



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E

AMBIENTAL

– DOUTORADO –

–

**POLIMORFISMO DAS FASES DO CLÍNQUER NA HIDRATAÇÃO E
MICROESTRUTURA DO CIMENTO PORTLAND DE ALTA
RESISTÊNCIA INICIAL**

Por

Jennef Carlos Tavares

Tese de Doutorado apresentada à Universidade Federal da Paraíba

João Pessoa – Paraíba

Fevereiro de 2025



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E

AMBIENTAL

– DOUTORADO –

**POLIMORFISMO DAS FASES DO CLÍNQUER NA HIDRATAÇÃO E
MICROESTRUTURA DO CIMENTO PORTLAND DE ALTA
RESISTÊNCIA INICIAL**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor.

Jennef Carlos Tavares

Orientador: Prof. Dr. Sandro Marden Torres

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

T231p Tavares, Jennef Carlos.

Polimorfismo das fases do clínquer na hidratação e microestrutura do cimento Portland de alta resistência inicial / Jennef Carlos Tavares. - João Pessoa, 2025.
110 f. : il.

Orientação: Sandro Marden Torres.
Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Cimento Portland. 2. Polimorfismo do clínquer. 3. Hidratação do cimento. 4. Eficiência energética. 5. Ferro-Etringita. I. Torres, Sandro Marden. II. Título.

UFPB/BC

CDU 666.942(043)

**POLIMORFISMO DAS FASES DO CLÍNQUER NA HIDRATAÇÃO E MICROESTRUTURA DO
CIMENTO PORTLAND DE ALTA RESISTÊNCIA INICIAL**

JENNEF CARLOS TAVARES

Tese aprovada em 06 de fevereiro de 2025.

Período Letivo: 2024.2

Documento assinado digitalmente



SANDRO MARDEN TORRES

Data: 10/02/2025 09:18:41-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof(a). Dr(a). Sandro Marden Torres – UFPB

Orientador(a)

Documento assinado digitalmente



RENNIO FELIX DE SENA

Data: 10/02/2025 15:05:53-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof(a). Dr(a). Rennio Felix de Sena – UFPB

Examinador(a) Interno(a)

Documento assinado digitalmente



NORMANDO PERAZZO BARBOSA

Data: 11/02/2025 08:43:14-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof(a). Dr(a). Normando Perazzo Barbosa – UFPB

Examinador(a) Externo(a)

Documento assinado digitalmente



ROMUALDO RODRIGUES MENEZES

Data: 10/02/2025 13:59:34-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof(a). Dr(a). Romualdo Rodrigues Menezes – UFCG

Examinador(a) Externo(a)

**Natália PIRES
MARTINS**

(Signature)

Digitally signed by Natália
PIRES MARTINS (Signature)

Date: 2025.02.12 18:09:57

+01'00'

Natália Pires Martins

Prof(a). Dr(a). Natália Pires Martins – Flemish Institute for Technological Research (VITO)

Examinador(a) Externo(a)

**João Pessoa/PB
2025**

Dedico esta tese a Deus, fonte de toda força e sabedoria, e àqueles que caminharam ao meu lado, lembrando sempre as palavras de São Padre Pio: “Reze, espere e não se preocupe. A preocupação é inútil. Deus é misericordioso e ouvirá sua oração.”

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, pelo dom da vida e por ser a força que me sustentou em todos os momentos desta jornada. Sua presença constante guiou cada passo meu, iluminou os momentos de dificuldade e renovou minha fé, permitindo que eu superasse desafios e alcançasse este objetivo tão importante. Sem Ele, nada disso seria possível.

À minha filha Clara, por ser a luz dos meus dias e a razão de muitos dos meus esforços. Sua presença traz sentido a tudo o que faço, e seu sorriso é a maior recompensa após cada dia de trabalho árduo. Você me ensinou o verdadeiro significado de amor e inspiração, e sua existência é a força que me impulsiona a ser uma pessoa e um profissional melhor a cada dia.

Aos meus pais, pelo amor incondicional, pelo exemplo de dedicação e pelo apoio constante ao longo de toda a minha vida. Vocês sempre acreditaram em mim, mesmo nos momentos em que eu próprio duvidava, e me ensinaram valores fundamentais que foram a base para cada conquista minha. Sou eternamente grato pelo sacrifício, pela orientação e pelo carinho que sempre me deram, tornando possível a realização deste sonho.

À minha esposa Larissa, por ser minha parceira em todas as circunstâncias, meu porto seguro e minha maior incentivadora. Sua paciência, compreensão e amor foram essenciais para que eu pudesse me dedicar a este projeto. Você esteve ao meu lado nos momentos de incerteza, me encorajando e me mostrando que juntos podemos superar qualquer desafio. Obrigado por sua presença constante, por acreditar em mim e por compartilhar comigo essa conquista que também é sua.

Ao meu orientador Sandro, pela confiança, dedicação e sabedoria com que conduziu todo este trabalho. Sua orientação foi mais do que técnica, foi também um exemplo de comprometimento e paixão pela ciência. Obrigado por acreditar no meu potencial e por compartilhar, de forma tão generosa, seu conhecimento e experiência, que foram indispensáveis para a realização desta pesquisa.

Aos meus amigos, pelo apoio, pelo incentivo e por tornarem os momentos de dificuldade mais leves. Vocês foram uma fonte de motivação e alegria ao longo de toda essa jornada. Obrigado por estarem presentes nos momentos importantes, celebrando comigo as conquistas e oferecendo conforto nos desafios. A amizade de vocês foi um pilar essencial para que eu chegasse até aqui.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental (PPGECAM) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), pela excelência no ensino, pela infraestrutura disponibilizada e pela oportunidade de crescimento acadêmico e profissional. Agradeço também aos professores e técnicos do programa, cuja dedicação e apoio constante contribuíram de forma significativa para o desenvolvimento deste trabalho. Fazer parte deste programa foi uma experiência enriquecedora que marcou profundamente minha trajetória.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para este momento, minha gratidão eterna. Cada gesto, palavra e presença tiveram um impacto significativo na realização deste sonho.

RESUMO

As questões ambientais impõem vários desafios à produção de cimento Portland a nível mundial. Este fato deve-se principalmente à sua associação com as emissões de CO_2 resultantes dos processos de produção. Uma vez que a substituição do clínquer é uma estratégia para reduzir o impacto nas emissões, o desafio é maior quando se consideram os tipos de cimento normal de elevada resistência inicial. Estes tipos contêm a maior quantidade de clínquer, adicionando normalmente apenas 5% de filler calcário e gesso. Uma vez que a hidratação precoce é de grande interesse, são necessários estudos sistemáticos para compreender a reatividade do C_3S , que é responsável por esse desempenho. A fase C_3S tem sete polimorfos, embora dois (M_1 e M_3) sejam maioritariamente referidos no cimento industrial. Este estudo examinou o comportamento de hidratação de quatro cimentos Portland industriais de alta resistência inicial, com foco no comportamento dos polimorfos do clínquer. As amostras foram avaliadas por difração de raios X (DRX) com refinamento Rietveld, microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva (MEV-EDS) e análise termogravimétrica (TGA). Os resultados mostraram que a fase C_3S do clínquer, particularmente o polimorfo M_1 , está fortemente correlacionada com a formação de portlandita. A redução da fase polimorfa M_1 devido à hidratação está diretamente associada à formação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, com uma melhor correlação do que o teor de C_3S . Em contrapartida, o C_2S não apresentou correlação significativa com a portlandita nas idades estudadas. Os teores de ferro influenciaram a relação ferro/alumínio das fases AFt/AFm durante a hidratação. Assim, o estudo dos polimorfos é importante para avaliar estratégias para melhorar a produção de cimento Portland, especialmente em termos de eficiência energética e de desempenho em idades precoces.

PALAVRAS-CHAVE: Polimorfismo do clínquer; cinética de hidratação do cimento; eficiência energética; Ferro-Etringita.

ABSTRACT

Environmental-related issues impose several challenges concerning the production of Portland cement worldwide. This is chiefly because of its association with CO₂ emissions due to the production processes. Since clinker replacement is one strategy for reducing the impact on emissions, the challenge is bigger when considering high early strength ordinary cement types. These types contain the highest amount of clinker, usually adding only 5% of limestone filler and gypsum. Since early-age hydration is of great interest, systematic studies are necessary to understand the reactivity of C₃S, which is responsible for such performance. The C₃S phase has seven polymorphs, although two (M₁ and M₃) are mostly reported in industrial cement. This study examined the hydration behavior of four industrial high early strength Portland cement, focusing on the behaviour of clinker polymorphs. The samples were evaluated by X-ray diffraction (XRD) with Rietveld refinement, scanning electron microscopy and energy dispersive scanning electron microscopy (SEM-EDS), and thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that the C₃S phase of the clinker, particularly the M₁ polymorph, strongly correlates with the formation of portlandite. The reduction in M₁ polymorph phase due to hydration is directly associated with formation of Ca(OH)₂, with a better correlation than C₃S content. In contrast, C₂S showed no significant correlation with portlandite at the ages studied. Iron contents influenced the iron/aluminum ratio of AFt/AFm phases during hydration. Thus, the study of polymorphs is important for assessing strategies for improving the production of Portland cement, especially in terms of energy and early-age performance efficiency.

KEYWORDS: Clinker Polymorphism; Cement Hydration Kinetics; Energy Efficiency; Fe-Ettringite.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	CONSIDERAÇÕES SOBRE ESTRATÉGIAS PARA MELHORAR O CICLO DE VIDA DO CIMENTO PORTLAND.....	16
1.2	MATERIAIS DE SUBSTITUIÇÃO DE CLÍNQUER.....	17
1.3	OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DO CLÍNQUER.....	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	GERAL	19
2.2	ESPECÍFICOS	19
3	REFERENCIAL TEÓRICO	20
3.1	INDÚSTRIAS CIMENTEIRAS E CONSUMO DE CIMENTO	20
3.2	CIMENTO PORTLAND	22
3.3	TIPOS DE COMBUSTÍVEIS.....	23
3.4	COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DO CLÍNQUER	24
3.5	POLIMORFISMOS E REATIVIDADE DA ALITA	27
3.6	POLIMORFISMOS DA BELITA.....	28
3.7	POLIMORFISMOS DO C ₃ A	30
3.8	POLIMORFISMOS DO C ₄ AF	32
3.9	HIDRATAÇÃO DO CIMENTO	33
3.10	TÉCNICAS PARA ANÁLISE DO POLIMORFISMO DO OPC	35
3.10.1	<i>Difração de Raio-X.....</i>	<i>35</i>
3.10.2	<i>Método de Rietveld</i>	<i>37</i>
3.10.3	<i>MEV.....</i>	<i>38</i>
3.10.4	<i>Análise Termogravimétrica (TG)</i>	<i>39</i>
3.11	ESTADO DA ARTE (POLIMORFISMO DAS FASES DO CIMENTO)	40
3.11.1	<i>Critérios.....</i>	<i>40</i>
3.11.2	<i>Resultados – Polimorfismo da Alita</i>	<i>41</i>
4	METODOLOGIA.....	44
4.1	CARACTERÍSTICAS DA ÁREA DE ESTUDO.....	44
4.2	DELIMITAÇÃO DA PESQUISA	45
4.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CIMENTO	47
4.4	PREPARAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO	47
4.5	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)	48
4.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	49

4.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ENERGIA DISPERSIVA (MEV-EDS)	51
4.8	ANÁLISE TÉRMICA (TG-DTG).....	53
4.9	ANÁLISE ESTATÍSTICA USANDO REGRESSÃO MULTIVARIADA E ANOVA.....	54
5	RESULTADOS	56
5.1	ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	56
5.2	ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	57
5.3	REFINAMENTO DE RIETVELD	60
5.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG-DTG).....	64
5.5	ANÁLISE MICROESTRUTURAL	66
5.5.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia com energia dispersiva (EDS).....</i>	<i>66</i>
5.5.2	<i>Sistema Si-Ca-Al.....</i>	<i>67</i>
5.5.3	<i>Sistema Fe-Ca-Al.....</i>	<i>68</i>
5.5.4	<i>Sistema S-Ca-Al.....</i>	<i>69</i>
6	DISCUSSÕES	71
6.1	OS POLIMORFOS M_1 E M_3 DO C_3S NA HIDRATAÇÃO DA PORTLANDITA	71
6.2	INFLUÊNCIA DAS PRINCIPAIS FASES NA COMPOSIÇÃO DA MATRIZ DAS PASTAS DE CIMENTO HIDRATADAS.	73
7	CONCLUSÕES.....	76

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 - Participação regional na produção de cimento. (Fonte: SNIC, 2022).</i>	21
<i>Figura 2 – Avanço matriz de energética dos combustíveis alternativos. (Fonte: SNIC, 2020)</i>	24
<i>Figura 3- Estrutura T1 do C3S puro. (Fonte: LUDWIG; ZHANG, 2015).</i>	25
<i>Figura 4 - Diagrama do sistema de fornos mostrando os locais das principais reações químicas. (Fonte: (DEL STROTHER, 2019).</i>	26
<i>Figura 5 - A relação entre os valores dos íons substituintes e os polimorfos do C3S. (Fonte: LUDWIG; ZHANG, 2015).</i>	28
<i>Figura 6 – Estágio de formação dos polimorfos da belita. (Fonte: LIN ZONGSHOU, 2019)</i>	29
<i>Figura 7 – Estrutura cristalina da belita beta / Código ICSD: 81096. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).</i>	30
<i>Figura 8 – Estrutura cristalina do polimorfismo cúbico do C3A / Código ICSD: 1841. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).</i>	31
<i>Figura 9 – Estrutura cristalina do polimorfismo ortorrômbico do C4AF / Código ICSD: 9197. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).</i>	32
<i>Figura 10 – morfologia do C-S-H e CH obtidas a partir de MEV com elétrons secundários de uma superfície fraturada de uma pasta. (Fonte: (BEAUDOIN; ODLER, 2019).</i>	34
<i>Figura 11 - Explicação da Lei de Bragg na difração de raios X. (Fonte: CALLISTER JR., 2016).</i>	36
<i>Figura 12 - Comparação da curva de refinamento pelo método de Rietveld. (Fonte: ALMEIDA, 2021).</i>	38
<i>Figura 13 – Esquema de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura (MEV) (ANAPATH, 2024).</i>	39
<i>Figura 14 – Esquema de determinação da TG. (ANÁLISES TÉRMICAS, [s.d.])</i>	40
<i>Figura 15 – Distribuição das empresas de cimento e produção mais recente publicada para 2022. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).</i>	44
<i>Figura 16 – Fluxograma da pesquisa. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).</i>	46
<i>Figura 17 – Amostras de cimentos. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).</i>	47
<i>Figura 18 – Preparação das pastas de cimento. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).</i>	

<i>Figura 19 – Espectrômetro PANalytical. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).</i>	49
<i>Figura 20 – Preparação das amostras para DRX – Desagregação, peneiramento e material para ensaio. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).</i>	49
<i>Figura 21 – Preparação das amostras para o MEV/EDS: a) amostras fracionadas; b) embutimento na resina, c) Lixamento, d) Polimento e Amostra finalizada.</i>	52
<i>Figura 22- Microscópico eletrônico de varredura – MEV.</i>	53
<i>Figura 23- DRX dos cimentos anidros e hidratados: a)I, b)II, c)III e d)IV. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).</i>	58
<i>Figura 24- Janela angular do polimorfismo da alita. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).</i>	59
<i>Figura 25- Refinamentos Rietveld do DRX: a)I; b)II; c)III; d)IV.</i>	60
<i>Figura 26- Variação do conteúdo hidratado ao longo do tempo.</i>	62
<i>Figura 27- Teor de portlandita sobre o teor da fase cristalina do clínquer.</i>	63
<i>Figura 28- Teor de portlandita nos polimorfos C3S Relação M3/M1.</i>	63
<i>Figura 29- TG/DTA das amostras I, II, III e IV. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).</i>	64
<i>Figura 30- Quantidade de fases obtidas por TGA: a) Portlandita e b) Carbonatos. (escala à esquerda): porcentagem de fase; (escala à direita): variação da porcentagem de fase entre 7 e 28 dias. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).</i>	65
<i>Figura 31- Micrografias de pastas com 7 e 28 dias de hidratação.</i>	66
<i>Figura 32- Gráficos do sistema Si-Al-Ca pontual da matriz de cada pasta em 7 e 28 dias. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).</i>	67
<i>Figura 33- Gráficos do sistema Fe-Ca-Al das pastas em 7 e 28 dias.</i>	68
<i>Figura 34- Gráficos do sistema S-Ca-Al das pastas em 7 e 28 dias.</i>	69
<i>Figura 35- Representação do polimorfismo do C3S com a temperatura.</i>	72
<i>Figura 36- Padrões da estrutura cristalina da etringita: a) Modelo Ferro-Etringita; EDS do Al e Fe das pastas de cimento hidratadas b) 7 dias e c) 28 dias.</i>	74

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Consumo de cimento por região em bilhões de toneladas no ano de 2022. (Fonte: SNIC, 2022)</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 2 - Tipos de cimentos Portland produzidos no Brasil. (Fonte: Adaptado de Bauer, 2019)</i>	<i>23</i>
<i>Tabela 3 - Composição da fase cristalina do clínquer dos cimentos Portland. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).....</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 4 – Fases e parâmetros instrumentais (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024). 50</i>	
<i>Tabela 5 – Composição química das amostras de cimento Portland anidras. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).....</i>	<i>56</i>
<i>Tabela 6: fator de saturação de cal (LSF), a proporção de sílica (SR) e a proporção de alumina (SR). (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).....</i>	<i>57</i>
<i>Tabela 7 - GOF e RWP (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).</i>	<i>61</i>
<i>Tabela 8 - Variação da variável simples com o teor de Portlandita ao longo do tempo</i>	

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações sobre estratégias para melhorar o ciclo de vida do cimento Portland

A indústria de cimento tem um forte impacto no desenvolvimento da infraestrutura econômica e social de um país, consequentemente, um aumento em sua demanda é imperativo para o desenvolvimento de um país (TRINTA, 2019). Dados mostram que a produção global total de cimento em 2023 é estimada em 4,1 bilhões de toneladas, o que, comparado a 1995, representa um aumento de 300% (ou três vezes), representando uma taxa de crescimento na construção da indústria de cimento (MADHUMITHA, 2023). No Brasil, o mercado de cimento é composto por 23 empresas cimenteiras, nacionais e internacionais, com 93 fábricas de cimento espalhadas por 83 cidades e 23 estados das regiões brasileiras. A capacidade instalada estimada no país é superior a 94 milhões de toneladas por ano, com uma produção de 63,5 bilhões de toneladas de cimento, gerando cerca de 18.000 empregos diretos (SNIC, 2023b).

Nesse contexto, o rápido desenvolvimento do setor de cimento deve ser acompanhado por uma estratégia abrangente que enfrente os desafios ambientais de forma eficaz. É crucial adotar práticas sustentáveis que reduzam as emissões de carbono e mitiguem os impactos negativos ao meio ambiente. Isso inclui o uso de tecnologias limpas, energias renováveis e materiais alternativos. Assim, o setor pode continuar crescendo de maneira responsável e alinhada com os objetivos de preservação ambiental (ZHOU et al., 2018)(ALI; SAIDUR; HOSSAIN, 2011)(ANDREW, 2019).

Essa estratégia deve focar na compensação do impacto ecológico durante todo o ciclo de vida do produto, desde a extração de matérias-primas até o descarte. Isso envolve a adoção de tecnologias sustentáveis, reciclagem de materiais e redução das emissões de carbono. Assim, a indústria pode minimizar seus danos ambientais e promover um desenvolvimento mais sustentável (DHANDAPANI et al., 2021)(ZHENG et al., 2021).

1.2 Materiais de substituição de clínquer

Os desafios associados à produção de cimento são altamente complexos, já que as melhorias devem ser implementadas sem comprometer as propriedades essenciais do produto. A busca por soluções sustentáveis exige inovação sem sacrificar a qualidade e durabilidade do cimento. Isso torna o desenvolvimento de alternativas mais desafiador.

Uma abordagem promissora na pesquisa é o uso de materiais alternativos, como pozolanas ou cinzas volantes, que reduzem o consumo de clínquer, o principal responsável pelas emissões de carbono. Diversos estudos têm explorado essa técnica, buscando equilibrar sustentabilidade e desempenho (TAVARES et al., 2022)(BHEEL et al., 2019)(SAMREEN; FARHEEN; SYED, 2022)(CHAUHAN; BELE; KIRAR, 2021).

No entanto, essa estratégia tem limitações, especialmente no que diz respeito aos tipos de cimento Portland de alta resistência inicial, pois eles podem permitir pouquíssimas adições, como carga de calcário e gesso. De fato, esse tipo de cimento é geralmente mais popular para a produção de concreto, amplamente utilizado em superestruturas (GARSID, 2022).

1.3 Otimização da produção do clínquer

Para os tipos de cimento de alta resistência inicial, em que as substituições são limitadas, uma alternativa para melhorar a sustentabilidade desta indústria estaria associada à otimização dos processos de produção do clínquer. Muitas vezes, alguns trabalhos de investigação propõem a utilização de cimentos ricos em belita ou mesmo de cimentos de sulfoaluminato de cálcio (KOCIS et al., 2024)(DAS et al., 2024)(MARROCCOLI et al., 2024). Na opinião dos autores, há ainda esforços que podem ser feitos no sentido de reduzir a temperatura de formação da alita e a velocidade das suas reações de sinterização, à medida que se dá mais atenção aos seus polimorfos. No entanto, o número de estudos sobre este assunto é limitado, especialmente sobre os efeitos das reações de sinterização na microestrutura do cimento, cada vez mais complexa à medida que o uso de combustíveis alternativos cresce(WANG et al., 2019).

De fato, os constituintes menores podem ser úteis para estabilizar diferentes polimorfos, quer M_1 quer M_3 (FERNANDES et al., 2020). Sabe-se que o clínquer é essencialmente constituído por quatro constituintes: C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF . O silicato tricálcico (C_3S), também conhecido como alita, é a fase mais presente, uma vez que constitui cerca de 65% em peso do clínquer de cimento Portland normal (OPC)(TAYLOR, 1997). Modificar os polimorfos desta fase pode ser uma das formas mais eficientes, pois estão presentes em maior quantidade nos clínqueres (WANG et al., 2019)(ANDRADE NETO et al., 2025)(DE MATOS et al., 2025), apresentando um polimorfismo complexo que depende da temperatura e das impurezas (FERNANDES et al., 2020). Por exemplo, os polimorfos da alita têm sete tipos: três triclínicos (T_1 , T_2 e T_3), três monoclínicos (M_1 , M_2 e M_3) e um romboédrico (R) (TAYLOR, 1997).

Entretanto, os polimorfos das outras fases do clínquer também podem interferir na hidratação do cimento. Estudos anteriores investigaram o excesso de ferro e alumínio nas estruturas de C_3A e C_4AF , demonstrando que essas variações estruturais podem afetar significativamente o comportamento do cimento durante o processo de hidratação. Por exemplo, verificou-se que o ferro presente no C_4AF influencia a formação de etringita, que é uma fase associada a problemas de durabilidade, como a DEF(MÖSCHNER et al., 2008). Além disso, a presença de ferro em hidratos de aluminato tem se mostrado crucial, conforme evidenciado por pesquisas mais recentes ((HUANG et al., 2019a). Essas descobertas demonstram a importância de compreender os efeitos dos polimorfos e do excesso de elementos na microestrutura dos cimentos para otimizar suas propriedades. Há indicações de que o M_1 promove uma cinética de hidratação mais rápida do que o M_3 , apesar da temperatura mais baixa necessária para sua solidificação, portanto, mais desejável no contexto ambiental (FERNANDES et al., 2020). Além disso, é importante observar que a influência do polimorfismo no processo de hidratação do cimento é pouco considerada nesses estudos, o que resultou em lacunas significativas nesse tópico.

Portanto, o objetivo desta pesquisa foi investigar o comportamento do polimorfismo das fases do clínquer durante as primeiras idades de hidratação em amostras industriais de cimento Portland de alta resistência inicial. O estudo se concentrou na análise da microestrutura, distribuição e quantificação das fases ao longo do processo de hidratação, com o objetivo de compreender as variações na composição das fases e sua influência no desempenho dos cimentos.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

O objetivo geral desta pesquisa é analisar o comportamento dos polimorfos do clínquer durante o início da hidratação em cimentos Portland de alta resistência inicial, focando nas correlações com a formação de portlandita e na influência dos teores de ferro.

2.2 Específicos

- Analisar a influência da composição química do cimento Portland no processo de fabricação e hidratação.
- Investigar a reatividade dos polimorfos M_1 e M_3 do C_3S e seu efeito na cinética de hidratação do cimento Portland.
- Correlacionar a evolução dessas fases com a formação de portlandita e etringita em diferentes idades de hidratação.
- Identificar a relação entre o polimorfo M_1 , a eficiência energética e a temperatura de produção do clínquer.
- Avaliar a correlação entre os teores de ferro e alumínio no cimento Portland e as substituições estruturais nas fases AFt e AFm ao longo da hidratação.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Este capítulo está organizado em onze seções, conforme a relevância dos tópicos tratados ao longo da pesquisa para alcançar os resultados desejados. As quatro primeiras seções abordam aspectos relacionados aos cimentos Portland, seguidas por uma discussão sobre o polimorfismo e a hidratação desses cimentos. Em seguida, serão apresentadas de forma concisa as técnicas utilizadas para a análise do polimorfismo. Por fim, é realizada uma revisão da literatura relacionada ao tema proposto.

3.1 Indústrias cimenteiras e consumo de cimento

De acordo com o relatório mais recente do Sindicato Nacional das Indústrias de Cimento (SNIC, 2022), o Brasil conta com 93 fábricas de cimento distribuídas em todas as regiões do país. As fábricas estão concentradas principalmente no Sudeste, que abriga 38 unidades, seguido pelo Nordeste com 28 fábricas, o Sul com 12, o Centro-Oeste com 9 e o Norte com 6. Essa distribuição regional reflete a importância do cimento para a construção civil em todas as áreas do Brasil, destacando o papel essencial dessa indústria para o desenvolvimento econômico e infraestrutura do país.

Em 2022, o Brasil atingiu a marca de 63,5 milhões de toneladas de cimento produzido, representando um crescimento de 4% em comparação ao ano de 2020. Este aumento não é apenas um reflexo do fortalecimento do setor de cimento, mas também uma evidência da recuperação econômica do país, especialmente no setor da construção civil. O crescimento foi impulsionado por uma combinação de investimentos públicos e privados em infraestrutura, como obras de mobilidade urbana, saneamento, e construção de novos empreendimentos residenciais e comerciais. Essa expansão indica uma recuperação robusta após os desafios enfrentados nos anos anteriores, especialmente os impactos da pandemia de COVID-19, que afetaram a economia global e nacional.

A Figura 1 demonstra a tendência de crescimento contínuo na produção e no consumo de cimento no Brasil, com picos significativos observados em anos chave como 2014, 2019 e 2023. Esses picos podem estar associados a ciclos de investimentos elevados e ao lançamento de grandes projetos de infraestrutura que exigem volumes consideráveis de cimento. A recuperação observada em 2023 é particularmente relevante, dado o contexto econômico desafiador dos anos anteriores. Esses dados evidenciam a relevância estratégica

do setor de cimento para a economia nacional, sendo um dos pilares fundamentais do crescimento do Brasil, refletindo tanto o aumento do consumo interno quanto a demanda por novos empreendimentos no mercado.

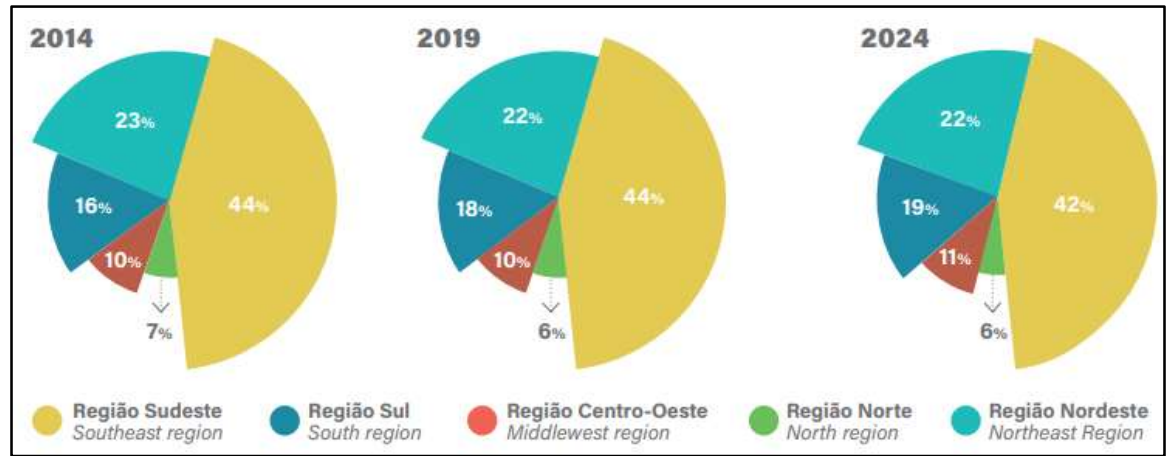


Figura 1 - Participação regional na produção de cimento. (Fonte: SNIC, 2022)

A Tabela 1 detalha o consumo de cimento por região em 2023, destacando as disparidades regionais no consumo do produto. O Sudeste, com 26,4 milhões de toneladas, lidera o consumo, refletindo o intenso ritmo de construção e desenvolvimento urbano, especialmente em grandes centros como São Paulo e Rio de Janeiro. O Nordeste também apresenta um consumo significativo, com 13,7 milhões de toneladas, o que pode ser atribuído ao crescimento de obras de infraestrutura e ao dinamismo no mercado imobiliário da região, impulsionado por programas de habitação e pela expansão das atividades econômicas (SNIC, 2023b).

Tabela 1 - Consumo de cimento por região em bilhões de toneladas no ano de 2023.

(Fonte: SNIC, 2023a)

Região	Consumo
Norte	3,8
Nordeste	13,7
Centro-Oeste	6,7
Sudeste	26,4
Sul	11,6
Total	62,2

No Centro-Oeste, com 6,7 milhões de toneladas, o consumo está relacionado principalmente ao crescimento do agronegócio e à construção de infraestrutura voltada para a logística e distribuição, enquanto o Sul e o Norte, com 11,6 milhões e 3,8 milhões de toneladas, respectivamente, mostram um consumo mais moderado, mas igualmente

relevante, com destaque para o crescimento da infraestrutura urbana e a expansão das cidades(SNIC, 2023b).

O aumento constante no consumo de cimento reflete o crescimento do setor da construção civil, que tem sido fundamental para a recuperação econômica do Brasil. A demanda crescente destaca a importância do cimento no desenvolvimento do país e mostra a necessidade de inovações, como a melhoria da eficiência energética, redução de emissões de carbono e o desenvolvimento de cimentos mais sustentáveis.

Portanto, o consumo crescente de cimento no Brasil, conforme ilustrado nos dados de 2023, é um indicador claro da expansão econômica, especialmente nas regiões onde os investimentos em infraestrutura e construção estão se intensificando. Essa tendência também sublinha o papel fundamental do cimento no suporte ao crescimento da construção civil, que, por sua vez, é um reflexo das políticas públicas e da confiança do mercado em um ambiente de recuperação e crescimento econômico.

3.2 Cimento Portland

De acordo com a NBR 11172 (ABNT, 1990), o cimento Portland é um aglomerante hidráulico sintético produzido a partir da moagem de clínquer Portland, um material obtido pela calcinação de calcário e argila. Durante o processo de fabricação, geralmente é adicionada uma ou mais formas de sulfato de cálcio, como o gesso, para regular o tempo de pega. Esse tipo de cimento é amplamente utilizado em obras de construção civil devido às suas propriedades de resistência e durabilidade. Sua composição e características são normatizadas para garantir qualidade e desempenho.

Quanto à classificação dos cimentos Portland conforme sua composição, Bauer (2019) apresenta de forma resumida os principais tipos de cimentos comerciais utilizados no Brasil. A Tabela 2 descreve esses tipos de cimentos, destacando suas características específicas. Esses diferentes tipos atendem às variadas demandas da construção civil.

Tabela 2 - Tipos de cimentos Portland produzidos no Brasil. (Fonte: Adaptado de Bauer, 2019)

Tipo	Sigla	Conteúdo (% de massa)			
		Clínquer + gesso	Escória	Pozolana	Fíler calcário
Comum	CPI	100		0	
Comum com adição	CPI-S	99-95		1-5	
Composto com escória	CPII-E	94-56	6-34	0	0-10
Composto com pozolana	CPII-Z	94-76	0	6-14	0-10
Composto com fíler	CPII-F	94-90	0	0	6-10
Alto-forno	CPIII	65-25	35-70	0	0-5
Pozolânico	CPIV	85-45	0	15-50	0-5
Alta resistência inicial	CPV-ARI	100-95	0	0	0-5
Resistente a sulfatos	RS			(*)	
Baixo calor de hidratação	BC				
Branco estrutural (**)	CPB	-	-	-	-

A Tabela 2 apresenta os diferentes tipos de cimentos Portland produzidos no Brasil, com base na composição de seus materiais. Os cimentos podem ser classificados conforme a presença de aditivos como escória, pozolana e fíler calcário, variando também a quantidade de clínquer e gesso. Cada tipo de cimento tem características específicas que atendem a diferentes exigências de resistência, durabilidade e desempenho em diversas aplicações na construção civil. Com destaque para o cimento CPV (Alta Resistência Inicial), que favorece o rápido desenvolvimento de resistência nas primeiras idades de hidratação, sendo ideal para obras que exigem rápida desforma ou em condições climáticas adversas.

3.3 Tipos de combustíveis

De acordo com Taylor (1990), nos fornos das fabricas de cimento são usados essencialmente o carvão, petróleo, gás natural e a lignita. E que esses combustíveis utilizados podem interferir na composição química do clínquer, pois na sua maioria há presença do enxofre.

O coque de petróleo empregado nas indústrias de cimento pode vir a ter seu uso de forma isolada ou combinada com o óleo combustível, gás natural ou carvão mineral.

Geralmente as combinações usuais para o cimento são 25% de óleo ou gás e 75% de coque, ou então, 70% de carvão betuminoso e 30% de coque (CARPIO; SILVA; JORGE, 2003).

No entanto, no Brasil é cada vez mais usual os combustíveis alternativos, através do coprocessamento de resíduos e biomassas. Em números, o aumento do uso de combustíveis alternativos no Brasil do ano de 1990 a 2019 foi da ordem de 520%. De modo que nos últimos 20 anos, as fábricas conseguiram aumentar a participação dos combustíveis alternativos em sua matriz energética de 9% para 31%, conforme Figura 2 (SNIC, 2020).

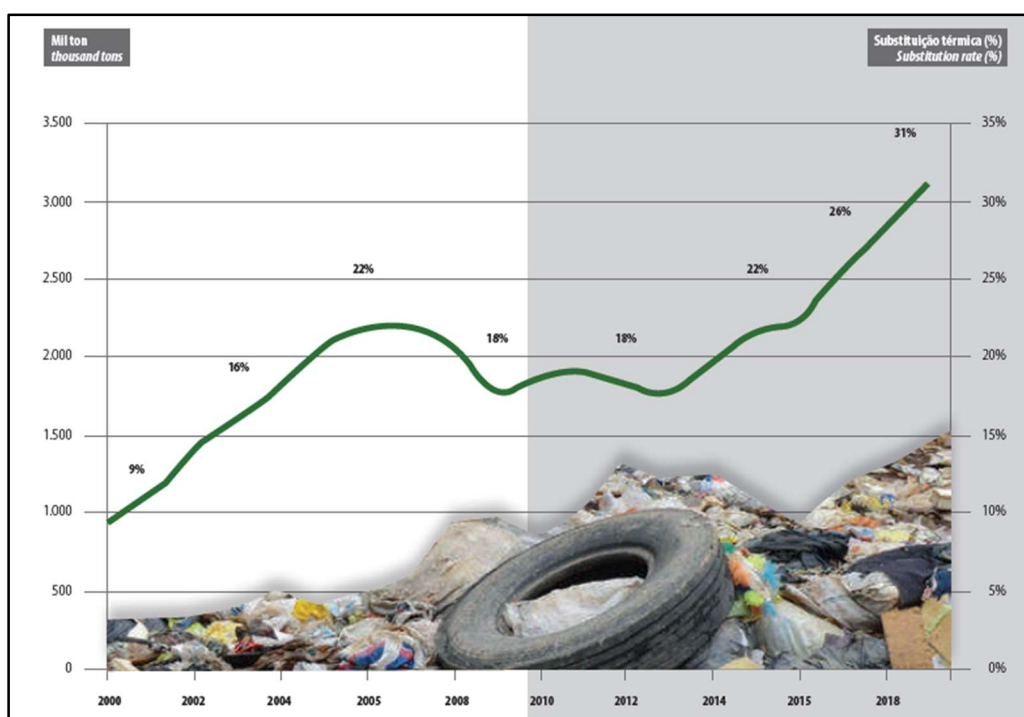


Figura 2 – Avanço matriz de energética dos combustíveis alternativos. (Fonte: SNIC, 2020)

Com relação a sustentabilidade, o setor avançou significativamente com o marco regulatório dos combustíveis alternativos, em que foi publicado no ano de 2020 a Resolução CONAMA 499/20 que dispõe sobre o coprocessamento de resíduos em fornos de cimento, atualizando parâmetros e definições da emissão com base nas mais modernas regulamentações internacionais, revogando a antiga Resolução 264/99 que estava defasada em mais de 20 anos.

3.4 Composição Química e Mineralógica do Clínquer

O cimento Portland é essencialmente o produto moído do clínquer, e em muitos casos, há presença de adições para se obter sua composição final. Para a produção, o clínquer

é produzido em um forno a partir de matérias-primas calcárias e siliciosas e os minerais do clínquer primário são formados em um estado sólido em alta temperatura, aproximadamente 1450°C, usando um fluxo líquido para transportar os reagentes (LAWRENCE, 1998).

No processo de fabricação, é usado como matéria prima, basicamente o calcário e argila, como mostrado anteriormente. Após a essa etapa a farinha de ‘cru’ obtida é submetida a um tratamento térmico. Devido as suas matérias-primas, os compostos formados são os silicatos de cálcio, os aluminatos de cálcio e os ferro aluminatos de cálcio; conhecidos normalmente por $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ e o $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ (METHA; MONTEIRO, 2014). Na Figura 3 é apresentada a estrutura química da alita (C_3S).

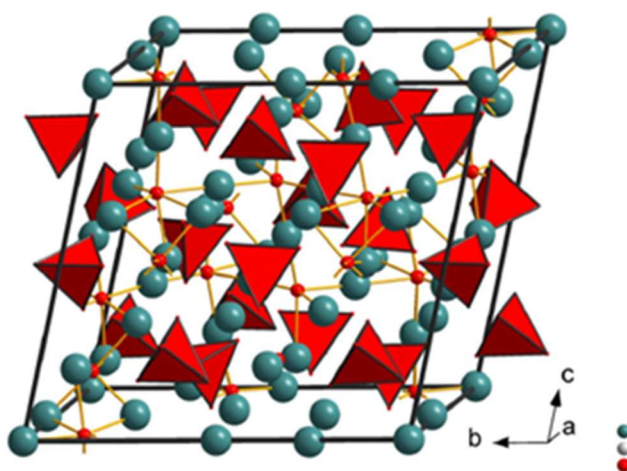


Figura 3- Estrutura T_1 do C_3S puro. (Fonte: LUDWIG; ZHANG, 2015)

De acordo com Lawrence (1998), os constituintes principais dos materiais cimentícios são formados em diferentes intervalos de temperatura, o que afeta diretamente a sequência de sua formação. O primeiro composto a ser formado é o silicato dicálcico (C_2S), que se constitui em temperaturas entre 800°C e 900°C (Figura 4). Esta fase inicial é fundamental para o desenvolvimento das propriedades mecânicas dos produtos, pois o C_2S é conhecido por sua contribuição para a resistência a longo prazo no concreto.

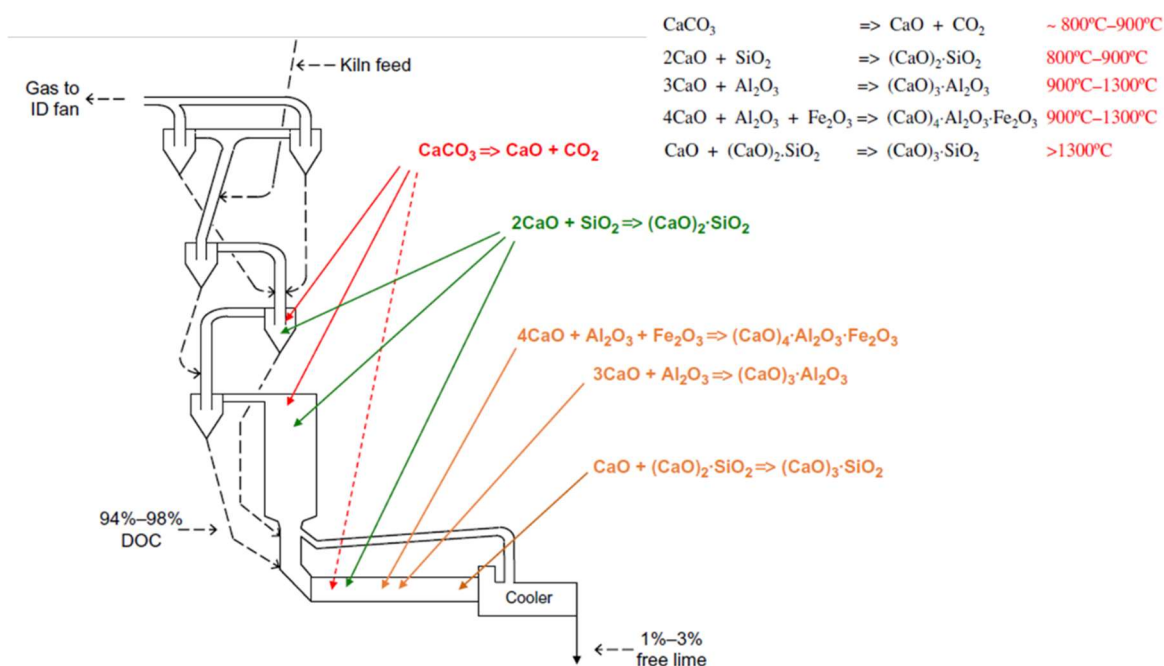


Figura 4 - Diagrama do sistema de fornos mostrando os locais das principais reações químicas. (Fonte: (DEL STROTHER, 2019))

Após a formação do C_2S , surgem os compostos aluminato tricálcio (C_3A) e ferro aluminato tetracálcico (C_4AF), que se formam em uma faixa de temperatura mais elevada, entre 900°C e 1300°C . Esses compostos desempenham papéis específicos na hidratação do cimento e influenciam características como o tempo de pega e a cor do material final. O controle preciso da temperatura durante o processo de fabricação é essencial para garantir a proporção correta entre esses constituintes (TAYLOR, 1997).

Finalmente, o último composto a ser formado é o silicato tricálcico (C_3S), que surge em temperaturas superiores a 1300°C . O C_3S , também conhecido como alita, é considerado o principal responsável pela resistência inicial do cimento, sendo o constituinte mais relevante no desenvolvimento das propriedades mecânicas do concreto nas primeiras idades. A formação desse composto requer uma quantidade significativa de energia devido às altas temperaturas necessárias para sua produção (DEL STROTHER, 2019).

A alita não é apenas importante por sua contribuição à resistência inicial do cimento, mas também por sua complexidade estrutural. Esse composto apresenta várias formas de polimorfismo, ou seja, pode existir em diferentes estruturas cristalinas dependendo das condições térmicas e químicas. Essa diversidade nas formas da alita influencia diretamente suas propriedades e, por isso, é um dos compostos mais estudados em pesquisas sobre materiais cimentícios (METHA; MONTEIRO, 2014).

Além disso, a produção da alita requer atenção especial em termos de consumo energético. Como sua formação ocorre a temperaturas superiores a 1300°C, o processo demanda uma quantidade considerável de energia térmica. Esse fator torna a alita um foco de interesse tanto no âmbito da pesquisa de eficiência energética quanto na busca por alternativas sustentáveis que possam reduzir o impacto ambiental da produção de cimento.

3.5 Polimorfismos e reatividade da alita

Nos últimos 80 anos, muitos trabalhos de pesquisa foram feitos sobre a estrutura cristalina do C_3S (TAYLOR, 1997). A inserção dos constituintes menores, ou íons estranhos, é uma maneira prática para estabilizar os polimorfos em alta temperatura. Como a reatividade hidráulica dos polimorfos C_3S pode ser aumentada pela incorporação de íons estranhos, este assunto ganhou grande atenção em estudos recentes.

Nesse sentido, existem vários modelos disponíveis para os polimorfismos T_1 , T_2 , T_3 , M_1 , M_3 e R , sendo T – Triclínica, M – Monoclínica e R – Romboédrica. Com base na estrutura conhecida, diferentes polimorfos distinguem-se de acordo com a orientação tetraédrica do silicato. Ou seja, à medida que a simetria da estrutura alita aumenta, a simetria do tetraedro $[SiO_4]$ é maior. Com isso, foi verificado que quanto maior a simetria do cristal de C_3S , menos íons estabilizadores podem ser incorporados (REN et al., 2013). Em qualquer caso, a estrutura com precisão dos diferentes polimorfos ainda não é totalmente compreendida (especialmente para T_2 , T_3 , M_1 e M_2).

Recentemente, através da síntese da fase alita pura, o efeito da incorporação conjunta dos sete íons estranhos mais usados (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , S^{6+} e P^{5+}) no clínquer tem sido sistematicamente estudado. Comparado com a adição simples, vários íons estranhos podem estabilizar mais facilmente a forma de alta temperatura da alita (REN et al., 2013). Nesse caso, Ludwig e Zhang (2015) relacionam os valores de substituição dos íons com as formas dos polimorfos, como mostrado na Figura 5.

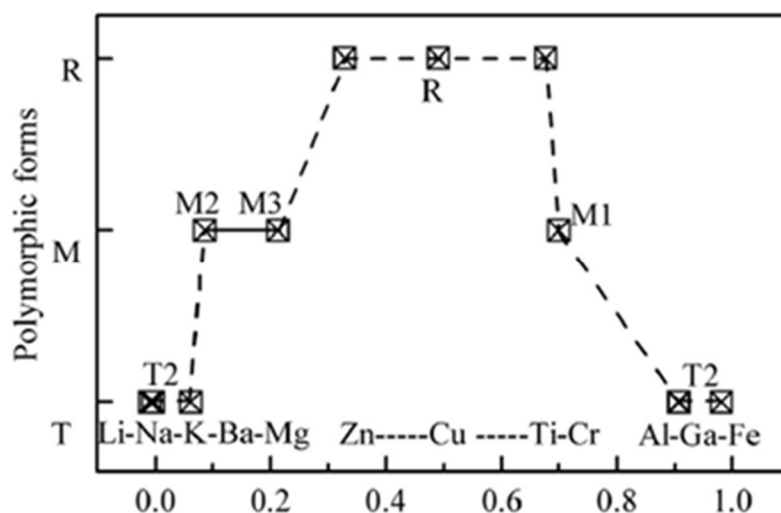


Figura 5 - A relação entre os valores dos íons substituintes e os polimorfos do C_3S . (Fonte: LUDWIG; ZHANG, 2015)

Tendo em vista que os elementos químicos que serão estudados na pesquisa são: enxofre(S) e fósforo(P), a seguir serão abordados de forma simplista os efeitos desses elementos na formação e reatividade da alita.

Verificou-se que a presença de MgO tem efeito estabilizador na formação do C_3S , diminuindo a temperatura de fundição, acelerando o processo de clínquerização e apresentando cristais menores (MAKI E GOTO, 1982). Além disso, também foi descoberto que o MgO pode contribuir para a formação de Alita tipo M3.

Quanto a adição de fósforo na alita, verifica-se que a alta concentração ($P_2O_5 \geq 0,5\%$) pode estabilizar a alita do tipo romboédrica (R) (STEPHAN; DIKOUNDOU; RAUDASCHL-SIEBER, 2008). As resistências à compressão iniciais do cimento são ligeiramente reduzidas devido à incorporação de P (1%). A resistência à compressão aos 28 dias é ligeiramente aumentada (1% - P_2O_5) e diminui novamente com concentrações crescentes de fosfato (2% - P_2O_5) nos valores de referência (PUNTKE, 2004).

3.6 Polimorfismos da belita

O polimorfismo da belita, um dos principais componentes do clínquer no cimento Portland, diz respeito à sua capacidade de existir em diferentes formas cristalinas. A belita (Ca_2SiO_4) apresenta fases como α , β e γ , que variam conforme a temperatura (Figura 6) e a pressão. A fase β é a mais comum e reativa, embora menos que a alita (C_3S), e as transições

entre essas fases durante a queima e o resfriamento do clínquer são cruciais para a qualidade do cimento. (TAYLOR, 1997).

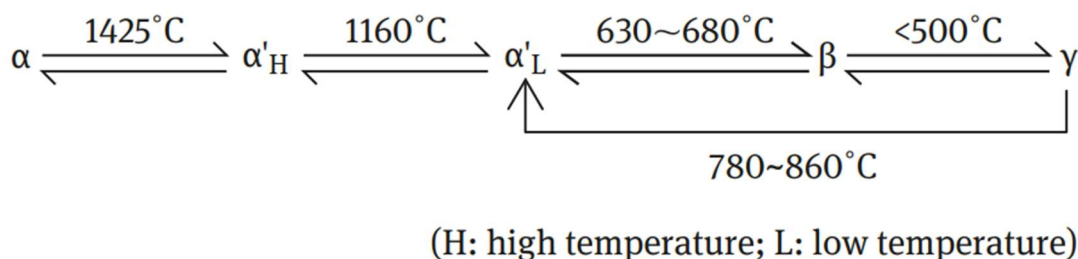


Figura 6 – Estágio de formação dos polimorfos da belita. (Fonte: LIN ZONGSHOU, 2019)

A fase α aparece em temperaturas elevadas, acima de 680°C , e tem uma estrutura mais densa e menos reativa. Durante o resfriamento do clínquer, ocorre a transição natural de α para β , sendo essa última mais reativa e, por isso, relevante no processo de hidratação do cimento (LIN ZONGSHOU, 2019).

Estudos indicam que a fase β da belita (Figura 7) é preferida no cimento Portland por sua reatividade moderada e formação do gel C-S-H, responsável pela resistência do cimento (KUNCHARIYAKUN et al., 2023). O controle do polimorfismo da belita é crucial para otimizar a reatividade e a durabilidade do cimento. Estratégias incluem ajustes na composição do clínquer, controle da queima e uso de aditivos que estabilizam a fase β . Técnicas avançadas, como DRX e MEV, têm aprimorado a compreensão das fases da belita, facilitando a produção de cimentos mais eficientes e sustentáveis.

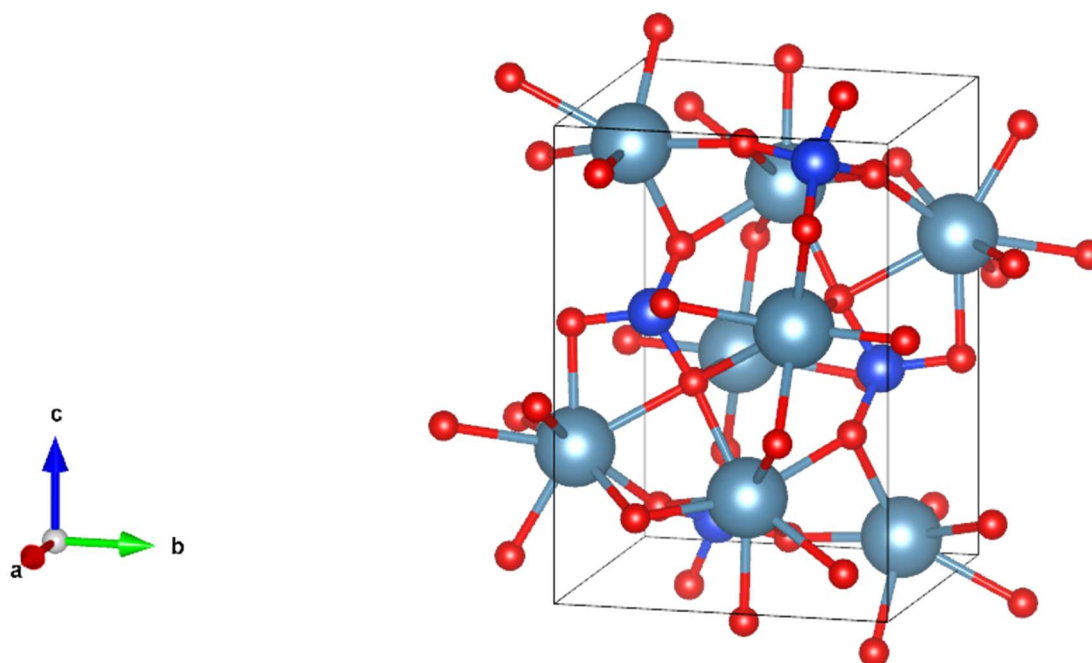


Figura 7 – Estrutura cristalina da belita beta / Código ICSD: 81096. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

Enquanto a fase γ , que surge em resfriamentos muito rápidos, é praticamente inerte e não participa do desenvolvimento de resistência no cimento. Portanto, evitar a conversão da fase β em γ é essencial para garantir a eficiência do cimento (TAYLOR, 1997).

3.7 Polimorfismos do C_3A

A estrutura cristalina do aluminato tricálcio (C_3A) no cimento Portland, de acordo com (TAYLOR, 1997), existe principalmente em três formas polimórficas: cúbica, ortorrômbica e monoclínica. A modificação cúbica (Figura 8) é a mais estável em altas temperaturas e geralmente se forma durante o processo de produção do clínquer. Sua estrutura, caracterizada por alta simetria, possui reatividade relativamente baixa em comparação com outras formas. Estudos sugerem que o C_3A cúbico é favorecido durante a clinkerização devido à sua estabilidade térmica, garantindo uma formação eficiente do clínquer sem reações prematuras de hidratação.

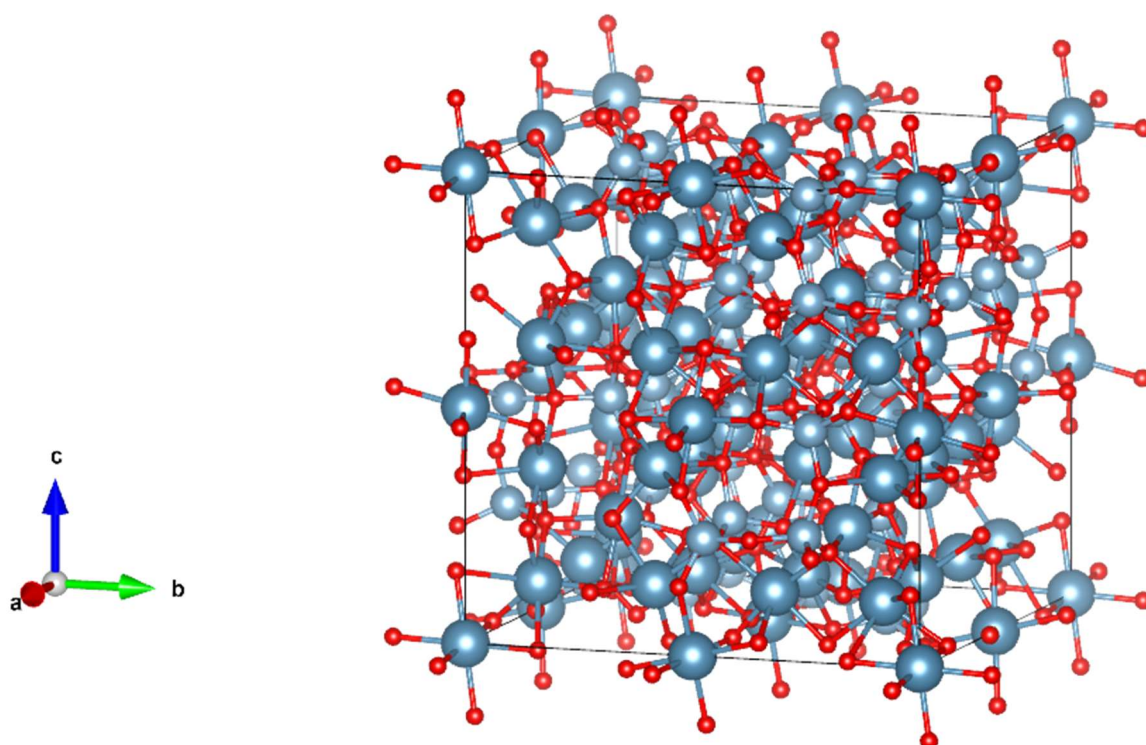


Figura 8 – Estrutura cristalina do polimorfismo cúbico do C_3A / Código ICSD: 1841.
(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

A modificação ortorrômbica do C_3A se forma durante o processo de resfriamento, particularmente na presença de impureza, como sódio (Na) e potássio (K). Estudos de (ANDRADE NETO et al., 2022) que a forma ortorrômbica é mais reativa do que a forma cúbica, o que é atribuído à sua simetria inferior e maior energia de superfície. Essa reatividade aumentada desempenha um papel crucial no processo de hidratação inicial do cimento Portland, contribuindo para o rápido endurecimento e geração de calor nos primeiros estágios de hidratação. Sua formação e comportamento são essenciais para entender o desempenho do cimento nas primeiras idades, especialmente em aplicações de endurecimento rápido.

A forma monoclinica do C_3A , embora menos comum, é reconhecida por sua simetria ainda mais baixa e maior reatividade. Dados demonstram que a fase monoclinica reage rapidamente com a água, muitas vezes acelerando as reações exotérmicas durante a hidratação. Essa modificação é particularmente significativa em ambientes com sulfato, pois reage prontamente com íons de sulfato, formando etringita. A presença do C_3A monoclinico pode impactar a durabilidade a longo prazo do cimento, influenciando a resistência ao sulfato

e a cinética de hidratação, tornando-o um foco importante no estudo da química do cimento para aplicações especializadas (AXTHAMMER et al., 2023).

3.8 Polimorfismos do C_4AF

O C_4AF (ferrita tetracalcium aluminoferrita), um dos componentes essenciais do clínquer de cimento, apresenta diferentes polimorfismos que influenciam suas propriedades físicas e químicas. O C_4AF pode assumir várias formas cristalinas, como ortorrômbica (Figura 9), monoclínica e cúbica, dependendo da temperatura e da composição química. Cada uma dessas fases possui graus distintos de estabilidade durante a produção do cimento, o que pode afetar diretamente a reatividade do C_4AF e, por consequência, o desenvolvimento das propriedades mecânicas do cimento hidratado (TAYLOR, 1997).

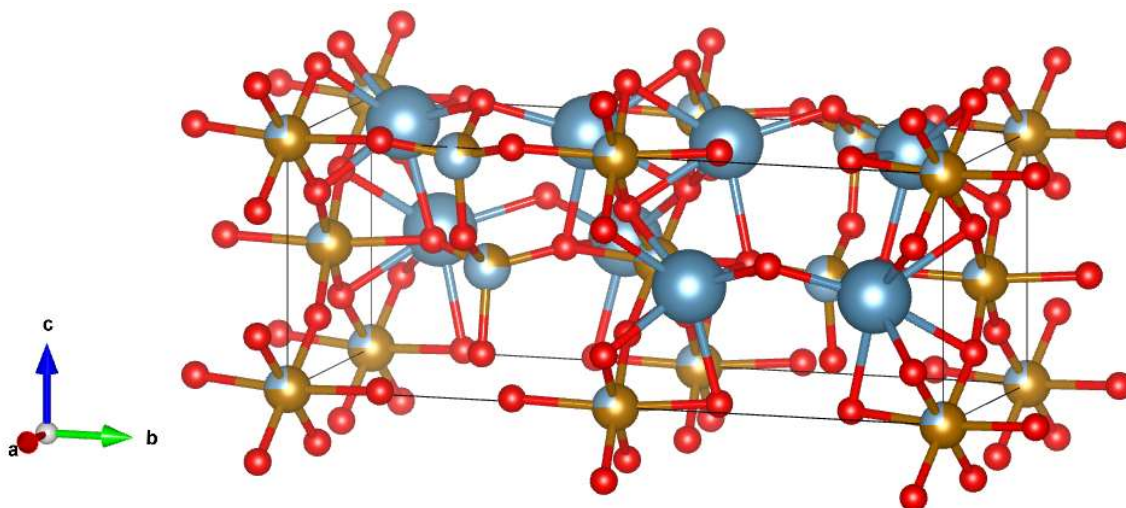


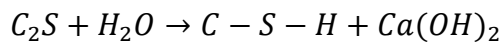
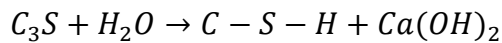
Figura 9 – Estrutura cristalina do polimorfismo ortorrômbico do C_4AF / Código ICSD: 9197. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

Os polimorfismos do C_4AF influenciam o processo de hidratação do cimento, impactando a formação de produtos como a etringita e compostos secundários. Essas variações cristalinas podem alterar a durabilidade e a resistência do cimento, especialmente em ambientes agressivos. A transformação entre esses polímeros também desempenha um papel importante na resistência à corrosão e na longevidade das estruturas cimentícias, sendo fundamental para otimizar as propriedades do cimento conforme a aplicação (SOTIRIADIS et al., 2022)(LIN ZONGSHOU, 2019).

3.9 Hidratação do cimento

O cimento Portland é composto por quatro fases principais: silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) e aluminato férrico tetracálcico (C_4AF). Cada um desses componentes desempenha um papel específico durante a hidratação do cimento, ou seja, o processo químico que ocorre quando o cimento é misturado com água (H_2O). Durante a hidratação, formam-se diferentes compostos que conferem ao cimento suas propriedades estruturais e de durabilidade.

A hidratação do C_3S e do C_2S resulta na formação de um gel chamado C-S-H (silicato de cálcio hidratado) Figura 10, que é o principal responsável pela resistência mecânica do concreto, além de liberar hidróxido de cálcio [$Ca(OH)_2$] como subproduto. Esse processo é fundamental, pois o C_3S reage rapidamente com a água, proporcionando a resistência inicial ao concreto, enquanto o C_2S reage mais lentamente, contribuindo para a resistência em idades mais avançadas, sendo mais eficiente após 28 dias (TAYLOR, 1997).



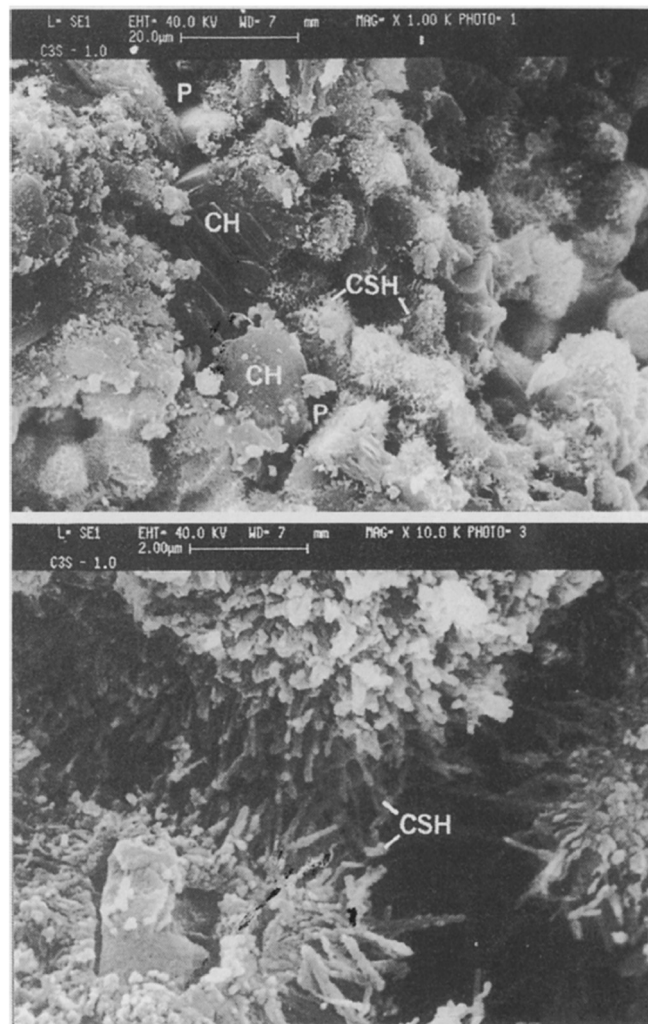
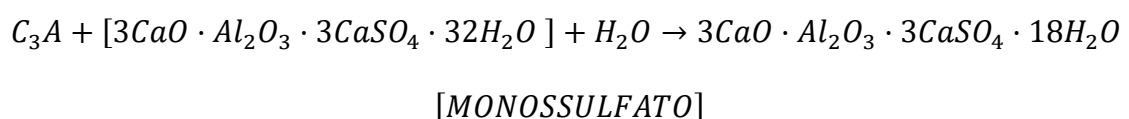
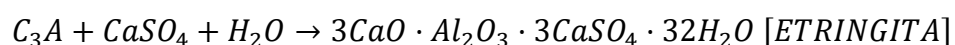


Figura 10 – morfologia do C-S-H e CH obtidas a partir de MEV com elétrons secundários de uma superfície fraturada de uma pasta. (Fonte: (BEAUDOIN; ODLER, 2019)).

O C_3A , em presença de sulfato de cálcio ($CaSO_4$) e água, reage instantaneamente, formando etringita, um composto importante que ajuda a controlar o tempo de pega do cimento e prevenir a formação precoce de fissuras. Essa formação rápida de etringita é crítica nas primeiras fases de cura do concreto, assegurando que ele tenha a consistência necessária para moldagem e endurecimento controlado. Posteriormente, o C_3A pode reagir com a etringita e água, formando monossulfato, um outro composto de fase secundária no cimento hidratado (METHA; MONTEIRO, 2014).



O aluminato férrico tetracálcico (C_4AF) também desempenha um papel importante durante a hidratação do cimento, embora sua reação não seja instantânea como a do C_3A . O C_4AF age como um fundente, facilitando a imobilização da alumina e aumentando a resistência do cimento ao ataque químico por água sulfatada. Além disso, a presença de óxido de ferro na composição do C_4AF contribui para a cor do cimento, além de melhorar a resistência final (TAYLOR, 1997).

Em termos de cronologia das reações, o C_3A reage primeiro, seguido pelo C_3S , que é o principal responsável pela resistência inicial do concreto. A hidratação do C_2S é mais lenta, mas ganha importância após os primeiros 7 dias e, principalmente, após 28 dias, sendo o principal responsável pela resistência a longo prazo. Essa sequência de reações é crucial para o desenvolvimento das propriedades mecânicas do concreto ao longo do tempo, permitindo que ele suporte cargas estruturais e tenha durabilidade adequada (BEAUDOIN; ODLER, 2019).

3.10 Técnicas para análise do Polimorfismo do OPC

3.10.1 Difração de Raio-X

A técnica de difração de raios X (DRX) é amplamente utilizada para a caracterização de materiais cristalinos. Esse método baseia-se na interação de feixes de raios X com o material em análise. Quando os raios X atingem o material, eles são dispersos pelos átomos presentes no cristal, e, dependendo da organização e espaçamento entre os átomos, pode ocorrer um fenômeno de interferência construtiva ou destrutiva. Esse processo de dispersão leva à formação de um padrão de difração que pode ser registrado e analisado para determinar a estrutura cristalina do material, conforme Figura 11 (CALLISTER JR., 2016).

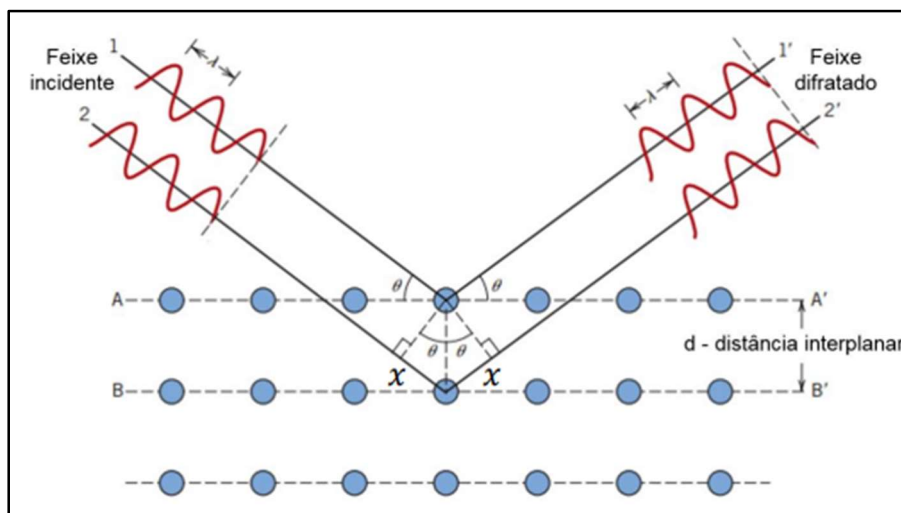


Figura 11 - Explicação da Lei de Bragg na difração de raios X. (Fonte: CALLISTER JR., 2016).

O fenômeno de difração ocorre quando os feixes de raios X emitidos encontram barreiras no caminho, como os átomos do material. Esses átomos, ao serem atingidos pelos feixes, emitem uma nova onda com o mesmo ângulo incidente da onda recebida. Esse comportamento é descrito como interferência construtiva, onde as ondas emitidas pelos átomos estão em fase com o feixe incidente, reforçando-se mutuamente. O resultado desse fenômeno é o surgimento de um difractograma, um gráfico que exibe picos correspondentes às reflexões dos planos atômicos do cristal (WEST, 2014)..

A lei de Bragg rege as condições necessárias para que ocorra a interferência construtiva dos raios X. Esta lei é expressa pela equação a seguir, através dela, é possível calcular o espaçamento entre os planos cristalinos de um material, fornecendo informações detalhadas sobre sua estrutura.

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

Em que:

λ é comprimento de onda dos raios-X (Å);

d é distância interplanar;

θ é o ângulo de incidência ou reflexão do feixe incidente.

O comprimento de onda dos raios X (λ) utilizado em uma análise de DRX é escolhido com base no material a ser estudado, uma vez que ele precisa ser compatível com a distância interplanar (d) do cristal para que ocorra a difração. O ângulo de incidência (θ) também é um parâmetro crítico na técnica de DRX, pois determina a condição para que os feixes difratados estejam em fase, gerando picos claros no difratograma (CALLISTER JR., 2016).

Portanto, a difração de raios X é uma técnica essencial para a análise estrutural de materiais cristalinos. Ela permite determinar a disposição atômica interna de um material, sua pureza e possíveis defeitos na estrutura. A precisão dos resultados depende da correta aplicação da lei de Bragg e da interpretação adequada dos difratogramas gerados, sendo uma ferramenta amplamente usada na pesquisa de novos materiais e no controle de qualidade industrial.

3.10.2 Método de Rietveld

O método de Rietveld surgiu no final da década de 1960 com aplicação em difratogramas de difração de nêutrons. Mas, apenas em 1977 que o método foi aplicado para os refinamentos dos DRXs (YOUNG; MACKIE; VON DREELE, 1977).

O método de Rietveld analisa o difratograma padrão com alta precisão como um todo como também as intensidades individuais para cada passo angular, no que permite a quantificação de fases e o refinamento de estruturas cristalinas complexas. Além disso, o método norteia-se na simulação de um perfil difratométrico a partir das estruturas cristalinas, podendo ser extraído um maior número de informações para o refinamento (RIETVELD, 1969).

Assim, é necessário conhecer as estruturas das fases presentes nas amostras analisadas e a partir dessas, gerar um difratograma calculado para a amostra em questão. A vista disso, o refinamento de Rietveld consiste em aplicar o método dos mínimos quadrados para os dois perfis, o calculado e o observado no difratograma, conforme apresentado na Figura 12 (ALMEIDA, 2021).

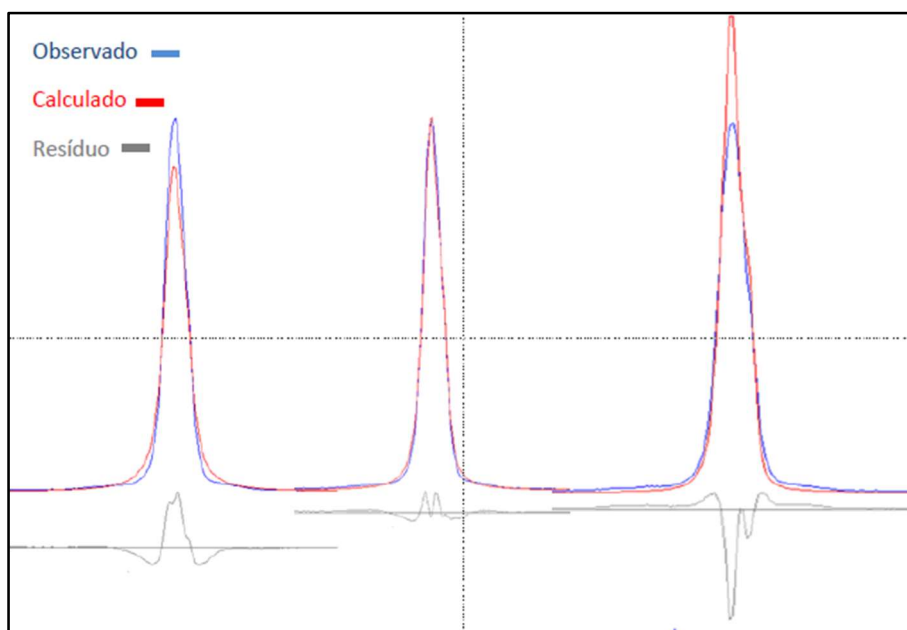


Figura 12 - Comparação da curva de refinamento pelo método de Rietveld. (Fonte: ALMEIDA, 2021).

3.10.3 MEV

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é utilizada para a análise morfológica de materiais, permitindo a observação de superfícies com alta resolução. No MEV, um feixe de elétrons varre a superfície da amostra, gerando interações que resultam em sinais (Figura 13), como elétrons secundários e elétrons retroespalhados, os quais são utilizados para formar imagens detalhadas. Essa técnica é essencial para o estudo da microestrutura de materiais, fornecendo informações sobre topografia, textura e distribuição de partículas (BURANY, 2003).

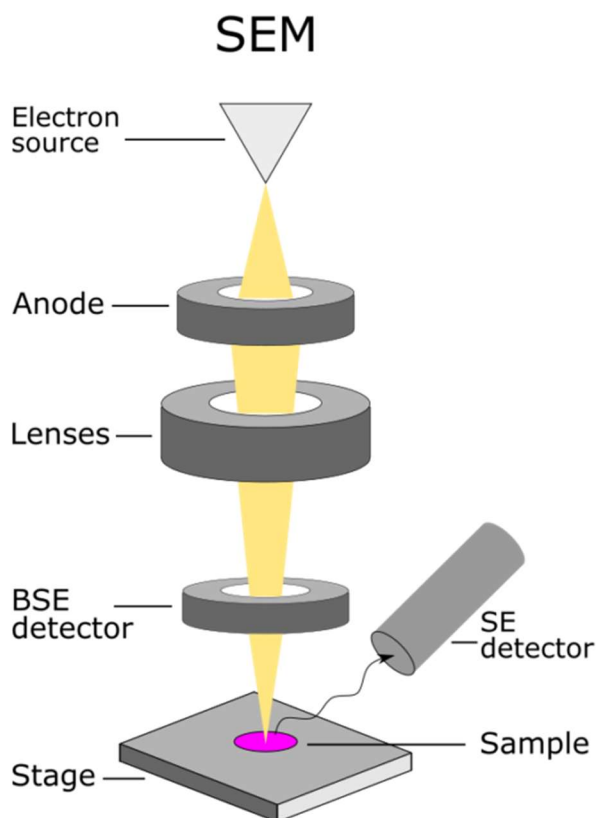


Figura 13 – Esquema de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura (MEV) (ANAPATH, 2024)

A Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) vem acoplado ao MEV e permite a análise química elementar de regiões específicas da amostra. Durante a interação entre o feixe de elétrons e a amostra, são emitidos raios X característicos dos elementos presentes, que são detectados e analisados. A técnica EDS é particularmente útil para identificar a composição química de fases distintas, mapear a distribuição elementar e detectar impurezas ou inclusões nos materiais (WILLIAMS; CARTER, 2009).

3.10.4 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica amplamente utilizada para estudar a estabilidade térmica e as transformações de fase em materiais cimentícios. Durante o ensaio, a amostra é submetida a um aquecimento controlado, enquanto sua massa é monitorada em função da temperatura ou do tempo. Essa abordagem permite identificar eventos de decomposição, como a perda de água de hidratação, a decomposição de carbonatos ou a liberação de gases provenientes de reações químicas (Figura 14) (TAYLOR, 1997).

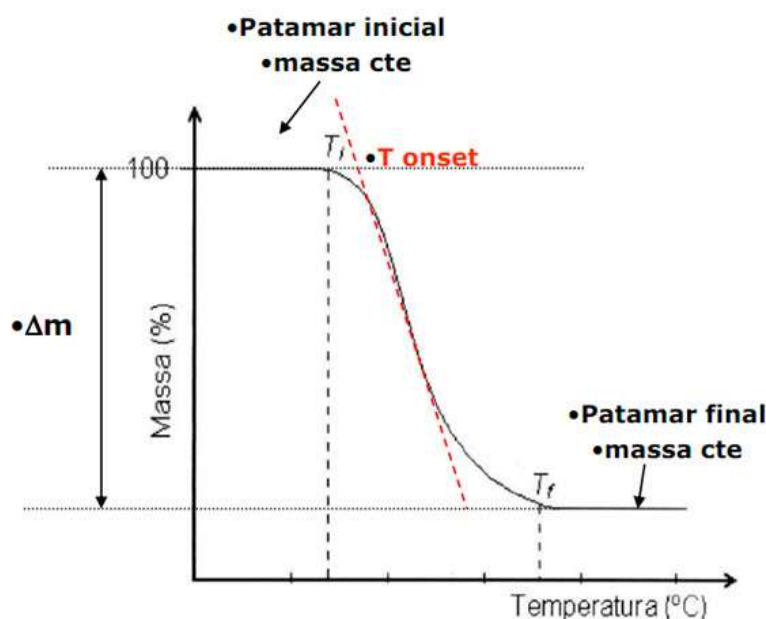


Figura 14 – Esquema de determinação da TG. (ANÁLISES TÉRMICAS, [s.d.])

No caso de cimentos, a TG é particularmente útil para quantificar as fases hidratadas, como portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), além de detectar a presença de compostos residuais ou produtos de reação. Por exemplo, a perda de massa em intervalos de temperatura específicos pode ser atribuída à desidratação de hidróxidos ou à decomposição de carbonatos de cálcio, fornecendo informações importante sobre o grau de hidratação e a durabilidade do material (BARNES; BENSTED, 2002).

3.11 Estado da arte (polimorfismo das fases do cimento)

3.11.1 Critérios

Para a elaboração do estado da arte, foram seguidas as recomendações de Felizardo (2017). Os critérios adotados foram baseados na elegibilidade dos estudos, nas fontes de informação, na estratégia de busca e na seleção dos artigos. A seleção iniciou com a busca de trabalhos que abordassem o polimorfismo nas principais fases dos cimentos Portland. Artigos que tratavam de polimorfos em fases secundárias, como as fases carbonáticas, foram excluídos. A pesquisa foi delimitada a publicações entre 2009 e 2024, visando a obtenção de informações mais recentes e relevantes.

A análise envolveu a consulta de uma ampla variedade de artigos internacionais disponíveis em bases de dados especializadas. As informações coletadas permitiram identificar características fundamentais dos polimorfos estudados. A pesquisa foi conduzida utilizando a metodologia PICO (População, Intervenção, Comparação e Resultados), conforme detalhado abaixo:

- **População:** Cimento Portland
- **Intervenção:** Polimorfos
- **Comparação:** Não se aplica
- **Resultado:** Polimorfos das fases principais: C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF

Para a obtenção das informações, foram consultadas publicações disponíveis na base de dados *Web of Science*, com acesso realizado até o dia 16 de dezembro de 2024.

A busca bibliográfica foi conduzida por meio de uma *string* que passou por refinamentos sucessivos, resultando na versão final: **“Portland Cement” and “Clinker” and “Polymorphs”**.

A triagem inicial foi realizada por meio da leitura dos títulos e resumos dos artigos, com o objetivo de excluir trabalhos não relacionados ao tema central. Artigos duplicados foram removidos durante a fase de pré-seleção. Após a leitura integral dos textos, aplicaram-se os critérios de inclusão e exclusão. Foram incluídos apenas os estudos que abordavam os polimorfos nas principais fases do cimento Portland (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF). Artigos que não apresentavam informações específicas sobre esses polimorfos foram excluídos.

3.11.2 Resultados – Polimorfismo da Alita

Após adotar os critérios detalhados acima, optou-se por apresentar os artigos sobre o polimorfismo da Alita (C_3S), organizando-os e expondo seus resultados de forma detalhada e cronológica, a fim de proporcionar uma compreensão mais clara e sequencial do tema.

De Noirfontaine et al., (2009), apresentaram um estudo sistemático sobre o polimorfo triclinico T_1 do C_3S dopado com P_2O_5 (0-0,9% em massa), analisando os efeitos do fósforo na decomposição do C_3S e sua reatividade com a água, destacando a formação de uma fase rica em fósforo com estrutura derivada do polimorfo α - C_2S e propondo chaves de identificação para essa fase.

Wesselsky; Jensen (2009), descreveram a síntese das fases puras do clínquer, abordando as relações de fases e os polimorfos possíveis dos quatro principais componentes

do cimento Portland (silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico e ferroaluminato tetracálcico), fornecendo detalhes do processo de síntese em estado sólido e recomendações práticas sobre equipamentos e técnicas.

Snellings (2011), abordou o polimorfismo das fases do clínquer do cimento Portland, destacando que C_3S e C_2S apresentam múltiplos polimorfos de alta e baixa temperatura, como a forma γ (não reativa) e as formas α e β (reativas) da belita. Esses polimorfos, dependentes da temperatura de sinterização (1450 °C) e da composição química, influenciam diretamente a reatividade e o desempenho do cimento. A compreensão desse fenômeno é essencial para melhorar as propriedades e desenvolver cimentos mais sustentáveis.

Bazzoni et al., (2014), investigaram os efeitos do magnésio e do zinco no tipo de polimorfo, na cinética de hidratação e na morfologia dos hidratos do silicato tricálcico (C_3S), mostrando que o zinco estabiliza o polimorfo M_3 e o magnésio estabiliza os polimorfos T_2/T_3 , além de alterar a morfologia do C-S-H e influenciar a cinética de hidratação de formas distintas.

Garcez et al., (2015), utilizaram a difração de raios X com fonte de sincrotron para estimar o grau de hidratação de pastas de cimento, identificando polimorfos da alita, belita, ferrita e aluminato no clínquer inicial e quantificando fases hidratadas como hidróxido de cálcio e etringita, fundamentais para as reações químicas do cimento.

Saritas; Ataca; Grossman (2015), utilizaram cálculos ab-initio para avaliar a capacidade de diversas substituições modificarem a estrutura eletrônica do polimorfo M_3 do silicato tricálcico, demonstrando a relação entre a estrutura eletrônica, a hibridização dos orbitais das impurezas e a transferência de carga para o material, além de identificar substituições que podem passivar os sítios reativos por meio da localização de carga.

Benmohamed et al., (2016), analisaram a formação do clínquer branco, identificando suas fases mineralógicas e defeitos associados à cristalização, por meio de fluorescência de raios X para a composição química, DRX quantitativo (Rietveld) para as fases minerais e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para caracterização das fases e defeitos, como flutuações nas fases principais (alite e belita), excesso de cal livre, ocorrência de polimorfos de C_3S e estruturas moderadamente cristalizadas.

Huang; Cheng; Huang (2020), estudaram os efeitos da temperatura e do tempo de sinterização na composição mineralógica, nos polimorfos de C_3S e na atividade de hidratação do clínquer branco de cimento Portland com alto teor de alita, demonstrando que o aumento da temperatura (1450-1525°C) e do tempo (60-240 min) reduz o CaO livre,

aumenta o tamanho dos grãos de C_3S e altera os polimorfos de C_3S de T_3 para os tipos M e R, com atividade de hidratação decrescente na ordem $T_3 \rightarrow M_1 \rightarrow M_3 \rightarrow R$.

Fernandes et al., (2020), analisaram seis amostras industriais de clínquer produzidas com coque de petróleo, utilizando dados de difração de raios X do síncrotron, e revisou o modelo estrutural do polimorfo M_1 do C_3S , melhorando os índices de ajuste Rwp e RB, além de identificar sites preferenciais de substituição para diversos íons e melhorar a quantificação dos polimorfos M_1 e M_3 nas amostras de clínquer.

Ravaszová; Dvořák (2020), investigaram o processo de formação e desenvolvimento da fase de silicato tricálcico (alita) no clínquer Portland, com foco na cristalização do polimorfo triclinico T_1 durante o processo de queima, analisando os efeitos de diferentes temperaturas e tempos de sinterização na cristalinidade e identificando condições ideais de produção a 1450°C por duas horas.

Santos et al. (2022), avaliaram a viabilidade técnica do uso de finos de rocha granítica (FRG) como substituto parcial ou total da argila na produção de cimento Portland, demonstrando que os FRG aumentam o teor de C_3S , estabilizam polimorfos M_3 do clínquer e melhoram a resistência à compressão do cimento resultante.

Percebe-se então que muitos estudos se concentraram na incorporação de constituintes menores para dopagem, com ênfase nos polimorfos triclinicos e no monoclinico M_3 , devido à sua relevância para propriedades específicas. Entretanto, os polimorfos monoclinicos M_1 receberam pouca atenção, representando uma lacuna significativa na literatura. A exploração do M_1 poderia revelar características importantes ainda desconhecidas e ampliar a compreensão do comportamento desses materiais.

4 METODOLOGIA

4.1 Características da área de estudo

Este estudo foi realizado na região nordeste do Brasil devido à sua representatividade no cenário nacional, com aproximadamente 20% da produção de cimento no setor para o ano de 2023 (SNIC, 2023). O Nordeste abriga 16 fabricantes de cimento, espalhados pelos nove estados da região. A Figura 15 mostra a distribuição das fábricas por estado na região nordeste (SNIC, 2022).

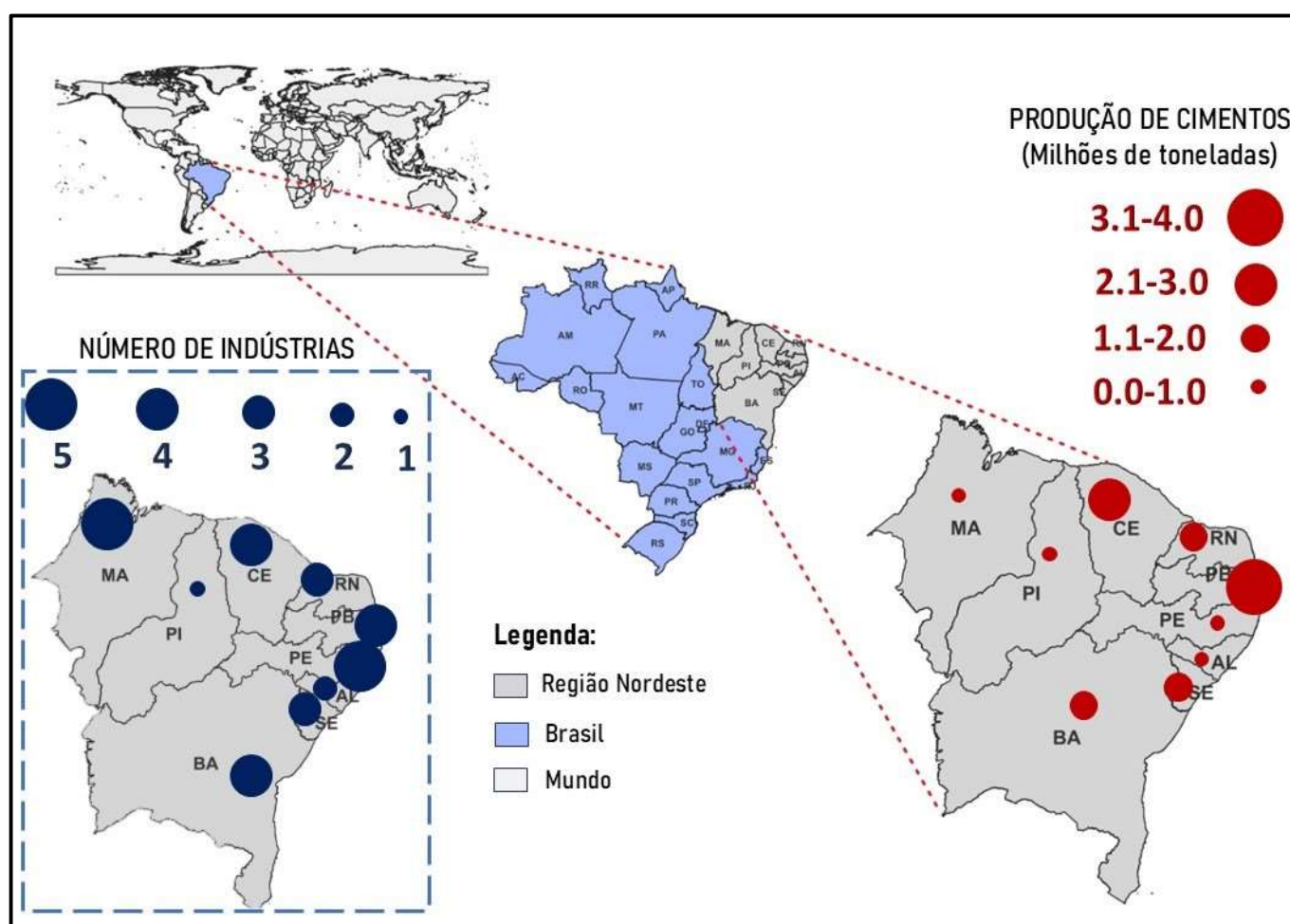


Figura 15 – Distribuição das empresas de cimento e produção mais recente publicada para 2023. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

Para conduzir as investigações, foi decidido que apenas as empresas produtoras de cimento de alta resistência inicial (CPV-ARI, semelhante ao OPC Tipo III - ASTM C150 e CEM I - EN 197-1) seriam selecionadas. Das quinze empresas identificadas na região,

apenas seis produzem esse tipo de cimento, das quais quatro foram selecionadas devido à necessária diferenciação do teor de clínquer.

4.2 Delimitação da pesquisa

As amostras de cimento foram categorizadas com base no teor de clínquer, quantificado usando o método de refinamento Rietveld. As amostras foram designadas como I, II, III e IV, em ordem decrescente de teor de clínquer, conforme mostrado na Tabela 3 e na Figura 2.

Tabela 3 - Composição da fase cristalina do clínquer dos cimentos Portland. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

Amostras	Descrição	C ₃ S (%)	C ₂ S (%)	C ₃ A (%)	C ₄ AF (%)	Teor de Clinquer (%)
I	Clinquer I	62.57	13.52	3.18	6.58	85.8
II	Clinquer II	56.75	17.64	3.13	7.64	85.2
III	Clinquer III	58.20	16.90	3.98	4.71	83.8
IV	Clinquer IV	44.86	24.61	1.93	9.99	81.4

Foi realizada uma análise estatística com o objetivo de diferenciar as amostras, considerando o erro padrão. Os resultados revelaram que, mesmo dentro da faixa de erro padrão, as amostras apresentam diferenças significativas. Isso indica que as variações observadas são estatisticamente relevantes, permitindo que as amostras sejam consideradas distintas. Assim, a análise confirma que as amostras podem ser tratadas como diferentes, mesmo respeitando o intervalo de confiança estabelecido.

As etapas e a metodologia desta pesquisa foram rigorosamente seguidas conforme o fluxograma apresentado na Figura 16. O processo iniciou-se com a coleta e preparação cuidadosa das amostras de cimento, garantindo a representatividade delas. Em seguida, realizou-se a preparação da pasta de cimento, respeitando os parâmetros estabelecidos para consistência e homogeneidade. Posteriormente, a pasta foi submetida a diferentes técnicas de caracterização para análise detalhada de suas propriedades. Esse processo metodológico assegurou a obtenção de dados consistentes e confiáveis para o estudo.



Figura 16 – Fluxograma da pesquisa. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024)

4.3 Preparação das amostras de cimento

As amostras selecionadas (Figura 17) de cimento Portland (CP) foram preparadas com cimento do tipo CP-V ARI, que não inclui materiais pozolânicos e pode conter no máximo 5% de material carbonático (de acordo com a NBR 16697:2018). A baixa presença de materiais cimentícios suplementares (SCMs) na composição do CP-V ARI possibilita a obtenção de amostras que contêm maiores quantidades de clínquer, permitindo uma avaliação mais precisa do teor de clínquer nas propriedades microestruturais e no polimorfismo do cimento.

Uma vez coletadas as amostras, foi realizado o processo de quarteamento para obter amostras mais representativas do padrão industrial. Essas amostras foram então cuidadosamente embaladas a vácuo para evitar o contato com o CO₂ atmosférico.



Figura 17 – Amostras de cimentos. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

4.4 Preparação das pastas de cimento

Para a produção de todas as pastas de cimento, foi usada uma relação água/cimento (a/c) fixa de 0,28, que corresponde à consistência normal, de acordo com as normas

brasileiras ABNT NBR 16606 (2018) (semelhante à UNE-EN 196-3). Após a produção, as pastas foram armazenadas em embalagens a vácuo em sacos de polietileno até atingirem a idade suficiente para serem submetidas aos testes descritos nas seções a seguir (Figura 18). No final de cada idade, as amostras foram submetidas à moagem manual (almofariz de ágata com pistilo) para obter partículas com tamanho inferior a 0,045 mm.

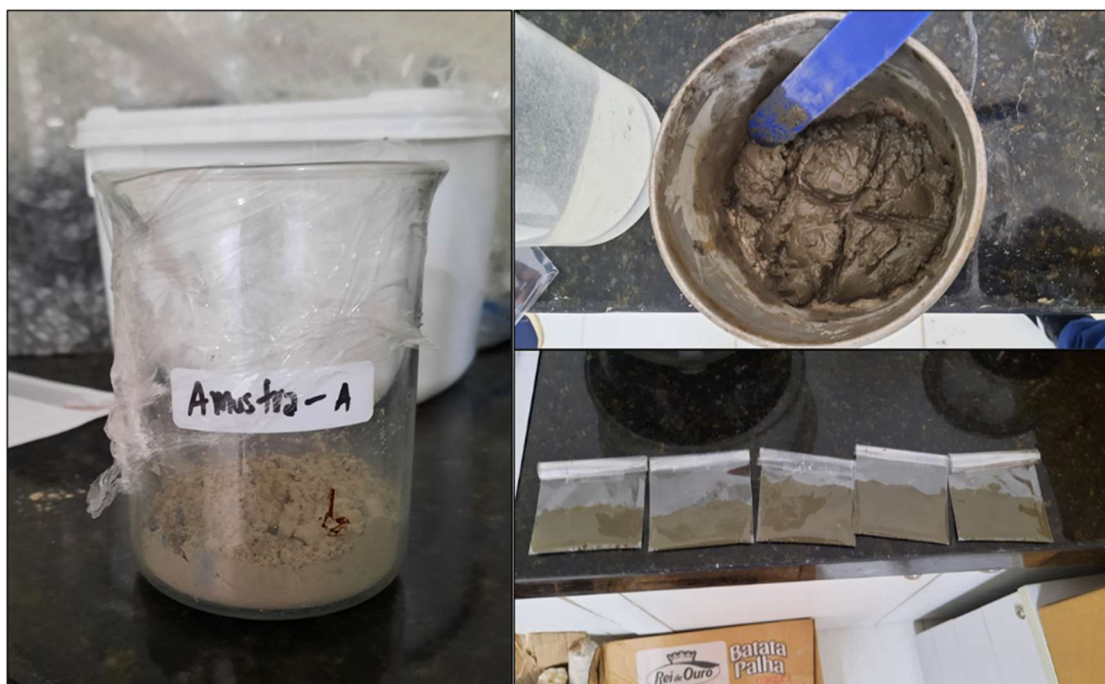


Figura 18 – Preparação das pastas de cimento. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

4.5 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A técnica de fluorescência de raios X (XRF) foi usada para realizar a caracterização química das amostras de cimento. Para isso, foi utilizado um espectrômetro Axios Max da PANalytical (Figura 19), e os resultados são apresentados como porcentagem de óxidos, utilizando pastilhas fundidas. As amostras foram preparadas de acordo com o método de moldagem, com base no procedimento adotado pela norma brasileira ABNT NBR 14656 (2001).



Figura 19 – Espectrômetro PANalytical. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

4.6 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de difração de raios X (DRX) foi realizada para caracterizar o clínquer nas amostras de pó, bem como os produtos de hidratação do cimento Portland nas primeiras idades de 0, 1, 3, 7 e 28 dias. A amostra de pó obtida conforme mostrado na Figura 20 foi armazenada em um tubo eppendorf e transportada para o DRX.



Figura 20 – Preparação das amostras para DRX – Desagregação, peneiramento e material para ensaio. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

A análise de DRX foi realizada usando um difratômetro BRUKER, modelo D8, com uma varredura de 5° a 65° (2θ), a 30 mA e 30 kV, com radiação CuKα, com um passo angular de 2θ a uma velocidade de 1° / minuto. A análise quantitativa pelo método de Rietveld foi realizada nas estruturas dos polimorfos usando o software DIFFRAC.TOPAS, de acordo com os seguintes modelos de fase (Tabela 4).

Tabela 4 – Fases e parâmetros instrumentais (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

Fases	Fórmula química	Código ICSD / Referência
C ₃ S M ₁ Fernandes	Ca ₃ SiO ₅	(FERNANDES et al., 2020)
C ₃ S-M ₃ DeLaTorre	Ca ₃ SiO ₅	94742
C ₂ S-Oalfa Mummer	Ca ₂ SiO ₄	81097
C ₂ S-Mbeta Mummer	Ca ₂ SiO ₄	81096
C ₃ A-C Mondial	Ca ₃ Al ₂ O ₆	1841
Ferrite-O Colville	Ca ₂ AlFeO ₅	9197
Periclase-C Taylor	MgO	104844
Gypsum-M DeLaTorre	CaSO ₄ .2H ₂ O	151692
Hemihydrate-M Bezou	CaSO ₄ .0.5H ₂ O	79528
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	31277
Calcite	CaCO ₃	80869
Ettringite GOETZ NEUBAUER	Ca ₆ Al ₂ (OH) ₁₂ (SO ₄) ₃ .2 6H ₂ O	155395
Portlandite	Ca(OH) ₂	15471
Parâmetros do instrumento		
Emission Profile (CuKα1*) (Å)		1.540596
Lynx-Eye		2.926516°
Voltage		40kv
Current		40mA
Primary and Secondary radius (mm)		280
Divergence Slit Width (mm)		6
RS length (mm)		12
Source length (mm)		12
Sample length (mm)		15
Primary and Secondary Soller (°)		2.5
Background Polynomial Order		5 th

(*) Focusing Ge-crystal (Johanson type) reflection 111

A qualidade dos refinamentos de Rietveld foi avaliada de acordo com *goodness of fit* (GOF) e *weighted profile residual* (Rwp), de acordo com as seguintes equações (1) e (2):

$$GOF = \sum_i^n \frac{[y_i(obs) - y_i(calc)]^2}{N - P} \quad (1)$$

$$Rwp = \sum_i^n \frac{[w_i[y_i(obs) - y_i(calc)]]^2}{w_i[y_i(obs)]^2} \quad (2)$$

Em que $y_i(obs)$ representa o padrão de difração observado, $y_i(calc)$ é o padrão de difração calculado, N é o número total de observações, P é o número de parâmetros e w_i é um peso apropriado atribuído a cada padrão de difração observado (DINNEBIER; MÜLLER, 2012).

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva (MEV-EDS)

O MEV-EDS foi usado para investigar a microestrutura dos compósitos hidratados aos 7 e 28 dias de idade. Para preparar as amostras para a microscopia eletrônica de varredura combinada com a espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS), foi usada a técnica de superfície polida (Figura 21), na qual as amostras foram embutidas em resina até o endurecimento por 24 horas e, em seguida, passadas em lixas n° 400, n° 600, n° 1200, n° 1500 e n° 2000 e, por fim, polidas até uma pasta de diamante de 1/4µm. O microscópio utilizado foi o FEI Quanta 450, equipado com um detector de EDS Bruker de 30 mm² (Figura 22).

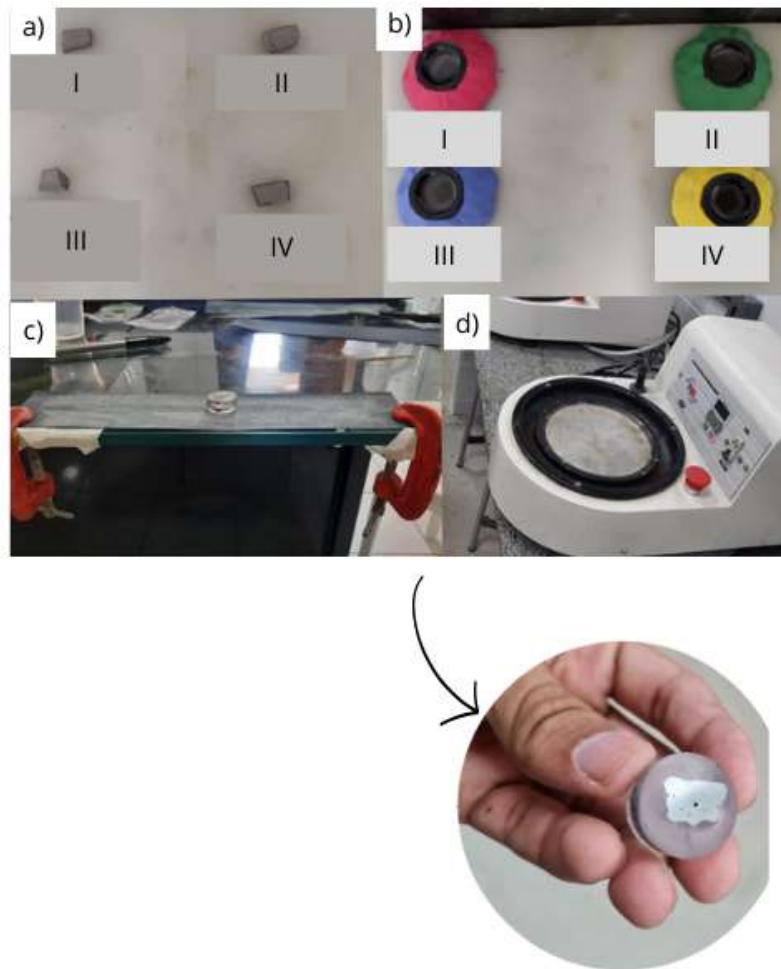


Figura 21 – Preparação das amostras para o MEV/EDS: a) amostras fracionadas; b) embutimento na resina, c) Lixamento, d) Polimento e Amostra finalizada.
(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

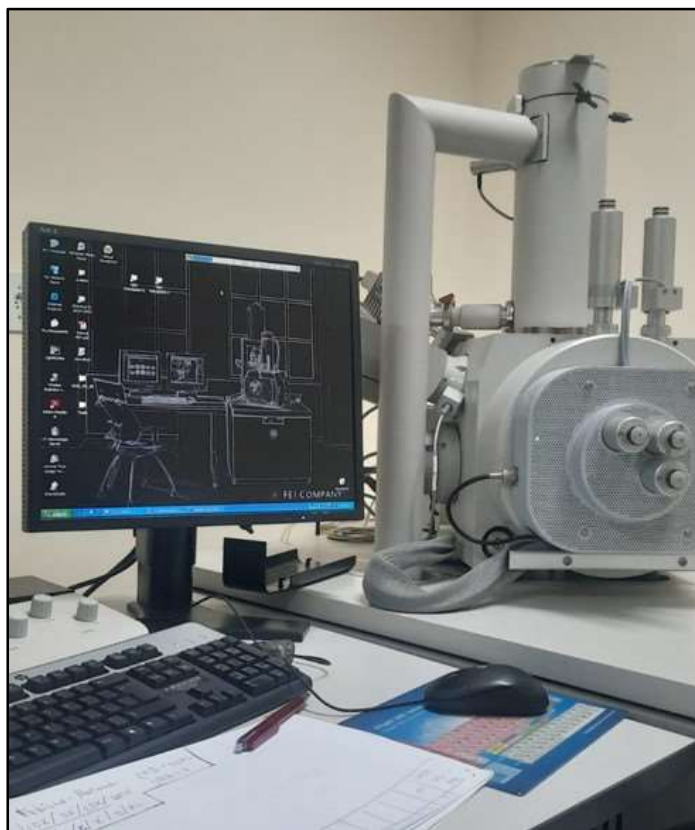


Figura 22- Microscópio eletrônico de varredura – MEV.
(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

O foco do estudo do MEV/EDS foram as regiões hidratadas e os grãos de clínquer ainda não hidratados. A partir dessas áreas, aplicou-se a técnica de Spot Analysis para investigação detalhada. Essa abordagem permitiu a caracterização química e estrutural das fases presentes. Os resultados forneceram insights sobre o processo de hidratação do clínquer.

4.8 Análise térmica (TG-DTG)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para caracterizar as variações de massa e os eventos térmicos do cimento anidro e das pastas hidratadas e para verificar seus constituintes nas idades de 0, 7 e 28 dias. As amostras foram submetidas à mesma preparação que as análises de DRX.

Para isso, uma amostra de aproximadamente 50 mg de material em pó foi transferida para um cadinho de alumina sem tampa e, em seguida, aquecida da temperatura ambiente até 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob uma atmosfera de argônio e com

uma taxa de fluxo de gás de 50 ml/min. A TGA foi realizada com um analisador termogravimétrico modelo SDT 650.

A técnica utilizada permitiu quantificar os teores de portlandita e calcita com base na derivada das curvas termogravimétricas. A portlandita foi analisada na faixa de 450°C a 550°C, onde ocorre sua decomposição. A calcita foi quantificada entre 600°C e 1000°C, correspondente à sua decomposição térmica. A abordagem considerou as variações na taxa de perda de massa nessas regiões. Essa metodologia possibilitou uma análise precisa da composição mineralógica.

4.9 Análise estatística usando regressão multivariada e ANOVA

A análise estatística foi conduzida utilizando regressão multivariada para avaliar o impacto conjunto de múltiplas variáveis independentes sobre o teor de portlandita, a variável dependente. Nesse caso, as variáveis independentes analisadas foram o teor de M1 (Eq. 4), C₃S (Eq. 5) e CC (Eq. 6). Essa abordagem permitiu quantificar o efeito individual de cada variável enquanto considerava suas interdependências, proporcionando maior precisão na análise do comportamento observado.

Foi aplicada a análise de variância (ANOVA), que testou a significância das diferenças associadas aos níveis das variáveis independentes. Esse procedimento verificou se as variações no teor de portlandita eram efetivamente atribuídas às alterações nos teores de M₁, C₃S e CC, ou se resultavam de fatores aleatórios. Assim, a ANOVA reforçou a robustez e validade dos resultados obtidos pela regressão multivariada.

A combinação dessas técnicas estatísticas possibilitou uma compreensão detalhada dos fatores que influenciam a formação da portlandita, permitindo analisar tanto os efeitos isolados quanto as interações entre as variáveis, o que fornece suporte para otimizar os parâmetros relacionados ao processo.

VARIÁVEL DEPENDENTE:

- Taxa de variação do teor de portlandita por dia: $\Delta P = \frac{P_m - (P_{m-n})}{m-n}$ (3)

VARIÁVEIS INDEPENDENTES:

- Taxa de variação do M₁ por dia: $\Delta M_1 = \frac{M_{1m} - (M_{1m-n})}{m-n}$ (4)

- Taxa de variação do C₃S por dia: $\Delta C_3S = \frac{C_3S_m - (C_3S_{m-n})}{m-n}$ (5)

- Taxa de variação do teor de clínquer por dia: $\Delta CC = \frac{CC_m - (CC_{1\ m-n})}{m-n}$ (6)

Onde: P representa a portlandita, M₁ indica o polimorfo, C₃S refere-se à alita, CC corresponde ao clínquer, e *n* e *m* são a idade anterior e posterior do teste, respectivamente (0, 1, 3, 7 e 28). Todos os teores são expressos em porcentagem.

Após determinar as variáveis individuais, a análise estatística foi realizada por meio de regressão multivariada e análise de variância (ANOVA), de acordo com a equação (7):

$$\Delta P = a \cdot \Delta \text{Ind. Var} + b \quad (7)$$

ΔP : Taxa de variação de portlandita por dia;

$\Delta \text{Ind. Var}$: ΔM_1 , ΔC_3S e ΔCC .

O valor F de cada modelo foi determinado de acordo com a equação 8:

$$F = \frac{\frac{SS_{regression}}{df_{regression}}}{\frac{SS_{error}}{df_{error}}} \quad (8)$$

Na análise de regressão, SS_{regression} representa a variabilidade explicada pelas variáveis independentes, enquanto SS_{error} representa a variabilidade não explicada. Os graus de liberdade da regressão *df_{regression}* correspondem ao número de variáveis independentes, e o *df_{error}* é calculado como o número total de observações menos o número de variáveis independentes menos um (JOHNSON; WICHERN, 2007).

5 RESULTADOS

5.1 Análise de fluorescência de raios-x

A Tabela 5 apresenta a composição química dos cimentos Portland, determinada por meio da técnica de Fluorescência de Raio-X (FRX). Esta análise permite identificar a presença e a concentração dos principais óxidos.

Tabela 5 – Composição química das amostras de cimento Portland anidras. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

Amostr as	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	SO ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Perda ao fogo*
I	62.81	16.82	7.75	1.71	1.84	1.13	3.74	0.16	-	0.18	3.85
II	58.97	18.19	4.68	2.92	4.48	0.72	4.20	0.06	0.04	0.21	5.34
III	58.99	17.79	7.29	1.56	4.60	1.00	3.59	0.36	-	0.19	4.61
IV	60.75	18.99	4.43	3.94	3.22	0.42	2.82	-	0.18	0.23	4.97

*Perda ao fogo a 1000°C por 1h, conforme NBR NM18:2012

As variações nos teores dos principais óxidos (CaO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃) observadas na Tabela 5 podem ser atribuídas às diferenças nas matérias-primas e nos processos de fabricação utilizados pelas diversas fábricas de cimento Portland. Cada fábrica emprega fontes minerais e métodos de produção distintos, o que resulta em composições químicas ligeiramente variadas entre as amostras. Apesar dessas variações, a presença equilibrada desses óxidos é fundamental para garantir as propriedades desejadas no cimento, como resistência e durabilidade.

Além disso, os resultados referentes ao teor de perda ao fogo mostram que todos os cimentos analisados estão em conformidade com os requisitos estabelecidos pela norma NBR 16697 (2018), com valores inferiores ao limite máximo de 6,5%. Isso indica que os processos de produção nas diferentes fábricas estão adequados no que diz respeito à pureza e estabilidade térmica do material, assegurando que o cimento final não apresente níveis elevados de impurezas ou materiais voláteis que possam comprometer seu desempenho.

Com base na composição química dos cimentos, foram calculados o fator de saturação de cal (LSF), a proporção de sílica (SR) e a proporção de alumina (SR) (Tabela 6). Esses parâmetros proporcionam uma melhor compreensão da variação de cada elemento químico nas amostras de cimento.

Tabela 6: fator de saturação de cal (LSF), a proporção de sílica (SR) e a proporção de alumina (AR). (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

Amostras	LSF*	SR**	AR***
I	1,09	1,78	4,53
II	1,01	2,39	1,60
III	0,99	2,01	4,67
IV	1,00	2,27	1,12

* LSF= $\text{CaO}/(2,8\text{SiO}_2 + 1,2\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65\text{Fe}_2\text{O}_3)$

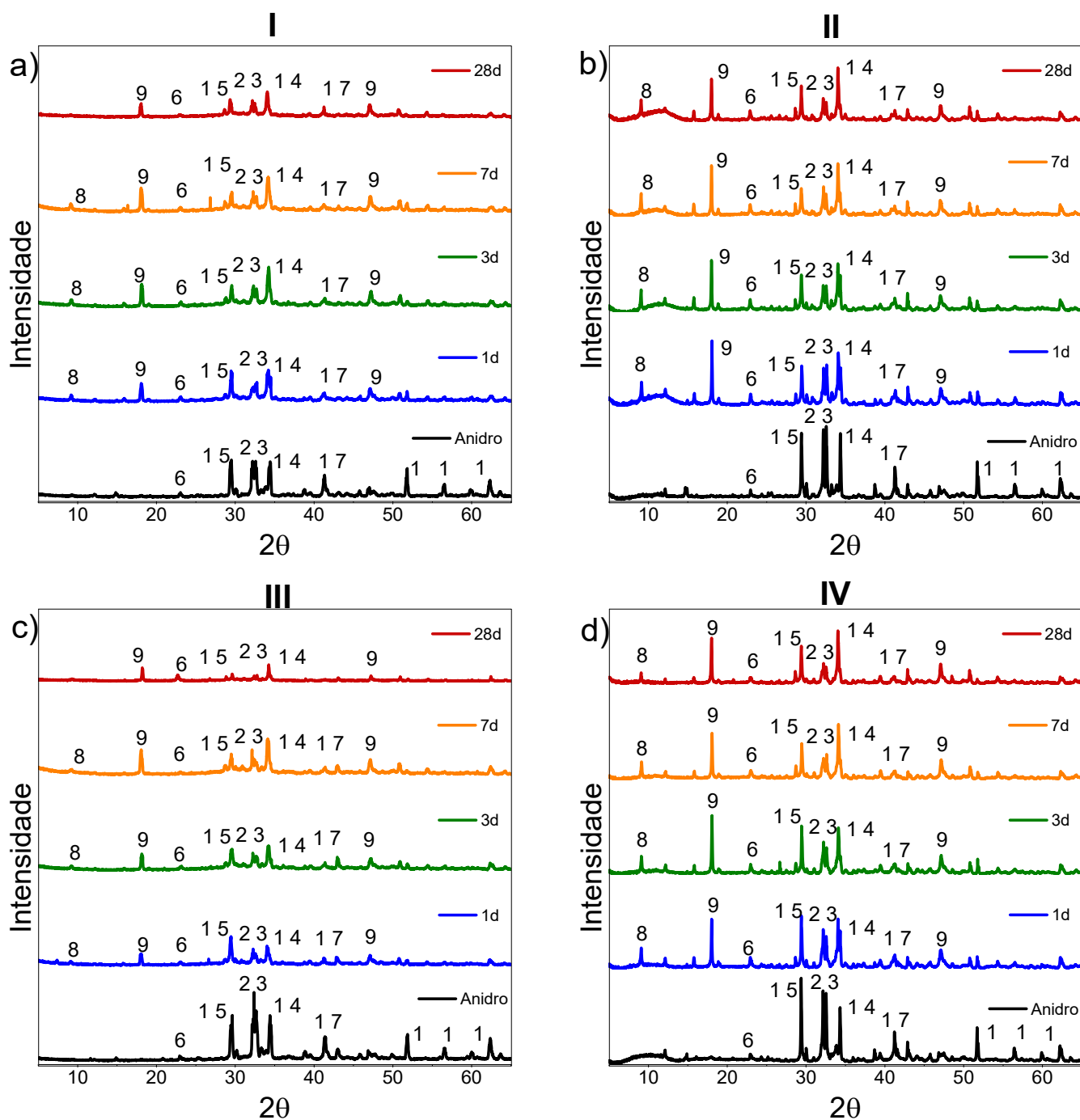
** (SR) = $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$

*** (AR) = $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$

Com base nas variáveis analisadas, a amostra I apresentou valores de LSF ligeiramente mais altos e SR mais baixos, enquanto as amostras I e III, e as amostras II e IV, apresentaram valores de AR semelhantes, respectivamente.

5.2 Análise de difração de raios-x (DRX)

Os difratogramas estão apresentados na Figura 23, onde são exibidos os padrões dos cimentos anidros (parte inferior) e hidratados após 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação (de baixo para cima). Essas informações são fornecidas para as quatro amostras (a a d).



Legenda: 1- C_3S ; 2- C_2S ; 3- C_3A ; 4- C_4AF ; 5-CALCITA; 6-GIPSITA, 7-MgO; 8-ETRINGITA; 9-PORLANDITA.

Figura 23- DRX dos cimentos anidros e hidratados: a)I, b)II, c)III e d)IV. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

Para a amostra anidra, foi identificada a presença das principais fases do clínquer: C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF e MgO. Os outros constituintes, como a cal livre (CaO) e o gesso ($CaSO_4$), apareceram discretamente acima do ruído de fundo.

Para as pastas hidratadas (1d, 3d, 7d e 28d), verificou-se que as reações de hidratação se desenvolveram de forma bastante semelhante entre as amostras no que se refere às suas fases. As anidras restantes ainda eram detectáveis como uma indicação de diferentes graus de hidratação. Os principais produtos hidratados identificados foram portlandita, etringita e picos relacionados ao carbonato de cálcio também foram identificados, principalmente devido à presença de filler calcário nos cimentos anidros.

A análise detalhada de todos os intervalos angulares das fases M_1 e M_3 pode ser feita dentro da janela entre 51° e 53° (Figura 24), corroborando os picos característicos do polimorfo M_1 (COURTIAL et al., 2003). Essa observação é confirmada pelo refinamento estrutural, que indica que a presença da fase M_3 é bastante discreta nas amostras, enquanto a fase M_1 é predominantemente mais significativa.

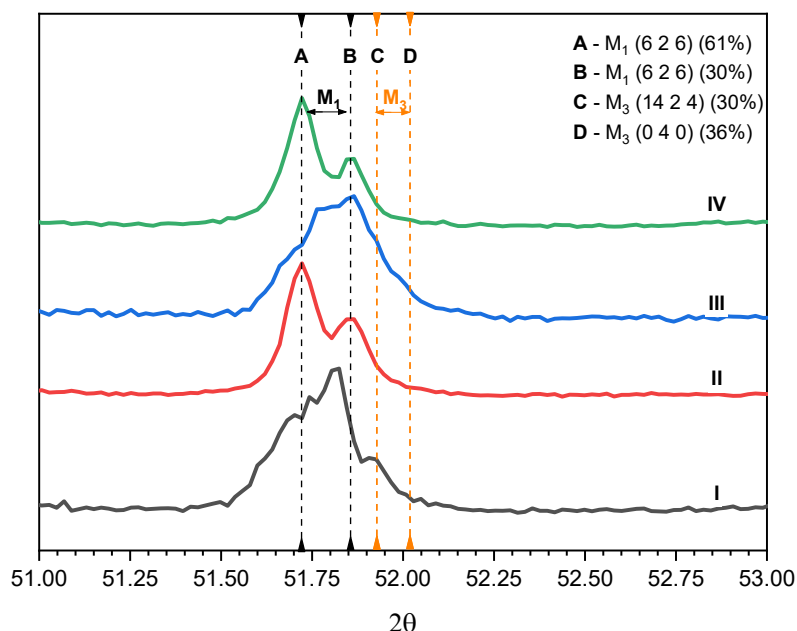


Figura 24- Janela angular do polimorfismo da alita. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

Embora essa janela angular ajude a identificar diferenças entre os polimorfos M_1 e M_3 da alita, como pode ser visto pelas linhas tracejadas que representam as linhas de Bragg da superestrutura. Os espectros demonstram claramente a predominância do polimorfo M_1 do C_3S em todas as amostras.

A quantificação das fases cristalinas foi realizada por meio do refinamento estrutural, permitindo uma análise detalhada das estruturas presentes nas amostras. Esse método possibilita uma avaliação mais precisa das fases, como será abordado na próxima seção. Os

resultados obtidos oferecem uma compreensão mais profunda da composição mineralógica do material.

5.3 Refinamento de Rietveld

O cimento hidratado é um material policristalino, caracterizado pela sobreposição dos principais picos de suas fases cristalinas. A análise dos difratogramas revelou essa sobreposição, essencial para a quantificação dos polimorfos presentes na alita. Portanto, o refinamento das amostras pelo método de Rietveld torna-se indispensável para aumentar a precisão na análise dos resultados, que estão apresentados na Figura 25 e Tabela 7.

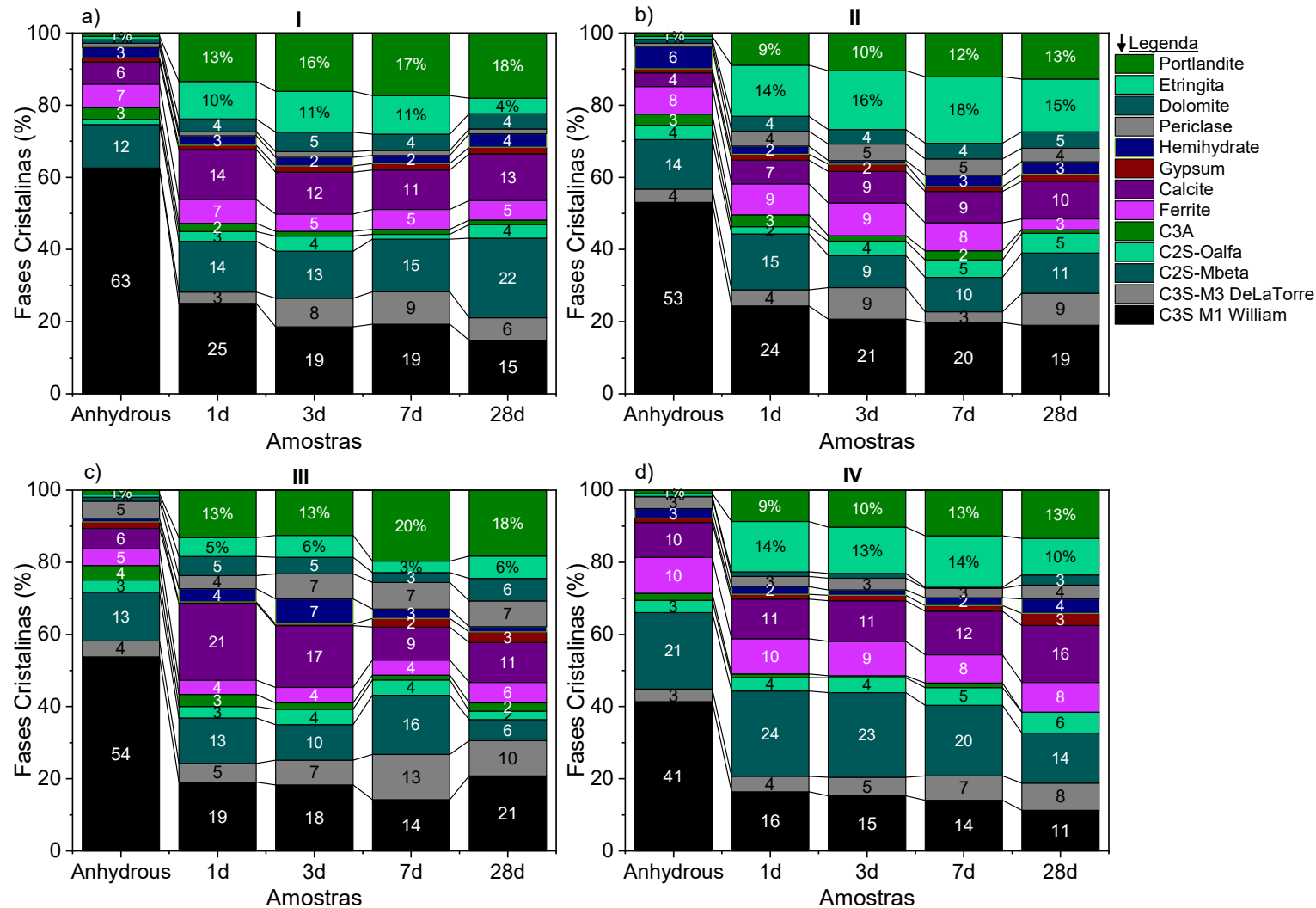


Figura 25- Refinamentos Rietveld do DRX: a)I; b)II; c)III; d)IV.
(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

Tabela 7 - GOF e RWP (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

Amostras	I		II		III		IV	
	RWP	GOF	RWP	GOF	RWP	GOF	RWP	GOF
Anidro	14,00	1,70	8,65	2,38	14,35	1,83	8,88	2,51
1 d	14,92	1,88	9,52	3,09	16,18	1,78	8,95	2,69
3 d	15,52	2,00	10,94	3,16	14,43	1,75	10,41	2,88
7 d	15,88	2,06	9,78	2,95	15,75	2,10	9,81	2,66
28 d	16,30	1,79	9,32	3,02	20,18	1,52	9,88	2,90

Apesar de todas as amostras apresentarem fases anidras e hidratadas semelhantes, a quantificação dessas fases variou conforme o teor de clínquer e o tempo de hidratação. Essas variações afetam diretamente as propriedades finais do cimento. Portanto, é fundamental controlar esses fatores para garantir o desempenho adequado do material em diversas aplicações.

Como os componentes anidros são gradualmente hidratados com o tempo, como esperado, o C_3S M_1 e o C_3A cúbico se hidrataram mais rapidamente do que outras fases, como C_2S e C_4AF . No primeiro dia de hidratação, há um rápido consumo das fases cristalinas mais reativas. O polimorfo M_1 se hidratou mais rapidamente do que o M_3 , com o consequente aparecimento de portlandita. Como o C-S-H é principalmente amorfo, ele só pode contribuir para o ruído e, portanto, não foi possível avaliar a quantificação por meio de DRX. Uma rápida redução de C_3A e gesso também pode ser detectada, seguida pela precipitação de etringita, conforme esperado.

A Figura 26 apresenta a porcentagem de fases cristalinas hidratadas em cada amostra de cimento analisada. Com (Clinker): Soma de todas as fases cristalinas hidratadas do clínquer; (C_3S): soma de todas as fases cristalinas hidratadas do C_3S e (C_3S - M_1): Soma de todas as fases hidratadas do polimorfo M_1 do C_3S .

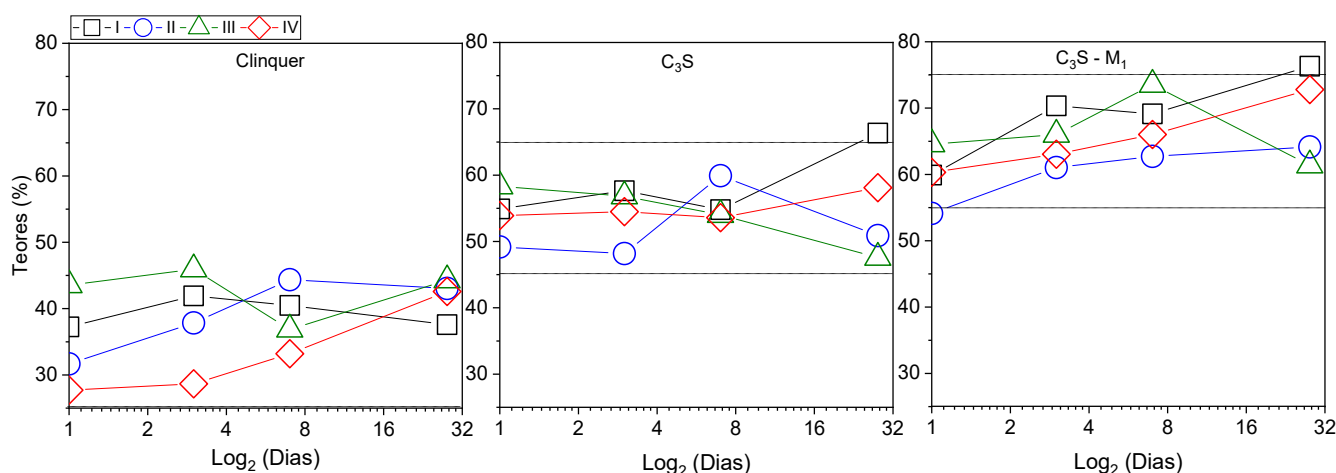


Figura 26- Variação do conteúdo hidratado ao longo do tempo.
(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

Com relação ao teor de clínquer (soma de todas as fases cristalinas do clínquer), a maioria dos cimentos não apresentou variação significativa ao longo do tempo estudado, hidratando aproximadamente $40,00 \pm 5,00\%$ desde o primeiro dia. No entanto, os cimentos III e IV, que apresentaram um leve aumento de hidratação de cerca de 10% entre 1 e 28 dias. Quando a hidratação do C_3S é considerada, a hidratação média ficou em torno de $55,00\%$ com maior dispersão de $\pm 10,00\%$. O cimento I, entretanto, apresentou um leve e consistente incremento de hidratação de mais 10%, variando de 55 a 65% entre 1 e 28 dias. Por outro lado, pode-se observar que o C_3S-M_1 é responsável pela maior porcentagem de hidratação ao longo do tempo. De fato, os cimentos I, II e IV seguiram uma tendência consistente, aumentando em 10% entre 1 e 28 dias, com exceção do cimento III.

No entanto, não foi observada nenhuma correlação com relação à variação da hidratação de C_3A , C_4AF ou C_2S com o tempo.

A Figura 27 mostra a variação do teor de portlandita em relação ao teor das fases do clínquer. Com a Soma de todas as fases cristalinas do clínquer à esquerda; soma de todas as fases cristalinas do C_3S ao centro e o Polimorfo C_3S-M_1 à direita.

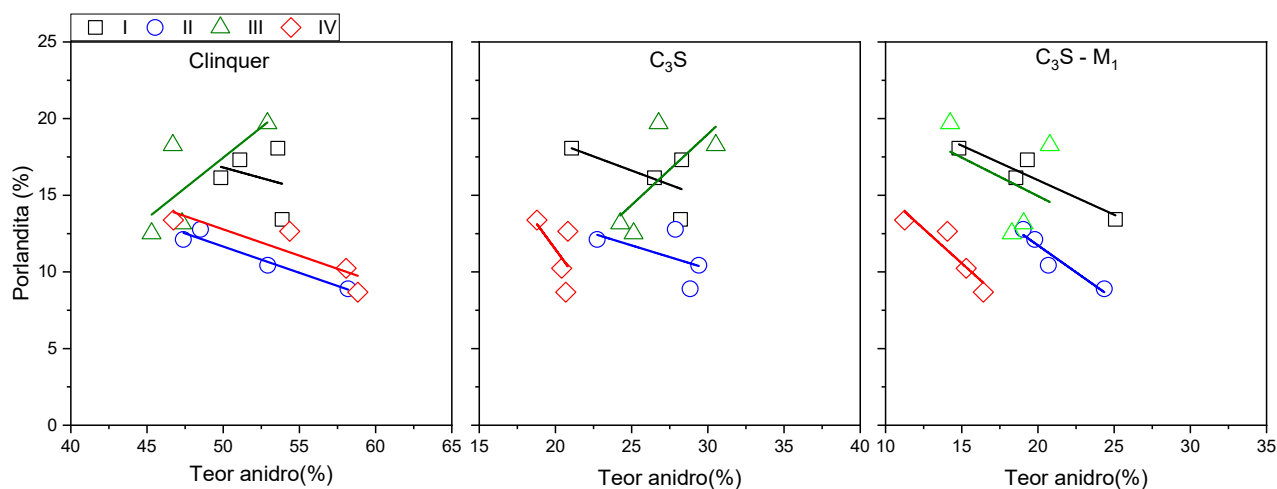


Figura 27- Teor de portlandita sobre o teor da fase cristalina do clínquer.
(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

Pode-se observar que a variação da portlandita é consistente apenas com a variação do teor de M₁ em todas as amostras de cimento, já que não é possível estabelecer nenhuma correlação com relação ao teor de clínquer ou de C₃S entre todas as amostras de cimento durante o tempo estudado.

A Figura 28 apresenta a relação entre as fases M₃ e M₁ no C₃S com o teor de portlandita, variando conforme a estrutura cristalina dos polimorfos. Entender essa relação é crucial para otimizar o desempenho dos materiais à base de cimento.

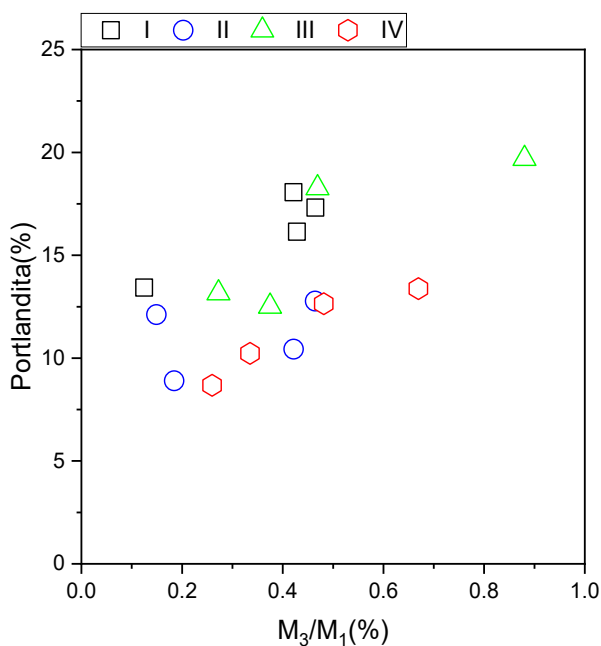


Figura 28- Teor de portlandita nos polimorfos C₃S Relação M₃/M₁.
(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

O conteúdo de portlandita aumentou à medida que a relação C_3S M_3/M_1 aumentou para todas as amostras de cimento. Essa observação pode parecer contraditória, pois a formação de portlandita ocorre como resultado da hidratação dos polimorfos C_3S . Como o M_3 não pode ser um produto da reação de hidratação, a explicação mais plausível para essa observação pode estar relacionada a uma cinética de hidratação mais rápida do M_1 nas primeiras idades, conforme mostrado na Fig. 25.

5.4 Análise termogravimétrica (TG-DTG)

A Figura 29 apresenta as curvas TG/DTG do cimento anidro e das pastas hidratadas aos 7 e 28 dias, evidenciando as transformações térmicas durante a hidratação. Essas análises permitem identificar as fases presentes e suas evoluções ao longo do tempo.

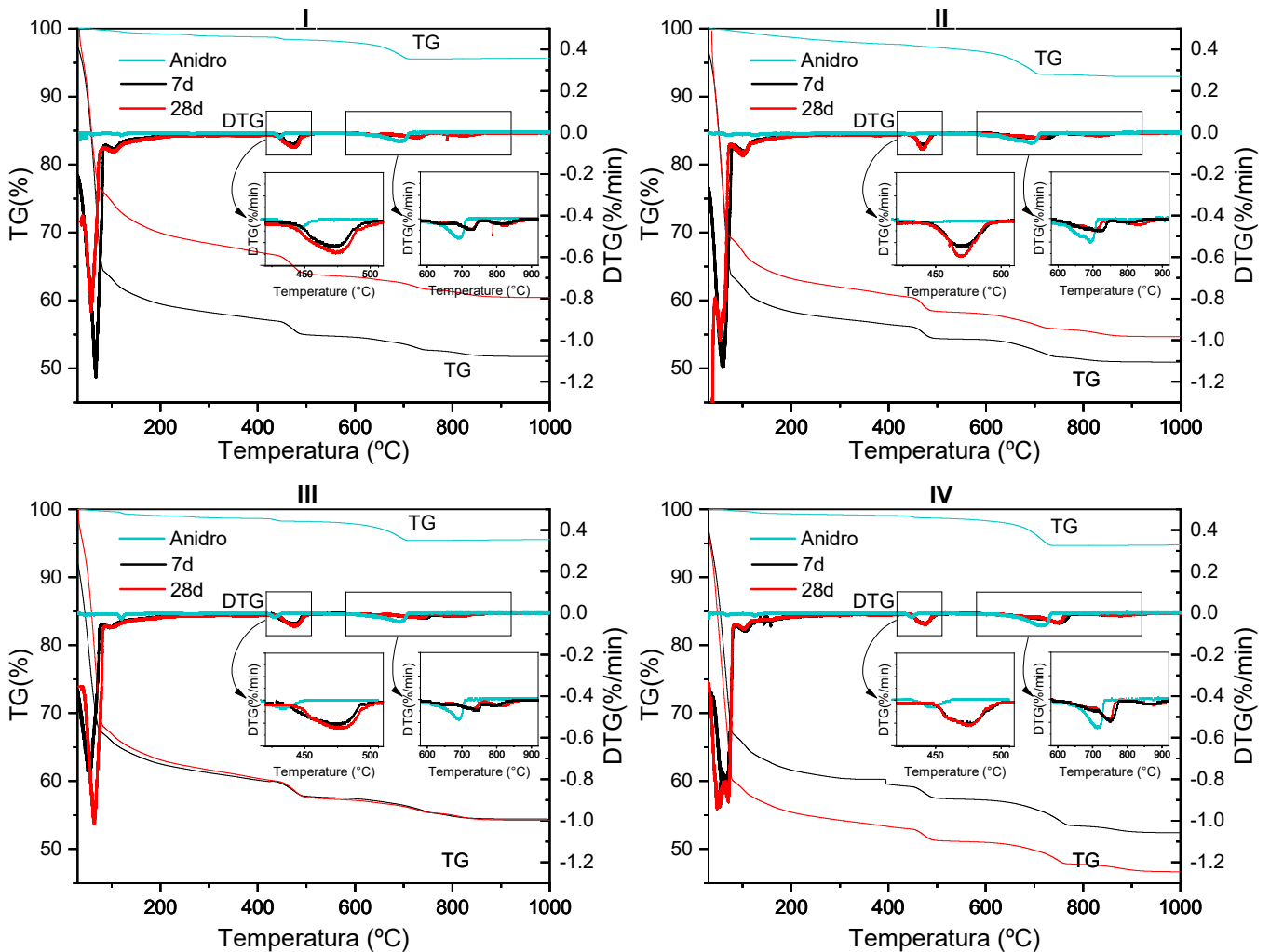


Figura 29- TG/DTA das amostras I, II, III e IV. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

Pode-se observar que a primeira variação na perda de massa ocorre entre 30° e 105°C, referindo-se principalmente à água livre (ANJOS et al., 2019). Posteriormente, os compostos cimentícios (C-S-H, etringita e monossulfato) foram desidratados entre 105°C e 200°C (ABDELLATIEF et al., 2023)(LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011). Outros dois eventos térmicos podem ser identificados entre 450-550°C e 600-1000°C, sendo atribuídos como a desidroxilação da portlandita Ca(OH)_2 e a descarbonatação do carbonato de cálcio (CaCO_3), respectivamente (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2018).

As perdas de massa dos principais compostos hidratados nas amostras analisadas foram determinadas com base nas faixas de temperatura mencionadas acima e calculadas de acordo com o balanço de massa de cada reação estequiométrica. A Fig. 30 mostra os resultados de perda de massa das pastas analisadas.

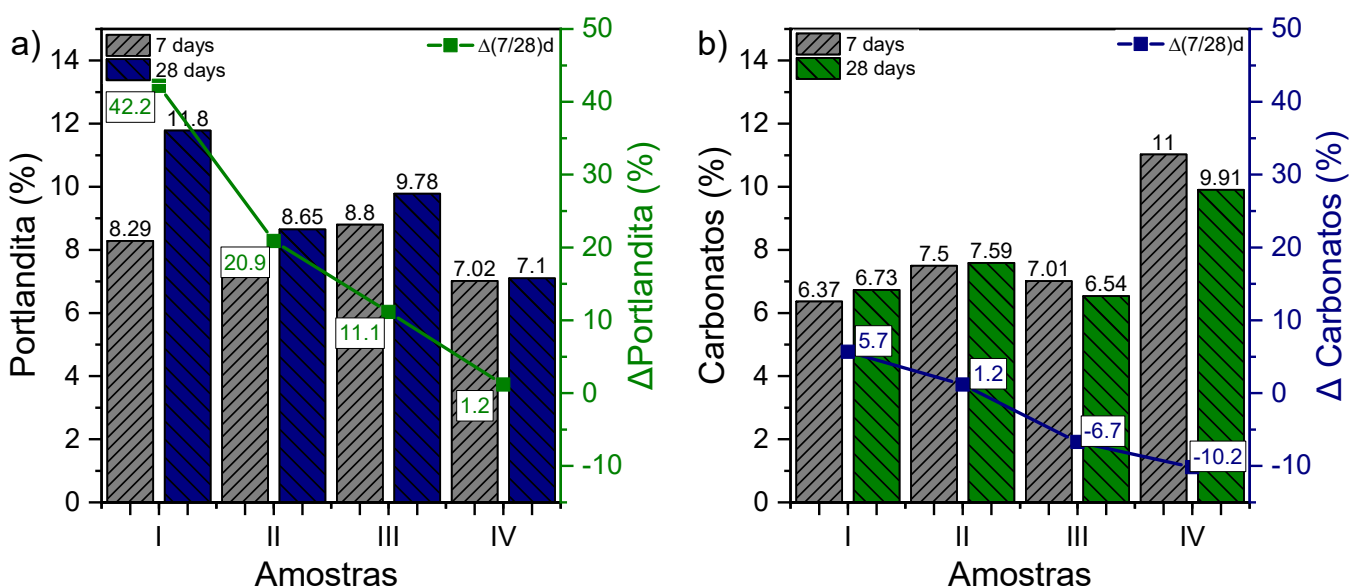


Figura 30- Quantidade de fases obtidas por TGA: a) Portlandita e b) Carbonatos. (escala à esquerda): porcentagem de fase; (escala à direita): variação da porcentagem de fase entre 7 e 28 dias. (Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

Com relação à portlandita (Figura 30(a)), as quantidades aumentaram de 7 para 28 dias, o que é esperado devido às reações de hidratação, ou seja, há um aumento na quantidade de portlandita com o avanço das idades (BEAUDOIN; ODLER, 2019). A quantidade de calcita foi praticamente a mesma em ambas as idades analisadas, com exceção da IV, que apresentou valores mais altos do que as outras amostras e uma redução com o avançar dos dias, como mostra a Figura 30(b). Isso é uma indicação de que a carbonatação atmosférica foi quase insignificante para a maioria dos cimentos. Valores de teor mais altos do que os

encontrados por Rietveld podem ser justificados pela possibilidade da presença de alguma carbonatação amorfa. Em geral, o teor de clínquer não apresentou correlação significativa com a precipitação de portlandita, como também demonstrado pela análise de refinamentos de Rietveld (SUN; ZUNINO; SCRIVENER, 2024) (HERTERICH et al., 2022).

5.5 Análise microestrutural

5.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia com energia dispersiva (EDS)

A Fig. 31 apresenta as micrografias de imagem de elétrons retroespalhados das pastas, analisadas aos 7 e 28 dias. Observa-se a evolução microestrutural ao longo do tempo, com possíveis alterações na composição e na morfologia.

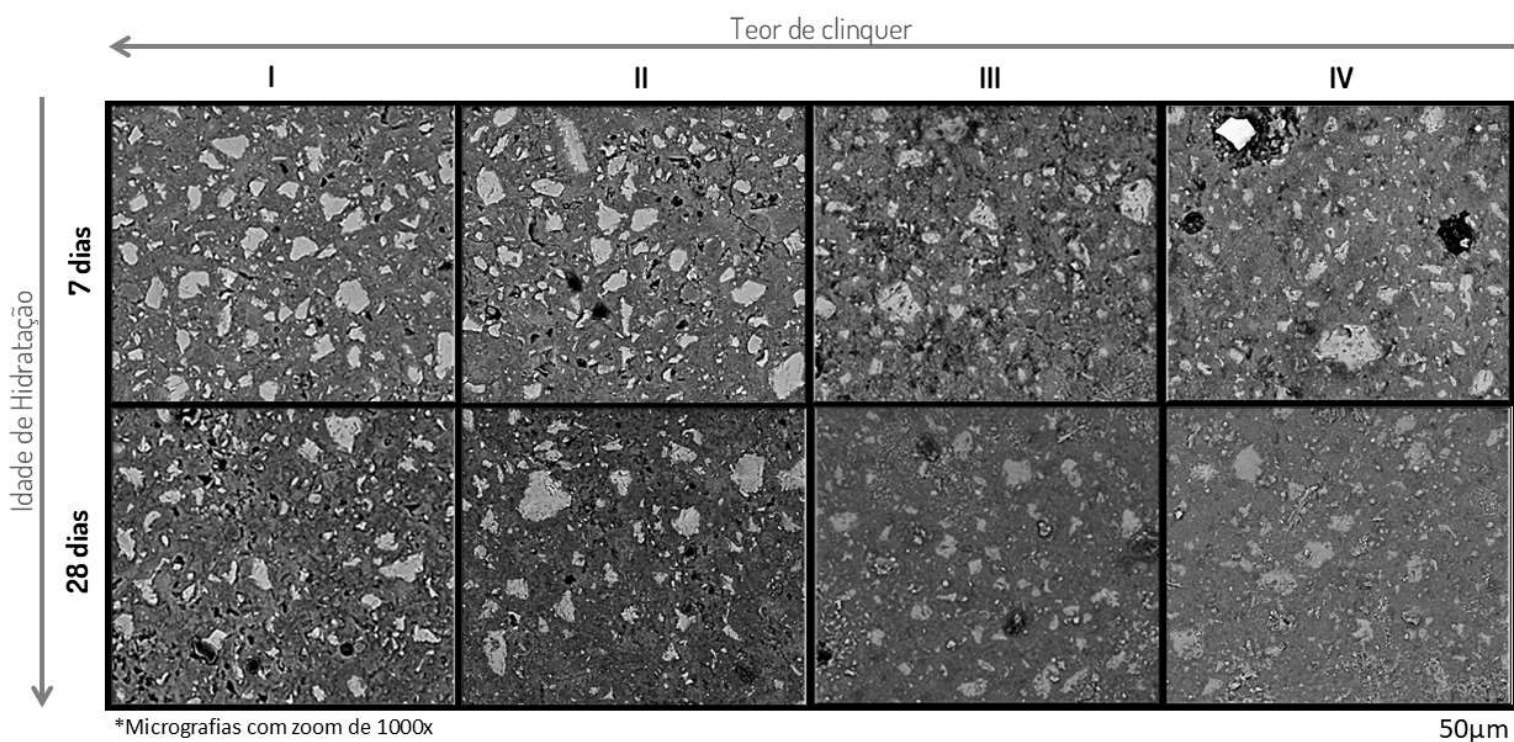


Figura 31- Micrografias de pastas com 7 e 28 dias de hidratação.
(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

A Fig. 31 mostra claramente três características: aglomerados em cinza claro; matriz em cinza mais escuro; aglomerados em preto sendo poros e defeitos. Em geral, poucas características detectáveis podem ser identificadas nas amostras de cada idade. Os

aglomerados pareciam semelhantes em tamanho, forma e quantidade nas amostras I, II e III e um pouco menores, menos numerosos e mais alongados na amostra IV. À medida que a idade avança, os grãos de aglomerados cinza claro se tornaram menores em quantidade, possivelmente menores, e a matriz se tornou mais turva e homogênea, como resultado da hidratação do clínquer.

A análise química EDS na matriz e nos grãos fornece detalhes mais profundos sobre os caminhos de hidratação em cada amostra, os quais serão discutidos nos próximos tópicos, focando nos sistemas Si-Ca-Al, Fe-Ca-Al e S-Ca-Al.

5.5.2 Sistema Si-Ca-Al

A Figura 32 apresenta a composição química do sistema Silício-Cálcio-Alumínio, obtida através da análise pontual de EDS na matriz das pastas de cimento aos 7 e 28 dias de hidratação.

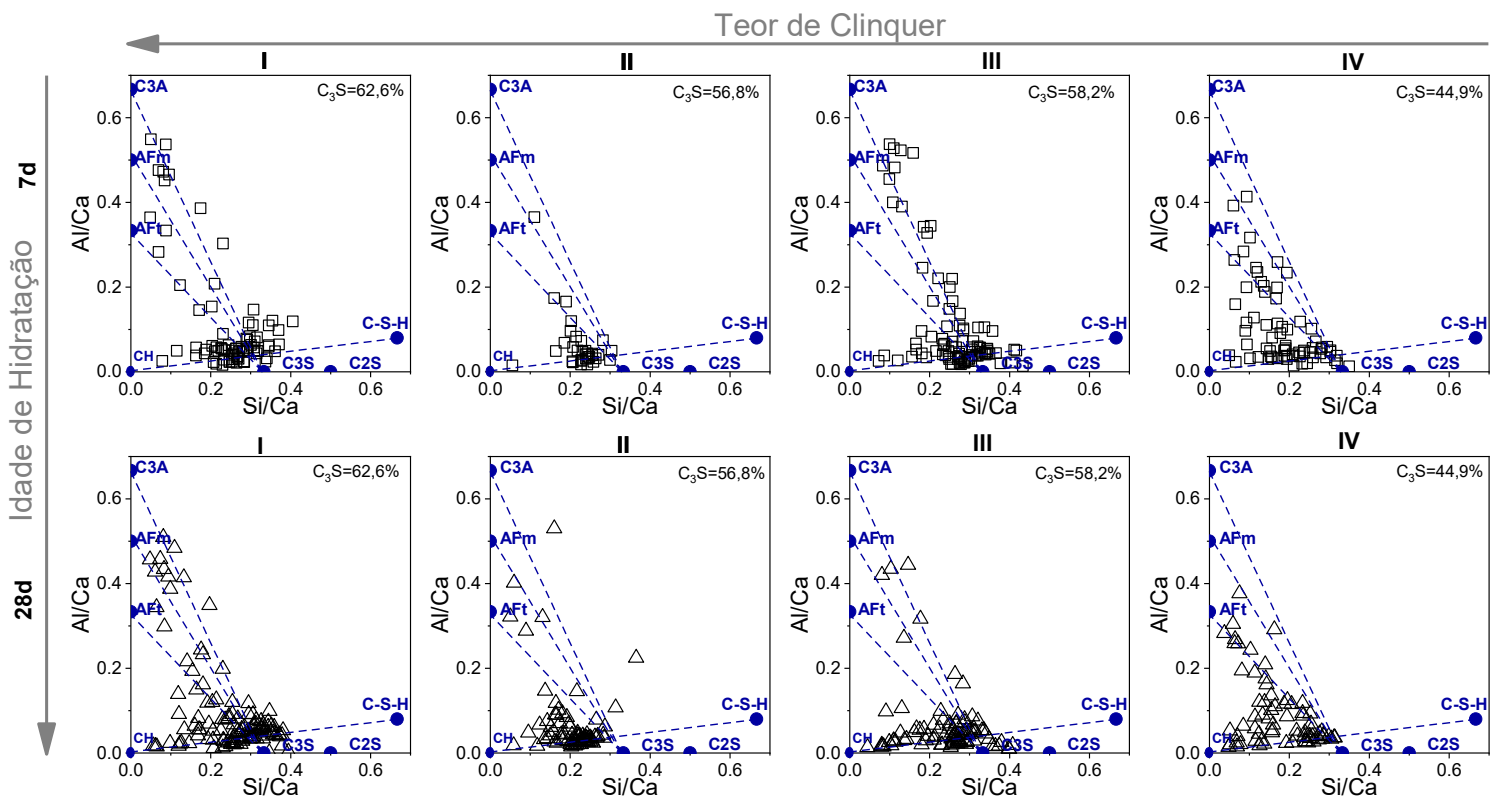


Figura 32- Gráficos do sistema Si-Al-Ca pontual da matriz de cada pasta em 7 e 28 dias.
(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

As composições das matrizes mostram proporções atômicas típicas consistentes com uma mistura de C-S-H, portlandita e alguma porção final da fase alita em todas as amostras. À medida que a idade avança, a composição do ponto parece se espalhar ao longo da linha C-S-H/Portlandita.

Aos 7 dias, a matriz mostrou uma composição consistente com uma mistura de C_3A e seus produtos hidratados AFm/AFt nas amostras I e III, com maior conteúdo de celita, onde apenas as fases AFm/AFt foram detectadas nas amostras II e IV. Aos 28 dias, a maioria das matrizes se hidratou com a formação de AFm e o esgotamento de AFt, como esperado, com exceção da amostra IV, na qual AFt permaneceu predominantemente em uma idade mais avançada (DILNESA et al., 2012).

5.5.3 Sistema Fe-Ca-Al

A Figura 33 mostra a composição química obtida pela análise pontual de EDS na região da matriz de cada pasta de cimento aos 7 e 28 dias de hidratação, dentro do sistema ferro-cálcio-alumínio.

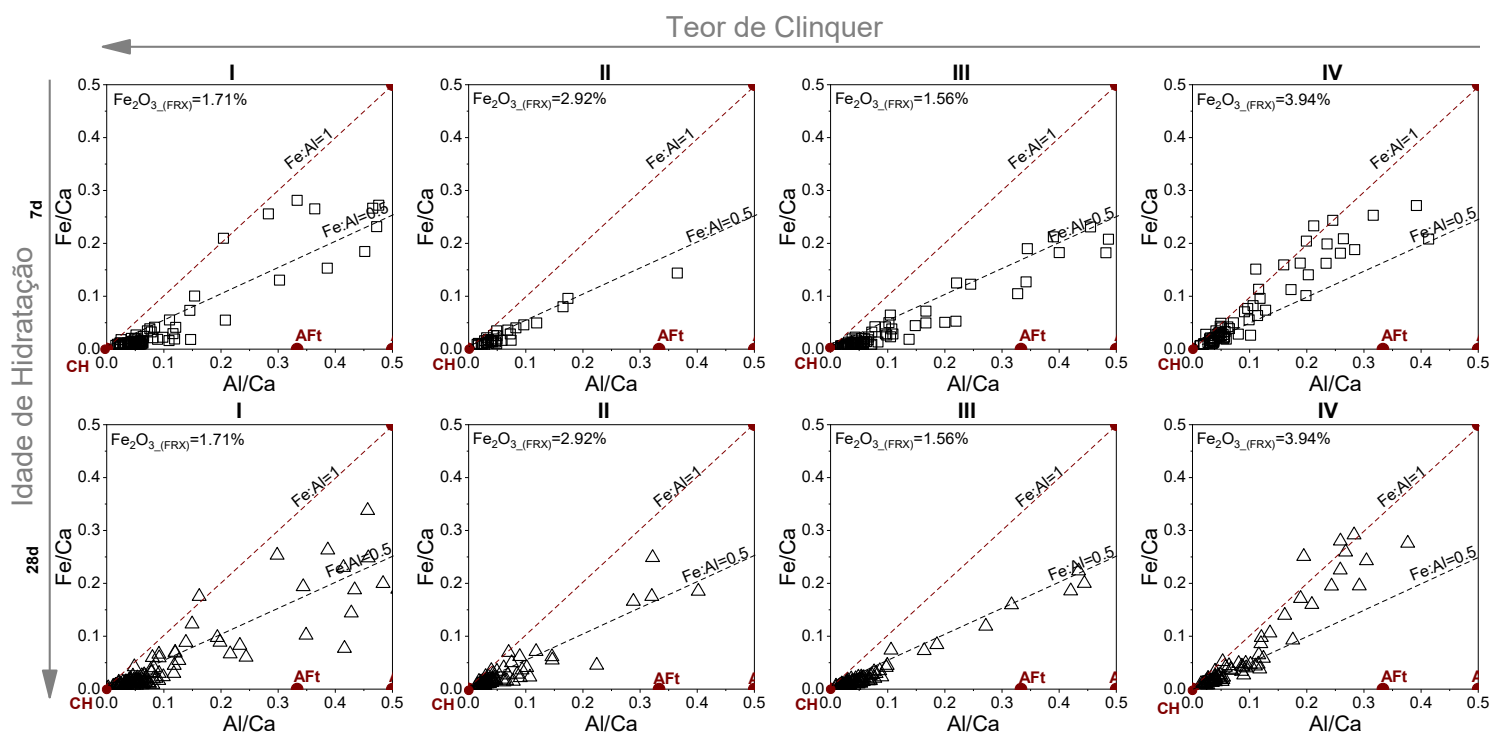


Figura 33- Gráficos do sistema Fe-Ca-Al das pastas em 7 e 28 dias.
(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

Durante o período de 7 a 28 dias, a distribuição está mais próxima das linhas observadas, indicando que o teor de ferro é consumido durante a hidratação. Os dados mostram que a hidratação formou fases consistentes com a linha de composição de substituição de ferro/alumínio, predominantemente para a relação ferro/alumínio=0,5, quando o teor de ferro é inferior a 3%. Para teores acima de 3% (amostra IV), as fases foram mais consistentes com a substituição isomórfica de ferro/alumínio igual a 1. Assim, durante o período de hidratação de 7 a 28 dias, pode-se observar que o teor de ferro tem uma influência significativa na distribuição das fases do material, sugerindo que há um consumo desse elemento durante o processo de hidratação pelas fases AFt/AFm, de acordo com (MÖSCHNER et al., 2008)(HUANG et al., 2019b).

5.5.4 Sistema S-Ca-Al

A análise de EDS também foi realizada com relação ao sistema enxofre-cálcio-alumínio em matrizes de pasta de cimento com conteúdo variável de clínquer, analisadas aos 7 e 28 dias de hidratação, conforme mostrado na Figura 34.

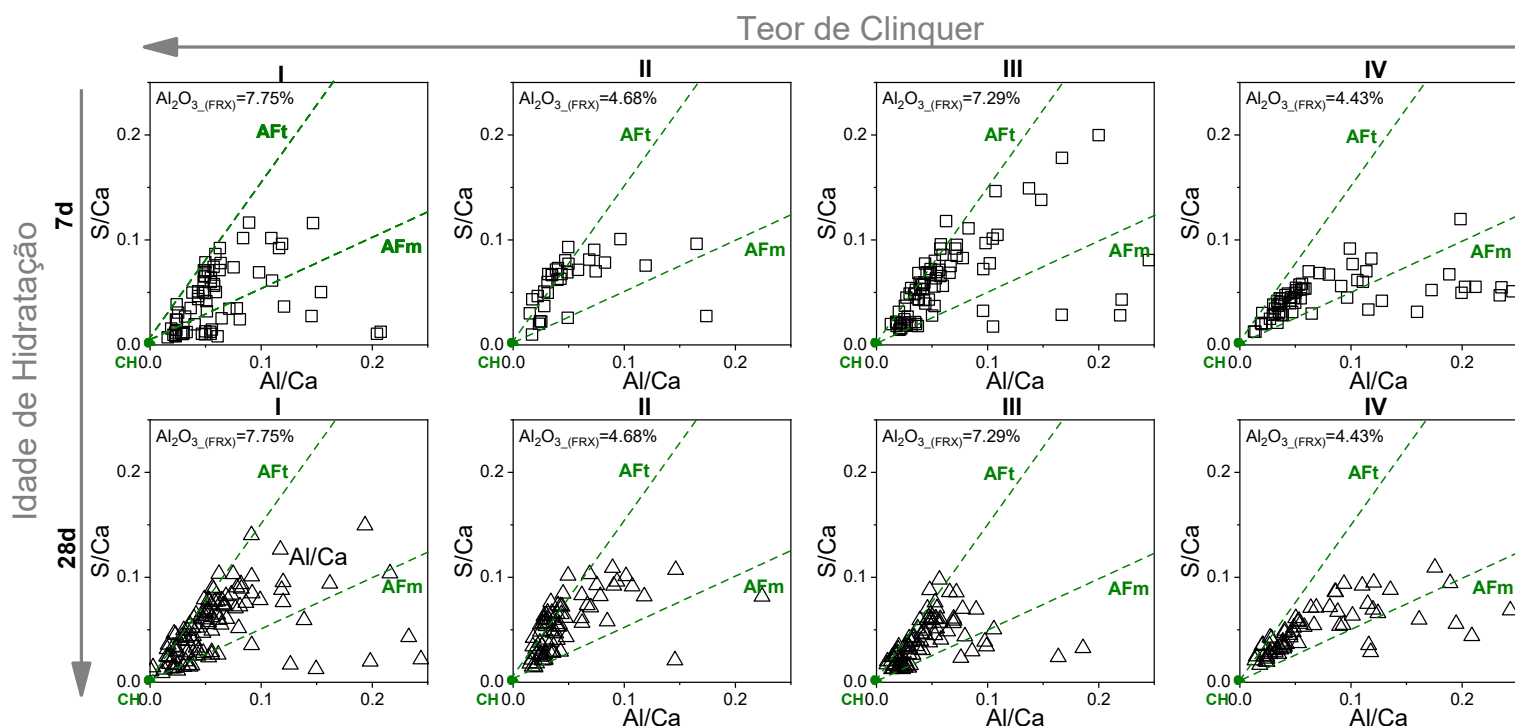


Figura 34- Gráficos do sistema S-Ca-Al das pastas em 7 e 28 dias.
(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

Pode-se observar que a composição química de todas as amostras é consistentemente agrupada entre as linhas de composição das fases sulfatadas (AFt e AFm), o que reforça a precisão da interpolação dos dados analisados. É importante observar que amostras como I e III, com teores de alumínio superiores a 5%, apresentaram ocorrências mais agrupadas ao longo da linha de composição AFt aos 7 dias. Posteriormente, aos 28 dias, foi observada uma migração desses aglomerados em direção à linha de composição AFm (HUANG et al., 2019b). Quando o teor de alumínio é inferior a 5%, como nas amostras II e IV, os pontos foram inicialmente concentrados na região AFm desde os estágios iniciais.

Portanto, pode-se observar que o teor de alumínio e enxofre tem uma forte influência na estabilização da etringita por um período mais longo. Esse padrão sugere uma dinâmica significativa na distribuição de fases no cimento durante todo o período de hidratação, indicando uma tendência nesse processo.

6 DISCUSSÕES

6.1 Os polimorfos M_1 e M_3 do C_3S na hidratação da Portlandita

A análise estatística usando ANOVA e o valor F, empregado para validação do modelo e avaliação da correlação entre as variáveis e a portlandita foram apresentados nos Apêndices A ao H, com um resumo das análises na Tabela 8.

Tabela 8 - Variação da variável simples com o teor de Portlandita ao longo do tempo
(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

Variáveis	Efeito	Prob>T	R ²	F Valor
M_1	0,31	0,00	0,99	838,00
CC	0,34	0,00	0,98	636,10
C_3S	0,33	0,00	0,97	564,20
C_2S	2,53	0,02	0,33	7,01
C_3A	6,44	0,03	0,39	4,12
C_4AF	4,25	0,20		

A análise estatística indica que a variação da fase M_1 ao longo do tempo mostra uma melhor relação com a variação da portlandita, conforme demonstrado por $F = 838,00$ e $R^2 = 0,99$, refletindo uma excelente correlação. A variação do teor de clínquer está em segundo lugar, com $F = 636,10$ e $R^2 = 0,98$, provavelmente devido à influência de outras presenças de fases que podem influenciar a formação de portlandita. O C_3S é classificado em terceiro lugar, com $F = 564,20$ e $R^2 = 0,97$, também mostrando bom ajuste, mas inferior ao M_1 e ao clínquer. As fases contendo alumínio e a belita não foram estatisticamente significativas para a variação da portlandita nas primeiras idades de hidratação.

Considerando que a quantificação do C_3S é frequentemente avaliada por meio de análise química FRX e microscopia óptica, pode-se perceber que é possível obter maior precisão usando modelos cristalinos aplicados à avaliação dos polimorfos. Como esses polimorfos só podem ser detectados e quantificados por meio de análises do tipo cristalográfica, como DRX, este estudo indica a necessidade dessa técnica nas fábricas para controle de qualidade.

Os dados fornecem evidências que indicam que a hidratação do clínquer ocorreu em torno de 50% durante as primeiras idades para todas as amostras de cimento. Enquanto o C_3S hidratou cerca de 60% nas primeiras idades, o polimorfo M_1 é responsável pela maior

porcentagem de hidratação, cerca de 80%, aumentando 10% em todas as amostras de cimento estudadas.

Considerando que, durante a hidratação do cimento, cerca de 40% corresponde a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e 60% a C-S-H em termos de massa molar (KUNTHER; FERREIRO; SKIBSTED, 2017)(GALMARINI; KUNHI MOHAMED; BOWEN, 2016), pode-se inferir que um aumento na formação de portlandita resulta em maior precipitação de C-S-H, desde que não ocorra carbonatação. Embora não tenha sido observada nenhuma tendência evidente com o teor de clínquer ou C_3S , a hidratação do M_1 se correlacionou diretamente com a formação de portlandita. Outra evidência que indica o papel dos polimorfos C_3S pode ser encontrada na Figura 28, na qual a formação de portlandita está diretamente relacionada ao aumento da relação M_3/M_1 . Como o M_3 é um reagente e não pode ser formado por hidratação, a explicação mais plausível para seu aumento pode ser encontrada na cinética mais alta de hidratação do M_1 para as primeiras idades, conforme relatado por (FERNANDES et al., 2020).

Portanto, a cinética de hidratação mais alta de M_1 no início da idade leva ao benefício de essa fase ser formada em uma temperatura mais baixa. Essa observação traz um aspecto relevante: a produção de clínquer pode ocorrer em temperaturas mais baixas devido ao polimorfo M_1 , resultando em ganhos significativos de eficiência energética e financeira com o benefício do aumento desse tipo de hidratação de OPC em idades iniciais (Fig. 35).

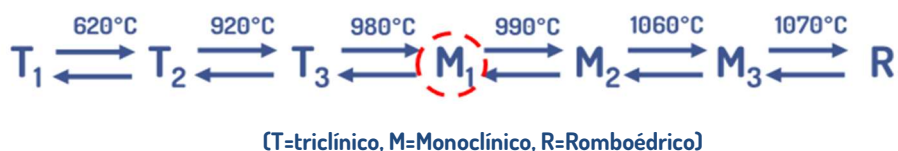


Figura 35- Representação do polimorfismo do C_3S com a temperatura.
(Fonte: Adaptado de Taylor, 1997).

As outras fases não mostraram uma correlação significativa com a portlandita durante a hidratação do cimento. A belita apresentou dois polimorfos neste estudo: ortorrômico (alfa) e monoclínico (beta) e não foi possível estabelecer nenhuma correlação com a formação de portlandita. A celita e a ferrita apresentaram apenas um polimorfo cada, cúbico e ortorrômico, respectivamente. Seus efeitos só puderam ser avaliados qualitativamente por meio de EDS na seção 5.5.3.

6.2 Influência das principais fases na composição da matriz das pastas de cimento hidratadas.

Descobriu-se que as composições das fases hidratadas são fortemente influenciadas pelo polimorfo M_1 da alita, pelo tipo de clínquer, pela quantidade de sílica e pela idade de hidratação. Os cimentos que continham mais polimorfos C_3S/M_1 tinham teores mais altos de clínquer, conforme mostrado pelo refinamento Rietveld (Figura 21), bem como uma quantidade maior de portlandita e, conseqüentemente, um teor mais alto de fases hidratadas, como C-S-H (FERNANDES et al., 2020). Da mesma forma, na análise pontual por EDS, o cimento com maior teor de clínquer (I) apresentou uma distribuição mais uniforme ao longo da linha que representa a portlandita, o C_3S e o C-S-H, conforme observado na Figuras 32. Por outro lado, os cimentos com o menor teor de clínquer se concentraram nas regiões de portlandita, C_3S e AFt, Figura 34.

O teor de ferro nos clínqueres influencia a formação das fases hidratadas do cimento de 7 a 28 dias, conforme indicado por FRX (Tabela 5), Rietveld (Figura 21) e EDS (Figura 33). Após a análise das três técnicas diferentes, observou-se que os cimentos apresentaram um padrão crescente de teor de ferro: III, I, II e IV, independentemente da técnica. A Figura 36 mostra a representação esquemática da etringita, destacando a substituição isomórfica do alumínio pelo ferro. Especificamente, são mostradas as substituições de 0,5 e 1,0 de alumínio por ferro nas estruturas AFt/AFm.

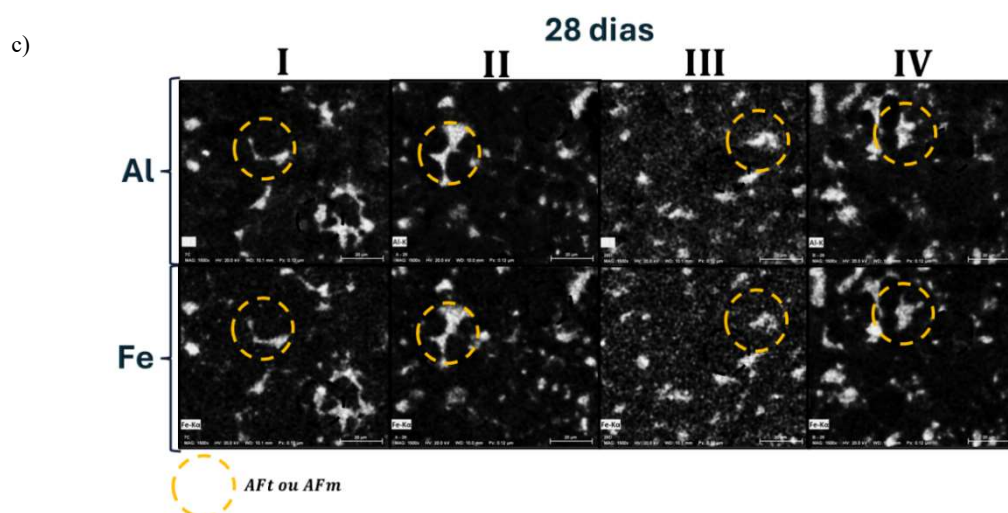
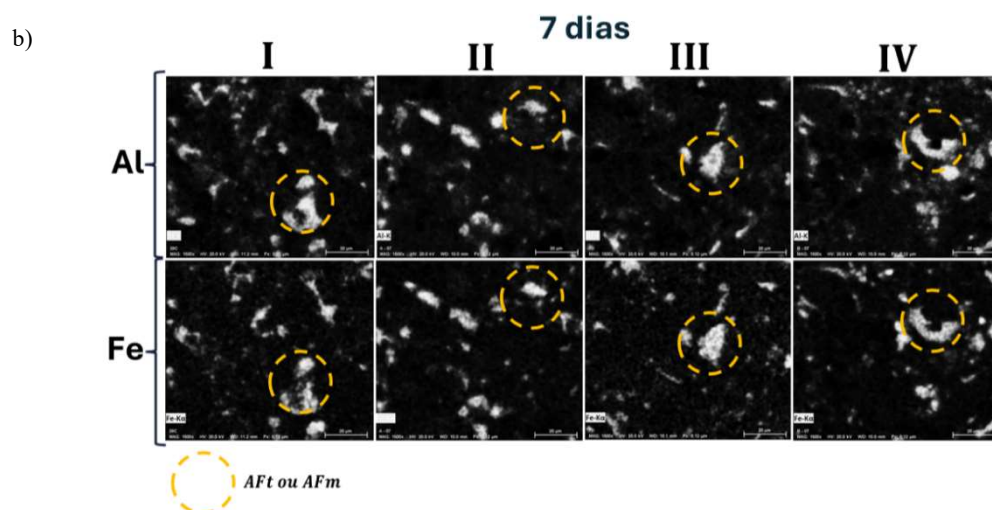
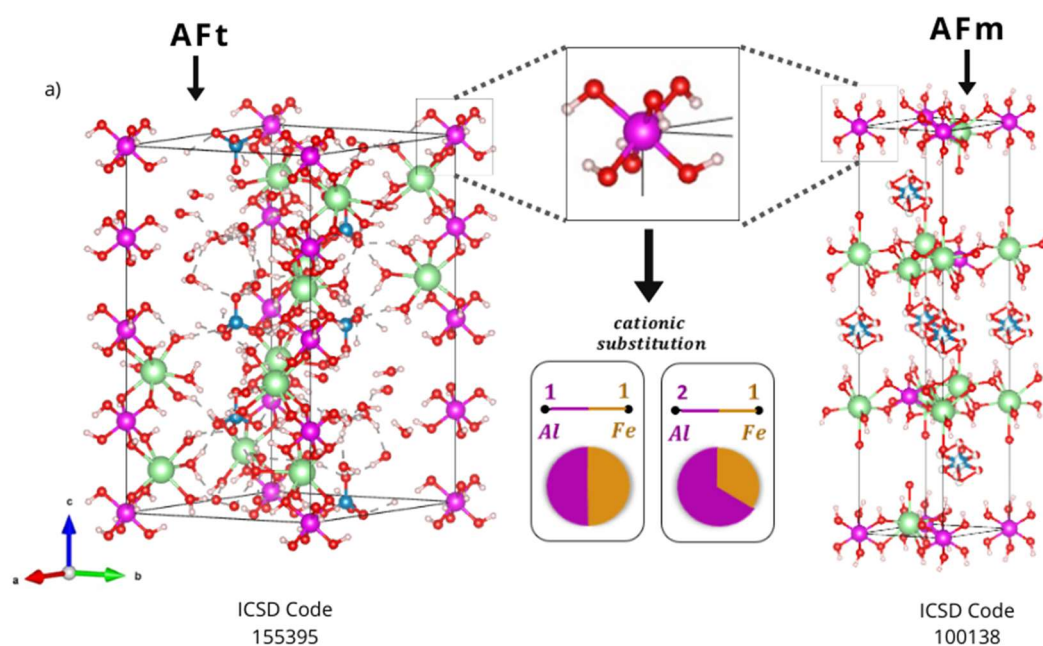


Figura 36- Padrões da estrutura cristalina da etringita: a) Modelo Ferro-Etringita; EDS do Al e Fe das pastas de cimento hidratadas b) 7 dias e c) 28 dias.

(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2024).

A análise dos dados mostra que teores de ferro abaixo de 3% (obtidos por FRX) resultam predominantemente em fases com substituição de ferro por alumínio em uma proporção de 0,5 (Figuras 33 e 36a). Já para teores superiores a 3% (Amostra IV), observa-se uma substituição isomórfica mais acentuada, com proporção de 1. Esse comportamento indica que a quantidade de ferro disponível influencia diretamente o tipo e a proporção de substituições estruturais nas fases analisadas.

Além disso, a variação nos teores de ferro afeta sua incorporação em fases sulfatadas, como AFt e AFm, contribuindo para a formação de fases específicas, como a ferro-ettringita. Esse efeito é evidenciado pelos espectros EDS apresentados nas Figuras 36b e 36c, que mostram a interferência do consumo gradual de ferro no processo de formação dessas fases (WAN et al., 2021).

A análise do teor de alumínio nos clínqueres mostrou que a fase C_3A , especificamente a presença de polimorfismo cúbico (tópico 5.3), desempenha um papel crucial na formação de fases hidratadas durante o processo de hidratação do cimento. Todas as amostras apresentaram teores de alumínio superiores a 4%, mostrando inicialmente uma concentração significativa na área AFt aos 7 dias, evoluindo ligeiramente para a região AFm aos 28 dias (ZHOU et al., 2023). Em contraste, amostras como a IV, com teores de alumínio inferiores a 5% e maior teor de ferro, apresentaram uma distribuição inicial dentro da linha de composição da AFm desde a idade inicial (HEMSTAD; LOTHENBACH; DE WEERDT, 2024).

7 CONCLUSÕES

Esta pesquisa investigou o comportamento do polimorfismo da fase do clínquer durante as primeiras idades de hidratação em quatro amostras industriais de cimento Portland de alta resistência inicial. As seguintes conclusões podem ser tiradas:

De acordo com a composição química (FRX), observou-se que variações na composição química dos cimentos Portland analisados, como os valores de LSF entre 0,99 e 1,09, SR entre 1,78 e 2,39 e AR entre 1,12 e 4,67, refletem diferenças nas matérias-primas e processos de fabricação. Apesar dessas variações, todos os cimentos atenderam à NBR 16697 (2018), com perda ao fogo inferior a 6,5%.

Pelas difrações identificou a presença predominante das fases C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF e MgO no clínquer anidro, com cal livre (CaO) e gesso ($CaSO_4$) detectados discretamente. Nas pastas hidratadas (1d, 3d, 7d e 28d), as principais fases hidratadas foram portlandita, etringita e carbonato de cálcio, associados ao filler calcário. O refinamento estrutural confirmou a predominância do polimorfo M_1 da alita (C_3S), evidenciado pela janela angular entre 51° e 53° , enquanto a fase M_3 apareceu de forma discreta.

No refinamento de Rietveld, a hidratação das amostras variou conforme o teor de clínquer e o tempo, com o C_3S M_1 e o C_3A cúbico se hidratando mais rapidamente, especialmente no primeiro dia. O polimorfo M_1 do C_3S apresentou maior reatividade em comparação ao M_3 , resultando na formação de portlandita. Essas variações destacam a importância do controle de composição e hidratação para garantir o desempenho do cimento.

O estudo sobre polimorfos dá uma indicação de uma hidratação mais rápida de M_1 , o que, em termos práticos, pode representar a produção de clínquer em temperaturas mais baixas, oferecendo também possíveis ganhos de desempenho, no que diz respeito à pegada ambiental. Pode-se mostrar que a velocidade de hidratação do M_1 é mais rápida do que a de M_3 , conforme indicado pela variação da razão M_3/M_1 , que apresentou boa correlação entre a precipitação de portlandita ao longo do tempo.

Em contraste, os polimorfos C_2S e C_3A não mostraram correlação significativa com a portlandita, destacando a importância dessa observação no contexto do cimento Portland com maior teor de clínquer, como os deste estudo.

As perdas de massa das amostras analisadas refletem os principais eventos térmicos, mostrando que a portlandita aumentou de 7 para 28 dias devido à hidratação, enquanto os carbonatos permaneceram estáveis, com exceção da amostra IV, que apresentou maior teor e redução ao longo do tempo. Esses resultados indicam baixa influência da carbonatação atmosférica e ausência de correlação significativa entre o teor de clínquer e a precipitação de portlandita.

Embora a composição química semelhante no sistema Ca-Si-O, o cimento com maior teor de M1 apresentou distribuição mais homogênea entre portlandita, C₃S e C-S-H. Aos 7 dias, as amostras I e III exibiram maior teor de celita, enquanto II e IV mostraram apenas AFm/AFt. Aos 28 dias, AFm predominou, exceto na amostra IV, onde AFt permaneceu predominante.

Enquanto a AFt foi mais estável em um teor de alumínio mais alto (C₃A > 4,5%) durante o tempo estudado, a AFm se formou em idades mais avançadas em pastas com cimento de teor de alumínio mais baixo. No entanto, essas fases foram afetadas pela proporção ferro/alumínio.

Foi observada que teores de ferro abaixo de 3% resultam em substituição ferro-alumínio na proporção de 0,5, enquanto valores acima de 3% (Amostra IV) indicam substituição isomórfica com proporção de 1, influenciando a formação de ferro-etringita. O teor de alumínio superior a 4% nas amostras contribui para a formação das fases hidratadas, com destaque para a evolução da AFt para AFm ao longo do tempo. A amostra IV, com maior teor de ferro, apresentou uma distribuição inicial em AFm.

Portando, o polimorfo M₁ apresentou a maior correlação com a formação de portlandita ($F = 838,00$, $R^2 = 0,99$), hidratando cerca de 80% nas primeiras idades, enquanto o clínquer hidratou 50% e o C₃S, 60%. A alta reatividade de M₁ permite produção de clínquer em temperaturas mais baixas, promovendo eficiência energética e financeira. Essas observações reforçam a importância do controle cristalográfico, como DRX, no monitoramento de qualidade nas fábricas.

Para um estudo futuro fica-se como sugestão para aprofundar a análise da cinética da hidratação utilizando técnicas mais avançadas e específicas, permitindo uma compreensão detalhada dos mecanismos envolvidos. Além disso, é essencial expandir a pesquisa para abranger uma escala nacional e global, possibilitando a comparação de diferentes condições

ambientais e materiais. A ampliação do escopo permitirá a identificação de padrões universais e variações regionais, contribuindo para aplicações mais eficazes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELLATIEF, M. et al. Development of ultra-high-performance concrete with low environmental impact integrated with metakaolin and industrial wastes. **Case Studies in Construction Materials**, v. 18, 2023.
- ALI, M. B.; SAIDUR, R.; HOSSAIN, M. S. A review on emission analysis in cement industries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 5, p. 2252–2261, 2011.
- ALMEIDA, A. N. F. DE. **APLICAÇÃO DO MÉTODO RIETVELD PARA ANÁLISE QUANTITATIVA E REFINAMENTO ESTRUTURAL DE AGREGADOS GRAÚDOS DO NORDESTE BRASILEIRO**. [s.l.] Universidade Federal da Paraíba - UFPB, 2021.
- ANÁLISES TÉRMICAS. **Como interpretar curvas de TGA e DSC**. Disponível em: <<https://www.analisestermicas.com.br/como-interpretar-curvas-de-tga-e-dsc/>>. Acesso em: 9 dez. 2024.
- ANAPATH. **Electron Microscopy**. Disponível em: <<https://anapath.ch/electron-microscopy-2/>>. Acesso em: 9 dez. 2024.
- ANDRADE NETO, J. S. et al. The role of sodium and sulfate sources on the rheology and hydration of C3A polymorphs. **Cement and Concrete Research**, v. 151, p. 106639, jan. 2022.
- ANDRADE NETO, J. S. et al. Unveiling the key factors for clinker reactivity and cement performance: A physic-chemical and performance investigation of 40 industrial clinkers. **Cement and Concrete Research**, v. 187, p. 107717, jan. 2025.
- ANDREW, R. M. Global CO₂ emissions from cement production, 1928–2018. **Earth System Science Data**, v. 11, n. 4, p. 1675–1710, 20 nov. 2019.
- ANJOS, M. A. S. et al. Evaluation of hydration of cement pastes containing high volume of mineral additions. **European Journal of Environmental and Civil Engineering**, v. 23, n. 8, p. 987–1002, 2019.
- AXTHAMMER, D. et al. Kilogram scale synthesis of C3A polymorphs and their hydration reactions. **CEMENT**, v. 12, p. 100064, jun. 2023.
- BARNES, P.; BENSTED, J. **Structure and Performance of Cements**. [s.l.] CRC Press, 2002.
- BAUER, L. A. F. **Materiais de Construção - Vol. 1**. 6^a ed. [s.l.: s.n.].
- BAZZONI, A. et al. The Effect of Magnesium and Zinc Ions on the Hydration Kinetics of C 3 S. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 11, p. 3684–3693, nov. 2014.
- BEAUDOIN, J.; ODLER, I. Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. In: **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 157–250.

BENMOHAMED, M. et al. Morphological Analysis of White Cement Clinker Minerals: Discussion on the Crystallization-Related Defects. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2016, p. 1–10, 2016.

BHEEL, N. et al. Use of Rice Husk Ash as Cementitious Material in Concrete. **Engineering, Technology & Applied Science Research**, v. 9, n. 3, p. 4209–4212, 8 jun. 2019.

BURANY, S. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis . J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. Michael. Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York; 2003, 688 pages (Hardback, \$75.00) ISBN 0-306-47292-9. **Microscopy and Microanalysis**, v. 9, n. 5, p. 484–484, 16 out. 2003.

CALLISTER JR., W. D. **Ciencia e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução.** , 2016.

CARPIO, R. C.; SILVA, R. J.; JORGE, A. B. Otimização da mistura de combustíveis secundários alternativos visando atender as restrições operacionais e ambientais em fornos de cimenteiras. **Optimization**, p. 10, 2003.

CHAUHAN, B. S.; BELE, S.; KIRAR, B. Utilization of Recycled Concrete Aggregate with Rice Husk Ash for Concrete Construction: A Review. In: [s.l: s.n.]. p. 515–529.

COURTIAL, M. et al. Polymorphism of tricalcium silicate in Portland cement: A fast visual identification of structure and superstructure. **Powder Diffraction**, v. 18, n. 1, p. 7–15, 2003.

DAS, K. K. et al. Influence of silica fume and lime on belite-rich cement paste subjected to atmospheric and autoclave CO₂ curing regime. **Construction and Building Materials**, v. 436, p. 136909, jul. 2024.

DE MATOS, P. R. et al. Polymorph and minor phase quantification in Portland clinker by X-ray powder diffraction analysis: Addressing challenges and foreign ion effects. **Cement and Concrete Research**, v. 190, p. 107801, abr. 2025.

DE NOIRFONTAINE, M. et al. Effect of Phosphorus Impurity on Tricalcium Silicate T 1 : From Synthesis to Structural Characterization. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 10, p. 2337–2344, 25 out. 2009.

DEL STROTHER, P. **Manufacture of Portland cement.** 5. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2019.

DHANDAPANI, Y. et al. Towards ternary binders involving limestone additions — A review. **Cement and Concrete Research**, v. 143, p. 106396, maio 2021.

DILNESA, B. Z. et al. Stability of Monosulfate in the Presence of Iron. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 10, p. 3305–3316, 18 out. 2012.

DINNEBIER, R.; MÜLLER, M. Modern Rietveld Refinement, a Practical Guide. In: **Modern Diffraction Methods.** [s.l.] Wiley, 2012. p. 27–60.

FELIZARDO, K. R. **Revisão sistemática da literatura em engenharia de software : teoria e prática.** Rio de Janeiro: [s.n.].

FERNANDES, W. V. et al. Incorporation of minor constituents into Portland cement tricalcium silicate: Bond valence assessment of the alite M1 polymorph crystal structure using synchrotron XRPD data. **Cement and Concrete Research**, v. 136, 1 out. 2020.

GALMARINI, S.; KUNHI MOHAMED, A.; BOWEN, P. Atomistic Simulations of Silicate Species Interaction with Portlandite Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 39, p. 22407–22413, 6 out. 2016.

GARCEZ, L. R. et al. Synchrotron Powder Diffraction Study of Cements Pastes. **JOURNAL OF THE AUSTRALIAN CERAMIC SOCIETY**, 2015.

GARSID, M. **Produção de cimento em todo o mundo de 1995 a 2021**. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/1087115/global-cement-production-volume/>>. Acesso em: 13 fev. 2022.

HEMSTAD, P.; LOTHENBACH, B.; DE WEERDT, K. Distribution of sulphate and aluminium in hydrated cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 180, p. 107467, jun. 2024.

HERTERICH, J. et al. Microstructure and phase assemblage of low-clinker cements during the early stages of carbonation. **Cement and Concrete Research**, v. 152, p. 106643, fev. 2022.

HUANG, L.; CHENG, G.; HUANG, S. Effects of Calcination Conditions on the Formation and Hydration Performance of High-Alite White Portland Cement Clinker. **Materials**, v. 13, n. 3, p. 494, 21 jan. 2020.

HUANG, X. et al. Enhanced Sulfate Resistance: The Importance of Iron in Aluminate Hydrates. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 7, p. 6792–6801, 1 abr. 2019a.

HUANG, X. et al. Brownmillerite hydration in the presence of gypsum: The effect of Al/Fe ratio and sulfate ions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, n. 9, p. 5545–5554, 5 set. 2019b.

JOHNSON, R. A.; WICHERN, D. W. **Applied Multivariate Statistical Analysis.** Pearson Prentice Hall. [s.l.: s.n.].

KOCIS, J. et al. The performance of α' -belite calcium sulfoaluminate (C\$A) cement preserved under SO₂ atmosphere compared to commercial products. **Cement and Concrete Composites**, v. 148, p. 105468, abr. 2024.

KUNCHARIYAKUN, K. et al. Comparative study on the preparation of belite cement from nano-silicas extracted from different agricultural wastes with calcium carbide residue. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**, v. 12, n. 2, p. 129–140, 1 fev. 2023.

KUNTHER, W.; FERREIRO, S.; SKIBSTED, J. Influence of the Ca/Si ratio on the compressive strength of cementitious calcium–silicate–hydrate binders. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 33, p. 17401–17412, 2017.

LAWRENCE, C. D. The Constitution and Specification of Portland Cements. In: **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. [s.l.] Elsevier, 1998. p. 131–193.

LIN ZONGSHOU, X. W. AND C. W. **Cementitious Materials Science**. [s.l.] De Gruyter, 2019.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1244–1256, 2011.

LUDWIG, H. M.; ZHANG, W. Research review of cement clinker chemistry. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 24–37, 2015.

MADHUMITHA, J. **Production volume of cement worldwide from 1995 to 2023**. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/1087115/global-cement-production-volume/>>. Acesso em: 23 jul. 2024.

MAKI, I.; GOTO, K. Factors Influencing the Phase Constitution of Alite. **Cem**, v. 12, n. 3, p. 301–308, 1982.

MARROCCOLI, M. et al. Synthesis and properties of a belite–calcium sulfoaluminate cement obtained using only waste materials. **Advances in Cement Research**, p. 1–11, 31 jul. 2024.

METHA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto Mehta.pdf**. 2^a ed. [s.l.: s.n.].

MÖSCHNER, G. et al. Solubility of Fe–ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, n. 1, p. 1–18, jan. 2008.

PUNTKE, D.-I. S. **Auswirkungen des Phosphateintrages in Drehofenanlagen der Zementindustrie auf klinkermineralogie und Zementeigenschaften**. [s.l.] Technischen Universität Clausthal, 2004.

RAVASZOVÁ, S.; DVOŘÁK, K. Development of Crystallinity of Triclinic Polymorph of Tricalcium Silicate. **Materials**, v. 13, n. 17, p. 3734, 24 ago. 2020.

REN, X. et al. Effect of barium on formation and metastable structure of tricalcium silicate. **Materials Science Forum**, v. 743–744, p. 339–345, 2013.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.

SAMREEN, B.; FARHEEN, B.; SYED, A. A. Study on supplementary cementitious materials for sustainable development of concrete. **i-manager's Journal on Material Science**, v. 10, n. 1, p. 31, 2022.

SANTOS, T. A. et al. Influence of the Content of Alkalis (Na_2O and K_2O), MgO , and SO_3 Present in the Granite Rock Fine in the Production of Portland Clinker. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 34, n. 3, mar. 2022.

SARITAS, K.; ATACA, C.; GROSSMAN, J. C. Predicting Electronic Structure in Tricalcium Silicate Phases with Impurities Using First-Principles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 9, p. 5074–5079, 5 mar. 2015.

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. (EDS.). **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. [s.l.] CRC Press, 2018.

SNELLINGS, E. ; M. ; Portland Cement and other Calcareous Hydraulic Binders: History, Production and Mineralogy. **Advances in the characterization of industrial minerals**, 2011.

SNIC. SINDICATO NACIONAL DA INDUSTRIA DO CIMENTO - Relatório Anual. p. 40, 2023a.

SNIC, - SINDICATO NACIONAL INDÚSTRIA DO CIMENTO. **Relatório Anual 2020 (SNIC)**. 2020. Disponível em: <<http://snic.org.br/numeros-relatorio-anual.php>>

SNIC, - SINDICATO NACIONAL INDÚSTRIA DO CIMENTO. **Localização das fábricas de cimento no Brasil**. Disponível em: <<http://snic.org.br/fabricas-localizacoes.php>>.

SNIC, S. N. DA I. DO C. **Dados do Setor**. Disponível em: <<http://snic.org.br/numeros-do-setor.php>>. Acesso em: 23 jul. 2024b.

SOTIRIADIS, K. et al. Long-term sulfate resistance of synthesized cement systems with variable C3A/C4AF ratio at low temperature or ambient conditions: Insights into the crystalline and amorphous phase assemblage. **Cement and Concrete Research**, v. 160, p. 106902, out. 2022.

STEPHAN, D.; DIKOUNDOU, S. N.; RAUDASCHL-SIEBER, G. Influence of combined doping of tricalcium silicate with MgO, Al₂O₃ and Fe₂O₃: Synthesis, grindability, X-ray diffraction and ²⁹Si NMR. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 41, n. 10, p. 1729–1740, 2008.

SUN, J.; ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. Hydration and phase assemblage of limestone calcined clay cements (LC3) with clinker content below 50 %. **Cement and Concrete Research**, v. 177, p. 107417, mar. 2024.

TAVARES, J. C. et al. Use of banana leaf ash as partial replacement of Portland cement in eco-friendly concretes. **Construction and Building Materials**, v. 346, n. January, p. 128467, 2022.

TAYLOR, H. F. W. Cement Chemistry - Harold F W Taylor. p. 480, 1997.

TRINTA, R. P. B. **Caracterização do clínquer e comportamento físico-mecânico do cimento Regina Paula Baldez Trinta Caracterização do clínquer e comportamento físico-mecânico do cimento**. [s.l.] Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2019.

WAN, D. et al. The impact of Fe dosage on the ettringite formation during high ferrite cement hydration. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 104, n. 7, p. 3652–3664, 9 jul. 2021.

WANG, Q. et al. Cation substitution induced reactivity variation on the tricalcium silicate polymorphs determined from first-principles calculations. **Construction and Building Materials**, v. 216, n. 30, p. 239–248, 2019.

WESSELSKY, A.; JENSEN, O. M. Synthesis of pure Portland cement phases. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 11, p. 973–980, nov. 2009.

WEST, A. R. **Solid State Chemistry and its Applications**. [s.l: s.n.].

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy**. Boston, MA: Springer US, 2009.

YOUNG, R. A.; MACKIE, P. E.; VON DREELE, R. B. Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns. **Journal of Applied Crystallography**, v. 10, n. 4, p. 262–269, 1 ago. 1977.

ZHENG, C. et al. Characteristics of CO₂ and atmospheric pollutant emissions from China's cement industry: A life-cycle perspective. **Journal of Cleaner Production**, v. 282, p. 124533, fev. 2021.

ZHOU, H. et al. Research on the formation of M1-type alite doped with MgO and SO₃—A route to improve the quality of cement clinker with a high content of MgO. **Construction and Building Materials**, v. 182, p. 156–166, 10 set. 2018.

ZHOU, H. et al. Bond performance and mechanisms of sulfoaluminate cement-based UHPC for reinforcing old concrete substrate. **Construction and Building Materials**, v. 366, 2023.

APENDICE A

REGRESSÃO MÚLTIPLA DO M_1 COM A PORTLANDITA

		Value	Standard Error	t-Value	Prob> t
Δ Portlandite/d	Intercept	0.28661	0.17295	1.65721	0.11971
	" $\Delta M_1/d$ "	0.3138	0.01084	28.95567	6.79456E-14

Standard Error was scaled with square root of reduced Chi-Sqr.

Statistics

	Δ Portlandite/d
Number of Points	16
Degrees of Freedom	14
Residual Sum of Squares	4.84453
R-Square (COD)	0.98358
Adj. R-Square	0.9824

Summary

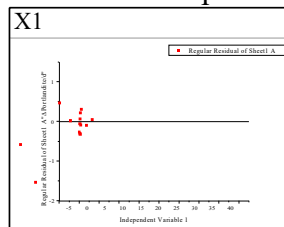
	Intercept		$\Delta M_1/d$		Statistics
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Adj. R-Square
Δ Portlandite/d	0.28661	0.17295	0.3138	0.01084	0.9824

ANOVA

		DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Δ Portlandite/d	Model	1	290.12879	290.12879	838.43056	6.80567E-14
	Error	14	4.84453	0.34604		
	Total	15	294.97333			

At the 0.05 level, the fitting function is significantly better than the function $y=\text{constant}$.

Residual vs. Independent Plot



APÊNDICE B

REGRESSÃO MÚLTIPLA DO TEOR DE CLÍNQUER COM A PORTLANDITA

		Value	Standard Error	t-Value	Prob> t
Δ Portlandite/d	Intercept	0.2068	0.19386	1.06674	0.30414
	" Δ CC/d"	0.33584	0.01291	26.01449	2.96874E-13

Standard Error was scaled with square root of reduced Chi-Sqr.

Statistics

	Δ Portlandite/d
Number of Points	16
Degrees of Freedom	14
Residual Sum of Squares	5.97844
R-Square (COD)	0.97973
Adj. R-Square	0.97828

Summary

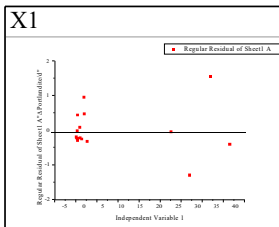
	Intercept		Δ CC/d		Statistics
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Adj. R-Square
Δ Portlandite/d	0.2068	0.19386	0.33584	0.01291	0.97828

ANOVA

		DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Δ Portlandite/d	Model	1	288.99489	288.99489	676.75364	2.96874E-13
	Error	14	5.97844	0.42703		
	Total	15	294.97333			

At the 0.05 level, the fitting function is significantly better than the function $y=\text{constant}$.

Residual vs. Independent Plot



APÊNDICE C

REGRESSÃO MÚLTIPLA DO C₃S COM A PORTLANDITA

		Value	Standard Error	t-Value	Prob> t
Δ Portlandite/d	Intercept	0.36621	0.20848	1.75659	0.10083
	" Δ C ₃ S/d"	0.3256	0.01371	23.75268	1.03317E-12

Standard Error was scaled with square root of reduced Chi-Sqr.

Statistics

	Δ Portlandite/d
Number of Points	16
Degrees of Freedom	14
Residual Sum of Squares	7.14234
R-Square (COD)	0.97579
Adj. R-Square	0.97406

Summary

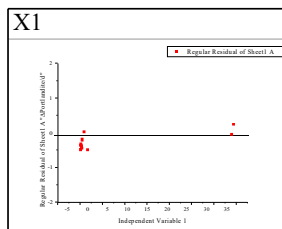
	Intercept		Δ C ₃ S/d		Statistics
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Adj. R-Square
Δ Portlandite/d	0.36621	0.20848	0.3256	0.01371	0.97406

ANOVA

		DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Δ Portlandite/d	Model	1	287.83099	287.83099	564.18974	1.03317E-12
	Error	14	7.14234	0.51017		
	Total	15	294.97333			

At the 0.05 level, the fitting function is significantly better than the function $y=\text{constant}$.

Residual vs. Independent Plot



APÊNDICE D

REGRESSÃO MÚLTIPLA DO C₂S COM A PORTLANDITA

		Value	Standard Error	t-Value	Prob> t
Δ Portlandite/d	Intercept	0.50176	1.30882	0.38337	0.70721
	" Δ C ₂ S/d"	2.53324	0.95678	2.64768	0.01912

Standard Error was scaled with square root of reduced Chi-Sqr.

Statistics

	Δ Portlandite/d
Number of Points	16
Degrees of Freedom	14
Residual Sum of Squares	196.55342
R-Square (COD)	0.33366
Adj. R-Square	0.28606

Summary

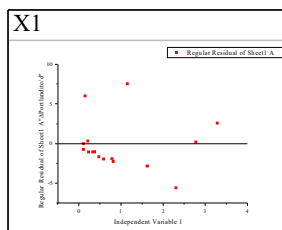
	Intercept		Δ C ₂ S/d		Statistics
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Adj. R-Square
Δ Portlandite/d	0.50176	1.30882	2.53324	0.95678	0.28606

ANOVA

		DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Δ Portlandite/d	Model	1	98.41991	98.41991	7.0102	0.01912
	Error	14	196.55342	14.03953		
	Total	15	294.97333			

At the 0.05 level, the fitting function is significantly better than the function $y = \text{constant}$.

Residual vs. Independent Plot



APÊNDICE E

REGRESSÃO MÚLTIPLA DO M₃ COM A PORTLANDITA

		Value	Standard Error	t-Value	Prob> t
Δ Portlandite/d	Intercept	0.99231	1.54853	0.64081	0.532
	" Δ M3/d"	2.00486	1.1865	1.68972	0.11322

Standard Error was scaled with square root of reduced Chi-Sqr.

Statistics

	Δ Portlandite/d
Number of Points	16
Degrees of Freedom	14
Residual Sum of Squares	245.0067
R-Square (COD)	0.16939
Adj. R-Square	0.11006

Summary

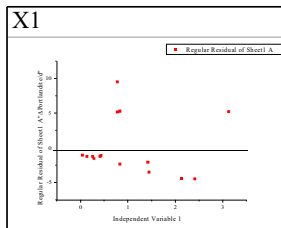
	Intercept		Δ M3/d		Statistics
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Adj. R-Square
Δ Portlandite/d	0.99231	1.54853	2.00486	1.1865	0.11006

ANOVA

		DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Δ Portlandite/d	Model	1	49.96662	49.96662	2.85516	0.11322
	Error	14	245.0067	17.50048		
	Total	15	294.97333			

At the 0.05 level, the fitting function is NOT significantly better than the function $y = \text{constant}$.

Residual vs. Independent Plot



APÊNDICE F

REGRESSÃO MÚLTIPLA DO C₃A COM A PORTLANDITA

		Value	Standard Error	t-Value	Prob> t
Δ Portlandite/d	Intercept	0.44843	1.39161	0.32224	0.75203
	" Δ C ₃ A/d"	6.86115	2.79571	2.45417	0.02782

Standard Error was scaled with square root of reduced Chi-Sqr.

Statistics

	Δ Portlandite/d
Number of Points	16
Degrees of Freedom	14
Residual Sum of Squares	206.24466
R-Square (COD)	0.3008
Adj. R-Square	0.25086

Summary

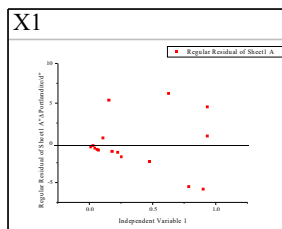
	Intercept		Δ C ₃ A/d		Statistics
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Adj. R-Square
Δ Portlandite/d	0.44843	1.39161	6.86115	2.79571	0.25086

ANOVA

		DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Δ Portlandite/d	Model	1	88.72867	88.72867	6.02295	0.02782
	Error	14	206.24466	14.73176		
	Total	15	294.97333			

At the 0.05 level, the fitting function is significantly better than the function $y=\text{constant}$.

Residual vs. Independent Plot



APÊNDICE G

REGRESSÃO MÚLTIPLA DO C₄AF COM A PORTLANDITA

		Value	Standard Error	t-Value	Prob> t
Δ Portlandite/d	Intercept	1.42192	1.50346	0.94577	0.36031
	" Δ Ferrite/d"	5.08575	3.57218	1.42371	0.17643

Standard Error was scaled with square root of reduced Chi-Sqr.

Statistics

	Δ Portlandite/d
Number of Points	16
Degrees of Freedom	14
Residual Sum of Squares	257.66762
R-Square (COD)	0.12647
Adj. R-Square	0.06408

Summary

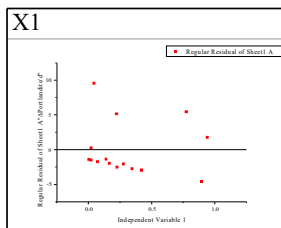
	Intercept		Δ Ferrite/d		Statistics
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Adj. R-Square
Δ Portlandite/d	1.42192	1.50346	5.08575	3.57218	0.06408

ANOVA

		DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Δ Portlandite/d	Model	1	37.3057	37.3057	2.02695	0.17643
	Error	14	257.66762	18.40483		
	Total	15	294.97333			

At the 0.05 level, the fitting function is NOT significantly better than the function $y=\text{constant}$.

Residual vs. Independent Plot



APÊNDICE H

REGRESSÃO MÚLTIPLA DO C₃A+C₄AF COM A PORTLANDITA

		Value	Standard Error	t-Value	Prob> t
Δ Portlandite/d	Intercept	-0.65134	1.57493	-0.41357	0.68593
	" Δ C ₃ A/d"	6.43751	2.73252	2.35589	0.03484
	" Δ Ferrite/d"	4.2465	3.12368	1.35946	0.19712

Standard Error was scaled with square root of reduced Chi-Sqr.

Statistics

	Δ Portlandite/d
Number of Points	16
Degrees of Freedom	13
Residual Sum of Squares	180.57372
R-Square (COD)	0.38783
Adj. R-Square	0.29365

Summary

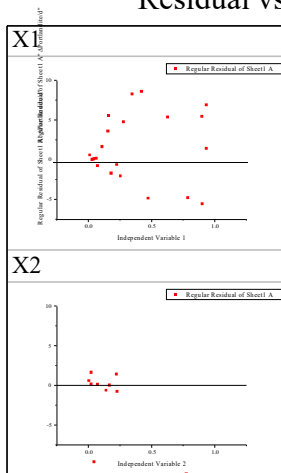
	Intercept		Δ C ₃ A/d		Δ Ferrite/d		Statistics
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Adj. R-Square
Δ Portlandite/d	-0.65134	1.57493	6.43751	2.73252	4.2465	3.12368	0.29365

ANOVA

		DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Δ Portlandite/d	Model	2	114.3996	57.1998	4.11797	0.04118
	Error	13	180.57372	13.89029		
	Total	15	294.97333			

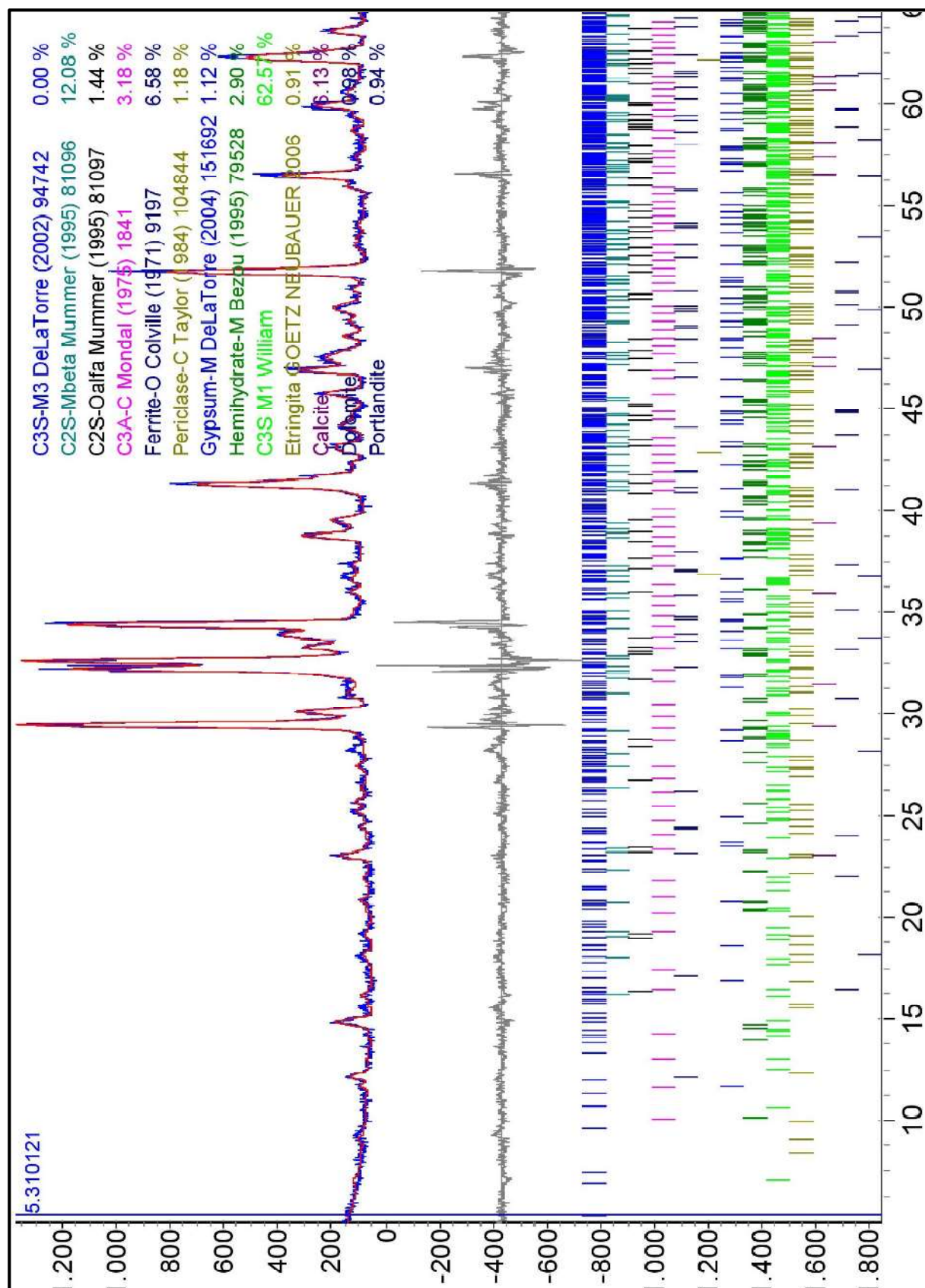
At the 0.05 level, the fitting function is significantly better than the function y=constant.

Residual vs. Independent Plot

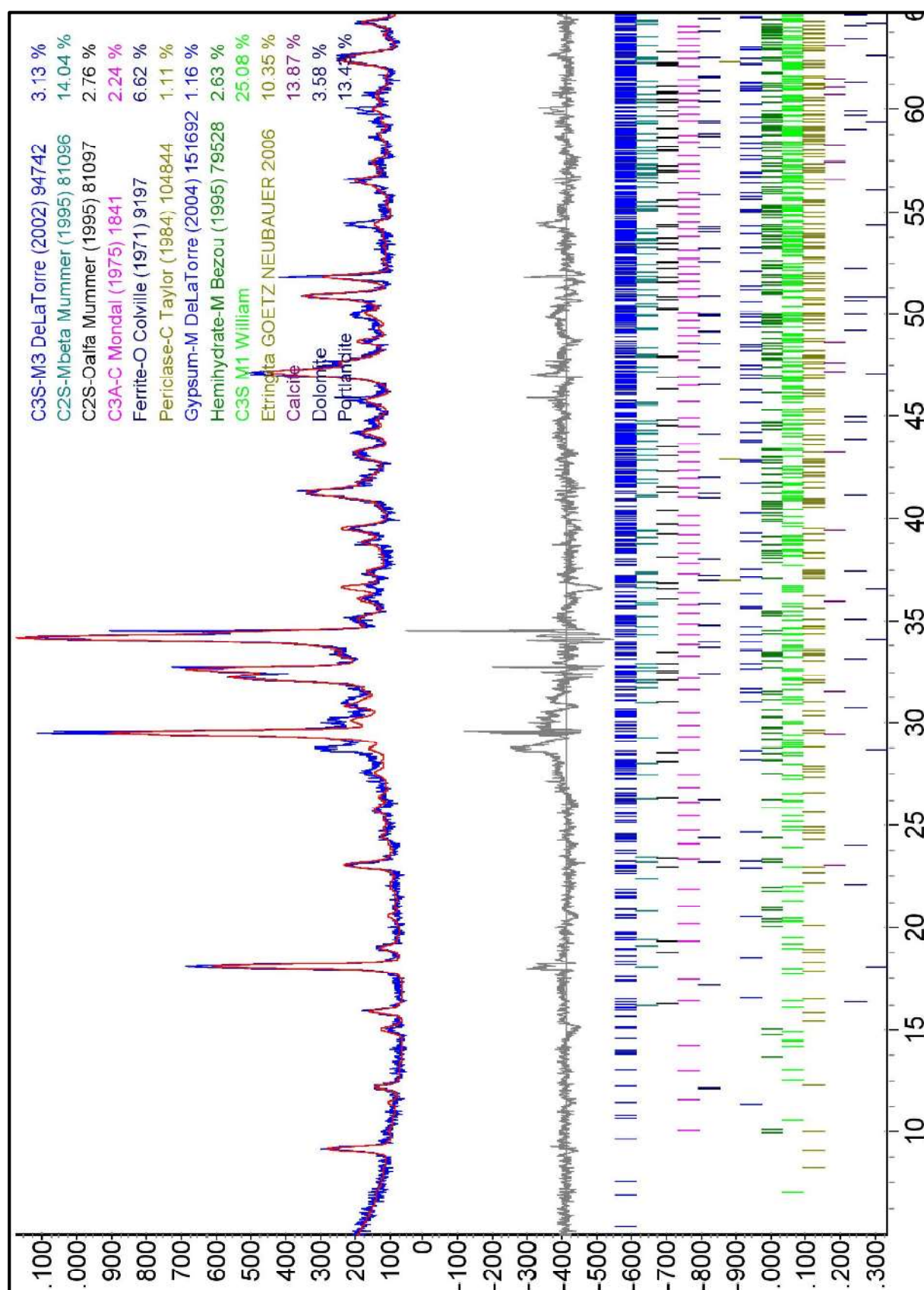


APÊNDICE I – REFINAMENTOS DE RIETVELD

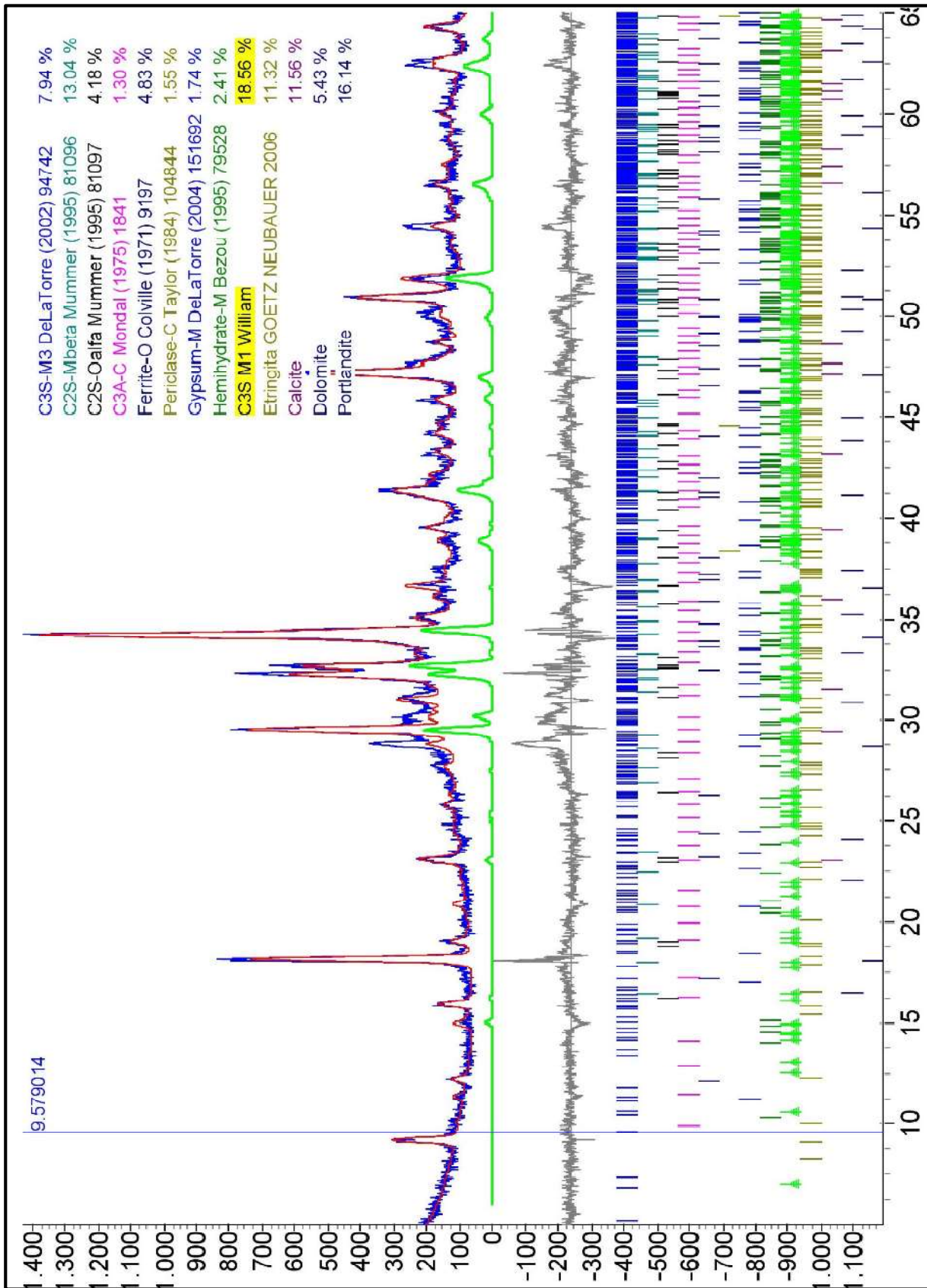
(CIMENTO I – 0d)



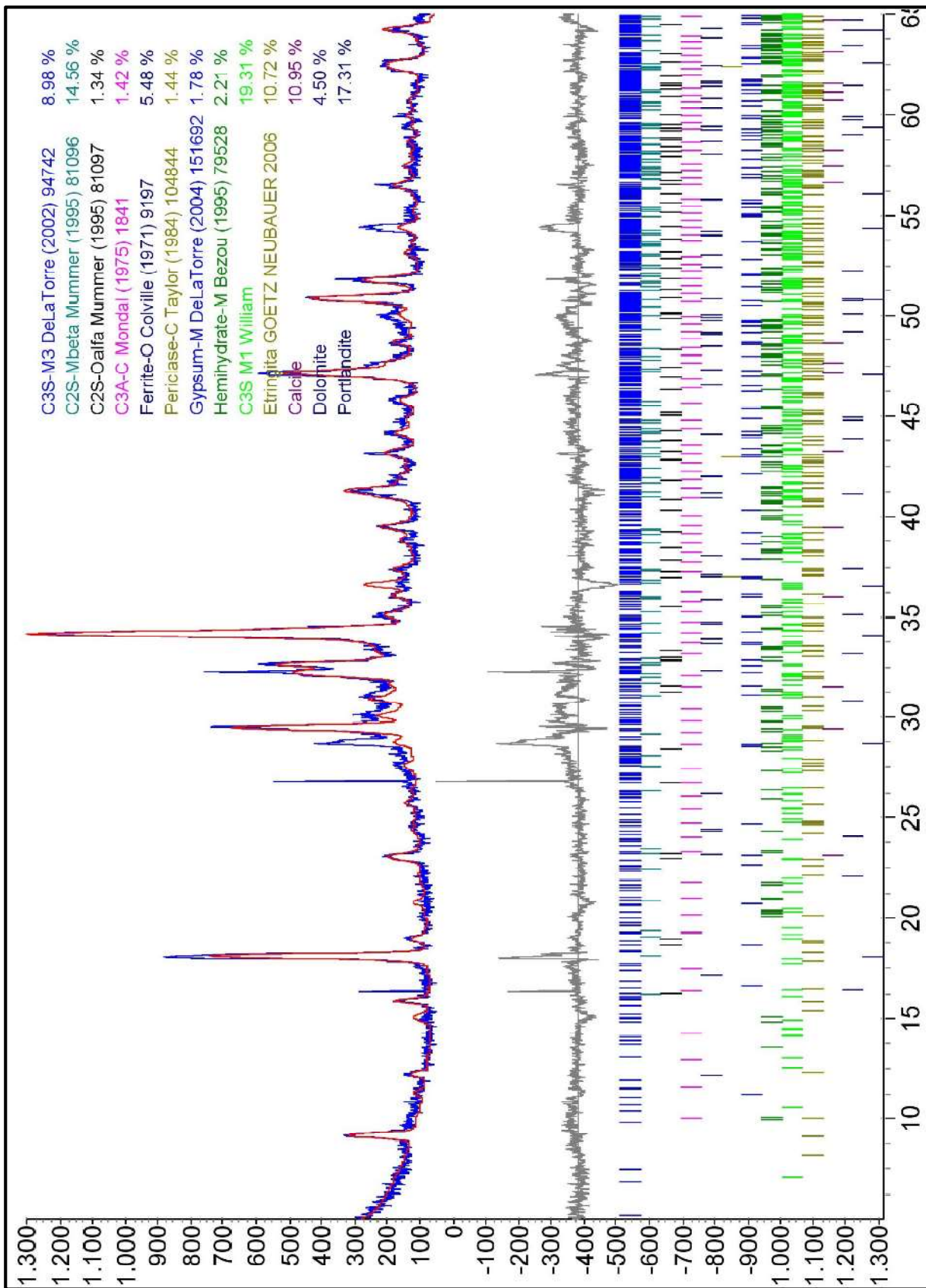
(CIMENTO I - 1d)



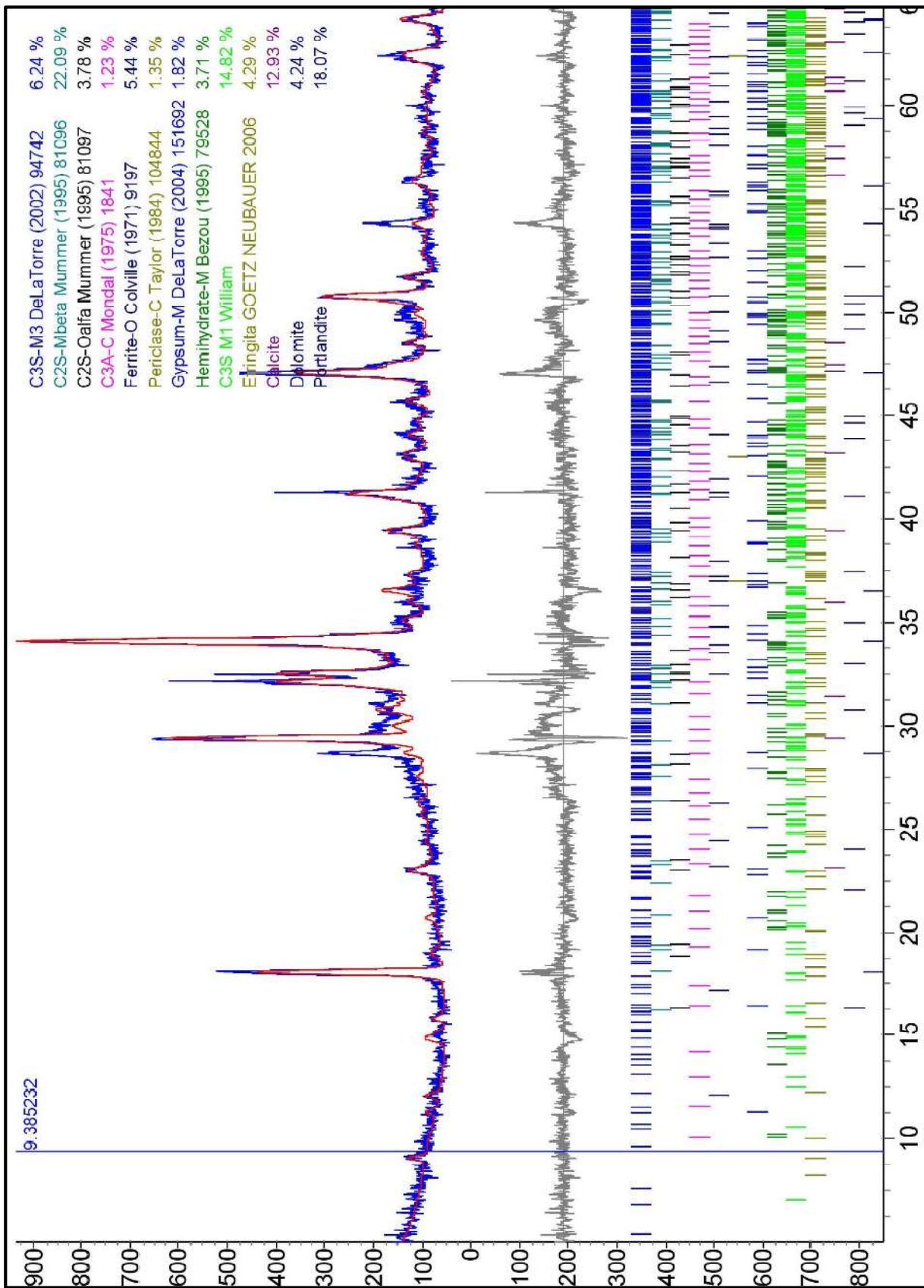
(CIMENTO I – 3d)



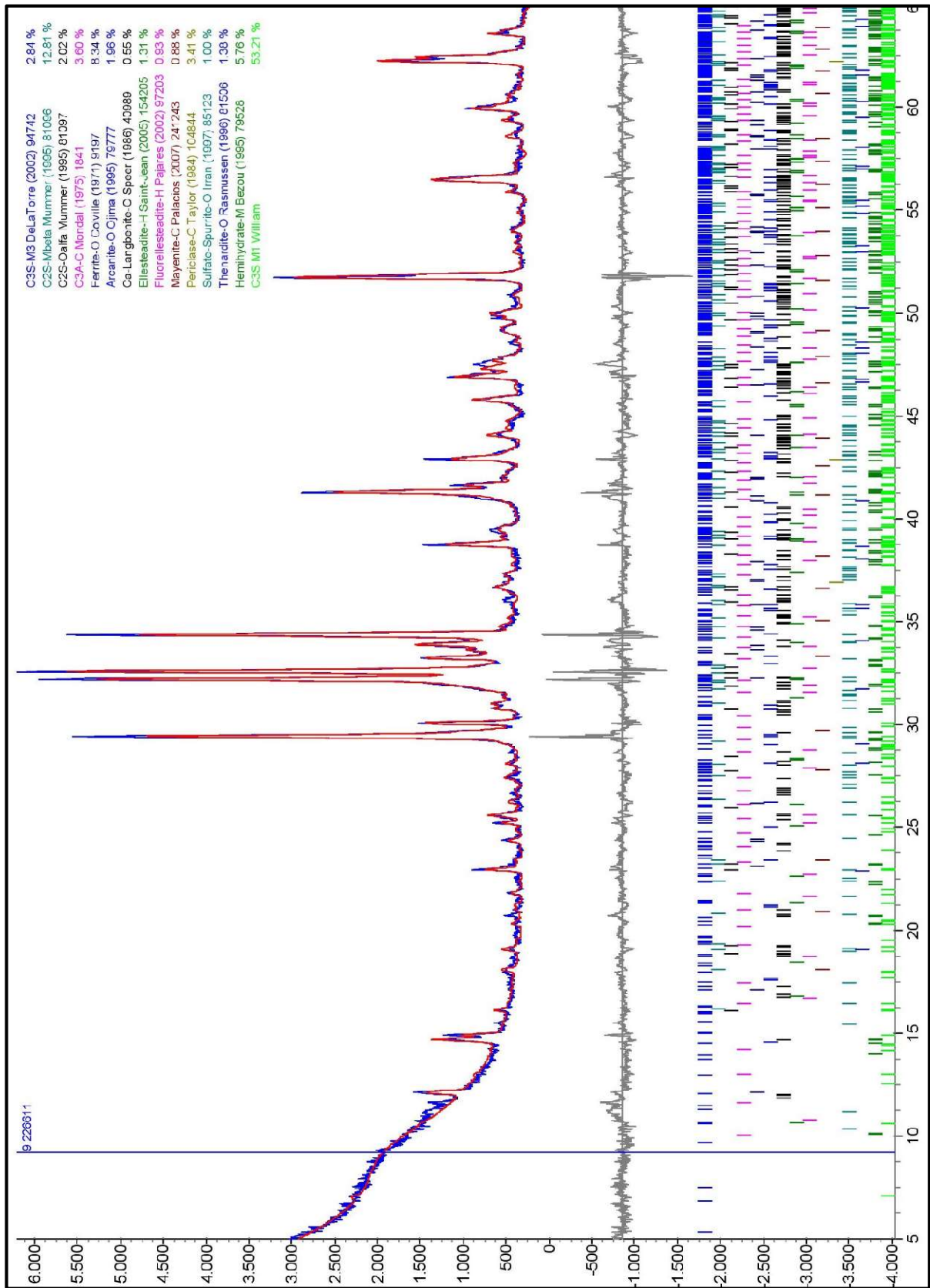
(CIMENTO I – 7d)



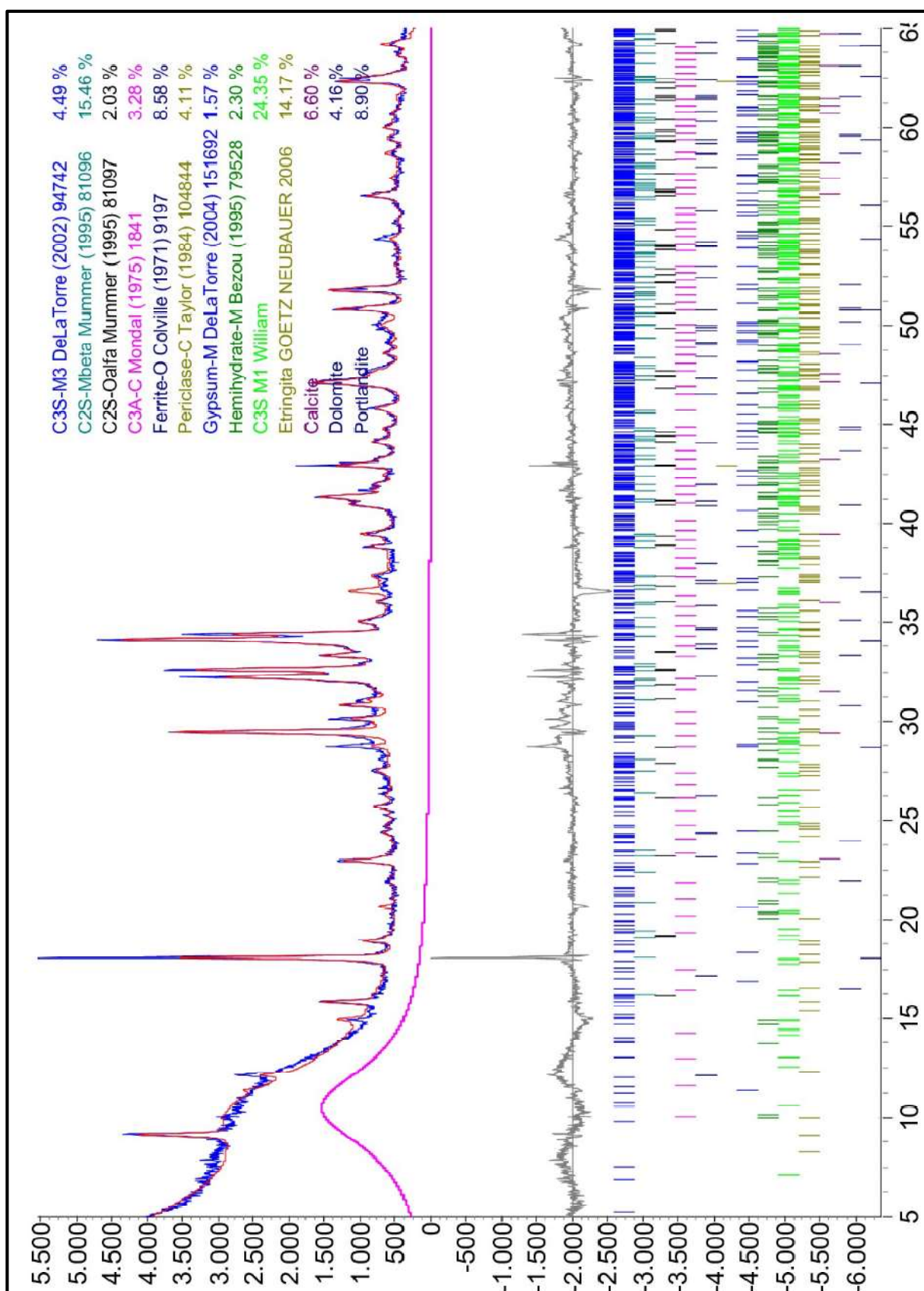
(CIMENTO I – 28d)

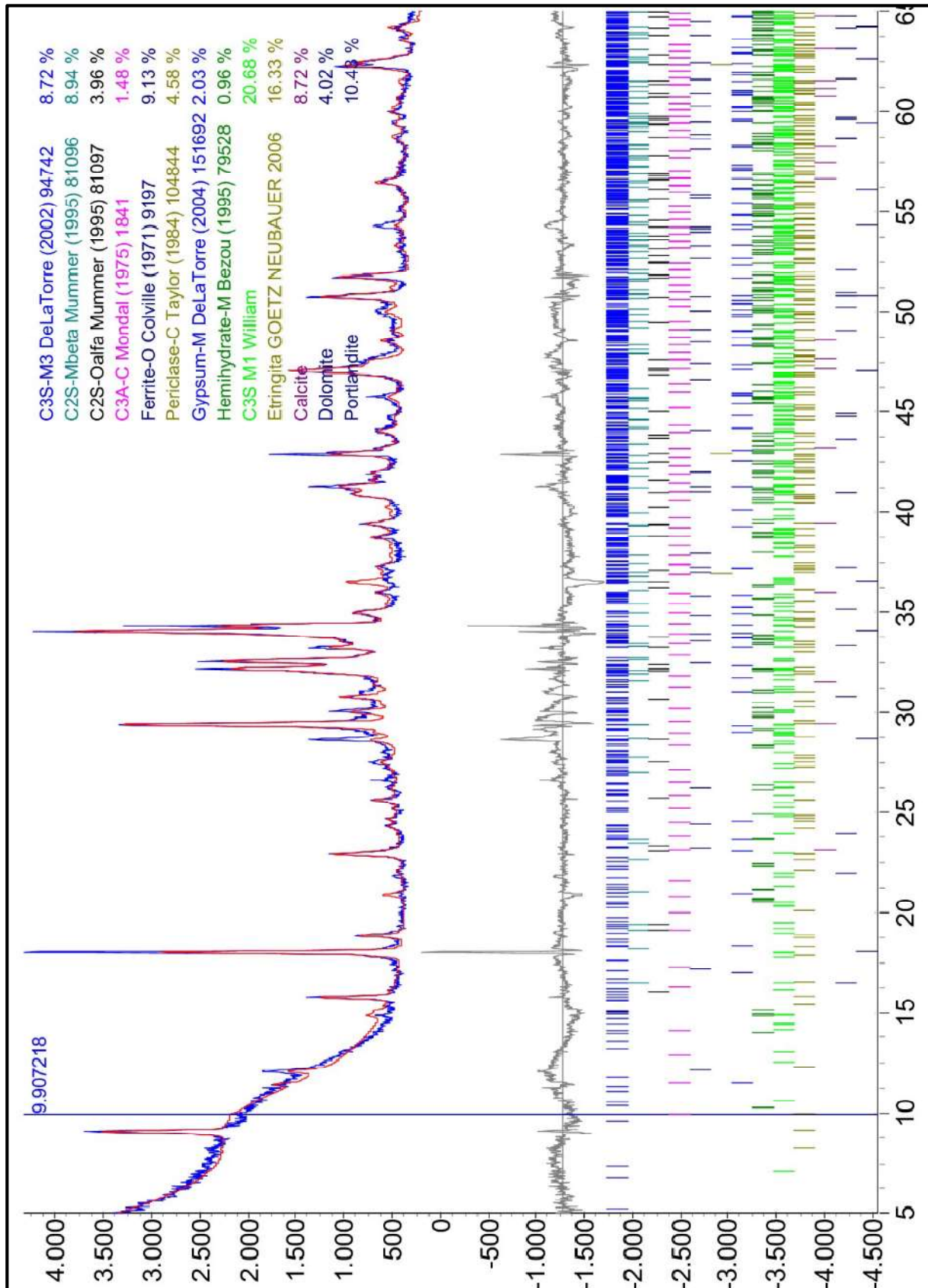


(CIMENTO II – 0d)

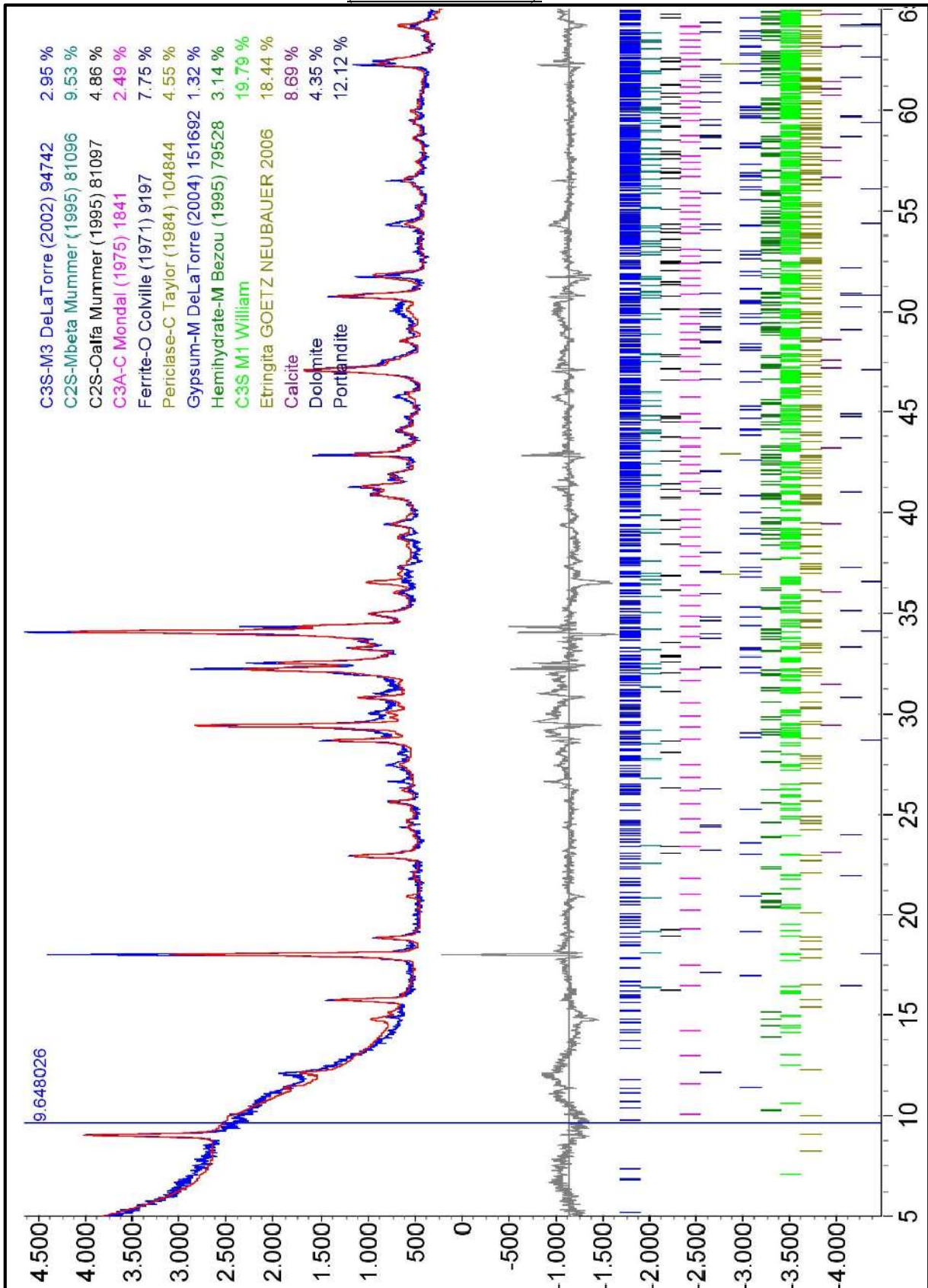


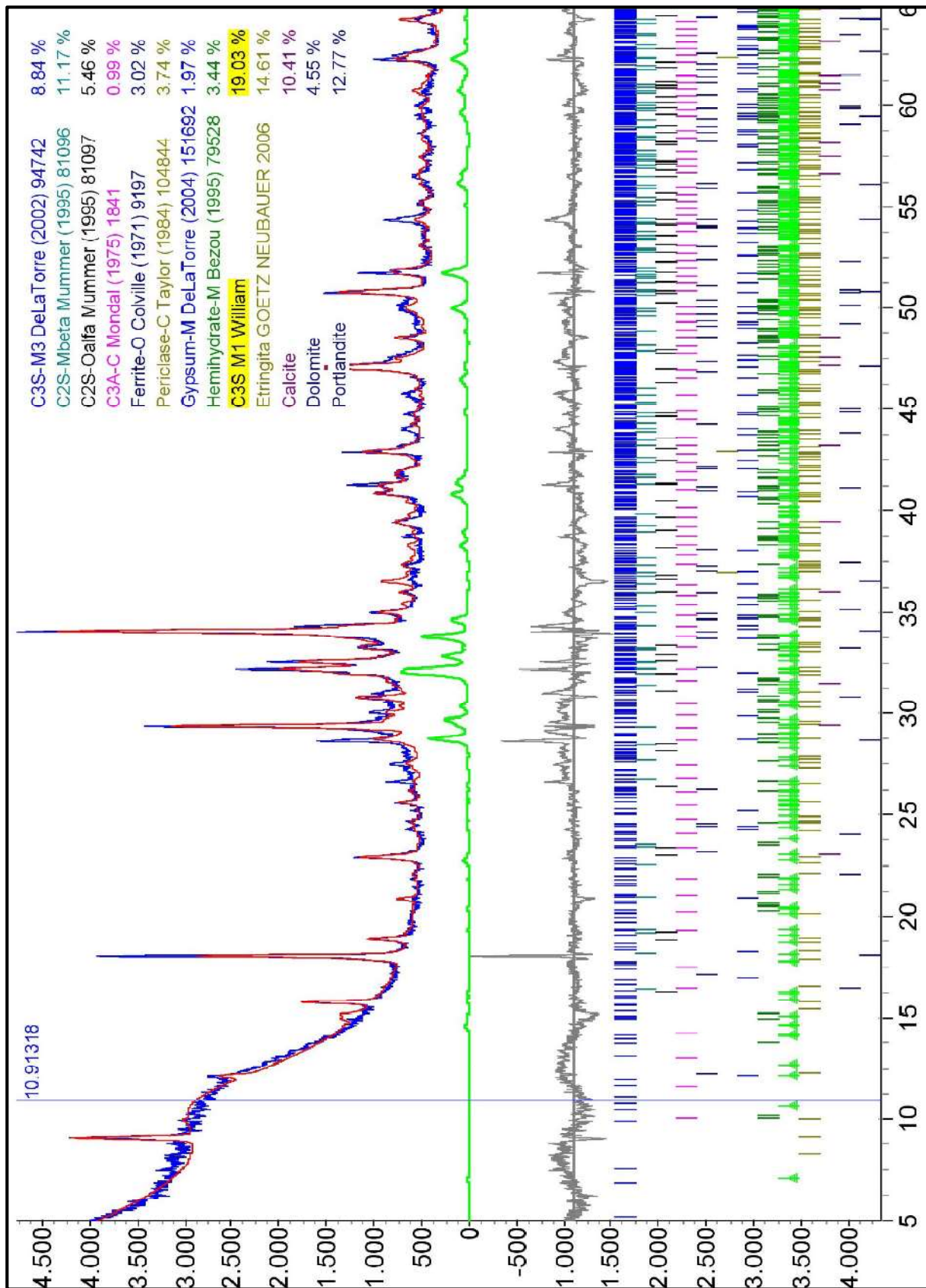
(CIMENTO II – 1d)



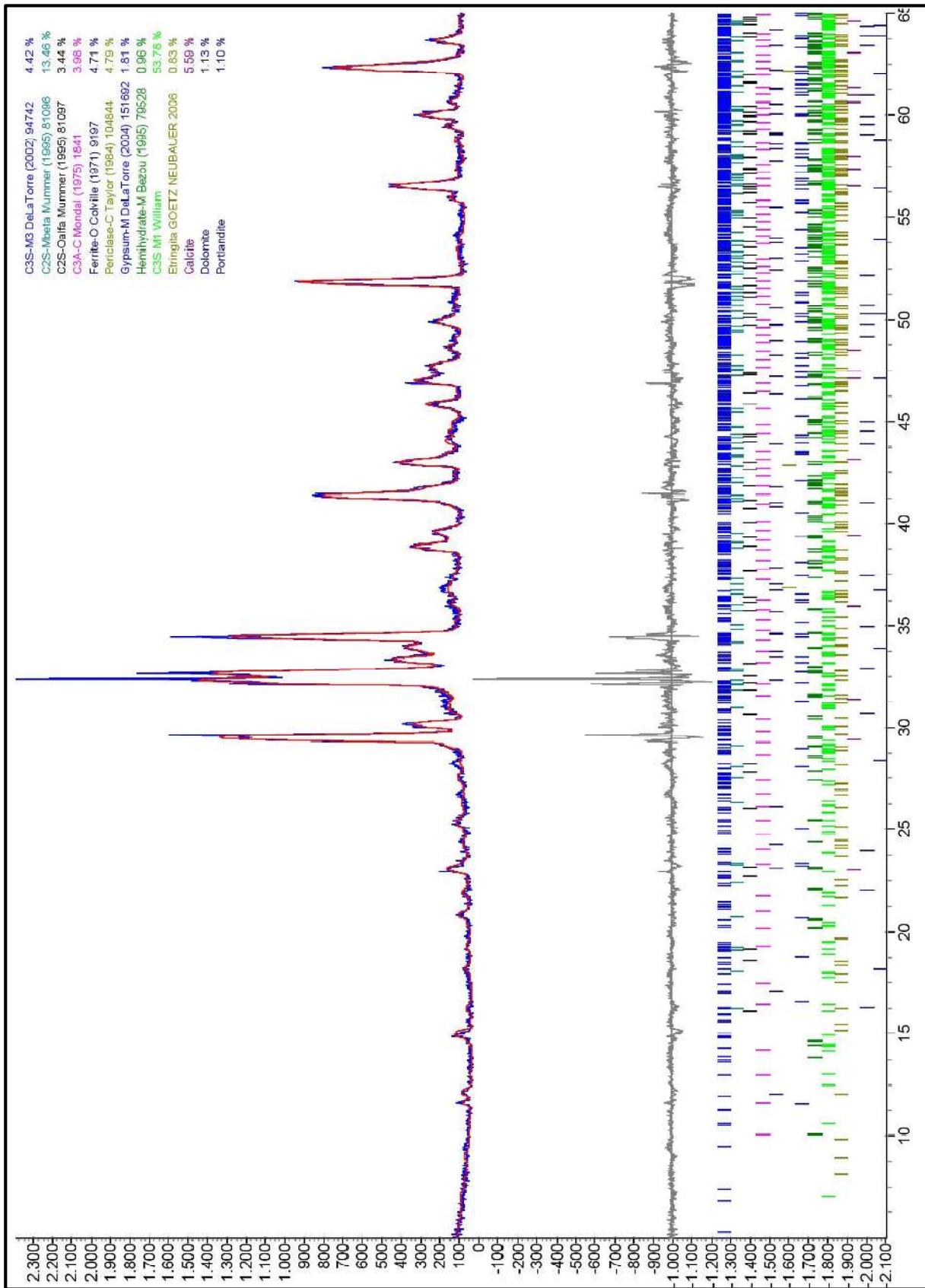


(CIMENTO II – 7d)

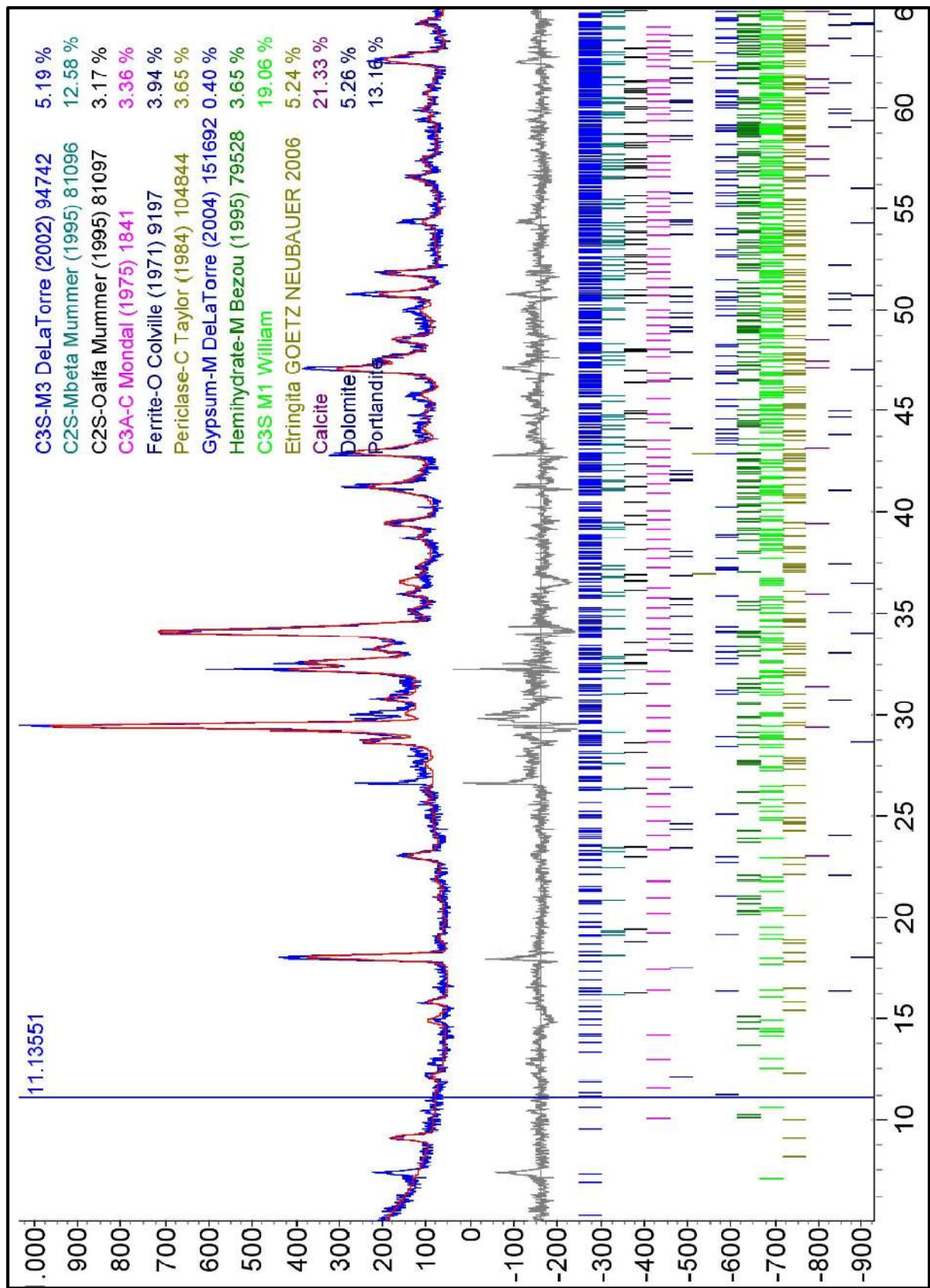




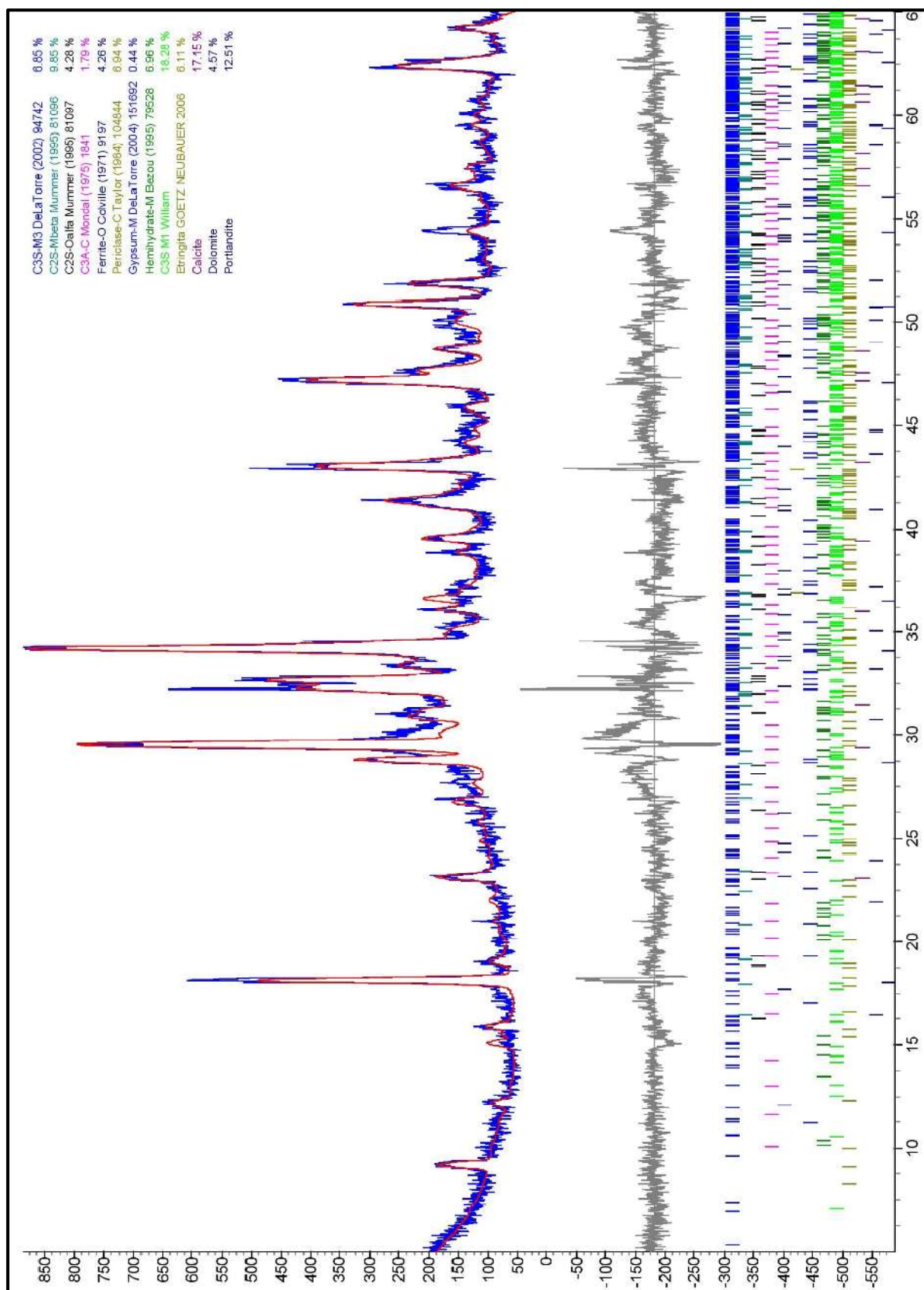
(CIMENTO III – 0d)

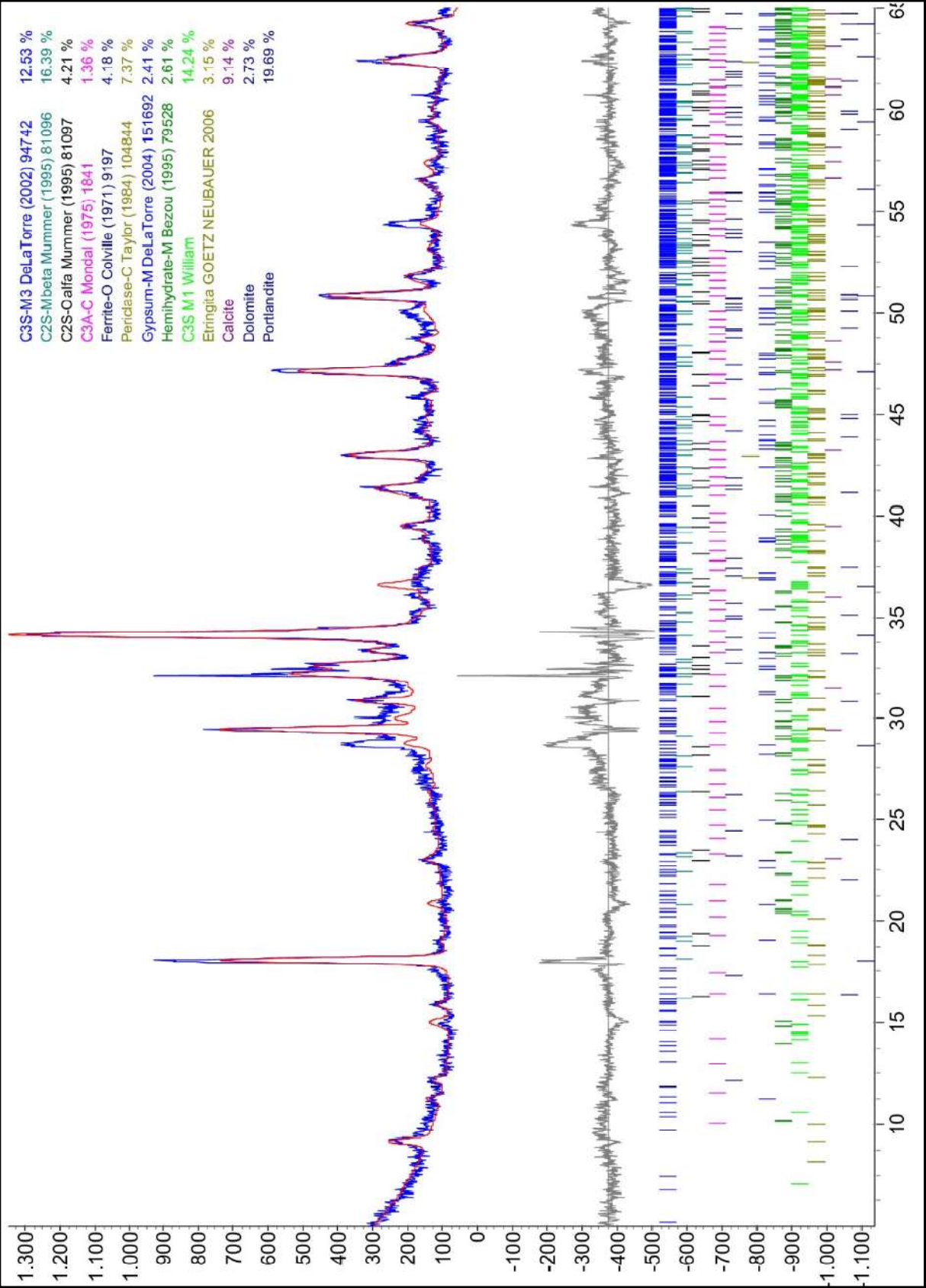


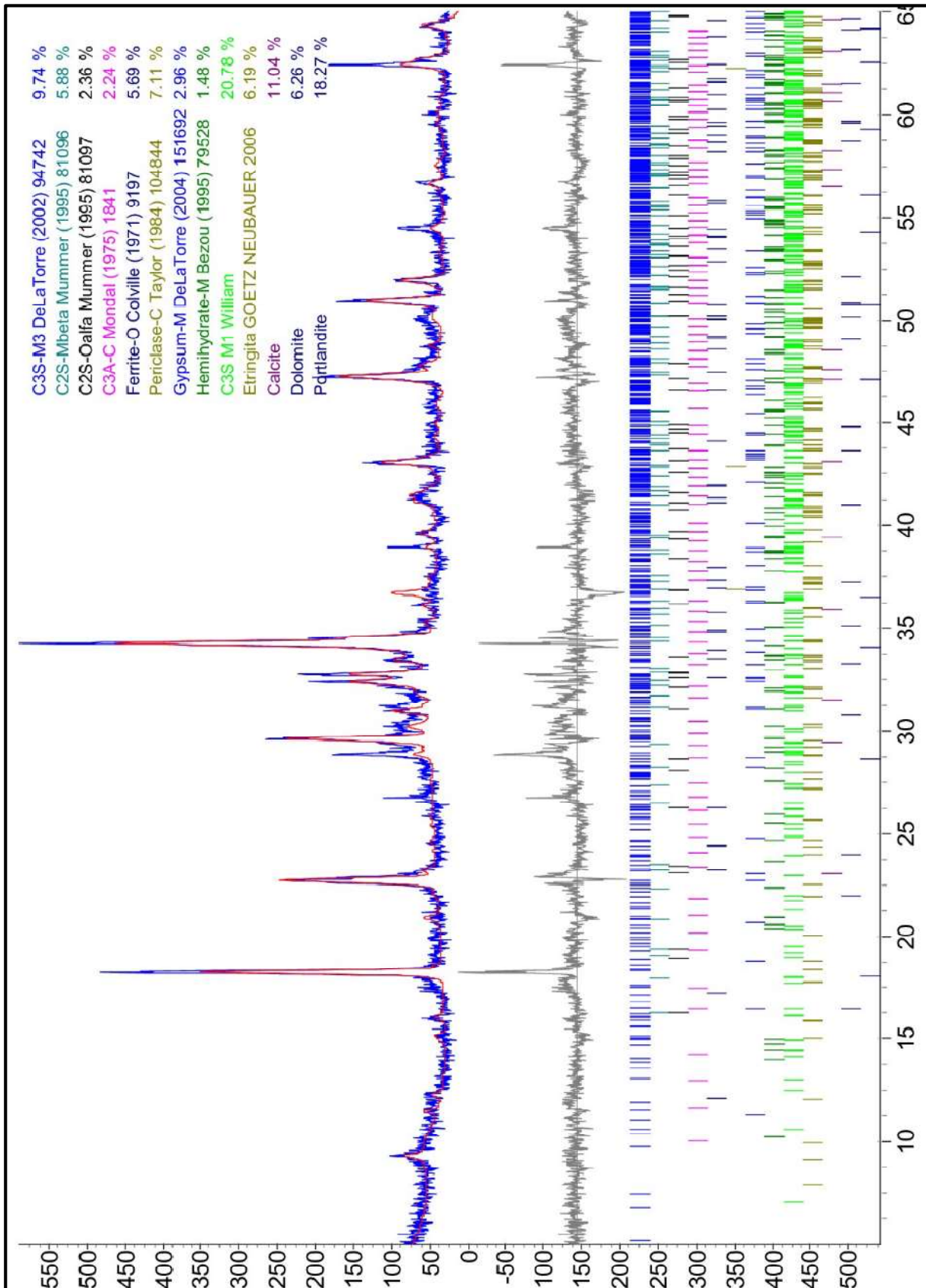
(CIMENTO III – 1d)



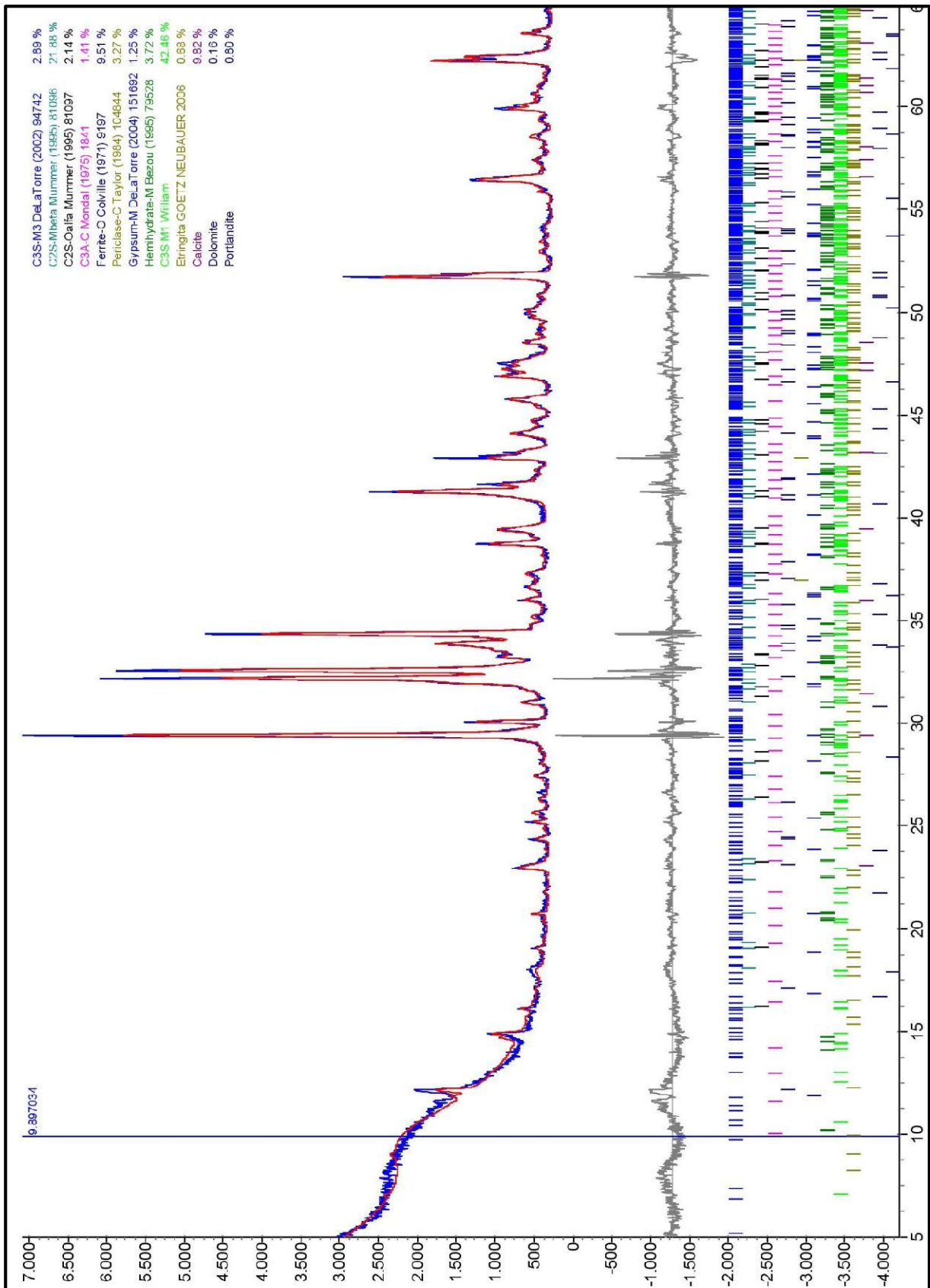
(CIMENTO III – 3d)



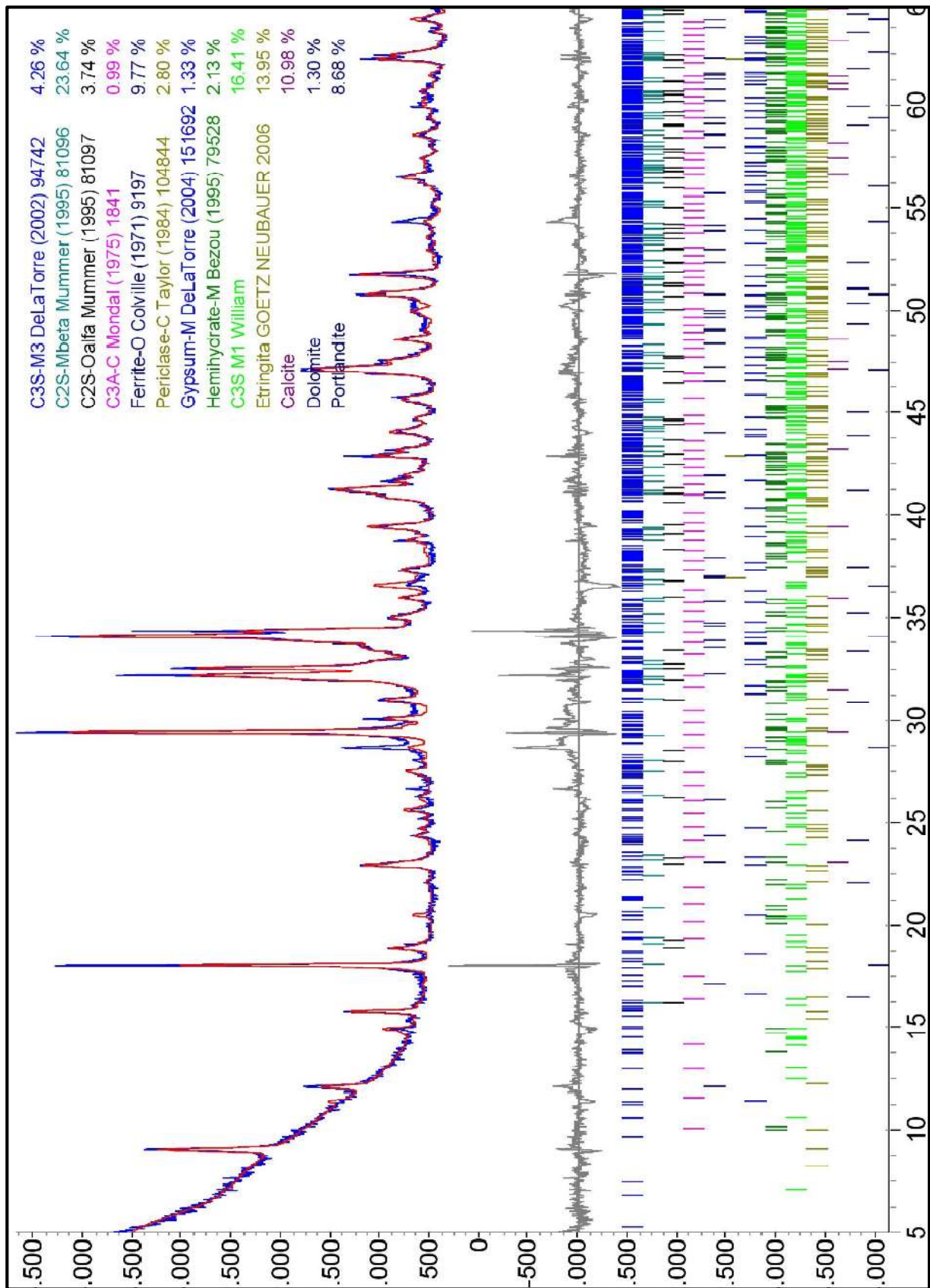


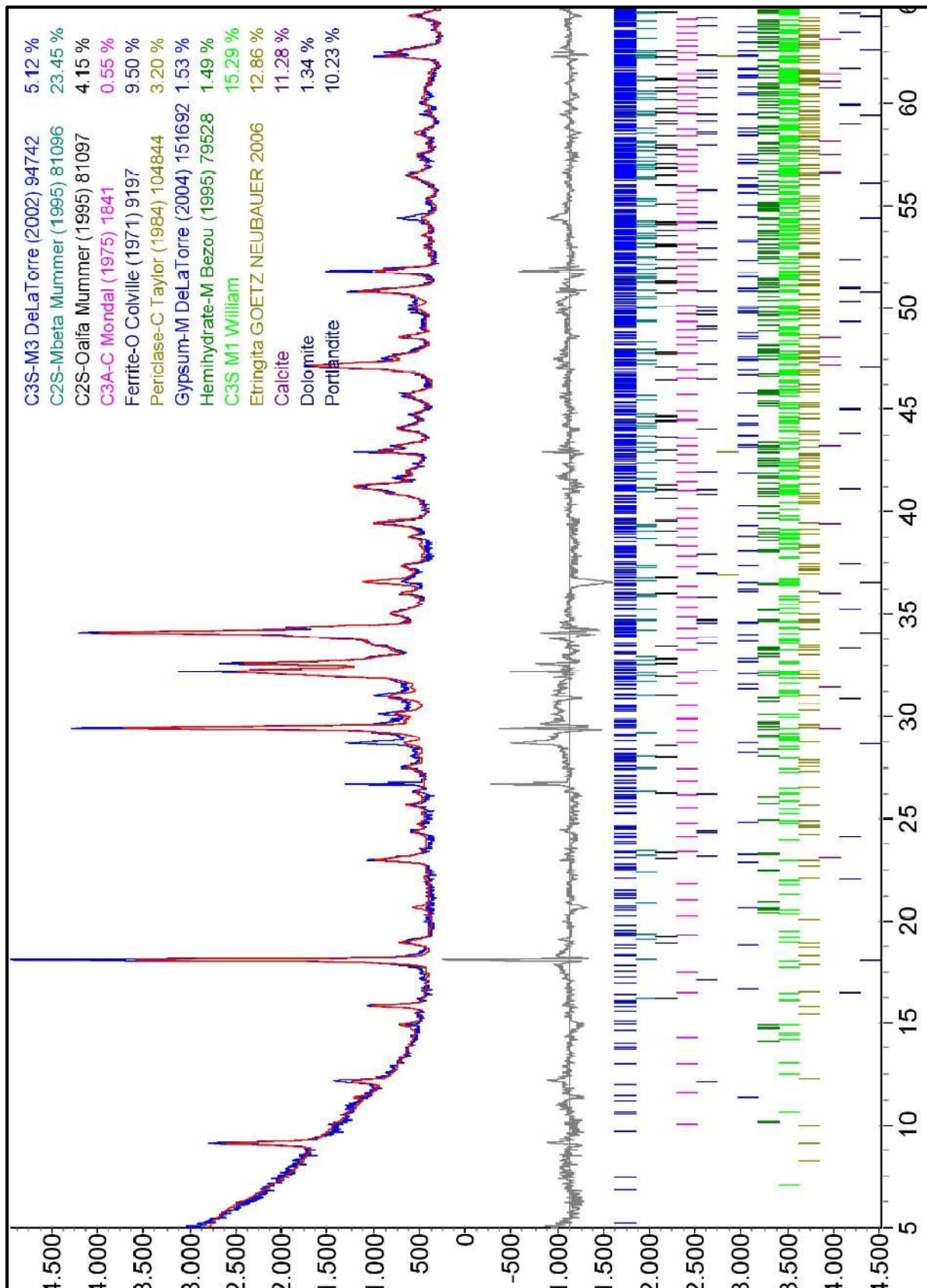


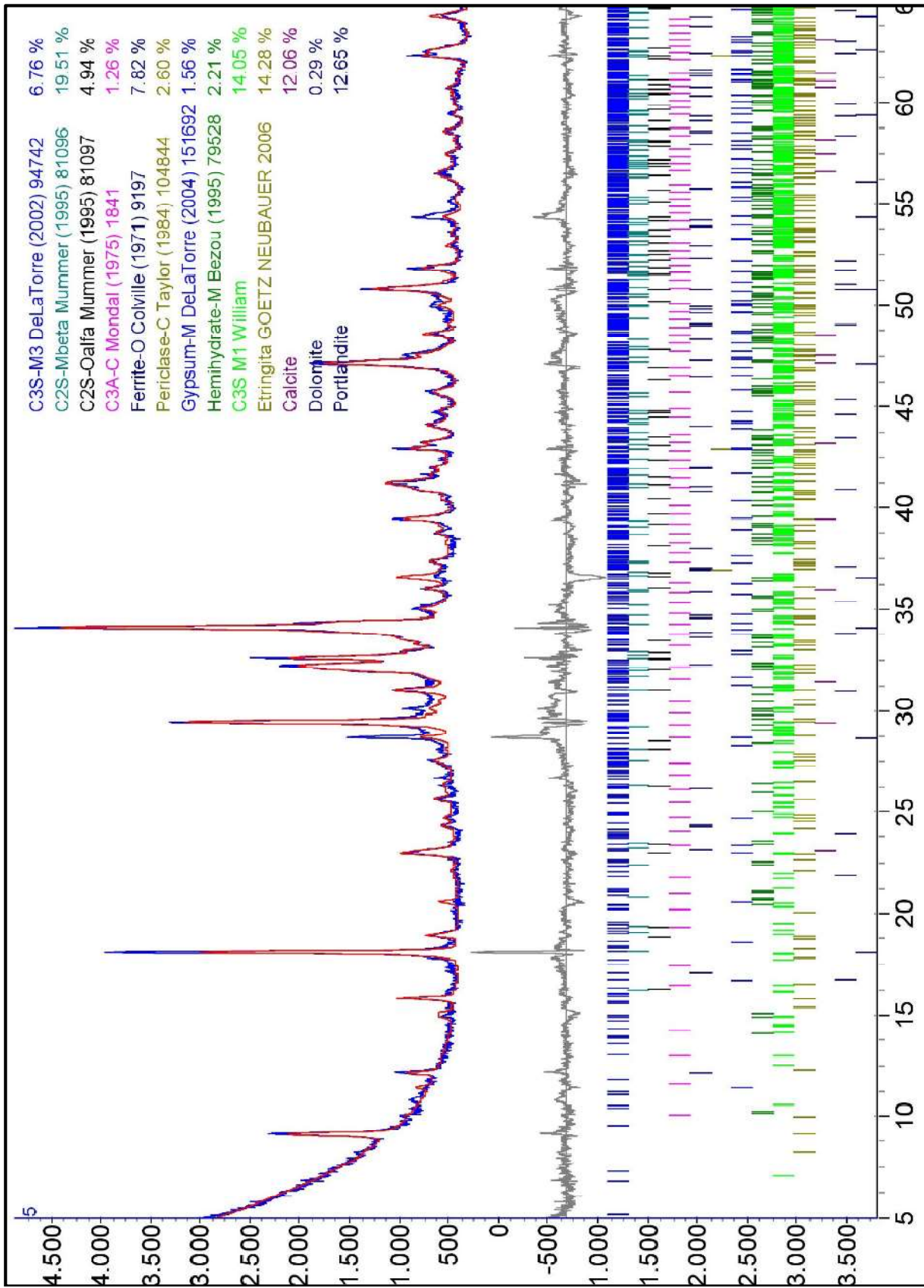
(CIMENTO IV – 0d)



(CIMENTO IV – 1d)







(CIMENTO IV – 28d)

