

MONITORAMENTO DA HIDRATAÇÃO DE MISTURAS COM CIMENTO SULFOALUMINATO DE CÁLCIO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X SÍNCROTRON

C. M. Rossetto¹, L. G. Martinez², G. L. Carezzato², X. Turrillas³

¹ Depto. de Edifícios, Fatec-SP, São Paulo, Brasil

² Grupo de Cristalografia Aplicada à Ciência dos Materiais, Cristalmat/IPEN, São Paulo, Brasil

³ Depto. de Cristalografia, Institut de Ciència de Materials de Barcelona, Espanha

rossetto@fatecsp.br, lgallego@ipen.br, gecarezzati@gmail.com, xturrillas@icmab.cat

Resumo

Esta pesquisa teve como objetivo exploratório compreender o comportamento de hidratação do próprio CSA e misturas com outras adições. As misturas selecionadas envolveram materiais sem muita complexidade química e com estequiometrias adequadas para simplificar os caminhos das reações químicas. Dessa forma é possível monitorar a formação e o desaparecimento dos compostos de hidratação, utilizando as ferramentas disponíveis no mercado, e também verificar a viabilidade do uso da luz síncrotron para testes de hidratação dos aglomerantes em tempo real. O cimento CSA foi escolhido por possuir apelo ecológico, sendo pouco utilizado no mercado devido ao desconhecimento de suas propriedades, por grande parte dos profissionais, e ainda abrindo caminho para novas pesquisas tecnológicas na área da construção civil. O estudo compreendeu três Fases: I- Estudos preliminares nas matérias-primas e misturas diversas; II- Difração de raios X estática e dinâmica (DRX) nas misturas selecionadas e ajustadas, curadas a 40 °C - 50 °C, e III- DRX dinâmico, em apenas três das misturas, após cálculos estequiométricos, curadas a 40 °C - 80 °C. Cimento Sulfoaluminato de Cálcio (CSA), gipsita, clínquer Portland e Cimento Aluminoso (CAC) foram utilizados nas misturas para as hidratações. Utilizou-se difração de raios X em duas modalidades: Convencional sob condições estáticas, com equipamentos de laboratórios comuns, e dinâmica ou “em tempo real” por radiação síncrotron (na Linha XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS, em Campinas, SP). Para este último, as misturas foram preparadas com água deionizada, introduzidas em capilares de borossilicato e curadas nas temperaturas mencionadas. Os dados por DRX foram coletados a cada 35 s, com uma radiação monocromática de 12 KeV. Os padrões de difração acumulados permitiram estatísticas adequadas para determinar a cinética da reação por meio de análise quantitativa de Rietveld, ou através de ajustes isolados de picos de difração para curvas gaussianas, em função do tempo. Dentre as fases cristalinas envolvidas na hidratação (C2S, C3S, etringita, ye’lemita e gesso), observou-se que mesmo sem a formação da portlandita (precipitação de cristal), íons cálcio foram capturados para formar a etringita, fase responsável pelas propriedades mecânicas às baixas idades. Entre outras

informações obtidas, este estudo demonstra o potencial da linha de luz XRD1 para investigar reações rápidas em tempo real, sob temperaturas controladas, envolvendo fases cristalinas com resolução de tempo inferior a um minuto, o que é ideal para investigações das mais diversas misturas utilizando aglomerantes.

Cimento Sulfoaluminato de Cálcio, Raios X Síncrotron, Hidratação in situ

1. Introdução

A pesquisa não visou resolver um problema tecnológico em concreto, senão em explorar as reações que ocorrem em um sistema cimentício com sulfoaluminatos. Para isto se empregou mesclas com outros reativos em proporções estequiométricas para dar produtos simples. Se trata de ver se reações de hidratação, que ocorreriam em uma mescla complexa e real de amostras com sulfoaluminatos podem ser exploradas com métodos de difração por raios X, em tempo real, utilizando radiação síncrotron. Portanto, antes de se abordar um problema complexo, buscou-se fazer ensaios com problemas mais simples buscando a confirmação desta possibilidade.

O cimento de sulfoaluminato de cálcio (CSA) é conhecido pelo menos desde o início do século passado [1]. No entanto, apenas nos últimos anos foi considerado um ecocimento alternativo viável. A pressão crescente para se reduzir as emissões de dióxido de carbono tem levado a se procurar produtos alternativos aos cimentos Portland mais difundidos. Em comparação, a produção de 1g de cimento Portland comum (CP) libera aproximadamente 0,58 g de CO₂, enquanto que, para se produzir a mesma quantidade de CSA, são liberados 0,22 g de dióxido de carbono. Outra vantagem adicional é a temperatura de síntese mais baixa em favor do CSA (1250 °C vs 1450 °C) e, finalmente, o produto sulfoaluminato é mais fácil de moer [2]. Quanto às propriedades mecânicas do concreto com CSA, estas também são superiores; após 21 dias de hidratação a resistência à compressão pode variar entre 60 e 100 MPa, enquanto o CP comum para o mesmo período de tempo pode atingir aproximadamente 40 MPa [3]. Além de suas interessantes propriedades mecânicas, o CSA apresenta bom comportamento para encapsular resíduos

radioativos em depósitos de rochas naturais, uma vez que seu pH é inferior ao do Cimento Portland – CP comum, e a estrutura cristalina, dos produtos hidratados, poderem acomodar cátions pesados. Como visto o CSA apresenta uma resistência alta às baixas idades o que interessa também às obras da construção civil que requerem altas resistências mais rapidamente, como para reparos de pavimentos de estradas, pistas de aeroporto, túneis [4, 5]. Também vem sendo aplicado em pré-moldados, mármore artificiais, produtos construídos com a técnica de cimento reforçado com fibras de vidro (GRC), chumbamentos, trabalhos a baixa temperatura, concreto projetado, tanques de água, esgotos, obras em ambientes marinhos, peças decorativas etc. Ademais, também pode ser utilizado com mesclas de CP para a compensação de fissuras. O seu menor pH, ao redor de 11, em comparação aos 13 para o CP, o torna menos provável à promoção de uma reação álcali-silica com agregados artificiais, como a fibra de vidro ou mesmo vidro simples [6]. Além disso, é quimicamente resistente tanto ao ataque de sulfato como à degradação biológica por bactérias que podem ocorrer em sistemas de esgoto.

A literatura aponta que as fases mais importantes envolvidas na hidratação do cimento sulfoaluminato de cálcio são o sal de Klein, também conhecido como ye'elemita, $\text{Ca}_4(\text{AlO}_2)_6\text{SO}_4$ (cristal cúbico de parâmetro de rede 18,39 Å, GS I4₁32) e gesso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que irão produzir a etringita, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, fase responsável pelas propriedades mecânicas. Também pode-se encontrar menores quantidades de belita, aluminato de cálcio e gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$).

Este cimento não é produzido no Brasil e poucos profissionais da área conhecem suas propriedades e formas de aplicação, já que nada tem a ver com as do cimento Portland. Sua hidratação é rápida, necessita de uma relação água/cimento maior e cuidados diferenciados quando de seu uso. Utilizá-lo como único aglomerante é quase impraticável, por isto há algumas pesquisas que buscam mesclas que poderiam facilitar o seu emprego em obras de construção civil. Assim sendo, esta pesquisa teve um objetivo exploratório visando compreender o comportamento de hidratação do CSA e também quando juntamente a outras adições. Portanto, conforme citado, as mesclas selecionadas no estudo utilizaram materiais sem muita complexidade química visando facilitar o equilíbrio estequiométrico das reações, permitir a realização dos cálculos da formação e desaparecimentos dos compostos de hidratação, e ainda verificar a viabilidade do emprego da fonte de luz síncrotron para ensaios de DRX em tempo real.

Quanto ao método de monitoramento da hidratação, em tempo real, adotou-se a difração por raios X, através da luz síncrotron, por transmissão, mas antes de adentrarmos a este, convém algumas explicações à respeito da técnica. A difração de pó, por raios X, fornece informações sobre a composição mineralógica do material, e ainda que possível, a mesma não visa uma obtenção direta da composição química, pois esta pode ser obtida por fluorescência de raios X ou outros métodos. Os engenheiros civis estão mais familiarizados com as propriedades mecânicas das misturas, que preparam ou utilizam, não se adentrando muito na

composição química destas, no entanto, seria de grande valia conhecerem a sequência de reações envolvidas durante o processo de cura de uma mistura cimentícia.

Tradicionalmente, antes do advento das fontes de radiação síncrotron, os espécimes cimentícios eram analisados à temperatura ambiente, em condições estáticas, coletando padrões de difração por pelo menos uma ou duas horas de experimento. Nos anos setenta esta técnica foi utilizada como ferramenta semiquantitativa para estimar as fases presentes antes da hidratação, no cimento anidro, e no final da cura, após 24 horas, meses ou mesmo anos. Mais uma vez, as análises eram feitas em condições estáticas à temperatura ambiente. Às vezes, quando se necessitava de informações sobre a composição mineralógica após algumas horas, o procedimento consistia em interromper a reação com a retirada da água do corpo de prova por meio de misturas de álcool e éter. Uma vez paralisada a reação e a mistura moída, o pó poderia ser analisado com um difratômetro convencional coletando dados de DRX por algumas horas.

No final do século XX, o desempenho dos difratômetros convencionais melhorou, em parte devido aos novos sistemas de detecção. Foi possível reduzir o tempo de coleta para menos de uma hora. Além disso, os computadores eram mais poderosos e um novo software, confiável para análise Rietveld, estava disponível. Todos esses fatores permitiram quantificar com segurança a mineralogia das misturas cimentícias no início e no final e, ocasionalmente, no meio da reação usando o procedimento complicado anteriormente mencionado.

Com o advento das fontes síncrotrons, a situação mudou dramaticamente. Agora torna-se possível monitorar “in situ” uma hidratação típica de um cimento desde o início e por várias horas, sem interrupção. As fontes síncrotrons de segunda geração (tal qual o LNLS de Campinas) permitem coletar padrões de difração em poucos minutos, em modo contínuo, por várias horas, onde se vislumbra uma espécie de filme de toda a reação de hidratação. Torna-se então possível determinar a evolução da composição mineralógica ao longo da hidratação e se obter, com precisão, o início do aparecimento de novas fases minerais e o tempo de esgotamento de outras. Também se faz possível detectar fases de curta duração.

Em relação ao controle da temperatura, sabe-se que a hidratação do cimento é altamente exotérmica. Temperaturas de até 80 °C, em alguns casos, dependendo da espessura dos volumes envolvidos e tipos de cimentos. O controle desta variável é, portanto, muito importante no monitoramento dos processos de hidratação já que interfere na cinética e velocidade das reações. Novamente, com um gerador de calor auxiliar, disponível em uma linha de feixe de luz síncrotron típica, é relativamente fácil definir uma temperatura desejada durante o estudo das reações em tempo real e coletar os padrões de difração para uma reação selecionada em diferentes temperaturas. Todos esses experimentos não podem ser feitos com um difratômetro de laboratório convencional.

Com o advento dos síncrotrons de terceira geração - ou seja, a fonte de luz Sirius brasileira em Campinas -

outro passo será possível. A intensidade desta permitirá repetir os experimentos citados anteriormente com melhor resolução temporal e estatística, facilitando assim a análise mineralógica de Rietveld. Também será possível controlar a temperatura, indo para temperaturas mais altas, já que padrões de difração poderão ser capturados em questão de segundos. Também seria possível aplicar um perfil de temperatura obtido anteriormente, através de termopares embutidos na estrutura, em uma concretagem real, e replicá-lo durante o experimento no síncrotron para seguir a sequência de reações que estariam ocorrendo numa estrutura do tipo. Aliás, um dos objetivos da nova fonte síncrotron brasileira será utilizá-lo como uma fonte de alta tecnologia para elucidar problemas tecnológicos comuns à indústria da construção.

O porque deste trabalho partir de técnicas exploratórias simples, antes de adentrar-se na luz síncrotron, deve-se ao fato da necessidade de se apresentar uma proposta científica a um comitê de avaliação da linha, embasada em fatos concretos e que mostre terem sido esgotadas todas as possibilidades de caracterização do material por outras técnicas. O custo de operação de uma linha de luz é muito alta e a concorrência para tempo de uso maior ainda.

2. Materiais e Métodos

FASE I - Estudos Preliminares

Ademais da caracterização química de todos os materiais utilizados (Nas Tabelas I e II encontram-se os mais relevantes), foram preparadas 7 mesclas de argamassas para análise primária (aspecto visual, reologia, quantidade de água, endurecimento, etc.), utilizando como agregado miúdo a areia padrão IPT na fração entre 0,3 mm e 0,15 mm. Destas 7 mesclas uma foi preparada com padrão interno de silício, para futuros ensaios e ajustes na DRX, no entanto, mesmo a areia utilizada corresponder a uma pequena quantidade do traço, o quartzo desta comprometeu os picos de difração tendo de ser excluída das novas misturas. Partiu-se então para outras 7 mesclas, agora de pasta (Tabela III), as quais foram hidratadas às temperaturas de 25 °C (ambiente) e 40 °C (cura térmica), (Figuras 1 e 2). A cura térmica ocorreu por 4 horas e posteriormente por mais 5 horas no congelador para suspensão temporária das reações de hidratação. Com as idades entre 24 e 48 horas, após moagem, (Figura 3), foram realizados os experimentos de DRX, por reflexão (estático), na Fatec-SP (Figura 4). O difratômetro utilizado foi um modelo MiniFlex – Rigaku, refrigeração por água, dois tipos de fendas, monocromador, porta-amostras, ângulos de leitura de 10° a 90° (2θ), *Software Standard Manual Measurement* para aquisição de dados da Rigaku, radiação de cobre, $\alpha_{1,2}$; passo 0,01° e 2 s por passo.

Tabela I – Caracterização química e compostos das AMs de Cimento Portland V ARI Plus e Clinquer Portland

Doação ABCP		Cimento CP V ARI Plus NIS4 163540	Clinquer Portland NIS4 164248
Sigla	Componente	%	%
Ca	CaO	62,67	64,44
Si	SiO ₂	18,13	20,87
Al	Al ₂ O ₃	4,63	5,94
Fe	Fe ₂ O ₃	2,89	3,00
S	SO ₃	4,27	2,12
Mg	MgO	1,0	1,01
K	K ₂ O	0,77	1,06
Ti	TiO ₂	0,20	0,25
Na	Na ₂ O	0,01	0,20
Sr	SrO	0,24	0,09
P	P ₂ O ₅	0,18	0,10
Mn	MnO	0,06	0,05
Ig		4,21	0,32
Total		99,26	99,45
FSC		107,68	95,45
MS		2,411	2,334
MA		1,602	1,980
MH		2,443	2,162
Composto		Bogue	Bogue
C ₃ S		82,06	59,48
C ₂ S		-9,90 (*)	14,99
C ₃ A		7,39	10,67
C ₄ AF		8,79	9,12
CaSO ₄		7,26	3,60 (**)

Legenda:

ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland

(*) Fator de Saturação / 5% CaCO₃

(**) Devido ao SO₃

FSC = Fator de Saturação da Cal / MS = Módulo de Sílica /

MA = Módulo de Alumina / MH = Módulo

Hidráulico

Tabela II – Análise química das amostras de cimento Sulfoaluminato de Cálcio (CSA) e Aluminato de Cálcio, ou Aluminoso (CAC)

PARÂMETROS	AMOSTRAS (%)	
	Cimento Sulfoaluminato de Cálcio	Cimento Aluminato de Cálcio ou Aluminoso
Dióxido de Silício	5,62	0,424
Trióxido de Alumínio	39,4	63,0
Trióxido de Ferro	3,08	0,205
Óxido de Cálcio	39,7	34,6
Óxido de Magnésio	0,648	---
Óxido de Potássio	0,168	0,037
Óxido de Sódio	0,075	0,238
Trióxido de Enxofre	7,29	---
Dióxido de Titânio		---
Óxido de Estrôncio		---
Perda ao Fogo		1,25

Notas: Laboratório Falcão Bauer. Metodologias utilizadas: Digestão ácida das amostras e quantificação por ICP-OES e AA. Perda ao Fogo realizada a 1000°C.

Tabela III – Mesclas de pasta para os ensaios de DRX convencional (estático)

	Mescla de Pasta	Traço Unitário em Massa Seca
1	CSA + CPV-ARI	1,0 : 1,0
2	CSA + CaSO ₄ .2H ₂ O	1,0 : 0,3
3	CSA + CAC	1,0 : 1,0
4	CSA + CAC Molins	1,0 : 1,0
5	CSA + Clínquer Portland	1,0 : 1,0
6	CSA + CaSO ₄ .2H ₂ O + LiCl	1,0 : 0,2
7	CAC + LiCl	1,0

Notas:

1. CSA = Cimento Sulfoaluminato de Cálcio
2. CPV-ARI = Cimento Portland de Alta Resistência Inicial.
3. CAC = Cimento Aluminato de Cálcio
4. CaSO₄.2H₂O = Gipsita
5. A água de mistura foi adicionada conforme a necessidade, já que o CSA requer mais água para uma hidratação completa.
6. Nas pastas 6 e 7 a água de mistura foi saturada com Cloreto de Lítio (LiCl).

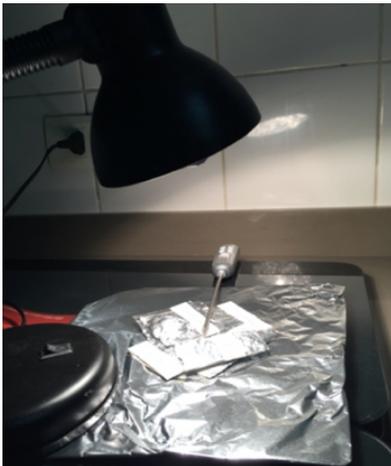


Figura 1 - Aquecimento de mesclas de pasta de cimento a 40°C (Hidratação acelerada) para os ensaios estáticos de DRX entre as idades de 24 e 48h.



Figura 2 – À esquerda amostras envelopadas com folha de alumínio para melhor condução do calor. À direita termômetro para acompanhamento da temperatura de aquecimento.



Figura 3 - Almofariz e pistilo de ágata para moagem das amostras destinadas ao ensaio de DRX convencional.



Figura 4 – Amostra curada e já pulverizada disposta no porta-amostras do difratômetro (DRX), convencional, modo reflexão, da FATEC-SP.

FASE II – Ensaios de DRX – estático e dinâmico – 40 a 50 °C

De posse dos resultados de DRX convencional, obtidos na Fatec-SP, e conhecimento dos compostos majoritários resultantes da hidratação das pastas, sem e com cura térmica, em modo estático, pôde-se redesenhar três mesclas de pasta (Tabela IV) promissoras para a obtenção de resultados específicos no que diz respeito aos compostos resultantes, principalmente quanto a formação da etringita.

Tabela IV - Mesclas redesenhadas

	Mescla de Pasta	Traço Unitário em Massa Seca
1	CSA + CaSO ₄ .2H ₂ O	1,0: 0,25
2	CSA + Clínquer Portland + CaSO ₄ .2H ₂ O	1,0 : 1,0 : 0,25
3	CSA + CAC + CaSO ₄ .2H ₂ O	1,0 : 1,0 : 0,25

Entretanto, antes de seguir adiante, alguns dados técnicos extras seriam necessários para o correto preenchimento da proposta de submissão e solicitação de concessão de tempo para uma das linhas do LNLS. Redefinir parâmetros de referência, sendo então analisados, em paralelo, no Laboratório de Cristalografia Aplicada à Ciência dos Materiais - CristalMAT/IPEN, através de um difratômetro Rigaku modelo Ultima IV com radiação de cobre, também em modo estático, utilizando os seguintes padrões: Standards (alumina IPEN), (ceria IPEN) (LaB₆ NIST), (mica NIST), (Si NIST).

Para os experimentos dinâmicos no LNLS / Linha XRD1, os espécimes em pó foram introduzidos em tubos capilares de vidro borossilicato de 0,7 mm de diâmetro interno e embebidos em água deionizada. Como a reação de hidratação é muito rápida, os capilares foram colocados no goniômetro e a coleta de dados iniciada após dois minutos de mistura com água. A energia de raios X escolhida para obter um fluxo adequado para essas aquisições de curto prazo foi de 12 keV, ou mais precisamente 1,03326 Å, determinada com o padrão de alumina IPEN policristalino. Os padrões de difração foram coletados sequencialmente a cada 35 segundos por várias horas, entre 40 °C e 50°C com uma precisão de no máximo 0,1 °C obtida com a ajuda de um soprador de ar quente (*Gas Blower* – FMB Oxford). O sinal difratado foi coletado com um arranjo linear de vinte e quatro detectores Mythen – 24 K (Dectris) situados a 760 mm do tubo capilar.

Os padrões de difração acumulados permitiram estatísticas adequadas para determinar a cinética da reação por análise quantitativa de Rietveld, ou através de ajustes isolados de picos de difração para curvas de Gauss, em função do tempo. Os padrões de difração foram analisados utilizando o programa GSAS para quantificar, pelo método de Rietveld, as fases cristalinas.

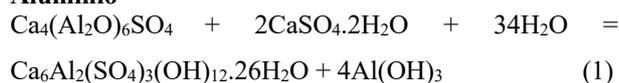
Os ensaios dinâmicos feitos no LNLS foram promissores e demonstram o potencial da linha de luz XRD1 para investigar reações rápidas de hidratação em tempo real, mas apontaram a necessidade de ampliação do Projeto utilizando temperaturas de hidratação maiores, agora entre 60°C e 80°C, tendo em conta que muitas das reações analisadas ainda não haviam sido iniciadas ou concluídas.

FASE III – Ensaios de DRX dinâmicos – 40 a 80 °C

Com o aumento das temperaturas, previa-se acelerar as reações de hidratação, além de que, observar qualquer influência sobre estas. Visou ainda, sanar o problema anteriormente observado, sobre a insuficiência de água para que se completassem algumas das reações de hidratação. Foram então, calculadas reações de forma estequiométrica (quantitativo proporcional de pesos moleculares expressos em gramas, para se obter uma reação completa), para cada uma das três mesclas obtendo-se:

Primeira Reação:

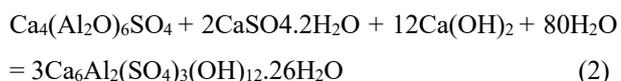
Clínquer CSA + Gipsita = Etringita + Hidróxido de Alumínio



A exemplo da reação teórica de entrada, teríamos para esta reação o quantitativo proporcional de pesos moleculares, expressos em grama: 676,1495 : 344,3424 : 612,5202. A hidratação dos cimentos, com relação à quantidade de água ótima, torna-se um ponto crítico e, segundo a estequiometria da reação anterior, obteve-se o valor de água/sólido = 0,600221.

Segunda Reação:

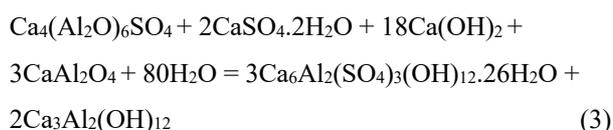
Clínquer CSA + Gipsita + Hidróxido de Cálcio = Somente etringita como fase única de formação



A exemplo da reação teórica de entrada teríamos: 676,1495 : 344,3424 : 889,1126 : 1441,2224. Assim sendo, a relação água/sólido = 0,754723

Terceira Reação:

Clínquer CSA + Gipsita + Hidróxido de Cálcio + CAC = Etringita e Hidrogranate



A exemplo da reação teórica de entrada teríamos: 676,1495 : 344,3424 : 1333,6686 : 474,1161 : 1441,2240. Assim sendo, a relação água/sólido = 0,509578.

Com base no conhecimento das dificuldades encontradas na FASE II, quando do preenchimento dos tubos capilares, tais como insuficiência de água para total hidratação dos aglomerantes e carbonatação da amostra em ensaio, foi então adotado a sistemática a seguir:

- **Preparo e colocação das amostras nos capilares:** adotou-se preparar previamente as mesclas nas proporções conforme calculadas nas reações e que após bem homogeneizadas foram introduzidas em uma seringa. Desta as pastas foram injetadas em tubos capilares de vidro de borossilicato de 0,7 mm de diâmetro interno (com a ponta aberta para a fuga de ar quando do preenchimento deste). Posteriormente, a ponta foi selada com fogo, para que não houvesse perda de água e também evitar a carbonatação da pasta. O tempo transcorrido desde o preparo do porta-amostras injetado até o início do experimento foi de 4,40 min a 6 min. (tempo médio 5 min). Tempo este maior do que o conseguido na FASE II, porém garantiu a quantidade correta de água no capilar.

- **Tempo de aquisição de dados:** Os capilares foram mantidos em modo rotativos (Figura 5) para minimizar a orientação do cristalito e os padrões de difração foram adquiridos em menos de 1 min. O tempo de aquisição foi reduzido em função do aumento da temperatura de cura, permitindo uma hidratação mais rápida. A energia do feixe de raios X foi ajustada ao máximo de fluxo de fótons da estação XRD1, sendo esta de 12 keV ou mais precisamente 1,033373 Å, determinada utilizando o Padrão de Alumina / IPEN. O termopar foi calibrado com a função de ajuste: $y = -14,7811 + 1,0268 \cdot x + 0,00025 \cdot x^2$, e a amostra a 4 mm da ponta do aquecedor (*Gas Blower*).

Na Tabela V encontram-se as temperaturas a que foram medidas as mesclas, assim como o tempo de cada difratograma e o número de difratogramas para cada experimento da FASE III.



Figura 5 – Difratorômetro da Estação XRD1 do LNLS, amostra encapsulada em tubo capilar e com aquecimento externo por jato de ar quente. Hidratação e coleta de dados de forma dinâmica (modo transmissão).

Tabela V- Temperaturas, Tempo de cada difratograma / Número de difratogramas para cada experimento

Mesclas descritas nas hipóteses	Temperaturas (°C), Tempo (min) e nº de difratogramas				
	40	50	60	70	80
1ª	-	-	-	-	0,6171 / 222
2ª	1,1159 / 131	-	1,1156 / 262	-	0,6166 / 378
3ª	-	0,6163 / 765	0,6179 / 364	0,6175 / 512	-

Ferramentas para análise computacional

Na determinação dos compostos cristalinos por DRX no método dinâmico foi necessária uma série de ferramentas para análise computacional de apoio, não só na condução dos experimentos, como também para a realização dos cálculos, de forma geral, para a identificação e a quantificação das fases cristalinas. Empregaram-se as seguintes ferramentas e com as seguintes funções: o programa *TOPAS Academic* [7] para a calibração do comprimento de onda; os *Scripts* para *IDL* [8] (personalizados) para o tratamento dos dados. Notas: 1- Para a variação das áreas dos picos vs. tempo e ajuste dos picos às Gaussianas. 2- Para se obter a tabela com os dados sequenciais dos difratogramas permitindo a construção de gráficos da evolução da intensidade das fases cristalinas (hidratação vs. tempo) - para obter dados condicionados ao traçado dos mapas tridimensionais; o *Transform* de *Noesys* [9] para a execução dos gráficos em 2D e 3D - A computação da sequência dos padrões de difração e suas projeções bidimensionais, e ainda o *PowDLL* [10] para a transformação dos arquivos de dados de formato ASCII para um formato *X'Pert High Score Plus* (para identificação das fases cristalinas). Quanto à Difração de raios X, propriamente, foram adotados procedimentos próprios e Método de Cálculos de Rietveld [11]. Também foram utilizados: - Programa *GSAS* [12] para os padrões

de difração utilizando o Pacote Rietveld para quantificar as fases cristalinas pelo método Rietveld; - O algoritmo *Savitzky-Golay* [13] – onde os dados de difração foram suavizados com um código escrito em Python aplicando o algoritmo Savitzky-Golay e, - *Origin 8* [14] para o traçado de dados.

3. Resultados e Discussão

Resultados da Fase II

Dentro da série de ensaios estáticos da FASE II (CSA anidro e hidratado) - os resultados de DRX encontram-se na Figura 6. Em 6 (a), o padrão de difração do material anidro, mostra os principais picos de ye'elemita e belita. Em 6 (b) o produto hidratado após um dia de hidratação à temperatura ambiente (25 °C) apresenta um padrão de difração onde o principal produto, a etringita, é proeminente. Também se observam sulfoaluminato de cálcio e belita, que não reagiram, e o carboaluminato de cálcio devido à reação com o dióxido de carbono atmosférico. Em um tubo capilar selado esse fenômeno não seria observado.

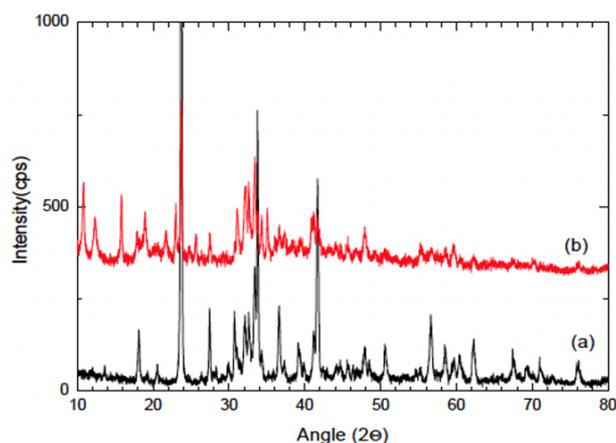


Figura 6 - Padrões de difração do CSA anidro e hidratado. a) CSA anidro contendo ye'elemita e belita. b) CSA hidratado após um dia. Algo de ye'elemita e belita que ainda não reagiram coexistindo com o principal produto (etringita) e o carboaluminato de cálcio.

Ainda dentro da mesma FASE II para os ensaios dinâmicos, por síncrotron, pode-se montar para a Mescla CSA + Clínquer Portland + $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,0 : 1,0 : 0,25) a série de padrões de difração coletados por uma hora e meia representados na Figura 7. Quanto aos gráficos, em 3D, estes auxiliam numa visão rápida da evolução da manifestação de uma reação. Assim, se torna mais conveniente representá-los de forma agrupada, montados a partir de uma sequência de dezenas de difratogramas, criando uma imagem tridimensional onde o eixo das abscissas se indica o ângulo de difração, e o eixo “Z”, a intensidade e o eixo “y”, o tempo transcorrido. De forma complementar, este mapa tridimensional pode projetar-se em 2 dimensões do mesmo modo como se faz as cartas topográficas, ou seja: em abscissas, o ângulo de difração, em ordenada, o transcurso da reação e mediante curvas

de nível, o com variações de cor, a intensidade dos picos de difração.

Para a identificação das fases cristalinas presentes, os dados dos difratogramas foram examinados com a ajuda do Módulo de Pesquisa do X'Pert Highscore [15].

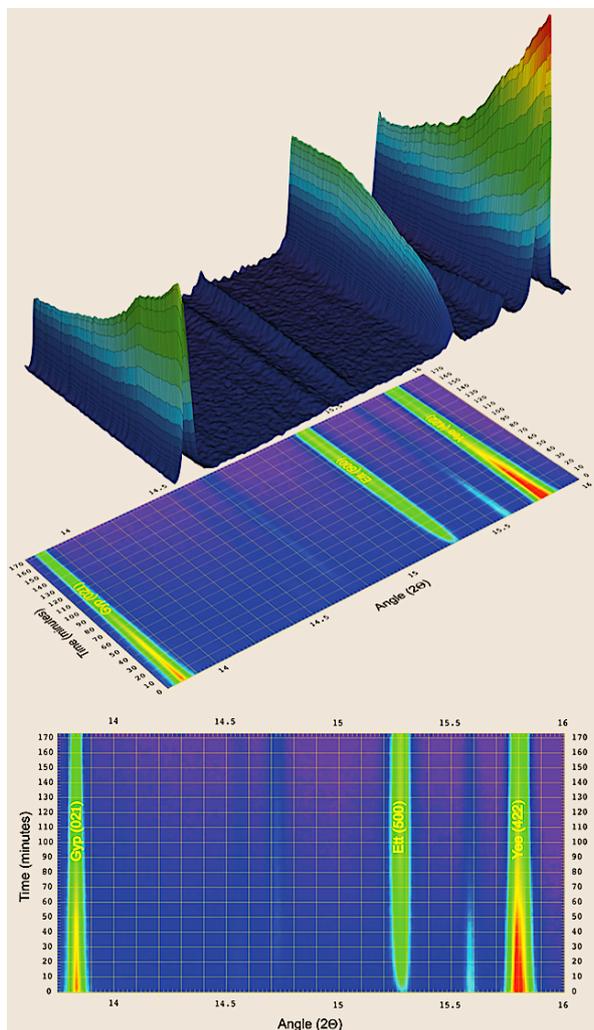
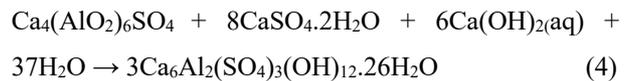


Figura 7- Mescla 2 (Tabela II - CSA + Clínquer Portland + $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - Sequência de padrões de difração de forma pseudo-3D em função do tempo em um domínio angular estreito para ilustrar a evolução das principais fases cristalinas envolvidas na hidratação.

Na Figura 8, observa-se a evolução das proporções obtidas entre as fases cristalinas. As fases não cristalinas, como gel CSH ou $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsita), não são levadas em consideração. A mesma Figura mostra claramente que a formação da etringita ocorre em duas etapas, sendo que a segunda se inicia após aproximadamente quarenta minutos. Também é interessante notar que estes estágios parecem coincidir com o esgotamento dos: silicato dicálcico (C2S), para o primeiro estágio, e silicato tricálcico (C3S) para o segundo. A hidratação dos silicatos rende, em primeiro lugar, gel CSH e cátions de cálcio contrabalançados com grupos OH^- que eventualmente poderiam precipitar como portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Neste caso particular, os grupos Ca^{2+} e OH^- provavelmente reagem com ye'lemita e gesso para produzir etringita de acordo com a equação,



O que se observou é que a hidratação completa não chegou a ser finalizada decorrente de um déficit de hidróxido de cálcio, já que a etringita existente mostrou-se acompanhada de outras fases. Tal fato pode ser resultante da pouca quantidade de água no sistema.

Neste caso específico, a 40 °C, a hidratação acontece em menos de duas horas.

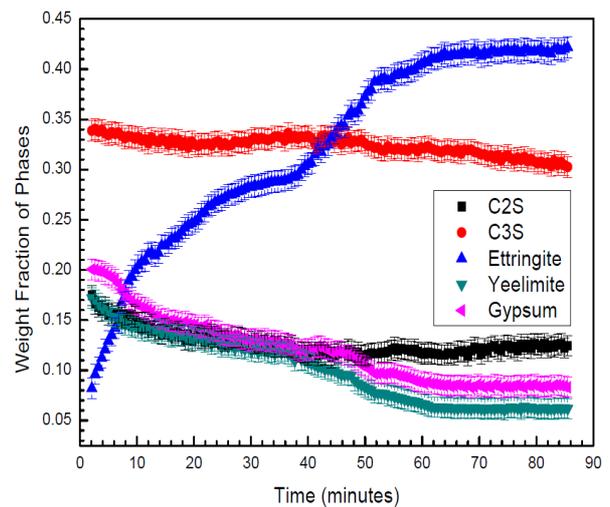


Figura 8- Evolução da reação de hidratação, em função do tempo, de uma mistura de ye'lemita, gesso e clínquer Portland. As frações em peso das fases cristalinas são representadas graficamente conforme determinado por análise quantitativa de Rietveld com o programa GSAS. Alguns outros produtos não cristalinos, como gibbsite e gel CSH, não são levados em consideração.

Nota: Na nomenclatura de cimento: C = CaO ; S = SiO_2 ; A = Al_2O_3 ; S = SO_3 ; C = CO_2 e H = H_2O .

Diante do observado na Fase II, seriam necessários ajustes tanto na quantidade de água da mistura, como o aumento da temperatura, visando acelerar as reações para que se pudesse acompanhar mais transformações de fases.

Resultados da Fase III

Para os ensaios de DRX da FASE III – Ensaios dinâmicos – no LNLS – temperaturas de 40 a 80 °C, para as 1ª, 2ª e 3ª reações calculadas - com os difratogramas obtidos pode-se plotar os gráficos na projeção 2D de sequência 3D de padrões de difração, em domínio angular, em função do tempo, conforme Figuras 9 a 15.

Os cálculos estequiométricos não fecharam completamente, pois o gesso ao invés de 100% gipsita estava formado de 75% de di-hidrato e 25% de hemi-hidrato.

Alguns dos cálculos de Rietveld não puderam ser concluídos em função do surgimento do monossulfato,

cuja estrutura cristalina ainda não está completamente caracterizada pela comunidade científica.

Do que se pode observar pelos Gráficos na projeção em 2D de seqüência 3D de padrões de difração, para cada uma das reações estudadas, em função das temperaturas de cura diversas foram:

Primeira Reação / Cura a 80 °C / Duração = 136,4 min.

Figura 9.

(Clínquer CSA + Gesso) = (Etringita + Hidróxido de Alumínio)

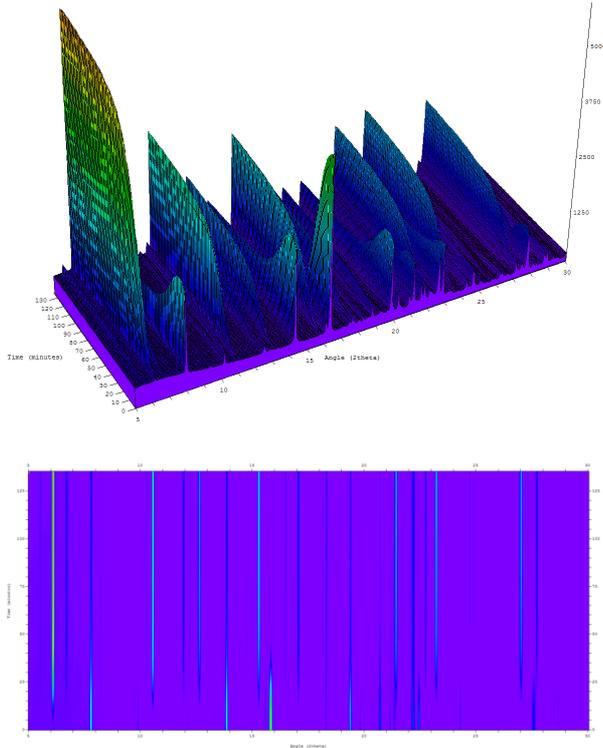
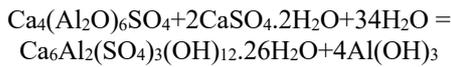


Figura 9 - Primeira Reação – Cura de 80 °C - LNLS



Acima Gráfico 3D / Abaixo 2D

Ocorre um crescimento da etringita, desde o princípio, antes mesmo de começar as medições de difração, e segue crescendo até a interrupção do experimento.

Aos 70 min toda a ye'elemita é consumida.

Aos 120 min desaparece a basanita (hemi-hidrato), porém ainda permanece o gesso sem ser consumido até o final do experimento. O gesso utilizado continha 75% de di-hidrato.

Como vimos o cálculo estequiométrico não pode ser total, devido ao gesso estar mesclado, no entanto, tanto o di-hidrato como o hemi-hidrato reagem com a ye'elemita.

Segunda Reação / Cura a 40, 60 e 80 °C

Clínquer CSA + Gesso + Hidróxido de Cálcio = (Somente Etringita como fase única de formação)

Aos 40 °C – duração do experimento = 145,07 min.

Figura 10.

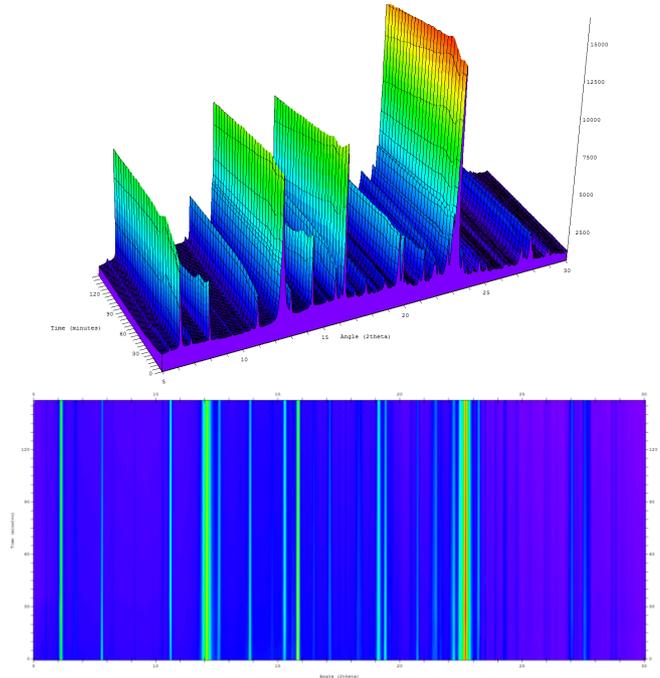
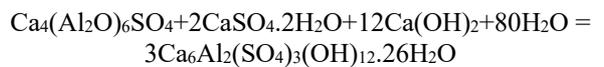


Figura 10 - Segunda Reação – Cura de 40 °C – LNLS



Acima Gráfico 3D / Abaixo 2D

Na temperatura de 40 °C as reações parecem ocorrer mais lentamente onde, até o término do experimento, ainda permaneciam estáveis as fases iniciais. As variações que ocorreram foram pequenas e ainda havia grande quantidade de ye'elemita.

Aos 60 °C – duração do experimento = 291,16 min.

Figura 11.

Pode-se dizer que nesta temperatura as ocorrências são mais evidentes.

A portlandita está presente em todo o período de medição.

A ye'elemita não desaparece completamente.

O gesso (di-hidrato), no início diminui rapidamente, coincidindo com o rápido crescimento da etringita, mas o gesso ainda não desapareceu de todo.

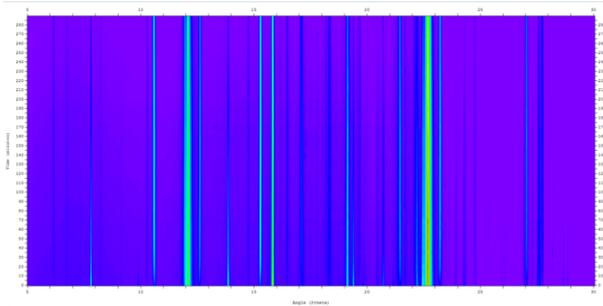
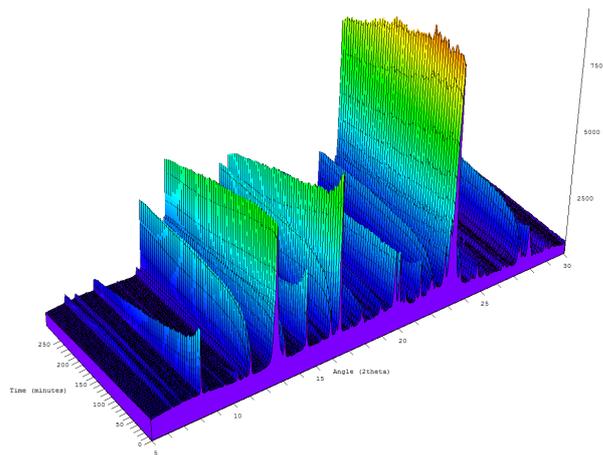


Figura 11 - Segunda Reação - Cura 60 °C – LNLS
 $\text{Ca}_4(\text{Al}_2\text{O})_6\text{SO}_4 + 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 12\text{Ca}(\text{OH})_2 + 80\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$
 Acima Gráfico 3D / Abaixo 2D

O hemi-hidrato desaparece aos 12 min.
 O CA (CaAl_2O_4) desaparece aos 100 min.
 O CA_2 (CaAl_4O_7) desaparece em torno de 140 min.

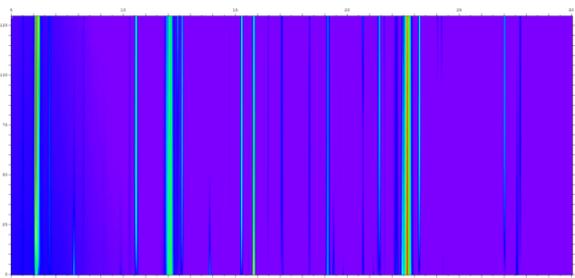
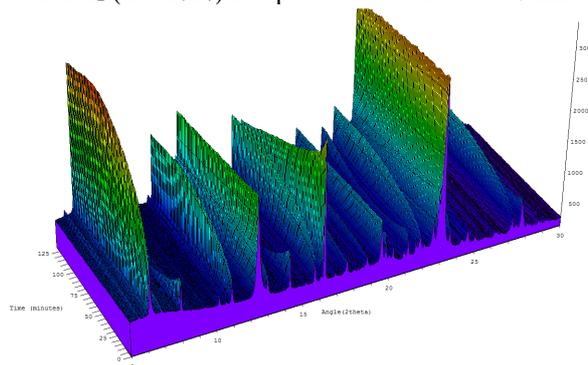


Figura 12 - Segunda Reação – Cura 80 °C – LNLS
 $\text{Ca}_4(\text{Al}_2\text{O})_6\text{SO}_4 + 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 12\text{Ca}(\text{OH})_2 + 80\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$
 Acima Gráfico 3D / Abaixo 2D

Aos 80 °C – duração do experimento = 232,47 min.
 Figura 12.

A portlandita se manifesta desde o princípio e continua durante todo o processo, praticamente constante.

Ocorre o crescimento da etringita, desde o princípio, antes mesmo de começar as medições de difração, há uma estabilização e posteriormente vai até o final do experimento, pois a reação ainda não acabou.

O hemi-hidrato desaparece aos 30 min. O gesso (di-hidrato) desaparece em torno de 70 min e coincide com a formação do monossulfato. Nota: Aparece o monossulfato (conhecido como sulfoaluminato 14 [16]) e, conforme citado anteriormente, este não possui uma estrutura cristalina definida o que dificulta na realização do Cálculo Quantitativo de Rietvelt.

Terceira Reação / Cura a 50, 60 e 70 °C
 (Clínquer CSA + Gesso + Hidróxido de Cálcio + CAC)
 = (Etringita e Hidrogranate)

Aos 50 °C – duração do experimento = 470,88 min.
 Figura 13.

No começo das medições a etringita já havia começado a se formar, porém aos 40 minutos alcança um máximo e começa a cair, e ao final do experimento quase desaparece.

A portlandita ao final dos 470 min, mesmo em queda, ainda continua até o final do experimento.

O gesso desaparece aos 70 min e coincide com o crescimento do monossulfato.

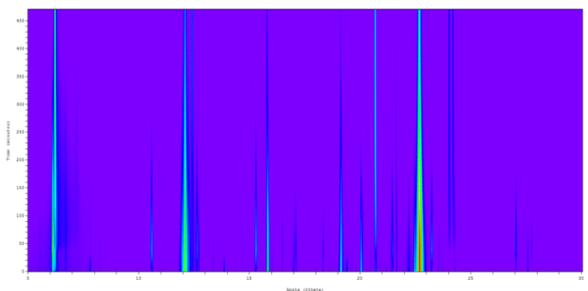
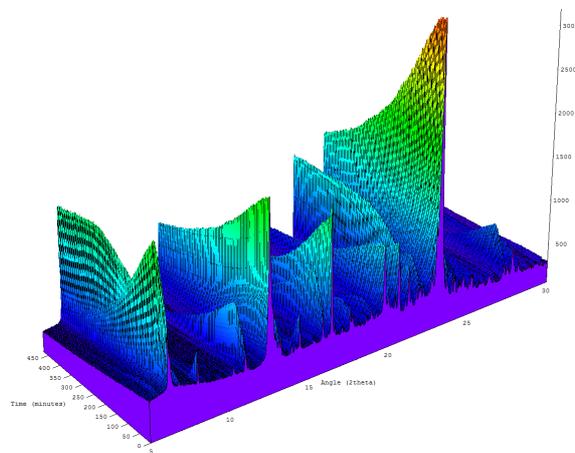


Figura 13 - Terceira Reação – Cura de 50 °C – LNLS
 $\text{Ca}_4(\text{Al}_2\text{O})_6\text{SO}_4 + 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 18\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\text{CaAlO}_4 + 80\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$
 Acima Gráfico 3D / Abaixo 2D

Aos 60 °C – duração do experimento = 224,31 min.
 Figura 14.

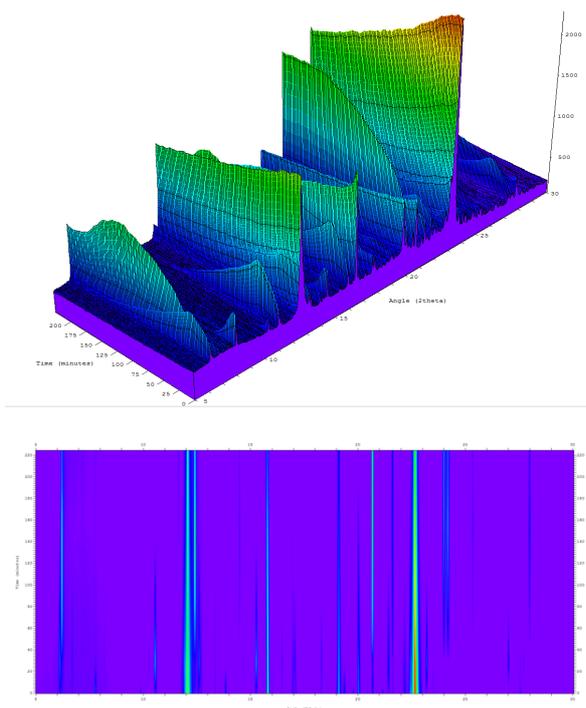


Figura 14 - Terceira Reação – Cura de 60 °C – LNLS
 $\text{Ca}_4(\text{Al}_2\text{O}_6)\text{SO}_4 + 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 18\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\text{CaAlO}_4 + 80\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$
 Acima Gráfico 3D / Abaixo 2D

O máximo de etringita ocorre em torno dos 30 min, quando começa a se transformar em monossulfato aos 35 min. A etringita segue até o final do experimento, quase desaparecendo.

A portlandita apresenta uma queda inicial e tem uma caída lenta até os 220 min (final do experimento).

O gesso desaparece aos 40 min e o hemi-hidrato aos 12 min.

O CA (CaAl_2O_4) desaparece aos 100 min.

Em torno dos 100 min começa a crescer hidrogranate (C_3AH_6). (Produto de hidratação do CA a alta temperatura, > 40 °C).

Aos 70 °C – duração do experimento = 315,56 min.
 Figura 15.

Aos 12 min ocorre o máximo da etringita coincidindo com o aparecimento do monossulfato e o desaparecimento do gesso. A etringita desaparece aos 120 min.

O monossulfato aparece em grande quantidade, provavelmente devido à baixa concentração de gesso na mescla (com base em [17]).

A portlandita, no início tem uma queda rápida, e segue caindo até os 315 min (Final do experimento).

O gesso desaparece aos 15 min. A Basanita desaparece aos 10 min.

A ye'lemita também desaparece aos 120 min.

O crescimento do hidrogranate, assim como no caso anterior, desta vez aparece antes, ao entorno dos 80 min. O hidrogranate é a fase cristalina estável (> 40 °C). Esta

é a fase desejável para se obter as propriedades mecânicas adequadas.

Aos 120 min a etringita desaparece. O monossulfato aparece em grande quantidade, provavelmente devido à baixa concentração de gesso na mescla.

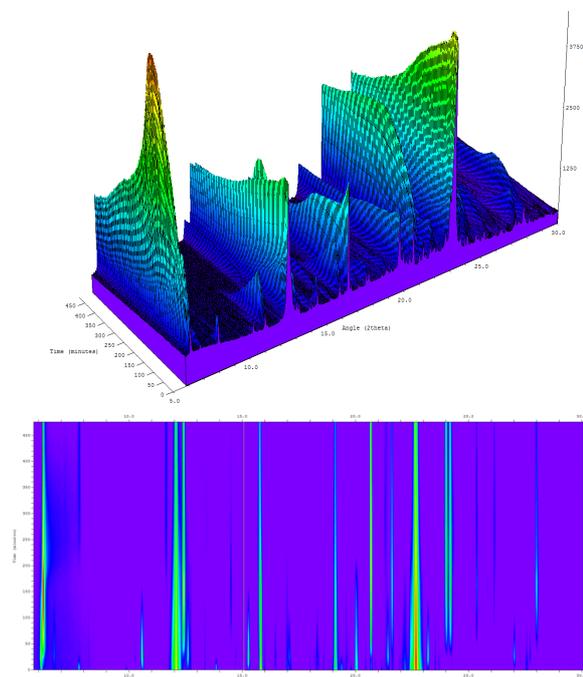


Figura 15 - Terceira Reação - Cura 70 °C – LNLS
 $\text{Ca}_4(\text{Al}_2\text{O}_6)\text{SO}_4 + 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 18\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\text{CaAlO}_4 + 80\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$
 Acima Gráfico 3D / Abaixo 2D

4. Conclusões

Como foi apontado anteriormente, existe uma forte motivação para se estudar o cimento CSA por razões ecológicas.

O objetivo do experimento proposto foi estudar “in situ” a evolução das várias fases cristalinas envolvidas durante a hidratação por difração de raios X, em função do tempo, de misturas com CSA. Este experimento é viável, uma vez que todas as fases envolvidas são cristalinas, exceto a gibbsita que se precipita como uma fase altamente desordenada e não se manifesta como tal.

A fase III ainda requer mais análises quantitativas e que num futuro próximo poderão dar lugar a novos trabalhos.

Numa perspectiva mais ampla, pode-se dizer que o uso da radiação síncrotron para acompanhar as reações de hidratação de todos os tipos de cimentos é fundamental e complementar a outras técnicas convencionais como a calorimetria ou reologia. Poder-se-ia também planejar a determinação da cinética das reações químicas monitorando as concentrações das fases cristalinas em função do tempo a temperaturas mais elevadas.

O uso da DRX em tempo real deixou de ser uma ferramenta ocasional para se tornar um método, senão de rotina, pelo menos amplamente acessível no Brasil,

especialmente após o comissionamento da nova fonte do síncrotron SIRIUS. A versatilidade na seleção de temperaturas aliada ao alto fluxo de fótons, permite a obtenção de difratogramas em poucos segundos, e tornam esta técnica imprescindível para o entendimento da sequência temporal das reações envolvidas na hidratação com aplicações práticas no uso de todo tipo de aditivos, como retardadores ou aceleradores.

Agradecimentos

Rossetto, C. M. ao Centro Paula Sousa-CPS pela aprovação do Projeto de Pesquisa no Triênio 2015 a 2018.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS, Campinas, Brasil, pelos Projetos de Pesquisa Específicos aprovados, para concessão de tempo de uso das instalações da XRD1: 20150139 (05/12/2015) e ID: 20160829 (06/12/2016) e ao Cientista da Linha: Alexandre M. Carvalho.

Turrillas, X. ao apoio financeiro do Projeto MINECO espanhol no. BIA2014-57658-C2-1-R. 1º de janeiro de 2015 a 31 de dezembro de 2017.

À CLANAP, através de seu diretor Eng. José Augusto de Aquino, pelo fornecimento de cimento CSA e Sílica ativa.

À Associação Brasileira de Cimento Portland – ABCP, pelo fornecimento de amostras de clínquer e CPV.

Ao Laboratório Falcão Bauer / Química Karina Cruz pelas análises químicas nos Cimentos CSA e CAC.

Referências Bibliográficas

- [1] W. Lerch; F. W. Ashton; R. H. Bogue, The sulphoaluminates of calcium. **Bureau of Standards Journal of Research**, April, Issue 4, 1929, 715p.
- [2] J. S. Damtoft; J. Lukasik; D. Herfort; D. Sorrentino; E. M. Gartner, Sustainable development and climate change initiatives, **Cement and Concrete Research**, 38, 2008, p.115-127.
- [3] F. Winnefeld; S. Barlag, Influence of calcium sulfate and calcium hydroxide on the hydration of calcium sulfoaluminate clinker. **ZKG International**, 62, 12, 2009, p.42-53.
- [4] I. Janotka; L' Krajčiči; A. Ray; S. C. Mojumdar, The hydration phase and pore structure formation in the blends of sulfoaluminate-belite cement with Portland cement, **Cement and Concrete Research**, 33, 2003, p.489-497.
- [5] P. Chaunsali; P. Mondal, Physico-chemical interaction between mineral admixtures and OPC–calcium sulfoaluminate (CSA) cements and its influence on early-age expansion, **Cement and Concrete Research**, 80, 2016, p.10-20.
- [6] J. Péra; J. Ambroise, New applications of calcium sulfoaluminate cement, **Cement and Concrete Research**, 34, 2004, p.671-676.
- [7] **Topas** – Academic, Versão 4.1, Coelho Software, 2007.
- [8] **Program IDL** Version 5.2. Research Systems Inc., Sterling, VA, 20164, USA, 1998.
- [9] **Noesys** 1.2. Data Analysis Software Transform Version 3.4. Edition. Copyright ©1990-1999. Fortner Software LLC and its Licensors. All Rights Reserved. May, 1999.
- [10] **PowDLL Converter**, versão 2.42. Nikos Kourkouvelis.
- [11] H. M. Rietveld, A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, **Journal of Applied Crystallography**, 2, 2, 1969, p.65-71.
- [12] A. C. Larson; R. B. Von Dreele, **General Structure Analysis System (GSAS)**, Los Alamos National Laboratory Report LAUR, 1994, p.86-748.
- [13] A. S. B. Silva; L. G. Martinez, **Desenvolvimento de ferramentas computacionais para análise de perfis de difração de raios-X**, Internal Report of MSc. Thesis (unpublished) – IPEN, 2016.
- [14] **Program Origin** Version 8.0. OriginLab Corporation, Northampton, MA, 01060, USA, 2010.
- [15] X'Pert Highscore Plus version 2.0. Panalytical B.V. Almelo, The Netherlands (2004)
- [16] N. Meller; K. Kyritsis; C. Hall, The Hydrothermal Decomposition of Calcium Monosulfoaluminate 14-Hydrate to Katoite Hydrogarnet and Beta-anhydrite: an In-situ Synchrotron X-ray Diffraction Study. **Journal of Solid State Chemistry**, 182, 01, 2009, pp.2743-2747.
- [17] A. N. Christensen; T. R. Jensen; J. C. Hanson, 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, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)\cdot 14\text{H}_2\text{O}$, AFm-14, in hydrothermal hydration of Portland cement and of calcium aluminum oxide – calcium sulfate dehydrate mixtures studied by in situ synchrotron X-ray powder diffraction. **Journal of Solid State Chemistry**, 177, 2004, pp.1944-1951.