

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E ANÁLISE RIETVELD NA HIDRATAÇÃO DE CIMENTOS EM MODO DINÂMICO E ESTÁTICO - APONTAMENTOS

Rossetto, C. M.¹, Turrillas X.²,

¹ Prof.^a. Me. Arq^{ta}. do Departamento de Edifícios da FATEC-SP

² Pesquisador Dr. do Consejo Superior de Investigaciones Científicas – CSIC / Institut de Ciència de Materials de Barcelona - ICMA, Espanha

rossetto@fatecsp.br; xturrillas@icmab.cat

Resumo

Este trabalho relata alguns dos itens observados em estudos utilizando técnicas de difração de raios-X, método dinâmico e estático, e cálculos de Rietveld para a identificação e a quantificação dos principais compostos cristalinos atuantes na hidratação dos cimentos. Empregaram-se difratômetros convencionais (reflexão) e difratômetro com fonte de alta intensidade (transmissão). Das análises dos resultados pode-se conhecer as possibilidades dos difratômetros disponíveis nos: Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais – LPCM/FATEC-SP; Laboratório do Grupo de Cristalografia Aplicada à Ciência dos Materiais - CrisMat/IPEN e Estação BL4-MSPD do *Laboratori de Llum Síncrotró* - ALBA de Barcelona/Espanha, assim como, as possibilidades do Software TOPAS. Citam-se ainda algumas características da Estação XRD1 do Laboratório de Luz Síncrotron - LNLS/SP. O objetivo do estudo não foi o de comparar a mesma mescla utilizando técnicas distintas, mas sim, conhecer as práticas e dificuldades de cada método.

1. Introdução

Segundo Taylor [1], em química do cimento, o termo 'hidratação' indica a totalidade das alterações que ocorrem quando um cimento anidro ou uma das suas fases constituintes é misturado com água. As reações químicas que ocorrem são geralmente mais complexas do que simples conversões de compostos anidros nos correspondentes hidratos. Uma mistura de cimento e água é denominada pasta, que irá na sequência ter uma pega e posteriormente o seu endurecimento. A relação água/cimento ou a/c refere-se à razão entre a água e o sólido em peso e tipicamente gira em torno de 0,3-0,6. O endurecimento sem a ocorrência de significativa resistência à compressão ocorre tipicamente em algumas horas. Já o ganho de resistência normalmente é um processo mais lento. A cura significa o armazenamento sob condições tais em que ocorre a hidratação.

Embora o cimento seja empregado mundialmente e com uma produção superior a de qualquer outro material de importância tecnológica, os mecanismos da evolução de sua hidratação, formação ou decréscimo de produtos de hidratação, comportamento das fases cristalinas presentes e respectivos géis desta estrutura

mesoscópica são mal compreendidos. A identificação, quantificação e acompanhamento das oscilações temporais resultantes dos diversos meios e formas de hidratação dos compostos cristalinos requerem um esforço grande já que as variáveis são muitas e que podem conduzir a resultados distintos dependendo da técnica e da escala de observação.

Quando se planeja um estudo de hidratação dos cimentos e/ou das mesclas destes com outros materiais, pode-se conduzir o experimento utilizando um método dinâmico, com a coleta de dados em tempo real, acompanhando todas as transformações das fases cristalinas ou ainda, um método estático em que tais fases serão observadas de forma segmentada. Só recentemente foi possível o estudo da hidratação, em tempo real, em escalas de tempo e em temperaturas convenientes, sendo no entanto, necessários equipamentos apropriados e disponíveis para a condução de um estudo pleno.

Num experimento pelo método dinâmico, para que as reações da pasta possam ocorrer em tempos reduzidos (~ 4 horas), normalmente se recorre ao uso de aditivos aceleradores e/ou de cura térmica, sendo que, cada qual poderá influenciar na formação das novas fases cristalinas de forma distinta. Neste estudo adotou-se a temperatura de cura em 70 °C devido à semelhança com as temperaturas geradas internamente nos concretos quando da reação exotérmica da hidratação dos cimentos.

A temática sobre a hidratação dos cimentos e a formação de fases cristalinas, interessam não só aos fabricantes, mas também ao meio acadêmico e científico, pois ajudam a melhor conhecer e dirimir dúvidas sobre os materiais, assim como, abrir portas para novas possibilidades.

Ao longo do texto se utiliza a nomenclatura abreviada da química do cimento.

2. Materiais

Nos estudos de hidratação foram utilizados como materiais básicos o cimento aluminoso (CAC), o hidrato de cimento aluminoso (CAH₁₀), clínquer Portland e a sílica ativa na condição de pastas frescas preparadas com água deionizada e com relação água/aglomerante variável.

3. Métodos

Nos difratômetros convencionais tanto da FATEC-SP (Figuras 1 e 2) como do IPEN (Figura 3) foram realizados experimentos nos materiais básicos e, num segundo momento testes em pastas frescas e endurecidas, com relações água/aglomerantes e temperaturas diversas. Aproveitou-se ainda, para provar a eficiência deste tipo de equipamento para o estudo da conversão dos hidratos em cimentos aluminosos.

No difratômetro com fonte de alta intensidade, do ALBA (Figura 4), optou-se por realizar os experimentos de hidratação dos cimentos e suas mesclas (cimento aluminoso, hidrato de cimento aluminoso, cimento Portland e sílica ativa) pelo método dinâmico, utilizando-se para isto as pastas frescas inseridas em porta-amostras – tubos capilares de borosilicato com diâmetro interno de 0,7 mm.

Algumas citações sobre os equipamentos, softwares e *modus operandi* na coleta de dados constam a seguir.

Características dos difratômetros convencionais (por reflexão / Geometria Bragg-Brentano): para o *modus operandi* utilizado na FATEC-SP empregou-se o MiniFlex – da Rigaku e quando no IPEN/CRISMAT o Rigaku - Ultima 4. Para ambos utilizou-se: monocromador; porta-amostras fixo; coleta de dados entre ângulos de 10° a 90°, em passos de 0,01 2 θ com dois segundos por passo; software para a aquisição de dados da Rigaku; formato na aquisição de dados próprio da Rigaku e radiação de cobre ($\lambda_{1,2}$).

Características do difratômetro com fonte de alta intensidade (por transmissão / Geometria Debye-Scherrer) utilizado no ALBA (experimentos com pasta fresca) tendo como *modus operandi*: Estação BL4-MSPD; comprimento de onda real: 0,619601 Å (comparativo com um padrão de difração de Si da NIST e com o refinamento dos dados calculado através do software TOPAS). Tal comprimento foi selecionado de maneira a permitir que a energia atravessasse a amostra de cimento sem perder muitos fótons antes de se chegar ao detector. A aquisição de dados no modo de transmissão foi realizada com um detector linear do tipo MYTHEN II. Os padrões de difração e respectivos histogramas foram coletados e acumulados a cada dois minutos aprox., variando em escala 2 θ (de 3° a 50°) por passo de aprox. 0,012 2 θ (depois do *re-binning* – nivelamento dos passos para se conseguir que estes fossem regulares). Quanto aos indicadores estatísticos Rwp, neste caso, esperava-se 7%, porém foi obtido 14,72%, e $\chi^2 = 1,91$, indicando uma estatística pobre. (A qualidade foi calculada mediante valores obtidos nos difratogramas comparativos entre o modelo teórico e o modelo experimental). Descartando o problema com a amostra ficou por compreender o porque deste valor. No caso do experimento com a pasta de CAH₁₀ + clínquer Portland foram coletados 81 difratogramas em 179 minutos no qual se supõe 2,21 min. por difratograma. No caso do cimento aluminoso + sílica ativa foram coletados 69 difratogramas em 167,5 min. No qual se supõe 2,43 min. por difratograma. Porta-amostras em tubo capilar de borosilicato com diâmetro interno de 0,7

mm e operando em modo giratório. O aquecimento da amostra foi realizada a uma temperatura constante de 70 \pm 2 °C através de uma corrente de ar.

No LNLS, por exemplo, a comunidade científica conta com a Estação XRD1 (Figuras 5 e 6), cujos experimentos, tanto em pasta fresca como em endurecida, podem ser conduzidos sob energia de 12 keV com a aquisição de dados sob modo de transmissão utilizando um detector linear do tipo MYTHEN II. Pode-se assim, obter um difratograma a cada 5 minutos, sendo que, as amostras precisam estar inseridas em capilares identificados e já posicionados em uma mesa robotizada (Figura 7). O braço autômato se encarrega de substituir as amostras ao final de cada experimento, ocorrendo assim uma otimização na coleta de dados. O porta-amostras é giratório (Figura 8).

Quando se almeja estudar a evolução da hidratação do aglomerante em pastas endurecidas, utilizando o Método Estático, pode-se, por exemplo, confeccionar corpos-de-prova nas dimensões de 2 x 2 x 2 cm, com relação a/c = 0,35 utilizando água deionizada e que, posteriormente, em idades pré-determinadas, através de uma broca deve-se perfurar cada corpo-de-prova até sua região central para a extração de material particulado. O pó obtido deverá na sequência ser colocado em contato com a acetona para que toda a água presente neste seja extraída, ocorrendo assim a suspensão de sua hidratação. Quando do preparo dos capilares, para o experimento de DRX, o material particulado e desidratado deve de ser melhor refinado utilizando-se para isto um almofariz. Convém alertar que neste tipo de procedimento é importante se trabalhar em ambiente controlado para que não ocorra a carbonatação das amostras por CO₂, pois acabaria influenciando sobremaneira nos resultados.

Em quaisquer dos métodos (modo dinâmico ou estático) são necessários uma série de ferramentas informáticas 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. Neste estudo foram empregadas as seguintes ferramentas informáticas e com as seguintes funções: o TOPAS [2] para a calibração do comprimento de onda; os *Scripts* para IDL (personalizado) para o tratamento dos dados [Notas: 1- Para a variação das áreas dos picos x 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 x tempo)]; o *Transform* de *Noesys* [3] para a execução dos gráficos em 2D e 3D; o *PowDLL* [4] para a transformação dos difratogramas em formato ASCII para um formato *X'Pert High Score Plus* (para identificar as fases cristalinas).

4. Resultados

Foram abordados com maiores detalhes apenas os resultados dos experimentos, em modo dinâmico, realizados na estação de Luz Síncrotron ALBA (fonte de alta intensidade). No entanto, visando melhor

conhecer as possibilidades de cada tipo de equipamento / método estes serão considerados no item 5. Apontamentos / Ocorrências.



Figura 1 – FATEC-SP - Difratômetro – DRX - MiniFlex – da Rigaku.

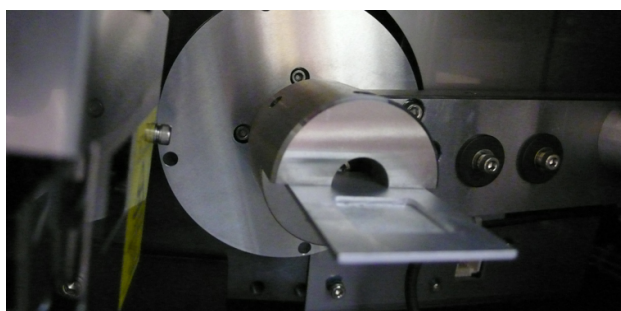


Figura 2 – FATEC-SP - Difratômetro - DRX - MiniFlex – da Rigaku – Detalhe do Porta-amostras.

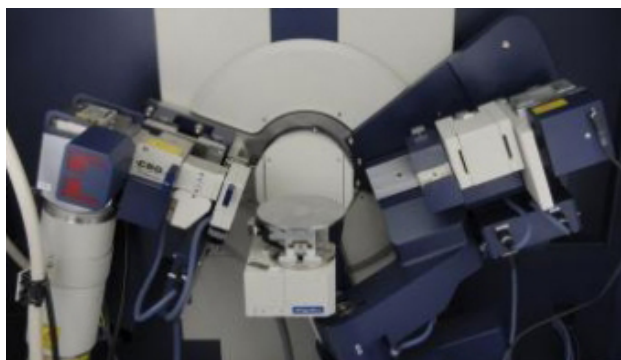


Figura 3 - IPEN - Detalhe interno do Difratômetro.

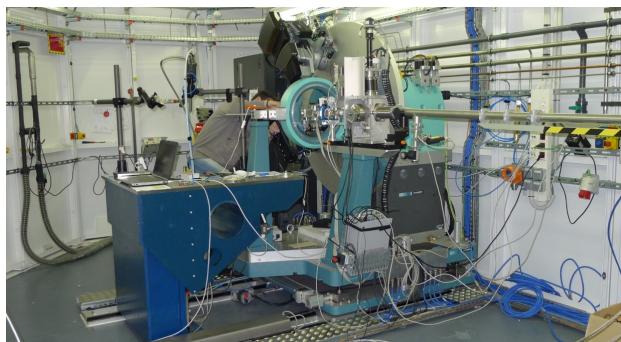


Figura 4 – ALBA - Estação BL4-MSPD.

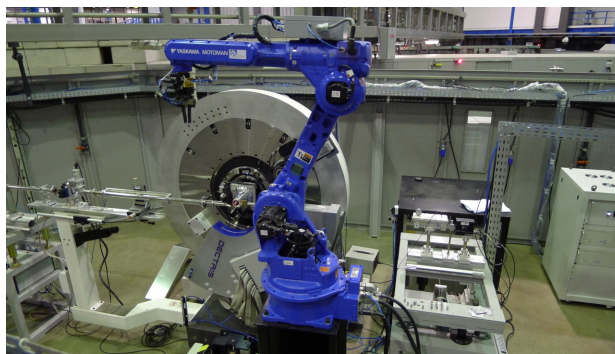


Figura 5 – LNLS - Vista geral da Estação XRD1 e braço robótico.



Figura 6 – LNLS - Banca óptica - Diferentes *settings* de óptica (colimadores, focalizadores e fendas).

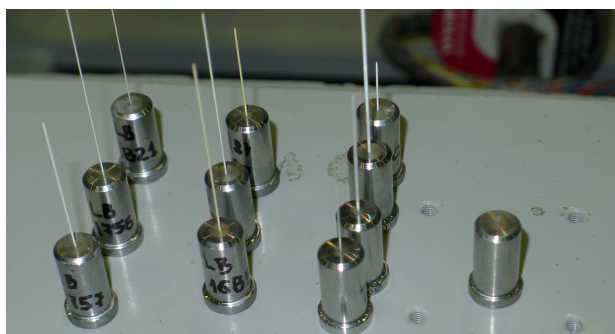


Figura 7 – Mesa robotizada / vista dos capilares 0,3 / 0,5 / 0,7 mm (o diâmetro dos capilares está relacionado à absorção dos raios-X).

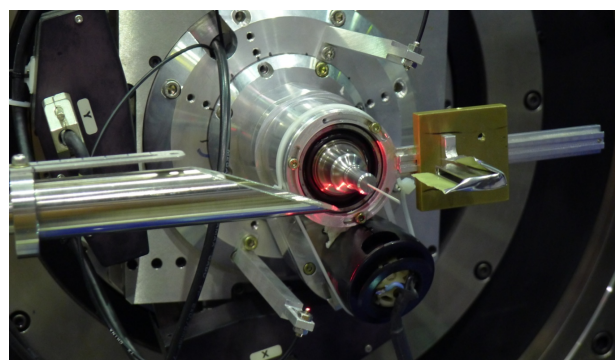


Figura 8 – LNLS - Capilar posicionado para receber feixes de luz (Espalhamento 360°).

4.1- Mescla de pasta fresca com clínquer Portland + CAH₁₀ - O clínquer Portland normal e o CAH₁₀ foram misturados com água deionizada na relação água/aglomerante de 0,4 e mantidos sob temperatura de 70 °C. O experimento durou três horas.

A fase principal do cimento Portland (C₃S) começou a desaparecer desde o início da hidratação; o hidrato de aluminato de cálcio foi continuamente reduzido, mas seguindo uma tendência diferente. Depois de um período latente, bastante longo (80 minutos), o hidróxido de cálcio começou a crescer, porém, a coleta de dados foi interrompida com o término planejado do experimento. Na Figura 9 há uma representação global de toda a sequência de padrões de difração adquiridos ao longo do experimento. A região de interesse limitou-se à escolha dos picos principais envolvendo as fases

mais visíveis. Uma evolução quantitativa das principais fases pode ser apreciada na Figura 10, onde o produto inicial de hidratação do cimento de alta alumina hidratado, a baixas temperaturas, é o CAH₁₀. Pelos gráficos observa-se que durante a hidratação, a 70 °C, o CAH₁₀ leva mais de duas horas para desaparecer quase que completamente, ou seja, desaparece lentamente. Ao cabo de três horas já não há mais vestígios do mesmo. Há uma desidratação da porção cristalina em outras porções amorfas. O silicato tricálcico vai desaparecendo lentamente, porém ainda permanece bastante no final do experimento. O hidróxido de cálcio (CH) - Ca(OH)₂ - tem vários picos de difração. Antes da metade do experimento este começa a crescer e a se cristalizar (assemelha-se à barbatana dorsal de um tubarão conforme na Figura 9).

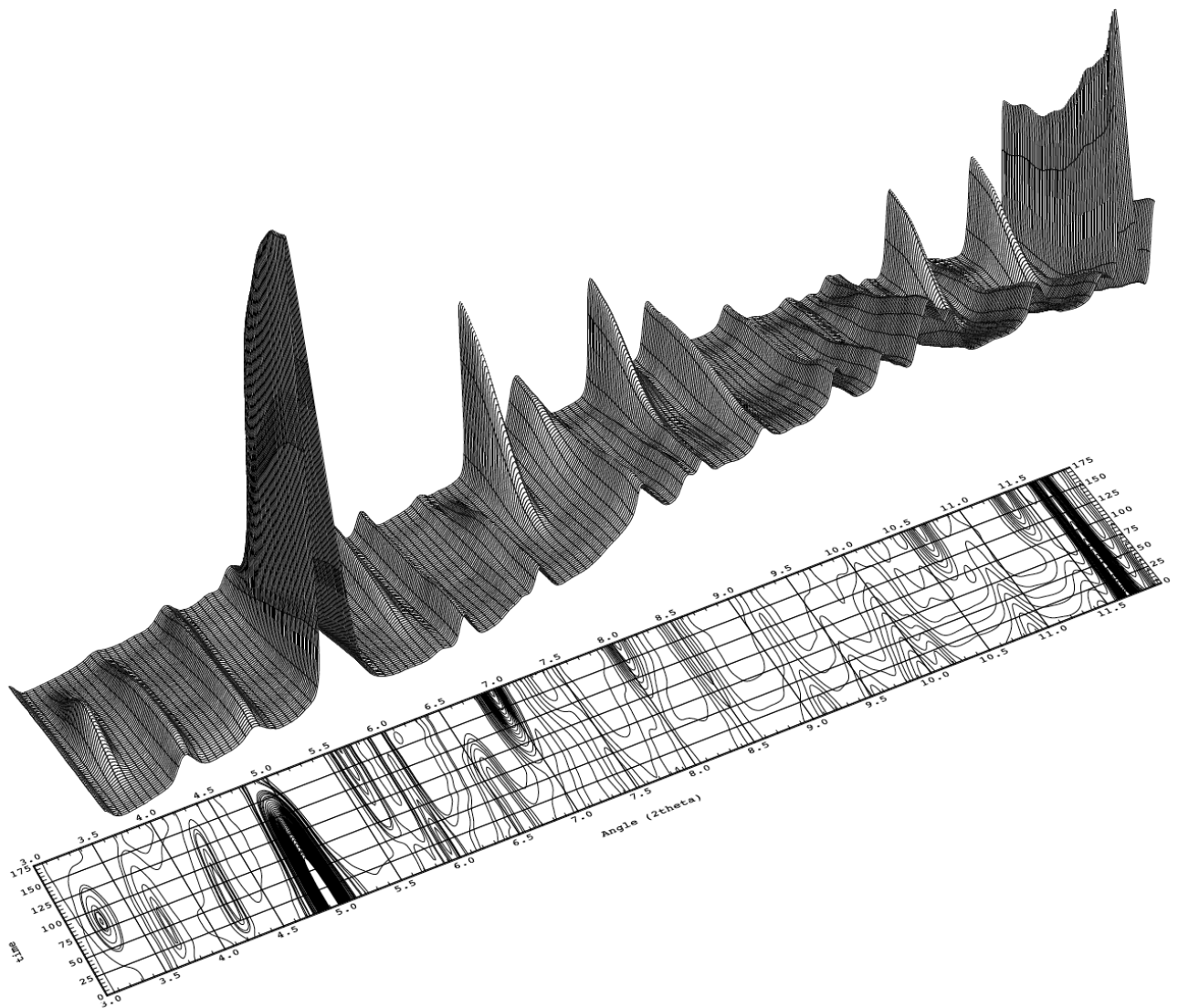


Figura 9 – ALBA - Representação da sequência de padrões de difração (mistura de clínquer Portland e CAH₁₀) na região onde os picos de difração das principais fases estão relativamente isolados. No topo, a representação 3D [Coordenadas x, y, z: ângulo de difração (2theta), tempo (minutos), intensidade relativa (unidades arbitrárias)], e na parte inferior a projeção 2D. Imagem dos 81 difratogramas obtidos.

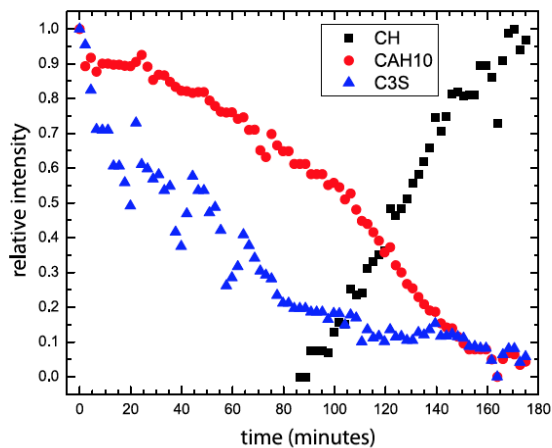


Figura 10 – ALBA – Misturas de clínquer Portland e CAH₁₀- Resumo da evolução quantitativa das principais fases obtidas depois da integração de picos de difração.

4.2- Mescla de cimento aluminoso (CAC) e sílica ativa - Outra mistura testada foi a de cimento aluminoso (aluminato de cálcio) e sílica ativa em proporções iguais por peso, misturados com água deionizada (relação água/sólido de 0,4). Uma representação global de toda a

sequência de padrões de difração adquiridos ao longo da experiência esta apresentada na Figura 11. Foi escolhida a região de interesse entre 5° e 14°, em 2θ. Nesta área, os picos principais das fases envolvidas estão relativamente isolados, mais visíveis e mais fáceis de na sequência serem encaixados para se obter a Figura 12, onde a evolução quantitativa das principais fases podem ser apreciadas.

A hidratação à temperatura de 70 °C foi monitorizada durante 167 minutos. As principais características observadas foram uma diminuição contínua de (CA) - CaAl₂O₄, uma rápida formação de C₂AH₈ até atingir um máximo após 20 minutos e com um posterior desaparecimento após 100 minutos. Um crescimento contínuo de hidrogranate [Ca₃Al₂(OH)₁₂], o hidrato cúbico estável a altas temperaturas. Após 90 minutos, ao parecer que a reação havia sido concluída, o Ca₃Al₂(OH)₁₂ atingiu um platô máximo e o CaAl₂O₄ desapareceu. A sílica ativa parece não ter nenhum efeito sobre a hidratação. Pode-se dizer que o hidrato de aluminato de cálcio (C₂AH₈) é uma fase transitória - aparece e desaparece - e conforme desaparece se forma o hidrogranate (C₃AH₆), fase estável a alta temperatura (> 29 °C); o aluminato de cálcio (CA) - CaAl₂O₄ apresenta uma reação rápida.

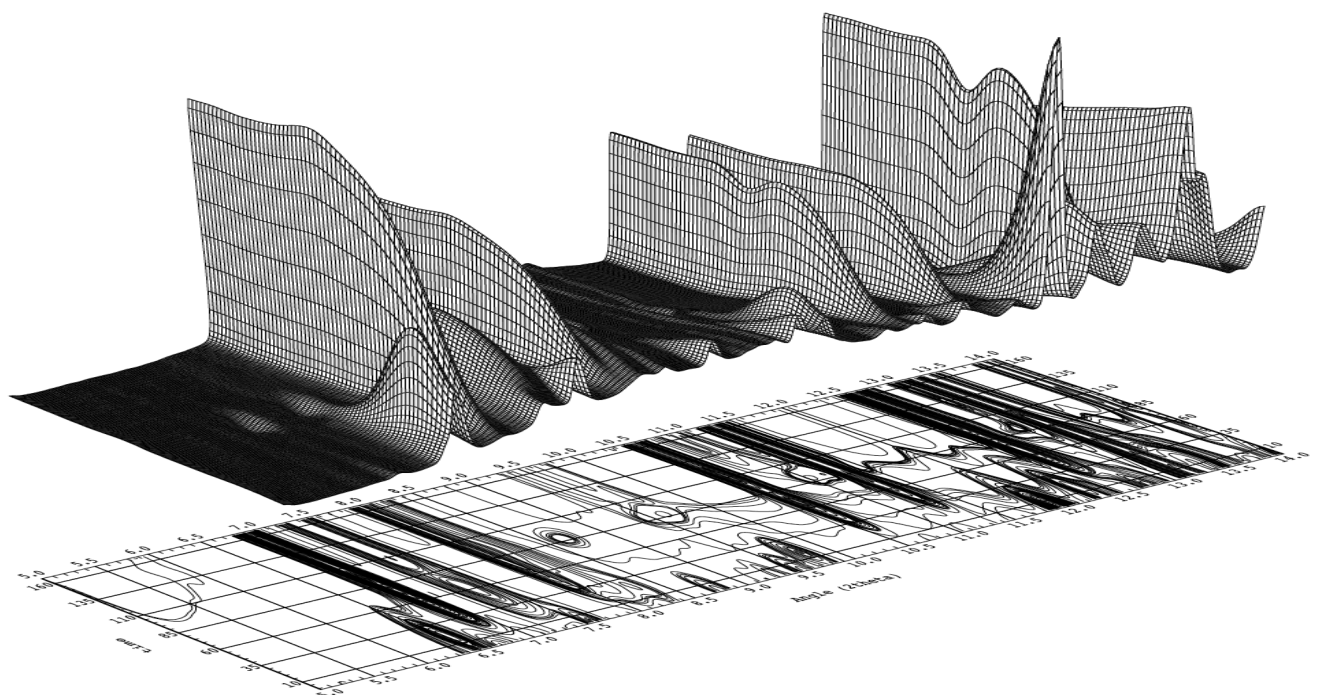


Figura 11 – ALBA - Representação da sequência de padrões de difração (mistura de cimento de aluminato de cálcio e sílica ativa) na região onde os picos de difração das principais fases estão relativamente isolados. No topo a representação 3D [Coordenadas x, y, z: ângulo de difração (2theta), tempo (minutos), intensidade relativa (unidades arbitrárias)], e na parte inferior a projeção 2D. Imagem dos 69 difratogramas obtidos.

Explicação sobre os principais pontos considerados nos experimentos e nos traçados dos gráficos.

Os difratogramas foram refinados pelos métodos de

Rietveld [5] y de Pawley [6] através do TOPAS.

Para se ter uma visão global das reações que ocorreram, ao longo dos experimentos, os dados de difração foram colocados em ordem sequencial e

representados como mapas pseudotrídimensionais. Também foram plotadas as projeções correspondentes em duas dimensões, utilizando-se o IDL e o *Transform*. Em seguida se fez necessário analisar em detalhes os difratogramas individualmente. Numa situação ideal, a análise do quantitativo obtido através do TOPAS deveria ser feita a cada difratograma, o que requereria mais tempo, porém, conseguindo uma melhor estatística. Não foi este o caso e por isso, para a quantificação da variação das fases cristalinas em separado foram escolhidos picos de difração isolados e suficientemente intensos que se ajustaram às funções gaussianas. Os valores das intensidades foram normalizadas (a um) para cada uma das fases e representados nas Figuras 10 e 12.

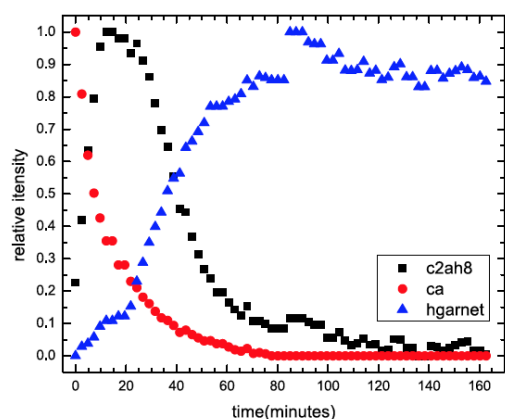


Figura 12 – ALBA – Pasta com CAC e sílica ativa - Resumo da evolução quantitativa das principais fases obtidas depois da integração de picos de difração.

5. Apontamentos / Ocorrências

A título de contribuição apresentam-se a seguir alguns apontamentos / ocorrências encontrados quando da utilização das 3 instalações distintas ou mesmo sobre os métodos empregados - quando do estudo completo. Tais informações são importantes para o planejamento de experimentos futuros.

1- Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais - LPCM – FATEC-SP - No início dos experimentos foram detectados vários problemas, sobretudo com relação à desidratação rápida e descontrolada da pasta fresca no porta-amostras, devido à sua pouca espessura e ao contato desta com o ambiente do laboratório obrigando na adoção de uma película isolante. Foram testados dois tipos de películas. A película de Kapton (uma poliimida comercializada pela DuPont) provocou interferência nos registros, por absorver os raios-X. Após outros testes foi adotado o filme estirável de PVC, normalmente utilizado para proteger alimentos. Outro problema identificado foi o da impossibilidade de aquecimento das amostras, para sua ativação térmica, já que as pastas não vinham apresentando um comportamento satisfatório quanto à velocidade de hidratação. O difratômetro MiniFlex – da Rigaku não dispõe de espaço suficiente em sua câmara interna, junto ao porta-amostras, para a instalação de um

sistema de aquecimento convencional. Outro fator limitante trata-se do pouco fluxo de energia prejudicando na captação das reações de hidratação em tempo real. Este equipamento é mais indicado para a caracterização dos materiais na forma de pó, em modo estático.

2- Laboratórios do Grupo de Cristalografia Aplicada à Ciência dos Materiais - CrisMat/IPEN – O difratômetro da Rigaku - Ultima 4 – permitiu, por sua vez a instalação de instrumentação de aquecimento junto à câmara, e que aliado à possibilidade na condução dos ensaios de forma ininterrupta, por 24 horas, serviu ao propósito do estudo da conversão dos hidratos em cimentos aluminosos. No entanto, em casos onde se requer um maior rigor quanto à não orientação dos cristais, este difratômetro, assim como o da FATEC-SP, não dispõem de porta-amostras giratório. O porta-amostras fixo é indicado para o modo reflexão (superficialmente), utilizando a geometria de Bragg-Brentano. Quando se utiliza pastas de cimento é mais indicado o modo transmissão (através de) utilizando a Geometria Debye-Scherrer e com um porta-amostras giratório para minimizar a orientação dos cristais.

3- Laboratório do Síncrotron de ALBA/Barcelona – Com uma instalação mais moderna (inclusive em relação ao atual síncrotron brasileiro) este possui maior fluxo de intensidade de fótons. O único problema é o tempo de utilização, sendo que no planejamento de experimentos estes não devem durar mais de três dias. Difícilmente se consegue maior tempo, pois ademais de caro, reduziria o número de usuários. Nas instalações do ALBA, cada amostra de pasta deste projeto, pôde ser varrida por centenas de difratogramas em questão de horas. A título comparativo, os mesmos difratogramas numa estação com fonte de luz muito intensa, como o do ESRF em Grenoble, estes poderiam ser obtidos em questões de segundos (escalas reduzidas).

No ALBA utilizou-se a estação BL4-MSPD (Materials Science Powder Diffraction) com a pasta de cimento confinada num tubo capilar de 0,7 mm de diâmetro interno e analisada no modo giratório. Nesta instalação conseguiu-se realizar o estudo de hidratação da pasta em tempo real através do aquecimento da amostra de forma controlada. O tempo de aquisição de dados em cada difratograma foi de pouco mais de dois minutos, o que não é muito menor do que hoje é possível no LNLS. Convém comentar ainda, que não basta a fixação das temperaturas para a aceleração dos experimentos. O plano inicial consistia em reunir dados de difração, sob diferentes temperaturas constantes, para uma reação escolhida, visando assim, deduzir a cinética de formação ou decomposição das fases cristalinas envolvidas. Previam-se a realização de uma experiência rápida sob a temperatura de 90 °C, no entanto, percebeu-se que seria necessário pelo menos dois minutos para a obtenção de um padrão de difração do plano, exigindo uma alteração da temperatura para uma solução de compromisso, tão alta quanto possível, e onde fosse viável a coleta dos dados, compatível com uma cadência de cerca de trinta padrões por hora, assim que, concluiu-se não ser possível trabalhar a temperaturas superiores a 70 °C.

6. Conclusões

Quando do planejamento de novos estudos de hidratação em pastas de cimento, através de DRX, atentar às conclusões parciais e ocorrências ora apresentadas. Para as medições da hidratação, em tempo real, a pasta fresca deve de ser introduzida em um capilar com comprimento ≥ 7 cm podendo ocorrer que nas extremidades deste a mesma perca sua homogeneidade resultando numa $>$ relação a/c e com conseqüente aumento do número de poros. Diante disto será conveniente a obtenção dos difratogramas na parte central do tubo capilar. Considerar ainda, que a amostra sendo minúscula (com 0,3 / 0,5 / 0,7 mm de diâmetro) há de se pensar num sistema de aquecimento externo que simule o que ocorre no interior de um concreto. A razão de se estudar a hidratação dos cimentos em função da temperatura é porque a reação exotérmica depende, em grande parte, do volume concentrado de material. As idades de coleta de dados devem de ser compatíveis com o tipo de material a ser analisado. Se planejado utilizar amostras de pasta frescas de cimento será necessário conhecer ainda a dificuldade da introdução destas nos capilares. Provavelmente será necessário o uso de aditivos retardadores para não se perder o início das reações de hidratação. O uso da pasta fresca contida num capilar evita, em parte, o problema da carbonatação diminuindo as limitações do método da acetona. Num planejamento a longo prazo, uma amostra de pasta fresca contida em capilar poderia inicialmente passar por coleta de dados de DRX em modo dinâmico, por período inferior a 12 horas, e posteriormente, quando endurecida, passar a modo estático, em idades fixas, como por exemplo, de 3, 7, 28 dias, dependendo do tipo de material a ser estudado. A solução da robotização seria adequada a este tipo de planejamento. No caso de se estudar a hidratação da pasta já endurecida e pulverizada, mais sensível à carbonatação devido à grande superfície específica e a pouca quantidade de amostra (Método da acetona), esta deve de ser cuidadosamente manuseada em ambiente não contaminado por CO₂. Uma vez constatado uma precisão suficiente nos resultados deste tipo de experimento, em pasta endurecida, se poderia, por exemplo, verificar a hidratação do cimento em qualquer obra, em idades distintas e sob quaisquer estágios de hidratação e assim conhecer qual a situação do concreto na peça. Convém alertar entretanto, que no concreto da estrutura também ocorrem variações de homogeneidade. Em ambos os casos haverá a necessidade de uso de grandes instalações, com porta amostras giratório e leituras no modo transmissão.

Assim, no planejamento dos experimentos deve-se considerar: tipo de material; obtenção das amostras; tipo de mesclas; relação água/aglomerantes; tipo de água (deionizada ou destilada); procedimento de preparo das amostras; proteção das amostras para impedir perda de água ou a carbonatação; condições ambientais que evitem contaminações; determinação quanto ao modo do ensaio, se estático ou dinâmico; tipo de porta-amostras; definições das condições térmicas e

parâmetros de ensaio; necessidade de instrumentação; infraestrutura mínima necessária nas instalações e equipamentos (modo reflexão ou transmissão); intensidade de raios-X; resolução necessária; ajustes dos equipamentos; velocidade; tempo de coleta e forma de acompanhamento na coleta de dados; os cálculos de Rietveld e a interpretação de resultados, incluindo aqui a definição dos softwares necessários a cada situação. Quando do uso de capilares nos experimentos considerar ainda, o tempo para a inserção das amostras de pastas nestes (devido à reologia) e a perda do início das reações devido a esta demora. Considerar também a necessidade de aquisição dos capilares, pois muitas vezes estes não se encontram disponíveis para doação. Um item importante será a necessidade da elaboração de propostas para os experimentos e a conseqüente resposta favorável da concessão de tempo para utilização das instalações de luz síncrotron. Ao planejar experimentos em grandes instalações cuidar detalhadamente da logística, pois a concessão do tempo é limitada.

Quanto ao software TOPAS ficou constatado ser uma ferramenta confiável, prática e robusta nas análises mediante Rietveld dos dados de difração de raios-X.

Agradecimentos

À ELFUSA e à ABCP, pelo fornecimento de amostras.

Aos Laboratórios de Processamento e Caracterização de Materiais - LPCM da FATEC-SP; Grupo de Cristalografia Aplicada à Ciência dos Materiais - CrisMat/IPEN e *Laboratori de Llum Síncrotró* - ALBA, pela infraestrutura laboratorial.

Ao Pesquisador Prof. Dr. Luis Gallego Martinez pela aprovação dos ensaios no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN.

Aos Pesquisadores M. C. Alonso; M. Sánchez Moreno; J. L. García Calvo do Instituto E. Torroja pela cooperação durante o experimento no ALBA.

Referências Bibliográficas

- [1] Taylor, H. F. W. *Cement Chemistry*. Academic Press, London, 1990. 408p. ISBN: 0-12-683900-X.
- [2] Topas – Academic, Versão 4.1, Coelho Software, 2007.
- [3] 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.
- [4] PowDLL Converter, versão 2.42. Nikos Kourkoumelis.
- [5] Rietveld, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *J. Appl. Cryst.*, 2, 65-71 (1969).
- [6] Pawley, G.S. Unit-cell refinement from powder diffraction scans. *J. Appl. Cryst.* 14, 357 (1981).