da formação dos aluminatos hidratados, visto que estes são formados quase que instantaneamente quando o C_3A entra em contato com a água.

4.2.1.2 Relação solução/aluminato inicial = 10 ml/g

Com o interesse em avaliar o efeito de uma concentração iônica maior na suspensão utilizada (particularmente os íons sulfato), e facilitar a observação da ação entre os produtos de hidratação de cada C_3A , foi aumentada a relação solução/aluminato para 10 ml/g.

Cada C_3A foi analisado 3 vezes, para se verificar a consistência dos resultados. A seguir apresentam-se os resultados que exemplificam os obtidos nas amostras.

- *C₃A* cúbico

O aspecto das partículas de C₃A cúbico, ao serem hidratadas em uma suspensão com relação solução/aluminato mais elevada, é apresentado nas Figuras 4.19 a 4.21. Foram escolhidas estas imagens por serem representativas da hidratação de todas as amostras analisadas. Diferentemente das figuras mostradas previamente (item anterior), neste caso se consegue observar o crescimento de hidratos próximo às partículas e expansão destas, em alguns casos. A seqüência das imagens apresentadas foram obtidas na mesma amostra, mas em diferentes posições.

Posição 1

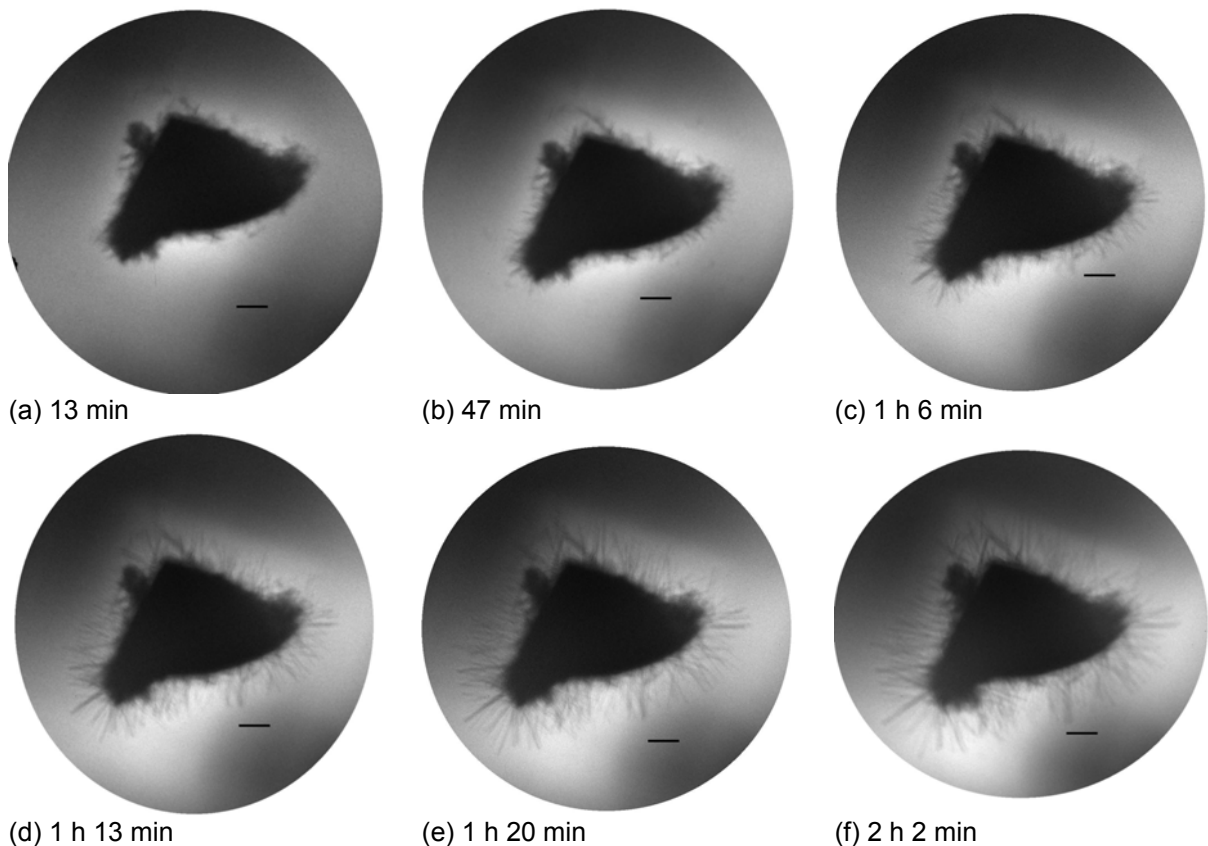


Figura 4.19: imagens *in situ* da hidratação de partículas de C₃A cúbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{\text{inicial}} = 10$ ml/g. Posição 1. Tempo de hidratação indicado. As barras de escala correspondem a 1 μm .

Na Posição 1, pode-se observar que, aos 13 minutos de hidratação, as partículas já estão cobertas por produtos de hidratação, na forma de agulhas, com rápido crescimento destes, tanto em comprimento como em espessura. Pode-se sugerir que ocorre a precipitação de novas fases e que a maioria delas poderiam ser classificados como "*outer products*" (produtos formados externos à partícula), sendo estes geralmente aciculares.

Na Posição 2 (Figura 4.20) observa-se imagens a partir de 15 minutos até 2 horas e 2 minutos de hidratação. As primeiras imagens apresentam uma camada de hidratos na forma de agulhas na superfície da partícula. Após 2 horas de hidratação, as partículas aparentemente expandem.

Posição 2

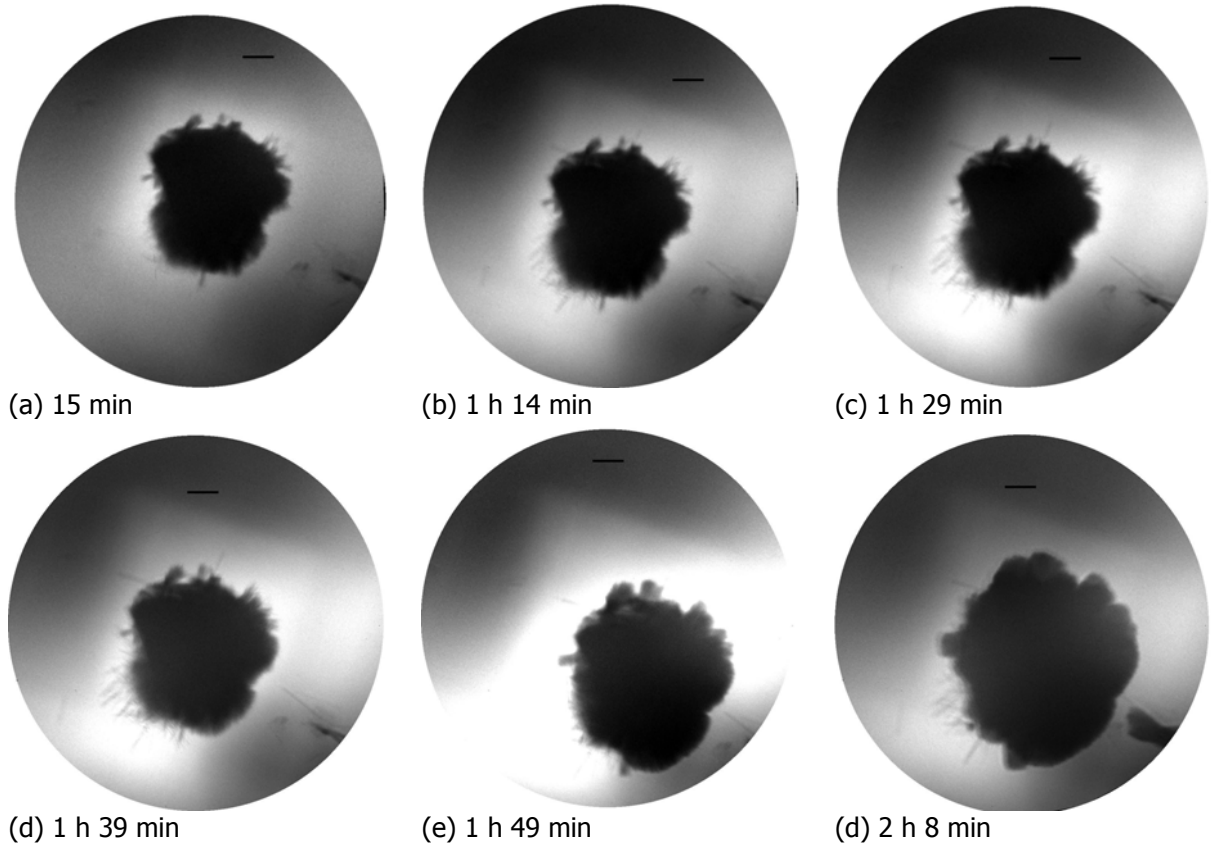


Figura 4.20: imagens *in situ* da hidratação de partículas de C_3A cúbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 10$ ml/g. Posição 2. Tempo de hidratação indicado. As barras de escala correspondem a $1 \mu m$.

Na Posição 3 (Figura 4.21), se observa uma partícula de maior tamanho que as apresentadas anteriormente. O mesmo comportamento visto nas outras posições pode ser acompanhado, sendo que se observa nos primeiros minutos a mesma camada de hidratos aciculares, os quais aumentam de comprimento e espessura mais acentuadamente entre 53 minutos e 1 hora e 29 minutos.

Posição 3

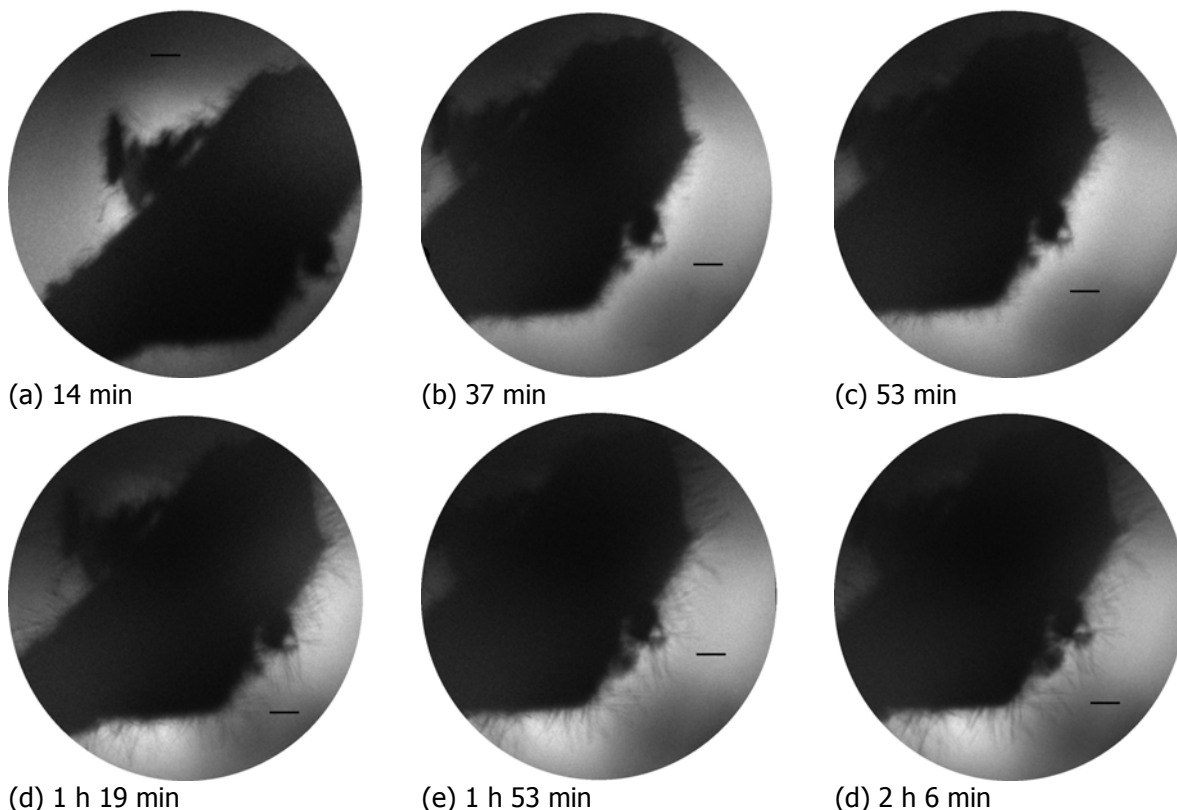


Figura 4.21: imagens *in situ* da hidratação de partículas de C_3A cúbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{\text{inicial}} = 10$ ml/g. Posição 3. Tempo de hidratação indicado. As barras de escala correspondem a $1 \mu\text{m}$.

Aparentemente, verifica-se a formação de uma camada de etringita na superfície da amostra e, em seguida, observa-se o crescimento destas agulhas, as quais a partir de 1 hora de hidratação encontram-se com $1 \mu\text{m}$ de comprimento.

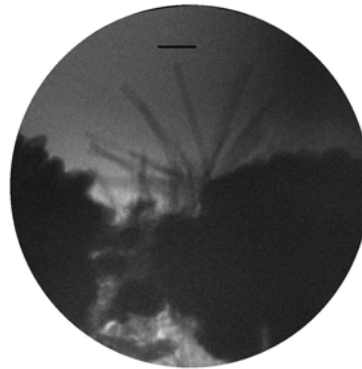
Devido às condições da análise, a quantidade de sulfatos se mantém suficiente para a formação contínua destes hidratos ao longo do tempo, não sendo possível observar a formação do monossulfoaluminato de cálcio hidratado (placas hexagonais).

- ***C₃A* Ortorrômbico**

A Figura 4.24 apresenta a hidratação de partículas de C_3A ortorrômbico em uma solução saturada com relação solução/aluminato inicial de 10 ml/g. Estas imagens foram obtidas na mesma amostra, mas em diferentes posições.

Posição 1

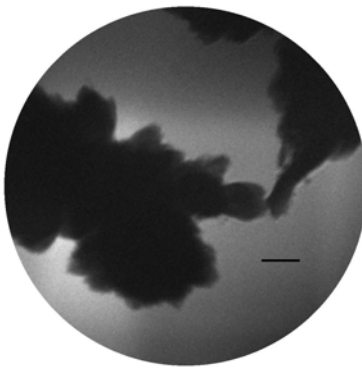
(a) 40 min



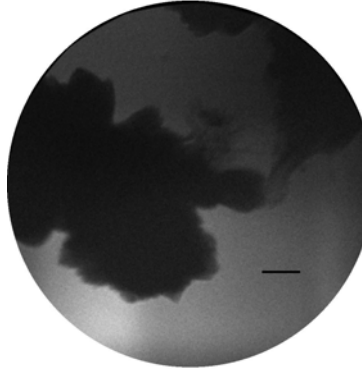
(b) 1 h 27 min



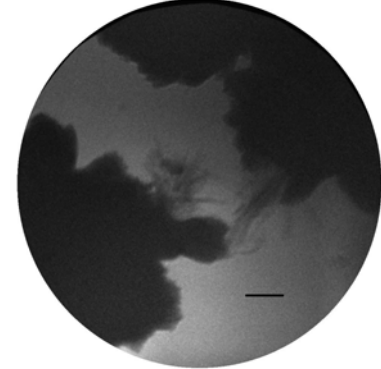
(c) 2 h 28 min

Posição 2

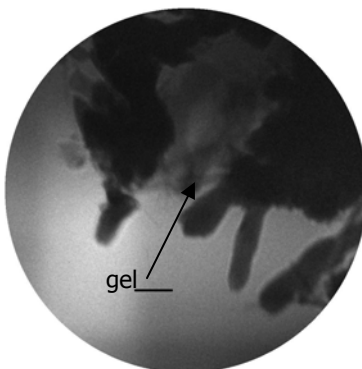
(a) 14 min



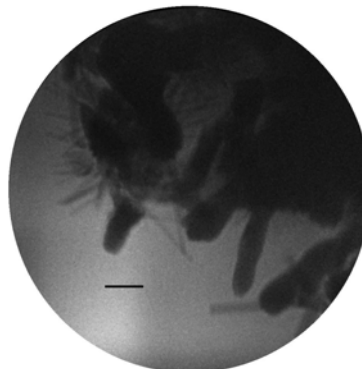
(b) 48 min



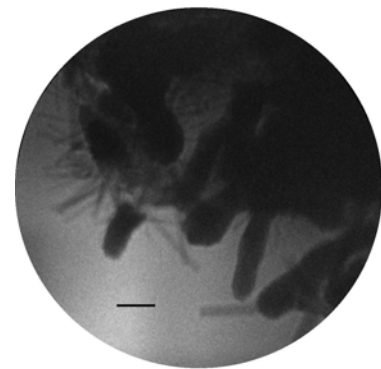
(c) 2 h 8 min

Posição 3

(a) 19 min



(b) 43 min



(c) 2 h

Figura 4.24: Imagens *in situ* da hidratação de partículas de C_3A ortorrômbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 10$ ml/g. Posição 1, 2 e 3. Tempo de hidratação indicado. As barras de escala correspondem a $1 \mu m$.

Na Posição 1, observam-se longas agulhas (aproximadamente $4 \mu m$) e um gel denso entre as partículas de C_3A ortorrômbico.

Na Posição 2 observa-se a dissolução do C_3A e formação de agulhas longas ($1\ \mu\text{m}$) e finas após 48 minutos de hidratação.

Na posição 3 observa-se a formação de um gel, seguido de longas ($1\ \mu\text{m}$) e finas agulhas contornando as partículas de C_3A ortorrômbico.

Novamente, nas imagens do C_3A ortorrômbico, percebe-se a presença de um gel entre as partículas. No entanto, o produto final da reação (após 40 minutos, para todos os casos apresentados) parece ter a morfologia acicular. Billingham e Coveney (1993) defendem a presença de uma fase gel intermediária (etringita gel), antes da formação dos cristais de etringita, em seu modelo proposto para hidratação do C_3A na presença de gipsita.

Kelzenberg et al (1998), ao analisarem a química da fase aquosa de cimentos Portland, defendem que os estágios iniciais da hidratação do grupo dos sulfato-aluminatos tende a entrar em equilíbrio entre a gipsita, AH_3 e etringita rapidamente após a mistura. Fazendo um paralelo com esta análise, também pode-se sugerir que este gel seja formado de AH_3 , como relatado por Locher (2006).

Observa-se que as imagens apresentadas, tanto para o C_3A cúbico quanto para o C_3A ortorrômbico, apresentaram comportamento diferenciado, quando comparada às amostras na relação solução/aluminato inicial =5ml/g. Credita-se a isto o fato do aumento da concentração iônica de íons sulfato para esta situação. Além disso, para ambos os casos, conseguiu-se observar as partículas separadamente, com crescimento de hidratos aciculares relacionados à formação de etringita, sendo antecedida pela formação de um gel na amostra do C_3A ortorrômbico.

As diferenças encontradas para os aluminatos analisados foram:

- em todos os casos o C_3A cúbico apresentou agulhas formando-se ao longo da superfície da partícula, sendo estas mais finas que as observadas no C_3A ortorrômbico;
- na hidratação do C_3A ortorrômbico verificou-se uma fase intermediária gel antes da formação de longas agulhas de etringita.

4.2.1.3 Relação solução/aluminato inicial = 50 ml/g

Para complementar a análise do efeito da concentração iônica da suspensão, e verificar ainda mais a influência da relação solução/aluminato na hidratação das partículas, esta foi aumentada para 50 ml/g. Com este aumento, o teor de sulfatos presentes tornou-se maior, somado ao fato de que, a partir da centrifugação da solução, grande parte das partículas dos aluminatos foi retirada.

- *C₃A cúbico*

Na Figura 4.25 a 4.28 observam-se partículas de C₃A cúbico hidratando *in situ*. Diferentemente das outras figuras previamente apresentadas, nestas pode-se observar o crescimento/expansão e, em algumas vezes, a completa dissolução das partículas, com formação (precipitação) de novas fases. A seqüência de imagens, foram obtidas na mesma amostra, mas em diferentes posições. A Posição 1 (Figura 4.25) apresenta imagens a partir de 17 minutos até 3 horas e 8 minutos de hidratação.

Posição 1

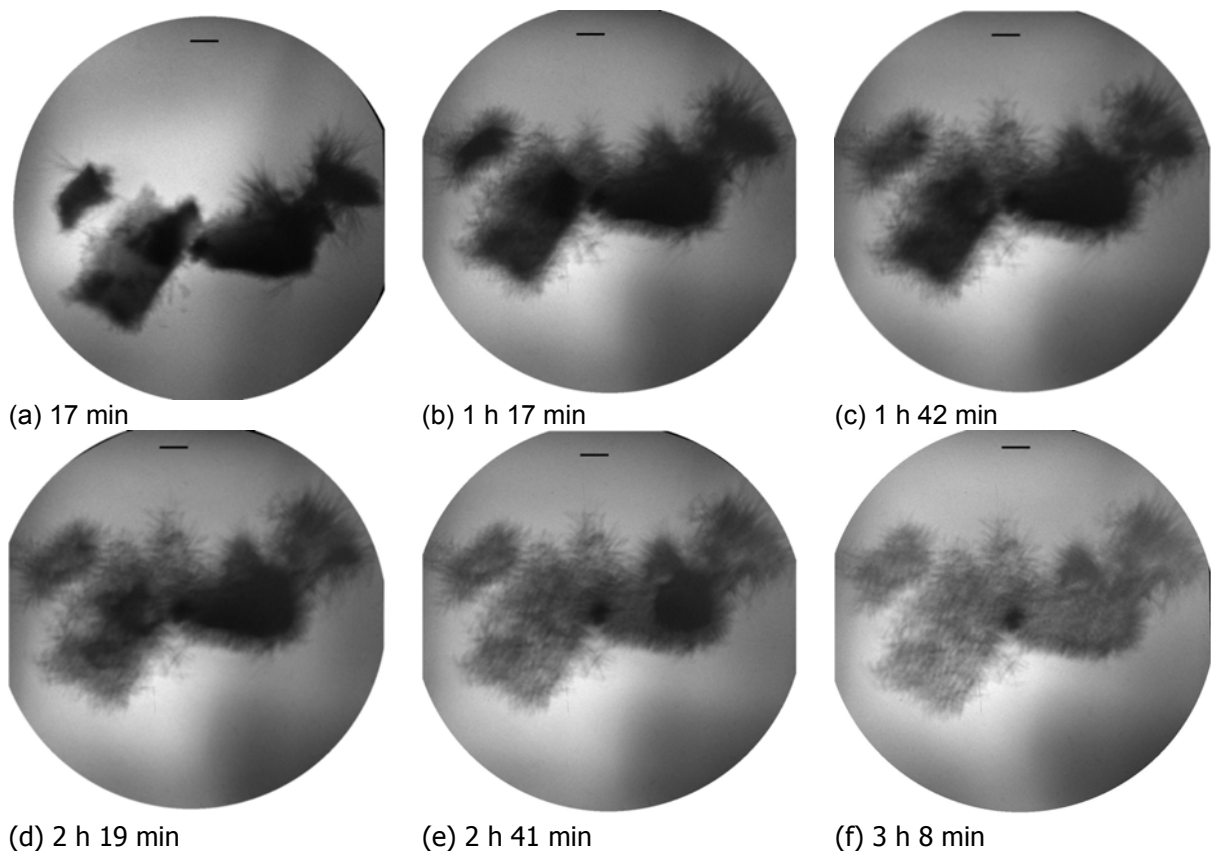


Figura 4.25: imagens *in situ* da hidratação de partículas de C₃A cúbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{\text{inicial}} = 50$ ml/g. Posição 1. Tempo de hidratação indicado. As barras de escala correspondem a 1 μm

Analisando as imagens percebe-se o crescimento de hidratos na superfície das partículas, e uma estrutura de agulhas de etringita se forma. Após 3 horas, as partículas de C_3A cúbico parecem estar completamente transformadas em etringita.

A partir destas imagens pode-se sugerir a formação de etringita a partir da reação $C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O + H_2O \rightarrow$ etringita, principalmente pelo formato das partículas e pelo claro consumo (dissolução) do C_3A na formação destas agulhas.

O mecanismo de hidratação se dá por deslocamento da interface, isto é, de fora pra dentro dos grãos, o que explica a formação de uma camada externa de produtos hidratados, enquanto a hidratação está na etapa de dissolução-precipitação.

Da mesma forma que ocorre na posição anterior, na Posição 2 (Figura 4.26) percebe-se um crescimento de hidratos na superfície das partículas, e com a seqüência da hidratação, a partícula de C_3A vai dissolvendo e as agulhas de etringita precipitando. A partícula de C_3A cúbico, inicialmente com uma estrutura densa, ao final de 3 horas já está praticamente transformada em agulhas de etringita. Isto pode ser atribuído à disponibilidade de íons sulfato para a reação com os íons Al^{3+} e Ca^{2+} em suspensão.

Posição 2

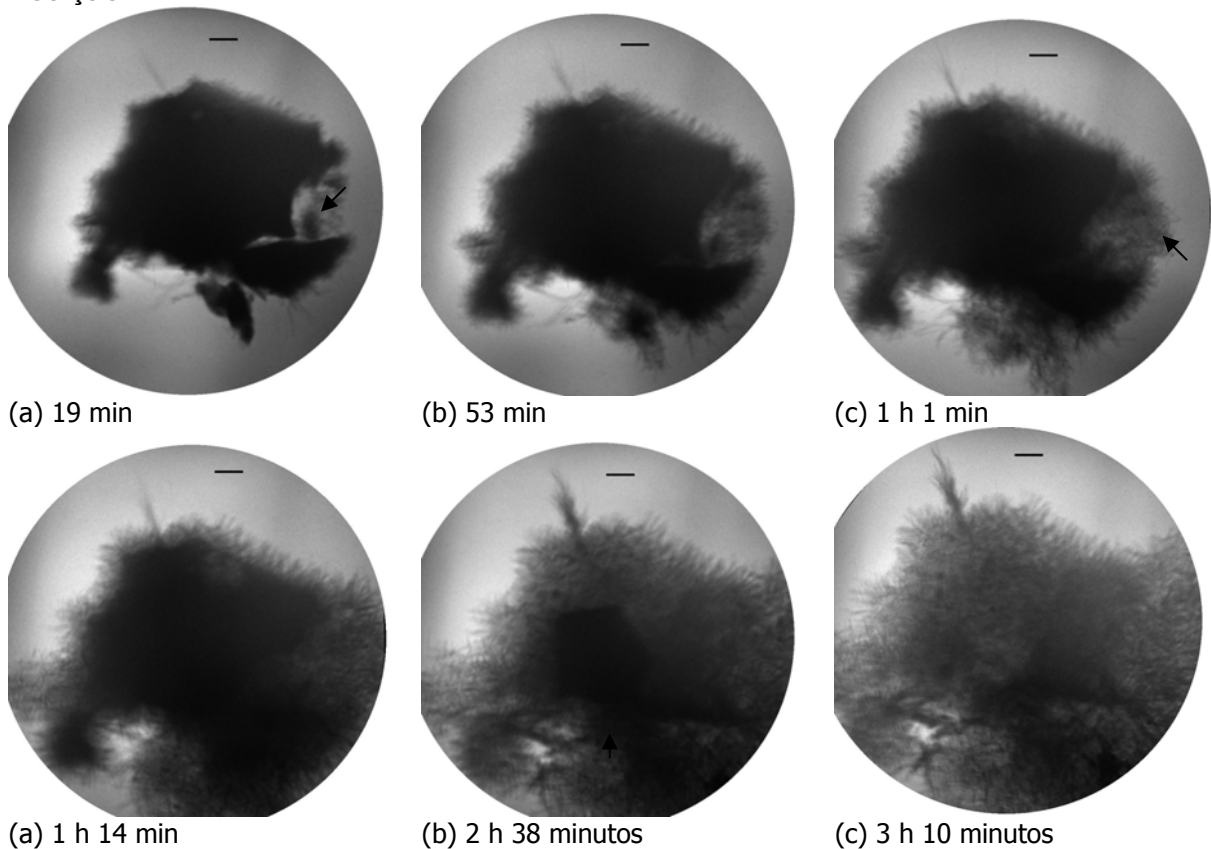


Figura 4.26: imagens *in situ* da hidratação de partículas de C_3A cúbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 50$ ml/g. Posição 2. Tempo de hidratação indicado. As barras de escala correspondem a $1 \mu m$.

Na Posição 3 (Figura 4.27) pode-se observar a hidratação das partículas iniciando em 11 minutos, as quais começam a ser cobertas por hidratos microcristalinos, seguida por um crescimento rápido destes em comprimento e espessura até os primeiros 30 minutos após a mistura com a solução. Após os 30 minutos iniciais, a partícula transforma-se em numerosas partículas do tipo agulhas, como é mostrando na última imagem desta posição. O deslocamento da interface, devido ao consumo do C_3A e precipitação da etringita, pode ser observado mais claramente na Figura 4.27 (f), apontado pela seta.

Posição 3

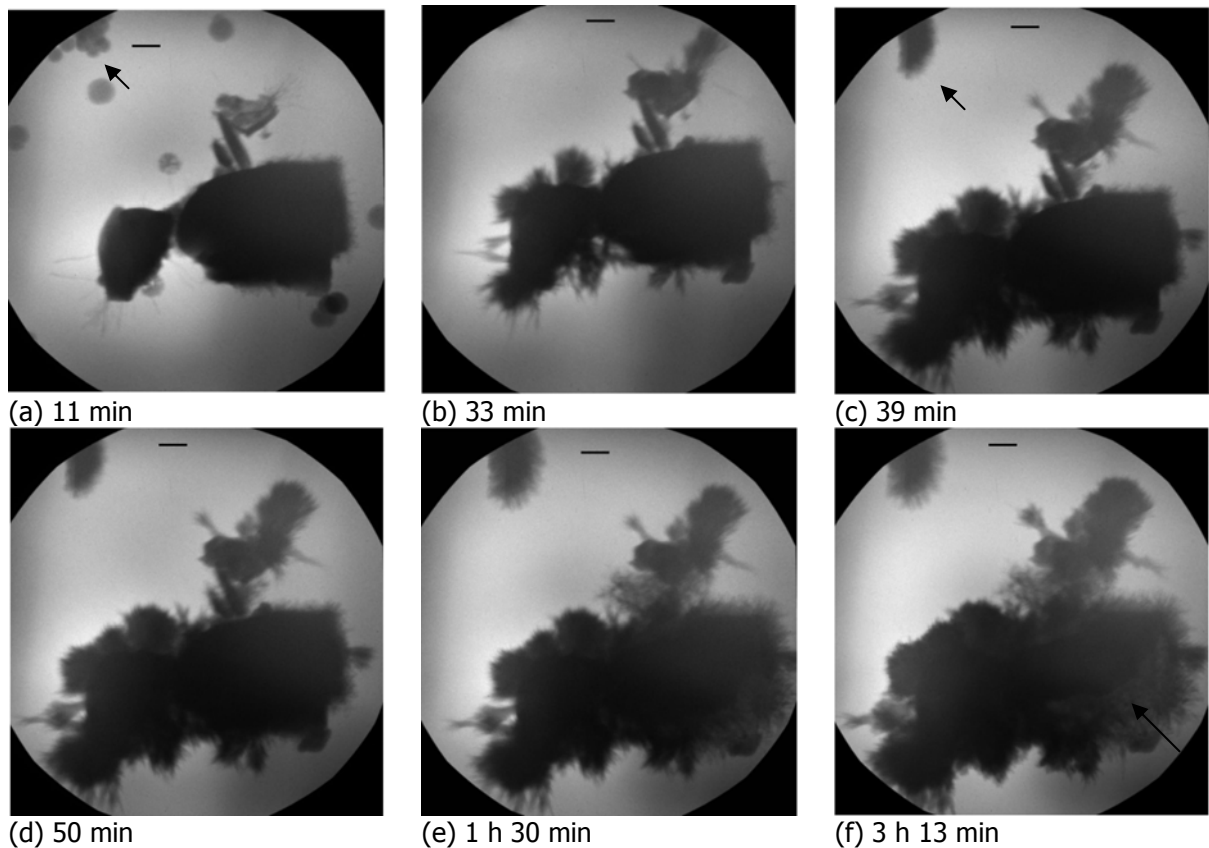


Figura 4.27: imagens *in situ* da hidratação de partículas de C_3A cúbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial}=50$ ml/g. Posição 3. Tempo de hidratação indicado. As barras de escala correspondem a 1 μ m.

Na quarta posição a mesma camada contínua de hidratos cresce na superfície das partículas. Também pode-se visualizar, como observado na posição anterior, pequenas bolhas (apontadas com setas na Figura 4.28) que se transformam em hidratos. Possivelmente, por serem estas partículas maiores que as demais (verificadas nas outras posições observadas), com o acompanhamento destas partículas por um período maior, estas se dissolveriam totalmente formando cristais de etringita, se houvesse uma concentração iônica de íons sulfato adequada para a precipitação dos hidratos.

Posição 4

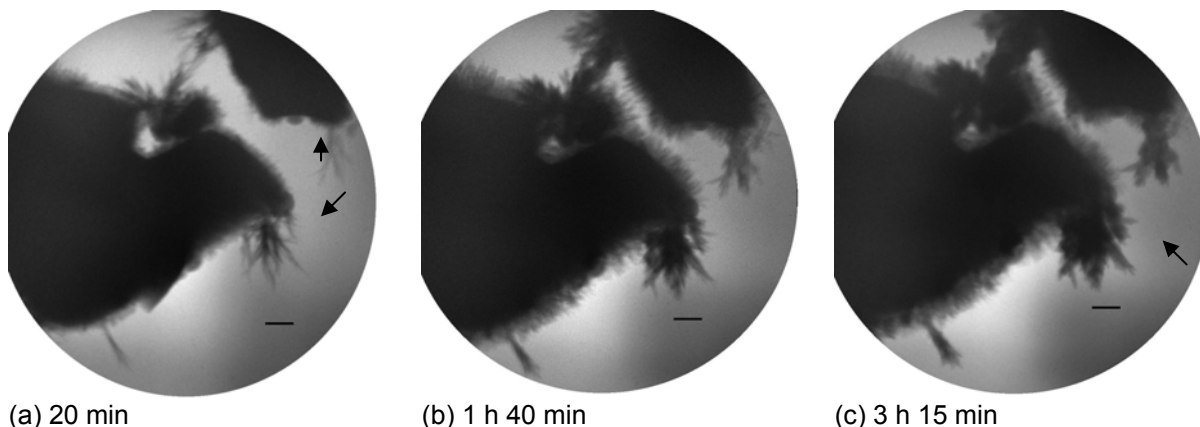


Figura 4.28: imagens *in situ* da hidratação de partículas de C_3A cúbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{\text{inicial}}=50$ ml/g. Posição 4. Tempo de hidratação indicado. As barras de escala correspondem a $1 \mu\text{m}$

A partir destas imagens verifica-se claramente o processo de dissolução-precipitação entre a partícula de C_3A , na presença de gipsita saturando a solução, com conseqüente formação da etringita. Em todas as imagens o mesmo comportamento é verificado. Pode-se afirmar que, se o sulfato presente na mistura for suficiente, e se a quantidade de líquido permaneça disponível durante todo tempo, a reação se completará até a dissolução total da partícula de C_3A e formação da etringita, não formando este produto apenas na superfície das partículas.

Pode-se conjecturar que nestas condições, a formação de uma camada de etringita contornando a partícula de C_3A pode retardar a hidratação enquanto estas estiverem em tamanho microcristalino, o que se observa nos primeiros 30 minutos de hidratação. Após este período, o crescimento acelera e o C_3A continua reagindo e formando etringita com a total dissolução das partículas enquanto os íons sulfato estiverem disponíveis em meio aquoso para reagirem com a partícula de C_3A .

Ensaio que quantificassem a concentração iônica dos sulfatos disponíveis ao longo das análises possibilitariam observações mais aprofundada sobre o tema.

- **C_3A Ortorrômico**

As Figuras 4.29 a 4.32 a apresentam imagens do C_3A ortorrômico hidratando *in situ* em uma solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita com solução/aluminato_{inicial}=50ml/g. As imagens foram obtidas na mesma amostra, em diferentes posições.

Na Posição 1 (Figura 4.29) a partícula parece ter um gel em torno de si, entre 47 minutos até 1 hora de hidratação. Após, estes produtos começam a desaparecer juntamente com a partícula de C_3A .

Posição 1

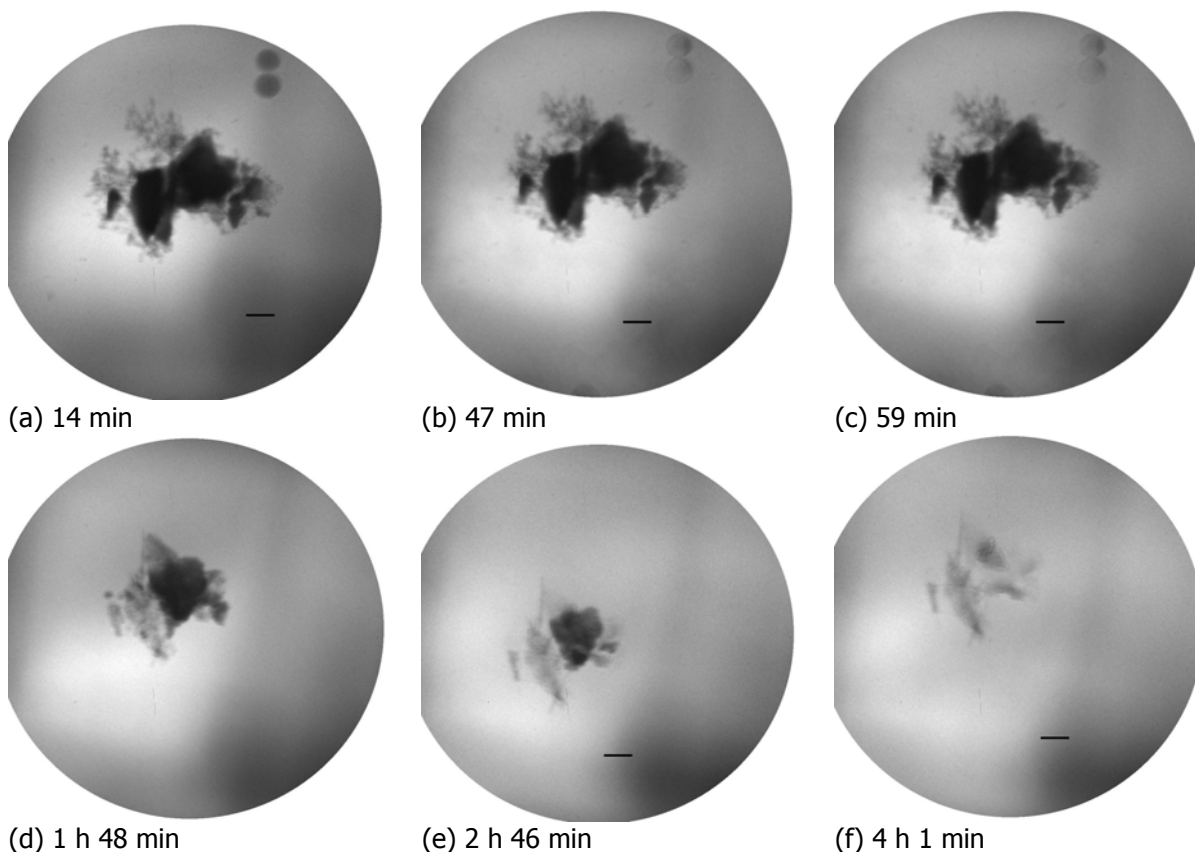


Figura 4.29: imagens *in situ* da hidratação de partículas de C_3A ortorrômbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 50$ ml/g. Posição 1. Tempo de hidratação indicado. As barras de escala correspondem a $1 \mu m$.

As partículas da segunda posição, Figura 4.30, apresentam hidratação similar à das partículas do C_3A cúbico, em mesmas condições (Figura 4.28), onde se observa uma camada de pequenas agulhas crescendo na superfície da partícula e também uma expansão das mesmas (como apontado pela circunferência das partículas distinguidas pela seta – imagens (a) e (e)). Diversas agulhas parecem estar em solução próximas às partículas. Observa-se que o crescimento dos hidratos ocorrem com maior intensidade até 1 hora e meia de reação, após este período as reações parecem estabilizadas.

Comparando estas imagens com as apresentadas na Figura 4.28, referentes ao C_3A cúbico, e considerando ser similar o tamanho das partículas, pode-se dizer que o C_3A ortorrômbico forma hidratos semelhantes ao cúbico, no entanto mais espessos, com as reações ocorrendo

de maneira mais rápida, pois após um determinado momento (aproximadamente 1 hora e 37 minutos – imagem (d)), estas aparentemente estabilizam até o final das análises. Enquanto que para o cúbico continuam crescendo até o final das análises.

Posição 2

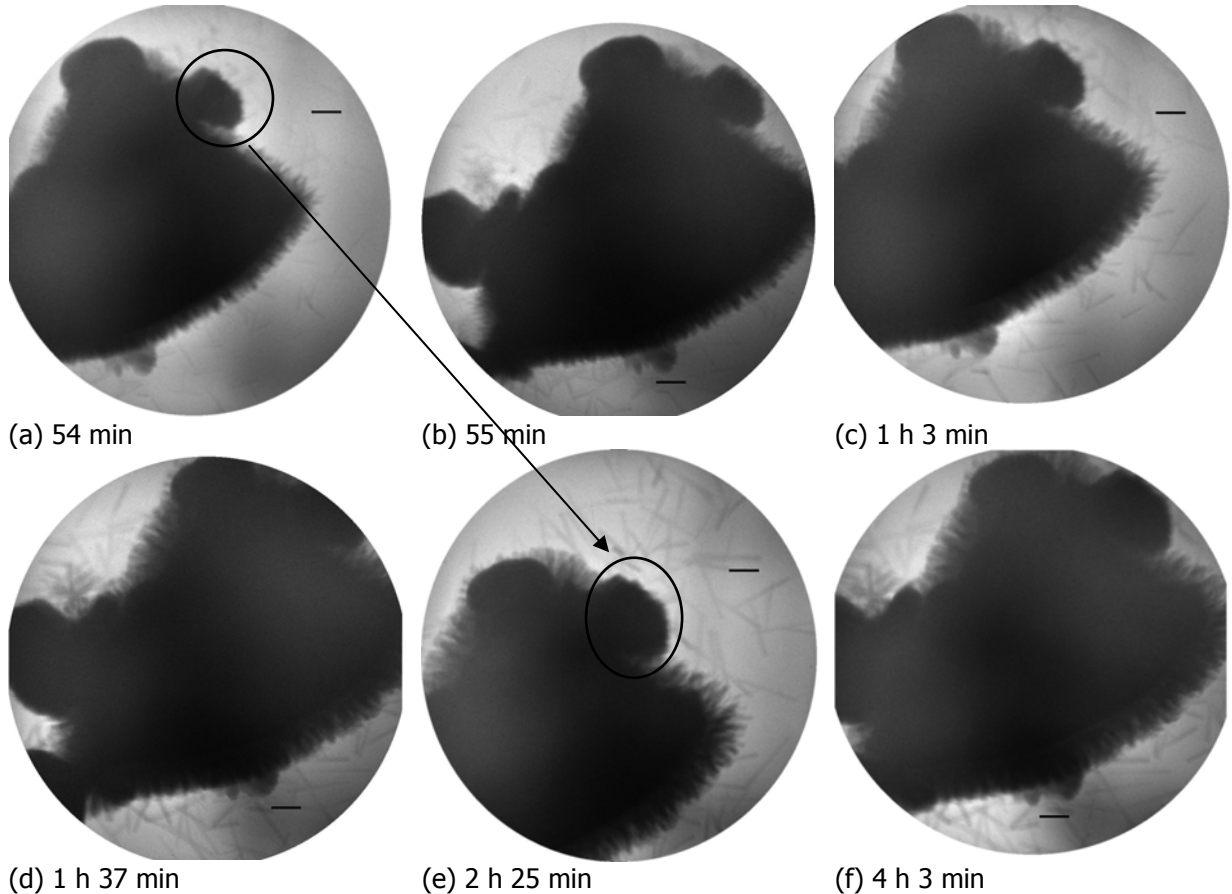


Figura 4.30: imagens *in situ* da hidratação de partículas de C_3A ortorrômbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 50$ ml/g. Posição 2. Tempo de hidratação indicado. As barras de escala correspondem a $1 \mu m$.

A terceira posição, Figura 4.31, apresenta a formação de uma seqüência de pequenas partículas na forma de agulhas, que aumentam de tamanho ao longo do tempo, onde pode ser observada a dissolução da partícula de C_3A e precipitação de cristais de etringita. Estas, quando comparadas às formadas a partir da hidratação do C_3A cúbico (Figura 4.25) possuem maior comprimento e espessura.

Posição 3

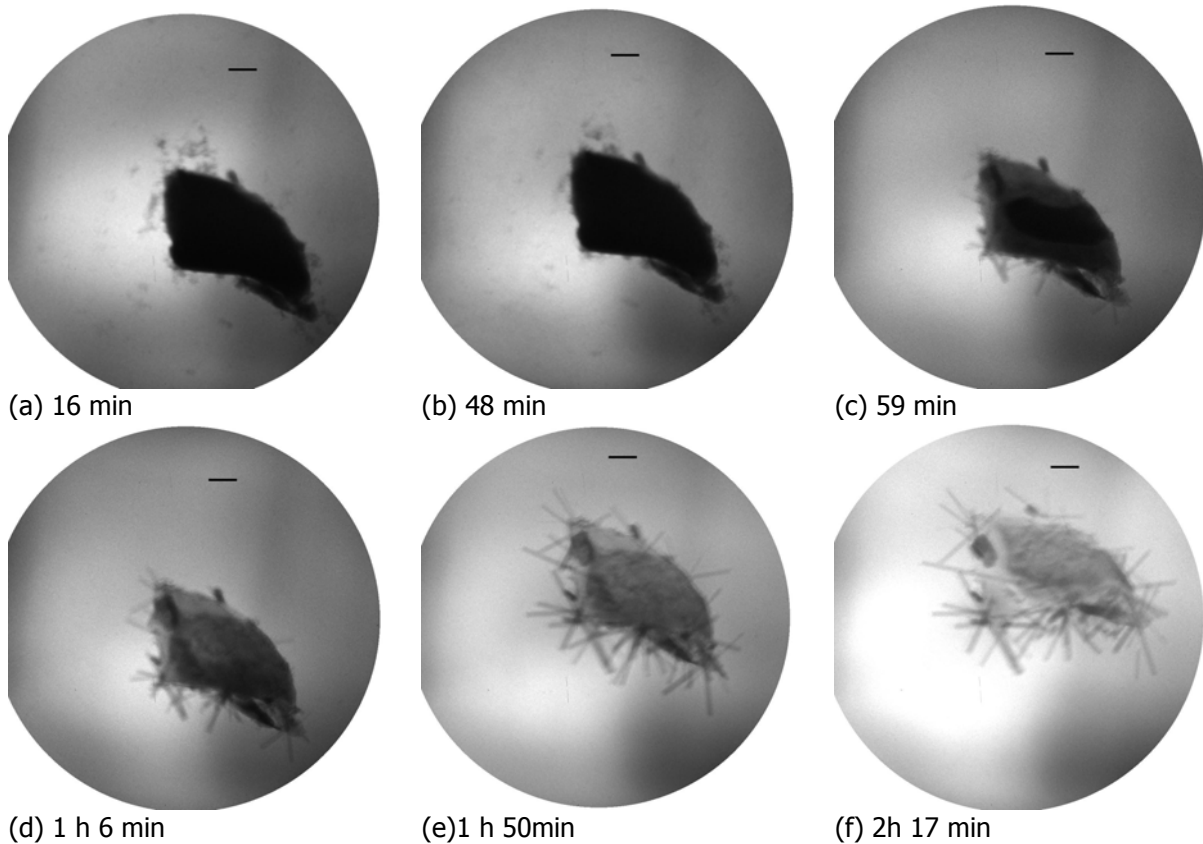


Figura 4.31: imagens *in situ* da hidratação de partículas de C_3A ortorrômbico em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita. $s/a_{inicial} = 50$ ml/g. Posição 4. Tempo de hidratação indicado. As barras de escala correspondem a $1 \mu m$

Na análise destas imagens é preciso levar em consideração a heterogeneidade da amostra. Mesmo sendo caracterizada como C_3A ortorrômbico, não se pode esperar que a composição e mineralogia sejam a mesma ao longo de toda a amostra e de suas partículas. Dessa forma, é possível que partículas que apresentam características de hidratação diferenciadas seja, de fato, partículas com composição e mineralogia diferentes. Essa heterogeneidade é observada até mesmo em superfícies diferentes da mesma partícula: algumas parecem extremamente reativas, enquanto que outras mantêm a mesma aparência ao longo de toda a análise.

Além disso, um fato interessante da análise desta amostra, é que em cada posição uma diferente morfologia é verificada, possivelmente em função de diferenças na supersaturação do sistema (espaço da partícula na amostra) que se encontra cada partícula, levando a uma dissolução heterogênea.

O que explica a expansão e/ou crescimento de algumas partículas em suspensão e o desaparecimento (dissolução) de outras é a natureza da interface entre a fase cristalina que

crece formando uma camada de hidratos contornando-a e a outra fase, que supre a nova fase. Percebe-se na análise destas partículas sua dissolução total em determinadas posições da amostra enquanto que em outras, observa-se a precipitação de hidratos. A Figura 4.32 simula esta hipótese a partir das imagens observadas durante a análise, mostrando como é importante a observação cuidadosa da posição quanto à supersaturação do espaço da partícula, na dissolução/precipitação de novas fases. Certamente isso também colaborou para a formação dos produtos de hidratação aqui observados.

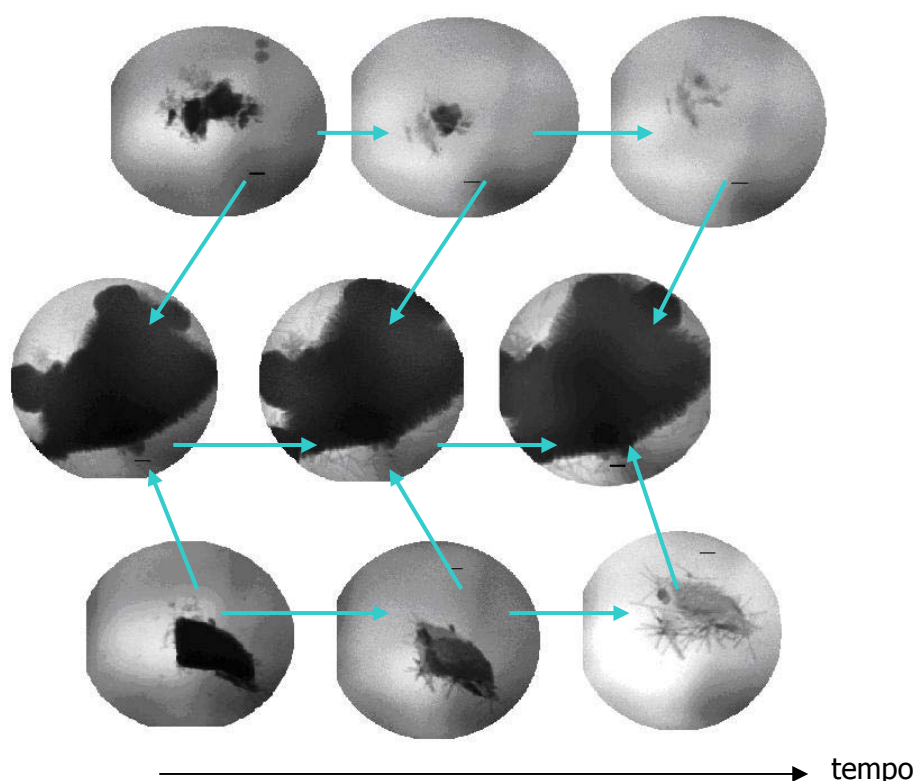


Figura 4.32: hipótese sobre a influência da saturação de determinadas posições no sistema

Contrariamente ao que se observou na relação solução/aluminato=5 ml/g, nestas condições ($s/a_{\text{inicial}}=50\text{ml/g}$), a maioria das reações parecem ter ocorrido após 50 minutos de hidratação, com a formação de cristais aciculares de etringita.

Nesta relação ($s/a_{\text{inicial}}=50\text{ml/g}$), ocorreu um aumento significativo da concentração iônica de íons sulfato disponíveis, se comparada à amostra com a relação $s/a_{\text{inicial}}=5\text{ml/g}$, observando-se claramente a precipitação de cristais de etringita, para ambos aluminatos. Estes podem ser vistos ao redor das partículas, em solução, e, às vezes, dissolvendo toda partícula de C_3A e precipitando a nova fase (etringita), provavelmente em função do acréscimo de íons

sulfato, necessários para formação desta fase, que entram em contato mais facilmente com os íons $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ presentes em maior quantidade na superfície dos aluminatos. Desta forma, percebe-se a forte influência da concentração de íons sulfato na formação de produtos de hidratação do C_3A , tanto cúbico quanto ortorrômbico, podendo estes serem etringita, aluminatos de cálcio hidratados, ou, o que não foi o caso observado nesta análise, monossulfoaluminato de cálcio.

De todas as relações soluções/aluminato analisadas ($s/a_{\text{inicial}}=5, 10$ e 50ml/g), as que possuíram maior teor de íons sulfato presentes em solução, obtido pelo aumento da relação solução/aluminato, foram as mais interessantes do ponto de vista da visualização da precipitação de etringita. Como esta técnica não permite a determinação exata da relação sulfatos/ C_3A (devido à necessidade de centrifugação da amostra), acredita-se que a relação $s/a_{\text{inicial}}= 50$ ml/g tenha sido a que mais se aproximou da relação necessária para a observação da dissolução/precipitação do C_3A em etringita.

Em concretos comuns, em que a relação água/cimento é aproximadamente 100 vezes menor do que a utilizada nas análises deste microscópio, há formação imediata de etringita por reação de dissolução-precipitação. Obviamente, a morfologia dos cristais e a cinética de hidratação diferem do sistema analisado nesta pesquisa. A maior relação sulfatos/aluminatos da amostra com relação solução/ $\text{C}_3\text{A}=50\text{ml/g}$ forneceu sulfatos ao sistema em quantidade suficiente para a livre e irrestrita formação de etringita, até que a fonte de aluminatos se esgotasse. Cristais maiores e mais bem definidos são consequência das condições experimentais adotadas.

4.2.1.4 Discussões

Para traçar alguns parâmetros que facilitem o entendimento das reações visualizadas nesta análise, discute-se resumidamente algumas teorias da termodinâmica, que podem ser aplicadas na maioria dos casos práticos, mais ainda em química dos aluminatos. O conhecimento de que um específico processo químico é impossível sob certas condições pode reduzir um tempo valioso de análise sob determinadas condições, bem como sugerir caminhos para mudanças nas condições de ensaios que tornem possíveis tais processos. No entanto, possui limitações quanto à determinação da velocidade da reação, sendo necessárias observações como as feitas nesta análise para se contribuir, de alguma maneira, na predição de fenômenos.

Desta forma, para avaliar um sistema, as condições específicas que serão analisadas devem ser controladas, pois o equilíbrio do sistema é atingido quando nenhuma propriedade é modificada ao longo do tempo. Assim, o conceito básico do processo de cristalização de uma fase sólida em solução pode ser resumido em 3 etapas:

- obtenção da supersaturação da solução;
- formação dos núcleos;
- crescimento das partículas.

Em todos os estudos de química das fases do clínquer, a solubilidade é muito importante e estes são bastante sensíveis quanto ao tamanho e superfície específica da partícula. Desta forma, este experimento pode refletir algum efeito quanto ao tamanho das partículas, visto que o diâmetro médio das partículas de C₃A ortorrômbico era menor que o das partículas de C₃A cúbico.

Partindo dos fundamentos básicos da solubilidade, para um determinado produto, tem-se a equação 4.1:



Considerando todos os cálculos necessários entre a energia livre de Gibbs (*Gibbs free energy*)³² e o coeficiente do produto de solubilidade (K_{ps})³³, pode-se construir a curva de solubilidade (Figura 4.33) do produto AB. Os coeficientes de atividade $a_{A^{+}}$ e $a_{B^{-}}$ são próximos da concentração iônica do produto em solução. Estas fórmulas e desenvolvimento das equações podem ser encontradas em Markov (2003).

³² Termodinamicamente, o comportamento de equilíbrio de fases em misturas é controlado pela variação da energia livre através da equação: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Onde ΔG é a variação molar de energia livre de mistura, ΔH é a variação molar de entalpia de mistura, T é a temperatura absoluta e ΔS é a variação molar de entropia de mistura.

³³ para um sistema em equilíbrio a concentração do reagente AB é constante e K1 pode ser denominado K2, então $K1 \cdot K2 = Kps$ denominado *produto de solubilidade*, sendo:

$$Kps = (a_{A^{+}}) \cdot (a_{B^{-}})$$

O produto de solubilidade pode ser expresso por $pKps = -\log Kps$.

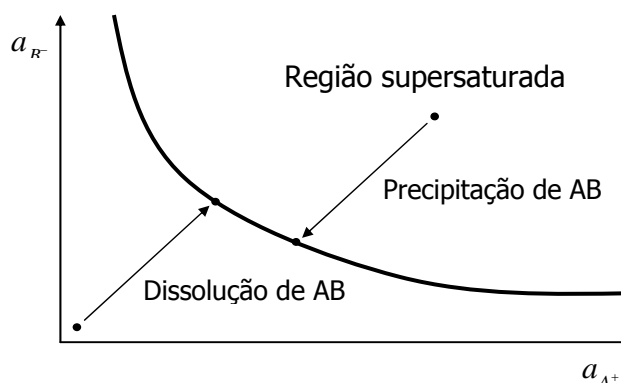


Figura 4.33: curva de solubilidade de um material AB

Quando se move a curva de solubilidade, as diferenças no potencial químico tornam-se as forças que direcionam a dissolução da partícula, no caso da redução da supersaturação, ou a sua precipitação, no caso de supersaturação. E este é o mecanismo que explica a dissolução-precipitação de etringita, durante a hidratação do C_3A na presença de sulfatos, onde as forças que comandam a reação são baseadas na dissolução do sólido (C_3A) e precipitação de novos produtos (que dependem das condições entre a relação sulfatos/ C_3A).

Na análise em questão, a quantidade exata de sulfatos disponíveis na reação não pode ser estimada, devido a limitações do método (centrifugação). No entanto, com base na morfologia dos produtos formados, pôde-se sugerir determinados produtos, como foi feito ao longo do texto.

Tomando por base a teoria da transformação de fases de um material, nucleação e crescimento, em geral, uma nova fase não se forma instantaneamente, com seu tamanho definitivo, dentro de uma solução supersaturada. As transformações de fase sempre começam com o aparecimento de partículas da nova fase, as quais crescem até que a transformação se complete. O crescimento da nova partícula ocorre por transferência de material para o núcleo que cresce, por difusão, seja através da antiga fase, ou através do contorno das partículas. Os núcleos formados têm que atingir um raio crítico (r^*) para tornarem-se estáveis e iniciam o processo de crescimento até formar um filme contínuo. A energia livre do núcleo (energia livre de Gibbs) é a soma das energias necessárias para criar a superfície e o volume do núcleo estável (Cardoso et al., 2007).

Ao estudar a cinética da formação de etringita a partir de diferentes modelos e ensaios experimentais, Brown e LaCroix (1989) determinaram que sua nucleação é controlada pela

difusão de íons. Para formar etringita, a solução deve conter concentrações de equilíbrio de íons Ca^{2+} , SO_4^{2-} e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, sendo que geralmente os cristais de etringita formam-se próximos às partículas de C_3A , onde os íons $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ são abundantes (Deng e Tang, 1994). Pommersheim e Chang (1988) relatam que provavelmente as superfícies de partículas de C_3A são agentes de nucleação da etringita.

Analisando a hidratação do C_3A cúbico e ortorrômbico, nas condições de ensaio apresentadas, sob esta visão, pode-se apresentar as seguintes considerações:

- quanto maior for a relação solução/aluminato, maior será a quantidade disponível de sulfatos na reação, menor será o número de partículas de C_3A em suspensão, maior será a relação sulfatos/aluminatos. Com isso, mais facilitada será a formação de etringita no sistema, como pode ser visto nas imagens, para ambos aluminatos, na relação $s/a_{\text{inicial}}=50\text{ml/g}$;
- para a relação $s/a_{\text{inicial}}=10\text{ml/g}$ verifica-se a formação de agulhas próximas à superfície das partículas de C_3A cúbico e de um gel entre as partículas de C_3A ortorrômbico seguida da formação de agulhas de etringita neste gel. O que corrobora com a teoria apresentada por Deng e Tang (1994), vista anteriormente;
- para a relação $s/c_{\text{inicial}}=5\text{ ml/g}$ percebe-se um comportamento diferenciado, sendo os produtos de hidratação formados quase instantaneamente, para ambos C_3A , sendo que para o cúbico, desde as primeiras imagens, hidratos aciculares puderam ser vistos. Para o ortorrômbico, percebeu-se a presença de um gel, e todas as reações ocorriam antes de 50 minutos de hidratação. Em função da relação sulfato/aluminatos disponível, que é bem inferior às relações $s/a_{\text{inicial}}=10$ e 50 ml/g , pode ter ocorrido a formação de outros produtos. Para verificar se esta relação foi realmente suficiente para formar etringita, outros ensaios deverão ser realizados.
- após observar todas as imagens é possível afirmar que o fator mais importante que deve ser levado em conta na análise de um sistema fechado, é a supersaturação de determinado "local" dentro do sistema. Neste local, a cinética da formação das fases é que vai governar a reação, dependendo do nível de saturação do sistema (sub ou supersaturado).

Enquanto imagens apresentam apenas uma amostra da distribuição espacial, a microanálise e a difração de raios X disponibilizam informações mais detalhadas, como por exemplo, propriedades químicas e cristalográficas da amostra. Para tanto, estudos adicionais se fazem necessários, visto que as imagens obtidas neste microscópio são qualitativas e só permitem uma avaliação morfológica visual dos produtos obtidos.

Estudos de Difração de Raios X em tempo real, da amostra em pressão e temperatura ambiente, no LNLS, na linha de luz XPD, possibilitam determinar as reações que estão ocorrendo no sistema analisado, a partir da identificação de fases por DRX ao longo do tempo. O próximo item apresenta os resultados encontrados nesta análise.

4.2.2 Difração de Raios X *in situ*

Para facilitar o entendimento das reações e da comparação entre a hidratação das duas estruturas cristalinas do aluminato tricálcico, primeiramente serão apresentados os difratogramas completos em dois momentos da análise (amostras a partir dos instantes iniciais até 30 minutos e após 1 hora) nos ângulos $2\theta=7^\circ$ a 60° para a relação solução/aluminato=5 ml/g. Em seguida, os difratogramas nos ângulos 2θ de 7° a 13° e 28° a 36° serão apresentados lado a lado, para cada relação solução/aluminato, ao longo do tempo, seguido pela discussão dos resultados. Considerar a seguinte legenda:

- $C_2=C_2AH_8$, PDF: 045-0564
- $C_3=C_3AH_6$, PDF: 024-0217
- $C_4=C_4AH_{19}$, PDF: 014-0628
- $C_o=C_3A$ ortorrômbico, PDF: 026-0958
- $C_c=C_3A$ cúbico, PDF: 038-1429

4.2.2.1 Relação solução/aluminato inicial = 5 ml/g

A Figura 4.34 apresenta dois difratogramas da hidratação do C_3A em solução saturada de gipsita e hidróxido de cálcio cúbico, a partir de 33 minutos e 1 hora e 27 minutos.

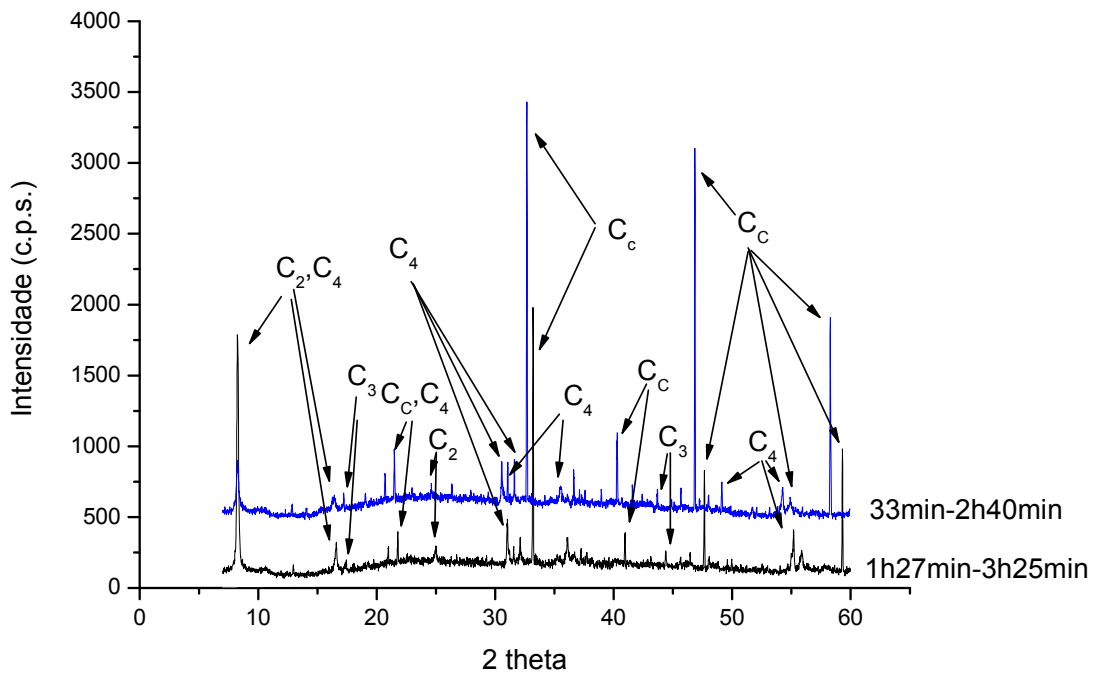


Figura 4.34: difratograma da hidratação *in situ* do C_3A cúbico em solução saturada de gipsita e hidróxido de cálcio, relação solução/ C_3A = 5 ml/g. Tempo de análise indicado. Picos iniciais da primeira amostra de 7° 10° lidos no final da análise. Onde $C_2=C_2AH_8$; $C_4=C_4AH_{19}$; $C_3=C_3AH_6$; $C_c=C_3A$ cúbico;

Analisando os resultados, observa-se a formação das fases C_4AH_{19} , C_2AH_8 , C_3AH_6 e ainda picos de C_3A cúbico anidro, o que indica que, mesmo havendo gipsita saturando a solução, a quantidade existente não foi suficiente para formar etringita e/ou monossulfoaluminato de cálcio hidratado. Resultados similares foram encontrados por Black et al. (2003), sendo que, neste caso, o C_3A cúbico foi misturado com água em uma relação água/ C_3A =1.

A Figura 4.35 apresenta dois difratogramas da hidratação do C_3A ortorrômbico em solução saturada de gipsita e hidróxido de cálcio a partir de 12 minutos e 1 hora e 12 minutos.

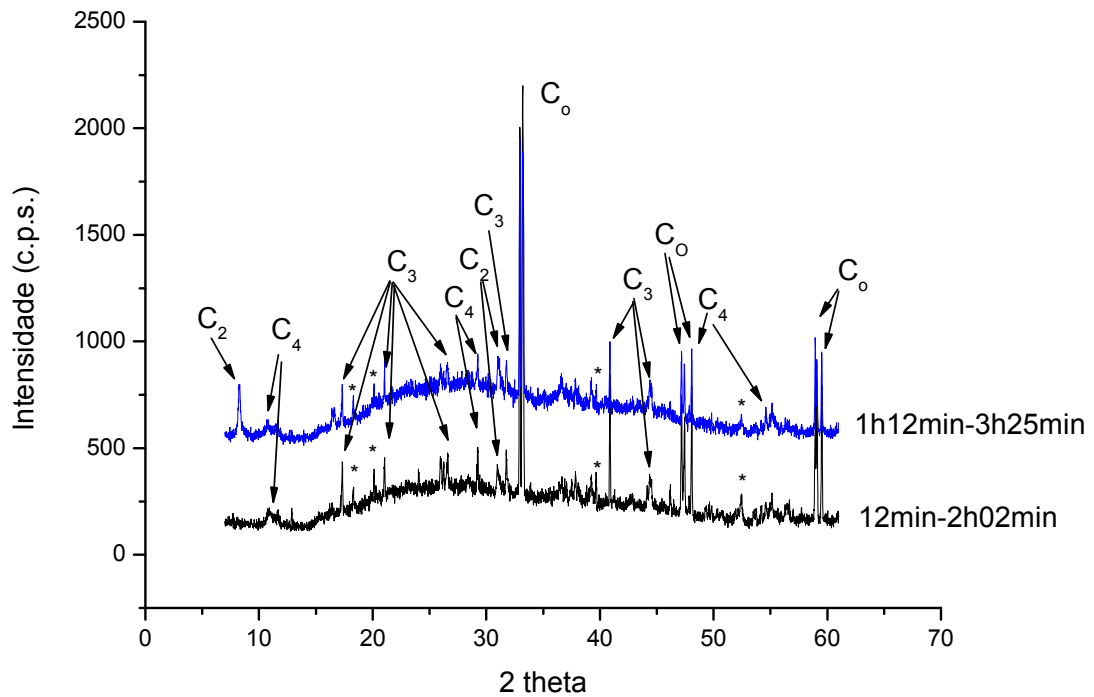


Figura 4.35: difratograma da hidratação *in situ* do C₃A ortorrômico em solução saturada de gipsita e hidróxido de cálcio, relação solução/C₃A = 5 ml/g. Tempo de análise indicado. Onde C₂=C₂AH₈; C₄=C₄AH₁₉; C₃=C₃AH₆; C₀=C₃A ortorrômico e *= Al(OH)₃

A partir da análise desta figura, pode-se observar a formação das fases C₄AH₁₉, produto precursor da fase C₃AH₆, nos instantes iniciais da análise com início em 12 minutos. A partir de 1 hora observa-se a formação das fases C₂AH₈, C₄AH₁₉, C₃AH₆, bem como ainda se observam picos de C₃A ortorrômico não reagido para ambas análises. Foram observados os picos da gipsita (Al(OH)₃), identificados com uma estrela.

Para uma análise das amostras ao longo do tempo, foi feita a varredura nos intervalos de ângulos 7° a 13° 2θ e 28° a 37° 2θ. Para facilitar a comparação entre os dois aluminatos, seus difratogramas foram colocados lado a lado (4.36 a 4.39).

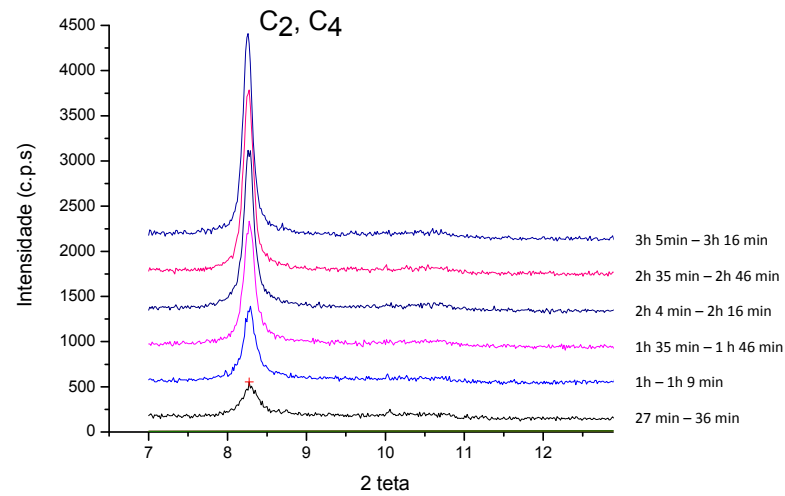


Figura 4.36: difratograma da hidratação *in situ* do C_3A cúbico em solução saturada de gipsita e hidróxido de cálcio, relação solução/ C_3A =5 ml/g. Tempo de análise indicado. Detalhe do intervalo de 7° a 13° 2θ . Onde $C_2=C_2AH_8$ e $C_4=C_4AH_{19}$.

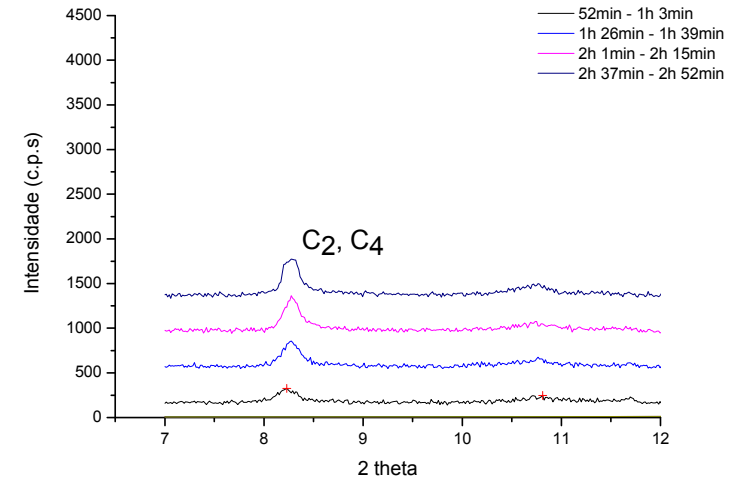


Figura 4.37: difratograma da hidratação *in situ* do C_3A ortorrômbo em solução saturada de gipsita e hidróxido de cálcio, relação solução/ C_3A =5 ml/g. Tempo de análise indicado. Detalhe do intervalo de 7° a 13° 2θ . Onde $C_2=C_2AH_8$ e $C_4=C_4AH_{19}$.

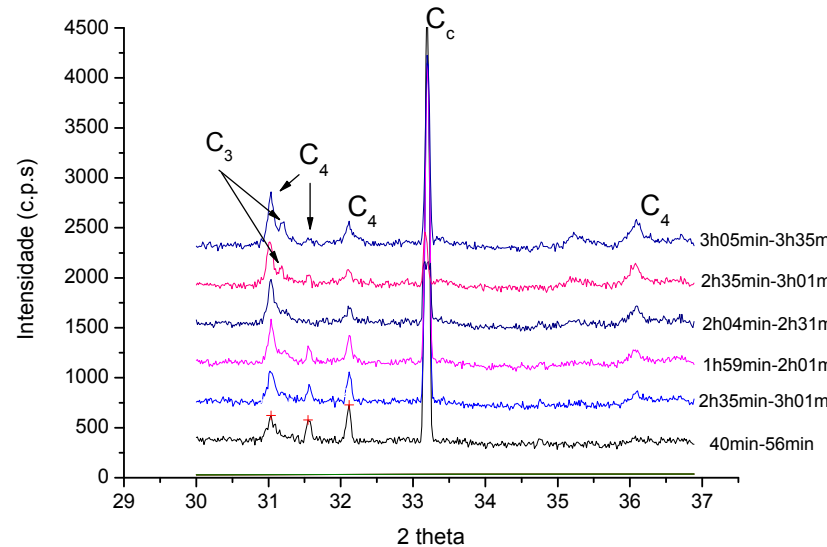


Figura 4.38: difratograma da hidratação *in situ* do C_3A cúbico em solução saturada de gipsita e hidróxido de cálcio, relação solução/ C_3A =5 ml/g. Tempo de análise indicado. Detalhe do intervalo de 30° a 37° 2θ . Onde: $C_3=C_3AH_6$, $C_4=C_4AH_{19}$ e $C_c=C_3A$ cúbico

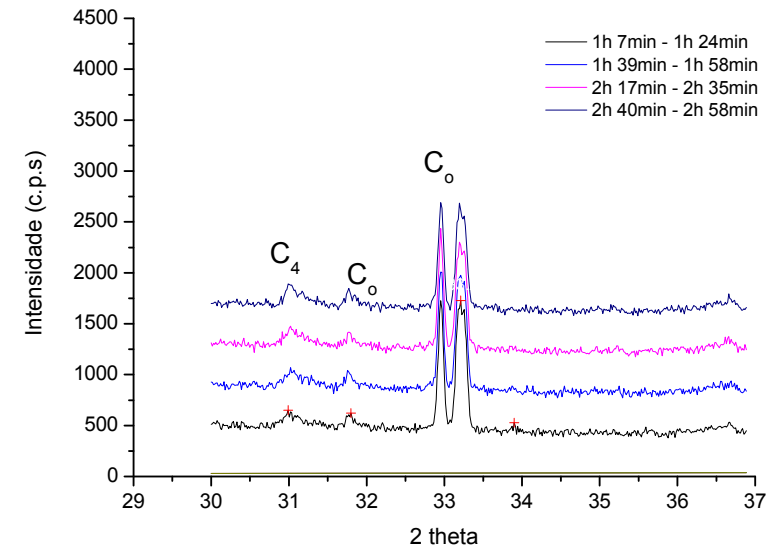


Figura 4.39: difratograma da hidratação *in situ* do C_3A ortorrômbo em solução saturada de gipsita e hidróxido de cálcio, relação solução/ C_3A =5 ml/g. Tempo de análise indicado. Detalhe do intervalo de 30° a 37° 2θ . Onde; $C_4=C_4AH_{19}$ e $C_o=C_3A$ ortorrômbo

Analisando as figuras, nota-se a formação das fases C_2AH_8 e C_4AH_{19} primeiramente na mistura (suspensão) com C_3A cúbico, pois com 27 minutos de hidratação os picos destas fases eram de maior intensidade que na amostra do C_3A ortorrômbico com 52 minutos. Ao longo do tempo, os picos destas fases eram de maior intensidade na amostra do C_3A cúbico. No intervalo de 28° a $37^\circ 2\theta$ (Figura 4.38 e 4.39), observam-se os picos das fases C_4AH_{19} e C_2AH_8 , bem como picos dos aluminatos remanescentes. Como a maioria dos picos principais da fase C_3AH_6 estavam fora do intervalo de picos lido, apenas o pico no ângulo $31,82^\circ 2\theta$ foi observado, no entanto, como esta fase foi identificada na leitura dos difratogramas completos (7° a $60^\circ 2\theta$) acredita-se que esta fase esteja presente.

Stephan e Wistuba (2006), ao analisar a hidratação do C_3A ortorrômbico na ausência de $CaSO_4$, verificaram um retardo na hidratação durante as primeiras horas. Nas análises de calorimetria realizadas nesta tese, sob outras proporções de mistura (item 4.3.2.1) estes resultados repetiram-se.

4.2.2.2 Relação solução/aluminato inicial = 10 e 50 ml/g

Para a relação solução/aluminato=10 ml/g, os mesmos picos apresentados nos difratogramas para a relação solução/aluminato=5 ml/g foram observados, no entanto, com menor intensidade, optando-se por não apresentá-los. Já para a solução/aluminato=50ml/g, nenhum dado foi observado, somente o halo cristalino do vidro do porta-amostras, o que provou que a técnica não pode ser utilizada com suspensões muito diluídas.

4.2.2.3 Discussões

Esta técnica mostrou-se adequada na análise de amostras com diluição máxima de relação solução/aluminato=5ml/g.

Nas análises observou-se a formação apenas de aluminatos de cálcio hidratados (C_2AH_8 , C_4AH_{19} , produtos metaestáveis precursores da fases C_3AH_6).

Nestes resultados também devem ser consideradas as modificações da amostra no estado anidro, como verificado na análise de caracterização (item 4.1, Fase 1), quando se pretende correlacionar os resultados aos observados na análise da morfologia dos aluminatos (item 4.2.1). A amostra do C_3A ortorrômbico, com 1 ano e 8 meses (momento próximo a esta análise), teve maior perda de massa na análise termogravimétrica, sendo que as temperaturas dos picos observadas na análise de DTG comprovavam uma provável hidratação e carbonatação das partículas durante a estocagem da amostra. Este pode ser

um dos possíveis motivos da formação mais lenta dos picos para esta amostra, sugerindo-se que ocorreu a formação de uma película contornando as partículas, dificultando a hidrólise.

Com esta possível hidratação e carbonatação parcial das partículas, formando uma capa nas partículas de ambos aluminatos, e provavelmente, por ser baixa a quantidade de íons sulfato em solução (mais ainda neste ensaio em que a amostra não foi centrifugada), estes não conseguiram reagir com a partícula de C_3A anidro, para a formar etringita. Como constatado no experimento de Jensen et al. (1999), que analisaram o comportamento do C_3A anidro, ao longo do tempo, em elevadas umidades relativas, observaram a formação da fase C_3AH_6 em função desta umidade. Acredita-se que nesta análise, isto tenha se repetido, já que as amostras sofreram alterações durante a estocagem.

Outra hipótese que poderia explicar a não observação de picos de etringita nestas análises de difração de raios X é devido ao método de análise da linha de DRX no síncrotron. A geometria utilizada é de *forward scattering*, detectando os raios X espalhados através de uma amostra contida em um capilar. Nesta geometria é necessário que os planos de espalhamento dos raios X sejam subparalelos ao feixe incidente. Como a etringita é hexagonal com eixo c grande, o hábito dos cristais é acicular, o que significa que os prismas hexagonais se orientarão com o eixo c ao longo do eixo do capilar. Com isso os planos basais (001) ficarão subparalelos ao feixe incidente.

Conforme a ficha da etringita (PDF 041-1451), o plano basal espalha os raios X com baixíssima intensidade (<1%). Os planos que espalham com maior intensidade (100) e (110) ficam sempre ortogonais ao feixe incidente e por isso não contribuem para formar picos de difração. Desta forma a ausência da etringita no difratograma pode ser um artefato de medir cristais aciculares contidos em um capilar, com feixe de raios X perpendicular a este capilar – porém essa foi a condição oferecida pelo método utilizado para uma análise *in situ* da hidratação.

De maneira simplificada, imaginando-se um tubo de lâmpada fluorescente, cheio de agulhas, com espaços vazios entre elas (o que no experimento pode ser explicado pela elevada relação solução/aluminato), possivelmente, quando rotacionado este tubo sobre seu eixo (translação), as agulhas irão se dispor paralelamente às paredes deste tubo. Conforme a lei de Bragg, se o raios X espalharem nesses planos perpendiculares ao eixo das agulhas, não ocorrerá a difração dos picos principais, dificultando a identificação da etringita no difratograma.

4.2.3 Considerações da Fase 2

Teoricamente as análises realizadas no XM-1 e no XPD deveriam ser correlatas, no entanto, ensaios complementares devem ser realizados para mensurar a quantidade exata de cada elemento (cálcio, alumínio, enxofre, sódio) que está sendo consumido ao longo do tempo, nas duas condições aqui apresentadas, sem (análise no XPD) e com centrifugação da suspensão (análise no XM-1), pois os resultados encontrados não representaram as mesmas condições de ensaio.

Primeiro porque as imagens mais explicativas e claras observadas no XM-1 (solução/aluminato inicial 10 e 50ml/g) não puderam ser verificadas no XPD devido à deficiência da técnica em analisar suspensões muito diluídas. Segundo porque a amostra não estava nas mesmas condições, como comprovado na TG e na DRX da Fase de Caracterização (Fase 1), podendo neste momento do estudo, estar com uma película hidratada e carbonatada, dificultando as reações. Além de possíveis limitações da técnica em verificar a presença de etringita em suspensões diluídas, e da centrifugação da suspensões no caso da análise no XM-1.

Desta forma, acredita-se que as amostras analisadas no XM-1, por terem sido centrifugadas, contavam com quantidade maior de sulfatos presentes em solução, sendo estes suficientes para formar etringita (aspecto claro de agulhas próximas à superfície das partículas e em solução, e algumas vezes com a dissolução total da partícula e precipitação de cristais aciculares de etringita), em alguns casos (relação solução/aluminato inicial=10 e 50ml/g, para ambos aluminatos). Para a relação solução/aluminato=5ml/g, com o C_3A ortorrômbico e talvez para o cúbico, possivelmente outros produtos tenham sido formados, os aluminatos de cálcio hidratados, por exemplo, como foram observados nos difratogramas das análises no XPD.

No entanto, novos ensaios devem ser realizados para confirmar estas hipóteses, por exemplo, pela técnica de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission ICP-AE*), o qual é capaz de identificar concentrações (cálcio, alumínio, enxofre, sódio, entre outros) em uma amostra altamente diluída (ppm). Além da análise do pH das suspensões ao longo do tempo, mensurando as possíveis alterações e correlacionando com os resultados obtidos.

4.3 FASE 3 – ANÁLISE DA HIDRATAÇÃO DOS ALUMINATOS COM DIFERENTES TEORES DE GIPSITA

Neste item serão apresentados os difratogramas de raios X da hidratação do C_3A cúbico e ortorrômbico na presença de gipsita, em dois teores. Foram realizados também ensaios de Calorimetria de Condução e Análise Termogravimétrica de pastas com as mesmas proporções de mistura. Durante a hidratação do cimento, ocorre imediatamente após a mistura com água, a saturação da fase aquosa com íons cálcio (além dos demais íons presentes). Para avaliar como está ocorrendo este balanço estequiométrico no sistema $C_3A + \text{água}$, nestas últimas análises (calorimetria e termogravimetria), também foi observada a hidratação dos C_3A na ausência de gipsita e com e sem a água da mistura saturada de hidróxido de cálcio. Estas pastas foram comparadas no sentido de observar como este adicional de íons cálcio influencia a hidratação de cada C_3A e também avaliar, a partir do aumento do pH da mistura (pH $\approx 7,0$ para a água deionizada e pH $\approx 12,3$ para a solução saturada com hidróxido de cálcio) como a alcalinidade interfere na hidratação destas pastas.

4.3.1 Difração de Raios X *in situ*

São apresentados os difratogramas das pastas de C_3A (cúbico e ortorrômbico) e gipsita hidratadas *in situ*, nos ângulos de 7° a 13° e 28° a $36^\circ 2\theta$, lado a lado, para cada relação $C_3A:gipsita$ ao longo do tempo, seguida pela discussão dos resultados. Considerar a seguinte legenda:

- $C_o=C_3A$ ortorrômbico, PDF: 026-0958
- $C_c=C_3A$ cúbico, PDF: 038-1429
- G=gipsita, PDF: 033-0311
- E=trissulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita), PDF: 041-1451

4.3.1.1 Relação $C_3A:gipsita = 1:1,9$

As Figuras 4.40 a 4.43 apresentam os difratogramas das pastas de C_3A cúbico e ortorrômbico misturadas com gipsita na relação $C_3A:gipsita=1:1,9$, na relação água/materiais secos=1,2, até 3 horas e 20 minutos de análise.

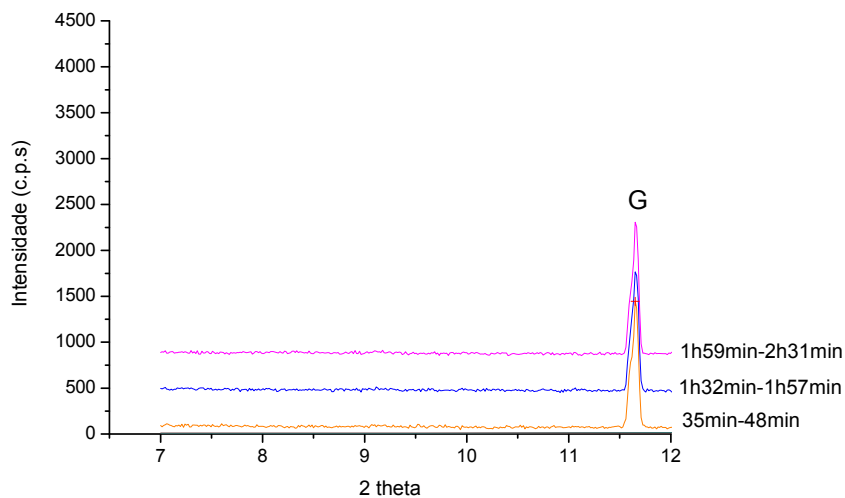


Figura 4.40 Difratoograma da hidratação *in situ* de pastas de C_3A cúbico e gipsita (1:1,9) e relação a/ms = 1,2. Tempo de análise indicado. Detalhe do intervalo de 7° a 13° 2θ . Onde G=gipsita

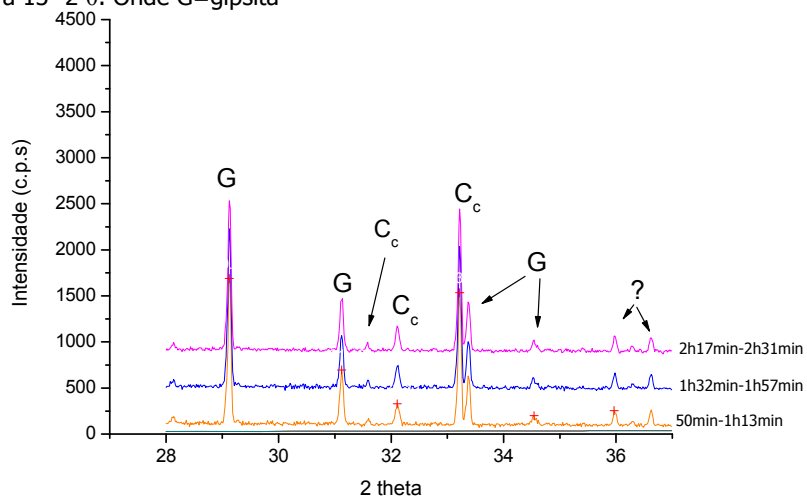


Figura 4.42 Difratoograma da hidratação *in situ* de pastas de C_3A cúbico e gipsita (1:1,9) e relação a/ms = 1,2. Tempo de análise indicado. Detalhe do intervalo de 28° a 37° 2θ . Onde: G=gipsita; $C_c=C_3A$ cúbico

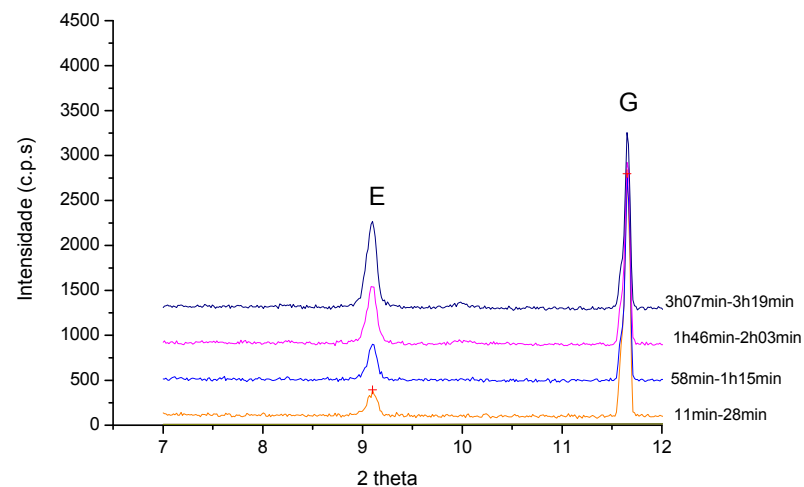


Figura 4.41 Difratoograma da hidratação *in situ* de pastas de C_3A ortorrômbico e gipsita (1:1,9) e relação a/ms = 1,2. Tempo de análise indicado. Detalhe do intervalo de 7° a 13° 2θ . Onde E=etringita; G=gipsita.

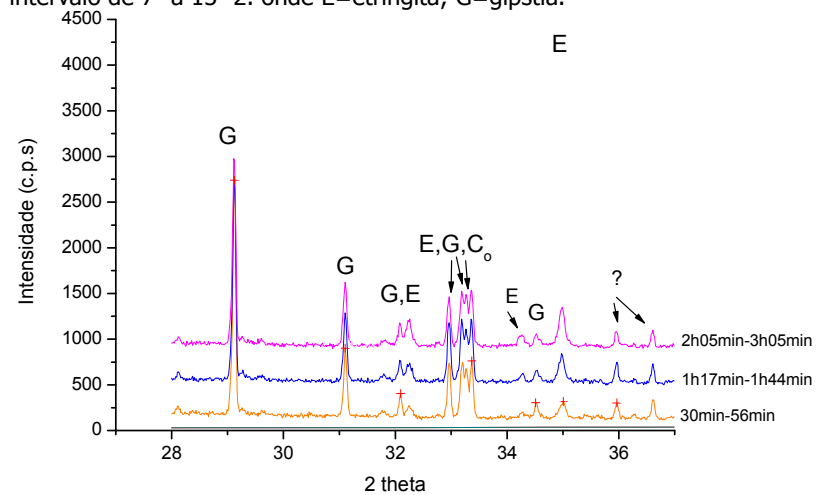


Figura 4.43 Difratoograma da hidratação *in situ* de pastas de C_3A ortorrômbico e gipsita (1:1,9) e relação a/ms = 1,2. Tempo de análise indicado. Detalhe do intervalo de 28° a 37° 2θ . Onde: $C_0=C_3A$ ortorrômbico; E=etringita; G=gipsita

Nos difratogramas das pastas de C_3A cúbico e gipsita hidratadas *in situ* (Figura 4.40 e 4.42), observa-se que a reação é aparentemente retardada quanto à dissolução dos aluminatos, não formando etringita na pasta durante o período analisado (2 horas e meia).

Em um experimento similar, onde a proporção na pasta foi de 1:1,87 (C_3A :gipsita), com relação água/materiais secos (a/ms) =1 e trabalhando com o C_3A cúbico adquirido no mesmo local desta pesquisa (CTL *laboratories*), Black et al. (2006) observaram que com 1 dia de hidratação os picos predominantes eram de gipsita e etringita, com a presença de picos de C_3A anidro. Desta forma conclui-se que, mesmo que a formação da etringita não seja observada por algumas horas, ela ocorre. Após três dias de análise os autores ainda observaram picos de gipsita e C_3A cúbico anidro, mas os picos de etringita estavam presentes em maior intensidade. Entre 14 e 28 dias, os picos predominantes eram de etringita com a formação de monossulfoaluminato de cálcio hidratado.

Já para as pastas com C_3A ortorrômbico (Figura 4.41 e 4.43), há formação de etringita nos primeiros instantes, sendo que, com 11 minutos, foi possível observar os picos desta fase, bem como o aumento da intensidade dos picos ao longo do tempo, e conseqüente consumo (redução dos picos) de gipsita e do C_3A . Em nenhum momento foi verificada a presença de monossulfoaluminato de cálcio hidratado nas pastas até 3 horas e 19 minutos.

Como as maiores modificações ocorreram nas pastas do C_3A ortorrômbico e gipsita, uma análise dos difratogramas pico a pico foi feita principalmente para observação do consumo de gipsita e C_3A e formação da etringita. Nas Figuras 4.44 a 4.47 são apresentados os picos principais destas análises.

A escala do eixo y foi definida em 3000 c.p.s., com a intensão de facilitar a visualização comparativa dos picos desta amostra.

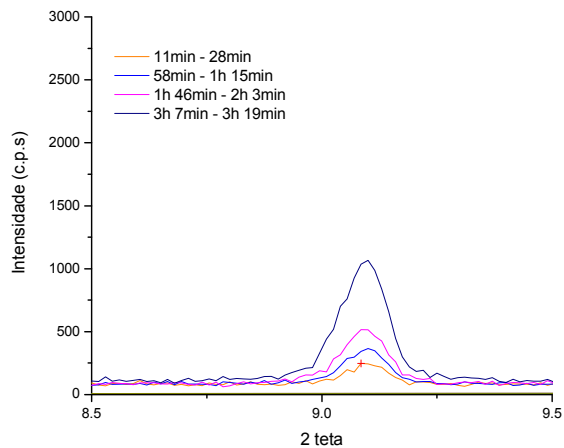


Figura 4.44: difratograma da hidratação *in situ* de pastas de C_3A ortorrômbico e gipsita (1:1,9) e relação $a/ms = 1,2$. Pico em $2\theta = 9,1^\circ$ referente ao pico da etringita

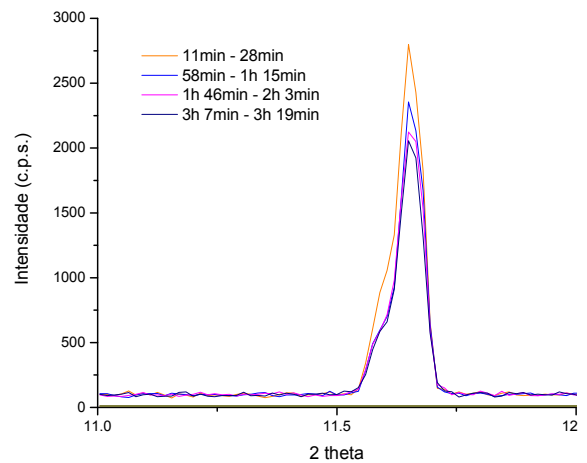


Figura 4.45: difratograma da hidratação *in situ* de pastas de C_3A ortorrômbico e gipsita (1:1,9) e relação $a/ms = 1,2$. Pico em $2\theta = 11,65^\circ$ referentes ao pico da gipsita

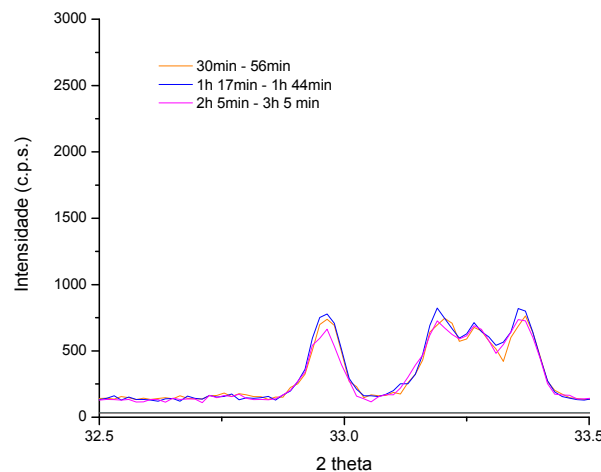


Figura 4.46 Difratograma da hidratação *in situ* de pastas de C_3A ortorrômbico e gipsita (1:1,9) e relação $a/ms = 1,2$. Pico duplo em $2\theta = 33,0$ e $33,21^\circ$, referente ao pico do C_3A ortorrômbico

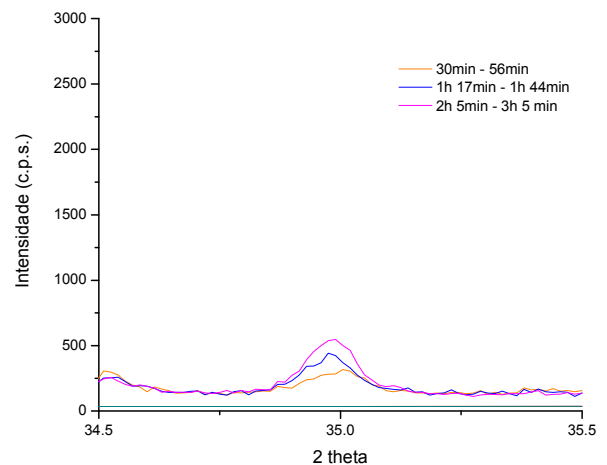


Figura 4.47: Difratograma da hidratação *in situ* de pastas de C_3A ortorrômbico e gipsita (1:1,9) e relação $a/ms = 1,2$. Pico em $2\theta = 35,0^\circ$, referente ao pico da etringita

A partir da análise destes difratogramas nota-se que, com a evolução do tempo, ocorre:

- o aumento da intensidade do pico em $9,1^\circ 2\theta$ e $35,0^\circ 2\theta$, referentes aos picos da etringita (PDF: 041-1451);

- a redução do pico em $11,65^\circ 2\theta$, referentes ao pico da gipsita (PDF: 033-0311);
- a redução discreta do pico duplo em $33,0^\circ 2\theta$ e $33,21^\circ 2\theta$, referente ao pico do C_3A ortorrômbico (PDF: 026-0958).

O consumo de gipsita e C_3A ortorrômbico foi mais pronunciado até 1 hora, o que pode ser comprovado pela redução das intensidades dos picos na Figura 4.45 e 4.46. No entanto, o pico mais acentuado na formação de etringita ocorreu após 3 horas de hidratação (Figura 4.44).

4.3.1.2 Relação C_3A :gipsita = 1:0,6

As Figuras 4.48 a 4.51 apresentam os difratogramas das pastas de C_3A cúbico e ortorrômbico misturadas com gipsita na relação C_3A :gipsita=1:0,6, na relação água/materiais secos=1,2, até 2 horas e 45 minutos de análise.

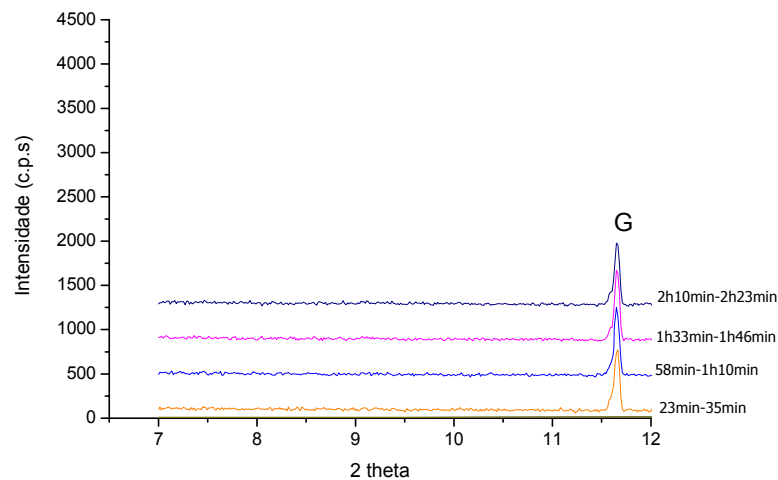


Figura 4.48: difratograma da hidratação *in situ* de pastas de C_3A cúbico e gipsita (1:0,6) e relação a/ms = 1,2. Tempo de análise indicado. Detalhe do intervalo de 7° a 13° 2θ . Onde: G=gipsita

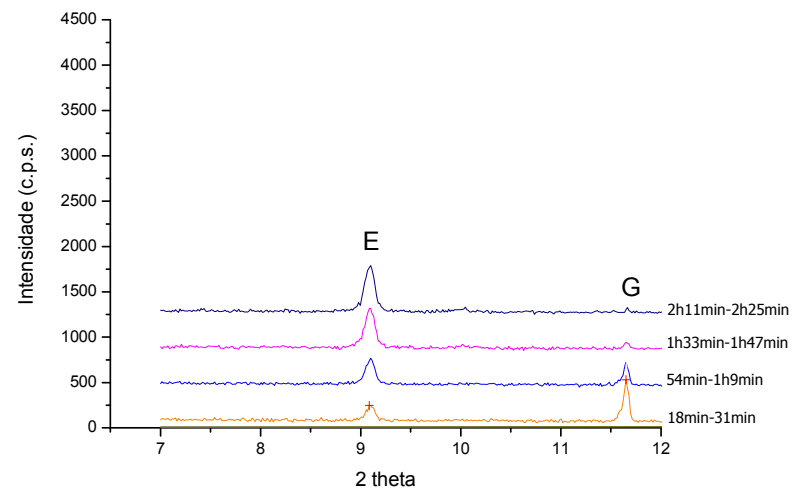


Figura 4.49: difratograma da hidratação *in situ* de pastas de C_3A ortorrômbo e gipsita (1:0,6) e relação a/ms = 1,2. Tempo de análise indicado. Detalhe do intervalo de 7° a 13° 2θ . Onde E=etringita; G=gipsita.

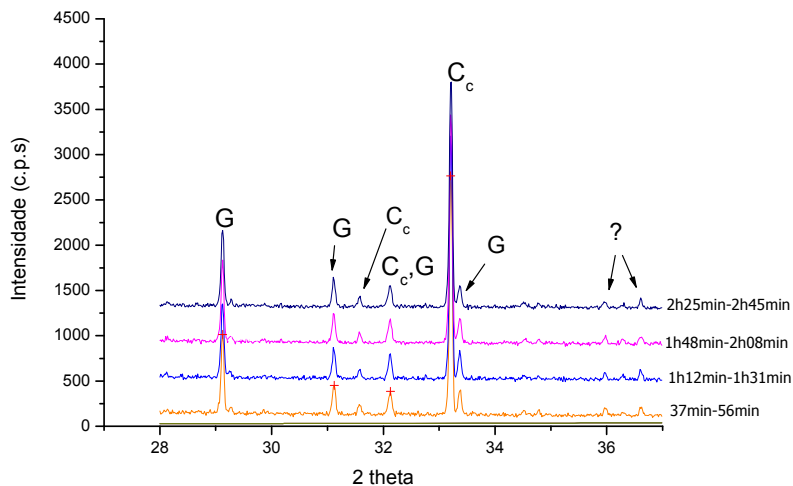


Figura 4.50: difratograma da hidratação *in situ* de pastas de C_3A cúbico e gipsita (1:0,6) e relação a/ms = 1,2. Tempo de análise indicado. Detalhe do intervalo de 28° a 37° 2θ . Onde: G=gipsita; C_c = C_3A cúbico

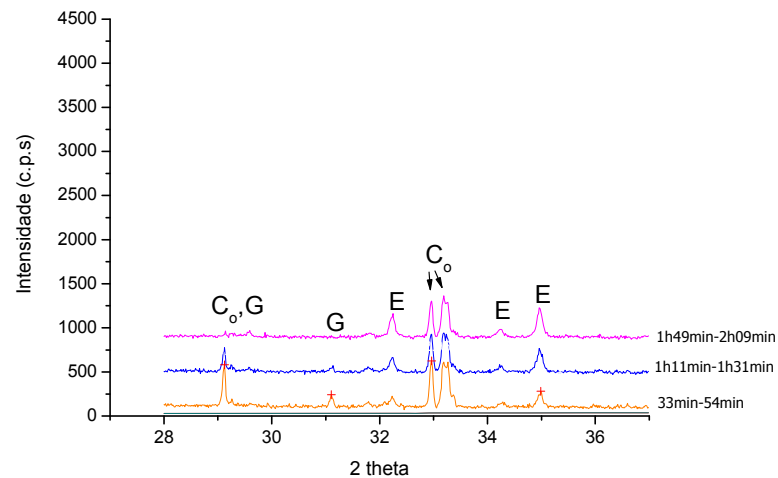


Figura 4.51: difratograma da hidratação *in situ* de pastas de C_3A ortorrômbo e gipsita (1:0,6) e relação a/ms = 1,2. Tempo de análise indicado. Detalhe do intervalo de 28° a 37° 2θ . Onde: C_o = C_3A ortorrômbo; G=gipsita; E=etringita.

Com a redução da quantidade de gipsita da pasta com C_3A cúbico (Figuras 4.48 e 4.50), continuou não se observando modificações nos difratogramas, além de picos de menor intensidade da gipsita durante o tempo de análise desta amostra. Nenhuma modificação foi constatada no pico de C_3A cúbico, sugerindo-se, mais uma vez, a sua não dissolução, sendo esta aparentemente imobilizada nos primeiros instantes (até 2 horas e 20 minutos).

Em estudo similar, Black et al (2006) em maiores idades, misturando C_3A cúbico (CTL *laboratories*) + gipsita (1:0,62 – C_3A :gipsita) e relação água/materiais secos (a/ms)=1,0, observaram picos de etringita e monossulfoaluminato de cálcio hidratados (Afm_{14}) em pastas com 1 dia de hidratação. Após 1 semana, foi constatada a conversão da etringita para monossulfoaluminato (Afm_{14}) e em seguida do Afm_{14} para o monossulfoaluminato (Afm_{12}) e após este período o aumento da intensidade de seus picos.

A formação de etringita e monossulfoaluminato foi mais facilitada com menores teores de gipsita, como mostram os resultados de Holly et al. (2006). A partir da proporção de materiais 1:0,42 – C_3A :gipsita, e relação $a/ms = 1,2$, os autores observaram a formação de etringita, na análise dos picos de DRX com 30 minutos de hidratação. Após 8 horas, o pico de gipsita reduziu substancialmente. O pico de etringita entre 1 e 3 horas permaneceu sem modificações, e reduziu bruscamente com 8 horas de hidratação, onde, neste momento iniciou-se a observação do pico referente ao monossulfoaluminato (AFm). Assim, acredita-se que o elevado teor de gipsita retardou a formação de etringita nas primeira horas, para as pastas com C_3A cúbico, o que explicita que a análise das pastas deveriam ter sido acompanhada por mais tempo, para possibilitar a visualização da formação de etringita/monossulfoaluminato.

Na hidratação da pasta de C_3A ortorrômbico e gipsita (Figuras 4.49 e 4.51), o menor teor de gipsita na mistura levou à formação de etringita nos primeiro instantes, sendo claro o consumo total da gipsita aproximadamente 2 horas após a mistura com a água. Nota-se também o consumo do C_3A ortorrômbico ao longo da hidratação (redução do pico). Novamente, não foi possível observar a formação do monossulfoaluminato em função das análises terem sido paradas muito cedo. Devido ao consumo de gipsita (observado pela redução dos picos), acredita-se que se a hidratação fosse observada por mais algum tempo, o próximo pico a ser formado seria o de monossulfoaluminato de cálcio hidratado.

Comparando as duas pastas (C_3A cúbico e ortorrômbico) pode-se afirmar que a formação de etringita na pasta com C_3A ortorrômbica é muito mais rápida que a das pastas com C_3A cúbico, nestas proporções de mistura.

Novamente, é feita a apresentação dos resultados da amostra ortorrômbica, com difratogramas pico a pico. Nas Figuras 4.52 a 4.54 são apresentados os picos principais destas análises. A escala do eixo y foi reduzida para 1000 c.p.s., com a intenção de facilitar a visualização comparativa dos picos desta amostra, visto que estes eram de menor intensidade que as amostras anteriores ($C_3A:gip=1:1,9$).

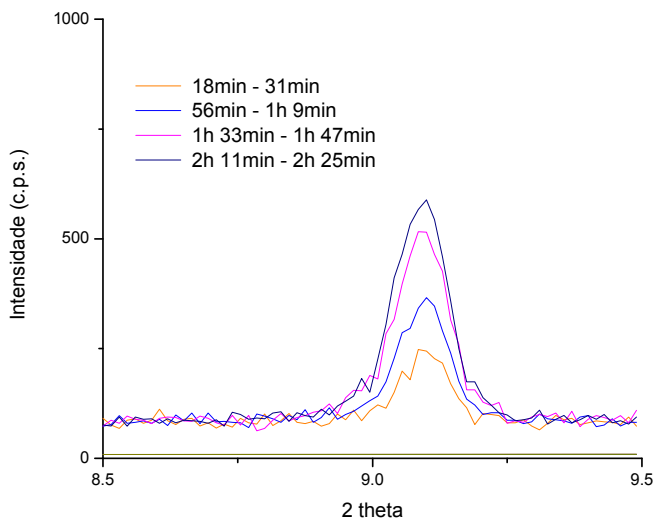


Figura 4.52: difratograma da hidratação *in situ* de pastas de C_3A ort. e gipsita (1:0,6) com relação a/ms = 1,2. Pico em $2\theta = 9,1^\circ$, referente ao pico da etringita.

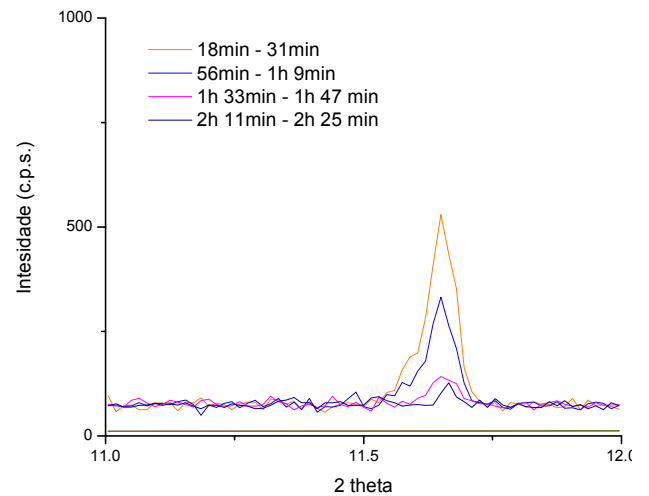


Figura 4.53: difratograma da hidratação *in situ* de pastas de C_3A ort. e gipsita (1:0,6) e relação a/ms = 1,2. Pico em $2\theta = 11,65^\circ$, referente ao pico da gipsita.

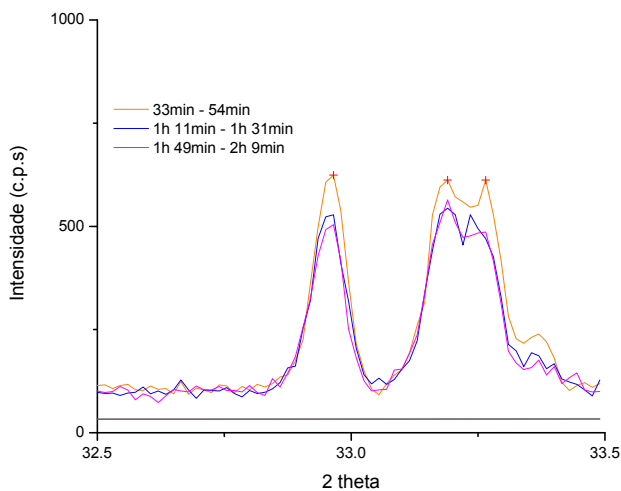


Figura 4.54: difratograma da hidratação *in situ* de pastas de C_3A ort. e gipsita (1:0,6) e relação a/ms = 1,2. Pico duplo em $2\theta = 33,0^\circ$ e $33,21^\circ$, referente ao pico do C_3A ortorrômbico

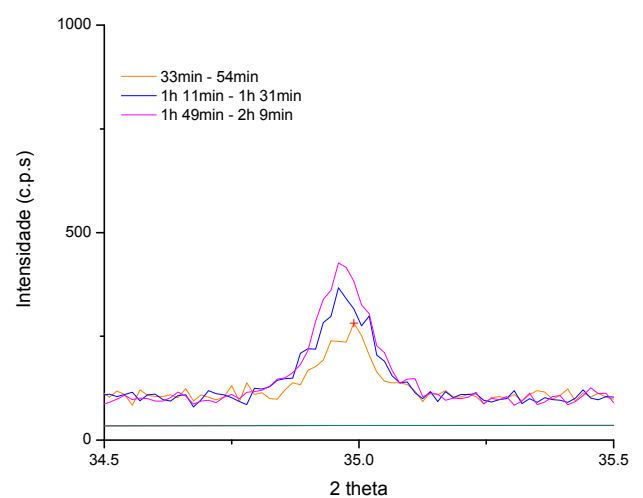


Figura 4.55: difratograma da hidratação *in situ* de pastas de C_3A ort. e gipsita (1:0,6) e relação a/ms = 1,2. Pico em $2\theta = 35,0^\circ$, referente ao pico da etringita

Nota-se que, com a evolução da hidratação, ocorre o aumento da intensidade do pico em $9,1^\circ 2\theta$ e $35,0^\circ 2\theta$ referente aos picos da etringita (PDF: 041-1451), bem como a redução do pico em $11,65^\circ 2\theta$, referente ao pico da gipsita (PDF: 033-0311) e do pico duplo em $33,0^\circ$ e $33,21^\circ 2\theta$, referente ao pico do C_3A ortorrômbico (PDF: 026-0958).

Toda gipsita parece ter sido consumida após 2 horas de hidratação, enquanto que ainda existe C_3A ortorrômbico remanescente. A formação de etringita foi gradual.

4.3.1.3 Discussões

Observa-se, a partir destas análises de DRX *in situ*, que, na hidratação do C_3A ortorrômbico na presença de gipsita é mais rápida a formação de etringita, quando comparado à do C_3A cúbico, nas mesmas condições. O C_3A cúbico é mais sensível quanto ao retardo que a gipsita proporciona durante a hidratação. A gipsita aparentemente imobiliza a dissolução dos aluminatos para a reação.

Glasser e Marinho (1984) sugeriram que os estágios iniciais da hidratação são fortemente influenciados pela presença do Na^+ , na molécula do C_3A ortorrômbico. Os autores atribuem a isso o fato de que o Na^+ parece ser liberado mais rapidamente a partir da fase ortorrômbica, sugerindo um início de hidratação diferenciado da fase cúbica ou com baixo teor de Na^+ na estrutura do C_3A . Pode-se concluir que o Na^+ , por ser um íon modificador de cadeia, aumenta a dissolução dos aluminatos, facilitando a reação.

De fato, alguns pesquisadores (Jawed e Skalny, 1978⁶ e Sprung e Rechenber, 1977⁷ *apud* Juenger e Jennings, 2001 e Locher, 2006) relatam que os álcalis promovem a rápida dissolução do C_3A , o que acelera a hidratação e o início de pega, e também que o elevado teor de álcalis aumenta o pH da pasta de cimento, o qual, por efeito de íon comum, reduz a concentração de cálcio da solução (Juenger e Jennings, 2001). Além de que, o alto pH da solução pode ter facilitado a dissolução de íons anfóteros, como o alumínio.

A difratometria de raios X, quando comparada às análises térmicas, como calorimetria e TG, é considerada menos sensível à presença de monossulfoaluminato de cálcio hidratado (Ramachandran et al., 2002). Portanto, ensaios de calorimetria foram realizados com o

⁶ Jawed, I., Skalny, J., "Alkalis in Cement: A Review," *Cement and Concrete Research*, V. 8, No. 1, 1978, pp. 37-51

⁷ Sprung, S., Rechenberg, W., *Proceedings*, Symposium on the Effect of Alkalies on Properties of Concrete, Cement and Concrete Association, London, 1977, 109 pp.

intuito de acompanhar as reações de hidratação dos aluminatos em questão, por um período maior, bem como observar a formação destes produtos.

4.3.2 Calorimetria de Condução

Pastas de C_3A cúbico e ortorrômbico foram analisadas por Calorimetria de Condução, na presença e na ausência de gipsita. Para as pastas na ausência de gipsita, também foi observada a influência da presença de hidróxido de cálcio saturando a água da mistura. Para facilitar as comparações, e tornar o C_3A como massa de referência, os valores da taxa de calor (W/kg) e calor total liberado (kJ/kg), foram normalizados em função da massa dos C_3A .

4.3.2.1 Na ausência de gipsita

Na Figura 4.56 são apresentadas as curvas da evolução de calor, até 24 horas, das pastas de C_3A cúbico e ortorrômbico sem gipsita adicionada à mistura, com água pura e saturada com hidróxido de cálcio. A Figura 4.57 apresenta um detalhe das curvas das pastas de C_3A ortorrômbico até 4 horas de hidratação, por estas apresentarem um comportamento diferenciado.

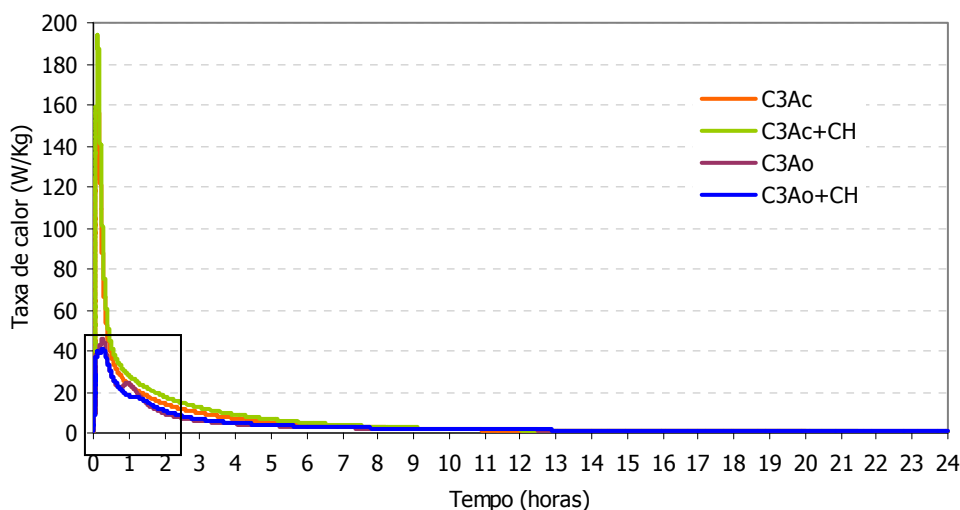


Figura 4.56: curvas da taxa de calor durante a hidratação de pastas de C_3A com água e com água saturada com hidróxido de cálcio até 24 horas de hidratação

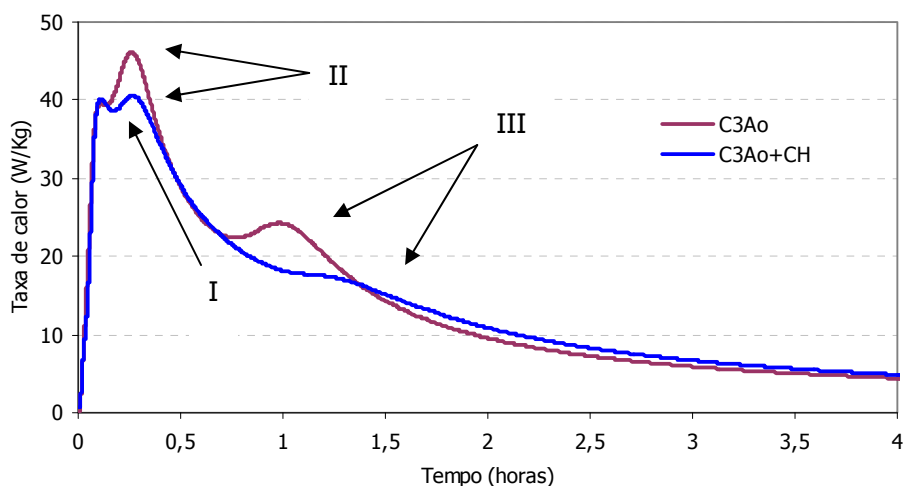


Figura 4.57: detalhe dos três picos formados nas curvas da taxa de calor durante a hidratação de pastas de C_3A ortorrômbico com água e com água saturada com hidróxido de cálcio até 4 horas de hidratação

Nas amostras misturadas na ausência de gipsita, os produtos formados são os aluminatos hidratados (C_2AH_8 , C_4AH_{19} , C_3AH_6 , entre outros) e estes parecem ser formados instantaneamente quando misturados com água, como referenciado na literatura, no Capítulo 2 (item 2.3.1.1). Para Ramachandran (2002), em sistemas diluídos, o primeiro hidrato a ser formado é o C_4AH_{19} .

Analisando os resultados apresentados na Figura 4.56, observa-se que na ausência de gipsita:

- o C_3A cúbico libera muito mais calor que o C_3A ortorrômbico (pastas na ausência e na presença de hidróxido de cálcio na água de amassamento);
- as reações, tanto para o cúbico quanto para o ortorrômbico, acontecem nos primeiros instantes da hidratação, confirmando os dados da literatura.

Quanto à saturação da água de amassamento com hidróxido de cálcio, foi observado:

- um aumento do calor de hidratação nas reações da pasta com C_3A cúbico;
- para as pastas com C_3A ortorrômbico a saturação da água não alterou muito as reações. Observa-se apenas uma redução de aproximadamente 5 W/kg na taxa de calor.

Provavelmente o aumento da alcalinidade do sistema, através da adição do hidróxido de cálcio (em misturas sem gipsita), não favoreceu a dissolução do C_3A ortorrômbico. Este fato

pode ser explicado com base em Glasser (2003), que salienta que a solubilidade do hidróxido de cálcio é diminuída quando existe um teor maior de álcalis na mistura, neste caso, vindo da liberação do Na^+ pelo C_3A ortorrômbico. O contrário é visto para o C_3A cúbico, onde o aumento do pH, facilitou a formação dos aluminatos de cálcio hidratado, e com isso houve maior liberação de calor. Além disso, possivelmente os íons Ca^{2+} , vindo da saturação da água com hidróxido de cálcio, permitiram a constante renovação deste íon na reação deste C_3A cúbico com a água, sendo mais um fator que favoreceu a formação mais acelerada dos aluminatos de cálcio hidratados. De fato, Glasser (2003) afirma que o pH inicial mais elevado aumenta a solubilização do C_3A . No entanto, para confirmar esta teoria, novos ensaios se fazem necessários, sugerindo-se a análise do pH destas soluções para observar se a presença do sódio mantém o mesmo pH em uma solução saturada com hidróxido de cálcio ou o altera.

Verifica-se também a formação de três picos nas amostras do C_3A ortorrômbico (Figura 4.57), tanto na presença quanto na ausência de hidróxido de cálcio, sendo estes mais destacados na curva de taxa de calor para amostra do C_3A ortorrômbico misturado com água pura. Nas amostras com C_3A cúbico, estes picos não foram observados, apenas um pico único.

Estas pastas não foram analisadas por difração de raios X *in situ*.

- As diferenças nas curvas do calor total liberado para as pastas analisadas podem ser visualizadas na Figura 4.58.

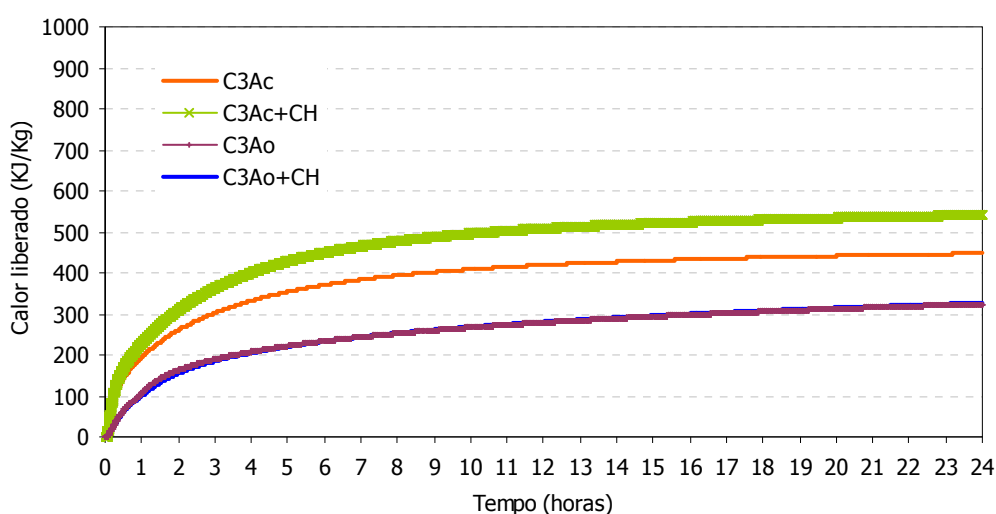


Figura 4.58: curvas do calor total liberado durante a hidratação de pastas de C_3A com água e com água saturada com hidróxido de cálcio até 24 horas de hidratação

Analisando o gráfico, as seguintes considerações podem ser traçadas:

- as pastas de C_3A cúbico misturadas com água saturada de hidróxido de cálcio apresentaram o calor total liberado mais elevado, quando comparada às pastas misturadas com água pura;
- ambas as pastas de C_3A cúbico obtiveram valores mais elevados de calor liberado durante as 24 horas da análise, quando comparadas com as pastas de C_3A ortorrômbico;
- para ambas as amostras de C_3A ortorrômbico as curvas se sobrepuseram.

Stephan e Wistuba (2006) observaram, a partir de estudos por calorimetria de condução, a hidratação de C_3A cúbico e ortorrômbico na ausência de gipsita. Os resultados demonstraram que o C_3A ortorrômbico é menos reativo quando misturado com água, sendo estes similares aos encontrados por Boikova et al. (1977). Os autores atribuem estes resultados à ocupação do Na^+ na estrutura cristalina do C_3A , o que dificulta a interação com as moléculas de água, retardando a hidratação deste aluminato. O que contradiz as idéias de Glasser e Marinho (1984), que ao analisarem a hidratação do C_3A ortorrômbico sob elevada relação água/ C_3A (≈ 360), descrevem que a camada rica em alumina próxima às partículas de C_3A , torna-se progressivamente menos estável com o aumento da quantidade de íons Na^+ , liberada pela expulsão deste íon da estrutura cristalina do C_3A ortorrômbico em solução, facilitando a hidrólise. Percebe-se, novamente, a divergência das teorias.

Os resultados da presente pesquisa estão em concordância com os resultados de Boikova et al. (1977) e Stephan e Wistuba (2006).

No entanto, não se pode descartar a possibilidade de alterações da amostra ortorrômbica com o tempo, apesar de terem sido tomados cuidados no armazenamento, como discutido no item 4.1.3.1.

4.3.2.2 Na presença de gipsita

Os estágios da hidratação de aluminatos na presença de gipsita geralmente são divididos em três (Pommersheim e Chang, 1988), como apresentado no Capítulo 2 (item 2.3.2.1):

- **primeiro estágio**, onde ocorre a dissolução das partículas de C_3A e gipsita, marcado pela redução da evolução do calor (primeiro pico e agudo),

correspondente ao retardo da hidratação pela formação de uma camada de etringita na superfície das partículas de C_3A no período de pré-indução;

- **segundo estágio**, ocorre quando o sulfato está inteiramente consumido, insuficiente para formar etringita, iniciando-se a formação do monossulfoaluminato, a partir da retirada de cálcio livre e íons sulfato da solução. Simultaneamente, a camada de etringita ao redor das partículas de C_3A é removida. Como a camada de etringita torna-se mais fina, os íons podem, por difusão, alcançar mais facilmente as partículas de C_3A , acelerando a reação, o que leva à formação do segundo pico exotérmico da reação;
- **terceiro estágio**, corresponde à redução do segundo pico de evolução de calor. Durante este estágio, o C_3A remanescente reage com a água formando aluminatos hidratados.

As curvas de fluxo de calor por massa de C_3A são apresentadas na Figura 4.59, onde se nota que a alteração da forma cristalina do C_3A de cúbico para ortorrômbico modificou o perfil típico da curva de liberação de calor das pastas. Além disso, observa-se:

- os picos de calorimetria ocorrem em momentos diferentes (tempos);
- a taxa de calor liberado foi diferenciado para cada aluminato principalmente na formação do segundo pico exotérmico, que está diretamente relacionado com o tempo necessário para serem consumidos todos os íons sulfato disponíveis;
- as reações entre o C_3A e a gipsita foram diferenciadas para cada aluminato;
- a taxa de calor para as pastas de C_3A ortorrômbico na presença de gipsita, em ambas as proporções de mistura, foi muito maior que para as pastas de C_3A cúbico e gipsita.

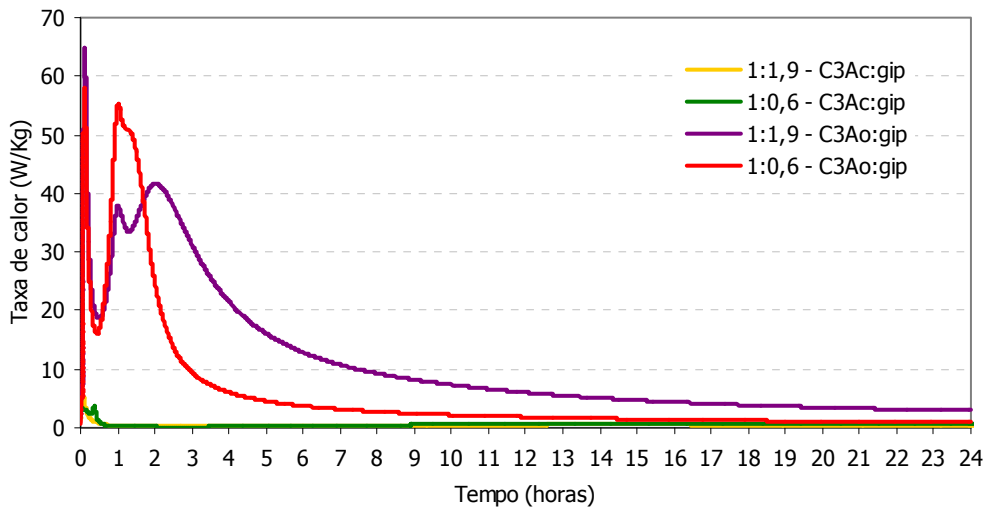


Figura 4.59: curvas da taxa de calor liberado durante a hidratação de pastas de C_3A +gipsita, em dois proporcionamentos, até 24 horas de hidratação

O gráfico da Figura 4.60 apresenta as curvas de calor total liberado (kJ/kg) nas análises das pastas de C_3A cúbico e ortorrômbico, na presença de gipsita em duas proporções de mistura. Nas pastas com C_3A cúbico houve a liberação de menos de 100 kJ/kg ao longo das 24 horas de análise, enquanto as pastas com C_3A ortorrômbico quase alcançaram 1100 kJ/kg (pasta com 1:1,9) e 400 kJ/kg (pasta 1:0,6) ao final de 24 horas.

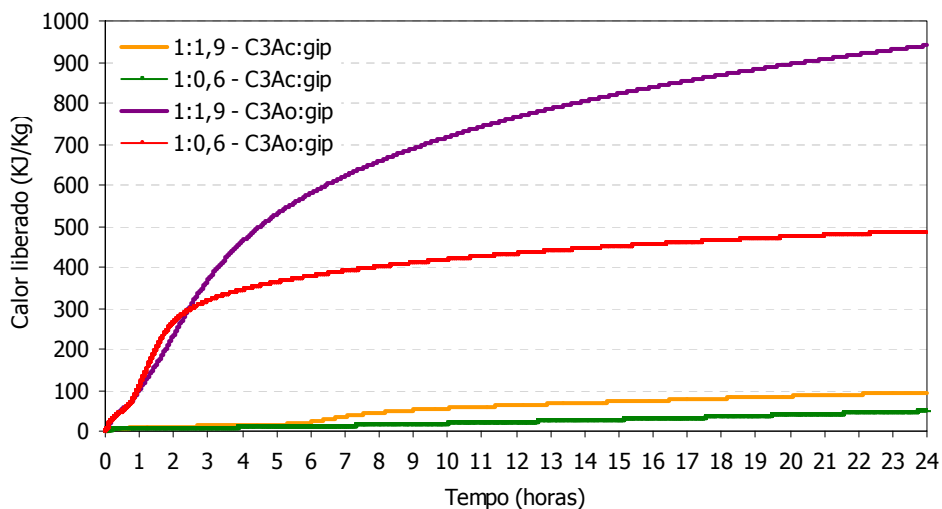


Figura 4.60: curvas da quantidade total de calor liberado durante a hidratação de pastas de C_3A +gipsita, em dois proporcionamentos, até 24 horas de hidratação

Uma análise mais detalhada dos gráficos será feita a seguir.

Comparação C₃A cúbico - Relação C₃A:gipsita= 1:0,6 e 1:1,9

A Figura 4.61 apresenta gráficos com as curvas da evolução de calor e da quantidade total de calor liberado durante a hidratação de pastas de C₃A cúbico com gipsita, em duas proporções de mistura (1:1,9 e 1:0,6 – C₃A:gipsita), até 24 horas de hidratação.

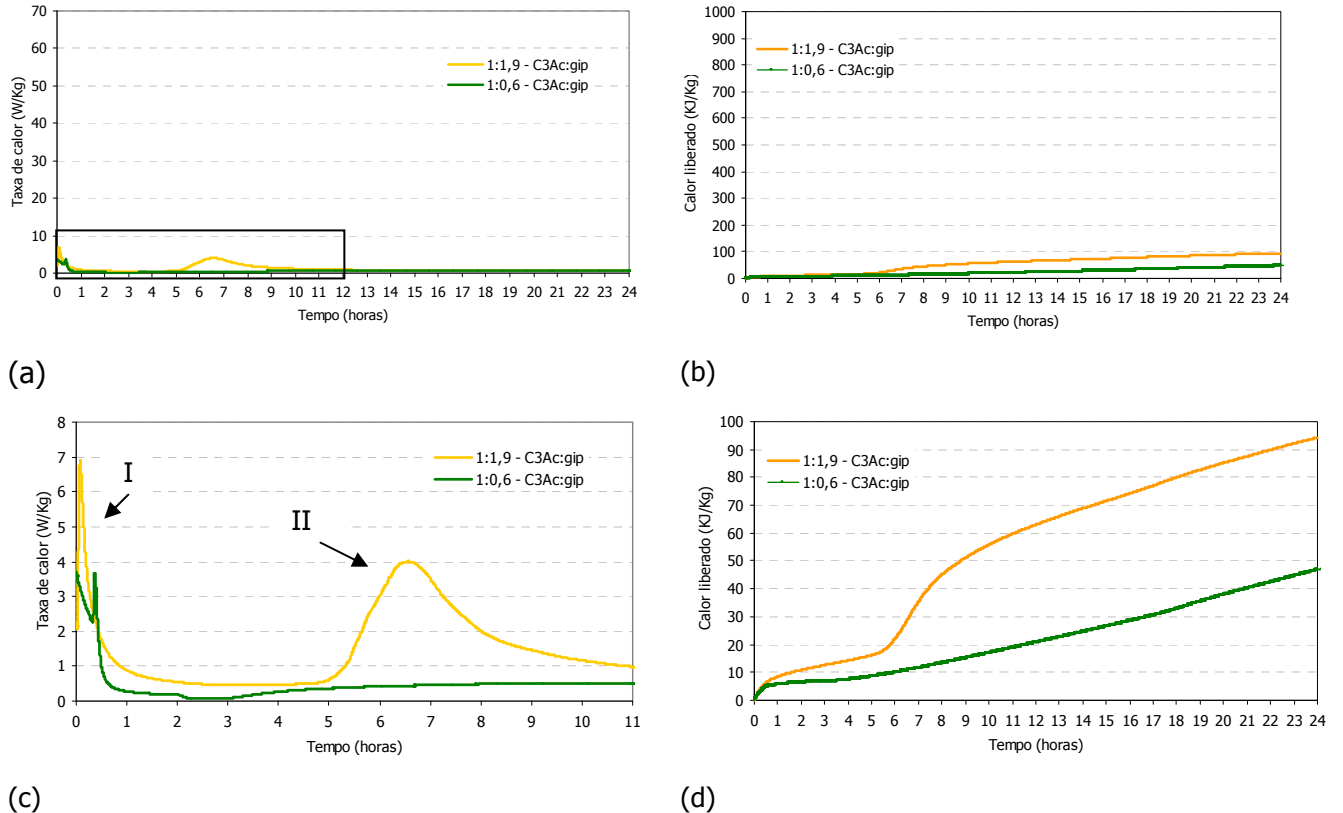


Figura 4.61: curvas da taxa de calor liberado (a) e (c) e da quantidade total de calor liberado (b) e (d) durante a hidratação de pastas de C₃A cúbico+gipsita, em dois proporcionamentos, até 11 horas (c) e até 24 horas de hidratação (a,b e d)

Analisando os resultados observa-se que:

- o calor total liberado da amostra de C₃A cúbico e gipsita na relação 1:1,9 foi maior, quando comparada com a relação 1:0,6;
- a amostra com relação 1:0,6 parece não ter reagido durante toda a análise, sendo o pico duplo no início da análise um ruído na leitura; este resultado está de acordo com o encontrado na DRX (item 4.3.1.2).

É importante relatar que houve um engano durante a pesagem dos materiais, e a amostra 1:1,9 foi analisada com uma quantidade maior de água na mistura (água/materiais secos=1,32 ao invés de 1,2 utilizado nas demais análises). A partir desta constatação pode-

se sugerir que nas pastas do C_3A cúbico, talvez com uma maior disponibilidade de água na mistura, a formação de etringita seja mais facilitada.

Durante o período de indução ou dormência, a quantidade de sulfatos presentes na mistura garantiu a estabilidade da camada de etringita depositada sobre os grãos, o que retardou as reações. Quando esta camada foi destruída ou se tornou mais permeável à difusão iônica, devido a mudanças estruturais ou transformação de fase, este período terminou.

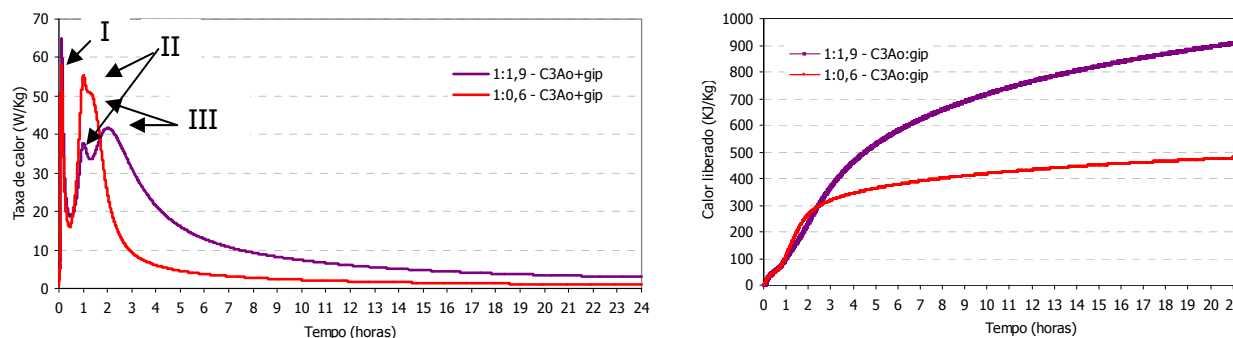
O segundo pico exotérmico da amostra com C_3A :gipsita - 1:1,9 é atribuído à retomada das reações devido ao consumo total de gipsita da mistura. Quando a curva atinge o pico máximo (após 6 horas e 30 minutos de hidratação) acredita-se que tenha ocorrido a formação de longas agulhas de etringita. Mesmo não se tendo dados experimentais específicos que comprovem que gipsita esteja presente após 6 horas e meia, acredita-se baseado nos resultados encontrados nos demais ensaios (Fase 3 – DRX e Fase 4) e também nas análises de Black et al. (2006), que esta não tenha sido totalmente consumida neste período.

Desta forma, após a gipsita ser toda consumida, enquanto houver C_3A remanescente para a reação, este irá reagir com sulfato presente na estrutura da etringita para a formação do monossulfoaluminato, que ocorrerá nas horas subsequentes da análise (o que não ocorreu nas 24 horas observadas). Ainda havendo C_3A não consumido na reação, este reagirá com a água em presença do monossulfoaluminato formando aluminatos de cálcio hidratados. As reações pararam, e com isso a liberação de calor, quando todo C_3A foi consumido. Estes estágios são sugeridos devido a análise dos gráficos de termogravimetria que serão apresentados no próximo item.

Nas análises de difração de raios X em tempo real, realizadas nestas mesmas pastas (item 4.3.1.1 e 4.3.1.2), não foi observada a formação de etringita, possivelmente devido às análises de DRX só terem sido monitoradas até 2 horas e 30 minutos. Provavelmente após 6 horas e 30 minutos de hidratação (primeiro pico observado na Figura 4.61), para a amostra com maior quantidade de gipsita (1:1,9) poderiam ter sido observados picos de etringita nos difratogramas destas pastas .

Comparação C₃A ortorrômico - Relação C₃A:gipsita= 1:0,6 e 1:1,9

A Figura 4.62 apresenta gráficos com as curvas da evolução de calor e da quantidade total de calor liberado durante a hidratação de pastas de C₃A ortorrômico com gipsita, em duas proporções de mistura (1:1,9 e 1:0,6 – C₃A:gipsita), até 24 horas de hidratação.



(a)

(b)

Figura 4.62: curvas da taxa de calor (a) e da quantidade total de calor liberado (b) durante a hidratação de pastas de C₃A ortorrômico+gipsita, em dois proporcionamentos, até 24 horas de hidratação

As velocidades de reação para as pastas de C₃A ortorrômico e gipsita, nas duas proporções de mistura analisadas, foram bastante diferentes, na pasta com 1:0,6 (C₃A:gip), o calor total liberado foi cerca de 500 kJ/kg inferior que para a pasta com 1:1,9. No entanto, se considerarmos a etapa de desaceleração do primeiro pico e aceleração do segundo, assim como o período de indução, para ambas as pastas, este período foi o mesmo, correspondendo a minutos.

Observa-se a formação de um pico duplo no terceiro estágio da hidratação, que pode ser relacionado à formação de agulhas de etringita. Para a amostra 1:0,6, este pico apresenta maior taxa de liberação de calor, sendo, também, menor o tempo de aceleração e desaceleração da reação, possivelmente por terem ocorrido entre o C₃A e a etringita, decorrente do consumo total da gipsita durante as reações anteriores. O tempo de ocorrência dos picos II e III da amostra com relação 1:1,9 é mais extenso.

A partir das análises de DRX *in situ* (item 4.3.1.1 e 4.3.1.2), observa-se que, nas amostras com relação 1:1,9 após 3 horas e 20 minutos, ainda existia gipsita remanescente, já na amostra 1:0,6, com 2 horas e 20 minutos se observou o consumo total de gipsita. Correlacionando estes resultados aos observados nesta análise, verifica-se que a desaceleração do terceiro pico de calor ocorre neste mesmo período, podendo-se afirmar que após o período de dormência (formação de uma camada de etringita na superfície das partículas), o pico duplo (pico II) está relacionado às reações envolvendo a formação de

etringita (agulhas), pois ainda havia gipsita presente na mistura. A formação de monossulfoaluminato poderia ser correlacionada ao segundo pico após o período de dormência (pico III), no entanto, como nas análises de DRX, mesmo tendo feitas até 3 horas, não foram observados nos difratogramas os picos de monossulfoaluminato de cálcio hidratado, novos ensaios e mais prolongados deverão ser realizados para tirar esta dúvida.

4.3.2.3 Discussões

Como visto nas hipóteses apontadas por Glasser e Marinho (1984), a facilidade da liberação do íon Na^+ da estrutura do C_3A ortorrômbico, aumentando a dissolução dos aluminatos, eleva também o calor de hidratação, o que pode ser correlacionado à presença maior ou menor de sulfatos na mistura. Contrariamente ao que ocorreu na ausência de gipsita, as reações são mais enérgicas nas pastas com C_3A ortorrômbico quando comparado às pastas com C_3A cúbico.

Segundo Ramachandran et al. (2002), a formação dos picos nas análises térmicas geralmente são afetados pela relação água/materiais secos (a/ms), o tamanho da partícula dos aluminatos, temperatura, e a proporção de gipsita na mistura. O que para esta análise pode ter sido influenciada pela diferença diametral (diâmetro médio) de cada C_3A , sendo o ortorrômbico 26,7% menor que o cúbico (item 4.1.3.1). Também pelo excesso de água na pasta de C_3A cúbico, que ao invés do pré-estabelecido $a/ms=1,2$, por engano, foi utilizado 1,32.

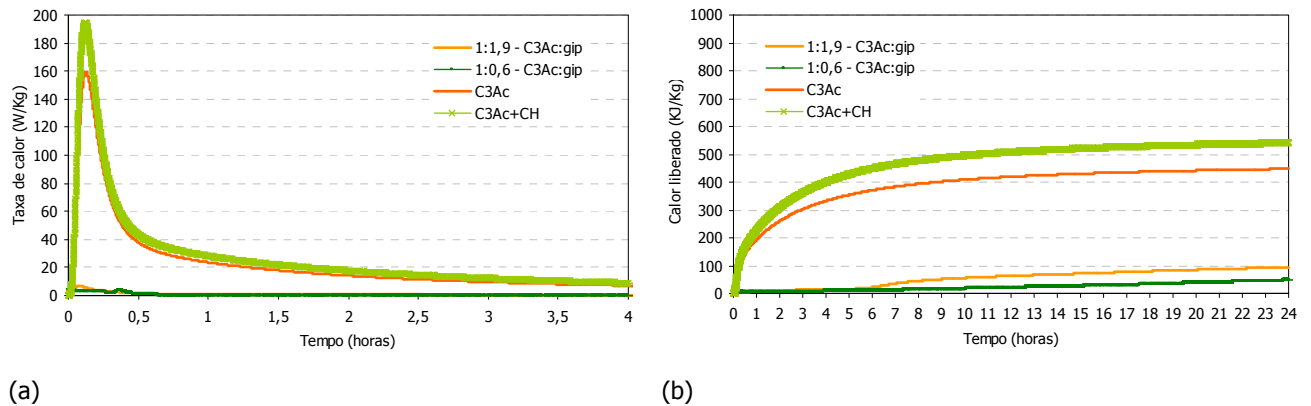
Em uma mistura de C_3A :gipsita – 1:0,083 e relação $a/ms=0,75$, Stephan e Wistuba (2006) observaram a hidratação de amostras de C_3A cúbico e ortorrômbico por calorimetria de condução. Nestas condições, o C_3A ortorrômbico, quando comparado ao C_3A cúbico, forma o segundo pico exotérmico mais rapidamente e a quantidade de calor liberado é maior durante as primeiras 3 horas de hidratação, após isso eles se equivalem. Os autores não verificaram a presença dos três picos exotérmicos observados nesta tese.

A teoria de Pommersheim e Chang (1988) se contrapõe de certa forma à apresentada por Scrivener (1984) que delimita os estágios da hidratação em 5, o que pode ser explicado por haverem mais fases envolvidas nas reações, por se tratar de análise da hidratação de cimento. Minard et al. (2007a) verificaram, em estudos de calorimetria, que o perfil da hidratação do C_3A com gipsita é similar ao apresentado por Pommersheim e Chang (1988). No entanto, nesta análise, este perfil só se aplica à amostra cúbica, visto que na ortorrômbica, ocorre a formação de três picos de liberação de calor.

4.3.2.4 Comparação dos resultados na ausência e na presença de gipsita

C₃A cúbico

Os gráficos da Figura 4.63 apresentam as curvas de taxa de calor e calor total liberado durante a hidratação de pastas de C₃A cúbico na ausência e na presença de gipsita.

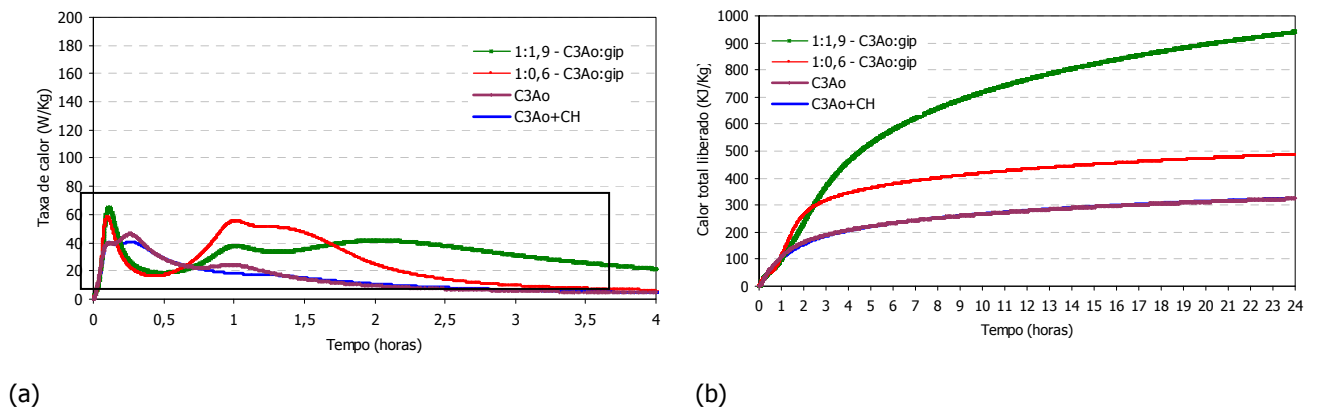


(a) (b)
 Figura 4.63: curvas da taxa de calor (a) e da quantidade total de calor liberado (b) durante a hidratação de pastas de C₃A:gipsita - 1:0,6, até 4 e 24 horas de hidratação

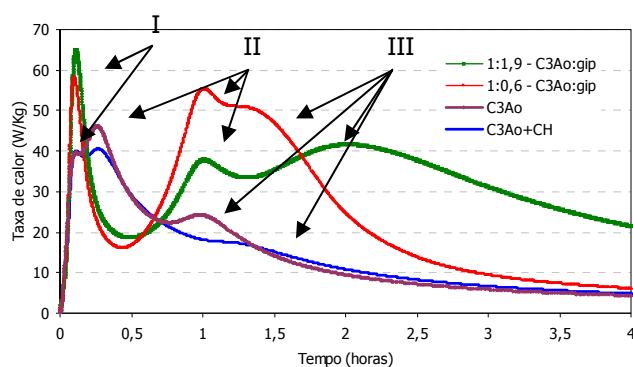
Observam-se as grandes diferenças (redução) no fluxo de calor e na quantidade total de calor liberado, quando teores de gipsita são adicionados às pastas de C₃A. Percebe-se que a gipsita é efetiva na redução das reações, diminuindo o calor de hidratação das pastas, e permitindo a formação da etringita.

C₃A ortorrômbico

Os gráficos da Figura 4.64 apresentam as curvas de taxa de calor e calor total liberado durante a hidratação de pastas de C₃A ortorrômbico na ausência e na presença de gipsita.



(a) (b)



(c)

Figura 4.64: curvas da taxa de calor (a) e (c) e da quantidade total de calor liberado (b) durante a hidratação de pastas de C_3A :gipsita - 1:0,6, em idades diferenciadas de hidratação

Por motivos práticos a gipsita é utilizada na moagem do clínquer para retardar as reações do C_3A com a água (formação instantânea de aluminatos), produzindo assim, cimentos que possibilitem misturas trabalháveis por um determinado tempo. Então, quando se analisam gráficos da evolução de calor de pastas com e sem gipsita, espera-se que a gipsita, por meio sua reação com o C_3A , forme uma camada de etringita microcristalina contornando os grãos, e que isso, por um determinado tempo (enquanto houver sulfatos disponíveis para esta reação), retarde as reações do C_3A com a água.

Contradizendo as expectativas, as pastas com C_3A ortorrômbico e gipsita, apresentaram uma taxa de calor mais elevada que as pastas sem gipsita. A gipsita aumenta a intensidade do primeiro pico, mas reduz a intensidade do segundo e terceiro picos. Pelo fato de aumentar a largura desses dois picos, a gipsita resulta em maior área sobre as curvas e, portanto, maior calor total liberado.

Por outro lado, o período de indução, necessário para que a matriz cimentícia permaneça trabalhável (tempo de pega), ocorreu somente nas amostras com adição de gipsita. Desta forma a gipsita funciona como um otimizador das reações de hidratação, com conseqüências no tempo de pega (maior tempo de pega = retardador). Então, mesmo que o calor total liberado tenha sido maior, este período só ocorreu nas amostras com gipsita.

Além disso, observa-se:

- a presença de três picos de calor (identificados por setas) para as quatro pastas;

- para amostra de C_3A ortorrômbico com adição de CH na água de amassamento, estes picos são menos intensos, sendo o pico I mais intenso para a pasta 1:1,9 ($C_3A_o:gip$), e os picos II e III mais intensos para a pasta 1:0,6 ($C_3A_o:gip$).
- que os picos iniciais das pastas com gipsita foram mais agudos e houve um período mais longo entre o pico I e o II, que poderia ser atribuído ao período de indução ou dormência, com formação da camada barreira de etringita.

Considerando a formação dos três picos, pode-se sugerir que, mesmo formando aluminatos hidratados, que teoricamente deveriam ser formados com uma taxa maior de evolução de calor, a adição de hidróxido de cálcio à água da mistura reduziu esta taxa de calor da pasta com C_3A ortorrômbico, muito mais que a gipsita. Isto é, a formação dos produtos sem sulfatos na estrutura liberaram menos calor. No entanto, como não foi feita análise de DRX nestas amostras, não se pode comprovar qual fase foi formada, mas devido à ausência de sulfatos na mistura, acredita-se serem aluminatos de cálcio hidratados.

4.3.2.5 Discussões

O primeiro apontamento que deve ser feito é relacionado às grandes diferenças observadas neste experimento para cada tipo de C_3A . Na ausência de gipsita as reações de hidratação no C_3A cúbico são mais intensas do que as que ocorrem no C_3A ortorrômbico, liberando maior quantidade de calor, verificando-se que para ambas elas ocorrem nos primeiros instantes da mistura com a água.

Na presença de gipsita aparentemente, no início a velocidade das reações é a mesma, mas os cristais que se formam ao redor do C_3A cúbico, pela reação deste aluminato com a gipsita, imediatamente paralisam a reação porque este C_3A parece ser menos solúvel. Este fato não impede a continuação da reação do C_3A ortorrômbico. Nota-se a que a gipsita não é efetiva na redução da quantidade de calor liberado na reação com C_3A ortorrômbico, funcionando aparentemente como um otimizador das reações.

Para estas análises devem ser considerados vários fatores: primeiro que a partícula do C_3A ortorrômbico possuía um diâmetro médio 26,7% menor que a do cúbico; outro importante fato é que a amostra do C_3A ortorrômbico, como visto na Fase 1, possivelmente tenha sido formada nas partículas, uma capa hidratada pela umidade do ar e carbonatado, visto que esta estava com 2 anos e 8 meses (na análise termogravimétrica, a perda de massa total da amostra ortorrômbica foi de 9%). Este fato pode ter levado a diferentes resultados dos que

poderiam ser obtidos se a amostra tivesse sido recém adquirida, já que esta amostra, em todas as análises realizadas, se mostrou mais sensível às condições do ambiente que a amostra cúbica.

Por outro lado, na análise de DRX, das pastas de C₃A ortorrômbico com gipsita (Fase 3), foi observada a formação de etringita nos primeiros minutos de análise da hidratação (amostra anidra com 2 anos). Além disso, 25°C é uma temperatura considerável. Nas análises realizadas no XM-1 e XPD, a temperatura média durante a análise era 20±1°C, sendo que esta temperatura mais elevada poderia ter facilitado as reações de hidratação na análise calorimétrica.

Estas considerações sobre as diferenças na hidratação do C₃A ortorrômbico em presença de gipsita, quando analisadas sob o ponto de vista prático, destacam a importância da **continuação** de pesquisas no sentido de esclarecer o **real** comportamento do C₃A ortorrômbico agindo **sinergicamente** com as demais fases do clínquer. Além disso, demonstra a importância de análises quanto ao teor ótimo de sulfatos, ou outro material, que se comporte garantindo trabalhabilidade e condições de utilização do cimento, que tenha esta fase (ortorrômbica) em sua composição.

4.3.3 Análise termogravimétrica

As Tabelas 4.4 e 4.5 apresentam um resumo dos resultados da análise termogravimétrica das pastas analisadas por calorimetria de condução (item anterior) para as amostras misturadas com C₃A cúbico e ortorrômbico, respectivamente.

É importante lembrar que depois de concluído o ensaio de calorimetria, as pastas de C₃A foram deixadas em repouso por 2 dias, totalizando 3 dias de hidratação, e nesta idade que foram realizadas as análises termogravimétricas.

Tabela 4.4: resumo dos resultados de TG para cada pasta de C₃A cúbico

C ₃ A cúbico							
pastas com gipsita				pastas sem gipsita			
C ₃ A:gip (1:1,9)		C ₃ A:gip (1:0,6)		C ₃ A		C ₃ A água saturada com cal	
pico	perda de massa	pico	perda de massa	pico	perda de massa	pico	perda de massa
(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)
151,1	6,08	152,8	2,84				
185,9	7,65	176,2	4,69	172	0,62		
				192,3	1,52	197,4	1,30
274,5	0,41	281,0	1,09				
				328,5	11,67	332,3	6,89
428,4	0,07	444,2	0,19				
				501,7	2,60	506,3	1,60
719,3	0,20	740,3	0,04				
838,3	0,08	836,6	0,05				
	15,79		11,83		20,19		11,66

Tabela 4.5: resumo dos resultados de TG para cada pasta de C₃A ortorrômbo

C ₃ A ortorrômbo							
pastas com gipsita				pastas sem gipsita			
C ₃ A:gip (1:1,9)		C ₃ A:gip (1:0,6)		C ₃ A		C ₃ A água saturada com cal	
pico	perda de massa	pico	perda de massa	pico	perda de massa	pico	perda de massa
(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)
				121,5	2,16	116,8	1
156,0	3,06	150,1	3,25				
175,0	2,13						
192,1	2,07			181,7	0,83	173,8	0,18
		217,7	7,38	198	0,52	201,7	0,23
291,1	8,68	297,6	7,24				
				326,5	10,87	327,2	4,90
		477,5	0,84	476,7	3,07	476,9	1,34
760,0	1,20	758,0	1,90				
				784,9	1,00	810	0,51
		930,9	0,20				
	19,68		22,85		20,32		8,93

Com base em Taylor (1990), Jambor (1980), Silva (2001) e Ramachandran et al. (2002) é possível a identificação de alguns eventos ocorridos durante o aquecimento das amostras:

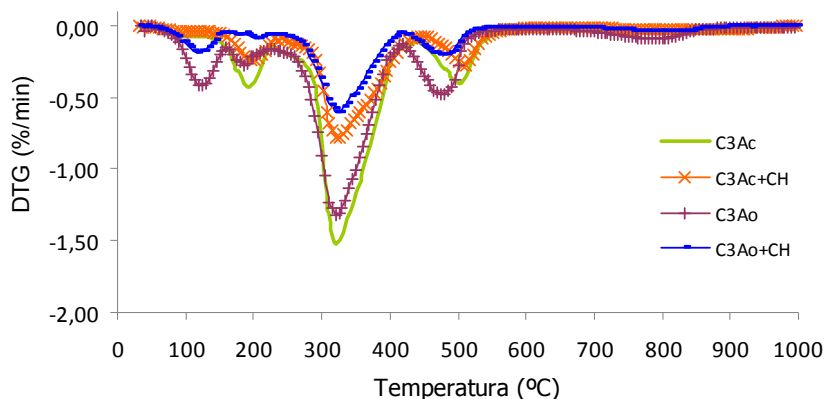
- a) liberação da água evaporável e parte da água interlamelar das fases hidratadas, em temperaturas próximas a 110 -120°C;
- b) desidratação parcial da fase AFt entre 140° a 150°C.
- c) decomposição da fase hexagonal C_2AH_8 a 140° a 185°C;
- d) desidratação parcial da fase AFm entre 185° a 200°C.
- e) decomposição da fase hexagonal C_4AH_{13} a 240° a 285°C;
- f) decomposição do C_3AH_6 entre 250° a 310°C.
- g) decomposição do hidróxido de cálcio no intervalo de temperatura de 425° a 550°C; Taylor (1990) destaca que a fase AFm pode apresentar perdas de massa neste mesmo intervalo.
- h) decomposição de fases carbonáticas na faixa de temperatura entre 550 e 850°C.

Em seguida serão analisados os gráficos.

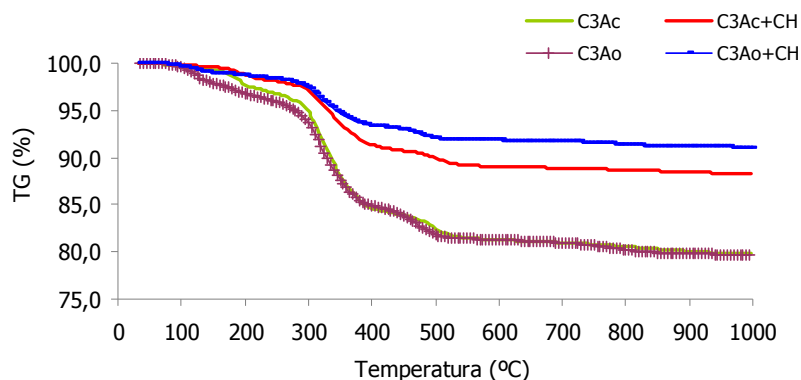
4.3.3.1 Na ausência de gipsita

Comparação C_3A cúbico e ortorrômbico– com e sem saturação de CH na água

O gráfico da Figura 4.66 apresenta as curvas DTG e TG para as pastas de C_3A cúbico e ortorrômbico com a água da mistura saturada ou não por hidróxido de cálcio.



(a)



(b)

Figura 4.66: curvas comparativas de DTG (a) e TG (b) das pastas de C_3A cúbico e ortorrômbico com e sem saturação de CH na água da mistura

Todas as pastas na ausência de gipsita apresentaram os picos nas mesmas temperaturas, sendo eles:

- pico em quase 200°C , referente à decomposição das fases hexagonais (C_2AH_8), com maiores perdas de massa para as pastas sem adição de CH na água de mistura, para o C_3A cúbico e ortorrômbico;
- entre 300°C e 350°C , referente à decomposição do C_3AH_6 , sendo que as pastas que apresentaram maiores perdas de massa foram as sem adição de CH na água da mistura; sendo 11,67% e 10,87% para as pastas de C_3A cúbico e C_3A ortorrômbico, respectivamente;
- entre 470°C e 510°C , referente à decomposição do hidróxido de cálcio, com maiores perdas de massa para as pastas sem adição de CH. Deve-se considerar as perdas de massa nesta faixa de temperatura já na análise de TG da amostra anidra, nesta mesma idade de análise.

As pastas com C_3A ortorrômbico ainda apresentaram picos da liberação da água interlamelar entre 110°C e 120°C , e da decomposição de fases carbonáticas em temperatura acima de 780°C . Estes mesmos picos foram observados nas amostras anidra com 2 anos e 6 meses após a compra.

4.3.3.2 Na presença de gipsita

Comparação C₃A cúbico e ortorrômbico - Relação C₃A:gipsita= 1:0,6 e 1:1,9

O gráfico da Figura 4.65 apresenta as curvas DTG e TG para as pastas de C₃A cúbico e gipsita nas relações de mistura 1:0,6 e 1:1,9 – C₃A:gipsita.

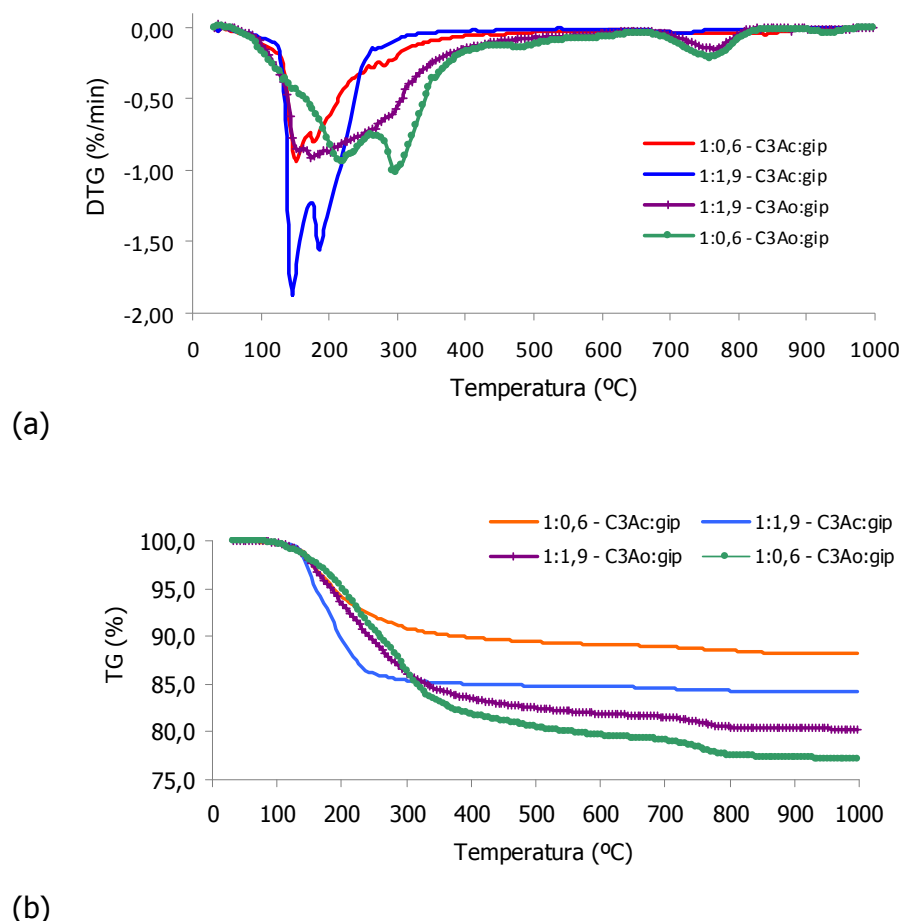


Figura 4.65: curvas comparativas de DTG (a) e TG (b) das pastas de C₃A cúbico e ortorrômbico com gipsita

A presença das fases AFt e AFm foram detectadas em todas as pastas analisadas, sendo que a desidratação parcial destas foi maior para a pasta 1:1,9-C₃A cúbico:gipsita, sendo que as curvas das pastas com C₃A ortorrômbico são menos definidas. A ausência de eventos mais nítidos de decomposição dessas fases no C₃A ortorrômbico, provavelmente à presença de outras fases no sistema que decompõem na mesma faixa de temperatura, e presença de fases AFm de diferentes composições ou na forma de solução sólida com outros compostos (Taylor, 1990 *apud* Silva, 2001). Além disso, considerando que as amostras estavam com 3 dias de hidratação, pode-se sugerir que as reações na amostra ortorrômbica por serem mais

rápidas que na amostra cúbica, possibilitam transformações mais rápidas na amostra. As perdas de massa foram:

- Para fase AFt, 1:1,9 - C₃A cúbico:gipsita, 6,08%, enquanto que para as demais pastas foi cerca de 3,0%.
- Para a fase AFm, 1:1,9 - C₃A cúbico:gipsita foi 7,65%, enquanto que para as outras pastas entre 4,69% (1:0,6 - C₃A cúbico:gipsita), 2,13% (1:1,9 - C₃A ortorrômbico:gipsita), não sendo, esta fase, verificada na pasta 1:0,6 - C₃A ortorrômbico:gipsita.

Ainda pode ser observada a decomposição da fase C₃AH₆, no intervalo de temperatura de 270° - 300°C para as pastas, tendo maiores perdas as pastas com C₃A ortorrômbico (7% a 8%).

As perdas de massa referente à decomposição do hidróxido de cálcio foram mínimas, sendo 0,84%, para o C₃A ortorrômbico (1:0,6), 0,19% e 0,07% para o C₃A cúbico (1:0,6 e 1:1,9, respectivamente. A pasta com C₃A ortorrômbico (1:1,6), não apresentou nenhuma perda de massa nestas temperaturas (425° a 550°).

No entanto as pastas com C₃A ortorrômbico (1:0,6 e 1:1,9) apresentaram, diferentemente que as pastas com C₃A cúbico, perdas de massa de 1,2% e 1,9% referente a descarbonatação de fases carbonáticas entre 700° e 800° C.

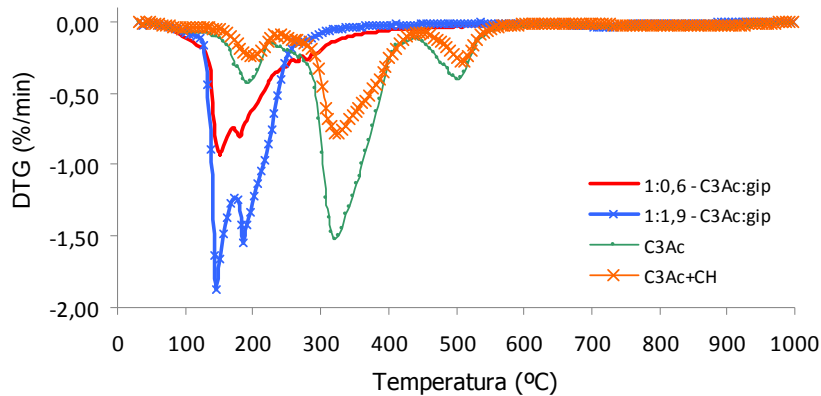
Considerando que estas amostras estavam com 3 dias de hidratação, pode-se afirmar que realmente houve a formação de monossulfoaluminato na reação do C₃A cúbico e do ortorrômbico com gipsita, em ambas as proporções de mistura.

4.3.3.3 Comparação dos resultados na ausência e na presença de gipsita

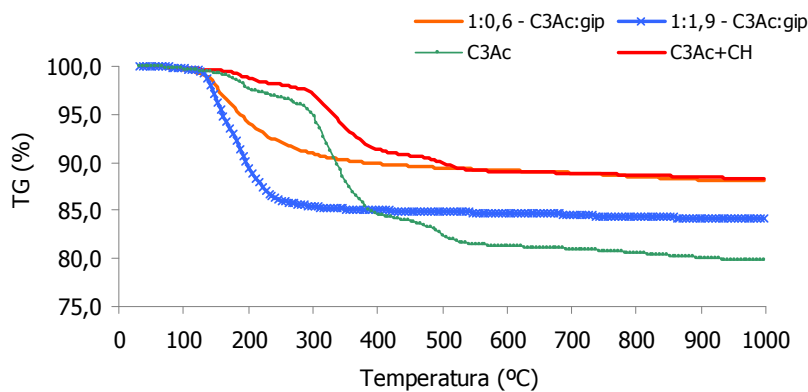
C₃A cúbico

O gráfico da Figura 4.67 apresenta as curvas DTG e TG para as pastas de C₃A cúbico na ausência e na presença de gipsita.

Podem ser observados picos de desidratação e decomposição diferenciados para cada tipo de pasta, o que comprova a formação de produtos distintos durante a hidratação. As maiores perdas de massa para as pastas com adição de gipsita são na desidratação parcial da etringita e monossulfoaluminato, enquanto que para as pastas sem adição de gipsita são na decomposição do aluminato de cálcio hidratado (C₃AH₆).



(a)



(b)

Figura 4.67: curvas comparativas de DTG (a) e TG (b) das pastas de C_3A cúbico com e sem gipsita

C_3A ortorrômbico

O gráfico da Figura 4.68 apresenta as curvas DTG e TG para as pastas de C_3A ortorrômbico na ausência e na presença de gipsita.

O comportamento das pastas de C_3A ortorrômbico na ausência de gipsita é idêntico (mesmo perfil), apenas com diferenças nas quantidades de perdas de massa, sendo estas maiores para as pastas sem CH na água da mistura. Este resultado comprova o retardo das reações observadas na análise calorimétrica, para formação dos produtos de hidratação quando a mistura é feita com água saturada de CH.

Já as pastas com gipsita, para cada proporção de mistura de materiais, não apresentaram o mesmo perfil, nas temperaturas até 300°C. Além disso, a partir desta análise, observando o perfil e as perdas de massa das pastas com e sem gipsita, se comprova que produtos de hidratação diferentes foram formados. Desta forma, se comprova que os três picos

observados na análise calorimétrica são típicos da amostra ortorrômbica, mesmo com a formação de produtos diferenciados durante a hidratação, devido à presença ou não de gipsita.

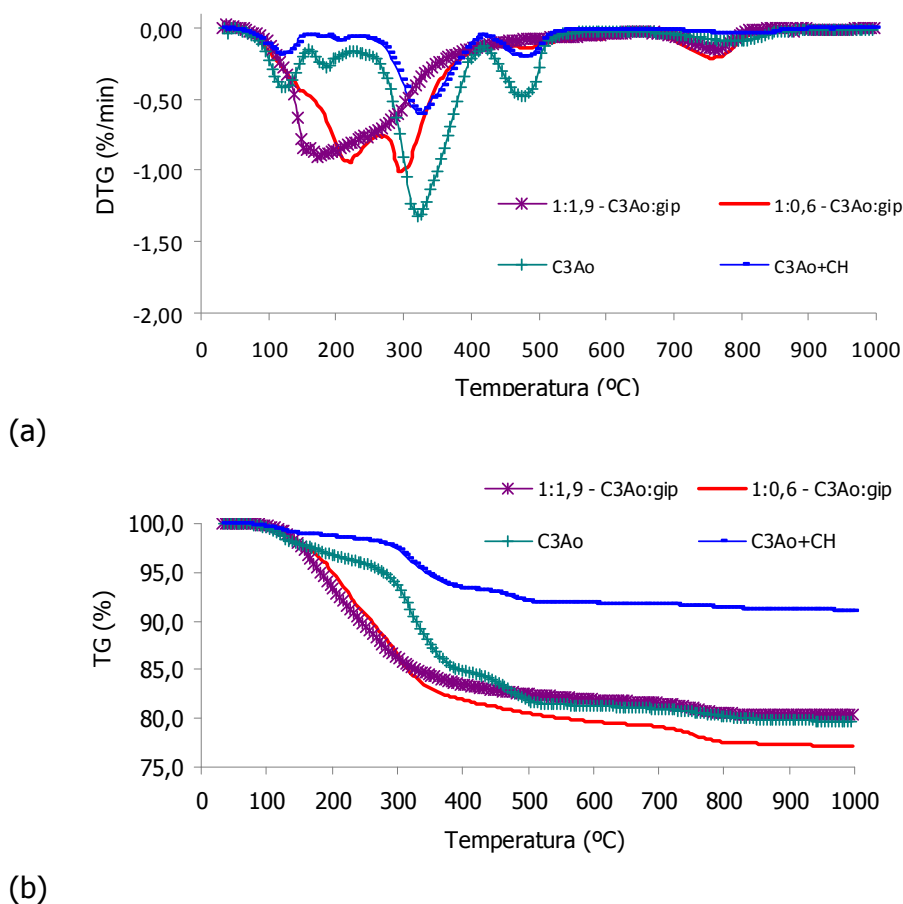


Figura 4.68: curvas comparativas de DTG (a) e TG (b) das pastas de C_3A ortorrômbico com e sem gipsita

4.3.4 Considerações da Fase 3

Ao final desta Fase deve-se destacar a importância de realizar paralelamente ensaios com mesma proporção de materiais nas misturas. Através dos ensaios de DRX *in situ*, observou-se a formação dos picos cristalinos da etringita, bem como a dissolução da gipsita e dos aluminatos ao longo do tempo. Com as análises de calorimetria, obtiveram-se informações mais detalhadas do início das reações, da taxa de calor e do calor total liberado. Já com as análises termogravimétricas pôde-se observar a liberação de água evaporável e parte da água interlamelar das fases hidratadas, a decomposição e a desidratação parcial das fases presentes nas pastas após a hidratação por 3 dias. Foi confirmada assim, a presença de determinadas fases observadas nas demais análises desta Fase do estudo.

Observou-se o comportamento diferenciado de cada pasta, dependendo da proporção de materiais na mistura, bem como as diferenças na hidratação do C_3A ortorrômbico, quando comparado ao cúbico, na presença e na ausência de gipsita.

Como afirmado por diversos pesquisadores (Odler e Abdul Maula, 1983; Taylor, 1990; Ramachandran et al. 2002, entre outros) as técnicas que envolvem eventos térmicos no estudo da hidratação são muito mais sensíveis e de resposta quantitativa mais rápida que técnicas por análise de imagens, DRX, entre outras, mostrando-se um poderoso método de análise da hidratação de fases do cimento.

4.4 FASE 4 – ANÁLISE DOS PRODUTOS FORMADOS E MÓDULO DE ARMAZENAMENTO

Os resultados obtidos na análise dos produtos formados e módulo de armazenamento das pastas de C_3A cúbico e ortorrômbico, na relação $C_3A:gipsita = 1:1,9$, com redução no teor de água da mistura ($a/mat. sec=0,6$), são apresentados a seguir. Para a análise de MEV e DRX, também são apresentados os resultados obtidos nas pastas com adição de 10% de hidróxido de cálcio (CH).

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios X

A Figura 4.69 (as setas indicam os limites das fôrmas) apresenta o aspecto das pastas de cada C_3A , após curadas em câmara úmida por 7 dias. Percebe-se a retração da pasta com o C_3A cúbico, e expansão da pasta com o C_3A ortorrômbico. A pasta de C_3A cúbico ainda estava úmida com 14 dias de hidratação. As mesmas características foram observadas por Black et al. (2006), sendo que os autores utilizaram material proveniente do mesmo laboratório em que foram adquiridas as amostras para este estudo. A pasta de C_3A ortorrômbico apresentava-se totalmente endurecida.

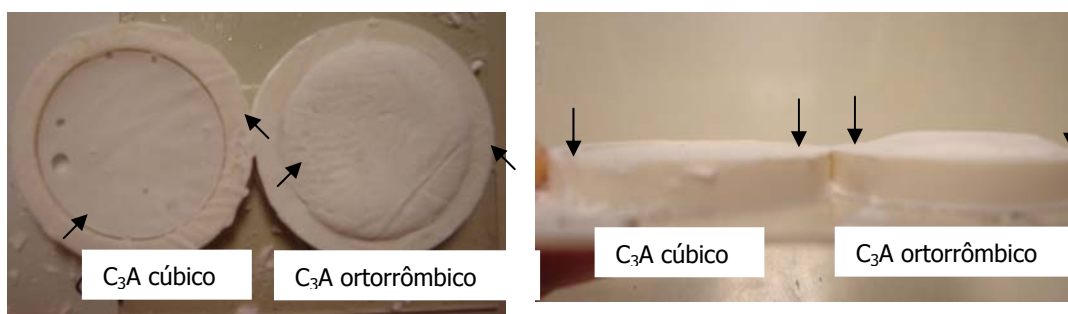


Figura 4.69: aspecto das pastas de C_3A (cúbico e ortorrômbico) e gipsita na ausência de CH curadas por 7 dias

4.4.1.1 C₃A cúbico

As Figuras 4.70 e 4.71 apresentam as micrografias do MEV por elétrons secundários da pasta de C₃A cúbico, gipsita e água, hidratada por 7 e 14 dias, respectivamente.

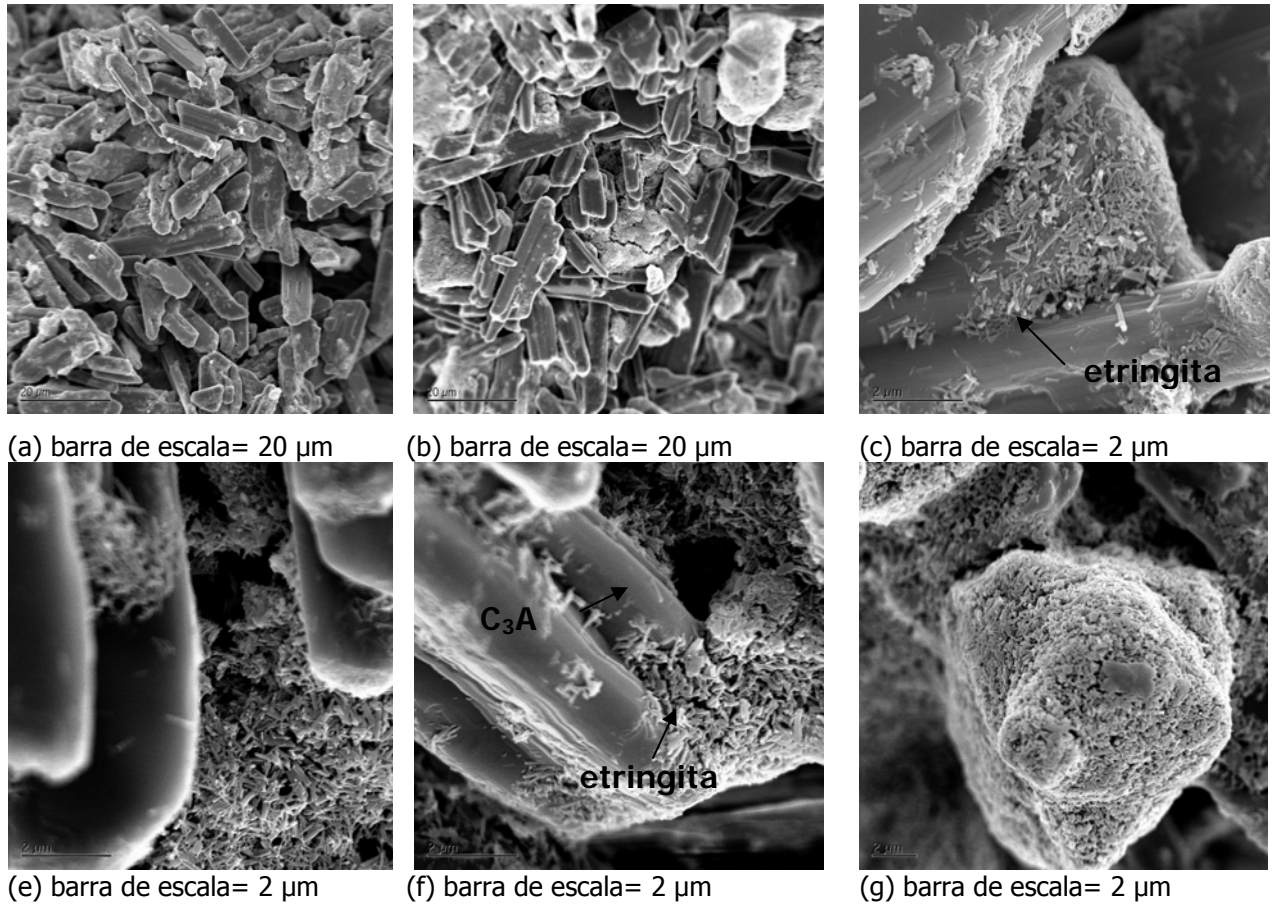


Figura 4.70: micrografias da pasta de C₃A cúbico + gipsita + água com 7 dias, visualização do C₃A cúbico, gipsita e cristais de etringita

Analisando-se estas imagens e as comparando com as imagens do C₃A cúbico anidro (Figura 4.14 a), pode se dizer que a formação de cristais de etringita é vista perto dos grãos e cobrindo as partículas de C₃A. As partículas maiores e tubulares são de gipsita, que ainda não foram consumidas, como confirmado nos difratogramas. As agulhas cristalinas de etringita são geralmente menores que 0,5 μm em comprimento, em ambas as idades. O mesmo comportamento é observado na amostra com 14 dias (Figura 4.71).

As imagens demonstram que aos 7 e 14 dias ainda havia gipsita e C₃A remanescente nesta amostra. A confirmação de que as fases vistas nas micrografias são etringita, C₃A cúbico e gipsita foi obtida a partir de difração de raios X (Figura 4.72).

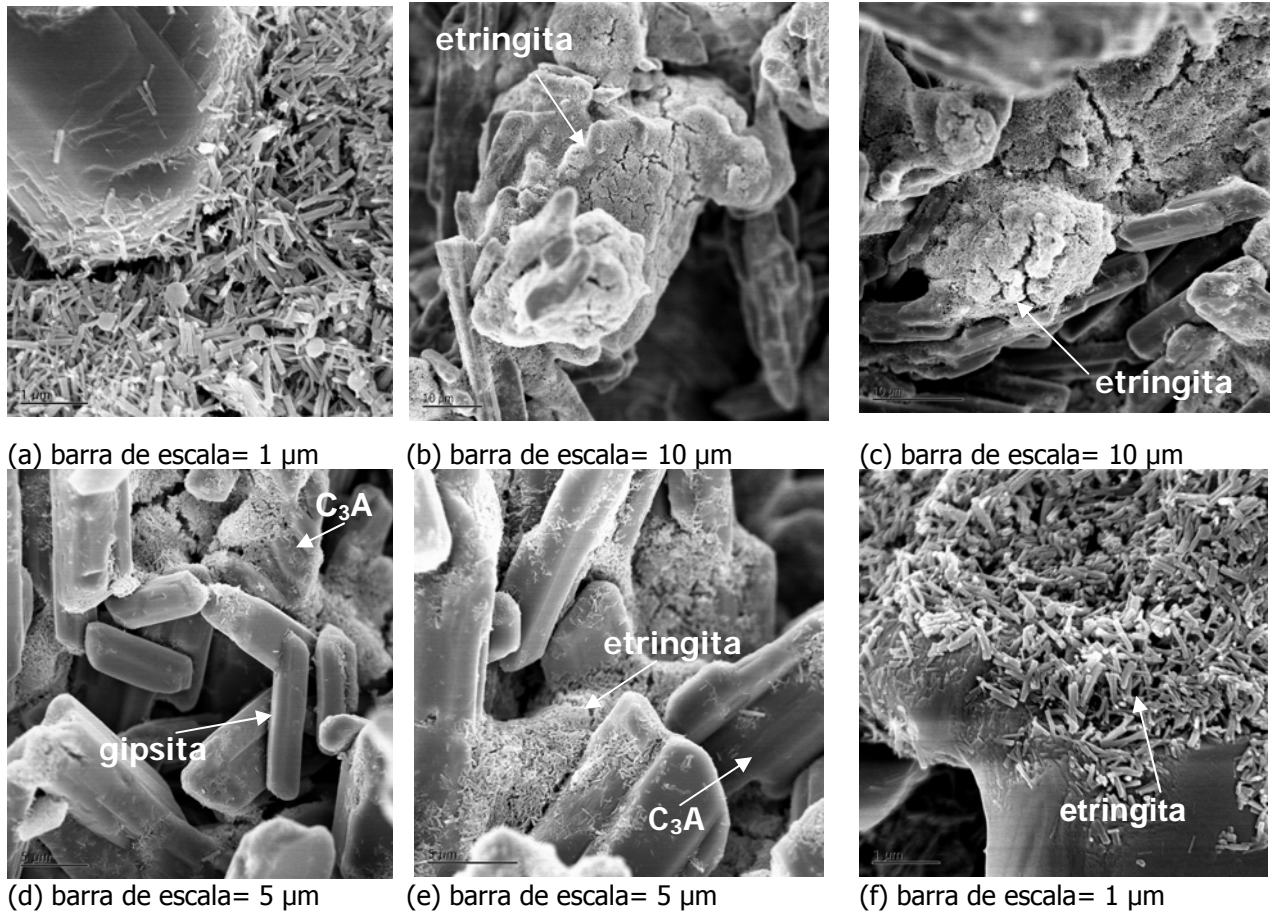


Figura 4.71: micrografias da pasta de C₃A cúbico + gipsita + água com 14 dias, visualização do C₃A cúbico, gipsita e cristais de etringita

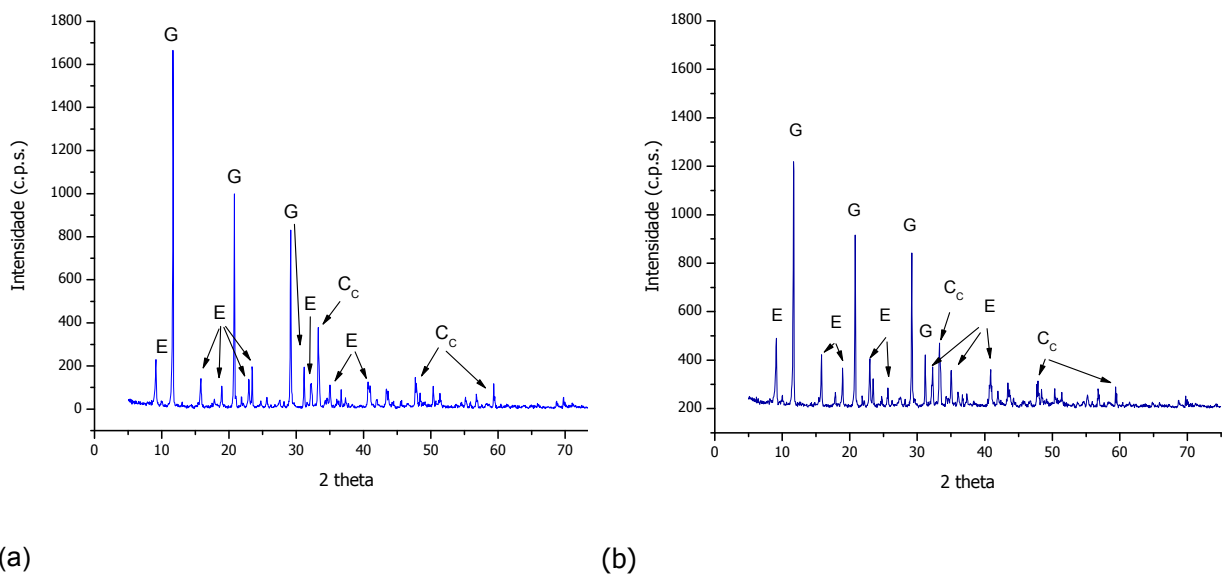


Figura 4.72: difratogramas da pasta de C₃A cúbico + gipsita + água, aos (a) 7 dias e (b) 14 dias. Onde: E=etringita; G=gipsita; C_c=C₃A cúbico

Como no item 4.3.2.2, com 6 horas e meia de análise se observou um pico exotérmico, na análise calorimétrica. Este foi correlacionado à retomada das reações (liberando calor) e formação de agulhas de etringita na amostra, o que corrobora com os resultados observados a partir dos difratogramas desta Fase do estudo, que após 14 dias, ainda não havia sido determinada a presença do monossulfoaluminato de cálcio hidratado, nas pastas.

4.4.1.2 C₃A cúbico com adição de 10% de CH

As imagens das pastas na mesma proporção de mistura que as apresentadas anteriormente, mas com a adição de 10% de CH são apresentadas, para as idades de 7 e 14 dias de hidratação (Figuras 4.73 e 4.74, respectivamente), bem como seus difratogramas (Figura 4.75).

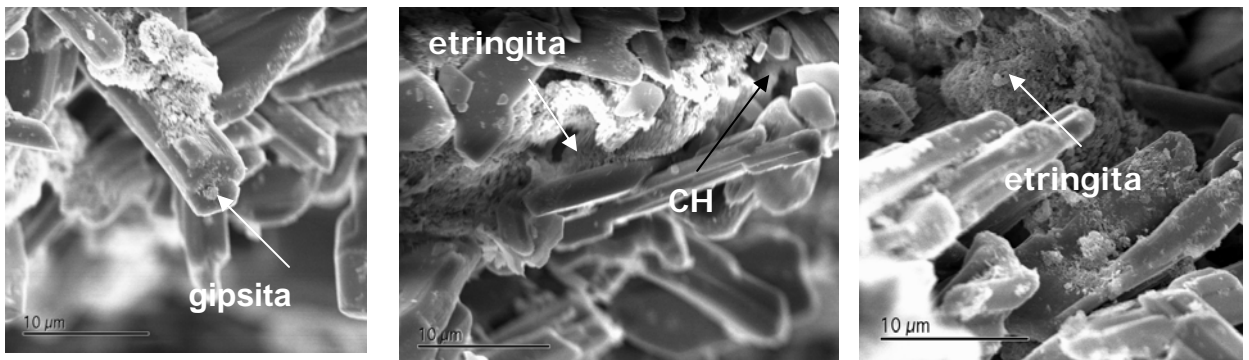
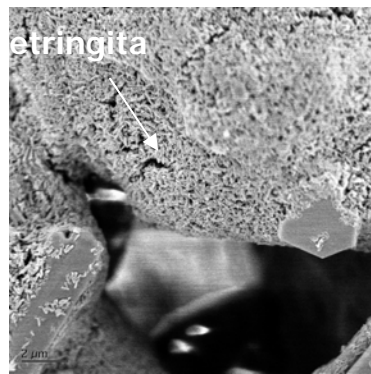


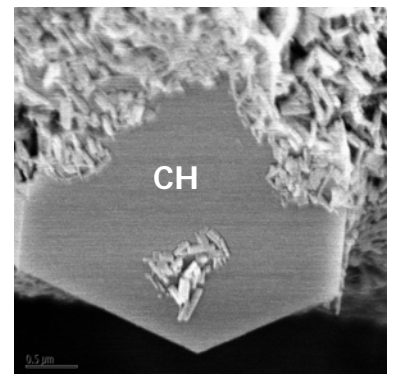
Figura 4.73: micrografias da pasta de C₃A cúbico + gipsita + 10% CH + água com 7 dias, visualização do C₃A cúbico, gipsita e cristais de etringita. Barras de escala de 10 µm.



(a) barra de escala= 10 µm



(b) barra de escala= 2 µm



(c) barra de escala= 0,5 µm

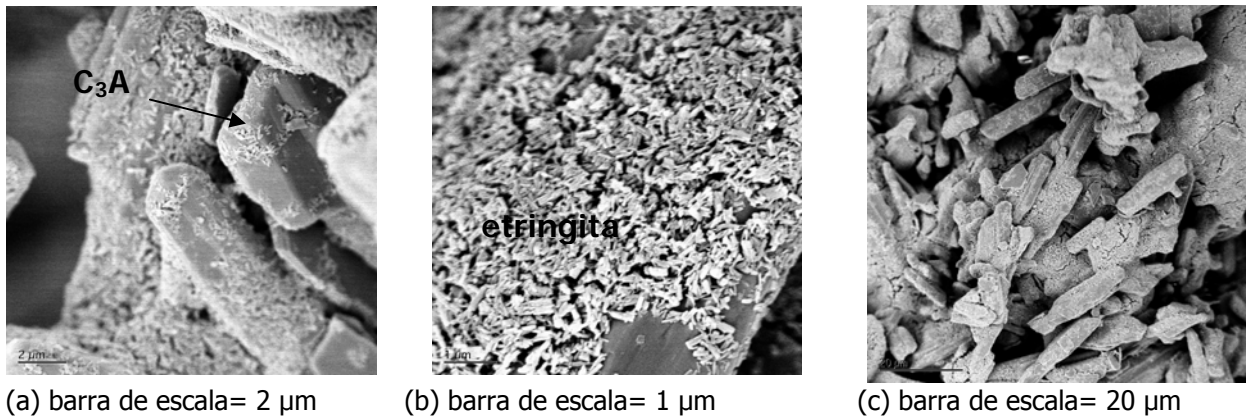


Figura 4.74: micrografias da pasta de C_3A cúbico + gipsita + 10% CH + água com 14 dias, visualização do C_3A cúbico, gipsita e cristais de etringita

Observa-se a formação de cristais aciculares de etringita, com as mesmas características das apresentadas pelas pastas na ausência de CH, no entanto, com a formação de cristais de menor tamanho e espessura, aparentemente em menor quantidade, bem como a presença de gipsita e C_3A cúbico remanescentes e a formação de CH e etringita nas imagens e nos difratogramas.

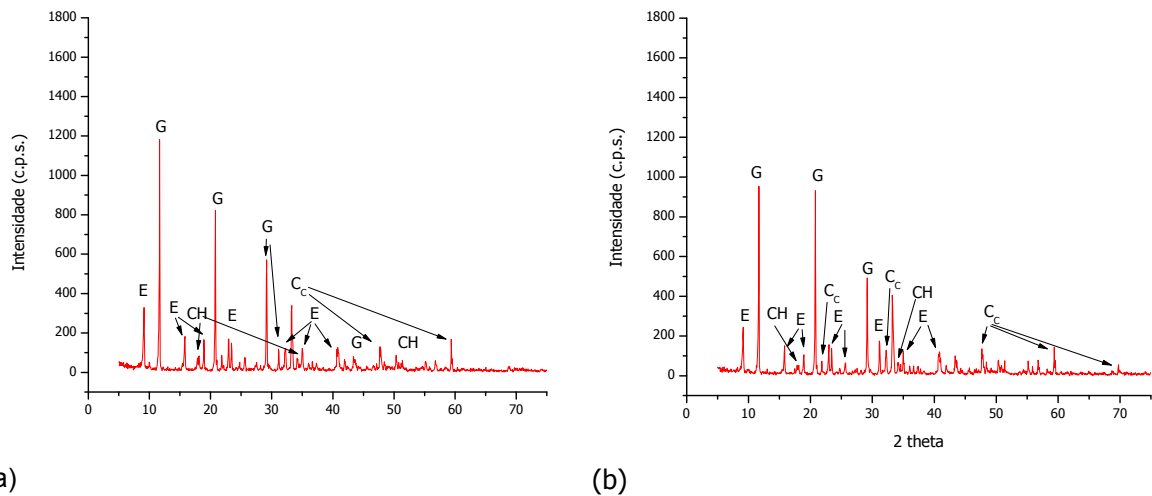
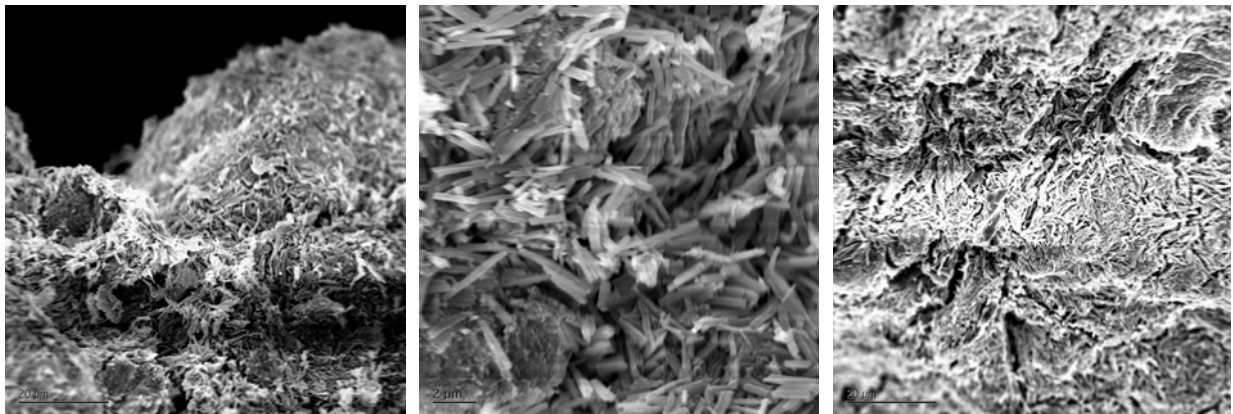


Figura 4.75: difratogramas da pasta de C_3A cúbico + gipsita + 10% CH + água, aos (a) 7 dias e (b) 14 dias. Onde: E=etringita; G=gipsita; $C_c=C_3A$ cúbico e CH=hidróxido de cálcio.

A partir da análise destas imagens, e dos difratogramas, sugere-se que a adição de CH retarda a hidratação das pastas de C_3A cúbico e gipsita.

4.4.1.3 C_3A ortorrômbico

As Figuras 4.76 e 4.77 apresentam as micrografias da pasta de C_3A ortorrômbico, gipsita e água, nas amostras com 7 e 14 dias, respectivamente.

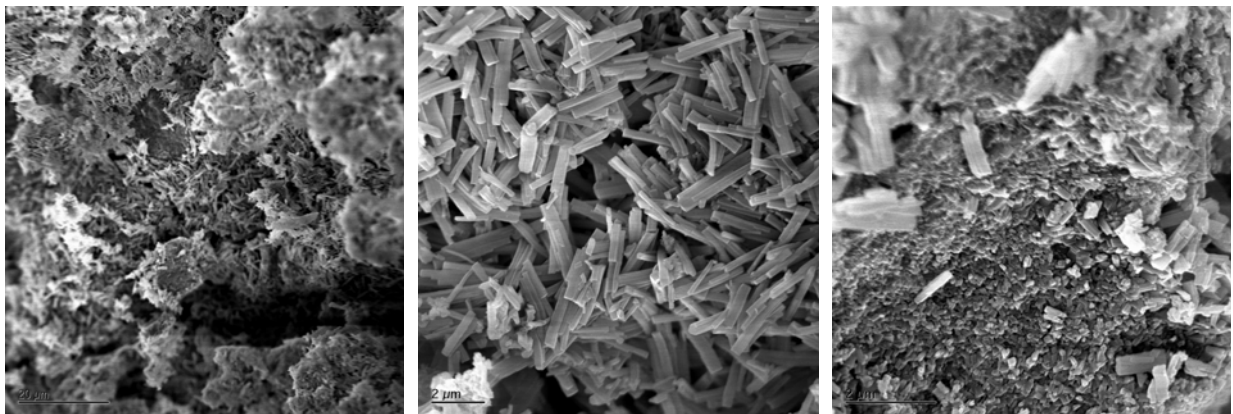


(a) barra de escala= 20 µm

(b) barra de escala= 2 µm

(c) barra de escala= 20 µm

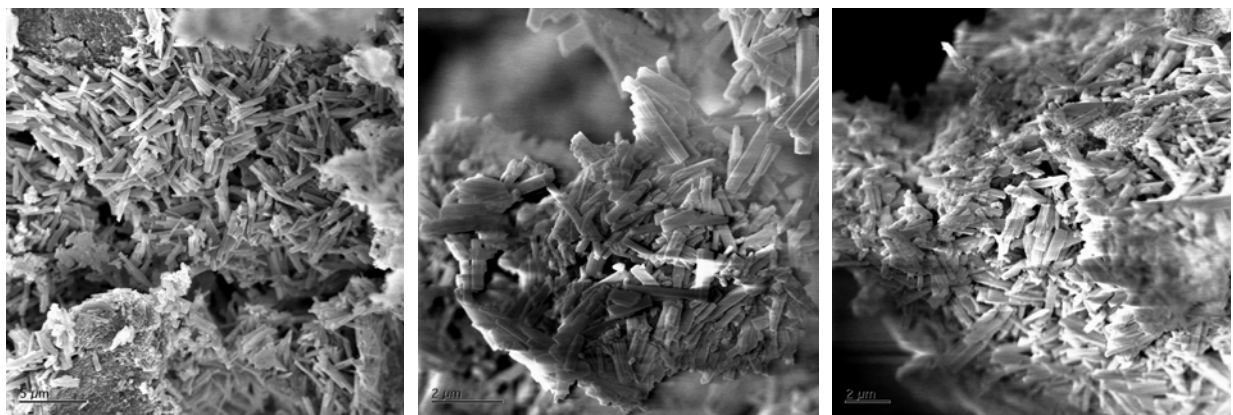
Figura 4.76: micrografias da pasta de C_3A ortorrômbico + gipsita + água com 7 dias, visualização dos cristais de etringita



(a) barra de escala= 20 µm

(b) barra de escala= 2 µm

(c) barra de escala= 2 µm



(d) barra de escala= 5 µm

(e) barra de escala= 2 µm

(f) barra de escala= 2 µm

Figura 4.77: micrografias feitas em MEV da pasta de C_3A ortorrômbico + gipsita + água com 14 dias, visualização dos cristais de etringita

As imagens indicam que aos 7 dias a amostra aparentemente não continha gipsita visível, e estes resultados podem ser comprovados pelos difratogramas da Figura 4.78. A formação de etringita pode ser vista pela dissolução completa do C_3A ortorrômbico com conseqüente precipitação de cristais de etringita. Em ambas as idades, o comprimento dos cristais de

etringita é de aproximadamente entre 1 a 2 μm . Nesta amostra as agulhas de etringita parecem ser maiores que as formadas na pasta com C_3A cúbico na ausência e na presença de CH (Figuras 4.70, 4.71, 4.73 e 4.74).

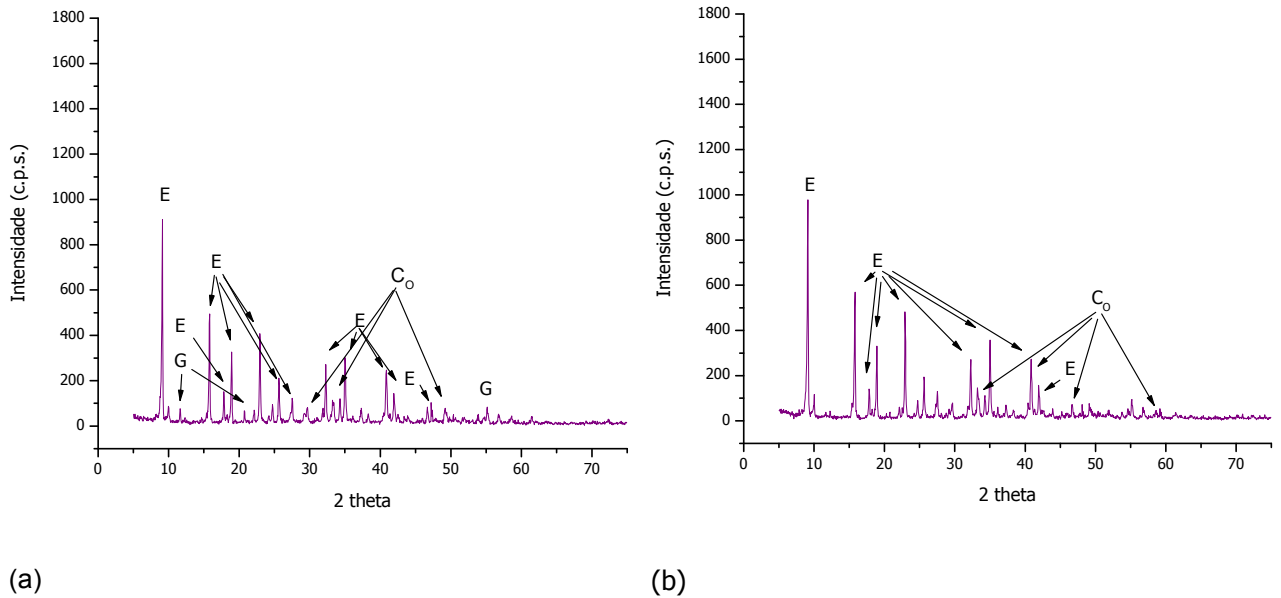
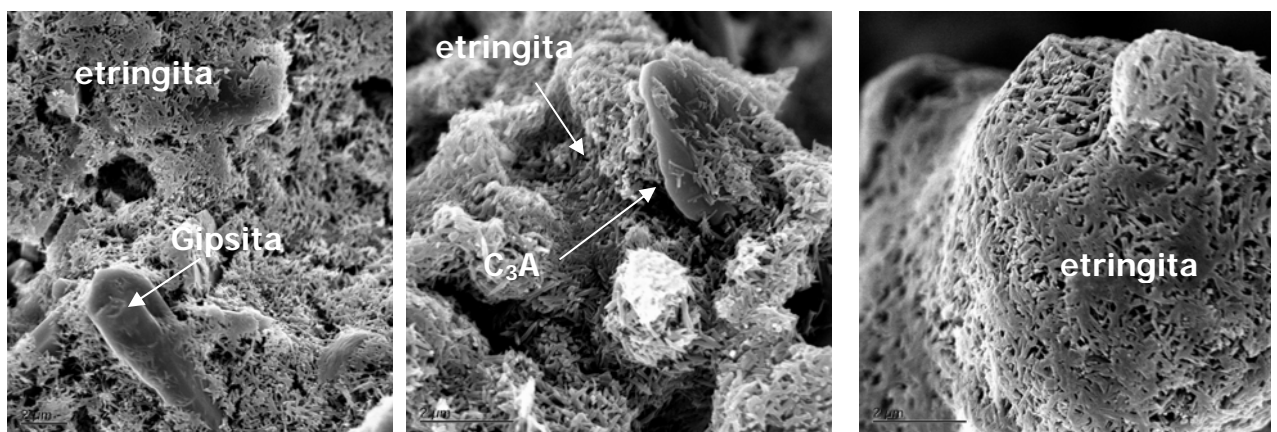


Figura 4.78: difratogramas da pasta de C_3A ortorrômbico + gipsita + água, aos (a) 7 dias e (b) 14 dias. Onde: E=etringita; G=gipsita; C_o = C_3A ortorrômbico.

4.4.1.4 C_3A ortorrômbico com adição de 10% de CH

A Figura 4.79 apresenta as micrografias do MEV da pasta de C_3A ortorrômbico e gipsita na presença de 10% de CH com 7 dias de hidratação.



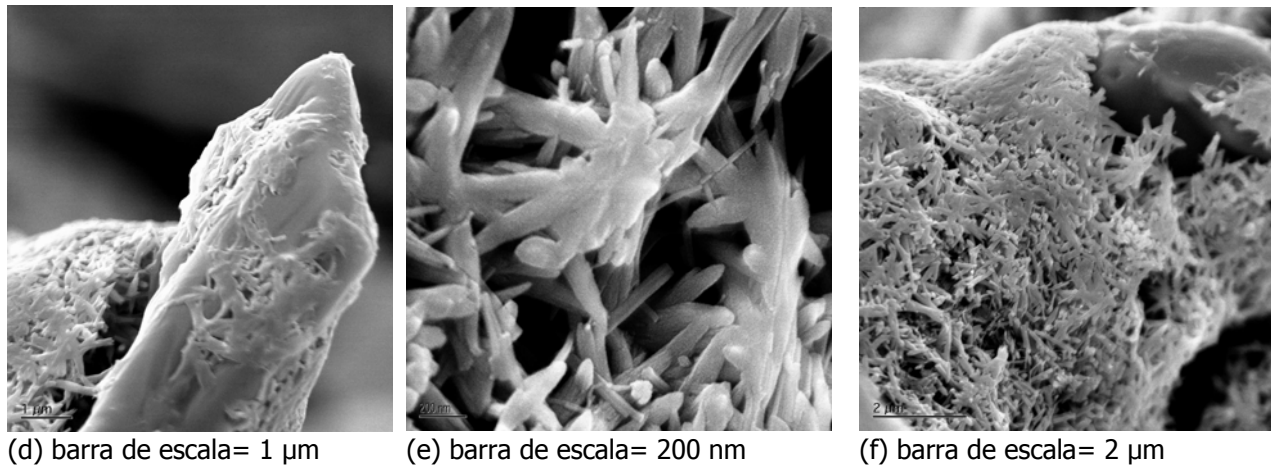


Figura 4.79: micrografias da pasta de C_3A ortorrômbico + gipsita + 10% CH + água com 7 dias, visualização do C_3A ortorrômbico e cristais de etringita

As imagens da Figura 4.80 são referentes à pasta com 14 dias.

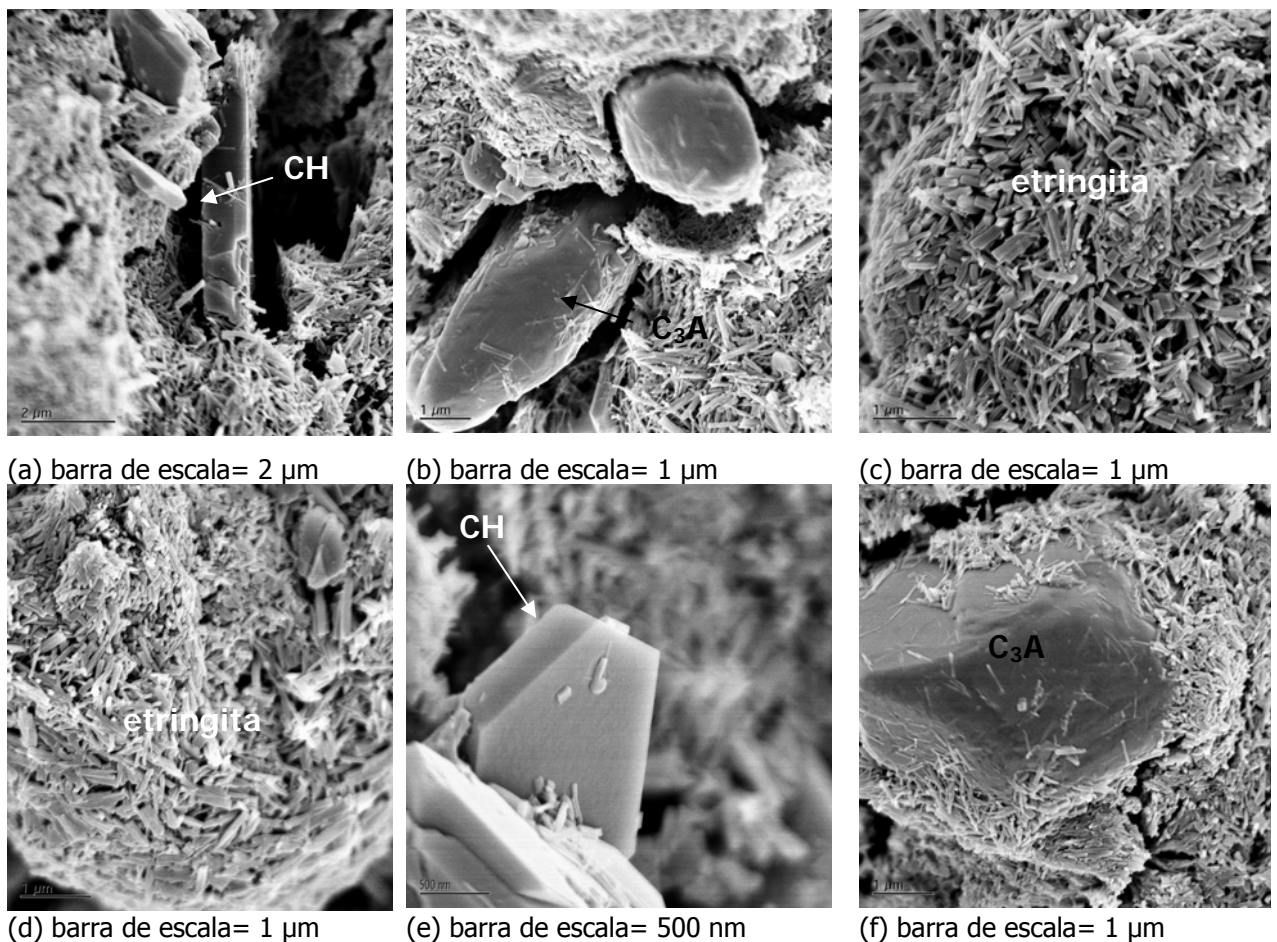


Figura 4.80: micrografias da pasta de C_3A ortorrômbico + gipsita + 10% CH + água com 14 dias, visualização do C_3A cúbico, CH e cristais de etringita

As fases observadas nas imagens anteriores podem ser verificadas no difratograma da Figura 4.81.

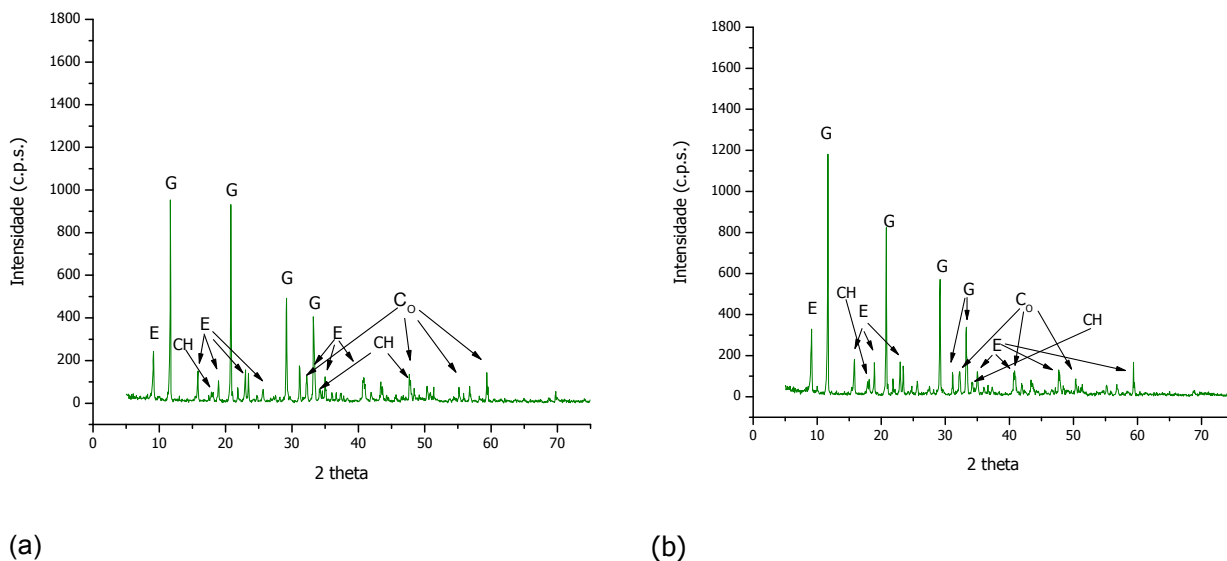


Figura 4.81: difratogramas da pasta de C_3A ortorrômbico + gipsita + CH + água, aos (a) 7 dias e (b) 14 dias. Onde: E=etringita; G=gipsita; $C_o=C_3A$ ortorrômbico e CH=hidróxido de cálcio.

Nas imagens da pasta com 7 e 14 dias observa-se a formação de cristais aciculares de etringita, com as mesmas características das apresentadas pelas pastas na ausência de CH, no entanto, com a formação de cristais de menor tamanho e espessura. Tanto nas imagens, quanto nos difratogramas, observa-se a presença de gipsita e C_3A ortorrômbico remanescentes, até 14 dias e a formação de CH e etringita. Diferentemente das pastas na ausência de CH, a gipsita continua presente até 14 dias de hidratação, o que permite sugerir o retardo da reação entre o C_3A ortorrômbico e a gipsita.

4.4.1.5 Discussões

As imagens, bem como os difratogramas das pastas permitem concluir que o C_3A ortorrômbico quando comparado ao C_3A cúbico nas mesmas condições, reage mais rapidamente, principalmente porque toda a gipsita e o C_3A ortorrômbico parecem ter sido consumidos até os 7 dias de hidratação nas pastas observadas na ausência de CH na mistura. Aos 14 dias a difração de raios X apenas apresentou picos de etringita (Figura 4.78), enquanto que nas pastas de C_3A cúbico, na mesma idade, foram encontrados gipsita e C_3A cúbico, remanescentes e observada a formação da etringita principalmente nos espaços intersticiais.

Estes resultados já haviam sido identificados no ensaio com maior relação água/materiais secos, realizado no XPD (item 4.3.1).

Agrega-se também o fato da formação de cristais maiores (etringita) e a reação total entre o C_3A ortorrômbico e a gipsita, o que explica a imagem da Figura 4.69, onde visivelmente observa-se a expansão ocorrida na pasta destes materiais (C_3A ortorrômbico e a gipsita) durante a hidratação.

Já nas pastas de ambos C_3A na presença de CH, observou-se o retardo da formação de etringita, com redução do tamanho do cristal formado. Constatou-se também a presença de CH nas imagens das pastas e nos difratogramas. A presença de CH na mistura, pareceu ser mais efetiva no retardo das reações entre o de C_3A ortorrômbico e a gipsita, reduzindo a quantidade de etringita formada nas pastas de C_3A ortorrômbico, pois estas, na ausência de CH, já eram observadas nas imagens e nos difratogramas com 7 dias de hidratação e não era mais identificada a presença de gipsita e C_3A ortorrômbico remanescentes.

Collepari et al. (1978) também estudaram o efeito da gipsita e do CH na hidratação do C_3A aplicando DTA e calorimetria de condução. A adição de CH conjuntamente com a gipsita retardou a formação de etringita na amostra, quando estas foram comparadas com pastas sem adição de CH.

Para melhor acompanhamento das reações iniciais de pastas com adição de CH e gipsita e observação da evolução do fluxo de calor, sugere-se que novos estudos por calorimetria sejam realizados, para assim, traçar o comportamento real de cada aluminato na presença de CH e gipsita nas primeiras idades.

4.4.2 Ensaio Oscilatórios

4.4.2.1 C_3A cúbico e ortorrômbico

No gráfico da Figura 4.82 pode ser visualizado o módulo de armazenamento (G') para cada aluminato, obtidos nos ensaios oscilatórios, os resultados são referentes à amostra entre 4 e 9 minutos de hidratação.

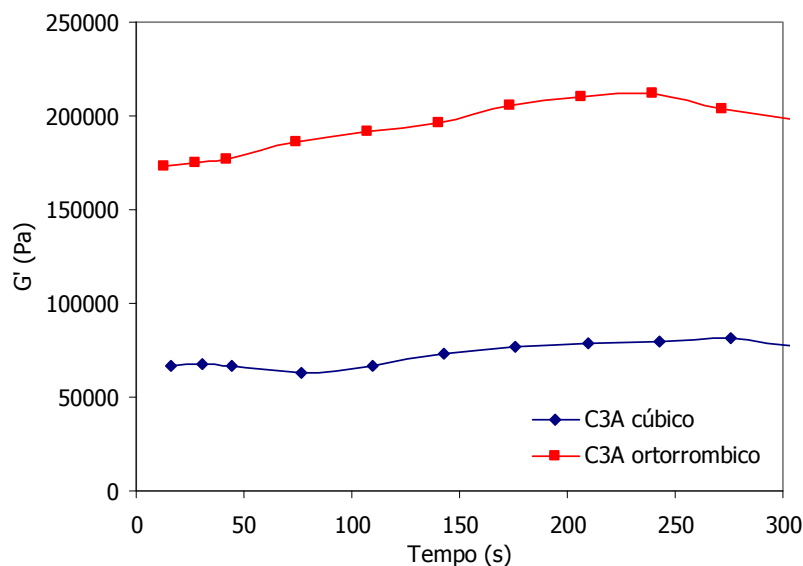


Figura 4.82: módulo de armazenamento (G') de pastas de C_3A cúbico e ortorrômbico, gipsita e água

A média de aumento do G' (rigidez do material sob carregamento dinâmico) para a pasta com o C_3A ortorrômbico é de 157,6 Pa/s, enquanto que para a pasta com C_3A cúbico é de 96,5 Pa/s.

4.4.2.2 Discussões

O módulo de armazenamento (G') da pasta com C_3A ortorrômbico em função do tempo, aumenta de forma mais rápida que nas pastas com C_3A cúbico, o que indica que a pasta com este C_3A endurece mais rapidamente. O parâmetro mais importante, que governa as propriedades reológicas, entre eles o G' , é a fração do volume sólido (ϕ) (volume das partículas sólidas/volume de água). Para se ter uma idéia sobre o ϕ , é necessário saber a densidade das partículas anidras do material sólido. A princípio, menores ϕ implicam maiores G' (endurecimento mais rápido da pasta). O fato que o índice G' é maior na amostra ortorrômbica pode indicar que o consumo de água nesta amostra é mais rápido. Entretanto, este não deve ser o único motivo para estas diferenças no endurecimento, podendo também ser devido a reações químicas ocorrerem tão rapidamente que o ϕ correspondente de cada fase não imponha tanta interferência.

Geralmente considera-se que o alto teor de alcalis acelera a hidratação e o início de pega de materiais cimentícios que o contenham em sua composição (Jawed e Skalny, 1978 *apud* Juenger e Jennings, 2001), aumentando também a resistência inicial de pastas/argamassas

ou concretos moldados com este material, a qual provavelmente é resultado do aumento da taxa de reação inicial. Como pôde também ser comprovado neste estudo de ensaios oscilatórios. No entanto, os autores defendem que os álcalis diminuem a resistência de materiais cimentícios a base destes, aos 28 dias ou mais (Gebhardt, 1995⁸ e Burrows, 1999⁹ apud Juenger e Jennings, 2001). Sendo estes fatores, interessantes de serem analisados futuramente.

4.4.3 Considerações da Fase 4

Para esta Fase, os resultados puderam ser correlacionados, visto que se observa através da difração de raios X, a formação dos produtos observados na microscopia eletrônica de varredura, com comprovação dos produtos formados por DRX e o maior do módulo de armazenamento (G') de pastas de C₃A ortorrômbico, gipsita e água.

Nas três análises realizadas, as condições de ensaios foram similares, principalmente o proporcionamento dos materiais, o que facilitou a correlação. Bem como a proximidade de tempo para a realização dos ensaios. Nesta fase a diferença de idade das amostras não alterou os resultados, mesmo estes sendo feitos em intervalo de 1 ano. MEV e DRX foram feitos na amostra recém comprada e os ensaios oscilatórios feitos na amostra com 1 ano.

Como observado na Fase 3, o C₃A ortorrômbico mostrou-se mais reativo, quanto à formação de produtos de hidratação (etringita), na presença de gipsita, quando comparado ao C₃A cúbico, que pareceu ser mais sensível à presença deste sulfato de cálcio.

4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

Com base nos resultados obtidos na Fase 1, de Caracterização dos Materiais, pode-se destacar a importância deste tipo de estudo em análises do comportamento de materiais reativos como os aluminatos. Verificou-se que a amostra foi se modificando ao longo dos anos, e como as análises definidas no programa experimental foram feitas em momentos diferentes, vários pontos tiveram de ser considerados na análise dos resultados, além de ter sido mais difícil a correlação destes. Possíveis alterações nos resultados só se observaram

⁸ Gebhardt, R., "Survey of North American Portland Cements," *Cement and Concrete Aggregates*, V. 17, No. 2, 1995, pp. 145-189

⁹ Burrows, R., "The Visible and Invisible Cracking of Concrete," *ACI monograph No. 11*, American Concrete Institute, Farmington Hills, Mich., 1999.

nas análises onde a relação entre líquido e a partícula foi elevada (XM-1 e XPD das amostras em solução).

Nas demais Fases percebeu-se o quanto as condições de ensaio, principalmente a relação sulfato/C₃A, interferem na análise da hidratação dos aluminatos, principalmente na formação de determinados produtos. Em estudos deste tipo, onde se pretende observar comparativamente as fases do clínquer, um bom planejamento experimental é fundamental na obtenção de resultados pertinentes. No entanto, quando se inicia um doutorado, muitos fatores só são percebidos ao longo da realização do experimento, tendo-se que alterar o projeto de pesquisa, muitas vezes. Desta forma, dependendo de cada condição apresentada, cada aluminato teve uma reação específica, e estas foram sendo relatadas ao longo do texto.

Na Fase 2 não se pode determinar o teor exato de sulfatos em solução, quando analisada a hidratação dos aluminatos por microscopia de transmissão por raios X moles. No entanto, com base nas imagens observadas, a relação solução/aluminatos inicial=50ml/g apresentou, para ambos aluminatos, a reação de dissolução da partícula de C₃A, com conseqüente precipitação de cristais aciculares, podendo estes serem relacionados à formação de etringita. Outro dado a ser considerado nesta Fase foi a morfologia diferenciada das partículas de C₃A cúbico e ortorrômbico durante sua hidratação em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita, em três relações solução/aluminatos.

Já a partir dos resultados das análises de difração de raios X das pastas de C₃A, gipsita e água, nos diversos casos apresentados (Fase 2, 3 e 4), pode-se traçar as seguintes considerações:

- na **ausência** de gipsita: o **C₃A cúbico** parece ser mais reativo que o C₃A ortorrômbico, formando primeiramente as fases metaestáveis C₂AH₈ C₄AH₁₉, e subsequentemente o C₃AH₆ (aluminatos de cálcio hidratados);
- na **presença** de gipsita: o **C₃A ortorrômbico** parece ser mais reativo do que o C₃A cúbico, se analisado mediante a formação de etringita. Tanto nas proporções 1:0,6, quanto para 1:1,9 (C₃A:gipsita), em várias relações água/materiais secos, o C₃A ortorrômbico formou picos de etringita nos instantes iniciais da reação, enquanto que o cúbico, somente após os primeiros dia de análise (compatível com resultados de Black et al, 2006).

Com a menor adição de gipsita na mistura com C_3A ortorrômbico, os picos de etringita formam-se mais rapidamente;

Observou-se também, no final da Fase 3, a partir de estudos de calorimetria, que o C_3A **ortorrômbico** aparentemente tem um comportamento diferenciado em pastas com adição de gipsita (formação de 3 picos exotérmicos). E que a gipsita é muito mais efetiva no retardo das reações do C_3A cúbico. Além disso, na ausência de gipsita, o C_3A ortorrômbico, mesmo liberando calor e formando o pico de C_3AH_6 nos primeiros instantes, o que leva a conhecida pega instantânea, tal qual apresenta o C_3A cúbico, o calor total liberado é muito inferior.

Aposta-se na idéia que, em maiores relações água/materiais secos, o C_3A **cúbico** reagiria com a gipsita mais facilmente, com maior formação de etringita, como pode ser comprovado através do resultados nas várias análises. Além das imagens observadas na Fase 2, onde em elevadas relações solução/aluminato (50 ml/g) permitiu observar a dissolução do C_3A cúbico e precipitação da etringita em menos de 3 horas de análise, a formação mais rápida de etringita se observou nos ensaios de calorimetria com 6 horas e meia nas pastas com elevado teor de sulfatos e $a/ms=1,32$.

Espera-se que com esta tese, tenha-se contribuído para a evolução do conhecimento científico sobre a hidratação de cada tipo de C_3A (cúbico e ortorrômbico), esperando desta forma facilitar o entendimento de problemas de início de pega, principalmente em cimentos que tenham elevadas quantidades de C_3A em sua constituição, como o cimento Portland branco, por exemplo.

5. CONCLUSÕES

O trabalho proposto para esta tese foi elaborado de maneira a contribuir cientificamente para o entendimento do mecanismo de formação de produtos de hidratação a partir de compostos puros de C_3A cúbico e ortorrômbico na presença e na ausência de gipsita e CH, através de diversas técnicas apresentadas ao longo do trabalho. Ao final deste trabalho, vários apontamentos foram feitos e percebeu-se a necessidade de diversos outros estudos que corroborem para a evolução do conhecimento na área de química do cimento. Algumas considerações para finalizar o capítulo serão apresentadas a seguir.

5.1. CONSIDERAÇÕES QUANTO AS TÉCNICAS UTILIZADAS

Foi observado a importância da caracterização das amostras no início das análises, principalmente o acompanhamento destas características antes de cada ensaio, principalmente quando está se tratando de materiais higroscópicos, como fases puras do clínquer, por exemplo.

Dentre as diversas técnicas utilizadas durante a pesquisa, as que trouxeram melhores respostas foram as que envolviam a análise de eventos térmicos, como a calorimetria de condução e termogravimetria. Com estas técnicas pode-se acompanhar quantitativamente as reações que ocorreram. Elas fornecem uma resposta do que se passa na amostra, sendo que a calorimetria retrata a evolução da hidratação e a termogravimetria quantifica a hidratação em um determinado momento. No entanto, estas técnicas podem perder detalhes localizados que podem ser importantes, devendo-se então aliar estas a outras técnicas visuais de análise.

A análise da hidratação através de imagens obtidas no microscópio de transmissão por raios X moles foi outro importante método utilizado, pois se observou a hidratação em tempo real de partículas de cada C_3A , em um porta-amostras que permitiu a análise *in situ*. Com estas análises pode-se acompanhar a dissolução do grão de C_3A e precipitação de agulhas de etringita em tempo real e comparar o comportamento de cada C_3A (cúbico e ortorrômbico).

A técnica de difração de raios X em tempo real, adaptada para os estudos da análise da hidratação *in situ*, também se mostrou interessante do ponto de vista da análise da formação das fases (etringita, aluminatos hidratados). Por ser uma técnica nova, vários pontos foram observados para que nas próximas análises haja um incremento na qualidade dos resultados.

As análises da microestrutura por MEV, em paralelo com as de difração de raios X, permitiram observar e comprovar a formação de determinadas fases nas pastas e dos materiais remanescentes na mistura em maiores idades (7 e 14 dias).

Os ensaios oscilatórios mostraram-se adequados para a análise da reologia nos primeiros minutos da hidratação, mesmo tendo, para esta tese, apenas caráter complementar. No entanto, para estudos futuros, aposta-se nesta técnica para medir o comportamento macroscópico de pastas de cimento com C_3A (cúbico e ortorrômbico) com proporções conhecidas, e assim, definir a influência destas fases na prática.

Recomenda-se que, na análise da hidratação e produtos formados, diversas técnicas devem ser utilizadas conjuntamente. Quanto mais se aproximam as condições de cada ensaio, melhores são as respostas obtidas e mais fácil é a correlação.

5.2. CONSIDERAÇÕES QUANTO AOS RESULTADOS ENCONTRADOS

Quanto aos resultados obtidos, observou-se que cada tipo de C_3A possui um comportamento diferenciado frente à mistura com outros materiais (hidróxido de cálcio e gipsita).

Na Tabela 5.1 se faz um resumo dos resultados encontrados, referente aos produtos formados para cada tipo de C_3A , apontando as condições de ensaio.

Tabela 5.1: resumo dos resultados encontrados

						C₃A cúbico	C₃A ortorrômbico
FASE 2	técnica	idade	C ₃ A: Gipsita	CH	a/ms	Produtos formados	Produtos formados
	Microscopia de Transmissão por Raios X Moles	Até 2 horas	1:0,005 centrifugado	AS	5	Produtos de hidratação na forma de agulhas distribuídos em uma suspensão densa Precipitação quase instantânea	Grandes cristais no formato de longas fibras (agulhas ou placas hexagonais) que desaparecem até 49 minutos de hidratação, após ocorre a expansão dos grãos Aglomerção de partículas Formação de gel Formação de fases metaestáveis
		Até 2 horas	1:0,01 centrifugado	AS	10	Agulhas em suspensão e contornando as partículas - mais finas	Longas agulhas em suspensão e contornando a partícula; e presença de gel entre as partículas
		Até 3 horas	1:0,05 centrifugado	AS	50	Dissolução total do C ₃ A e precipitação de etringita	Dissolução do C ₃ A Formação de agulhas mais longas Se observa um elevada heterogeneidade na amostra
	Difração de Raios X <i>in situ</i>	Até 3 horas	1:0,005	AS	5	Formação das fases C ₄ AH ₁₉ , C ₂ AH ₈ e C ₃ AH ₆ Picos de C ₃ A cúbico presente Picos de maior intensidade quando comparados aos do C ₃ A ortorrômbico	Formação das fases C ₄ AH ₁₉ , C ₂ AH ₈ e C ₃ AH ₆ e Al(OH) ₃ Picos de C ₃ A ortorrômbico presente Picos de menor intensidade quando comparados aos do C ₃ A cúbico
		Até 2 horas	1:0,01	AS	10	Observação das mesmas fases observadas com relação a/ms=5, mas com picos de menor intensidade	Observação das mesmas fases observadas com relação a/ms=5, mas com picos de menor intensidade
-		1:0,05	AS	50	Não foi possível observar, amostra muito diluída	Não foi possível observar, amostra muito diluída	
FASE 3	Difração de Raios X <i>in situ</i>	Até 3 horas	1:1,9	-	1,2	Observação dos picos de gipsita e C ₃ A cúbico Não se observa picos de etringita até o final das análises Formação de etringita pela reação entre C ₃ A cub. e a gipsita parece estar imobilizada	Formação de etringita nos primeiros minutos (11 minutos) Observação do consumo de gipsita e C ₃ A ort. através da redução dos picos Maior consumo de C ₃ A ort. e gipsita – 1 hora Picos de maior intensidade da etringita – 3 horas Não foi observada a formação de monossulfoaluminato
		Até 2 horas	1:0,6	-	1.2	Observação dos picos de gipsita e C ₃ A cúbico Não se observa picos de etringita até o final das análises Formação de etringita pela reação entre C ₃ A cub. e a gipsita parece estar imobilizada	Formação de etringita nos primeiros minutos (18 minutos) Observação do consumo de gipsita e C ₃ A ort. através da redução dos picos Consumo total da gipsita com 2 horas e 25 minutos Após o consumo total da gipsita, ainda se observava os picos de C ₃ A ort. Não foi observada a formação de monossulfoaluminato

					C ₃ A cúbico	C ₃ A ortorrômbico
técnica	idade	C ₃ A: Gipsita	CH	a/ms	Produtos formados	Produtos formados
Calorimetria	Até 24 horas	1:0	-	1,2	Reação instantânea com a água nos primeiros minutos da hidratação– 1º pico exotérmico e único Confirmação da formação dos aluminatos hidratado Libera mais calor que a amostra com C ₃ A ort. Libera menos calor que a amostra com CH saturando a água da mistura	Reação instantânea com a água nos primeiros minutos da hidratação Confirmação da formação dos aluminatos hidratados Libera menos calor que a amostra com C ₃ A cúbico Curva de calor total liberado idêntica à da amostra com água saturada de CH Formação de 3 picos exotérmicos
	Até 24 horas	1:0	AS	1,2	Reação instantânea com a água nos primeiros minutos da hidratação– 1º pico exotérmico e único Confirmação da formação dos aluminatos hidratado Libera mais calor que a amostra com C ₃ A ort. Libera mais calor que a amostra água pura	Reação instantânea com a água nos primeiros minutos da hidratação Confirmação da formação dos aluminatos hidratados Libera menos calor que a amostra com C ₃ A cúbico Curva de calor total liberado idêntica a da amostra com água pura Formação de 3 picos exotérmicos, mais suaves que a amostra com água pura
	Até 24 horas	1:1,9	-	1,2	* engano na relação a/ms=1,32 Reação instantânea com a água nos primeiros minutos da hidratação – 1º pico exotérmico Formação do segundo pico exotérmico em 6 horas e 30 minutos Calor total liberado inferior a 100 kJ/kg	Formação de 3 picos exotérmicos Primeiro pico formado instantaneamente Segundo pico formado em 1 hora Terceiro pico formado em 2 horas e meia Período entre 1º pico e 2º pico idêntico ao da amostra com menos gipsita (1:0,6) – C ₃ A ort. Segundo e terceiro pico menos intensos que os da amostra 1:0,6, mas tempo entre o início do 2º pico e fim do 3º maior que da amostra com menos gipsita Calor total liberado superior a 1000 kJ/kg Calor total liberado superior aos das amostras sem gipsita
	Até 24 horas	1:0,6	-	1,2	A amostra aparentemente não reagiu (não formou nenhum pico) durante toda a análise Calor total liberado inferior a 50 kJ/kg	Formação de 3 picos exotérmicos Primeiro pico formado instantaneamente Segundo pico formado em 1 hora Terceiro pico formado em 1 horas e meia Período entre 1º pico e 2º pico idêntico ao da amostra com mais gipsita (1:1,9) - C ₃ A ort. Segundo e terceiro pico mais intensos que os da amostra com 1:1,9, mas tempo entre o início do 2º pico e fim do 3º menor que da amostra com 1:1,9 - C ₃ A ort. Calor total liberado inferior a 400 kJ/kg Calor total liberado superior aos das amostras sem gipsita

					C₃A cúbico	C₃A ortorrômbico
técnica	idade	C ₃ A: Gipsita	CH	a/ms	Produtos formados	Produtos formados
Termogravimetria (TG-DTG)	3 dias	1:0	-	1,2	<p>Perfil bem definido, idêntico ao da amostra com água saturada de CH – C₃A cub. e das amostras com C₃A ort.</p> <p>Verificação de picos de C₂AH₈ (192,3° - perda de massa (pm): 1,52%); C₃AH₆ (328° – pm: 11,67%); CH (501,7° - pm: 2,60%);</p>	<p>Perfil bem definido, idêntico ao da amostra com água saturada de CH – C₃A ort. e das amostras com C₃A cub.</p> <p>Verificação de picos de liberação de água evaporável e parte da interlamelar (121° - pm: 2,16%); C₂AH₈ (182° - pm: 0,83%); C₃AH₆ (326° – pm: 10,87%); CH (476,7° - pm: 3,07%); fases carbonáticas (784° - pm: 1,0%)</p>
	3 dias	1:0	AS	1,2	<p>Perfil bem definido, idêntico ao da amostra com água saturada de CH – C₃A cub. e das amostras com C₃A ort.</p> <p>Verificação de picos de C₂AH₈ (197° - pm: 1,30%); C₃AH₆ (328° – pm: 6,89%); CH (506° - pm: 1,60%);</p>	<p>Perfil bem definido, idêntico ao da amostra com água saturada de CH – C₃A ort. e das amostras com C₃A cub.</p> <p>Verificação de picos de liberação de água evaporável e parte da interlamelar (116° - pm: 1,0%); C₂AH₈ (173° - pm: 0,18%); C₃AH₆ (327° – pm: 4,9%); CH (476,9° - pm: 1,34%); fases carbonáticas (810° - pm: 0,51%)</p>
	3 dias	1:1,9	-	1,2	<p>Perfil bem definido, idêntico ao da amostra com 1:0,6 – C₃A cub:gip.</p> <p>Verificação de picos de etringita (151° - pm: 6%); monossulfoaluminato (186° - pm: 7,65%); C₃AH₆ (275° – pm: 0,41%); CH (428° - pm: 0,07%); fases carbonáticas (719° - pm: 0,08%)</p>	<p>Perfil diferenciado das pastas com C₃A cub. e da amostra com 1:0,6 – C₃A ort:gip.</p> <p>Verificação de picos de etringita (156° - pm: 3,06%); C₂AH₈ (175° - pm: 2,13%); monossulfoaluminato (192° - pm: 2,07%); C₃AH₆ (291° – pm: 8,68%); fases carbonáticas (760° - pm: 1,2%)</p>
	3 dias	1:0,6	-	1,2	<p>Perfil bem definido, idêntico ao da amostra com 1:1,9 – C₃A cub:gip.</p> <p>Verificação de picos de etringita (153° - pm: 2,84%); monossulfoaluminato (176° - pm: 4,69%); C₃AH₆ (281° – pm: 1,09%); CH (444° - pm: 0,19%); fases carbonáticas (740° - pm: 0,04%)</p>	<p>Perfil diferenciado das pastas com C₃A cub. e da amostra com 1:1,9 – C₃A ort:gip.</p> <p>Verificação de picos de etringita (150° - pm: 3,25%); C₄AH₁₃ (218° pm: 7,38%); C₃AH₆ (298° – pm: 7,24%); CH (478° - pm: 0,84%); fases carbonáticas (758° - pm: 1,9%)</p>
					C₃A cúbico	C₃A ortorrômbico

técnica	idade	C ₃ A: Gipsita	CH	a/ms	Produtos formados	Produtos formados
Microscopia eletr. de varredura	7 dias	1:1,9	-	0,6	A pasta ainda estava úmida e parece ter retraído na forma Observação de cristais de gipsita e C ₃ A remanescente na amostra Formação de cristais de etringita é vista perto dos grãos e cobrindo as partículas de C ₃ A cristais aciculares de etringita geralmente menores que 0,5 µm em comprimento	A pasta parece ter expandido na forma A formação de etringita pode ser vista pela dissolução completa do C ₃ A ort. com conseqüente precipitação de cristais de etringita. Comprimento dos cristais de etringita entre 1 a 2 µm As agulhas de etringita parecem ser maiores que as formadas na pasta com C ₃ A cúbico na ausência e na presença de CH e também da pasta de C ₃ A ort. na presença de CH
	14 dias	1:1,9	-	0,6	Idem a amostra aos 7 dias Observa-se um pequeno incremento na quantidade de etringita	Idem a amostra aos 7 dias
	7 dias	1:1,9	10%	0,6	Observa-se a formação de cristais aciculares de etringita, com as mesmas características das apresentadas pelas pastas na ausência de CH, no entanto, com a formação de cristais de menor tamanho e espessura, aparentemente em menor quantidade Observa-se a presença de gipsita e C ₃ A cub. remanescentes e a formação de CH e etringita	Observa-se a formação de cristais aciculares de etringita, com as mesmas características das apresentadas pelas pastas na ausência de CH, no entanto, com a formação de cristais de menor tamanho e espessura Observa-se a presença de gipsita e C ₃ A ort. remanescentes e a formação de CH e etringita Sugere-se o retardo da reação entre o C ₃ A e a gipsita devido a presença de CH na mistura
	14 dias	1:1,9	10%	0,6	Idem a amostra aos 7 dias Observa-se um pequeno incremento na quantidade de etringita	Idem a amostra aos 7 dias
Difração de Raios X	7 dias	1:1,9	-	0,6	Observa-se a presença dominante de picos de gipsita entre picos de C ₃ A cub. remanescentes e picos de etringita de baixa intensidade	Observa-se a presença dominante de picos de etringita entre picos de baixa intensidade de gipsita e C ₃ A ort. remanescentes
	14 dias	1:1,9	-	0,6	Idem a amostra aos 7 dias Observa-se um pequeno incremento na intensidade dos picos de etringita e redução da intensidade dos picos de gipsita e C ₃ A cub. remanescentes	Observa-se o aumento da intensidade dos picos de etringita, desaparecimento dos picos de gipsita e redução da intensidade dos picos de C ₃ A ort.
	7 dias	1:1,9	10%	0,6	Observa-se picos de gipsita e C ₃ A cub. remanescentes e a formação de CH e etringita	Observa-se picos de gipsita e C ₃ A ort. remanescentes e a formação de CH e etringita
	14 dias	1:1,9	10%	0,6	Idem a amostra aos 7 dias Com aumento da intensidade dos picos de etringita e redução da intensidade dos picos de gipsita e C ₃ A cúbico	Idem a amostra aos 7 dias Com aumento da intensidade dos picos de etringita e redução da intensidade dos picos de gipsita e C ₃ A ortorrômbico
					C ₃ A cúbico	C ₃ A ortorrômbico

	técnica	idade	C ₃ A: Gipsita	CH	a/ms	Produtos formados	Produtos formados
	Ensaio oscilatórios	Até 9 min.	1:1,9	-	0,6	A média de aumento do G' (rigidez do material sob carregamento dinâmico) para a pasta com o C ₃ A cúb. é de 96,5 Pa/s	A média de aumento do G' para a pasta com o C ₃ A ortor. é de 157,6 Pa/s Endurece mais rapidamente que a amostra cúb.

*AS = água saturada de hidróxido de cálcio

Observou-se ainda, durante a Fase de caracterização e acompanhamento das características das amostras (FASE 1), que as maiores mudanças, ao longo da execução da tese (3 anos), ocorreram na amostra ortorrômbica, comprovando-se, também, ser esta mais sensível às condições de armazenamento.

Analisando estes resultados, confirma-se que toda reação com a gipsita ou outro material (CH, por exemplo), para cada C_3A , depende da sua solubilidade. O C_3A ortorrômbico libera mais rapidamente espaços em sua estrutura cristalina, devido à expulsão dos átomos de Na^+ para a solução. Estes espaços facilitam a reação dos íons Ca^{+2} e Al^{+3} com os SO_4^- , por exemplo, diferentemente quando só em presença de água, onde a reação parece ser mais lenta. A presença de um material que eleve a alcalinidade do sistema, como a presença do CH em solução, pode não favorecer esta reação.

As reações observadas entre o C_3A cúbico e a gipsita seguiram o comportamento defendido pelos autores citados na revisão de literatura (Capítulo 2). A gipsita é bastante efetiva no retardo das reações, sendo pela formação de uma camada barreira ou pela saturação de íons sulfato na solução, paralisando assim a dissolução do C_3A . Quanto maior a quantidade de sulfato presente na mistura, mais longo é o período de indução ou dormência. A formação de agulhas de etringita ocorrem na medida em que se atinge o equilíbrio entre os íons presentes em solução, não havendo excesso de sulfatos, tornando-se mais permeável a camada barreira e permitindo, assim, que o C_3A e a gipsita reajam. No momento em que todo sulfato em solução é consumido, ainda existindo C_3A remanescente, este reagirá com o sulfato da estrutura da etringita, formando o monossulfoaluminato e conseqüentemente, se ainda existir C_3A , não havendo nenhuma forma de sulfato presente, este continuará reagindo e formará os aluminatos hidratados. Resumindo quanto ao tipo de produtos formados, a relação sulfato/aluminato é a que mais importa. Outro fator importante é a quantidade de água na mistura: quanto menor, mais difícil a formação de etringita, e menor é o tamanho dos cristais encontrados e vice-versa.

Na dissolução da partícula de C_3A a reatividade de cada aluminato também pode ser relacionada com a estabilidade da camada de alumina (AH_3) ou etringita gel que contorna o grão durante a hidratação.

Diferentemente do que ocorre em cimentos, onde todas as demais fases estão reagindo sinergicamente, em sistemas simplificados (C_3A , gipsita e água), as reações são mais claras de se analisar. Porém, não se pode descartar a necessidade de, com o andamento da

pesquisa em sistemas mais simples, serem aplicados os conhecimentos adquiridos em pastas de cimento, para assim, observar o comportamento real destas fases agindo sinergicamente com as demais presentes no cimento.

5.3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As conclusões apresentadas a seguir, apesar de estarem em consonância com a maior parte da bibliografia existente, não devem ser tomadas de forma absoluta, pois se referem somente aos dados obtidos de pastas e suspensões que utilizaram tipos, quantidades e qualidades específicas de materiais e técnicas de análise. Sua representatividade deve ser firmada através da execução de novas pesquisas que apresentem resultados que possam complementar e confirmar os obtidos neste estudo.

Após todos os estudos analisados, pode-se definir características para cada forma cristalina do C_3A , sendo estas específicas como na:

- ausência de gipsita – observou-se a formação dos aluminatos hidratados imediatamente após a mistura com a água, para ambos os C_3A , sendo o cúbico mais reativo, liberando maior quantidade de calor;
- presença de gipsita – o C_3A cúbico se mostrou muito mais sensível frente à adição de gipsita à mistura, agindo como esperado e relatado através do conhecimento científico de outros pesquisadores. O C_3A ortorrômbico demonstrou um comportamento diferenciado do cúbico, em todas as análises, mostrando-se mais reativo quando comparado em mesmas condições de análise e proporção de mistura;
- presença de hidróxido de cálcio – a adição de 10% deste material retardou a formação de etringita para ambos os C_3A , no entanto, mais acentuadamente para o ortorrômbico, sendo que este mostrou-se mais sensível, no retardo das reações (na presença e na ausência de gipsita), quando aumentada a alcalinidade do sistema;

Assim, pode-se concluir que a forma cristalina ortorrômbica do C_3A , quando presente em elevadas proporções no clínquer, possivelmente ocasionará problemas de início de pega e de trabalhabilidade na matriz cimentícia. Percebe-se a necessidade da definição de um teor ótimo de materiais que retardem este comportamento mais reativo, bem como melhor entendimento das suas características peculiares durante a hidratação.

Ao mesmo tempo, comprova-se a eficiência da gipsita como retardador das reações iniciais de hidratação do C_3A na forma cúbica.

Acredita-se que os objetivos desta tese foram alcançados, sendo que a principal contribuição é a apresentação dos diferentes comportamentos de cada aluminato tricálcico (puro e modificado pelo sódio), em várias situações de análise.

Destaca-se a importância da caracterização da sua forma cristalina nos diversos estudos de materiais cimentícios que os tenham em sua composição. Porém isto geralmente não é a realidade nos trabalhos acadêmicos, os quais apenas relatam o valor potencial através de cálculos pelo método de Bogue, a partir do teor de óxidos presentes no material.

Recomenda-se a utilização de ferramentas que permitam o refinamento das fases cúbica e ortorrômbica deste aluminato, como por exemplo a quantificação das fases pelo Método de Rietveld. Assim, com base nas porcentagens reais de cada fase, pode-se traçar considerações mais realísticas do comportamento, nos mais diversos casos estudados (estudos de durabilidade, resistência, trabalhabilidade, reologia).

Sugere-se, por fim, que sejam revisitados diversos pontos estudados de hidratação e durabilidade, que fazem do C_3A um possível fator definitivo no comportamento, observando as características finais com base na forma cristalina das fases presentes na mistura. Uma atenção especial deve-se dar ao cimento Portland branco, visto que este possui em sua constituição elevados teores de C_3A .

5.4. RECOMENDAÇÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Este trabalho evidenciou a necessidade de continuação de pesquisas científicas sobre a hidratação do C_3A cúbico e ortorrômbico na ausência e na presença de gipsita, ou outro material que se mostre mais eficiente no retardo das reações do C_3A ortorrômbico, otimizando assim o teor de sulfatos/outra material retardador. Dessa forma, recomenda-se a realização da seguinte seqüência de estudos, de modo a elucidar, ainda mais, as características de cada fase sozinha e em combinação, e também observar a suas reações sinergicamente com as demais fases do cimento:

- análise da concentração de íons nas misturas de materiais da Fase 2 desta tese, através da técnica de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission ICP-*

AE), o qual é capaz de identificar padrões elementares (cálcio, alumínio, enxofre, sódio, entre outros) em uma amostra altamente diluída (ppm);

- análise do pH das misturas de materiais da Fase 2 desta tese, ao longo do tempo, mensurando as possíveis alterações e correlacionando com os resultados obtidos;
- análise da hidratação em tempo real no XM-1 das pastas analisadas na Fase 3 desta tese;
- estudo da interferência do hidróxido de cálcio e outras formas de sulfato de cálcio na hidratação do C₃A cúbico e ortorrômbico, em diversas proporções de mistura., com objetivo de definir um **teor ótimo** de sulfatos e hidróxido de cálcio para cada aluminato, através de:
 - calorimetria, objetivando o estudo da evolução de calor e análise dos estágios da hidratação;
 - microscopia eletrônica de varredura ambiental, permitindo a análise sob diferentes condições de umidade;
 - DRX em tempo real, para confirmar e acompanhar as idades do consumo de gipsita e dos aluminatos presentes;
 - reologia, a partir de métodos oscilatórios, entre outros, para correlacionar com as características encontradas nos demais ensaios. Ainda, definir as características início de pega de pastas moldadas com cada tipo de C₃A e seu agente retardador mais adequado;
 - TG das pastas em diversas idades, para correlacionar com os resultados encontrados em calorimetria e DRX em tempo real;
- estudo da influência de aditivos superplastificantes, retardadores, aceleradores e modificadores de viscosidade em pastas analisando as características de cada C₃A na mistura;
- análise da hidratação e produtos formados, pela combinação dos dois tipos de C₃A, com os mesmos métodos de estudo citados anteriormente, em misturas com diferentes proporções (entre os aluminatos e diferentes proporções de agentes retardadores), para assim definir como estas fases agem conjuntamente;

A partir destes estudos prévios, sugere-se a aplicação dos mesmos métodos em pastas de clínquer com identificação prévia das fases (refinamento pelo Método de Rietveld - com definição das porcentagens presentes de C₃A cúbico e ortorrômbico), objetivando a confirmação dos conhecimentos definidos nas análises anteriores para a definição do teor ótimo do agente retardador. Nesta fase de estudos, visto que se analisarão cimentos, estes

podem ser utilizados em estudos de durabilidade e resistência de concretos e argamassas. Principalmente, sugere-se que se analisem concretos moldados com cimentos com teores elevados de C_3A ortorrômbico frente ao ataque por sulfatos e todas as outras possíveis causas de problemas relacionados ao elevado teor de C_3A no cimento.

REFERÊNCIAS

- Antunes, R. P. D. N. Estudo da Influência da Cal Hidratada nas Pastas de Gesso. (Dissertação de Mestrado). Departamento de Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. , São Paulo, 1999. 147 p.
- Atwood, D. Soft X-rays and extreme ultraviolet radiation: principles and applications. UC Berkeley/LBNL. 1999
- Barnes, P., S. L. Colston, *et al.* Time-and space-resolved dynamic studies on ceramic and cementitious materials. Journal of Synchrotron Radiation, v.7, p.167-177. 2000.
- Barret, P. e D. Bertrandie. Hydratation de C₃A en présence d'eau de chaux. 7th International Congress on the Chemistry of Cement. Paris, 1980. p.
- Baur, I., P. Keller, *et al.* Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate. Cement and Concrete Research, v.34, n.2, p.341-348. 2004.
- Betioli, A. M. Influência dos polímeros MHEC e EVA na hidratação e comportamento reológico de pastas de cimento Portland. (Tese de doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Florianópolis, 2005. 211 p.
- Billingham, J. e P. V. Coveney. Chemical Clock Reactions : Application to Cement Hydration. Journal of Chemistry Society, v.89, n.16, p.3021-3028. 1993.
- Bishop, M., S. G. Bott, *et al.* A New Mechanism for Cement Hydration Inhibition: Solid-State Chemistry of Calcium Nitrilotris (methylene) triphosphonate. Chemistry Materials, v.15, p.3074-3088. 2003.
- Black, L., C. Breen, *et al.* Hydration of tricalcium aluminate (C₃A) in the presence and absence of gypsum—studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. Journal of Materials Chemistry, v.16, p.1263-1272 2006.
- Bogue, R. H. Studies on the constitution of Portland cement clinker. 3rd International Symposium no Chemistry of Cement. London: Cement and Concrete Association, 1952. 184-215 p.
- Boikova, A. I., A. I. Domansky, *et al.* The influence of Na₂O on the structure and properties of 3CaO.Al₂O₃. Cement and Concrete Research, v.7, n.5, p.483-492. 1977.
- Boikova, A. I., L. V. Grischenko, *et al.* Hydration of C₃A and solid solutions of various composition. 7th International Congress on the Chemistry of Cement. Paris, 1980. 460-464
- Breval, E. C₃A hydration. Cement and Concrete Research, v.6, n.1, p.129-137. 1976.

Brown, W. P. Lacroix, P. The kinetics of ettringite formation. Cement and Concrete Research, v.19, n.6, p.879-884. 1989.

Callister, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução. Rio de Janeiro: LTC. 2002

Cardoso, A. V., I. Sbampato, et al. Ciências dos Materiais Multimídia. Transformações de Fases em Materiais. L.-L. D. M. D. Multimídia: Centro Tecnológico de Minas Gerais, CETEC-MG. 2007: disponível em:
<http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=20&top=124> Capítulo 15 - Transformações de Fases em Materiais

Centurione, S. L., F. A. C. Munhoz, *et al.* Perfil do clínquer Portland brasileiro de 1970 a 1999. 5º Congresso Brasileiro do Cimento. São Paulo, 1999a.

Centurione, S. L., Y. Kihara, *et al.* Avaliação do grau de mineralização do clínquer Portland. 5º Congresso Brasileiro do Cimento. São Paulo, 1999b.

Chao, W., B. H. Liddle, *et al.* Soft x-ray microscopy at a spatial resolution better than 15 nm. Nature, v.435, p.1210-1213. 2005.

Chatterji, S. Mechanisms of retardation of C₃A: a critical evaluation. 7th International Congress on the Chemistry of Cement. Paris, 1980. 465-470 p.

Christensen, A. N., N. V. Y. Scarlett, *et al.* Real time study of cement and clinker phases hydration. Journal of the Royal Society of Chemistry, p.1529-1536. 2003.

Christensen, A. N., T. R. Jensen, *et al.* Formation of ettringite, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, AFt, and monosulfate, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, AFm₁₄, in hydrothermal hydration of Portland cement and of calcium aluminum oxide--calcium sulfate dihydrate mixtures studied by in situ synchrotron X-ray powder diffraction. Journal of Solid State Chemistry, v.177, n.6, p.1944-1951. 2004.

Cincotto, M. A. Análises Térmicas. Notas de Aula. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo: 14 p. 2007.

Clark, S. M. e P. Barnes. A Comparison of Laboratory, Synchrotron and Neutron Diffraction for the Real Time Study of Cement hydration. Cement and Concrete Research v.25, n.3, p.639-646. 1995.

Colston, S. L., P. Barnes, *et al.* An in situ synchrotron energy-dispersive diffraction study of the hydration of oilwell cement systems under high temperature/autoclave conditions up to 130 °C. Cement and Concrete Research, v.35, n.12, p.2223-2232. 2005.

Colston, S. L., S. D. M. Jacques, *et al.* In-situ hydration studies multi-angle energy-dispersive diffraction. Journal of Synchrotron Radiation, v.5, p.112-117. 1998.

Cottin, B. B. Certaines interactions entre C₃A et C₃S lors de l'hydratation des ciments portland. 7th International Congress on the Chemistry of Cement. Paris, 1980. 504-509 p.

Craievich, A. Aplicações da luz síncrotron em ciências dos materiais. Disponível em: <http://www.materia.coppe.ufrj.br/~notimat/Vol1N1/artigo3/pagina2.html>. Capturado em maio, 2007.

Craievich, A., F. A. Rodrigues, *et al.* LCLS Synchrotron Source and Beamlines: Status, First Experiments and User Access. http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-97331997000400002&lng=pt&nrm=iso 1997.

Damidot, D. e F. P. Glasser. Thermodynamic investigation of the CaO---Al₂O₃---CaSO₄---H₂O system at 50°C and 85°C. Cement and Concrete Research, v.22, n.6, p.1179-1191. 1992.

Damidot, D. e F. P. Glasser. Thermodynamic investigation of the CaO---Al₂O₃---Ca₅O₄---H₂O system at 25°C and the influence of Na₂O. Cement and Concrete Research, v.23, n.1, p.221-238. 1993.

Dreele, R. B. V. A rapidly filled capillary mount for both dry powder and polycrystalline slurry samples. Journal of Applied Crystallography, v.39, p.124-126. 2006.

Duarte, L. D. C., P. L. Juchem, *et al.* Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. Pesquisas em Geociências v.30, n.2, p.3-15. 2003.

Esping, O. Early age properties of self-compacting concrete – Effects of fine aggregate and limestone filler. (PhD. Dissertation). Department of Civil and Environmental Engineering Building Technology, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden 2007. 206 p.

Fairbairn, E. D. M. R., E. F. Faria, *et al.* Modelagem preditiva da exotermia da reação de hidratação do concreto via redes neurais artificiais. IV Simpósio brasileiro sobre pequenas e médias centrais hidrelétricas. Porto de Galinhas - PE, 2004. p.

Faria, E. F. Predição da exotermia da reação de hidratação do concreto através de modelo termo-químico e modelo de dados. (Dissertação de Mestrado) Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

Fernández-Altable, V. Rheological Performance of Superplasticisers in Cement-based Pastes: Influence of Temperature, Mixing Procedure, and Mineral Additives", Doctoral dissertation, Technical University of Catalonia, Barcelona, Catalonia, Spain, 2007.

Ferreira, F. F. e E. Granado. Manual da Linha D10B -XPD. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Campinas, São Paulo, p.102. 2006

Ferreira, F. F., E. Granado, *et al.* X-ray powder diffraction (XPD) Beamline at D10B in LCLS: applications in Ba₂FeReO₆ Double Perovskite. Journal of Synchrotron Radiation, v.13, p.46-53. 2006.

Fischer, P., D.-H. Kim, *et al.* Soft X-ray microscopy of nanomagnetism. Materials Today, v.9, n.1-2, p.26-33. 2006.

Florêncio, R. V. S. e S. M. S. Selmo. Estudo comparativo de granulometria a laser para finos da reciclagem de resíduos de construção e demolição. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu, PR, Brasil.: 2161-2172 p. 2006.

Fukuda, K., S. Inoue, *et al.* Cationic substitution in tricalcium aluminate. Cement and Concrete Research, v.33, n.11, p.1771-1775. 2003.

Gartner, E. M., K. E. Kurtis, *et al.* Proposed mechanism of C-S-H growth tested by soft X-ray microscopy. Cement and Concrete Research, v.30, n.5, p.817-822. 2000.

Gartner, E., F. J. Tang, *et al.* Saturation factors for calcium hydroxide and calcium sulphates in fresh Portland cement pastes. Journal of American Ceramic Society, v.68, n.12, p.667-673. 1985.

Ghorab, H. Y., D. Heinz, *et al.* On the stability of calcium aluminate sulphate hydrates in pure systems and in cements. 7th International Congress on the Chemistry of Cement. Paris, 1980. 496-503 p.

Glasser, F. P. e M. B. Marinho. Early stages of the hydration of tricalcium aluminate and its sodium-containing solid solutions. British Ceramic Society, v.35. 1984.

Glasser, F. P., A. Kindness, *et al.* Stability and solubility relationships in AFm phases - Part I. Chloride, sulfate and hydroxide. Cement and Concrete Research, v.29, p.861-866. 1999.

Gobbo, L. Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld. (Dissertação de Mestrado). Instituto de Geociências (IGc) -Recursos Minerais e Hidrogeologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003. 119 p.

Gobbo, L., L. Sant'agostino, *et al.* C₃A polymorphs related to industrial clinker alkalies content. Cement and Concrete Research, v.34, n.4, p.657-664. 2004.

Goetz-Neunhoeffler, F. e J. Neubauer. Crystal structure refinement of Na-substituted C₃A by Rietveld analysis and quantification in OPC. 10th International Congress of Chemistry of Cement, 1997.

Goetz-Neunhoeffler, F. e J. Neubauer. Refined ettringite (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂•26H₂O) structure for quantitative X-ray diffraction analysis. Powder Diffraction v.21, n.1. 2006b.

Goetz-Neunhoeffler, F., J. Neubauer, *et al.* Mineralogical characteristics of Ettringites synthesized from solutions and suspensions. Cement and Concrete Research, v.36, n.1, p.65-70. 2006a

Goswami, G., B. Mohapatra, *et al.* Gypsum Dehydration during comminution and its effect on cement properties. Journal of American Ceramic Society, v.73, n.3, p.721-723. 1990.

Griffin, J. L. W., P. V. Coveney, *et al.* Design and synthesis of macrocyclic ligands for specific interaction with crystalline ettringite and demonstration of a viable mechanism for the setting of cement. Journal of Chemistry Society, v.2, p.1973-1981. 1999.

Gruner, S. M. Energy recovery linacs as synchrotron radiation sources. Review of scientific instruments. Synchrotron radiation, v.73, n.3. 2002.

Guo, C. J. Early-age behavior of Portland cement paste. ACI Materials Journal, v.91, n.1, p.13-25. 1994.

Hamad, B. S. Investigations of chemical and physical properties of white cement concrete. Advanced Cement Based Materials, v.2, n.4, p.161-167. 1995

Hinrichs, R. Difração de Raios X. Apostila da disciplina Técnicas Analíticas IG-UFRGS. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul: 11 p. 2007.

Jensen, O. M., P. F. Hansen, *et al.* Clinker mineral hydration at reduced relative humidities. Cement and Concrete Research, v.29, n.9, p.1505-1512. 1999.

Juenger, M. C. G. e H. M. Jennings. Effects of high alkalinity on cement pastes. ACI Materials Journal, v.98, n.3, p.251-255. 2001.

Juenger, M. C. G., P. J. M. Monteiro, *et al.* A soft X-ray microscope investigation into the effects of calcium chloride on tricalcium silicate hydration. Cement and Concrete Research, v.35, n.1, p.19-25. 2005.

Juenger, M. C. G., V. H. R. Lamour, *et al.* Direct observation of cement hydration by soft X-ray transmission microscopy. Journal of Materials Science Letters, v.22, n.19, p.1335-1337. 2003.

Juenger, M., Monteiro, *et al.* Using Soft X-ray Transmission Microscopy to Examine Cement Hydration in the Presence of Retarders. 11th International Congress on the Chemistry of Cement, 2003. 249-260 p.

Juenger, M., P. Monteiro, *et al.* In situ imaging of ground granulated blast furnace slag hydration. Journal of Materials Science, v.41, n.21, p.7074-7081. 2006.

Jupe, A. C., P. Wilkinson, *et al.* Class H Oil Well cement hydration at elevated temperatures in the presence of retarding agents: an in situ high-energy x-ray diffraction study. Industrial Engineering of Chemistry Research, v.44, p.5579-5584. 2005.

Jupe, A. C., X. Turrilas, *et al.* Fast in situ x-ray-diffraction studies of chemical reactions: a synchrotron view of hydration of tricalcium aluminate. Rapid communications – Physical Review v.53, n.22. 1996.

Kessels, M. J. H. Interfaces in soft x-ray multilayer mirrors. (PhD. Dissertation). University of Twente, Enschede, Germany. 2005. 107 p.

Kim, D. H., P. Fischer, *et al.* Magnetic soft X-ray microscopy at 15nm resolution probing nanoscale local magnetic hysteresis (invited). Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, v.13, n.17. 2006.

Kirby, G. H. e J. A. Lewis. Rheological property evolution in concentrated cement-polyelectrolyte suspensions. Journal of American Ceramic Society, v.85, n.12, p.2989-2994. 2002.

Kolbasov, V. M., N. A. Kozyreva, *et al.* The peculiarities of initial processes of hydrates forming in C3A-H2O systems and the role of its medium in hydrate. 7th International Congress on the Chemistry of Cement. Paris, 1980. 455-459 p.

Kurtis, K. E. e F. A. Rodrigues. Early age hydration of rice hull ash cement examined by transmission soft X-ray microscopy. Cement and Concrete Research, v.33, n.4, p.509-515. 2003.

Kurtis, K. E. e P. J. M. Monteiro. Chemical additives to control expansion of alkali-silica reaction gel: proposed mechanisms of control. Journal of Materials Science, v.38, n.9, p.2027-2036. 2003.

Kurtis, K. E. Transmission Soft x-ray of alkali-silica reaction. (PhD. Dissertation). Department of Civil and Environmental Engineering, University of California, Berkeley, Berkeley, 1998. 147 p.

Kurtis, K. E., C. L. Collins, *et al.* The surface chemistry of the alkali-silica reaction: a critical evaluation and x-ray microscopy. Concrete Science and Engineering, v.4, n.13, p.2-11. 2002.

Kurtis, K. E., P. J. M. Monteiro, *et al.* High resolution transmission soft X-ray microscopy of deterioration products developed in large concrete dams. Journal of Microscopy, v.196, p.288-298. 1999.

Kurtis, K. E., P. J. M. Monteiro, *et al.* Imaging of ASR gel by soft X-Ray microscopy. Cement and Concrete Research, v.28, n.3, p.411-421. 1998.

Kurtis, K. E., W. Meyer-Ilse, *et al.* Soft X-ray spectromicroscopy for in situ study of corrosion. Corrosion Science, v.42, n.8, p.1327-1336. 2000.

Kurtis, Monteiro, *et al.* Effect of chemical additives on alkali-silica reaction gel expansion in concrete as observed by transmission x-ray microscopy. Spring Meeting of the Materials Research Society. San Francisco, California, 1998. p.

Kurtis, Monteiro, *et al.* Transmission Soft X-ray Microscopy Study of Chemical Additives Used to Control Alkali-Silica Reaction Gel Expansion, in "X-ray Microscopy. Sixth International Conference, 2000. 213-218 p.

Kuzel, H. J. e H. Pöllmann. Hydration of C3A in the presence of Ca(OH)₂, CaSO₄·2H₂O and CaCO₃. Cement and Concrete Research, v.21, n.5, p.885-895. 1991.

Lagosz, A., J. Malolepszy, *et al.* Hydration of tricalcium aluminate in the presence of various amounts of calcium sulphite hemihydrate: Conductivity tests. Cement and Concrete Research, v.36, n.6, p.1016-1022. 2006.

Lea, F. M. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. London: Arnold. 1998

LNLS. Página de apresentação do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Disponível em: [Http://www.lnls.br/](http://www.lnls.br/).

Locher, F. W. Cement: Principles of Production and Use Vbt Verlag Bau U. Technik, 2005

Loo, B. W., I. Meyer, *et al.* Automatic image acquisition, calibration and montage assembly for biological X-ray microscopy. Journal of Microscopy, v.197, p.185-201. 2000.

Maki, I. Nature of the prismatic dark interstitial material in Portland cement clinker. Cement and Concrete Research, v.3, n.3, p.295-313. 1973.

Maki, I. Optics and phase relationships of the optically anisotropic C3A. Cement and Concrete Research, v.6, n.6, p.797-802. 1976.

Maringolo, V. Clínquer co-processado: produto de tecnologia integrada para sustentabilidade e competitividade da indústria de cimento. (Tese de doutorado). Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001. 174 p.

Massazza, F. e M. Daimon. Chemistry of ydration of Cements and Cementitious systems. 9th International Congress on the Chemistry of Cement. New Dehli, India, 1992. p.

Mathur, P. C. Study of cementitious materials using transmission electron microscopy. (PhD. Dissertation). Faculté des sciences et techniques de l'ingénieur. ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, Lausanne, EPFL, 2007. 237 p.

Matschei, T., B. Lothenbach, *et al.* The AFm phase in Portland cement. Cement and Concrete Research, v.37, n.2, p.118-130. 2007.

Matschei, T., B. Lothenbach, *et al.* The role of calcium carbonate in cement hydration. Cement and Concrete Research, v.37, n.4, p.551-558. 2007.

Matschei, T., B. Lothenbach, *et al.* Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaCO₃-H₂O. Cement and Concrete Research, v.37, p.1379-1410. 2007.

Mccaurley, J. W. e R. Roy. Controlled Nucleation and Crystal Growth of Various CaCO₃ Phases by the Silica Gel Technique American Mineralogist, v.59, p.947-963. 1974

Mehta, P. K. A reply to B. Mather's discussion on "Mechanism of expansion associated with ettringite formation". Cement and Concrete Research, v.3, n.5, p.653-654. 1973.

Mehta, P. K. e P. J. M. Monteiro. Concrete - Microstructure, Properties and Materials. New York: McGraw-Hill. 2006

Mehta, P. K. Effect of Lime on Hydration of Pastes Containing Gypsum and Calcium Aluminates or Calcium Sulfoaluminate. Journal of the American Ceramic Society, v.56, n.6, p.315-319. 1973.

Mehta, P. K. Influence of different crystalline forms of C_3A on sulfate resistance of Portland cement. 7th International Congress on the Chemistry of Cement. Paris, 1980. 575-579 p.

Mehta, P. K. Mechanism of sulfate attack on portland cement concrete -- Another look. Cement and Concrete Research, v.13, n.3, p.401-406. 1983.

Mehta, P. K. Smart Concrete - The Solution for Sustainability of the Concrete Industry (Keynote Presentation). 47^o Congresso Brasileiro de Concreto - Recife, Pernambuco, Brasil: Ibracon 2005.

Meller, N., C. Hall, *et al.* The paste hydration of brownmillerite with and without gypsum: a time resolved synchrotron diffraction study at 30, 70, 100 and 150^o. C. J. Mater. Chem., v.14, p.428 - 435. 2004.

Meredith, P., A. M. Donald, *et al.* Tricalcium Aluminate hydration: Microstructural observations by in-situ electron microscopy. Journal of Materials Science, v.39, p.997-1005. 2004.

Merlini, M., G. Artioli, *et al.* Tricalcium aluminate hydration in additivated systems. A crystallographic study by SR-XRPD. Cement and Concrete Research, v.38, n.4, p.477-486. 2008.

Minard, H., A. Nonat, *et al.* Understanding of reactional sequences and limiting stages during tricalcium aluminate hydration with and without gypsum. 12th International Congress on the Chemistry of Cement. Toronto, Canada: 12 p. 2007b.

Minard, H., S. Garrault, *et al.* Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum. Cement and Concrete Research, v.37, n.10, p.1418-1426. 2007a.

Moore, A. E. e F. W. Taylor. Crystal Structure of Ettringite. Acta Crystallography, v.B26, n.386. 1970.

Moore, A. E. Polymorphisme de C_3A et de ses solutions solides. 7th International Congress on the Chemistry of Cement. Paris, 1980. 419-420 p.

Morteraux, B., H. Hornain, *et al.* Rôle de C_3A dans l'attaque des ciments par les eaux sulfatées. 7th International Congress on the Chemistry of Cement. Paris, 1980.

Mullin, J. W. Crystallization. London: Butterworths. 1961

Nachbaur, L., J. C. Mutin, *et al.* Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting. Cement and Concrete Research, v.31, p.183-192. 2001.

Neuhausler, U. Soft X-ray Spectromicroscopy on Hydrated Colloidal and Environmental Science Samples. (PhD. Dissertation). Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultaten, Georg-August-Universität zu Göttingen, Göttingen, Germany 1999. 143 p.

Neville, A. M. (1997). *Properties of Concrete*.: Edinburgh Gate, Harlow, Pearson Education Limited.

Odler, I. e J. Colán-Subauste. Investigations on cement expansion associated with ettringite formation. Cement and Concrete Research, v.29, n.5, p.731-735. 1999.

Odler, I. e R. Wonneman. Hydration of C₃A in portland cement in the presence of different forms of calcium sulfate. 7th International Congress on the Chemistry of Cement. Paris, 1980. 510-513 p.

Odler, I. e R. Wonnemann. Effect of alkalis on portland cement hydration : I. Alkali oxides incorporated into the crystalline lattice of clinker minerals. Cement and Concrete Research, v.13, n.4, p.477-482. 1983.

Odler, I. e R. Wonnemann. Effect of alkalis on portland cement hydration II. Alkalies present in form of sulphates. Cement and Concrete Research, v.13, n.6, p.771-777. 1983.

Odler, I. Interaction between gypsum and the C-S-H phase formed in C₃S hydration. 7th International Congress on the Chemistry of Cement. Paris, 1980. 493-495 p.

Pauri, M. e M. Colleparidi. The effect of ethanolamines on the C₃A hydration in the presence of gypsum. Il Cemento, v.2, p.131-140. 1987.

Pommersheim, J. e J. Chang. Kinetics of hydration of tricalcium aluminate in the presence of gypsum. Cement and Concrete Research, v.18, n.6, p.911-922. 1988.

Ramachandran, V. S. e J. J. Beaudoin. HANDBOOK OF ANALYTICAL TECHNIQUES IN CONCRETE SCIENCE AND TECHNOLOGY Principles, Techniques, and Applications. Norwich, New York, U.S.A.: NOYES PUBLICATIONS - WILLIAM ANDREW PUBLISHING, LLC, 1999

Ramachandran, V. S., R. M. Paroli, *et al.* HANDBOOK OF THERMAL ANALYSIS OF CONSTRUCTION MATERIALS. Norwich, New York, U.S.A.: NOYES PUBLICATIONS -WILLIAM ANDREW PUBLISHING, 2002

Rashid, S. e X. Turrillas. Hydration Kinetics of CaAl₂O₄ using synchrotron energy-dispersive diffraction. Thermochimica Acta, v.302, p.25-34. 1997.

Rashid, S., P. Barnes, *et al.* Conversion of calcium aluminate cement hydrates re-examined with synchrotron energy-dispersive diffraction. Journal of Materials Science Letters, v.13, p.1232-1234. 1994.

Regourd, M. e A. Gunier. Cristallochimie des constituants du clinker de ciment portland. *Revue des Matériaux de Construction*, n.695, p.201-215. 1975.

Regourd, M., H. Hornain, *et al.* Hydratation de C_3A dans des mélanges synthétiques et dans des ciments portland industriels. 7th International Congress on the Chemistry of Cement. Paris, 1980. 477-482 p.

Regourd, M., J. H. Thomassin, *et al.* Study of the early hydration of Ca_3SiO_5 by X-ray photoelectron spectrometry. *Cement and Concrete Research*, v.10, n.2, p.223-230. 1980.

Samet, B. e S. L. Sarkar. The influence of calcium sulfate form on the initial hydration of clinkers containing different alkali combinations. *Cement and Concrete Research*, v.27, n.3, p.369-380. 1997.

Sandberg, P. J. e L. R. Roberts. Cement-Admixture Interactions Related to Aluminate Control. *Journal of ASTM International*, v.2, n.6, June 2005.

Scrivener, K. L. The development of microstructure during the hydration of Portland cement. (PhD. Dissertation) Department of Metallurgy and Materials Science, University of London, London, 1984.

Scrivener, K. L., T. Füllmann, *et al.* Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. *Cement and Concrete Research*, v.34, n.9, p.1541-1547. 2004.

Shin, G. Y. e F. P. Glasser. Interdependence of sodium and potassium substitution in tricalcium aluminate. *Cement and Concrete Research*, v.13, n.1, p.135-140. 1983.

Silva, D. A. D. Efeito dos polímeros HEC e EVA na microestrutura de pastas de cimento Portland. (Tese de doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001. 263 p.

Silva, D. A. D. Efeito dos polímeros HEC e EVA na microestrutura de pastas de cimento Portland. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001. 263 p.

Silva, D. A. e P. J. M. Monteiro. Analysis of C_3A hydration using soft X-rays transmission microscopy: Effect of EVA copolymer. *Cement and Concrete Research*, v.35, n.10, p.2026-2032. 2005a.

Silva, D. A. e P. J. M. Monteiro. Early Formation of Ettringite in Tricalcium Aluminate–Calcium Hydroxide–Gypsum Dispersions. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.90, p.614-617. 2007.

Silva, D. A. e P. J. M. Monteiro. Hydration evolution of C_3S -EVA composites analyzed by soft X-ray microscopy. *Cement and Concrete Research*, v.35, n.2, p.351-357. 2005b.

Silva, D. A. e P. J. M. Monteiro. The influence of polymers on the hydration of portland cement phases analyzed by soft X-ray transmission microscopy. Cement and Concrete Research, v.36, n.8, p.1501-1507. 2006.

Speyer, R. F. Thermal Analysis of Materials. New York: Marcel Dekker, Inc. 1993

Spierings, G. A. C. M. e H. N. Stein. The influence of Na₂O on the hydration of C₃A. I. Paste hydration. Cement and Concrete Research, v.6, n.2, p.265-272. 1976.

Spiller, E. X-Ray optics. Lawrence Livermore National Laboratory. Livermore. 2007

Stark, J. e K. Bollmann. Delayed Ettringite Formation in Concrete. Disponível em: <http://www.itn.is/ncr/publications/doc-23-2.pdf>. Capturado em dezembro, 2006.

Stein, H. N. The colloid chemistry of calcium aluminate hydrates. 7th International Congress on the Chemistry of Cement. Paris, 1980. 449-454 p.

Stephan, D. e S. Wastuba. Crystal structure refinement and hydration behaviour of doped tricalcium aluminate. Cement and Concrete Research, v.36, n.11, p.2011-2020. 2006.

Sun, Z., T. Voigt, *et al.* Rheometric and ultrasonic investigations of viscoelastic properties of fresh Portland cement pastes. Cement and Concrete Research, v.36, p.278-287. 2006.

Takeuchi, Y., F. Nishi, *et al.* Structural aspect of the C₃A-Na₂O solid solutions. 7th International Congress on the Chemistry of Cement. Paris, 1980. 426-431 p.

Tavasci, B., F. Massazza, *et al.* Anisotropic forms of C3A: phase relations. 7th International Congress on the Chemistry of Cement. Paris, 1980. 432-437 p.

Taylor, F. W. Cement Chemistry. London: Thomas Telford. 1990

WBCSD. The Cement Sustainability Initiative. World Business Council for Sustainable Development. 2007. Disponível em: <http://www.wbcd.org>.

Zhang, Y. e X. Zhang. Research on effect of limestone and gypsum on C3A, C3S and PC clinker system. Construction and Building Materials, v.22, n.8, p.1634-1642. 2008.

Zhou, J. Microstructure and Permeability of Portland Cement Blended with Blastfurnace Slag, Fly Ash and Limestone Powder. (Master Thesis). Faculty of Civil Engineering and Geosciences, Delft University of Technology, Delft, 2006.

Zhou, W. e Z. L. Wang. Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications. Springer; 1 edition 2006.

Zilio, S. C. Óptica Moderna – Fundamentos e Aplicações. 316p. e-book. Disponível em: <Http://Www.Fotonica.If.Sc.Usp.Br/Ebook/Book1/Optica-Moderna.Pdf> capturado em março de 2008.

ANEXO I – Resultados da caracterização dos materiais

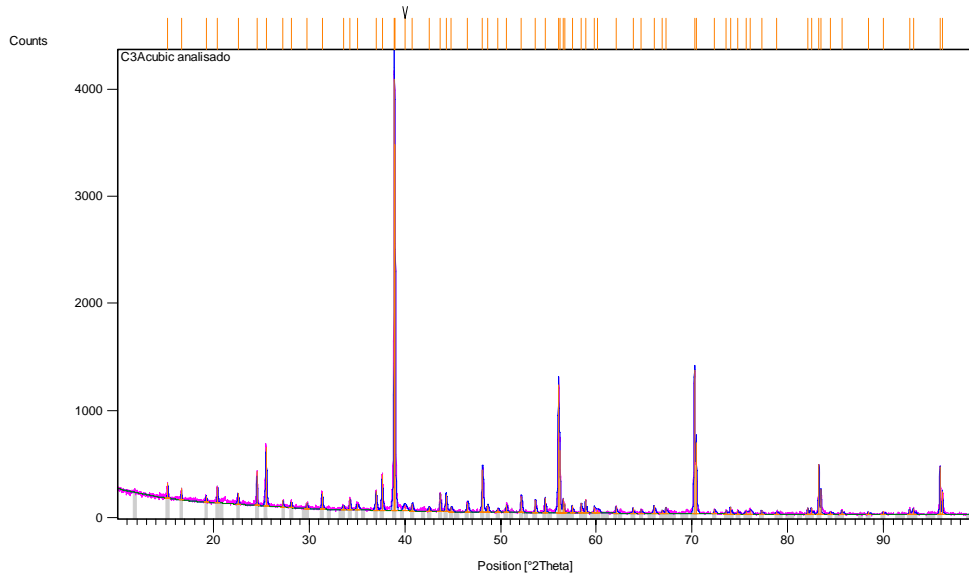
DIFRAÇÃO DE RAIOS X

C₃A cúbico anidro – 1 mês

Measurement Conditions:

Measurement Date / Time	10/5/2005 9:29:21 AM
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	10.0052
End Position [°2Th.]	99.9892
Step Size [°2Th.]	0.0080
Scan Step Time [s]	13.7000
Scan Type	Continuous
PSD Mode	Scanning
PSD Length [°2Th.]	2.12
Offset [°2Th.]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	0.5000
Specimen Length [mm]	10.00
Measurement Temperature [°C]	25.00
Anode Material	Co
K-Alpha1 [Å]	1.78901
K-Alpha2 [Å]	1.79290
K-Beta [Å]	1.62083
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	40 mA, 40 kV
Goniometer Radius [mm]	240.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	100.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	Yes

Main Graphics, Analyze View:



Pattern List:

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-038-1429	79	tricalcium aluminat	0.117	0.828	Ca ₃ Al ₂ O ₆
*	00-003-0893	21	Aragonite	-0.116	0.011	Ca C O ₃
*	00-044-1481	14	Portlandite, syn	-0.147	0.011	Ca (O H) ₂

Results:

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
15.2081	141.83	0.0630	6.76475	3.52	00-038-1429
16.6446	103.50	0.0630	6.18449	2.57	00-038-1429
19.2223	55.67	0.1260	5.36145	1.38	00-038-1429
20.4146	143.49	0.1102	5.05136	3.57	00-038-1429
22.5481	98.41	0.1260	4.57874	2.45	00-038-1429
24.5159	315.87	0.0787	4.21620	7.85	00-038-1429

25.4780	543.89	0.1260	4.05946	13.52	00-038-1429
27.2500	62.65	0.0945	3.80000	1.56	00-038-1429
28.0975	54.43	0.1574	3.68759	1.35	00-038-1429
29.7560	52.12	0.1260	3.48632	1.30	00-038-1429
31.3367	157.76	0.1417	3.31454	3.92	00-038-1429
33.5213	38.44	0.2204	3.10413	0.96	00-038-1429
34.2345	105.53	0.1260	3.04134	2.62	00-038-1429
35.0121	50.70	0.3149	2.97584	1.26	00-038-1429
36.9465	180.09	0.1574	2.82506	4.48	00-038-1429
37.5836	333.99	0.1260	2.77886	8.30	00-038-1429
38.8636	4023.59	0.0864	2.68875	100.00	00-038-1429
38.9319	3414.24	0.0480	2.69005	84.86	
39.9521	44.70	0.4608	2.61837	1.11	
40.7283	63.63	0.1536	2.57052	1.58	00-038-1429
42.4750	33.18	0.1920	2.46941	0.82	00-038-1429; 00-003-0893; 00-044-1481
43.6456	167.99	0.0768	2.40628	4.18	00-038-1429
44.2601	159.59	0.1344	2.37452	3.97	00-038-1429
44.8133	39.50	0.1920	2.34669	0.98	00-038-1429
46.5038	84.83	0.1728	2.26586	2.11	00-038-1429
48.0559	391.77	0.1344	2.19682	9.74	00-038-1429
48.5953	66.18	0.1536	2.17389	1.64	00-038-1429
49.6679	28.33	0.2304	2.12983	0.70	00-038-1429
50.6341	67.31	0.1344	2.09179	1.67	00-038-1429; 00-003-0893
52.1872	150.35	0.1344	2.03371	3.74	00-038-1429
53.6721	113.30	0.0960	1.98145	2.82	00-038-1429; 00-003-0893
54.6655	134.95	0.0960	1.94815	3.35	00-038-1429
56.0697	1192.48	0.1248	1.90317	29.64	00-038-1429
56.2522	577.79	0.1056	1.90162	14.36	
56.5512	130.94	0.0960	1.88829	3.25	00-038-1429
56.6934	87.70	0.0768	1.88804	2.18	
57.4982	64.33	0.1152	1.85978	1.60	00-038-1429; 00-003-0893
58.4526	89.37	0.1344	1.83203	2.22	00-038-1429
58.8884	124.12	0.0768	1.81967	3.08	00-038-1429
59.8128	55.16	0.1152	1.79409	1.37	00-038-1429
60.1411	23.85	0.6144	1.78521	0.59	00-038-1429
62.0685	62.38	0.1152	1.73505	1.55	00-038-1429
63.8358	43.95	0.1152	1.69189	1.09	00-038-1429; 00-044-1481
64.7018	34.70	0.1152	1.67165	0.86	00-038-1429
66.0420	69.64	0.1536	1.64146	1.73	00-038-1429; 00-044-1481
66.8906	29.62	0.1344	1.62301	0.74	00-038-1429
67.2878	56.49	0.1152	1.61454	1.40	00-038-1429
70.2712	1333.46	0.1152	1.55427	33.14	00-038-1429; 00-044-1481
70.4505	659.84	0.0768	1.55420	16.40	
72.3593	39.74	0.1536	1.51529	0.99	00-038-1429
73.5584	33.72	0.1344	1.49400	0.84	00-038-1429
73.9955	61.23	0.1152	1.48642	1.52	00-038-1429; 00-044-1481
74.8035	34.11	0.1152	1.47268	0.85	00-038-1429
75.6385	27.41	0.2304	1.45881	0.68	00-038-1429
76.0940	34.03	0.3072	1.45139	0.85	00-038-1429; 00-044-1481
77.2552	34.54	0.1152	1.43291	0.86	00-038-1429; 00-003-0893
78.8268	22.59	0.2304	1.40887	0.56	00-038-1429
82.0841	58.31	0.1152	1.36230	1.45	00-038-1429
82.4525	55.84	0.1152	1.35730	1.39	00-038-1429
83.2433	462.80	0.0960	1.34672	11.50	00-038-1429
83.4815	229.15	0.0960	1.34650	5.70	
84.4472	20.11	0.2304	1.33106	0.50	00-038-1429
85.6228	36.69	0.1536	1.31625	0.91	00-038-1429; 00-

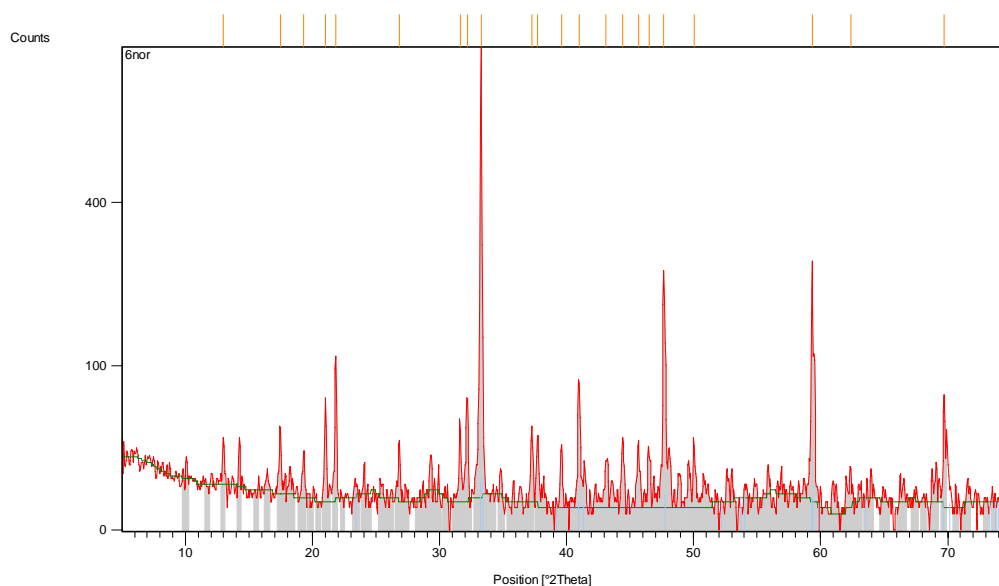
					044-1481
88.3871	22.27	0.1152	1.28321	0.55	00-038-1429
89.9507	25.54	0.1152	1.26557	0.63	00-038-1429
92.7159	45.73	0.1536	1.23608	1.14	00-038-1429
93.1123	46.97	0.1536	1.23202	1.17	00-038-1429; 00-003-0893; 00-044-1481
95.8740	444.87	0.0864	1.20487	11.06	00-038-1429
96.1730	211.91	0.0672	1.20466	5.27	
99.4726	34.12	0.1152	1.17223	0.85	

C₃A cúbico anidro – 1 ano

Measurement Conditions:

Measurement Date / Time	8/23/2006 9:44:00 AM
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	5.0250
End Position [°2Th.]	74.9750
Step Size [°2Th.]	0.0500
Scan Step Time [s]	1.0000
Scan Type	Continuous
Offset [°2Th.]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	0.5000
Specimen Length [mm]	10.00
Receiving Slit Size [mm]	0.1000
Measurement Temperature [°C]	0.00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1.54060
K-Alpha2 [Å]	1.54443
K-Beta [Å]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	40 mA, 40 kV
Diffractometer Type	XPert MPD
Diffractometer Number	1
Goniometer Radius [mm]	200.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	Yes

Main Graphics, Analyze View:



Pattern List:

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-038-1429	53	tricalcium aluminate	0.000	0.828	Ca ₃ Al ₂ O ₆
*	00-003-0893	1	Aragonite	0.000	0.040	Ca C O ₃
*	01-087-0493	2	Calcium Aluminum Hydroxide Carbonate Hydrate	0.000	0.274	Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ (CO ₃)(H ₂ O) ₅

Results:

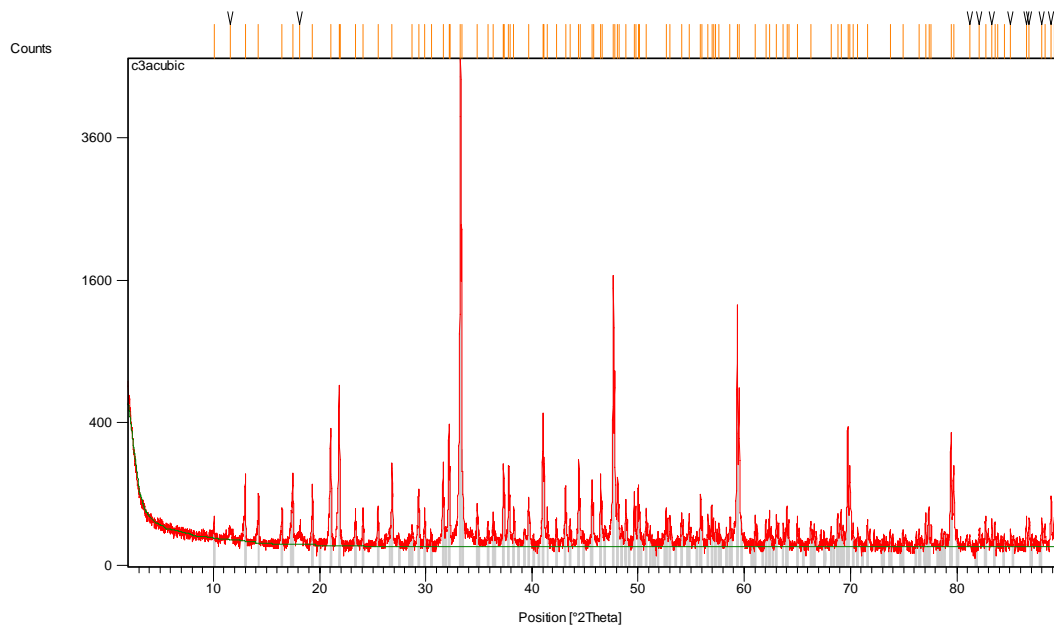
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
12.9787	16.36	0.2952	6.82133	1.89	00-038-1429
17.4511	36.79	0.1476	5.08193	4.26	00-038-1429
19.2651	14.37	0.2952	4.60732	1.66	00-038-1429
21.0111	63.60	0.1476	4.22822	7.37	00-038-1429; 01-087-0493
21.8142	111.32	0.1476	4.07435	12.89	00-038-1429
26.8118	27.52	0.1476	3.32518	3.19	00-038-1429; 01-087-0493
31.5866	43.22	0.1476	2.83258	5.01	00-038-1429; 01-087-0493
32.1653	63.06	0.1476	2.78293	7.30	00-038-1429; 01-087-0493
33.2340	863.32	0.1968	2.69584	100.00	00-038-1429
37.3118	36.12	0.1476	2.41005	4.18	00-038-1429; 01-087-0493
37.7558	31.81	0.1476	2.38273	3.69	00-038-1429
39.6230	25.19	0.1476	2.27464	2.92	00-038-1429; 01-087-0493
41.0080	83.16	0.1476	2.20096	9.63	00-038-1429; 01-087-0493
43.1407	15.05	0.2952	2.09697	1.74	00-038-1429; 00-003-0893; 01-087-0493
44.4617	27.60	0.2460	2.03769	3.20	00-038-1429; 01-087-0493
45.6880	26.96	0.1968	1.98581	3.12	00-038-1429; 00-003-0893; 01-087-0493
46.5161	18.48	0.1968	1.95237	2.14	00-038-1429; 01-087-0493
47.6863	245.94	0.1476	1.90716	28.49	00-038-1429; 01-087-0493
50.0394	29.64	0.1476	1.82285	3.43	00-038-1429; 01-087-0493
59.3294	267.45	0.2952	1.55769	30.98	00-038-1429; 01-087-0493
62.3973	7.28	0.6888	1.48828	0.84	00-038-1429; 01-087-0493
69.6980	60.40	0.1800	1.34805	7.00	00-038-1429

C₃A cúbico – 2 anos

Measurement Conditions:

Measurement Date / Time	12/26/2007 1:49:00 PM
Raw Data Origin	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	2.0050
End Position [°2Th.]	89.9950
Step Size [°2Th.]	0.0100
Scan Step Time [s]	5.0000
Scan Type	Continuous
Offset [°2Th.]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	0.5000
Specimen Length [mm]	10.00
Receiving Slit Size [mm]	0.1000
Measurement Temperature [°C]	0.00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1.54060
K-Alpha2 [Å]	1.54443
K-Beta [Å]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	40 mA, 40 kV
Diffraction Type	XPert MPD
Diffraction Number	1
Goniometer Radius [mm]	200.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

Main Graphics, Analyze View:



Pattern List:

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-038-1429	69	tricalcium aluminate	0.077	0.952	Ca ₃ Al ₂ O ₆
*	00-024-0217	15	Katoite, syn	0.061	0.012	Ca ₃ Al ₂ (O H) ₁₂

Results

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
10.0838	30.94	0.0787	8.77220	0.61	00-038-1429
11.6058	12.54	0.2362	7.62501	0.25	
13.0206	151.96	0.0590	6.79950	3.00	00-038-1429
14.2637	90.72	0.0394	6.20955	1.79	00-038-1429
16.4782	52.79	0.0689	5.37973	1.04	00-038-1429
17.4828	158.30	0.0394	5.07279	3.12	00-038-1429
18.1396	16.98	0.2362	4.89057	0.33	
19.3351	121.53	0.0394	4.59079	2.40	00-038-1429
21.0349	362.79	0.0394	4.22350	7.15	00-038-1429
21.8349	631.00	0.0480	4.06716	12.44	00-038-1429
21.8993	258.48	0.0360	4.06542	5.10	
23.3511	42.49	0.0960	3.80639	0.84	00-038-1429
24.0980	58.76	0.0360	3.69009	1.16	00-038-1429
25.4900	61.45	0.0480	3.49164	1.21	00-038-1429
26.8142	198.14	0.0600	3.32214	3.91	00-038-1429
28.7130	20.40	0.1440	3.10661	0.40	00-038-1429
29.3083	105.24	0.0720	3.04485	2.08	00-038-1429
29.8943	53.28	0.0960	2.98649	1.05	00-038-1429
30.4945	12.41	0.1920	2.92906	0.24	00-038-1429
31.6191	203.18	0.0480	2.82740	4.01	00-038-1429
32.1648	383.66	0.0480	2.78067	7.57	00-038-1429
32.2521	181.59	0.0480	2.78023	3.58	
33.2555	5071.12	0.0600	2.69192	100.00	00-038-1429
33.3433	2255.18	0.0480	2.69170	44.47	
34.8117	59.91	0.0720	2.57506	1.18	00-038-1429
35.8333	28.34	0.0720	2.50395	0.56	00-038-1429
36.3162	45.47	0.0720	2.47176	0.90	00-038-1429
37.3067	193.59	0.0480	2.40837	3.82	00-038-1429
37.3960	96.58	0.0600	2.40880	1.90	
37.7921	190.54	0.0600	2.37855	3.76	00-038-1429
37.8918	92.71	0.0480	2.37841	1.83	
38.2642	62.03	0.0720	2.35028	1.22	00-038-1429
39.6609	86.22	0.0960	2.27068	1.70	00-038-1429
41.0118	457.11	0.0600	2.19895	9.01	00-038-1429
41.1168	220.76	0.0480	2.19902	4.35	
41.4571	60.36	0.0960	2.17635	1.19	00-038-1429
42.3512	20.88	0.1440	2.13245	0.41	00-038-1429
43.2024	120.14	0.0960	2.09239	2.37	00-038-1429
43.6081	31.67	0.0720	2.07386	0.62	00-038-1429
44.4618	213.71	0.0600	2.03600	4.21	00-038-1429; 00-024-0217
44.5913	80.69	0.0480	2.03543	1.59	
45.7069	135.26	0.0600	1.98339	2.67	00-038-1429; 00-024-0217
45.8338	73.84	0.0600	1.98311	1.46	
46.5137	158.42	0.0600	1.95085	3.12	00-038-1429
46.6383	74.47	0.0840	1.95076	1.47	
47.7144	1654.66	0.0600	1.90452	32.63	00-038-1429
47.8408	724.33	0.0600	1.90450	14.28	
48.1118	148.41	0.0480	1.88971	2.93	00-038-1429
48.2430	66.36	0.0720	1.88956	1.31	
48.8848	79.90	0.0600	1.86162	1.58	00-038-1429
49.6586	99.10	0.0600	1.83441	1.95	00-038-1429
49.8002	63.69	0.0360	1.83407	1.26	
50.0475	118.85	0.0840	1.82106	2.34	00-038-1429
50.1745	60.26	0.0720	1.82127	1.19	
50.8108	58.36	0.0360	1.79548	1.15	00-038-1429
52.6584	55.27	0.0720	1.73675	1.09	00-038-1429
53.0271	39.56	0.0960	1.72554	0.78	00-038-1429
54.1173	48.12	0.0720	1.69333	0.95	00-038-1429
54.8335	42.17	0.0720	1.67289	0.83	00-038-1429
55.9032	93.54	0.0480	1.64339	1.84	00-038-1429
56.0572	37.52	0.0720	1.64331	0.74	
56.6136	41.90	0.0720	1.62444	0.83	00-038-1429
56.9640	66.24	0.0600	1.61528	1.31	00-038-1429

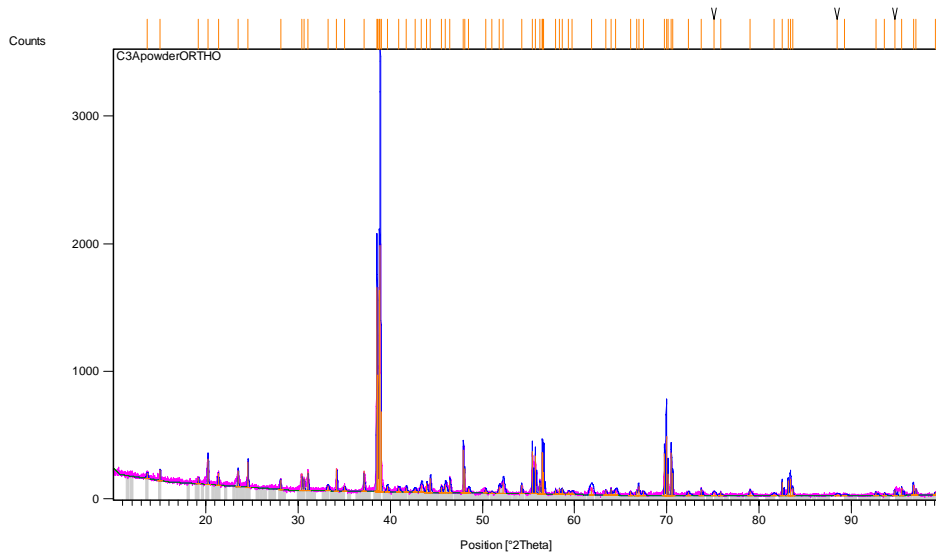
57.1106	33.57	0.0720	1.61549	0.66	
57.2993	33.00	0.0720	1.60662	0.65	00-038-1429
57.6457	25.16	0.0720	1.59779	0.50	00-038-1429
58.6871	38.17	0.0960	1.57189	0.75	00-038-1429
59.3657	1330.85	0.0720	1.55554	26.24	00-038-1429
59.5280	611.89	0.0720	1.55554	12.07	
61.0586	38.71	0.0960	1.51640	0.76	00-038-1429
62.0529	36.35	0.0720	1.49447	0.72	00-038-1429
62.3915	52.92	0.0720	1.48717	1.04	00-038-1429
63.0268	40.77	0.0840	1.47370	0.80	00-038-1429
63.6903	25.34	0.0960	1.45994	0.50	00-038-1429; 00-024-0217
64.0314	64.46	0.0720	1.45298	1.27	00-038-1429
64.1950	28.92	0.0720	1.45327	0.57	
64.9896	31.49	0.0960	1.43385	0.62	00-038-1429
66.2694	30.38	0.0960	1.40923	0.60	00-038-1429
68.1720	20.74	0.0720	1.37446	0.41	00-038-1429
68.8077	42.34	0.0960	1.36331	0.83	00-038-1429
69.1241	53.43	0.0720	1.35784	1.05	00-038-1429
69.7532	369.54	0.1080	1.34712	7.29	00-038-1429
69.9478	185.36	0.0600	1.34719	3.66	
70.2646	26.90	0.0720	1.33857	0.53	00-024-0217
70.6701	17.30	0.1440	1.33187	0.34	00-038-1429
71.6072	31.18	0.0960	1.31673	0.61	00-038-1429
73.7410	16.84	0.0960	1.28381	0.33	00-038-1429
74.9388	15.88	0.1440	1.26624	0.31	00-038-1429
76.4469	16.38	0.1440	1.24497	0.32	00-038-1429; 00-024-0217
77.0733	43.03	0.0960	1.23641	0.85	00-038-1429
77.3763	53.30	0.1440	1.23232	1.05	00-038-1429; 00-024-0217
77.6049	24.34	0.0840	1.23231	0.48	
79.4743	317.26	0.1200	1.20497	6.26	00-038-1429
79.6960	190.20	0.0480	1.20516	3.75	
81.2150	10.09	0.1440	1.18348	0.20	
82.1378	19.46	0.1680	1.17251	0.38	
82.7157	37.77	0.0960	1.16578	0.74	00-024-0217
83.3010	30.82	0.0960	1.15907	0.61	
83.6040	31.67	0.1200	1.15564	0.62	00-024-0217
83.8618	12.37	0.1440	1.15560	0.24	
84.4751	10.52	0.1440	1.14593	0.21	00-024-0217
85.0718	16.94	0.0960	1.13941	0.33	
86.5435	40.42	0.0960	1.12377	0.80	
86.8191	36.73	0.0960	1.12091	0.72	
87.9951	37.20	0.0960	1.10894	0.73	
88.2726	20.73	0.0960	1.10892	0.41	
88.8843	82.89	0.0720	1.10013	1.63	
89.1517	39.69	0.0720	1.10025	0.78	
89.7614	25.82	0.0960	1.09164	0.51	

C₃A ortorrômbico anidro – 1 mês

Measurement Conditions:

Measurement Date / Time	3/8/2006 11:35:11 AM
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	10.0052
End Position [°2Th.]	99.9892
Step Size [°2Th.]	0.0080
Scan Step Time [s]	13.7000
Scan Type	Continuous
PSD Mode	Scanning
PSD Length [°2Th.]	2.12
Offset [°2Th.]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	0.5000
Specimen Length [mm]	10.00
Measurement Temperature [°C]	25.00
Anode Material	Co
K-Alpha1 [Å]	1.78901
K-Alpha2 [Å]	1.79290
K-Beta [Å]	1.62083
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	40 mA, 40 kV
Goniometer Radius [mm]	240.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	100.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	Yes

Main Graphics, Analyze View:



Pattern List:

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-026-0958	53	Sodium Calcium Aluminum Oxide	0.000	0.785	Na _{2x} Ca _{3-x} Al ₂ O ₆
*	01-076-1782	15	Gibbsite	0.000	0.071	Al (O H) ₃
*	01-087-0493	14	Calcium Aluminum Hydroxide Carbonate Hydrate	0.000	0.045	Ca ₄ Al ₂ (O H) ₁₂ (C O ₃) (H ₂ O) ₅
*	00-017-0528	16	Monohydrocalcite, syn	0.000	0.047	Ca C O ₃ ! H ₂ O

Results

Pos. [°2 θ .]	Height [cts]	FWHM [°2 θ .]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
13.6433	40.53	0.1889	7.53627	2.10	00-026-0958; 01-087-0493
15.0600	80.37	0.0472	6.83089	4.17	00-026-0958
19.1882	44.85	0.0945	5.37092	2.33	00-026-0958
20.2292	201.21	0.0945	5.09717	10.44	00-026-0958
21.3537	92.75	0.0787	4.83163	4.81	01-076-1782; 01-087-0493
23.4842	123.47	0.0945	4.39864	6.41	00-026-0958
24.5555	195.53	0.0945	4.20950	10.15	00-026-0958; 01-087-0493
28.0747	76.36	0.0787	3.69053	3.96	00-026-0958
30.4140	126.36	0.0630	3.41262	6.56	00-026-0958; 01-087-0493
30.6317	92.36	0.0787	3.38894	4.79	00-026-0958
31.0725	146.68	0.0630	3.34201	7.61	00-026-0958; 01-076-1782; 01-087-0493
33.2018	37.05	0.2519	3.13316	1.92	00-026-0958
34.1648	170.08	0.0787	3.04736	8.83	00-026-0958; 01-076-1782; 01-087-0493; 00-017-0528
35.0007	33.35	0.1574	2.97678	1.73	00-026-0958; 01-087-0493
37.1325	159.84	0.0630	2.81140	8.30	00-026-0958; 00-017-0528
38.5340	1595.11	0.0768	2.71086	82.80	00-026-0958; 01-076-1782
38.6239	909.65	0.0576	2.71067	47.22	
38.7889	1570.06	0.0768	2.69372	81.50	00-026-0958
38.8792	1926.48	0.0768	2.68771	100.00	00-026-0958
39.0018	625.48	0.0576	2.68542	32.47	
39.6432	38.05	0.1920	2.63794	1.98	00-026-0958; 01-076-1782; 01-087-0493
40.9089	25.80	0.2304	2.55966	1.34	00-026-0958; 01-076-1782
41.7211	32.11	0.1536	2.51199	1.67	01-087-0493
42.6293	21.41	0.3072	2.46088	1.11	01-076-1782
43.3530	50.90	0.3072	2.42173	2.64	00-026-0958; 01-076-1782; 01-087-0493
43.9194	66.16	0.1152	2.39202	3.43	00-026-0958
44.3271	111.22	0.0768	2.37111	5.77	00-026-0958; 01-076-1782; 00-017-0528
45.4890	42.14	0.1152	2.31364	2.19	00-026-0958; 01-087-0493
45.9397	57.14	0.2304	2.29215	2.97	01-087-0493
46.4235	92.41	0.0960	2.26957	4.80	00-026-0958; 01-087-0493; 00-017-0528
47.8967	331.71	0.0576	2.20369	17.22	00-026-0958; 01-087-0493
48.0299	189.78	0.0672	2.20272	9.85	
48.4530	30.76	0.2304	2.17989	1.60	01-076-1782
50.3319	23.55	0.2304	2.10352	1.22	00-026-0958; 01-076-1782
51.0322	9.28	0.2304	2.07655	0.48	00-026-0958
51.8628	46.94	0.2304	2.04554	2.44	00-026-0958; 01-076-1782; 01-087-0493
52.2762	81.78	0.2688	2.03049	4.24	00-026-0958; 01-087-0493
54.2638	64.84	0.0768	1.96146	3.37	00-026-0958; 01-076-1782; 01-087-0493
55.4223	327.94	0.0480	1.92361	17.02	00-017-0528
55.7453	295.87	0.0768	1.91335	15.36	00-026-0958; 01-076-1782; 01-087-0493
56.2241	83.98	0.0768	1.89837	4.36	00-026-0958; 01-087-0493

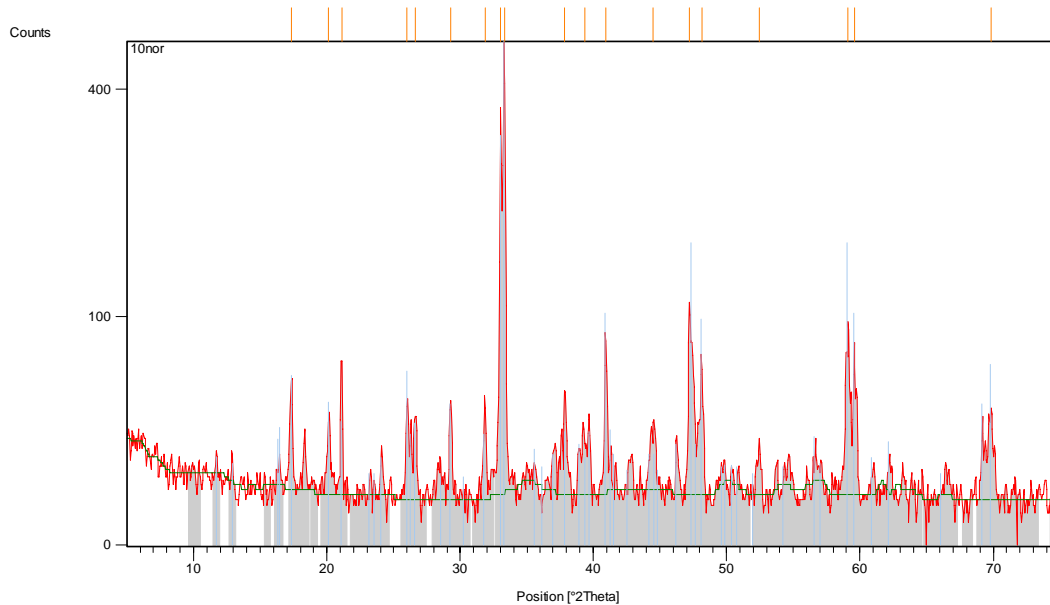
56.5118	325.65	0.0384	1.88949	16.90	00-026-0958; 01-087-0493
56.5519	319.60	0.0384	1.88826	16.59	00-026-0958; 01-087-0493
56.6668	168.53	0.0768	1.88475	8.75	00-026-0958; 01-087-0493
57.9464	30.32	0.1152	1.84662	1.57	00-026-0958; 01-076-1782
58.3782	38.90	0.0576	1.83415	2.02	00-026-0958; 01-087-0493
58.6502	39.11	0.1344	1.82640	2.03	01-087-0493
59.3379	19.73	0.2304	1.80712	1.02	00-026-0958
59.7323	18.05	0.3072	1.79628	0.94	00-026-0958; 01-076-1782; 01-087-0493
61.8035	50.94	0.5376	1.74175	2.64	01-076-1782; 01-087-0493
63.3711	36.76	0.1152	1.70298	1.91	00-026-0958; 01-087-0493
63.9512	45.42	0.0960	1.68915	2.36	00-026-0958; 01-087-0493
64.4635	33.77	0.3840	1.67716	1.75	01-076-1782; 01-087-0493
66.0657	26.39	0.1344	1.64093	1.37	01-076-1782; 01-087-0493
66.7206	36.97	0.1152	1.62666	1.92	00-026-0958; 01-076-1782; 01-087-0493
66.9264	65.14	0.1152	1.62224	3.38	00-026-0958; 01-076-1782
67.4295	24.41	0.2304	1.61155	1.27	01-087-0493
69.7516	322.65	0.0768	1.56437	16.75	00-026-0958; 01-076-1782; 01-087-0493
69.9441	460.60	0.0576	1.56061	23.91	00-026-0958; 01-076-1782; 01-087-0493; 00-017-0528
70.1219	165.97	0.0768	1.56054	8.62	
70.4776	331.08	0.0672	1.55031	17.19	00-026-0958; 01-076-1782; 01-087-0493
70.6524	172.39	0.0480	1.55033	8.95	
72.2927	20.08	0.3072	1.51650	1.04	01-087-0493
73.7253	43.83	0.0960	1.49109	2.27	01-076-1782; 01-087-0493; 00-017-0528
75.0819	22.54	0.3072	1.46802	1.17	
75.7980	20.05	0.1152	1.45621	1.04	01-076-1782
79.0124	35.32	0.1920	1.40610	1.83	01-076-1782
81.5526	12.88	0.4608	1.36961	0.67	00-017-0528
82.4697	108.19	0.0768	1.35706	5.62	00-026-0958; 01-076-1782
83.1128	117.28	0.1152	1.34845	6.09	00-026-0958
83.3958	127.19	0.1536	1.34471	6.60	00-026-0958; 01-076-1782
83.6320	55.95	0.0960	1.34453	2.90	
88.4381	11.54	0.4608	1.28262	0.60	
89.2636	7.31	0.4608	1.27323	0.38	01-076-1782
92.6065	24.01	0.1536	1.23720	1.25	01-076-1782
93.5600	16.37	0.1152	1.22748	0.85	01-076-1782
94.6681	41.76	0.1152	1.21649	2.17	
95.4225	57.02	0.0576	1.20918	2.96	01-076-1782
96.6755	80.13	0.1152	1.19734	4.16	01-076-1782
96.9805	45.72	0.1152	1.19711	2.37	
99.0613	13.69	0.1536	1.17582	0.71	01-076-1782

C₃A ortorrômbico anidro – 1 ano

Measurement Conditions:

Measurement Date / Time	8/22/2006 12:33:00 PM
Raw Data Origin	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	5.0250
End Position [°2Th.]	74.9750
Step Size [°2Th.]	0.0500
Scan Step Time [s]	1.0000
Scan Type	Continuous
Offset [°2Th.]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	0.5000
Specimen Length [mm]	10.00
Receiving Slit Size [mm]	0.1000
Measurement Temperature [°C]	0.00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1.54060
K-Alpha2 [Å]	1.54443
K-Beta [Å]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	40 mA, 40 kV
Diffraction Type	XPert MPD
Diffraction Number	1
Goniometer Radius [mm]	200.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	Yes

Main Graphics, Analyze View:



Pattern List:

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-026-0958	57	Sodium Calcium Aluminum Oxide	0.000	0.856	Na ₂ x Ca _{3-x} Al ₂ O ₆
*	01-076-1782	3	Gibbsite	0.000	0.056	Al (O H) ₃
*	01-087-0493	1	Calcium Aluminum Hydroxide Carbonate Hydrate	0.000	0.546	Ca ₄ Al ₂ (O H) ₁₂ (C O ₃) (H ₂ O) ₅

Results

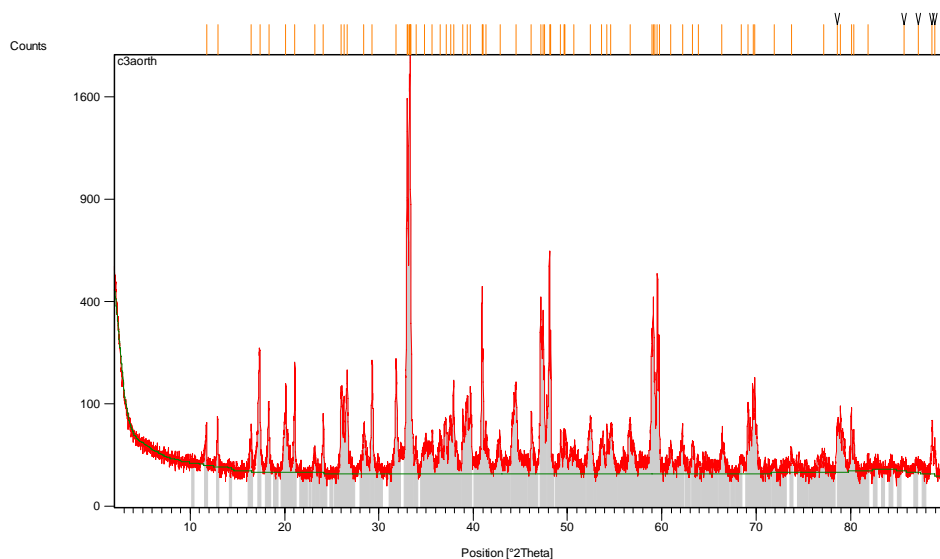
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
17.3478	47.67	0.1476	5.11195	10.05	00-026-0958
20.1255	22.93	0.2952	4.41224	4.84	00-026-0958
21.0983	65.54	0.1476	4.21095	13.82	00-026-0958; 01-087-0493
26.0171	36.43	0.1476	3.42492	7.68	00-026-0958; 01-087-0493
26.6323	27.94	0.1476	3.34718	5.89	00-026-0958; 01-076-1782; 01-087-0493
29.2677	36.13	0.1968	3.05151	7.62	00-026-0958; 01-076-1782; 01-087-0493
31.8362	38.45	0.1968	2.81094	8.11	00-026-0958; 01-076-1782; 01-087-0493
32.9991	347.14	0.1476	2.71449	73.22	00-026-0958; 01-076-1782; 01-087-0493
33.2935	474.13	0.1476	2.69116	100.00	00-026-0958
37.8895	35.05	0.3936	2.37462	7.39	00-026-0958; 01-076-1782; 01-087-0493
39.4022	16.06	0.7872	2.28688	3.39	00-026-0958; 01-076-1782; 01-087-0493
40.9552	79.49	0.1476	2.20368	16.77	00-026-0958; 01-076-1782; 01-087-0493
44.5134	20.06	0.4920	2.03544	4.23	00-026-0958; 01-076-1782; 01-087-0493
47.2288	109.71	0.1476	1.92456	23.14	00-026-0958; 01-076-1782; 01-087-0493
48.1582	59.39	0.1476	1.88956	12.53	00-026-0958; 01-076-1782; 01-087-0493
52.4501	12.76	0.2952	1.74460	2.69	00-026-0958; 01-076-1782; 01-087-0493
59.1067	84.18	0.2952	1.56303	17.75	00-026-0958; 01-076-1782; 01-087-0493
59.5792	73.90	0.2952	1.55175	15.59	00-026-0958; 01-076-1782; 01-087-0493
69.8167	29.49	0.4800	1.34605	6.22	00-026-0958; 01-076-1782

C₃A ortorrômbico anidro – 2 anos

Measurement Conditions:

Measurement Date / Time	12/20/2007 7:54:00 PM
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	2.0050
End Position [°2Th.]	89.9950
Step Size [°2Th.]	0.0100
Scan Step Time [s]	5.0000
Scan Type	Continuous
Offset [°2Th.]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	0.5000
Specimen Length [mm]	10.00
Receiving Slit Size [mm]	0.1000
Measurement Temperature [°C]	0.00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1.54060
K-Alpha2 [Å]	1.54443
K-Beta [Å]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	40 mA, 40 kV
Diffractometer Type	XPert MPD
Diffractometer Number	1
Goniometer Radius [mm]	200.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

Main Graphics, Analyze View:



Pattern List:

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-070-0859	64	Calcium Sodium Aluminum Oxide	0.000	0.789	Ca _{8.5} Na Al ₆ O ₁₈
*	01-076-1782	15	Gibbsite	0.000	0.052	Al (O H) ₃
*	00-041-0219	15	Calcium Aluminum Oxide Carbonate Hydrate	0.000	0.029	Ca ₄ Al ₂ O ₆ C O ₃ 111 H ₂ O
*	00-024-0217	49	Katoite, syn	0.000	0.068	Ca ₃ Al ₂ (O H) ₁₂

Results

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
11.7336	45.38	0.0787	7.54222	2.38	01-070-0859; 00-041-0219
12.9303	57.83	0.0787	6.84677	3.03	01-070-0859
16.4694	51.85	0.0590	5.38257	2.71	01-070-0859
17.3748	221.03	0.0984	5.10408	11.57	01-070-0859; 00-024-0217
18.3294	88.23	0.1181	4.84035	4.62	01-070-0859; 01-076-1782
20.1432	132.93	0.0394	4.40841	6.96	01-070-0859
21.0900	186.71	0.0689	4.21259	9.77	01-070-0859
23.1762	13.79	0.1968	3.83790	0.72	01-070-0859
24.0904	69.52	0.0394	3.69430	3.64	01-070-0859
25.9624	103.77	0.0984	3.43201	5.43	01-070-0859
26.2735	94.34	0.0787	3.39207	4.94	01-070-0859
26.6388	161.47	0.0787	3.34638	8.45	01-070-0859; 01-076-1782; 00-024-0217
28.4144	48.73	0.1968	3.14118	2.55	01-070-0859; 00-024-0217
29.2841	184.01	0.0590	3.04984	9.63	01-070-0859; 01-076-1782
31.7859	197.47	0.0492	2.81528	10.33	01-070-0859; 00-024-0217
32.9901	1603.33	0.0480	2.71297	83.91	01-070-0859; 01-076-1782
33.0812	864.89	0.0360	2.71242	45.26	
33.2052	1707.66	0.0600	2.69588	89.37	01-070-0859
33.2954	1910.76	0.0480	2.68878	100.00	01-070-0859; 00-024-0217
33.3890	601.20	0.0480	2.68813	31.46	
33.9376	34.73	0.0960	2.63936	1.82	01-070-0859; 01-076-1782
34.8210	22.65	0.3840	2.57439	1.19	01-070-0859; 00-041-0219; 00-024-0217
35.6446	42.13	0.1920	2.51677	2.20	01-070-0859; 00-041-0219
36.4733	33.23	0.2400	2.46147	1.74	01-070-0859; 01-076-1782; 00-024-0217
37.0966	62.40	0.1680	2.42153	3.27	01-070-0859; 01-076-1782; 00-041-0219
37.5698	61.56	0.1920	2.39211	3.22	01-070-0859; 01-076-1782
37.8925	138.11	0.0960	2.37248	7.23	01-070-0859; 01-076-1782
38.8627	80.56	0.0360	2.31545	4.22	01-070-0859
39.3223	87.75	0.2880	2.28944	4.59	01-070-0859; 01-076-1782; 00-041-0219; 00-024-0217
39.6827	120.16	0.0960	2.26948	6.29	01-070-0859
40.9204	456.56	0.0960	2.20365	23.89	01-070-0859
41.0246	211.36	0.0600	2.20375	11.06	
41.3108	56.10	0.0720	2.18372	2.94	01-070-0859; 01-076-1782
42.8815	36.39	0.1920	2.10730	1.90	01-070-0859; 01-076-1782
44.5793	131.05	0.1440	2.03090	6.86	01-070-0859; 01-076-1782; 00-041-0219
46.2045	64.87	0.0720	1.96318	3.39	01-070-0859; 01-076-1782
47.2065	407.70	0.0720	1.92382	21.34	01-070-0859; 01-

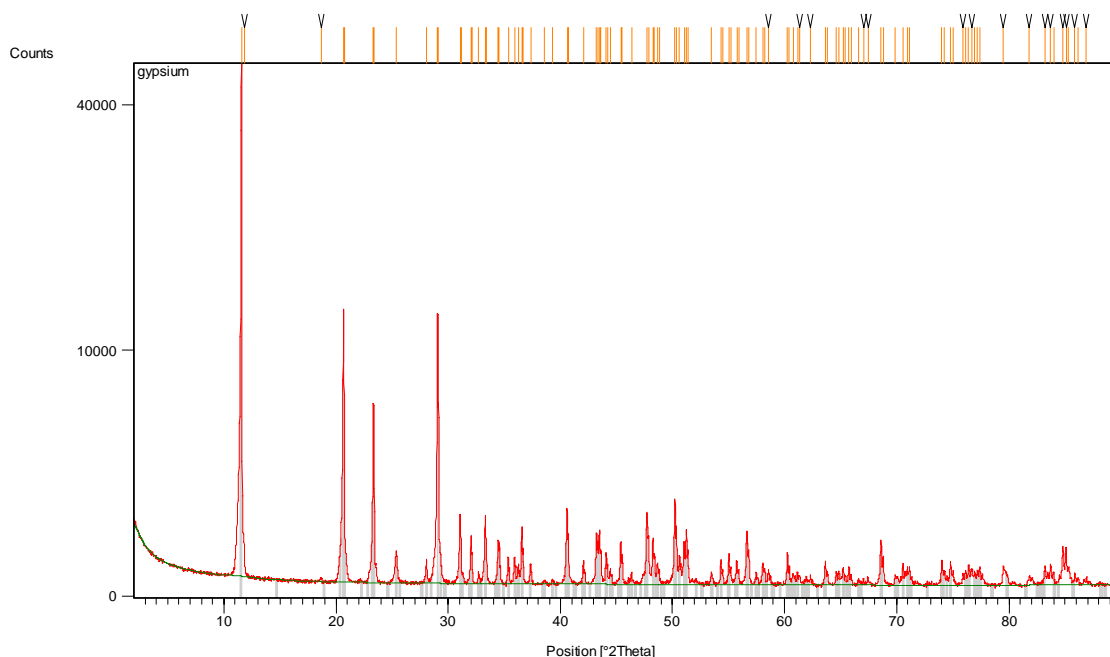
						076-1782
47.4636	342.93	0.0840	1.91399	17.95		01-076-1782
47.5903	163.22	0.0720	1.91394	8.54		
48.1313	602.93	0.0480	1.88899	31.55		01-070-0859; 00-041-0219
48.2627	281.66	0.0600	1.88884	14.74		
49.3009	40.82	0.0960	1.84688	2.14		01-070-0859; 01-076-1782
49.6430	46.38	0.0720	1.83495	2.43		01-070-0859; 00-041-0219
49.7834	43.62	0.1200	1.83010	2.28		01-070-0859; 00-041-0219
50.6827	15.97	0.7680	1.79972	0.84		01-070-0859; 01-076-1782; 00-041-0219
52.4639	59.99	0.2880	1.74273	3.14		01-070-0859; 01-076-1782; 00-024-0217
53.6875	26.82	0.3840	1.70587	1.40		01-070-0859
54.2372	46.23	0.0960	1.68987	2.42		01-070-0859; 01-076-1782; 00-041-0219
54.6122	53.23	0.2880	1.67915	2.79		01-070-0859; 01-076-1782; 00-024-0217
56.6552	56.49	0.1440	1.62335	2.96		01-070-0859; 01-076-1782
58.9621	289.47	0.0960	1.56522	15.15		01-070-0859; 01-076-1782; 00-041-0219
59.1402	402.68	0.0960	1.56093	21.07		01-070-0859; 01-076-1782
59.3012	138.56	0.0720	1.56094	7.25		
59.5672	508.84	0.0600	1.55075	26.63		01-070-0859; 01-076-1782; 00-041-0219; 00-024-0217
59.7302	273.83	0.0600	1.55075	14.33		
60.9961	22.81	0.2880	1.51780	1.19		01-070-0859
62.2109	49.96	0.0960	1.49105	2.61		01-076-1782; 00-041-0219
63.2558	27.65	0.1440	1.46891	1.45		00-041-0219
63.8890	9.16	0.2880	1.45587	0.48		01-076-1782
66.4000	40.27	0.1920	1.40678	2.11		01-076-1782; 00-024-0217
68.4011	11.79	0.4800	1.37042	0.62		00-024-0217
69.1718	85.78	0.1200	1.35702	4.49		01-076-1782; 00-024-0217
69.6690	122.12	0.0960	1.34854	6.39		01-076-1782
69.8585	147.24	0.0600	1.34535	7.71		01-076-1782
71.9008	7.19	0.3840	1.31207	0.38		01-076-1782
73.7344	19.69	0.1440	1.28391	1.03		00-024-0217
77.1365	10.31	0.9600	1.23555	0.54		01-076-1782
78.5702	49.28	0.2400	1.21656	2.58		
78.9581	70.97	0.0960	1.21456	3.71		
80.0841	79.12	0.1440	1.19733	4.14		01-076-1782; 00-024-0217
80.3525	42.10	0.1200	1.19697	2.20		
81.8750	9.40	0.3840	1.17561	0.49		01-076-1782; 00-024-0217
85.6515	5.80	0.5760	1.13317	0.30		
87.1881	7.14	0.9600	1.11711	0.37		
88.6394	57.04	0.0960	1.10254	2.99		
88.9427	26.73	0.1440	1.09956	1.40		

Gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Measurement Conditions:

Measurement Date / Time	3/17/2008 8:13:00 PM
Scan Axis	Gonio
Start Position [$^{\circ}2\text{Th.}$]	2.0050
End Position [$^{\circ}2\text{Th.}$]	89.9950
Step Size [$^{\circ}2\text{Th.}$]	0.0100
Scan Step Time [s]	5.0000
Scan Type	Continuous
Offset [$^{\circ}2\text{Th.}$]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [$^{\circ}$]	1.0000
Specimen Length [mm]	10.00
Receiving Slit Size [mm]	0.1000
Measurement Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	0.00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1.54060
K-Alpha2 [Å]	1.54443
K-Beta [Å]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	50 mA, 40 kV
Diffractionmeter Type	XPert MPD
Diffractionmeter Number	1
Goniometer Radius [mm]	200.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	Yes

Main Graphics, Analyze View:



Pattern List:

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [$^{\circ}2\text{Th.}$]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-033-0311	52	Gypsum, syn	-0.050	0.342	$\text{Ca S O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	01-086-2270	35	Anhydrite	-0.106	0.007	$\text{Ca (S O}_4 \text{)}$
	00-033-0310	10	Bassanite, syn	-0.015	0.002	$\text{Ca S O}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Results

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
11.5819	47035.42	0.0590	7.64065	100.00	00-033-0311
11.8148	387.31	0.0787	7.49058	0.82	
18.6476	22.44	0.1181	4.75847	0.05	
20.6704	13841.50	0.0600	4.29360	29.43	00-033-0311; 00-033-0310
20.7335	5028.97	0.0240	4.29129	10.69	
23.3277	6180.76	0.0480	3.81016	13.14	00-033-0311
23.3960	2502.61	0.0240	3.80863	5.32	
25.3582	313.11	0.0960	3.50949	0.67	01-086-2270
28.0440	202.66	0.0480	3.17918	0.43	00-033-0311
29.0503	13435.77	0.0480	3.07130	28.57	00-033-0311
29.1304	5696.40	0.0360	3.07065	12.11	
31.0410	1088.02	0.0600	2.87873	2.31	00-033-0311
31.1262	509.71	0.0360	2.87818	1.08	
32.0250	607.41	0.0480	2.79249	1.29	00-033-0311
32.1099	295.27	0.0360	2.79222	0.63	
32.6877	70.94	0.0720	2.73737	0.15	00-033-0311
33.2966	1049.29	0.0600	2.68869	2.23	00-033-0311
33.3896	448.71	0.0360	2.68808	0.95	
34.4503	499.49	0.0480	2.60124	1.06	00-033-0311
34.5339	432.88	0.0480	2.59514	0.92	00-033-0311
35.3307	221.75	0.0600	2.53841	0.47	00-033-0311
35.9034	229.27	0.0600	2.49923	0.49	00-033-0311
36.2184	143.23	0.0480	2.47821	0.30	00-033-0311; 01-086-2270
36.5475	772.58	0.0600	2.45665	1.64	00-033-0311
36.6450	331.04	0.0600	2.45642	0.70	
37.3168	160.20	0.0840	2.40775	0.34	00-033-0311
38.5749	14.20	0.3840	2.33206	0.03	01-086-2270
39.2711	19.64	0.1440	2.29231	0.04	00-033-0311
40.5752	1257.96	0.0840	2.22159	2.67	00-033-0311
40.6835	618.59	0.0600	2.22143	1.32	
42.1167	180.43	0.0600	2.14378	0.38	00-033-0311; 00-033-0310
43.2729	659.45	0.0720	2.08914	1.40	00-033-0311; 01-086-2270
43.3882	486.88	0.0480	2.08903	1.04	
43.5509	681.80	0.0960	2.07645	1.45	00-033-0311
43.6711	324.20	0.0600	2.07616	0.69	
44.1332	295.25	0.0840	2.05039	0.63	00-033-0311
44.2560	143.24	0.0480	2.05007	0.30	
44.5002	101.84	0.0720	2.03433	0.22	00-033-0311
45.4376	480.03	0.0840	1.99452	1.02	00-033-0311
45.5547	257.29	0.0600	1.99460	0.55	
46.3801	66.43	0.0720	1.95615	0.14	00-033-0310
47.7757	1152.83	0.0960	1.90222	2.45	00-033-0311
47.9121	559.80	0.0720	1.90184	1.19	
48.3083	545.48	0.0720	1.88248	1.16	00-033-0311
48.4347	277.02	0.0720	1.88253	0.59	
48.7137	163.65	0.0960	1.86776	0.35	00-033-0311
48.8499	87.57	0.0720	1.86750	0.19	
50.2572	1563.59	0.0840	1.81396	3.32	00-033-0311
50.3941	785.79	0.0720	1.81384	1.67	
50.6636	254.93	0.0840	1.80036	0.54	00-033-0311
51.0744	469.96	0.0840	1.78684	1.00	00-033-0311
51.2851	691.16	0.1320	1.77999	1.47	00-033-0311
51.4222	339.62	0.0600	1.77997	0.72	
53.5151	79.26	0.1080	1.71095	0.17	00-033-0311
54.3624	197.98	0.1080	1.68627	0.42	00-033-0311
54.5256	86.78	0.0840	1.68579	0.18	
55.0758	279.50	0.0600	1.66610	0.59	00-033-0311; 00-033-0310
55.2269	126.04	0.0720	1.66603	0.27	
55.7763	175.05	0.1200	1.64683	0.37	00-033-0311
55.9139	98.33	0.0960	1.64718	0.21	
56.6813	697.98	0.0960	1.62266	1.48	00-033-0311
56.8115	355.43	0.0960	1.62328	0.76	

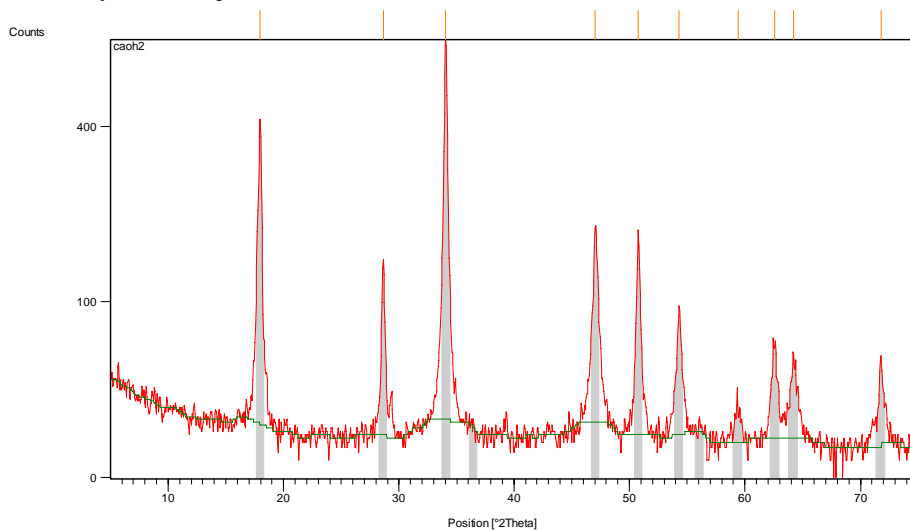
57.4913	75.42	0.0840	1.60171	0.16	00-033-0311
58.1207	162.22	0.0840	1.58586	0.34	00-033-0311
58.2695	85.71	0.0960	1.58609	0.18	
58.6098	88.85	0.0600	1.57378	0.19	
60.2726	294.51	0.0720	1.53428	0.63	00-033-0311; 00-033-0310
60.4425	130.36	0.0960	1.53418	0.28	
60.7891	68.62	0.1680	1.52248	0.15	00-033-0311; 00-033-0310
61.1782	77.14	0.0960	1.51372	0.16	00-033-0311
61.3383	56.18	0.1200	1.51015	0.12	
62.3227	60.39	0.0960	1.48864	0.13	
63.6516	191.50	0.1080	1.46073	0.41	00-033-0311; 00-033-0310
63.8385	82.39	0.0720	1.46052	0.18	
64.6422	79.01	0.0960	1.44072	0.17	00-033-0311
64.8399	91.59	0.1440	1.43680	0.19	00-033-0311
65.2397	96.07	0.1200	1.42896	0.20	00-033-0311; 01-086-2270
65.4127	55.36	0.0960	1.42914	0.12	
65.7481	122.04	0.0840	1.41914	0.26	00-033-0311
65.9536	53.10	0.0960	1.41873	0.11	
66.5980	27.88	0.1440	1.40307	0.06	00-033-0311
67.0467	31.76	0.0720	1.39477	0.07	
67.4578	34.52	0.0960	1.38727	0.07	
68.5956	496.09	0.0960	1.36700	1.05	00-033-0311; 01-086-2270
68.8107	252.25	0.0840	1.36664	0.54	
69.8693	51.30	0.1440	1.34517	0.11	00-033-0311
70.5691	159.61	0.0960	1.33353	0.34	00-033-0311
70.9466	113.46	0.0960	1.32736	0.24	00-033-0311
71.1408	121.94	0.0960	1.32421	0.26	00-033-0311
74.0070	185.79	0.0840	1.27986	0.40	00-033-0311; 01-086-2270
74.2499	98.23	0.0720	1.27944	0.21	
74.8087	178.45	0.0600	1.26811	0.38	00-033-0311
75.0260	89.88	0.0720	1.26812	0.19	
75.9161	70.46	0.0720	1.25235	0.15	
76.1297	93.15	0.1200	1.24936	0.20	00-033-0311
76.4111	143.74	0.1200	1.24546	0.31	00-033-0311
76.6812	101.87	0.1680	1.24175	0.22	
76.9417	89.47	0.0960	1.24127	0.19	
77.1884	95.34	0.0960	1.23485	0.20	00-033-0311
77.4217	119.05	0.0960	1.23171	0.25	00-033-0311; 01-086-2270
79.5002	128.20	0.0960	1.20465	0.27	
81.8030	35.37	0.5760	1.17646	0.08	
83.2176	131.77	0.0960	1.16002	0.28	
83.6893	151.02	0.0960	1.15467	0.32	
83.9825	76.15	0.1440	1.15139	0.16	01-086-2270
84.8118	393.83	0.0960	1.14224	0.84	
85.0802	381.07	0.1080	1.13932	0.81	
85.2888	117.20	0.1680	1.13989	0.25	
85.8736	70.56	0.1200	1.13081	0.15	
86.1475	36.82	0.1440	1.13072	0.08	
86.9067	35.92	0.1200	1.12001	0.08	

Hidróxido de Cálcio (Ca(OH)₂)

Measurement Conditions:

Measurement Date / Time	5/6/2008 4:10:00 PM
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	5.0250
End Position [°2Th.]	74.9750
Step Size [°2Th.]	0.0500
Scan Step Time [s]	1.0000
Scan Type	Continuous
Offset [°2Th.]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	1.0000
Specimen Length [mm]	10.00
Receiving Slit Size [mm]	0.1000
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1.54060
K-Alpha2 [Å]	1.54443
K-Beta [Å]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	50 mA, 40 kV
Diffractometer Type	XPert MPD
Diffractometer Number	1
Goniometer Radius [mm]	200.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	Yes

Main Graphics, Analyze View:



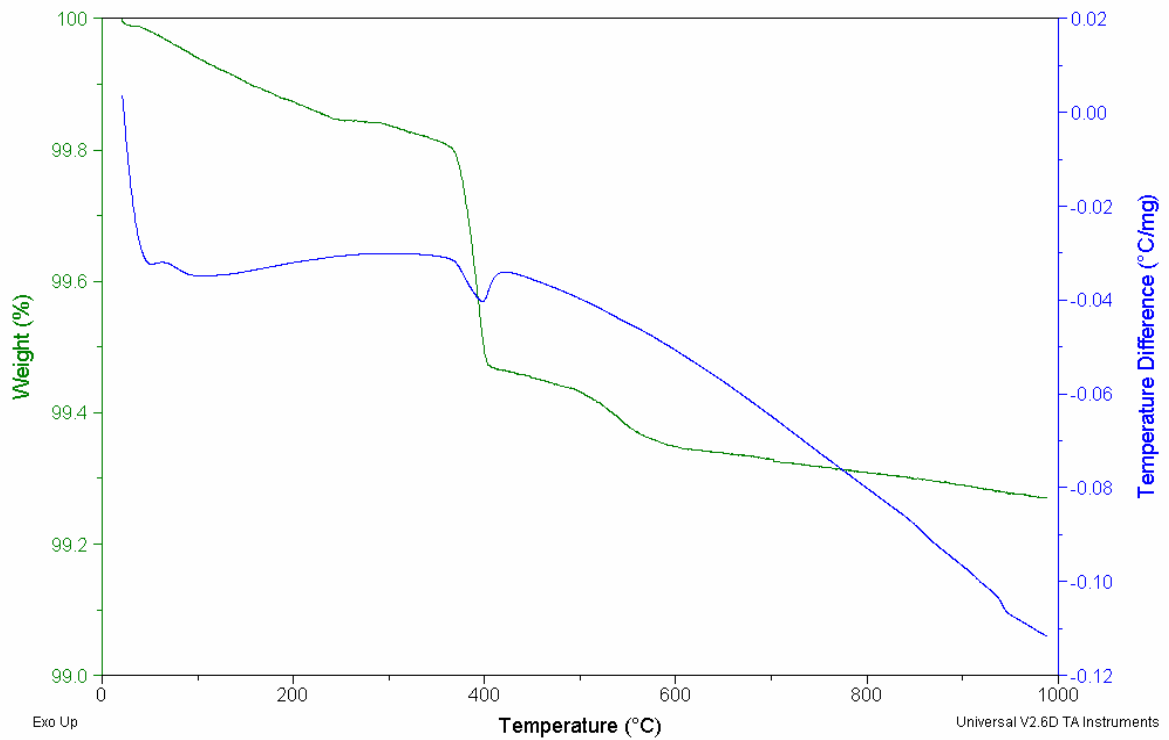
Pattern List:

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-044-1481	94	Portlandite, syn	-0.077	0.919	Ca (O H) ₂

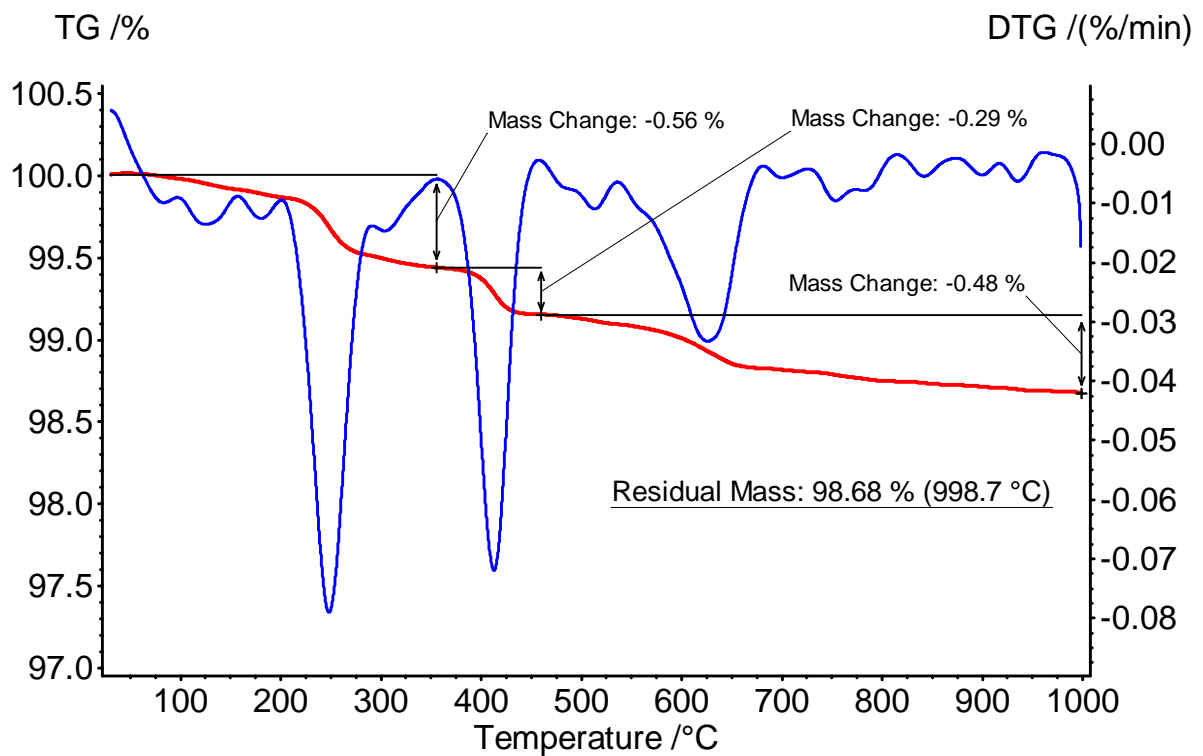
Results

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
17.9838	404.81	0.3936	4.93259	65.36	00-044-1481
28.6162	149.62	0.1968	3.11948	24.16	00-044-1481
34.0347	619.31	0.2460	2.63423	100.00	00-044-1481
47.0525	198.01	0.2952	1.93136	31.97	00-044-1481
50.7643	194.22	0.1968	1.79851	31.36	00-044-1481
54.3138	87.79	0.1968	1.68906	14.18	00-044-1481
59.4150	12.79	0.5904	1.55565	2.07	00-044-1481
62.5451	54.85	0.4920	1.48511	8.86	00-044-1481
64.2090	40.94	0.3936	1.45059	6.61	00-044-1481
71.7746	42.91	0.3600	1.31407	6.93	00-044-1481

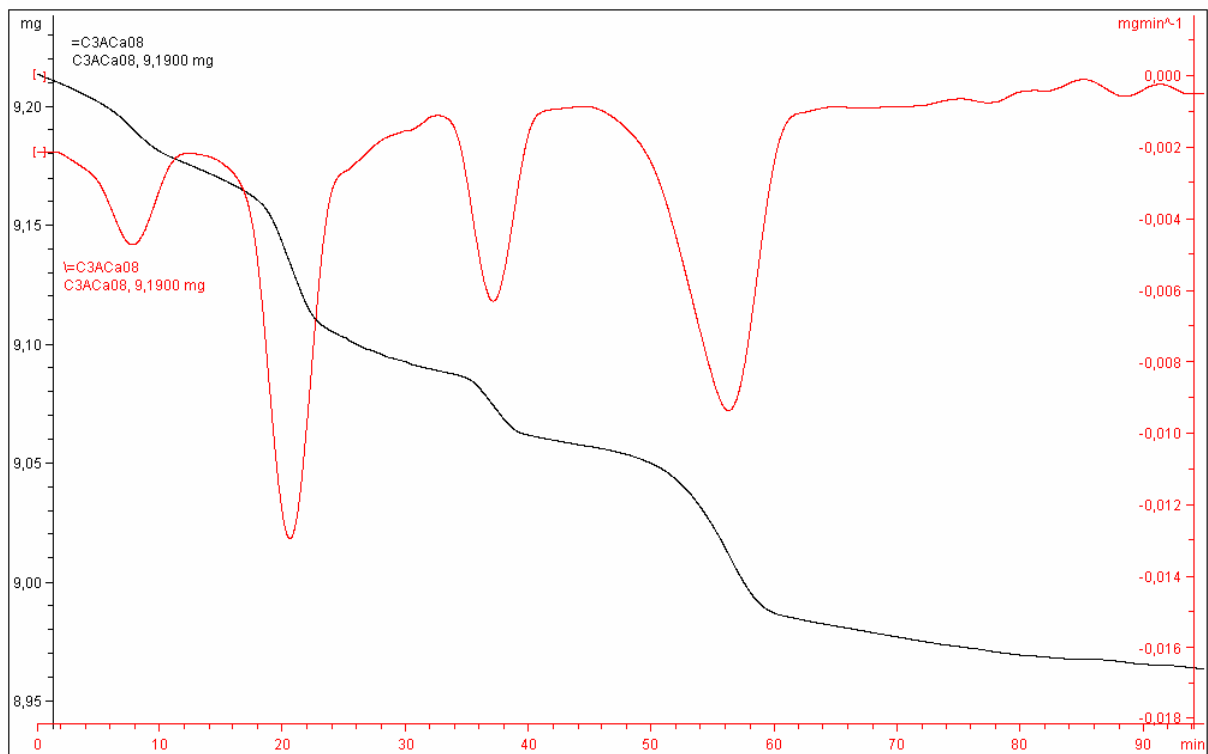
TERMOGRAVIMETRIA



(a) DTA-TG C₃A cúbico - amostra com 1 mês



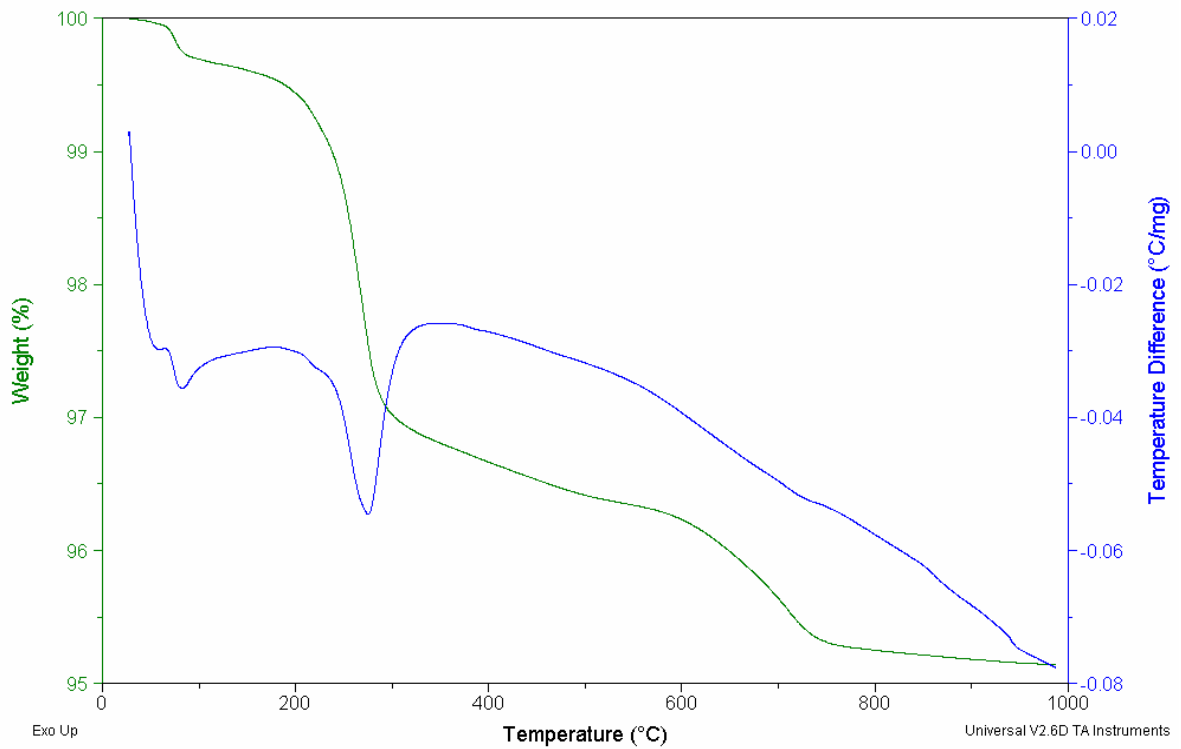
(b) TG-DTG C₃A cúbico - amostra com 1 anos 8 meses



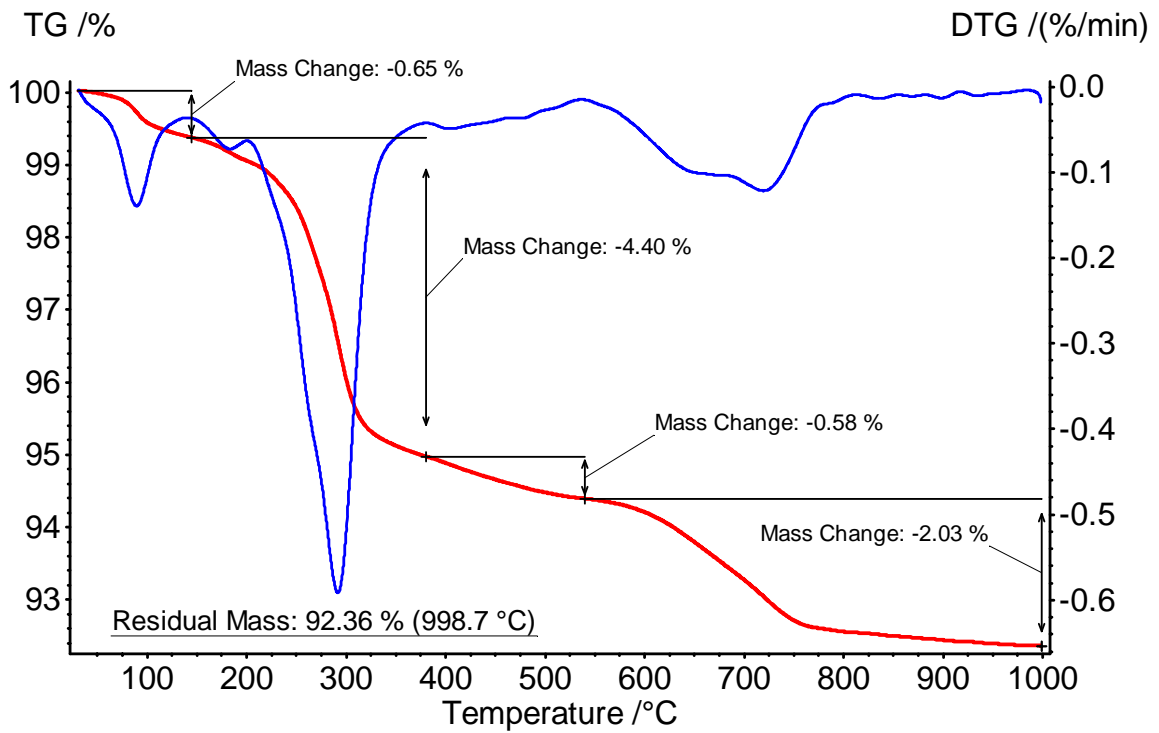
Lab: METTLER

STAR® SW 8.10

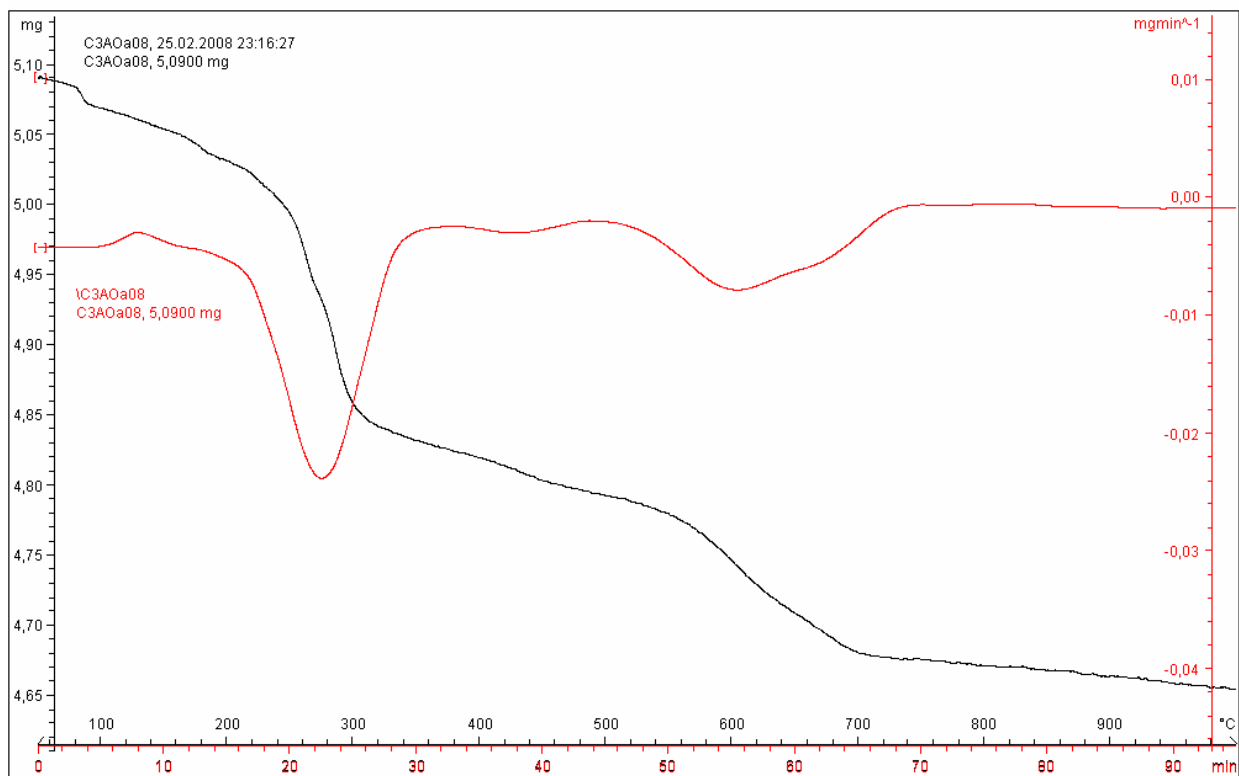
(c) DTA-TG C₃A cúbico - amostra com 2 anos 6 meses



(d) DTA –TG C₃A ortorrômbico - amostra com 1 mês



(e) TG – DTG C₃A ortorrômbico - amostra com 1 anos 8 meses

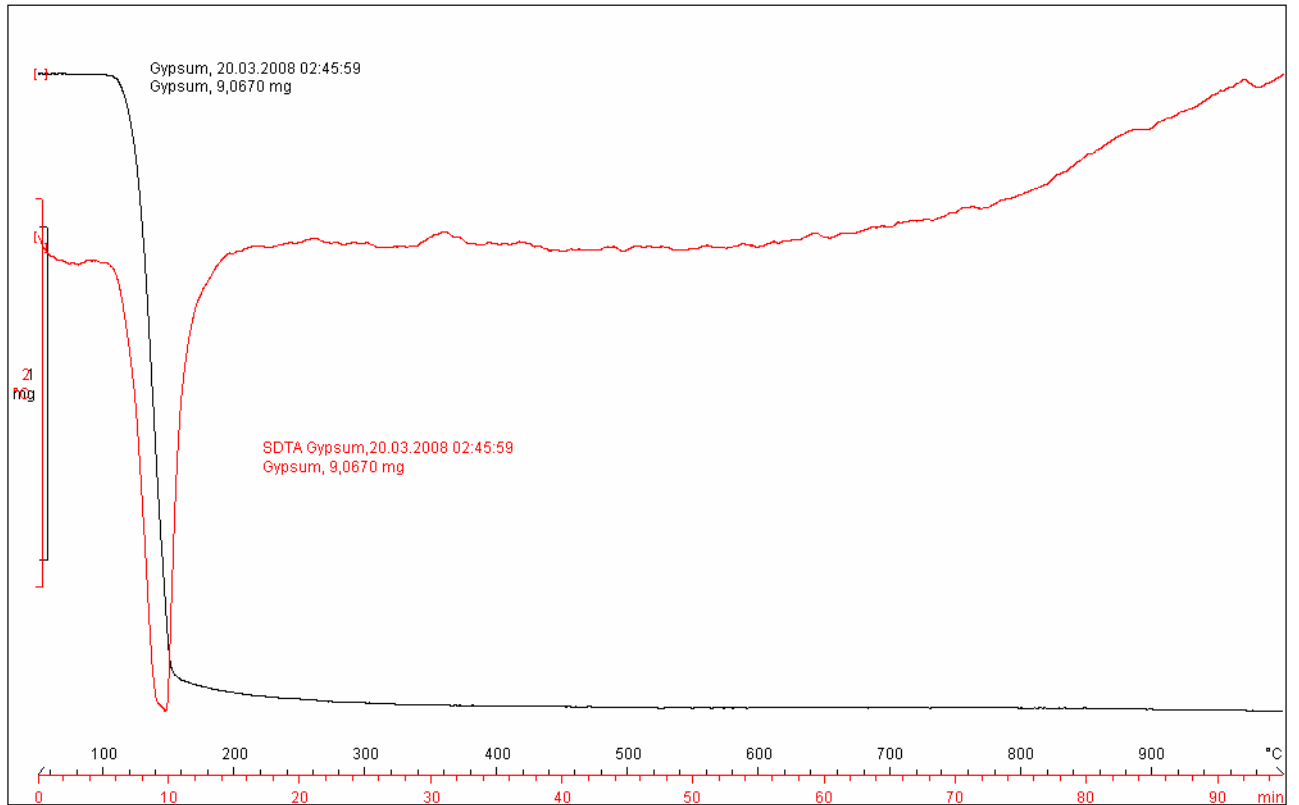


Lab: METTLER

STAR® SW 8.10

(f) DTA-TG C₃A ortonorrômico - amostra com 2 anos 6 meses

^exo

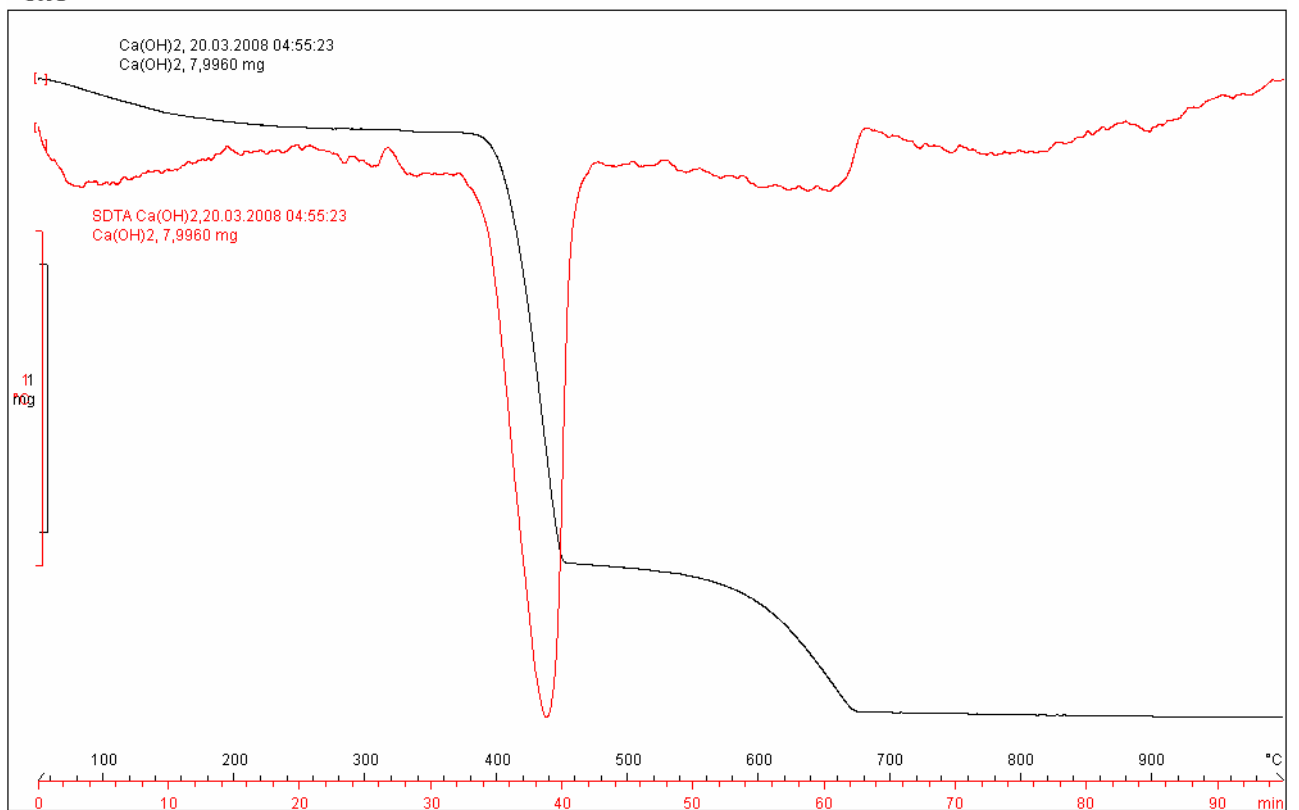


Lab: METTLER

STAR^e SW 8.10

(g) DTA -TG Gipsita

^exo



Lab: METTLER

STAR^e SW 8.10

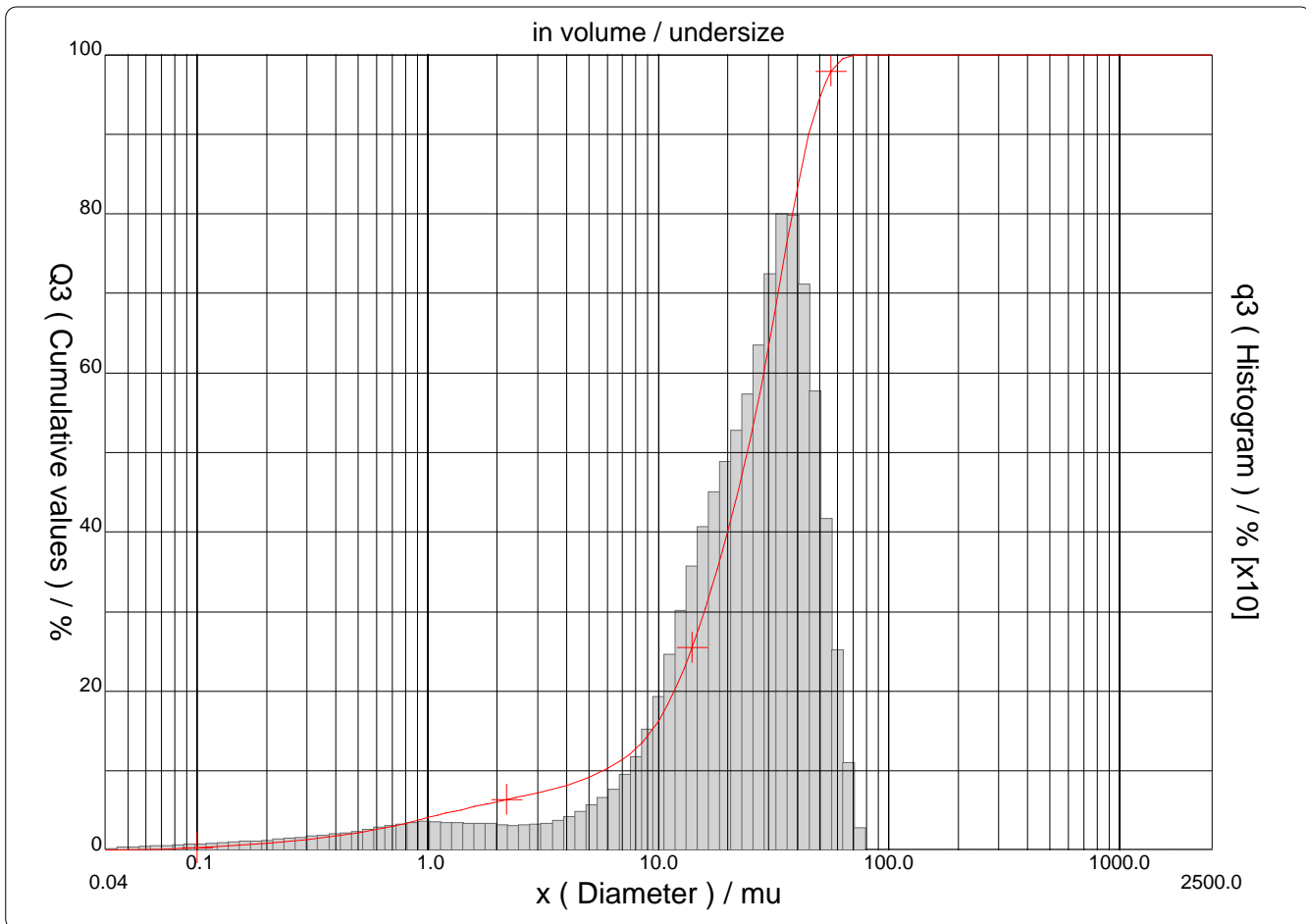
(h) DTA – TG hidróxido de cálcio

GRANULOMETRIA A LASER



Sample Ref : C3A Cubico
 Type produit : Pó branco
 Client : NORIE - Ana Paula
 Comments :
 Liquid : Isopropyl alcohol
 Dispersing agent :
 Operator : Bruna
 Company : LACER
 Location : UFRGS
 Date : 03/10/2006 Time : 15:51:15
 Index meas. : 1635

Ultrasounds : 60 s (+during)
 Concentration : 141
 Diameter at 10% : 5.74 μ m
 Diameter at 50% : 24.31 μ m
 Diameter at 90% : 45.00 μ m
 Mean diameter : 25.16 μ m
 Fraunhofer :
 Density/Factor : -----
 Specific surface : -----
 Automatic dilution : No / No
 Meas./Rins. : 60/60/8
 SOP : LACER





Sample Ref : C3A Cubico
 Type produit : Pó branco
 Client : NORIE - Ana Paula
 Comments :
 Liquid : Isopropyl alcohol
 Dispersing agent :
 Operator : Bruna
 Company : LACER
 Location : UFRGS
 Date : 03/10/2006 Time : 15:51:15
 Index meas. : 1635

Ultrasounds : 60 s (+during)
 Concentration : 141
 Diameter at 10% : 5.74 mu
 Diameter at 50% : 24.31 mu
 Diameter at 90% : 45.00 mu
 Mean diameter : 25.16 mu
 Fraunhofer
 Density/Factor : -----
 Specific surface : -----
 Automatic dilution : No / No
 Meas./Rins. : 60/60/8
 SOP : LACER

Standards classes

in volume / undersize

x	0.04	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
Q3	0.01	0.14	0.31	0.85	1.34	1.80	2.22	2.64	3.04	3.42
q3	0.00	0.02	0.04	0.07	0.11	0.14	0.17	0.21	0.23	0.25
x	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20
Q3	3.78	4.11	4.40	4.66	4.90	5.12	5.51	5.85	6.15	6.41
q3	0.27	0.28	0.27	0.27	0.27	0.26	0.26	0.26	0.25	0.24
x	2.40	2.60	3.00	4.00	5.00	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00
Q3	6.64	6.86	7.26	8.19	9.18	10.26	10.83	11.45	12.11	12.82
q3	0.24	0.25	0.25	0.29	0.40	0.53	0.64	0.75	0.85	0.98
x	8.50	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00
Q3	13.60	14.43	16.27	18.35	20.60	22.99	25.45	27.94	30.43	32.90
q3	1.15	1.29	1.56	1.95	2.31	2.66	2.96	3.22	3.44	3.63
x	18.00	19.00	20.00	22.00	25.00	28.00	32.00	36.00	38.00	40.00
Q3	35.35	37.74	40.10	44.71	51.47	58.22	67.41	76.04	79.83	83.22
q3	3.82	3.94	4.10	4.31	4.72	5.31	6.14	6.53	6.25	5.89
x	45.00	50.00	53.00	56.00	63.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00
Q3	90.00	94.58	96.48	97.86	99.47	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	5.13	3.88	2.91	2.24	1.22	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00
x	95.00	100.0	106.0	112.0	125.0	130.0	140.0	145.0	150.0	160.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	170.0	180.0	190.0	200.0	212.0	242.0	250.0	300.0	400.0	500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	600.0	700.0	800.0	900.0	1000.0	1100.0	1200.0	1300.0	1400.0	1500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	1600.0	1700.0	1800.0	1900.0	2000.0	2100.0	2200.0	2300.0	2400.0	2500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

x : diameter / mu Q3 : cumulative value / % q3 : population density / %

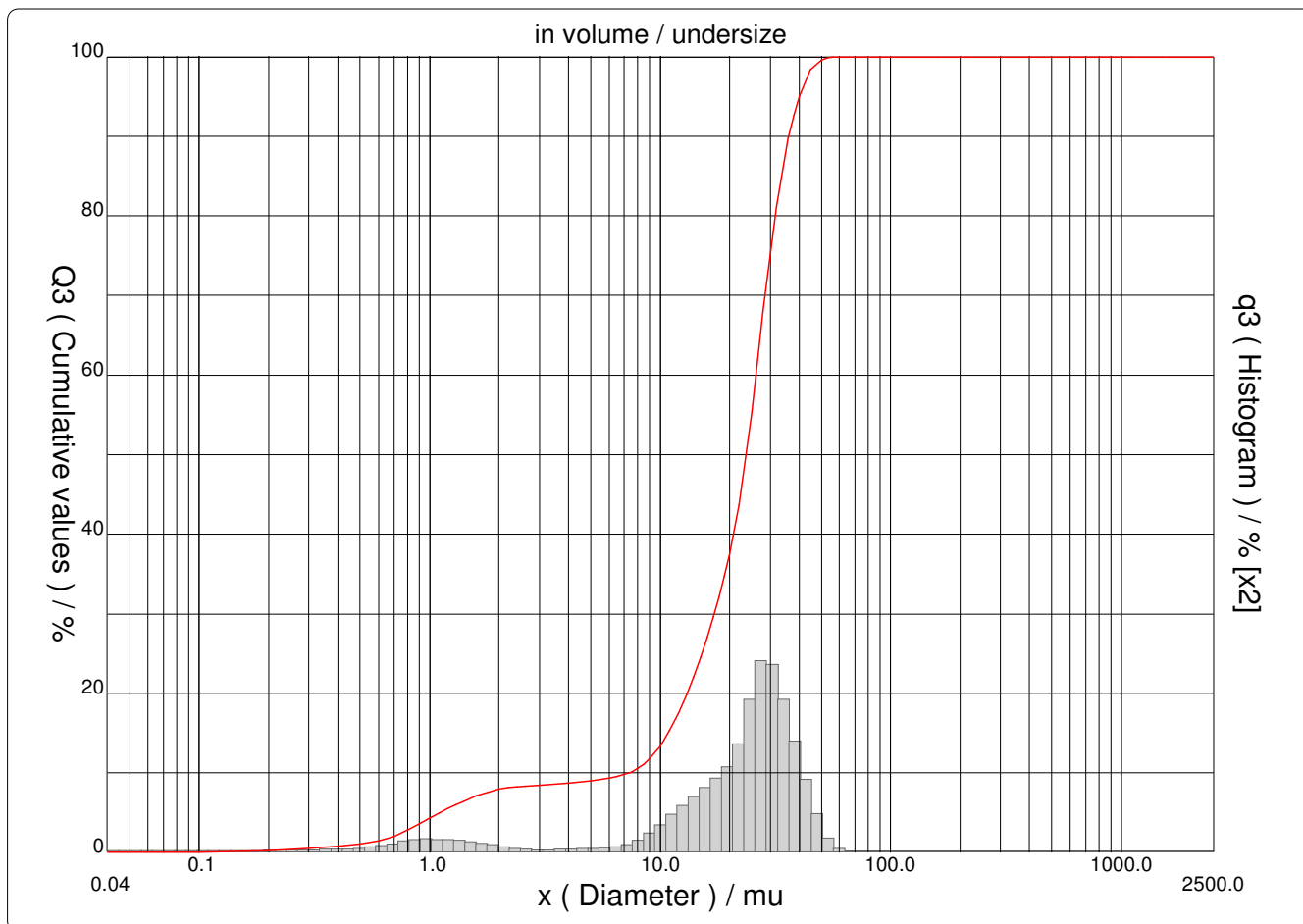
PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1180 Liquid

Range : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Sample Ref : Cubic C3A
 Type produit : Pó branco
 Client : NORIE - Ana Paula
 Comments :
 Liquid : Óleo de Silicone 350 CTKS
 Dispersing agent :
 Operator : Bruna
 Company : LACER
 Location : UFRGS
 Date : 25/02/2008 Time : 14:03:12
 Index meas. : 2786

Ultrasounds : 60 s (+during)
 Concentration : 45
 Diameter at 10% : 7.31 mu
 Diameter at 50% : 23.57 mu
 Diameter at 90% : 36.18 mu
 Mean diameter : 22.63 mu
 Fraunhofer :
 Density/Factor : -----
 Specific surface : -----
 Automatic dilution : No / No
 Meas./Rins. : 60/60/8
 SOP : LACER





PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1180 Liquid

Range : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Sample Ref : Cubic C3A
 Type produit : Pó branco
 Client : NORIE - Ana Paula
 Comments :
 Liquid : Óleo de Silicone 350 CTKS
 Dispersing agent :
 Operator : Bruna
 Company : LACER
 Location : UFRGS
 Date : 25/02/2008 Time : 14:03:12
 Index meas. : 2786

Ultrasounds : 60 s (+during)
 Concentration : 45
 Diameter at 10% : 7.31 mu
 Diameter at 50% : 23.57 mu
 Diameter at 90% : 36.18 mu
 Mean diameter : 22.63 mu
 Fraunhofer :
 Density/Factor : -----
 Specific surface : -----
 Automatic dilution : No / No
 Meas./Rins. : 60/60/8
 SOP : LACER

Standards classes

in volume / undersize

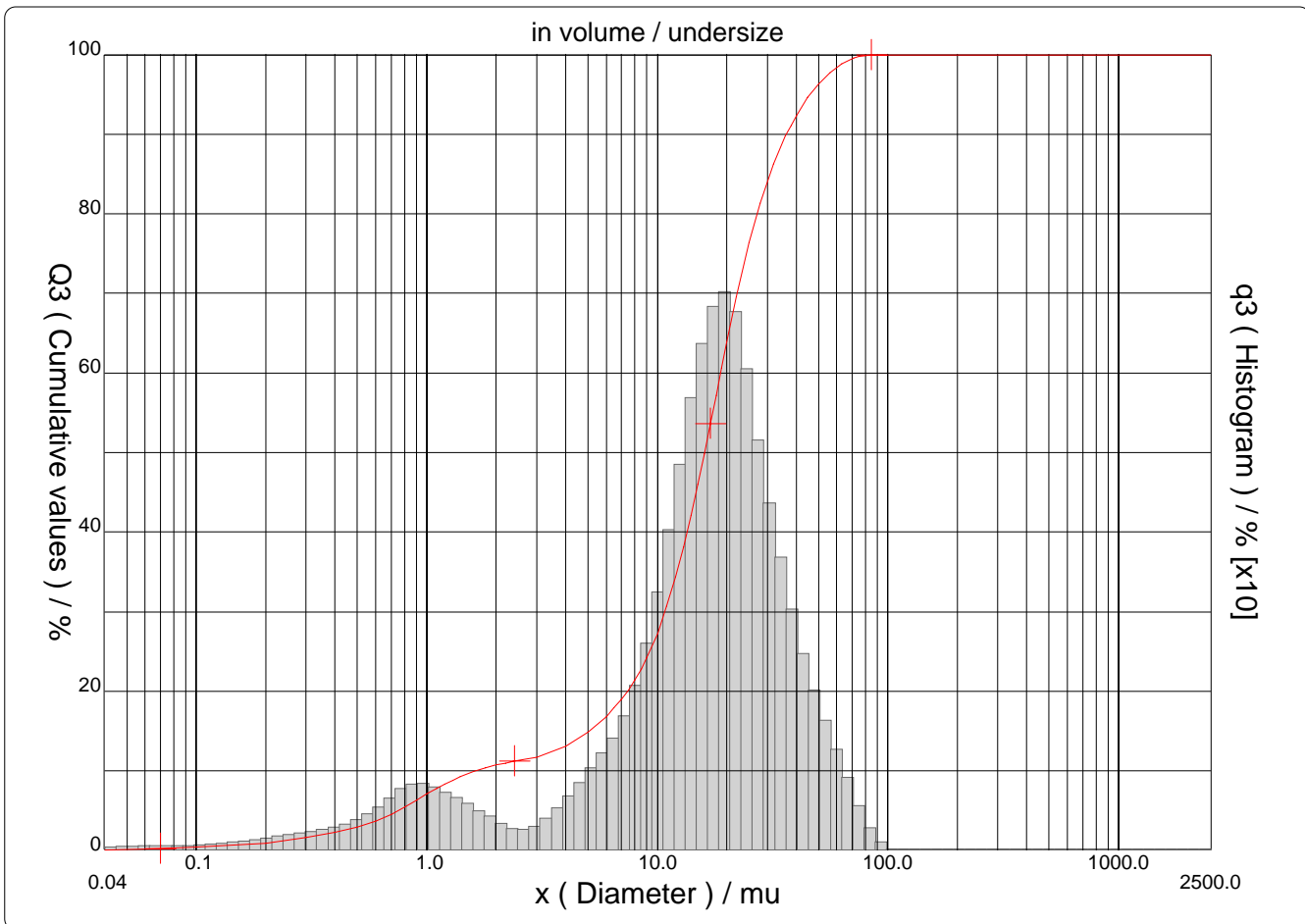
x	0.04	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
Q3	0.02	0.05	0.06	0.22	0.51	0.76	1.03	1.46	2.05	2.81
q3	0.01	0.00	0.00	0.02	0.07	0.08	0.11	0.22	0.35	0.53
x	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20
Q3	3.58	4.30	4.94	5.51	6.00	6.43	7.11	7.61	7.94	8.14
q3	0.60	0.63	0.62	0.61	0.57	0.54	0.47	0.39	0.29	0.19
x	2.40	2.60	3.00	4.00	5.00	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00
Q3	8.27	8.36	8.47	8.74	9.04	9.37	9.56	9.80	10.12	10.54
q3	0.14	0.10	0.07	0.09	0.12	0.17	0.22	0.30	0.43	0.60
x	8.50	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00
Q3	11.10	11.76	13.36	15.31	17.46	19.76	22.14	24.59	27.07	29.60
q3	0.85	1.07	1.40	1.89	2.28	2.66	2.97	3.28	3.55	3.86
x	18.00	19.00	20.00	22.00	25.00	28.00	32.00	36.00	38.00	40.00
Q3	32.16	34.75	37.48	43.67	55.44	67.97	81.13	89.73	92.69	94.97
q3	4.14	4.43	4.92	6.00	8.51	10.22	9.11	6.75	5.06	4.11
x	45.00	50.00	53.00	56.00	63.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00
Q3	98.41	99.61	99.89	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	2.70	1.05	0.44	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	95.00	100.0	106.0	112.0	125.0	130.0	140.0	145.0	150.0	160.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	170.0	180.0	190.0	200.0	212.0	242.0	250.0	300.0	400.0	500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	600.0	700.0	800.0	900.0	1000.0	1100.0	1200.0	1300.0	1400.0	1500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	1600.0	1700.0	1800.0	1900.0	2000.0	2100.0	2200.0	2300.0	2400.0	2500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

x : diameter / mu Q3 : cumulative value / % q3 : population density / %



Sample Ref : C3A ortorrombico
 Type produit : Pó branco
 Client : NORIE - Ana Paula
 Comments :
 Liquid : Isopropyl alcohol
 Dispersing agent :
 Operator : Cynthia
 Company : LACER
 Location : UFRGS
 Date : 10/10/2006 Time : 14:25:35
 Index meas. : 1654

Ultrasounds : 60 s (+during)
 Concentration : 133
 Diameter at 10% : 1.64 μ m
 Diameter at 50% : 16.04 μ m
 Diameter at 90% : 36.34 μ m
 Mean diameter : 18.43 μ m
 Fraunhofer :
 Density/Factor : -----
 Specific surface : -----
 Automatic dilution : No / No
 Meas./Rins. : 60/60/8
 SOP : LACER





Sample Ref	: C3A ortorrombico
Type produit	: Pó branco
Client	: NORIE - Ana Paula
Comments	:
Liquid	: Isopropyl alcohol
Dispersing agent	:
Operator	: Cynthia
Company	: LACER
Location	: UFRGS
Date : 10/10/2006	Time : 14:25:35
Index meas.	: 1654

Ultrasounds	: 60	s (+during)
Concentration	: 133	
Diameter at 10%	: 1.64	mu
Diameter at 50%	: 16.04	mu
Diameter at 90%	: 36.34	mu
Mean diameter	: 18.43	mu
Fraunhofer		
Density/Factor	-----	
Specific surface	-----	
Automatic dilution	: No / No	
Meas./Rins.	: 60/60/8	
SOP	: LACER	

Standards classes

in volume / undersize

x	0.04	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
Q3	0.06	0.24	0.38	0.93	1.59	2.24	2.92	3.68	4.53	5.45
q3	0.02	0.03	0.03	0.07	0.14	0.20	0.26	0.36	0.48	0.60
x	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20
Q3	6.32	7.10	7.77	8.34	8.82	9.24	9.90	10.38	10.74	10.99
q3	0.64	0.64	0.61	0.57	0.52	0.49	0.43	0.35	0.30	0.23
x	2.40	2.60	3.00	4.00	5.00	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00
Q3	11.19	11.37	11.74	13.07	14.84	16.85	17.90	19.01	20.18	21.43
q3	0.20	0.19	0.22	0.40	0.69	0.96	1.14	1.30	1.47	1.68
x	8.50	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00
Q3	22.77	24.20	27.29	30.70	34.34	38.16	42.07	45.98	49.85	53.60
q3	1.92	2.17	2.54	3.10	3.63	4.14	4.57	4.91	5.20	5.36
x	18.00	19.00	20.00	22.00	25.00	28.00	32.00	36.00	38.00	40.00
Q3	57.20	60.64	63.86	69.59	76.35	81.35	86.24	89.76	91.13	92.31
q3	5.46	5.51	5.44	5.21	4.58	3.82	3.17	2.59	2.20	1.99
x	45.00	50.00	53.00	56.00	63.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00
Q3	94.63	96.31	97.10	97.75	98.84	99.54	99.73	99.88	99.96	100.00
q3	1.71	1.38	1.18	1.02	0.80	0.51	0.30	0.20	0.11	0.06
x	95.00	100.0	106.0	112.0	125.0	130.0	140.0	145.0	150.0	160.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	170.0	180.0	190.0	200.0	212.0	242.0	250.0	300.0	400.0	500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	600.0	700.0	800.0	900.0	1000.0	1100.0	1200.0	1300.0	1400.0	1500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	1600.0	1700.0	1800.0	1900.0	2000.0	2100.0	2200.0	2300.0	2400.0	2500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

x : diameter / mu Q3 : cumulative value / % q3 : population density / %

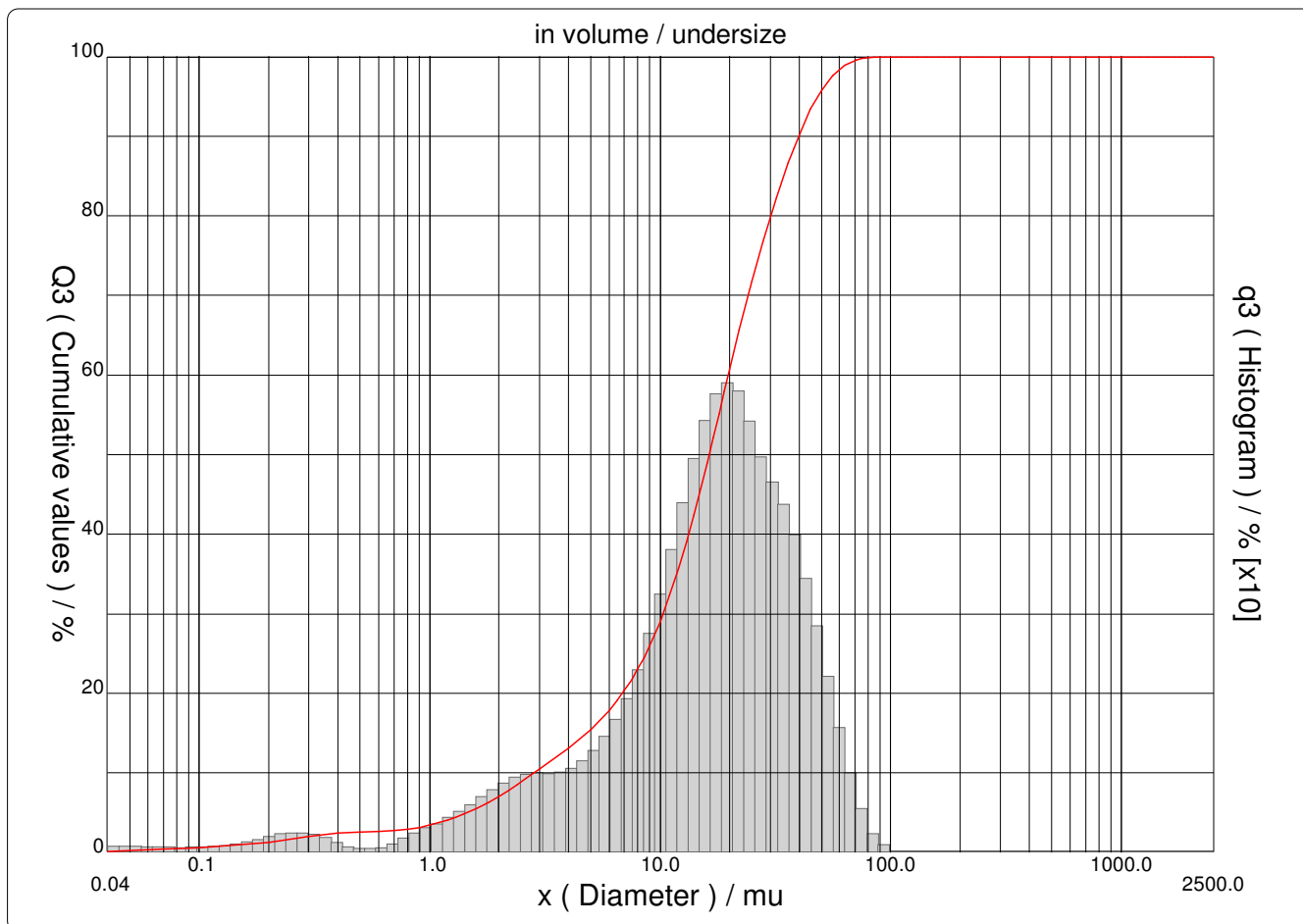
PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1180 Liquid

Range : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Sample Ref : Gypsum
 Type produit : Pó
 Client : NORIE - Ana Paula
 Comments :
 Liquid : Isopropyl alcohol
 Dispersing agent :
 Operator : Bruna
 Company : LACER
 Location : UFRGS
 Date : 05/03/2008 Time : 17:50:07
 Index meas. : 2842

Ultrasounds : 60 s (+during)
 Concentration : 81
 Diameter at 10% : 2.83 mu
 Diameter at 50% : 16.32 mu
 Diameter at 90% : 39.80 mu
 Mean diameter : 19.37 mu
 Fraunhofer :
 Density/Factor : -----
 Specific surface : -----
 Automatic dilution : No / No
 Meas./Rins. : 60/60/8
 SOP : LACER





PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1180 Liquid

Range : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Sample Ref	: Gypsum
Type produit	: Pó
Client	: NORIE - Ana Paula
Comments	:
Liquid	: Isopropyl alcohol
Dispersing agent	:
Operator	: Bruna
Company	: LACER
Location	: UFRGS
Date : 05/03/2008	Time : 17:50:07
Index meas.	: 2842

Ultrasounds	: 60	s (+during)
Concentration	: 81	
Diameter at 10%	: 2.83	mu
Diameter at 50%	: 16.32	mu
Diameter at 90%	: 39.80	mu
Mean diameter	: 19.37	mu
Fraunhofer		
Density/Factor	-----	
Specific surface	-----	
Automatic dilution	: No / No	
Meas./Rins.	: 60/60/8	
SOP	: LACER	

Standards classes

in volume / undersize

x	0.04	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
Q3	0.16	0.45	0.60	1.22	2.04	2.46	2.55	2.61	2.71	2.91
q3	0.05	0.05	0.04	0.08	0.18	0.13	0.04	0.03	0.06	0.13
x	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20
Q3	3.16	3.45	3.75	4.08	4.42	4.77	5.51	6.28	7.05	7.81
q3	0.19	0.24	0.28	0.33	0.38	0.42	0.49	0.58	0.65	0.70
x	2.40	2.60	3.00	4.00	5.00	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00
Q3	8.55	9.25	10.52	13.11	15.45	17.84	19.08	20.35	21.67	23.04
q3	0.75	0.77	0.78	0.80	0.93	1.16	1.37	1.51	1.69	1.87
x	8.50	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00
Q3	24.47	25.96	29.05	32.28	35.61	38.99	42.37	45.71	48.97	52.13
q3	2.08	2.30	2.59	2.99	3.38	3.73	4.03	4.28	4.46	4.60
x	18.00	19.00	20.00	22.00	25.00	28.00	32.00	36.00	38.00	40.00
Q3	55.15	58.04	60.76	65.70	71.82	76.78	82.24	86.67	88.53	90.16
q3	4.67	4.72	4.68	4.58	4.23	3.87	3.61	3.32	3.04	2.81
x	45.00	50.00	53.00	56.00	63.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00
Q3	93.45	95.77	96.82	97.64	98.89	99.61	99.78	99.90	99.97	100.00
q3	2.47	1.94	1.59	1.32	0.94	0.53	0.27	0.16	0.10	0.05
x	95.00	100.0	106.0	112.0	125.0	130.0	140.0	145.0	150.0	160.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	170.0	180.0	190.0	200.0	212.0	242.0	250.0	300.0	400.0	500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	600.0	700.0	800.0	900.0	1000.0	1100.0	1200.0	1300.0	1400.0	1500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	1600.0	1700.0	1800.0	1900.0	2000.0	2100.0	2200.0	2300.0	2400.0	2500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

x : diameter / mu Q3 : cumulative value / % q3 : population density / %

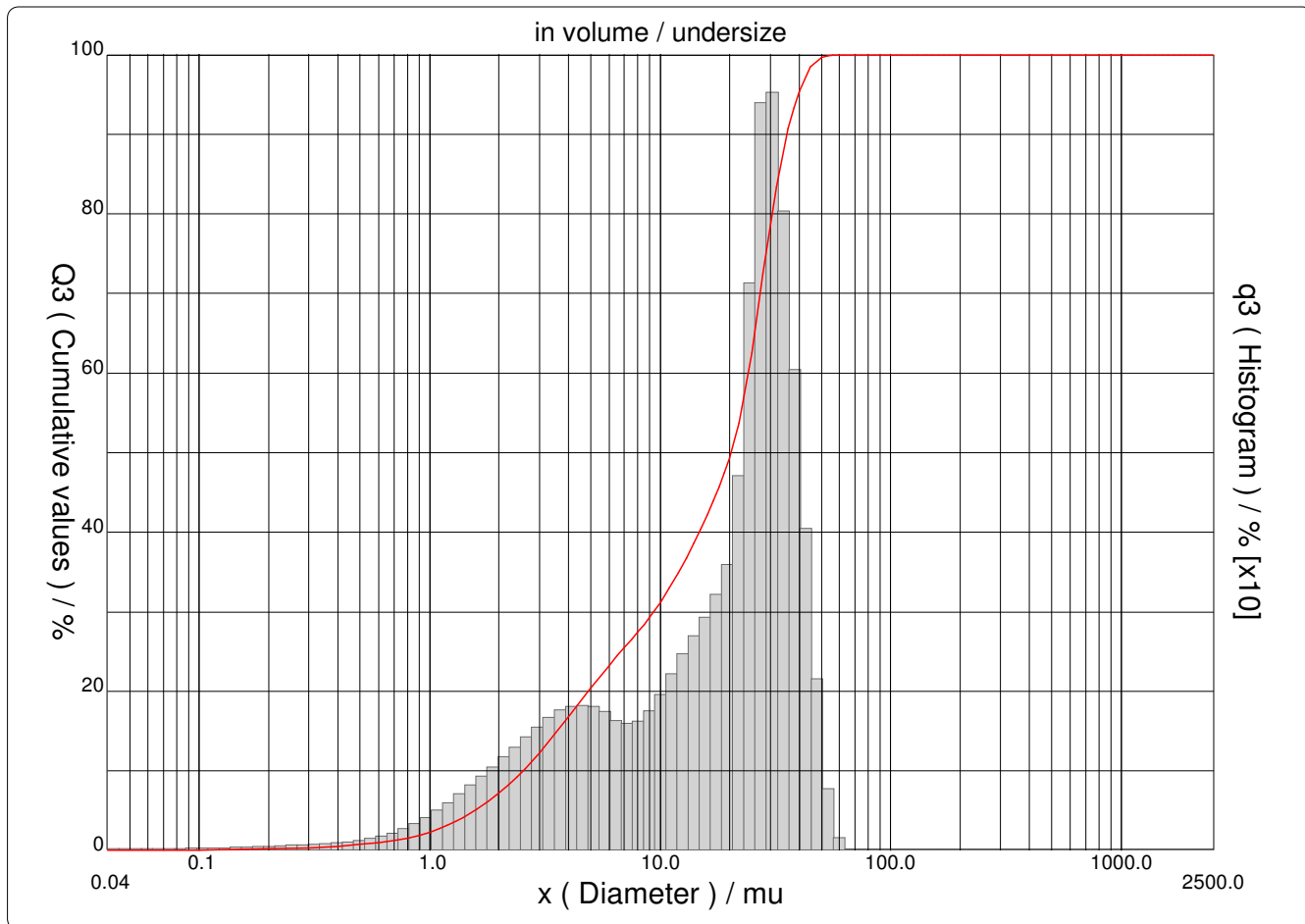
PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1180 Liquid

Range : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Sample Ref : Gypsum
 Type produit : Pó branco
 Client : NORIE - Ana Paula
 Comments :
 Liquid : Óleo de Silicone 350 CTKS
 Dispersing agent :
 Operator : Bruna
 Company : LACER
 Location : UFRGS
 Date : 25/02/2008 Time : 16:04:54
 Index meas. : 2798

Ultrasounds : 60 s (+during)
 Concentration : 110
 Diameter at 10% : 2.54 mu
 Diameter at 50% : 20.30 mu
 Diameter at 90% : 35.57 mu
 Mean diameter : 19.25 mu
 Fraunhofer :
 Density/Factor : -----
 Specific surface : -----
 Automatic dilution : No / No
 Meas./Rins. : 60/60/8
 SOP : LACER





PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1180 Liquid

Range : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Sample Ref : Gypsum
 Type produit : Pó branco
 Client : NORIE - Ana Paula
 Comments :
 Liquid : Óleo de Silicone 350 CTKS
 Dispersing agent :
 Operator : Bruna
 Company : LACER
 Location : UFRGS
 Date : 25/02/2008 Time : 16:04:54
 Index meas. : 2798

Ultrasounds : 60 s (+during)
 Concentration : 110
 Diameter at 10% : 2.54 mu
 Diameter at 50% : 20.30 mu
 Diameter at 90% : 35.57 mu
 Mean diameter : 19.25 mu
 Fraunhofer :
 Density/Factor : -----
 Specific surface : -----
 Automatic dilution : No / No
 Meas./Rins. : 60/60/8
 SOP : LACER

Standards classes

in volume / undersize

x	0.04	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
Q3	0.01	0.04	0.07	0.20	0.37	0.55	0.75	0.98	1.24	1.55
q3	0.00	0.01	0.01	0.02	0.04	0.06	0.09	0.12	0.17	0.23
x	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20
Q3	1.90	2.29	2.72	3.17	3.65	4.14	5.16	6.19	7.23	8.27
q3	0.29	0.36	0.44	0.51	0.59	0.65	0.75	0.86	0.97	1.07
x	2.40	2.60	3.00	4.00	5.00	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00
Q3	9.30	10.32	12.30	16.80	20.44	23.28	24.44	25.50	26.48	27.43
q3	1.16	1.25	1.36	1.54	1.60	1.53	1.43	1.41	1.40	1.45
x	8.50	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00
Q3	28.36	29.29	31.15	33.04	34.93	36.79	38.62	40.42	42.19	43.95
q3	1.51	1.60	1.74	1.95	2.14	2.29	2.43	2.57	2.70	2.86
x	18.00	19.00	20.00	22.00	25.00	28.00	32.00	36.00	38.00	40.00
Q3	45.70	47.45	49.31	53.69	62.59	72.54	83.38	90.76	93.36	95.39
q3	3.01	3.18	3.57	4.52	6.85	8.64	7.99	6.16	4.73	3.89
x	45.00	50.00	53.00	56.00	63.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00
Q3	98.50	99.63	99.89	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	2.60	1.06	0.44	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	95.00	100.0	106.0	112.0	125.0	130.0	140.0	145.0	150.0	160.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	170.0	180.0	190.0	200.0	212.0	242.0	250.0	300.0	400.0	500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	600.0	700.0	800.0	900.0	1000.0	1100.0	1200.0	1300.0	1400.0	1500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	1600.0	1700.0	1800.0	1900.0	2000.0	2100.0	2200.0	2300.0	2400.0	2500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

x : diameter / mu Q3 : cumulative value / % q3 : population density / %

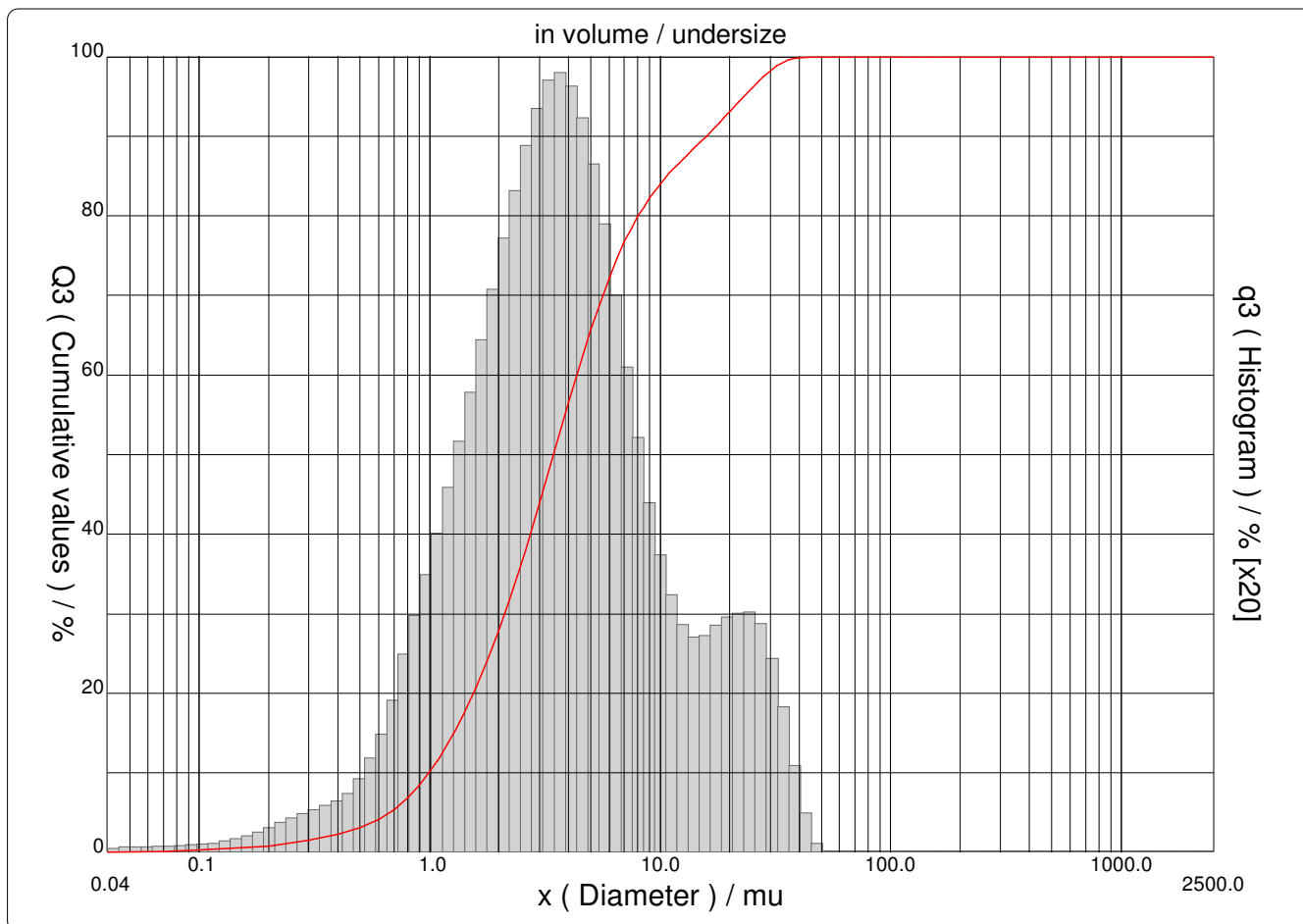
PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1180 Liquid

Range : 0.04 μ m - 2500.00 μ m / 100 Classes

Sample Ref : Ca(OH)₂
 Type produit : Pó
 Client : NORIE - Ana Paula
 Comments :
 Liquid : Isopropyl alcohol
 Dispersing agent :
 Operator : Bruna
 Company : LACER
 Location : UFRGS
 Date : 05/03/2008 Time : 17:31:26
 Index meas. : 2840

Ultrasounds : 60 s (+during)
 Concentration : 109
 Diameter at 10% : 0.99 μ m
 Diameter at 50% : 3.45 μ m
 Diameter at 90% : 15.86 μ m
 Mean diameter : 6.01 μ m
 Fraunhofer :
 Density/Factor : -----
 Specific surface : -----
 Automatic dilution : No / No
 Meas./Rins. : 60/60/8
 SOP : LACER





PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1180 Liquid

Range : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Sample Ref	: Ca(OH) ₂
Type produit	: Pó
Client	: NORIE - Ana Paula
Comments	:
Liquid	: Isopropyl alcohol
Dispersing agent	:
Operator	: Bruna
Company	: LACER
Location	: UFRGS
Date : 05/03/2008	Time : 17:31:26
Index meas.	: 2840

Ultrasounds	: 60	s (+during)
Concentration	: 109	
Diameter at 10%	: 0.99	mu
Diameter at 50%	: 3.45	mu
Diameter at 90%	: 15.86	mu
Mean diameter	: 6.01	mu
Fraunhofer		
Density/Factor	-----	
Specific surface	-----	
Automatic dilution	: No / No	
Meas./Rins.	: 60/60/8	
SOP	: LACER	

Standards classes

in volume / undersize

x	0.04	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
Q3	0.04	0.17	0.28	0.80	1.55	2.30	3.10	4.11	5.34	6.84
q3	0.02	0.03	0.04	0.09	0.21	0.30	0.41	0.64	0.91	1.29
x	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20
Q3	8.46	10.16	11.90	13.68	15.47	17.27	20.87	24.45	27.95	31.37
q3	1.58	1.85	2.09	2.35	2.56	2.78	3.09	3.48	3.81	4.11
x	2.40	2.60	3.00	4.00	5.00	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00
Q3	34.68	37.88	43.91	56.57	65.74	72.20	74.65	76.71	78.45	79.92
q3	4.36	4.58	4.83	5.05	4.71	4.06	3.51	3.19	2.89	2.61
x	8.50	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00
Q3	81.17	82.25	84.02	85.42	86.57	87.56	88.46	89.30	90.11	90.89
q3	2.36	2.17	1.93	1.68	1.52	1.42	1.39	1.40	1.44	1.48
x	18.00	19.00	20.00	22.00	25.00	28.00	32.00	36.00	38.00	40.00
Q3	91.64	92.36	93.05	94.34	96.07	97.48	98.79	99.54	99.74	99.87
q3	1.50	1.53	1.54	1.55	1.55	1.43	1.12	0.73	0.42	0.29
x	45.00	50.00	53.00	56.00	63.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	95.00	100.0	106.0	112.0	125.0	130.0	140.0	145.0	150.0	160.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	170.0	180.0	190.0	200.0	212.0	242.0	250.0	300.0	400.0	500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	600.0	700.0	800.0	900.0	1000.0	1100.0	1200.0	1300.0	1400.0	1500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	1600.0	1700.0	1800.0	1900.0	2000.0	2100.0	2200.0	2300.0	2400.0	2500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

x : diameter / mu Q3 : cumulative value / % q3 : population density / %

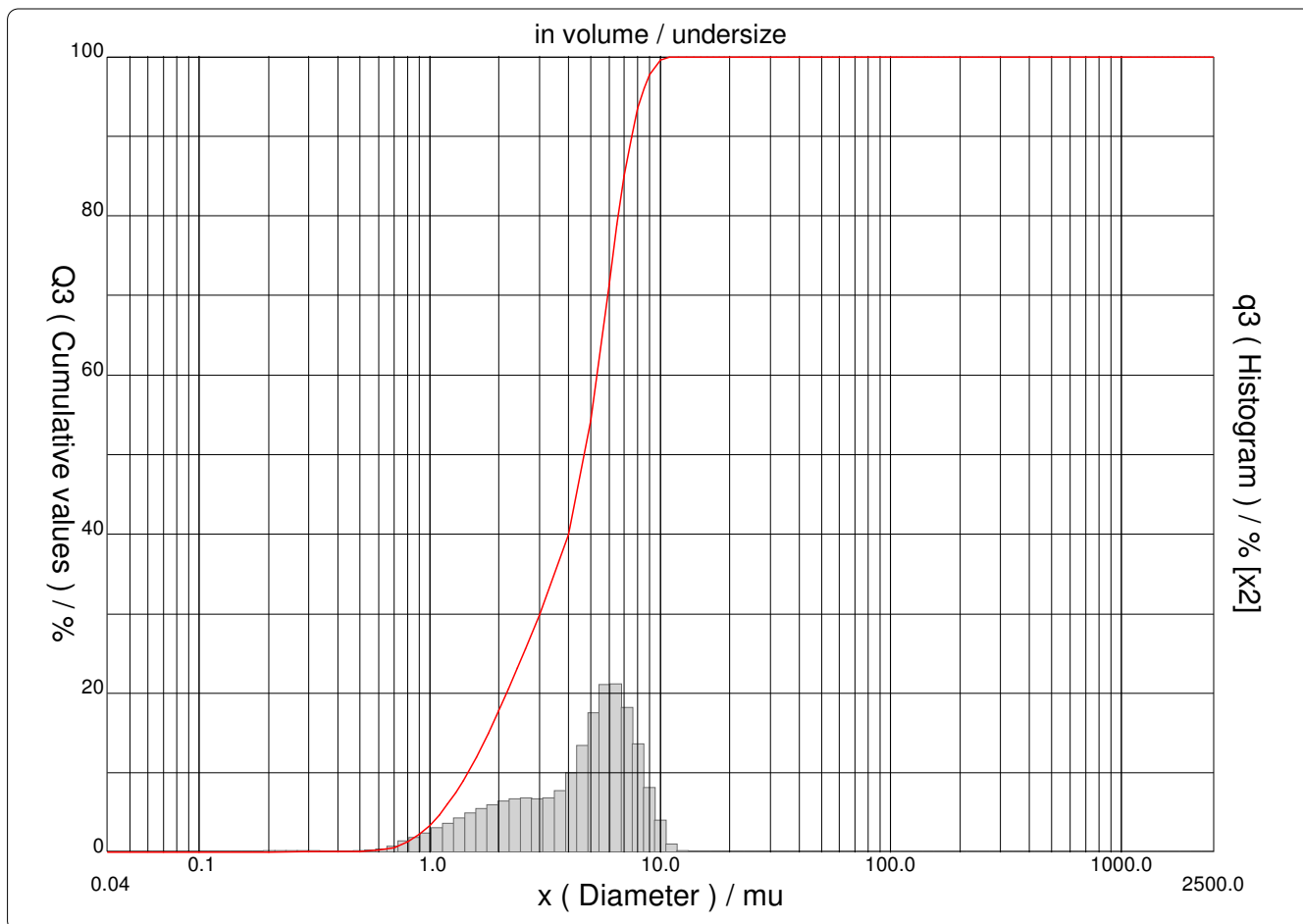
PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1180 Liquid

Range : 0.04 μ m - 2500.00 μ m / 100 Classes

Sample Ref : Ca(OH)₂
 Type produit : Pó branco
 Client : NORIE - Ana Paula
 Comments :
 Liquid : Óleo de Silicone 350 CTKS
 Dispersing agent :
 Operator : Bruna
 Company : LACER
 Location : UFRGS
 Date : 25/02/2008 Time : 16:37:23
 Index meas. : 2802

Ultrasounds : 60 s (+during)
 Concentration : 93
 Diameter at 10% : 1.47 μ m
 Diameter at 50% : 4.68 μ m
 Diameter at 90% : 7.52 μ m
 Mean diameter : 4.57 μ m
 Fraunhofer :
 Density/Factor : -----
 Specific surface : -----
 Automatic dilution : No / No
 Meas./Rins. : 60/60/8
 SOP : LACER





PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1180 Liquid

Range : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Sample Ref : Ca(OH)₂
 Type produit : Pó branco
 Client : NORIE - Ana Paula
 Comments :
 Liquid : Óleo de Silicone 350 CTKS
 Dispersing agent :
 Operator : Bruna
 Company : LACER
 Location : UFRGS
 Date : 25/02/2008 Time : 16:37:23
 Index meas. : 2802

Ultrasounds : 60 s (+during)
 Concentration : 93
 Diameter at 10% : 1.47 mu
 Diameter at 50% : 4.68 mu
 Diameter at 90% : 7.52 mu
 Mean diameter : 4.57 mu
 Fraunhofer :
 Density/Factor : -----
 Specific surface : -----
 Automatic dilution : No / No
 Meas./Rins. : 60/60/8
 SOP : LACER

Standards classes

in volume / undersize

x	0.04	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
Q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.14	0.14	0.28	0.61	1.35
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.09	0.24	0.63
x	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20
Q3	2.30	3.43	4.70	6.07	7.50	8.97	11.96	14.93	17.81	20.59
q3	0.92	1.22	1.52	1.79	2.03	2.26	2.55	2.87	3.11	3.32
x	2.40	2.60	3.00	4.00	5.00	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00
Q3	23.19	25.61	29.90	39.97	54.29	71.41	78.86	85.01	89.86	93.52
q3	3.40	3.44	3.41	3.99	7.31	10.69	10.60	9.45	8.01	6.46
x	8.50	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00
Q3	96.03	97.76	99.55	99.97	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	4.71	3.45	1.93	0.50	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	18.00	19.00	20.00	22.00	25.00	28.00	32.00	36.00	38.00	40.00
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	45.00	50.00	53.00	56.00	63.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	95.00	100.0	106.0	112.0	125.0	130.0	140.0	145.0	150.0	160.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	170.0	180.0	190.0	200.0	212.0	242.0	250.0	300.0	400.0	500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	600.0	700.0	800.0	900.0	1000.0	1100.0	1200.0	1300.0	1400.0	1500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	1600.0	1700.0	1800.0	1900.0	2000.0	2100.0	2200.0	2300.0	2400.0	2500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

x : diameter / mu Q3 : cumulative value / % q3 : population density / %