UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**Incorporação de enxofre no silicato dicálcico do clínquer
de cimento Portland: influência na estabilidade de
polimorfos e na reatividade hidráulica**

Sylvio Dutra Gomes

Orientador: Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

SÃO PAULO

Abril de 2007

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Objetivos.....	2
3. Materiais e Métodos	3
3.1. Síntese de silicato dicálcico	3
3.2. Difratometria de raios X (DRX).....	5
3.3. Método de Rietveld	7
3.3.1. Função de perfil	10
3.3.2. Tamanho de cristalito	11
3.3.3. Micro-deformação	12
3.3.4. Análise quantitativa de fases	12
3.3.5. Parâmetros estatísticos.....	14
3.4. Calibração do difratômetro	15
3.5. Análises térmicas	17
3.6. Análise química por fluorescência de raios X (FRX).....	18
4. Revisão Bibliográfica	19
4.1. Polimorfismo do silicato dicálcico	20
4.2. Análise térmica	25
4.3. Enxofre no clínquer	27
5. Resultados.....	29
5.1. Análise qualitativa por DRX	29
5.2. Análise quantitativa de fases por DRX.....	31
5.3. Parâmetros de cela	37
5.4. Parâmetro de deslocamento atômico	42
5.5. Micro-deformação e tamanho de cristalito	43
5.6. Análise térmica	47
5.7. Microscopia em seção polida	50
5.8. Volatilização de enxofre	51
6. Discussão	53
7. Conclusões	61
8. Referências Bibliográficas.....	63

Índice de Figuras

Figura 1.1. Processo de fabricação de cimento Portland (Gobbo, 2003, modificado de Kihara e Marciano, 1995).....	2
Figura 3.1. Difratoograma de uma mistura de polimorfos γ -C ₂ S e β -C ₂ S (~ 50% em peso de cada).	6
Figura 3.2. Fator de espalhamento do enxofre (azul) e do silício (vermelho) para radiação CuK α em função de $\sin\theta/\lambda$ (θ ângulo de Bragg e λ comprimento de onda da radiação incidente). Fonte: programa FPRIME, Von Dreele (1994).....	9
Figura 3.3. Gráfico de Rietveld – CeO ₂ (óxido de cério) puro. Padrão de alargamento instrumental usado nesse estudo. (vide item 3.4).	15
Figura 3.4. Arranjo geométrico Bragg-Brentano. F tubo de raios X, α ângulo <i>take off</i> , S porta-amostra, DS e RS fendas de divergência e recepção, SS1 e SS2 fendas colimadoras (<i>Soller Slits</i>), r_f raio do círculo focal, C cristal monocromador, r_m raio do círculo focal do monocromador. (Jenkins & Snyder, 1996).	16
Figura 4.1. Temperaturas de transformações polimórficas do C ₂ S – sob pressão atmosférica. (Mumme et al. 1995)	21
Figura 4.2. A - Estrutura cristalina do β -C ₂ S; B - projetada ao longo do eixo b. azul: cálcio; vermelho: oxigênio; lilás (pequeno): silício.	23
Figura 4.3. Estrutura cristalina do γ -C ₂ S. azul: cálcio; vermelho: oxigênio;.....	24
lilás (pequeno): silício.....	24
Figura 5.1. Sobreposição dos difratograma das amostras produzidas na síntese com diferentes teores de enxofre - intervalo angular 2θ : 18° a 43°.....	29
Figura 5.2. Sobreposição dos difratogramas das amostras BS6a (curva azul) e BS6b (curva preta) no intervalo angular 20 46° a 55°. Em verde posição dos picos da alita, em azul pico do β -C ₂ S.	31
Figura 5.3. Gráfico de Rietveld da amostra BS0.....	33
Figura 5.4. Gráfico de Rietveld da amostra BS05.....	33
Figura 5.5. Gráfico de Rietveld da amostra BS3.....	34
Figura 5.6. Gráfico de Rietveld da amostra BS6a.....	34
Figura 5.7. Gráfico de Rietveld da amostra BS6b.....	35
Figura 5.8. Gráfico de Rietveld da amostra BS10.....	35
Figura 5.9. Gráfico de Rietveld da amostra BS20.....	36
Figura 5.10. Composição das amostras da síntese (% em peso).	37

Figura 5.11. Composição das amostras em relação à % mol de enxofre em substituição ao silício.	37
Figura 5.12. Ângulo beta do β -C ₂ S com relação à % mol de enxofre em substituição ao silício.	38
Figura 5.13. Eixo cristalográfico a do β -C ₂ S com relação à % mol de enxofre em substituição ao silício.	39
Figura 5.14. Eixo cristalográfico b do β -C ₂ S com relação à % mol de enxofre em substituição ao silício.	39
Figura 5.15. Eixo cristalográfico c do β -C ₂ S com relação à % mol de enxofre em substituição ao silício.	40
Figura 5.16. Eixo cristalográfico a do γ -C ₂ S com relação à % mol de enxofre em substituição ao silício.	41
Figura 5.17. Eixo cristalográfico b do γ -C ₂ S com relação à % mol de enxofre em substituição ao silício.	41
Figura 5.18. Eixo cristalográfico c do γ -C ₂ S com relação à % mol de enxofre em substituição ao silício.	41
Figura 5.19. Micro-deformação de cristalito nos planos (100), fase β -C ₂ S.	45
Figura 5.20. Micro-deformação de cristalito nos planos (010), fase β -C ₂ S.	45
Figura 5.21. Micro-deformação de cristalito nos planos (001), fase β -C ₂ S.	46
Figura 5.22. Curva DSC obtida a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min) da amostra BS0.	47
Figura 5.23. Curva DSC obtida a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min) da amostra BS05.	48
Figura 5.24. Curva DSC obtida a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min) da amostra BS3.	48
Figura 5.25. Curva DSC obtida a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min) da amostra BS6a.	49
Figura 5.26. Curva DSC obtida a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min) da amostra BS10.	49
Figura 5.27. Seção polida de β -C ₂ S atacada com HNO ₃ . Polarizadores cruzados em luz refletida.	50
Figura 5.28. Seção polida de β -C ₂ S atacada com HNO ₃ . Polarizadores cruzados em luz refletida.	51
Figura 5.29. Valores de percentagem em peso dos óxidos por AQF Rietveld (MR) e FRX.	53
Figura 6.1. Variação no eixo cristalográfico a pela % mol de enxofre incorporado no β -C ₂ S.	54
Figura 6.2. Variação no eixo cristalográfico b pela % mol de enxofre incorporado no β -C ₂ S.	55
Figura 6.3. Variação no eixo cristalográfico c pela % mol de enxofre incorporado no β -C ₂ S.	55
Figura 6.4. Variação do ângulo beta pela % mol de enxofre incorporado no β -C ₂ S.	56

Figura 6.5. Solução sólida, CdSe-CdS, demonstrando a lei de Vegard, dependência linear do parâmetro c com a concentração (Jenkins & Snyder, 1996).....	56
Figura 6.6. Composição das amostras com relação à % mol de enxofre incorporado no C_2S	57
Figura 6.7. Calor de hidratação nas amostras com relação à % mol de enxofre inicial e à proporção relativa de fases.	60

Índice de Tabelas

Tabela 3.1. Composição das misturas.....	3
Tabela 4.1. Parâmetros de cela dos polimorfos γ -C ₂ S e β -C ₂ S (Mumme et al. 1995).....	22
Tabela 4.2. Posições atômicas do β -C ₂ S (Mumme et al. 1995)	22
Tabela 4.3. Posições atômicas do γ -C ₂ S (Mumme et al. 1995).....	23
Tabela 4.4 Calor de hidratação de diferentes polimorfos de C ₂ S (segundo Müller et al., 2003).....	27
Tabela 5.1. Fases cristalinas identificadas na análise qualitativa.....	30
Tabela 5.2. Resultado da análise quantitativa de fases.	32
Tabela 5.3. Parâmetros estatísticos (item 3.3.5) dos refinamentos.....	32
Tabela 5.4. Parâmetros de cela obtidos no refinamento do β -C ₂ S.....	38
Tabela 5.5. Parâmetros de cela obtidos no refinamento do γ -C ₂ S.	40
Tabela 5.6. Parâmetros de deslocamento atômico U do β -C ₂ S.	42
Tabela 5.7. Parâmetros de deslocamento atômico U do γ -C ₂ S.....	43
Tabela 5.8. Parâmetros de micro-deformação e tamanho de cristalito do β -C ₂ S.....	44
Tabela 5.9. Micro-deformação de cristalito - polimorfo β -C ₂ S.	44
Tabela 5.10. Resultado dos ensaios DSC.	47
Tabela 5.11. Composição da mistura de reagentes e das amostras após a queima.....	52
Tabela 5.12. Composição das amostras pelo método de Rietveld (MR) e por análise química FRX.....	52
Tabela 6.1. Percentagem em mol de SO ₃ pelos valores de FRX.....	54
Tabela 6.2. Composição e reatividade das amostras.....	59

AGRADECIMENTOS

Agradeço o apoio e dedicação do orientador Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade, especialmente pela oportunidade de aprendizado que este trabalho de dissertação proporcionou.

Agradeço ao Prof. Dr. Yushiro Kihara pelo apoio do Laboratório de Mineralogia da ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland.

Ao geólogo Marcelo Pecchio da ABCP pelas valiosas orientações durante as etapas de síntese e análises DRX e FRX.

Ao Dr. Flávio Machado de Souza Carvalho do laboratório de Difração de raios X do IG-USP, pelas aulas de difração e método de Rietveld e especialmente pela ajuda nos refinamentos de Rietveld.

Aos funcionários da ABCP, Patrícia e Douglas, pelo apoio durante as etapas laboratoriais.

Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosario Matos do Instituto de Química da USP pelas análises DSC.

A todos os funcionários do Instituto de Geociências da USP.

Resumo

O presente trabalho aborda a incorporação de enxofre no silicato dicálcico (Ca_2SiO_4), fase cristalina que representa entre 20-40% em massa do clínquer de cimento Portland comum e que no âmbito da indústria cimenteira é conhecida como C_2S ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), ou belita. Este composto apresenta cinco polimorfos, sendo que o polimorfo monoclinico $\beta\text{-C}_2\text{S}$ de alta temperatura é o que apresenta maior reatividade com água.

Realizou-se síntese de amostras de C_2S , a partir de reagentes de alta pureza, com adições de enxofre na forma de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ segundo a proporção estequiométrica $2\text{Ca}:(1-x)\text{Si}:x\text{S}$, onde x é a proporção catiônica de enxofre, que assumiu os seguintes valores: 0; 0,05; 0,3; 0,6; 0,1 e 0,2.

Para determinar a composição das amostras sintetizadas, bem como os parâmetros de cela dos polimorfos de C_2S , utilizou-se o método de Rietveld com dados de difração de raios-X. A determinação da micro-deformação e do tamanho médio de cristalito foi feita através do refinamento de parâmetros de função de perfil de pico após a calibração do difratômetro com óxido de cério. Os valores de micro-deformação de cristalito mostram correlação com o teor de enxofre incorporado no C_2S .

A reatividade com água foi determinada por calorimetria exploratória diferencial (DSC - *differential scanning calorimetry*), avaliando-se o calor de hidratação das amostras. Os resultados revelam maior reatividade com água e consequentemente maior formação de portlandita após hidratação, quanto maior o teor de enxofre.

Os resultados revelam também que o enxofre estabiliza o polimorfo de mais alta temperatura $\beta\text{-C}_2\text{S}$. O máximo de incorporação de SO_3 no C_2S , em substituição ao SiO_2 , foi de 5 mol%, conforme checagem por balanço de massas com base na composição química determinada por fluorescência de raios X. A incorporação de enxofre causou uma variação progressiva dos parâmetros de cela: até 0,1% (Å) nos eixos cristalográficos (a , b , c) e 0,4% no ângulo β . Esta variação sugere uma solução sólida do tipo substitucional (silício-enxofre) na estrutura do C_2S .

Abstract

The present study regards the incorporation of sulfur in dicalcium silicate (Ca_2SiO_4), a crystalline phase that represents 20 to 40 wt. % of the common Portland cement clinker. In the cement industry this compound is known as C_2S ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) or belite. It has five polymorphs, and the monoclinic high temperature β - C_2S has the highest reactivity with water.

The synthesis of the C_2S samples was made with high purity reactants with addition of sulfur as $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mixed according to the stoichiometric proportion $2\text{Ca}:(1-x)\text{Si}:x\text{S}$, in which x corresponds to the cationic proportion of sulfur, with the values 0; 0.05; 0.3; 0.6; 0.1 and 0.2.

The composition of the samples, as well as the cell parameters of the C_2S polymorphs, was determined with the Rietveld method using X-ray diffraction data. Determination of micro-deformation and crystallite average size was made by peak profile function refinement, after calibration of the instrument with a cerium oxide standard. Micro-deformation values show a positive correlation with the sulfur content in the C_2S structure.

The reactivity of C_2S with water was measured by the differential scanning calorimetry (DSC) of the heat of hydration. The results reveal a higher reactivity and consequently higher rate of portlandite formation after hydration, in samples with increasing sulfur contents.

The presence of sulfur in the C_2S structure stabilizes the high temperature polymorph β - C_2S . The highest SO_3 incorporation in C_2S , replacing SiO_2 , is 5 mol%, according to mass balance calculations with chemical composition obtained by X-ray fluorescence. The presence of sulfur caused a progressive variation in the cell parameters: up to 0.1% (Å) in the crystallographic axis (a , b , c) and 0.4% in the β angle. This variation suggests a substitutional solid solution between Si and S in the C_2S structure.

1. INTRODUÇÃO

Dentre as quatro fases cristalinas principais do clínquer Portland (Ca_3SiO_5 ; C_2SiO_4 ; $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$; $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$), o silicato dicálcico (C_2SiO_4) é a que mais enxofre pode incorporar em sua estrutura. Estes constituintes principais são usualmente designados pelas abreviaturas C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF onde $\text{C}=\text{CaO}$, $\text{S}=\text{SiO}_2$, $\text{A}=\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{F}=\text{Fe}_2\text{O}_3$.

O enxofre também pode formar fases próprias, quando em presença de álcalis. Os sulfatos alcalinos mais comuns nestes casos são: arcanita [K_2SO_4]; langbeinita cálcica [$\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$] e aphititalita [$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$]. Na ausência de álcalis, o enxofre é incorporado pelo silicato dicálcico. Isto pode ocorrer se a matéria-prima for desprovida de álcalis, ou se estes tiverem sido totalmente consumidos pela formação dos sulfatos alcalinos acima mencionados.

Diversos estudos têm sido feitos sobre a influência de pequenas variações na composição química sobre a estabilização das estruturas polimórficas do C_2S (Müller et al. 2003). O C_2S apresenta cinco polimorfos, cujas estruturas diferem entre si pela rotação dos tetraedros [SiO_4]⁴. Em geral, o C_2S aceita entre 4 e 6 % em peso de outros elementos em solução sólida. Estas substituições podem estabilizar distintos polimorfos de C_2S , cujas propriedades, principalmente a reatividade hidráulica, podem influenciar as características do clínquer.

A figura 1.1 mostra um esquema simplificado da fabricação do cimento Portland. Os detalhes deste processo podem ser encontrados em Centurione (1999) e Maríngolo (2001).

O enxofre pode estar presente na matéria-prima como sulfetos, mas desta forma, ele não é incorporado nas fases cristalinas do clínquer, pois os sulfetos se decompõem no pré-calcinador ($<700^\circ\text{C}$), e se volatilizam em emissões gasosas (SO_x). A principal fonte de enxofre no clínquer é o combustível utilizado no forno rotativo. Neste caso, por ser introduzido no pico térmico do forno, o enxofre se combina com os compostos ali formados e fica retido na fase sólida, praticamente não gerando emissões de SO_x . Dentre os combustíveis, o coque de petróleo (*petcoke*) é o mais rico em enxofre (1,0 a 5,6 % em peso), e a sua utilização aumenta o teor deste elemento no clínquer.

Figura 1.1. Processo de fabricação de cimento Portland (Gobbo, 2003, modificado de Kihara e Marciano, 1995).

A principal característica do cimento é sua capacidade em reagir rapidamente com água produzindo um aglomerante com resistência mecânica adequada, o concreto. A reatividade com água é, portanto, um indicador de qualidade do clínquer. Esta reatividade é medida pelo calor gerado na reação de hidratação em função do tempo.

Os ensaios de reatividade com amostras monofásicas permitem identificar o papel de cada fase do clínquer nas propriedades do cimento. É assim que ficou estabelecido que o C_2S contribui para a resistência mecânica do concreto a idades mais longas, pois sua reação de hidratação é mais lenta comparada a outras fases do clínquer (C_3S).

O enxofre pode influenciar a reatividade do C_2S de duas maneiras:

- estabilizando polimorfos mais ou menos reativos com água,
- induzindo defeitos cristalinos que tornam a fase mais reativa.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste estudo é realizar um trabalho experimental sobre a incorporação de enxofre num silicato através de reações em estado sólido, e com isso simular o comportamento deste elemento durante o processo de fabricação do clínquer de cimento Portland.

A partir das observações sobre o processo de cristalização de C_2S em amostras com teores significativos de enxofre, têm-se mais dados sobre a influência que o crescente uso de coque de petróleo como combustível de fornos de cimento pode ter sobre a reatividade desta importante fase do clínquer Portland.

As principais variáveis deste estudo são a ocorrência de diferentes polimorfos para a fase cristalina formada e com isso comportamentos diferentes de reatividade hidráulica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Síntese de silicato dicálcico

As amostras utilizadas no estudo foram sintetizadas a partir de reagentes de alta pureza (padrão analítico), mantendo-se fixa a relação estequiométrica $2Ca:(1-x)Si:xS$, onde o valor de x variou entre 0 e 0,2. Na tabela 3.1 encontra-se a composição estequiométrica e em % em peso das misturas de reagentes para cada amostra.

Os reagentes utilizados foram:

$CaCO_3$ (99,0%) *Merck®*

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (99,0%) *Merck®*

Ácido Silícico ($SiO_2 \cdot xH_2O$) (99.99%) *vetec®*

Tabela 3.1. Composição das misturas.

Amostra	Composição estequiométrica	Composição % em peso		
		CaO	SiO ₂	SO ₃
BS0	$Ca_2Si_1S_0O_4$	65,12	34,88	0
BS05	$Ca_2Si_{0,995}S_{0,005}O_4$	65,08	34,69	0,23
BS3	$Ca_2Si_{0,97}S_{0,03}O_4$	64,89	33,72	1,39
BS6a	$Ca_2Si_{0,94}S_{0,06}O_4$	64,67	32,56	2,77
BS6b	$\square_{0,06}Ca_{1,94}Si_{0,94}S_{0,06}O_4$	63,97	33,21	2,82
BS10	$Ca_2Si_{0,90}S_{0,10}O_4$	64,37	31,03	4,60
BS20	$\square_{0,2}Ca_{1,8}Si_{0,80}S_{0,20}O_4$	61,17	29,12	9,71

Os reagentes foram misturados em proporção estequiométrica, considerando a obtenção de C_2S com diferentes teores de enxofre, e que este elemento substitui o silício na estrutura cristalina da fase. Assim cada mol de enxofre substitui um mol de silício na mistura.

Por exemplo, a mistura para a amostra BS3 ($\text{Ca}_2\text{Si}_{0,97}\text{S}_{0,03}\text{O}_4$) teve a seguinte proporção de reagentes:

1,97 mol CaCO_3

0,97 mol SiO_2

0,03 mol $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A substituição de um mol de enxofre por um mol de silício requer a criação de uma vacância no sítio do Ca^{+2} para o balanceamento das cargas:

Onde $\square_{\text{Ca}^{+2}}$ representa uma vacância de Ca^{+2} .

Assim as estequiometrias presentes na tabela 3.1, exceto as amostra BS6b e BS20, não representam um composto neutro. Para o cálculo estequiométrico das amostras BS6b e BS20 levou-se em consideração a vacância da equação 3.1. A mistura da amostra BS6b ($\square_{0,06}\text{Ca}_{1,94}\text{Si}_{0,94}\text{S}_{0,06}\text{O}_4$), por exemplo, apresentou as seguintes proporções de reagentes:

1,88 mol CaCO_3

0,94 mol SiO_2

0,06 mol $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

As misturas foram homogeneizadas em moinho de disco vibratório de carbeto de tungstênio, após o que foram colocadas em cadinhos de platina, calcinadas e sinterizadas em mufla com atmosfera oxidante e pressão ambiente.

Primeiramente as amostras foram calcinadas a 900°C por uma hora e moídas por 20 segundos. Após esta etapa, as amostras foram sinterizadas a 1450°C por seis horas com duas etapas intermediárias de moagem de 20 segundos. Após cada moagem as amostras foram prensadas em prensa hidráulica a 20 toneladas, obtendo-se pastilhas para prosseguimento da queima na mufla.

Ao término da última etapa de sinterização as amostras foram imediatamente resfriadas com jato de ar e moídas por 20 segundos, sendo então encaminhadas nesta condição para os ensaios de difratometria de raios X, calorimetria e fluorescência de raios X.

3.2. Difractometria de raios X (DRX)

Os raios X são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda no intervalo de 10nm a 0,1 nm. Radiações eletromagnéticas possuem um campo elétrico oscilante que ao incidir em um material em seu caminho interage com seus elétrons produzindo um espalhamento coerente, onde cada átomo pode ser tratado como uma nova fonte de onda esférica com mesmo comprimento de onda da radiação incidente. Assim, ondas espalhadas por átomos regularmente espaçados interferem-se mutuamente, produzindo interferência construtiva em determinados ângulos determinados pela Lei de Bragg (equação 3.2) e interferência destrutiva nas demais direções. Quando um arranjo periódico de objetos, tais como os átomos em uma estrutura cristalina, espalha uma radiação incidente coerentemente a interferência construtiva em ângulos específicos é chamada de difração. Para que o fenômeno possa ocorrer em minerais é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza da distância entre os planos atômicos da estrutura cristalina. A radiação que satisfaz esta condição são os raios X.

A lei de Bragg (equação 3.2) determina as condições geométricas que devem ser satisfeitas para que um feixe difratado seja produzido no processo de espalhamento, como resultado de uma interferência construtiva:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (3.2)$$

onde n é um número inteiro que corresponde à ordem da difração, d o espaçamento interplanar, λ comprimento de onda da radiação incidente e θ o ângulo de difração. Neste caso a única incógnita é d , pois λ é determinado pelas condições analíticas utilizadas, θ é medido e registrado pelo goniômetro do difratômetro e n é um número inteiro que pode ser fixado ao valor 1 por questão de simplificação sem afetar o resultado.

A sua formulação não leva em conta a estrutura da cela unitária do cristal, a qual está relacionada com a intensidade do referido feixe. A equação de Bragg é a principal ferramenta na análise qualitativa, pois a partir da posição angular de um pico no gráfico de difração determinam-se os espaçamentos dos planos cristalográficos correspondentes na estrutura. Este conjunto de dados é conhecido como padrão de difração.

Um difratograma é um gráfico que informa a intensidade e a posição angular dos feixes difratados por um material (figura 3.1). Este padrão difratométrico é uma propriedade característica de cada substância cristalina, que serve para sua rápida identificação, e traz informações necessárias à completa descrição de sua estrutura: forma, tamanho, e orientação da cela unitária (Klug & Alexander, 1974).

A análise qualitativa de uma amostra é feita através da comparação de seu padrão de difração com padrões de difração de referência, disponíveis em banco de dados digitais. Através desta análise podem-se identificar as fases cristalinas presentes na amostra.

No caso de amostras compostas por varias fases pode-se realizar apenas uma aproximação das concentrações de cada fase, utilizando para isso uma análise visual da intensidade relativa dos picos principais de cada uma das fases presentes.

Figura 3.1. Difratograma de uma mistura de polimorfos γ -C₂S e β -C₂S (~ 50% em peso de cada).

As análises de DRX com o material policristalino (método do pó) foram realizadas na Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) em um difratômetro Rigaku® RINT2000, geometria Bragg-Brentano com configuração horizontal θ : 2θ e varredura por passo angular. As condições experimentais utilizadas foram as seguintes:

- passo angular ($\Delta 2\theta$) = 0,01°
- Tempo por passo: 10 segundos
- Intervalo angular 2θ : 18° a 90°

As configurações do equipamento foram as seguintes:

- Fenda de espalhamento (*soller slit*) = 1°
- Fenda de divergência = 1°
- Fenda de recepção = 0,6 mm

- Monocromador no feixe difratado
- Radiação de cobre ($\lambda_{K\alpha1} = 1,54056\text{\AA}$, $\lambda_{K\alpha2} = 1,5444\text{\AA}$)
- $I_{K\alpha1}/I_{K\alpha2} = 0,5$
- Potência do tubo: 40kV x 30mA.

Os resultados dos ensaios de difração foram analisados qualitativamente no programa de busca diffracplus® no Laboratório de Difractometria de Raios X do IGc-USP utilizando o banco de dados pdf2 (ICDD, 2001) para a identificação das fases cristalinas presentes. Posteriormente, as informações cristalográficas das fases identificadas foram inseridas nos refinamentos pelo método de Rietveld.

3.3. Método de Rietveld

O método de Rietveld é uma ferramenta de análises estruturais, particularmente útil para materiais cristalinos não disponíveis na forma monocristalina. O método tem sido utilizado em análise quantitativa de fases nas áreas de ciência dos materiais e geologia, e em análise de tamanho médio de cristalitos e micro-deformação. Inicialmente desenvolvido para refinamento de dados de difratometria de nêutrons, o método passou a ser utilizado na difratometria de raios X após o desenvolvimento de funções que descrevem adequadamente o perfil dos picos para esta radiação (Rietveld, 1969).

No presente trabalho os refinamentos utilizando o método de Rietveld foram realizados no *software* GSAS (*General Structure Analysis System* - Larson & Von Dreele, 2004), através da interface EXPGUI (Toby, 2001).

Para o início do refinamento é necessário que se saibam quais fases estão presentes na amostra e que se tenha informações cristalográficas sobre elas, fundamentalmente grupo espacial e posições dos átomos na cela unitária. A partir destes dados é modelado um difratograma calculado da amostra, através da equação 3.3, que determina a intensidade calculada em cada passo angular. O refinamento pelo método de Rietveld consiste na aproximação do difratograma calculado com o difratograma observado, que é o dado obtido na análise de difratometria de raios X, através do método dos mínimos quadrados (equação 3.6).

A intensidade calculada para cada passo angular, y_i , levando em consideração as contribuições do ruído de fundo (*background*) e a sobreposição de picos (reflexão k) de todas as possíveis fases p presentes, é descrita pela seguinte equação:

$$y_i = \Phi_{rsi} \sum_p S_p \sum_{kp} L_{kp} P_{kp} H_{kp} |F_{kp}|^2 G_{kpi} a_{kpi} Po_{kp} + y_{bi} \quad (3.3)$$

onde,

Φ_{rsi} é a correção para a rugosidade superficial da amostra no passo i ,

S_p - fator de escala da fase p ,

L_{kp} P_{kp} H_{kp} são os fatores Lorentz, de polarização e de multiplicidade da reflexão k (hkl) da fase p ,

F_{kp} – fator de estrutura (hkl) da fase p ,

G_{kpi} e a_{kpi} – valor da função de perfil e da função assimetria no passo i ,

Po_{kp} – correção da orientação preferencial (hkl),

Y_{bi} – intensidade do *background* no passo i .

O fator de escala (S_p) é a função que coloca as intensidades calculadas na mesma escala que as intensidades observadas, procurando fazer a convergência das intensidades calculadas em direção aos valores observados no difratograma obtido em laboratório.

O fator de estrutura (F_{kp}) é a função de onda dos raios X refletidos pelo plano hkl de uma cela unitária. O seu módulo representa a razão entre a amplitude da radiação espalhada pelo plano hkl e a amplitude da radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições (Klug & Alexander, 1974). O fator de estrutura, corrigido pelos fatores de Lorentz e de polarização, representa a área integrada de um pico de difração. É definido pela equação:

$$F_{kp} = \sum_{j=1}^m f_j \exp[2 \pi(hx_j + ky_j + lz_j)]. \quad (3.4)$$

A soma é feita em todos os átomos da cela unitária e f_j é o fator de espalhamento do átomo j definido pela equação:

$$f_j = f_{jo} \exp [-B_j (\sin\theta/\lambda)^2] + e \quad (3.5)$$

onde f_{jo} é o fator de espalhamento para o átomo em repouso e varia com $\sin\theta/\lambda$, como mostra a figura 3.2. O fator de espalhamento indica a capacidade de um átomo espalhar uma radiação coerentemente, ou seja, com o mesmo comprimento de onda da radiação incidente.

B_j é o fator que corrige os efeitos do deslocamento do átomo j devido a fatores térmicos (oscilação e vibração) e desordens estáticas e/ou dinâmicas, e a este podem ser acrescentados termos que definem os deslocamentos em três direções ortogonais, ou seja, uma análise anisotrópica deste fator de deslocamento. O termo e representa as correções devidas ao espalhamento anômalo, e depende da energia da radiação incidente.

A absorção de raios X pelos átomos da amostra é controlada em parte por saltos quânticos e, portanto não tem variação linear com o número atômico dos elementos apresentando variações bruscas em frequências características denominadas bordas de absorção. Quando a radiação incidente está na borda de absorção de determinado elemento uma significativa variação em seus valores de fator de espalhamento será observada. A radiação CuK_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) tem comprimento de onda distinto das bordas de absorção do silício e do enxofre. Portanto o que se vê são valores muito próximos de fator de espalhamento para os dois elementos (figura 3.2), o que era esperado, por serem átomos com configuração atômica semelhante. Isto significa dizer que sob radiação CuK_α silício e enxofre tem comportamentos praticamente idênticos. Portanto, a difratometria de raios X não é adequada se estabelecer o grau de substituição de silício por enxofre num mesmo sítio catiônico, ou seja, determinar os fatores de ocupação das posições atômicas (j). A distinção entre estes elementos poderia ser buscada com radiação na borda de absorção de um deles, um ajuste possível em equipamentos de difração por nêutrons.

Figura 3.2. Fator de espalhamento do enxofre (azul) e do silício (vermelho) para radiação CuK_α em função de $\sin\theta/\lambda$ (θ ângulo de Bragg e λ comprimento de onda da radiação incidente). Fonte: programa FPRIME, Von Dreele (1994).

A rugosidade superficial da amostra diminui a intensidade dos picos a baixo ângulo e correlaciona-se com o parâmetro de deslocamento B_j , que tem efeito contrário - quanto maior o valor de B_j menores as intensidades a alto ângulo. Assim, caso não se considere a rugosidade superficial no refinamento, os valores de B_j irão convergir para valores muito baixos (até mesmo negativos) de modo a compensar as intensidades a alto ângulo.

As funções L_{kp} , P_{kp} , H_{kp} , assimetria e orientação preferencial estão descritas em Klug & Alexander (1974) e Cullity (1967).

Através do método de mínimos quadrados, os valores dos diversos parâmetros na equação 3.3 são variados para se obter um melhor ajuste possível (mínima diferença) entre as intensidades calculadas e as observadas para cada passo angular. A quantidade minimizada é o resíduo dos mínimos quadrados (R):

$$R = \sum_i w_i | y_i (obs) - y_i (calc) |^2 \quad (3.6)$$

onde $y_i (obs)$ e $y_i (calc)$ são as intensidades observada e calculada respectivamente no i-ésimo passo do ensaio e w_i é o peso de uma média ponderada.

Os parâmetros de refinamento utilizados no presente trabalho foram:

- Ruído de fundo (*background* - função Chebyshev com polinômio de grau oito),
- parâmetros de cela,
- fator de escala e proporção entre as fases considerando que não houve presença de substância amorfa (*phase fractions*),
- deslocamento da superfície da amostra do círculo focal (*displacement*),
- rugosidade superficial,
- parâmetro de deslocamento atômico (U),
- parâmetros de função de perfil relacionados com efeitos físicos da amostra (tamanho de cristalito e micro-deformação),
- e orientação preferencial segundo Von Dreele (1997) (função esféricas harmônicas).

Segundo McCusker et al (1999), algumas condições são necessárias para se obter sucesso no refinamento pelo método de Rietveld. Primeiramente é necessário se ter um modelo da estrutura que se deseja refinar, ou seja, deve-se ter uma função que descreva todos os átomos da cela unitária e suas posições relativas. Também é necessária uma boa aproximação inicial para a contribuição do *background*, para os parâmetros da cela unitária e para os parâmetros das funções de perfil de pico. No presente trabalho estes parâmetros foram determinados através do ajuste da função número 4 de perfil de pico do GSAS utilizando óxido de cério (CeO_2) como padrão de calibração para alargamento instrumental (item 3.4).

3.3.1. Função de perfil

Sabe-se que a forma de um pico de difração de raios X pode ser descrita por uma convolução de uma função de Gauss com uma função de Lorentz, o que corresponde a uma função de Voigt.

A função de perfil 4 do GSAS é uma pseudo-Voigt, descrita por Thompson et al. (1987) com contribuição de assimetria devido à divergência axial segundo Finger et al. (1994).

Nesta equação a variância (σ_2) gaussiana para o alargamento do pico varia com 2θ segundo a equação 3.7:

$$\sigma^2 = (U + \sigma_s^2 d^4) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + P / \cos^2 \theta \quad (3.7)$$

onde **U**, **V** e **W** são os coeficientes descritos por Cagliotti et. al. (1958) e **P** o coeficiente de Scherrer (β_p equação 3.10) para o alargamento gaussiano.

Na equação do alargamento lorentziano define-se a anisotropia no tamanho de cristalito a partir de um eixo (X_e) e do ângulo (Φ) entre este eixo e o plano **hkl**. Os coeficientes lorentzianos γ do perfil variam segundo as equações 3.8 (anisotrópico) e 3.9:

$$\gamma = \frac{X + X_e \cos \Phi}{\cos \theta} + (Y + Y_e \cos \Phi + \gamma_s d^2) \tan \theta \quad (3.8)$$

O primeiro termo varia com $\cos \theta$ e corresponde ao alargamento de Scherrer lorentziano (equação 3.10), modificado pela anisotropia (X_e). O segundo termo varia com $\tan \theta$ e descreve o alargamento lorentziano devido à micro-deformação.

A equação 3.9 corresponde às reflexões que não fazem parte do sub-retículo gerado pela anisotropia no crescimento dos cristalitos.

$$\gamma = \frac{X + X_s \cos \Phi}{\cos \theta} + (Y + Y_e \cos \Phi + \gamma_s d^2) \tan \theta \quad (3.9)$$

As contribuições gaussianas e lorentzianas devido à micro-deformação, σ_s^2 e γ_s , são descritas por Stephens (1999).

3.3.2. Tamanho de cristalito

Um cristalito é um conjunto de celas unitárias dispostas regularmente formando um domínio de difração homogêneo. Cristalitos menores que 1 μm causam alargamento nos picos de difração. A dimensão média dos cristalitos **p** pode ser determinada pela equação de Scherrer (Scherrer, 1918):

$$p = \frac{k\lambda}{\beta_p \cos \theta} \quad (3.10)$$

onde β_p , dado em radianos, é o alargamento da reflexão (pico) devido aos cristalitos menores que 1 μm . O valor de β_p é dado por $(B - b)$, B sendo a largura do pico de difração na metade da sua intensidade máxima (largura à meia altura) e b é a contribuição do equipamento para o alargamento do pico. k é o fator de forma, o qual usualmente apresenta valor igual a 0,9 (Klug & Alexander, 1974), e λ é o comprimento de onda usado no experimento.

Cristalitos maiores que 1 μm (10.000 Å) não contribuem para o alargamento do pico observado no difratograma, pois o alargamento devido à geometria do difratômetro será maior (ver item 3.4). Portanto, em difratômetros calibrados para alargamento instrumental, tamanhos de cristalito inferiores a 1 μm podem ser determinados (Balzar, 1999).

3.3.3. Micro-deformação

A deformação da estrutura cristalina pode ser causada por micro e macro-esforços. Se o esforço é uniformemente compressivo ou extensivo em toda a estrutura do cristal a deformação é chamada de macro-deformação e o resultado é um deslocamento uniforme no ângulo 2θ de todas as reflexões.

Se por outro lado os esforços são anisotropicamente distribuídos pela estrutura cristalina, então a deformação produzida é chamada de micro-deformação e causa alargamento dos picos de difração (Jenkins & Snyder 1996). Este é o caso da deformação induzida por substituições iônicas (soluções sólidas) e por taxas de resfriamento elevadas. A substituição iônica causa defeitos cristalinos proporcionais às diferenças de raio iônico e valência entre os íons envolvidos.

3.3.4. Análise quantitativa de fases

Os métodos empregados até a década de 1980, consistiam em comparar as intensidades (equação 3.11) de um pico (ou um conjunto de picos) com a intensidade de um pico de uma substância padrão. Desta maneira a análise é realizada levando-se em consideração somente a intensidade de um pico e a chance dos resultados serem influenciados por problemas de orientação preferencial e sobreposição de picos de diferentes fases é grande. Nestes casos, o método de quantificação de fases por curvas de calibração é extremamente limitado.

Nas análises quantitativas de fases (AQF) pelo método de Rietveld foram determinadas as concentrações em peso das fases cristalinas presentes nas amostras sintetizadas. Para a aplicação desta metodologia neste estudo foi certificado, com base na análise qualitativa dos difratogramas, a não existência de fase amorfa nas amostras.

As intensidades dos picos de uma fase no difratograma dependem de sua concentração na amostra. A intensidade integrada de um pico é dada pela seguinte equação:

$$I = S \frac{1}{V} Lp J |F|^2 \frac{1}{\mu} P \quad (3.11)$$

Onde,

S - fator de escala, não varia dentro de um mesmo difratograma,

V - volume da cela unitária,

Lp - fator de Lorentz e polarização,

J - multiplicidade da reflexão,

P - correção da orientação preferencial,

F - fator de estrutura,

μ - coeficiente de absorção linear.

No GSAS, utilizando os resultados dos refinamentos, através da equação 3.12, descrita por Hill & Howard (1987), calcula-se a proporção em peso (**W_j**) de uma fase **j** numa mistura de **m** fases, onde **S_{ph}** (*phase fraction*) é a quantidade refinada e **m_c** é a massa da cela unitária da fase **j** (quantidade também refinada).

$$W_j = \frac{S_{ph} m_c}{\sum_{j=1}^m S_{ph} m_c} \quad (3.12)$$

A micro-absorção pode deturpar as intensidades relativas dos picos em amostras compostas por fases cristalinas com valores de **μ** (coeficiente de micro-absorção linear) contrastantes. Brindley (1945) fornece detalhes sobre quando as intensidades devem ser corrigidas devido aos efeitos da micro-absorção. Essas correções envolvem o tamanho, a forma e o fator de absorção das partículas de cada fase. Devido às dificuldades em se calcular estes parâmetros, o autor estabeleceu classificações para as amostras conforme o valor do produto **μD**, onde **D** é o diâmetro médio das partículas. Duas fases podem ter valores de **μ** contrastantes, porém se o produto **μD** de cada uma delas for inferior a 0,01 a micro-absorção de raios X será desprezível. Uma maneira de garantir isso é moer as amostras a finura inferior a 10 μm tendo o cuidado em não amorfizar as amostras durante o processo. Para isso deve-se observar a tenacidade de cada material, pois os materiais de baixa tenacidade sofrem perda de cristalinidade em processos de moagens longos. As fases presentes neste estudo, por serem compostas sempre pelos mesmos elementos, não apresentam problemas de micro-absorção.

3.3.5. Parâmetros estatísticos

Alguns índices fornecidos pelo programa GSAS, calculados durante os refinamentos, representam a reprodutibilidade (precisão) dos resultados. São eles:

Rwp (Residue weight profile): conhecido como R ponderado, este índice determina quanto os valores dos parâmetros em refinamento (intensidade calculada) convergiram para o valor real (intensidade observada).

χ^2 : também conhecido como '*goodness of fit*', é definido pela razão entre o *Rwp* e o *Rexp* (valor estatisticamente esperado para o *Rwp*). Deve estar idealmente próximo de 1, indicando que nada mais pode ser melhorado para aproximar os valores observados dos calculados.

Rbragg: Índice que está relacionado com a estrutura cristalina, pois é descrito em função das intensidades integradas dos picos.

O gráfico de Rietveld é uma forma de análise visual que auxilia na avaliação da convergência dos dados calculados aos observados no refinamento. Este gráfico apresenta três curvas, como se pode observar no exemplo da figura 3.3:

Padrão observado: intensidade medida pelo difratômetro durante o ensaio.

Padrão calculado: intensidade calculada através da equação 3.3.

Resíduo: diferença entre as intensidades observadas e calculadas, quanto mais retilínea esta curva melhor a convergência dos dados.

Background: calculado pela equação 3.3.

Figura 3.3. Gráfico de Rietveld – CeO_2 (óxido de cério) puro. Padrão de alargamento instrumental usado nesse estudo. (vide item 3.4).

3.4. Calibração do difratômetro

A geometria Bragg-Brentano (figura 3.4) é a mais utilizada atualmente nos estudos de difração de raios X com material policristalino.

Figura 3.4. Arranjo geométrico Bragg-Brentano. F tubo de raios X, α ângulo *take off*, S porta-amostra, DS e RS fendas de divergência e recepção, SS1 e SS2 fendas colimadoras (*Soller Slits*), r_f raio do círculo focal, C cristal monocromador, r_m raio do círculo focal do monocromador. (Jenkins & Snyder, 1996).

Três erros sistemáticos surgem devido aos desvios nas condições ideais do círculo focal e são inerentes à própria geometria Bragg-Brentano, causando assimetria e alargamento do perfil de pico de difração de raios X (Jenkins & Snyder, 1996):

- Divergência axial: divergência do feixe do raio-X do plano do círculo focal. É limitada através das fendas de espalhamento – conjunto de finas placas metálicas com espaçamento e comprimento fixos colocadas entre a amostra e o tubo de raios X e entre a amostra e o detector. Produz assimetria no perfil de pico de difração na direção do ângulo 2θ menor. É a principal causa da assimetria do pico de difração na difratometria de policristais;
- Amostra plana: erro que surge devido ao fato da amostra não ser concêntrica ao círculo focal e sim tangente a este. Também causa assimetria no perfil na direção do ângulo 2θ menor. É função da largura da fenda divergente e do ângulo de difração (2θ), sendo que quanto maior o 2θ maior a contribuição para a assimetria do pico;

- Transparência da amostra: este erro é tanto maior quanto menor for o coeficiente de atenuação linear (μ) da amostra, e surge porque a superfície efetiva de difração situa-se abaixo da superfície real da amostra, pois o feixe de raios X incidente é capaz de penetrar através de algumas camadas atômicas. Causa assimetria no pico e deslocamento na posição 2θ das reflexões.

Na geometria Bragg-Brentano, a absorção de raios X pela amostra é isotrópica para todo o intervalo 2θ , portanto não gera distorção nas intensidades.

O alargamento de um perfil de pico de difração de raios X pode ser descrito por uma função de Voigt, com contribuições adicionais causadas pela divergência axial. Este tipo de função representa uma convolução de uma função Gauss com uma função Lorentz. Porém micro-deformação e distribuição bi-modal de tamanho de cristalito, características físicas comuns na maioria das amostras, também produzem um pico com forma de Voigt. Nestes casos, o perfil de um pico só poderá ser descrito por uma soma, e não uma convolução, de mais de uma função de Voigt, o que traz sérios problemas de correlação entre os diversos parâmetros (Paiva-Santos 2004). Entretanto este problema pode ser contornado realizando um refinamento prévio de uma amostra padrão, calibrando o alargamento instrumental do equipamento. Assim obtêm-se os parâmetros instrumentais que serão usados como parâmetros iniciais nos refinamentos com as amostras do estudo. Com estas informações podem ser determinadas as contribuições da amostra que causam alargamento de perfil de pico (tamanho de cristalito p e micro-deformação de cristalito), como descrito em Paiva-Santos et.al (1999).

A calibração foi realizada no difratômetro Rigaku como padrão óxido de cério (CeO_2), Balzar et al (2004) em refinamentos com a função de perfil 4 do GSAS. A amostra padrão para este tipo de calibração deve apresentar mínimos defeitos cristalinos, não possuir orientação preferencial e possuir cristalitos grandes o suficiente para não provocar alargamento de pico. Assim, os parâmetros relacionados com o alargamento devido a características físicas da amostra são mantidos iguais a zero.

As condições experimentais do ensaio de difração com a amostra padrão (CeO_2) são as mesmas dos ensaios com as amostras sintetizadas.

3.5. Análises térmicas

A reatividade com água das amostras foi avaliada através do ensaio que determina o calor total de desidratação, calorimetria exploratória diferencial (DSC – *differential scanning calorimetry*), seguindo os procedimentos de Aquino (1996).

A calorimetria exploratória diferencial registra a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência termoestável, submetidos a uma variação de temperatura com taxa de aquecimento constante. O método mede a energia necessária para manter a amostra na mesma temperatura que o material de referência durante o ensaio, ou seja, o fluxo de calor necessário para manter a amostra e o material de referência em equilíbrio (Ionashiro & Giolito, 1980).

As amostras foram moídas até finura inferior a 0,045 mm (passante na peneira 325 ABNT). Uma quantidade de aproximadamente cinco gramas deste material foi misturada com água na razão água:amostra igual a 0,4. Esta mistura foi armazenada em estufa a 40°C durante 80 horas, para acelerar e garantir a reação de formação da portlandita (Ca(OH)_2). Após este período, as amostras foram moídas e secas na estufa a 200°C por 24 horas. Uma alíquota de 8 mg deste material foi utilizada no ensaio. No ensaio a temperatura foi elevada a uma taxa de aquecimento constante (10°C/min) a partir da temperatura ambiente até 500°C, em atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de 50 ml/min.

O aquecimento da amostra induz a desidratação da portlandita, uma reação endotérmica, portanto a cápsula que contém a amostra deverá estar totalmente aberta. Esta reação ocorre a aproximadamente 420°C (Aquino, 1996). O calor medido no ensaio será proporcional à quantidade de material que se hidratou (portlandita), sendo, portanto igual ao calor de hidratação das amostras.

3.6. Análise química por fluorescência de raios X (FRX)

As amostras foram submetidas a análises químicas por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) para avaliar se o elemento enxofre sofreu volatilização durante as etapas de queima.

As análises químicas foram realizadas no espectrômetro de fluorescência de raios X Rigaku - RIX 2000 da ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland) pelo método das pastilhas fundidas (pérolas de vidro) utilizando uma curva de calibração com 7 padrões primários de cimento NIST (*National Institute of Standards and Technology*) e dois padrões elaborados pelo IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas – SP).

As condições do equipamento foram:

- atmosfera vácuo (aproximadamente 3,7Pa),
- tensão e corrente do tubo de Rh 50kV e 50mA, respectivamente.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Clínquer é um produto intermediário na fabricação do cimento Portland, produzido a partir da queima, a 1450°C, de uma mistura de calcário e argila moídos, conhecida como farinha. Após a queima da farinha o clínquer será 94-97% em massa composto por: CaO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃. Os demais 3-6% são álcalis (K₂O e Na₂O), MgO e SO₃, principalmente. Na literatura especializada utilizam-se fórmulas abreviadas para estes óxidos, onde:

CaO = C

SiO₂ = S

Al₂O₃ = A

Fe₂O₃ = F

Com isso podemos especificar os compostos do clínquer como segue:

- C₃S (3CaO.SiO₂), silicato tricálcico - principal composto também conhecido como alita. Representa entre 70-90 % em massa do clínquer Portland;
- C₂S (2CaO.SiO₂), silicato dicálcico - também conhecido como belita representando em média 20% em massa do clínquer;
- C₃A (3CaO.Al₂O₃) aluminato cálcico e C₄AF (4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃) (ferroaluminato cálcico) - ocorrem intersticialmente e representam menos de 10% em massa do clínquer.

Em proporções reduzidas e dependendo da temperatura de queima, da taxa de resfriamento, da composição química e homogeneidade da farinha podem se formar cal livre (CaO) e óxido de magnésio (MgO).

As fases aluminosa e ferroaluminosa representam porções da farinha que estiveram em estado líquido durante parte do processo de queima.

O cimento belítico é produzido com a redução no conteúdo de CaCO₃ na matéria-prima, o que leva a uma menor emissão de CO₂ na produção do clínquer. É produzido em razão da economia de energia, pois possui temperatura de sinterização menor. Ocorrerá uma redução de 100-150° C na temperatura de formação do clínquer a partir de uma matéria prima com fator de saturação em cal (FSC= $100\text{CaO} / (2,8\text{SiO}_2 + 1,2\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65\text{Fe}_2\text{O}_3)$) de 80-85%. Com este FSC, menor conteúdo de C₃S será formado, sendo que FSC de 75% produzirá clínquer sem C₃S. O maior desafio é conseguir estabilizar o C₂S reativo através de taxas de resfriamento relativamente maiores, 500 °C/min no intervalo 1300–700 °C, (Popescu et al. 2003). Para compensar a menor reatividade do C₂S comparado ao C₃S estudos têm sido realizados sobre a adição do composto 4CaO.3Al₂O₃.SO₃ ao cimento belítico (Sharp et al. 1999).

4.1. Polimorfismo do silicato dicálcico

Polimorfismo é a capacidade de uma substância com composição química específica se cristalizar em mais de um tipo de estrutura, em função de mudanças de temperatura e/ou pressão. Neste caso os polimorfos de maior densidade são favorecidos pela maior pressão ou menor temperatura e vice-versa. Existem quatro tipos de polimorfismo:

- reconstrutivo: requer quebra de ligações químicas e reorganização da estrutura, neste caso é necessária alta energia para a transformação polimórfica. Assim, na falta de energia para esta transformação o mineral pode existir na forma metaestável, fora de seu campo (pressão e temperatura) de estabilidade. Os polimorfos de tipo reconstrutivo podem não ter simetria e elementos estruturais em comum, como no seu exemplo mais notável, grafita e diamante.

- deslocamento: Neste caso não há quebra de ligações, apenas distorção nos ângulos entre os átomos e/ou grupos de átomos na estrutura. Pode ser causa de deformação de retículo cristalino e geminações. É uma transformação que ocorre instantaneamente quando um mineral sai de seu campo de estabilidade. Como exemplo pode se destacar os polimorfos α -quartzo e β -quartzo.

- ordem-desordem: A diferença entre as estruturas está na localização dos cátions na estrutura, que se mantém inalterada entre os polimorfos. O grau de ordem no posicionamento preferencial de um cátion em determinado sítio na estrutura está relacionado com a temperatura. Baixas temperaturas favorecem a ordem; altas temperaturas favorecem a desordem. O exemplo mais comum é o ordenamento do alumínio no sítio tetraédrico do feldspato potássico.

- politipismo: Neste caso, diferentes polimorfos existem em diferentes domínios num mesmo mineral. Estes domínios se justapõem formando uma nova estrutura com características mistas. Ocorre comumente em micas e argilo-minerais.

A estrutura cristalina ideal do C_2S é composta por tetraedros de $(SiO_4)^{4-}$ não polymerizados (nesossilicato) coordenados por Ca^{+2} , tendo a seguinte fórmula geral Ca_2SiO_4 .

A composição (% em peso) ideal do C_2S é 34,9% de SiO_2 e 68,1% de CaO , porém no clínquer ocorre em geral 4-6% de impurezas tais como Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O , SO_3 , P_2O_5 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 e BaO (Taylor, 1990).

Figura 4.1. Temperaturas de transformações polimórficas do C₂S – sob pressão atmosférica.
(Mumme et al. 1995)

O C₂S apresenta cinco polímeros (figura 4.1). Diversos estudos têm sido realizados a respeito das transformações de fase do C₂S devido à sua importância como fase do clínquer de cimento portland (Mumme et al. 1995, 1996; Il'inets & Bikbau 1990).

O polímero de menor temperatura γ, estável a temperatura ambiente, transforma-se, no aquecimento a 800°C, no polímero α_L e a 1160°C no polímero α_H. Aquecimento superior a 1425°C produz o polímero α. O resfriamento a 670°C produz o polímero β (metaestável), o qual não se forma durante o aquecimento a partir do polímero γ. Por sua vez β, com resfriamento a <500°C, converte-se de forma reconstitutiva e irreversível para γ.

Mumme et al. (1995, 1996) descrevem a evolução do conhecimento da estrutura dos polímeros do C₂S. Segue uma breve síntese de tal compilação.

α-C₂S

Para o polímero de mais alta temperatura foram propostas estruturas cristalinas nos seguintes grupos espaciais: $P\bar{3}m1$ e $P6_3/mmc$ (Mumme et. al., 1996); $P6_3mc$ (Eysel & Hahn, 1970). Estas estruturas se distinguem por uma rotação/distorção nos tetraedros [SiO₄]⁻⁴.

α_H-C₂S

Em estudo por difração de raios X (síncrotron) de amostra de C₂S estabilizado com 5 mol% de Ca₃(PO₄)₂, Mumme et al. (1995) reportam estrutura ortorrômbica para o polímero α_H no grupo espacial Pnma, confirmando os estudos em cristal único de Catti et al. (1983).

α_L-C₂S

Mumme et al. (1996), em estudo por difração de nêutron a alta temperatura em policristais, refinando os dados de C₂S a 1060° C, concluíram que a estrutura do polímero α_L é derivada de uma superestrutura do α_H-C₂S com parâmetro de cela 3a, como antes já

reportado por Il'inets & Bikbau (1990) em estudos com cristal único. O polimorfo se cristaliza no grupo espacial $Pna2_1$ sistema ortorrômbico.

β -C₂S

Apresenta estrutura monoclinica no grupo espacial $P2_1/n$, sendo o polimorfo de C₂S encontrado na maioria dos clínqueres industriais, estabilizada pelo resfriamento rápido e a incorporação de elementos menores em solução sólida, os quais distorcem a estrutura e impedem transformações polimórficas subseqüentes.

Havia algumas incertezas a respeito da estrutura do β -C₂S nos estudos com cristal único devido a problemas com reflexões não resolvidas causadas pela constante presença de geminações polissintéticas (Jost et al., 1977). Em estudos de difração de raios X por policristais as geminações não mais interferem nos resultados (Mumme et al. 1995).

No presente trabalho os parâmetros estruturais usados nos refinamentos no GSAS foram extraídos de Mumme et al. (1995). Estes dados encontram-se nas tabela 4.1 e 4.2, um esquema da estrutura a partir destes dados encontra-se na figura 4.2.

O mineral larnita, encontrado em auréolas de metamorfismo de contato em calcários, é análogo ao β -C₂S.

Tabela 4.1. Parâmetros de cela dos polimorfos γ -C₂S e β -C₂S (Mumme et al. 1995)

Parâmetros de cela	γ -C ₂ S Ortorrômbico	β -C ₂ S Monoclinico
a (Å)	5,0821(1)	5,5121(1)
b (Å)	11,2237(1)	6,7575(1)
c (Å)	6,7638(1)	9,3138(1)
β (°)		94,581(1)

Tabela 4.2. Posições atômicas do β -C₂S (Mumme et al. 1995)

	x	y	z
Ca1	0,2276(5)	0,3435(4)	0,4304(3)
Ca2	0,2203(5)	0,9979(4)	0,7018(3)
Si1	0,2680(7)	0,7806(5)	0,4193(4)
O1	0,2195(13)	0,0077(12)	0,4424(7)
O2	0,4753(15)	0,7496(12)	0,3083(8)
O3	0,0158(14)	0,6728(11)	0,3619(8)
O4	0,3431(13)	0,6757(12)	0,5718(8)

Figura 4.2. **A** - Estrutura cristalina do β -C₂S; **B** - projetada ao longo do eixo b. azul: cálcio; vermelho: oxigênio; lilás (pequeno): silício.

γ -C₂S

Cristaliza-se no sistema ortorrômbico, grupo espacial Pbnm, com estrutura análoga à do mineral olivina. Os parâmetros de estrutura utilizados para o início dos refinamentos no GSAS foram extraídos de Mumme et.al. (1995). Estes dados encontram-se na tabela 4.1 e 4.3 e o esquema da estrutura a partir destes dados encontra-se na figura 4.3.

Tabela 4.3. Posições atômicas do γ -C₂S (Mumme et al. 1995)

	x	y	z
Ca1	0	0	0
Ca2	0,9893(4)	0,2809(1)	0,25
Si1	0,4286(5)	0,0978(2)	0,25
O1	0,7431(10)	0,0931(5)	0,25
O2	0,2936(10)	0,9630(5)	0,25
O3	0,3015(8)	0,1601(3)	0,0588(6)

Figura 4.3. Estrutura cristalina do γ -C₂S. azul: cálcio; vermelho: oxigênio; lilás (pequeno): silício.

O conhecimento da seqüência de transformações de fases e das temperaturas em que estas ocorrem é de grande importância para a tecnologia do cimento e cerâmicas no geral. A pulverização espontânea do clínquer (*dusting*) ocorre devido à transformação β -C₂S $\rightarrow$ γ -C₂S durante seu resfriamento, que acarreta aumento de cerca de 12% em volume (e.g. Kihara, 1986; Mumme et al., 1995). Além disto o γ -C₂S não se hidrata adequadamente, portanto o polimorfo mais reativo β -C₂S precisa ser estabilizado durante o resfriamento do clínquer até que se atinja a temperatura ambiente.

Segundo Regourd et. al. (1975) a estrutura densa do C₂S não permitiria a ocorrência de solução sólida intersticial, portanto o mais provável é que a fase apresente solução sólida do tipo substitucional. Os autores destacam ainda que quanto maior o grau de substituição, menor o tamanho médio de cristalitos verificado através do alargamento dos picos de difração.

Taylor (1990) destaca que a interpretação da estrutura torna-se extremamente difícil devido aos efeitos de exsolução, e que o material exsolvido deve ser considerado como parte do C₂S.

Chan et al. (1988) concluem, através de análises por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, que a capacidade da estrutura do C₂S incorporar em solução sólida elementos menores pode ter sido superestimada devido à exsoluções de íons estranhos em lamelas ou bordas de grãos

Hyde et.al (1986) em estudos em cristais sintéticos sugerem a existência de estruturas modulares e superestruturas.

Juel & Jøns (2001) estudaram o efeito da incorporação de Sr, Ba e Mg na estrutura do C_2S a partir de amostras de clínquer com alto enxofre (mineralizados com enxofre e fluoretos) produzido em laboratório. Para tanto, aplicaram o método de Rietveld para análises quantitativas e refinamento dos parâmetros de cela e concluíram que o aumento de SrO incorporado na estrutura provoca variações nos referidos parâmetros (volume, comprimento dos eixos) e principalmente variação no ângulo β que indica transformação de fase entre os polimorfos β - C_2S e α - C_2S .

4.2. Análise térmica

Para a indústria do cimento, uma substância é considerada hidraulicamente ativa quando uma mistura desta substância com água é capaz de adquirir resistência mecânica, sendo necessário para tanto que a substância reaja com a água. Outra importante condição para a atividade hidráulica é a não solubilidade em água do produto da hidratação.

A avaliação da reatividade de um material pode ser feita através de medidas do calor (ou do trabalho) produzido na sua hidratação. De maneira geral a hidratação do C_2S produz, segundo a reação 4.1, um composto cristalino de composição estequiométrica fixa (portlandita sintética – $Ca(OH)_2$), e outro composto não totalmente cristalino de composição variável, genericamente designado como C-S-H ($CaO.SiO_2.OH$).

O calor liberado na reação é menor se comparado ao calor liberado na hidratação do C_3S , e varia para os diferentes polimorfos e em função do teor de elementos estranhos em solução sólida. Segundo Chatterjee (1996), o íon estabilizador (solução sólida) tem maior influência na reatividade do composto do que o polimorfo formado.

Jost et al. (1977), correlacionando as reatividades de alguns silicatos cálcicos com parâmetros de suas estruturas cristalinas encontraram duas características estruturais que poderiam explicar a maior atividade hidráulica dos silicatos cálcicos do clínquer:

- menor comprimento médio da ligação Ca-Ca,
- compartilhamento de faces dos poliedros CaO_x .

Outras propriedades relacionadas à estrutura cristalina e que podem também influenciar na reatividade são micro-deformação e tamanho médio de cristalito. Segundo Putnis (1992), a presença de defeitos cristalinos, que induz micro-deformação e diminuição no tamanho médio dos cristalitos, afeta as propriedades dos cristais. Entre os defeitos mais comuns o autor cita as vacâncias e as substituições iônicas, que do ponto de vista termodinâmico, reduzem a energia livre, pois aumentam a entalpia da substância. Assim, as relações entre energia livre, entalpia e a entropia determinam que quanto maior for a temperatura, mais provável é a ocorrência de defeitos cristalinos.

Lu & Tan (1997) descrevem, para o β -C₂S, as relações entre taxa de hidratação, tamanho do cristalito, micro-deformação e superfície específica de poros. Os autores sintetizaram β -C₂S, com 0,01 mol de B₂O₃ como estabilizante, sob duas taxas de aquecimento, rápida (800° C) e lenta (25°C). Os autores concluíram que sob taxas mais rápidas de aquecimento os cristais apresentam menor cristalito, maior superfície específica nos poros, maior micro-deformação; e devido a isso maiores taxas de hidratação.

Müller et.al. (2003) estudaram os efeitos na reatividade hidráulica do C₂S devido à incorporação de fosfato (PO₄)⁻³ em diferentes proporções. Diferentes polimorfos foram estabilizados e ensaios de calorimetria de condução foram realizados em amostras compostas monofásicas, os resultados estão na tabela 4.4. A temperatura do ensaio foi mantida constante em 23°C. Nesta tabela a composição em %mol PO₄ representa a proporção de PO₄ em substituição ao SiO₄. Os autores apresentam as seguintes considerações:

γ -C₂S sem adição de fosfato apresenta maior desenvolvimento de calor do que α -C₂S estabilizado com fosfato, embora o primeiro seja sempre descrito na literatura como não-reactivo com água;

β -C₂S desenvolve menor calor que α '-C₂S, embora este tenha desenvolvido calor somente após 50 horas de hidratação.

Em estudo dos mesmos autores, β -C₂S estabilizado por Al₂O₃ apresentou comportamento hidráulico diferente, calor de hidratação maior nas primeiras horas. Os autores concluem, em concordância com a literatura (Chatterjee, 1996), que o íon estabilizador apresenta efeito decisivo na reatividade dos polimorfos de C₂S.

Tabela 4.4 Calor de hidratação de diferentes polimorfos de C₂S (segundo Müller et al., 2003).

Polimorfo	Composição %mol PO ₄	Calor de hidratação após 72 horas – (J/g)	Calor de hidratação após 140 horas – (J/g)
α-C ₂ S	31	0	0
α'-C ₂ S	20	4	45
β-C ₂ S	3	17	22
γ-C ₂ S	0	8	9

4.3. Enxofre no clínquer

A diferença entre os raios iônicos do enxofre S⁺⁶ (0.26Å) e do silício Si⁺⁴ (0.40Å), em coordenação tetraédrica torna a solução sólida Ca₂(Si,S)O₄ limitada. A possibilidade de ocorrer solução sólida substitucional em minerais depende principalmente do raio iônico, sendo que quando a diferença de raio entre os íons envolvidos é menor que 15% uma substituição ampla entre eles é possível. Estas substituições dependem também da capacidade da estrutura do mineral distorcer e acomodar íons com raios diferentes. Além disso, quanto maior a temperatura maior a capacidade da estrutura acomodar íons estranhos (Putnis 1992).

Segundo Miller & Tang (1996), o enxofre também está presente no clínquer na forma de sulfatos alcalinos, tais como: arcanita (K₂SO₄), aphthianita (solução sólida 3K₂SO₄.Na₂SO₄), Ca-langbeinita (2CaSO₄.K₂SO₄). A presença de sulfatos alcalinos no clínquer pode levar à degradação do concreto devido a reações que ao produzirem compostos (ettringita tardia) com maior volume específico conhecidos como compostos expansivos trincam e deterioram o material.

O enxofre adicionado ao clínquer através do coque de petróleo entra em contato com a farinha no pico térmico do processo de queima a 1450°C. Nestas condições torna-se possível sua incorporação na estrutura cristalina das fases. De outra forma, quando o elemento entra no sistema através da farinha, a tendência é ele ser volatilizado em emissões gasosas ainda no pré-calcinador, ou mesmo formar ciclos de volatilização e condensação nas paredes do forno, podendo obstruí-lo (Moir & Glasser, 1994). Isto porque o elemento está na forma de sulfetos que se desestabilizam na temperatura do pré-calcinador (<700°C). Essas emissões gasosas causam sérios danos ao meio ambiente, dentre eles chuva ácida.

A presença de SO_3 no C_2S é proporcional à relação $\text{SO}_3/\text{álcalis}$ no clínquer. Este parâmetro químico controla a disponibilidade do enxofre para as fases silicáticas, sendo que o enxofre tende a reagir primeiro com os álcalis disponíveis, formando sulfatos alcalinos. Após o consumo dos álcalis, o enxofre excedente passa a ser incorporado principalmente no C_2S .

Gobbo (2003) analisando a composição das diferentes fases cristalinas de clínquer industrial encontrou os maiores teores em SO_3 concentrados no C_2S . O estudo foi realizado com clínqueres provenientes de fábricas de cimento que utilizaram coque de petróleo (*petcoke*) como combustível principal.

A maior utilização do coque de petróleo em substituição ao óleo tradicional nos fornos de cimento tende a aumentar a quantidade de enxofre no clínquer, pois este combustível apresenta teores de enxofre maiores do que o óleo combustível.

5. RESULTADOS

5.1. Análise qualitativa por DRX

A figura 5.1 apresenta uma sobreposição dos difratogramas das amostras produzidas na síntese. Nas análises qualitativas (tabela 5.1) dos difratogramas identificaram-se as fases cristalinas presentes em cada amostra e as variações graduais na forma e intensidade dos picos principais conforme o aumento do teor de enxofre.

As modificações principais se devem à diminuição da concentração e o desaparecimento do γ -C₂S (diminuição do pico 30° 2 θ) e, a partir da amostra BS3, ao aumento da concentração de C₃S triclínico (três picos entre 51° e 52° 2 θ). Observa-se também decréscimo na intensidade de alguns picos do β -C₂S entre as amostras BS10 e BS20, sendo que nas demais amostras estes picos apresentam apenas pequeno aumento na intensidade.

Todas as fases presentes neste estudo apresentam o pico de maior intensidade no intervalo angular 31° a 33°. Esta sobreposição dificulta uma distinção visual dos picos entre as fases nesta região do difratograma.

Figura 5.1. Sobreposição dos difratograma das amostras produzidas na síntese com diferentes teores de enxofre - intervalo angular 2 θ : 18° a 43°. continua.

Figura 5.1. continuação. Difrátograma sobreposto das amostras produzidas na síntese com diferentes teores de enxofre - intervalo angular 2θ : 43° a 65° .

Tabela 5.1. Fases cristalinas identificadas na análise qualitativa.

	γ -C ₂ S pdf 29-0369	β -C ₂ S pdf 33-0302	C ₃ S triclínico pdf 31-0301
BS0	x	x	
BS05	x	x	
BS3	x	x	x
BS6a		x	x
BS6b		x	x
BS10		x	x
BS20		x	x

pdf – *powder diffraction file* - banco de dados ICDD.

A figura 5.2 apresenta os difratogramas das amostras BS6a e BS6b sobrepostos na região do intervalo angular em que o pico do C_3S está isolado, $51-52^\circ 2\theta$. Nesta posição angular o aparecimento de três picos é característico da forma triclínica da alita, T1 segundo Maki & Kato (1982). Nestas amostras formaram-se as mesmas fases, porém na amostra BS6b observa-se menor intensidade dos picos do C_3S triclínico, como confirmado posteriormente pela análise quantitativa de fases (ver item 5.2).

Figura 5.2. Sobreposição dos difratogramas das amostras BS6a (curva azul) e BS6b (curva preta) no intervalo angular 2θ 46° a 55° . Em verde posição dos picos da alita, em azul pico do $\beta-C_2S$.

5.2. Análise quantitativa de fases por DRX

A partir do refinamento dos dados de difração de raios X obteve-se na análise quantitativa de fases (AQF) a concentração em peso das fases cristalinas presentes em cada amostra (tabela 5.2). Os parâmetros da função de perfil de pico relacionados com a estrutura cristalina (micro-deformação e tamanho de cristalito), os parâmetros de cela de cada polimorfo de C_2S presente (tabela 5.4 e 5.5) e os parâmetros de deslocamento atômico U também foram obtidos através dos refinamentos de Rietveld.

Na tabela 5.3 estão os parâmetros estatísticos dos refinamentos, que determinam a reprodutibilidade dos resultados.

Tabela 5.2. Resultado da análise quantitativa de fases.

	γ -C ₂ S (<i>esd</i>) % em peso	β -C ₂ S (<i>esd</i>) % em peso	C ₃ S triclinico (<i>esd</i>) % em peso
BS0	43,5(5)	56,5(5)	-
BS05	33,6(4)	66,4(3)	-
BS3	9,5(5)	78,4(3)	12,1(7)
BS6a	-	78,1(3)	21,8(7)
BS6b	-	80,9(2)	19,0(6)
BS10	-	60,(9)	39,(1)
BS20	-	36,(5)	63,4(6)

esd (*estimated standard deviation* – desvio padrão estimado)

Tabela 5.3. Parâmetros estatísticos (item 3.3.5) dos refinamentos.

Amostra	χ^2	Rwp	Rbragg
BS0	4,684	0,0541	0,0289
BS05	5,204	0,0573	0,0275
BS3	3,841	0,0493	0,0251
BS6a	4,179	0,0520	0,0282
BS6b	3,719	0,0488	0,0255
BS10	5,079	0,0576	0,0332
BS20	9,181	0,0768	0,0474

As figuras 5.3 a 5.9 apresentam os gráficos de Rietveld das amostras deste estudo. Para cada difratograma apresenta-se também um *zoom* de maior detalhe no intervalo angular dos picos principais das fases presentes.

Figura 5.3. Gráfico de Rietveld da amostra BS0.

Figura 5.4. Gráfico de Rietveld da amostra BS05.

Figura 5.5. Gráfico de Rietveld da amostra BS3.

Figura 5.6. Gráfico de Rietveld da amostra BS6a.

Figura 5.7. Gráfico de Rietveld da amostra BS6b.

Figura 5.8. Gráfico de Rietveld da amostra BS10.

Figura 5.9. Gráfico de Rietveld da amostra BS20.

A figura 5.10 mostra a composição das amostras da síntese como está na tabela 5.2. Nenhuma das amostras é composta por uma fase única, e sim por uma mistura de fases. Apenas a amostra BS3 é composta por três fases, em todas as outras ocorrem duas fases.

Na figura 5.11 observa-se que o aumento do teor de enxofre no reagente desestabiliza o polimorfo γ -C₂S, favorecendo a formação de β -C₂S até 5%mol aproximadamente e a partir desta quantidade a formação de C₃S triclínico. Neste gráfico também se observa que a quantidade de C₃S triclínico tem boa correlação com o teor de enxofre. Cabe ressaltar que neste gráfico o teor de enxofre em substituição ao silício apresentado é o que foi adicionado à mistura inicial e não representa necessariamente o enxofre incorporado na estrutura do silicato.

Figura 5.10. Composição das amostras da síntese (% em peso).

Figura 5.11. Composição das amostras em relação à % mol de enxofre em substituição ao silício.

5.3. Parâmetros de cela

Os parâmetros de cela dos dois polimorfos do C_2S foram determinados (tabelas 5.4 e 5.5), porém o C_3S não foi analisado quanto a estes parâmetros por fugir do escopo deste trabalho uma vez que o C_3S não incorpora enxofre. Nas tabelas 5.4 e 5.5 apresentam-se também os valores iniciais utilizados no refinamento extraídos de Mumme et.al. (1995) para comparação.

Os parâmetros de cela do polimorfo β -C₂S foram refinados em todas as amostras do estudo, os resultados estão na tabela 5.4 e podem ser visualizados nos gráficos das figuras 5.12 a 5.15. Vale ressaltar novamente que o teor de enxofre em substituição ao silício apresentado nestes gráficos não representa o enxofre incorporado na fase e sim o enxofre adicionado a mistura inicial.

Na amostra BS0 os valores dos parâmetros de cela do β -C₂S são similares aos valores iniciais; e se distanciam deste com o aumento do teor de enxofre nas demais amostras.

Os parâmetros de cela do polimorfo β -C₂S mostram variação na segunda casa decimal para os eixos e na primeira casa para o ângulo beta; os eixos com variações de 0,1% e o ângulo beta com variação de 0,4%. O ângulo beta (figura 5.12) e o eixo *a* (figura 5.13) diminuem com o aumento do teor de enxofre. Os eixos *b* (figura 5.15) e *c* (figura 5.14) aumentam com o aumento do teor de enxofre.

Tabela 5.4. Parâmetros de cela obtidos no refinamento do β -C₂S.

	BS0	BS05	BS3	BS6a	BS6b	BS10	BS20	β -C ₂ S *
	(esd)	(esd)	(esd)	(esd)	(esd)	(esd)	(esd)	(esd)
<i>a</i> (Å)	5,5127(5)	5,5132(5)	5,5132(5)	5,5116(6)	5,5119(6)	5,508(1)	5,507(2)	5,5121(1)
<i>b</i> (Å)	6,7578(5)	6,7584(5)	6,7597(6)	6,7610(7)	6,7621(7)	6,763(1)	6,768(2)	6,7575(1)
<i>c</i> (Å)	9,3150(7)	9,3161(7)	9,317(1)	9,319(1)	9,320(1)	9,320(2)	9,327(5)	9,3138(1)
β (°)	94,59(1)	94,59(1)	94,56(1)	94,48(1)	94,45(1)	94,34(2)	94,24(4)	94,581(1)

* Mumme et.al. (1995). *esd* (*estimated standard deviation* – desvio padrão estimado).

Figura 5.12. Ângulo beta do β -C₂S com relação à % mol de enxofre em substituição ao silício.

Figura 5.13. Eixo cristalográfico **a** do β -C₂S com relação à % mol de enxofre em substituição ao silício.

Figura 5.14. Eixo cristalográfico **b** do β -C₂S com relação à % mol de enxofre em substituição ao silício.

Figura 5.15. Eixo cristalográfico **c** do β -C₂S com relação à % mol de enxofre em substituição ao silício.

O polimorfo γ -C₂S apresenta menor variação nos parâmetros de cela, comparado ao β -C₂S, na segunda casa decimal para o eixo **b** e na terceira casa para os eixos **a** e **c** - tabela 5.5. Esta variação pode ser visualizada nos gráficos das figuras 5.16, 5.17 e 5.18. Em todos os casos houve aumento dos parâmetros.

Tabela 5.5. Parâmetros de cela obtidos no refinamento do γ -C₂S.

	BS0 (<i>esd</i>)	BS05 (<i>esd</i>)	BS3 (<i>esd</i>)	γ -C ₂ S * (<i>esd</i>)
a (Å)	5,0834(4)	5,0836(5)	5,084(1)	5,0821(1)
b (Å)	11,228(1)	11,230(1)	11,233(4)	11,2237(1)
c (Å)	6,7657(7)	6,7665(8)	6,768(3)	6,7638(1)

* Mumme et.al. (1995).

esd (*estimated standard deviation* – desvio padrão estimado).

Figura 5.16. Eixo cristalográfico **a** do γ -C₂S com relação à % mol de enxofre em substituição ao silício.

Figura 5.17. Eixo cristalográfico **b** do γ -C₂S com relação à % mol de enxofre em substituição ao silício.

Figura 5.18. Eixo cristalográfico **c** do γ -C₂S com relação à % mol de enxofre em substituição ao silício.

5.4. Parâmetro de deslocamento atômico

O parâmetro de deslocamento atômico - **Uiso**, obtido no GSAS, é um parâmetro isotrópico e correlaciona-se com o termo **B** da equação 3.5 através da equação 5.1.

$$U = B \cdot \pi^2 \quad 5.1$$

A seguir serão apresentados, para cada fase, os resultados do refinamento do parâmetro de deslocamento atômico isotrópico **Uiso**, nas diferentes amostras.

Para o polimorfo β -C₂S (tabela 5.6) as variações de **Uiso** não revelam uma tendência clara para as posições atômicas conforme o aumento do teor de enxofre na amostra. Os valores de **Uiso** para a posição do silício apresentaram, para todas as amostras, valores muito pequenos. Na amostra BS20 os valores para as duas posições do cálcio foram muito superiores às demais amostras, mostrando uma maior incerteza nas posições atômicas deste elemento.

Tabela 5.6. Parâmetros de deslocamento atômico U do β -C₂S.

Átomo (sítio)	BS0 (esd)	BS05 (esd)	BS3 (esd)	BS6a (esd)	BS6b (esd)	BS10 (esd)	BS20 (esd)
Ca ⁺² (1)	0,009(3)	0,009(2)	0,009(2)	0,010(2)	0,010(2)	0,016(4)	0,033(8)
Ca ⁺² (2)	0,006(3)	0,008(2)	0,008(2)	0,005(2)	0,005(2)	0,007(4)	0,021(7)
Si ⁺⁴	0,005(4)	0,005(3)	0,001(3)	0,002(3)	0,001(4)	0,002(5)	0,01(1)
O ⁻² (1)	0,021(9)	0,021(8)	0,015(7)	0,015(8)	0,016(7)	0,01(1)	0,05(3)
O ⁻² (2)	0,016(9)	0,018(8)	0,014(7)	0,011(8)	0,011(7)	0,02(1)	0,06(3)
O ⁻² (3)	0,016(9)	0,017(8)	0,018(8)	0,013(9)	0,013(9)	0,001	0,002
O ⁻² (4)	0,012(8)	0,015(8)	0,016(7)	0,014(7)	0,020(7)	0,01(1)	0,04(3)

esd (estimated standard deviation – desvio padrão estimado).

Na tabela 5.7 estão os valores de U para as posições atômicas do polimorfo γ -C₂S nas amostras BS0, BS05 e BS3. Observam-se valores muito pequenos para o átomo de silício em todas as amostras.

Tabela 5.7. Parâmetros de deslocamento atômico U do γ -C₂S.

Átomo (sítio)	BS0 (esd)	BS05 (esd)	BS3 (esd)
Ca ⁺² (1)	0,008(3)	0,009(3)	0,01(1)
Ca ⁺² (2)	0,011(3)	0,010(3)	0,01(1)
Si ⁺⁴	0,002(4)	0,001(5)	0,00(2)
O ⁻² (1)	0,02(1)	0,02(1)	0,02(4)
O ⁻² (2)	0,02(1)	0,01(1)	0,02(4)
O ⁻² (3)	0,012(7)	0,010(9)	0,01(3)

esd (estimated standard deviation – desvio padrão estimado).

5.5. Micro-deformação e tamanho de cristalito

Os parâmetros da função de perfil (tabela 5.8) que estão relacionados com o alargamento do pico de difração devido à micro-deformação e tamanho de cristalito foram determinados somente para o polimorfo β -C₂S, uma vez que foi a fase que se estabilizou com a incorporação do enxofre. A partir de tais parâmetros, mais os parâmetros de cela, foram calculados o tamanho médio de cristalito e a micro-deformação de cristalito em cada amostra segundo o formalismo de Stephens (1999), que considera o alargamento anisotrópico do pico, resultados que se encontram na tabela 5.9.

Em todas as amostras do estudo, o método não obteve sucesso na análise do tamanho de cristalito, provavelmente porque as amostras não tinham cristalitos inferiores a 10 Å, valor em que se começa a gerar alargamento de pico observável devido a tamanho de cristalitos (ver item 3.3.2).

Tabela 5.8. Parâmetros de micro-deformação e tamanho de cristalito do β -C₂S.

	BS0 (<i>esd</i>)	BS05 (<i>esd</i>)	BS3 (<i>esd</i>)	BS6b (<i>esd</i>)	BS10 (<i>esd</i>)	BS20 (<i>esd</i>)
S400	0	0,006(7)	0,01(3)	1,1(3)	1,5(7)	0,2(2)
S040	0	0,0005(1)	0,008(1)	0,21(9)	0,3(2)	0,05(8)
S004	0	0,0005(1)	0,03(2)	0,21(6)	0,2(1)	0,01(2)
S220	-0,01(2)	-0,004(3)	0,06(6)	0,6(2)	0,5(4)	-0,11(8)
S202	-0,001(8)	-0,0006(1)	0,13(5)	0,6(1)	0,3(3)	-0,07(6)
S022	-0,002(7)	-0,0004(1)	0,09(4)	0,5(1)	0,4(2)	0,14(9)
S301	-0,01(2)	-0,004(4)	0,004(1)	0,2(3)	-0,1(5)	0,01(1)
S103	0,004(5)	0,002(3)	0,03(3)	0,12(9)	0,2(2)	0,02(4)
S121	-0,002(1)	-0,002(2)	-0,02(6)	-0,04(1)	-0,08(1)	-0,09(9)
GP	8,(3)	5,(2)	6,(3)	0,2(1)	1,(1)	10,(1)
Ptec (Xe)	1,1(7)	1,2(6)	-2,6(9)	-1,(1)	0,6(1)	-0,2(1)
Lx (X) amostra	4,0(4)	3,8(3)	5,6(5)	3,2(6)	1,(2)	12,(2)

GP = β_p (coeficiente de alargamento gaussiano de Scherrer, equação 3.7); Xe e Lx (equação 3.9); S(HKL) termos que definem γ_s e σ_s na equação 3.8. *esd* (*estimated standard deviation* – desvio padrão estimado).

Tabela 5.9. Micro-deformação de cristalito - polimorfo β -C₂S.

	BS0	BS05	BS3	BS6b	BS10	BS20
s(100)	0	0,041	0,053	0,553	0,645	0,235
s(010)	0	0,018	0,071	0,366	0,437	0,179
s(001)	0	0,034	0,261	0,691	0,674	0,151

Nos gráficos das figuras 5.19, 5.20 e 5.21, observam-se as variações dos valores de micro-deformação de cristalito para os planos cristalográficos (100), (010) e (001). Em todos os planos, a variação no valor da micro-deformação com o aumento da percentagem em mol de enxofre em substituição ao silício na mistura inicial das amostras é semelhante – o que sugere uma deformação homogênea. A micro-deformação aumenta até 10%mol de enxofre, com o posterior aumento deste teor ela diminui.

Figura 5.19. Micro-deformação de cristalito nos planos (100), fase β -C₂S.

Figura 5.20. Micro-deformação de cristalito nos planos (010), fase β -C₂S.

Figura 5.21. Micro-deformação de cristalito nos planos (001), fase β -C₂S.

5.6. Análise térmica

As curvas DSC (*differential scanning calorimetry*) das amostras hidratadas estão nas figuras 5.22 a 5.26. Em cada curva dois picos endotérmicos foram observados, cada um refletindo um evento de desidratação, aproximadamente a 150° C e 425° C. O primeiro evento reflete a perda de água superficial, ou adsorvida. O segundo apresenta sempre maior calor absorvido, e reflete a reação de desidratação da portlandita. A partir de cada curva determinaram-se o calor de desidratação e a temperatura nas quais as reações ocorreram. Estes resultados estão na tabela 5.10.

Tabela 5.10. Resultado dos ensaios DSC.

amostra	Calor de desidratação a 150°C	Calor de desidratação a 425°C
	Joule/grama	Joule/grama
BS0	4,32	6.91
BS05	6,05	13,91
BS3	8,21	41,47
BS6a	13,10	67,80
BS10	14,09	68,27

Figura 5.22. Curva DSC obtida a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min) da amostra BS0.

Figura 5.23. Curva DSC obtida a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min) da amostra BS05.

Figura 5.24. Curva DSC obtida a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min) da amostra BS3.

Figura 5.25. Curva DSC obtida a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min) da amostra BS6a.

Figura 5.26. Curva DSC obtida a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min) da amostra BS10.

5.7. Microscopia em seção polida

Nas figuras 5.27 e 5.28 observa-se seções polidas com cristais de β -C₂S estabilizado com 3 %mol de enxofre. As diferentes cores observadas de um grão para o outro se devem a planos cristalográficos com respostas diferentes ao ataque com HNO₃, pois as amostras são compostas somente por C₂S. Os cristais são idiomórficos e apresentam grande quantidade de poros, refletindo as condições de cristalização em estado sólido. A presença de sub-grãos (figura 5.27), visível pelas diferentes orientações dos planos geminados em um mesmo grão, sugere transformações de fases no decorrer do resfriamento a partir de 1450° C. Na figura 5.28 observa-se a presença de geminação e ex-solução entre os grãos.

Figura 5.27. Seção polida de β -C₂S atacada com HNO₃. Polarizadores cruzados em luz refletida.

Figura 5.28. Seção polida de β -C₂S atacada com HNO₃. Polarizadores cruzados em luz refletida.

5.8. Volatilização de enxofre

A tabela 5.11 contém o resultado das análises químicas por FRX das amostras após a queima e a composição dos reagentes antes da queima. O bom fechamento das análises mostra que os reagentes utilizados são de alta pureza. A impureza (óxido de ferro) encontrada pode ser considerada irrelevante para o processo de síntese.

A partir destes resultados pode-se checar se os resultados da análise quantitativa de fases pelo método de Rietveld apresentam discrepância com a composição química da amostra.

Em todas as amostras os valores encontrados de SO₃ são sempre inferiores aos valores adicionados à mistura dos reagentes, indicando que durante as etapas de queima ocorreu volatilização (perda) de SO₃, isto revela as diferenças entre as condições experimentais deste estudo e as condições de um forno rotativo da indústria cimenteira. Assim, somente parte do enxofre adicionado às amostras reagiu e foi incorporado aos silicatos cálcicos. A percentagem em peso de CaO na mistura inicial dos reagentes diminui porque é cada vez maior a substituição de SiO₂ por SO₃, com peso molecular 33,3% maior que o SiO₂. A quantidade de CaO encontrada na análise química das amostras após a queima é sempre maior do que nos reagentes, pois a perda por volatilização de SO₃ eleva relativamente as quantidades dos outros óxidos presentes. Pela mesma razão a quantidade de SiO₂ na análise química é maior que nos reagentes das amostras BS6, BS10 e BS20.

Nas amostras BS10 e BS20 foram encontrados valores muito próximos de SO₃, embora praticamente o dobro de enxofre tenha sido adicionado aos reagentes da amostra BS20.

Tendo em vista que não ocorreu a formação de sulfatos, o máximo de SO₃ incorporado aos silicatos neste estudo foi 0,89% em peso.

Tabela 5.11. Composição da mistura de reagentes e das amostras após a queima.

Composição química – (% peso)												
	BS0		BS05		BS3		BS6		BS10		BS20	
	RG	AQ	RG	AQ	RG	AQ	RG	AQ	RG	AQ	RG	AQ
CaO	65,12	65,25	65,08	65,07	64,89	65,94	64,67	66,58	64,37	67,72	61,17	69,50
SiO ₂	34,88	34,40	34,69	33,93	33,72	33,65	32,56	32,76	31,03	31,49	29,12	29,56
SO ₃	0	0	0,23	0	1,39	0,07	2,77	0,50	4,6	0,86	9,71	0,89
Fe ₂ O ₃	-	0,06	-	0,06	-	0,07	-	0,06	-	0,09	-	0,09
Perda ao fogo	-	0,34	-	0,83	-	0,13	-	0,33	-	0,15	-	0,20

RG: reagentes antes da queima. AQ: amostras após a queima.

A tabela 5.12 apresenta a composição das amostras obtida pela AQF Rietveld (convertidas em % em peso dos óxidos) e pela análise química por FRX. Os valores de SiO₂ e CaO calculados através dos resultados de Rietveld não mostram grande discrepância com relação aos valores encontrados na análise química, o que pode ser visualizado na figura 5.29.

Tabela 5.12. Composição das amostras pelo método de Rietveld (MR) e por análise química FRX.

Rietveld x Análise Química (% peso)												
	BS0		BS05		BS3		BS6b		BS10		BS20	
	FRX	MR	FRX	MR	FRX	MR	FRX	MR	FRX	MR	FRX	MR
CaO	65,25	65,12	65,07	65,12	65,94	66,44	66,58	67,15	67,72	69,05	69,50	71,04
SiO ₂	34,40	34,88	33,93	34,88	33,65	33,56	32,76	32,85	31,49	30,95	29,56	28,96
SO ₃	0	-	0	-	0,07	-	0,50	-	0,86	-	0,89	-

Figura 5.29. Valores de percentagem em peso dos óxidos por AQF Rietveld (MR) e FRX.

6. DISCUSSÃO

Os experimentos de síntese de C_2S com teores variados de enxofre a $1450^\circ C$ realizados neste estudo demonstram que a incorporação de enxofre estabiliza o polimorfo β - C_2S , que no resfriamento não se converte para γ - C_2S , polimorfo estável a baixa temperatura. Outros fatores que poderiam influenciar o experimento, tais como a taxa de resfriamento, a homogeneização dos reagentes e quaisquer outros, por serem constantes para todas as amostras do estudo, tiveram sua influência minimizada.

Neste estudo as variações lineares observadas nos parâmetros de cela do β - C_2S em relação ao grau de substituição entre os grupos aniônicos $(SiO_4)^{4-}$ e $(SO_4)^{2-}$ permitem concluir que o elemento enxofre foi incorporado na estrutura cristalina da fase. Para o γ - C_2S as variações foram menores (10 vezes), refletindo a menor incorporação de enxofre por esta fase.

Para uma solução sólida S-Si espera-se um decréscimo nos eixos cristalográficos com o aumento de enxofre, pois os comprimentos das ligações S-O no tetraedro SO_4 (em média 1,4686 Å, Cole et.al, 1974) são menores do que das ligações Si-O no tetraedro SiO_4 (em média 1,6321 Å, Jost et.al, 1977).

Segundo Taylor (1990) na estrutura do C_2S não haveria espaço para solução sólida intersticial. Para o mineral olivina, isomorfo ao C_2S , este fenômeno também não ocorre, o que permite descartar a solução sólida intersticial como modo de incorporação de enxofre neste estudo.

Através das análises químicas por FRX constatou-se que a máxima quantidade de SO_3 nas amostras foi 0,89% em peso. Admitindo que o elemento enxofre incorporou-se somente no $\beta-C_2S$, a percentagem em peso de SO_3 incorporado nesta fase foi recalculada e encontra-se na tabela 6.1. A partir deste valor foi calculado a fórmula estrutural provável para o $\beta-C_2S$ em cada amostra, considerando a percentagem em peso de CaO constante (65,12) para todas as amostras e a percentagem em peso de SiO_2 necessária ao fechamento da análise. Assim foi obtida a % em mol de SO_3 em substituição ao SiO_2 da tabela 6.1. Os gráficos de variação de parâmetros de cela das figuras 5.12, 5.13, 5.14 e 5.15 e de variação da concentração das fases da figura 5.11 são refeitos para o novo valor de percentagem em mol de enxofre (figuras 6.1 a 6.4 e 6.6).

Tabela 6.1. Percentagem em mol de SO_3 pelos valores de FRX.

amostra	% em peso SO_3 FRX	% mol de SO_3
BS0	0	0
BS05	0	0
BS3	0,09	0,17
BS6	0,62	1,4
BS10	1,44	3,1
BS20	2,44	5,2

Figura 6.1. Variação no eixo cristalográfico **a** pela % mol de enxofre incorporado no $\beta-C_2S$.

Figura 6.2. Variação no eixo cristalográfico *b* pela % mol de enxofre incorporado no β -C₂S.

Figura 6.3. Variação no eixo cristalográfico *c* pela % mol de enxofre incorporado no β -C₂S.

Figura 6.4. Variação do ângulo beta pela % mol de enxofre incorporado no β -C₂S.

Observa-se que as variações apresentam uma tendência linear, sugerindo a incorporação do elemento enxofre na estrutura através do mecanismo de substituição-solução sólida, como demonstrado pela lei de Vegard. Segundo a lei de Vegard (figura 6.5), as substituições iônicas nos casos de solução sólida provocam variações lineares nos parâmetros de celda quando as ligações entre os átomos apresentam propriedades semelhantes.

Figura 6.5. Solução sólida, CdSe-CdS, demonstrando a lei de Vegard, dependência linear do parâmetro *c* com a concentração (Jenkins & Snyder, 1996).

Figura 6.6. Composição das amostras com relação à % mol de enxofre incorporado no C₂S.

As variações na concentração das fases da figura 6.6 diferem um pouco das variações encontradas na figura 5.11. Fica claro pela observação das curvas que o decréscimo na concentração de β-C₂S deve-se à formação de C₃S e ao enriquecimento relativo em CaO. O enriquecimento em CaO ocorre devido à perda de enxofre por volatilização durante a queima. O decréscimo na concentração de γ-C₂S até 0,15% mol é acompanhado pelo crescimento do β-C₂S até seu valor máximo de 78% mol, confirmando que o enxofre estabiliza o polimorfo de mais alta temperatura. Porém, devido à perda de enxofre, parte deste β-C₂S reagiu com CaO excedente formando C₃S.

O crescimento dos valores de micro-deformação para o β-C₂S pode ser explicado pela ocorrência de defeitos cristalinos induzidos pela presença cada vez maior de enxofre incorporado na estrutura. Estes defeitos por sua vez explicam também o aumento da reatividade do β-C₂S com teores crescentes de enxofre. Porém a ocorrência de C₃S nas amostras dificulta a interpretação dos dados de calorimetria a este nível, devido ao seu elevado calor de desidratação.

Nas amostras BS10 e BS20 os valores elevados encontrados nos parâmetros de deslocamento atômico revelam a tentativa de o refinamento ajustar uma estrutura não bem resolvida para as fases presentes. Provavelmente as estruturas sugeridas no início do refinamento diferem consideravelmente das estruturas reais, com isso o programa tenta uma aproximação permitindo uma liberdade maior de deslocamento dos átomos, buscando encontrar a sua real posição. Nestas amostras foram encontrados também os maiores valores de R_{bragg}, indicando maior diferença entre a estrutura calculada pelo refinamento e a estrutura observada pelo difratograma. Para as demais amostras os valores do parâmetro de deslocamento atômico não sugerem problemas no refinamento.

Os valores de calor de desidratação obtidos ao DSC crescem juntamente com o teor de enxofre na amostra e mostram uma aparente estabilização entre as amostras BS6a e BS10. Estes dados revelam maior formação de portlandita nas amostras com maior quantidade de β -C₂S e C₃S triclínico e menor quantidade de γ -C₂S.

Na tabela 6.2 encontra-se uma comparação entre os valores de calor de hidratação obtidos neste estudo com valores teóricos, encontrados na literatura. O calor de hidratação previsto pela literatura foi calculado a partir dos dados de Müller et al. (2003) (calor de hidratação após 72 horas) para a reatividade dos polimorfos γ -C₂S e β -C₂S. Para a fase C₃S foi utilizado o calor de hidratação igual a 264 J/g extraído de Bensted et.al. (1995). Os cálculos foram realizados considerando proporção de fases da amostra sintetizada.

Assim sendo, o calor teórico de hidratação para as amostras sintetizadas seriam:

- amostra BS0 (43,5% γ -C₂S e 56,5% β -C₂S).
calor de hidratação = $0,435 \times 8\text{J/g} + 0,565 \times 17\text{J/g} = 13,08\text{ J/g}$
- amostra BS05 (33,6% γ -C₂S e 66,4% β -C₂S).
calor de hidratação = $0,336 \times 8\text{J/g} + 0,664 \times 17\text{J/g} = 13,98\text{ J/g}$
- amostra BS3 (9,5% γ -C₂S; 78,4% β -C₂S e 12,1 C₃S).
calor de hidratação = $0,095 \times 8\text{J/g} + 0,784 \times 17\text{J/g} + 0,121 \times 264\text{J/g} = 46,03\text{ J/g}$
- amostra BS6a (78,1% β -C₂S e 21,8% C₃S).
calor de hidratação = $0,781 \times 17\text{J/g} + 0,218 \times 264\text{J/g} = 70,83\text{ J/g}$
- amostra BS10 (60% β -C₂S e 39% C₃S).
calor de hidratação = $0,6 \times 17\text{J/g} + 0,39 \times 264\text{J/g} = 113,16\text{ J/g}$

Tabela 6.2. Composição e reatividade das amostras.

	Composição % em peso	Calor de desidratação (Joule/grama)	Calor de hidratação (Joule/grama)
		<u>Este estudo</u>	<u>Valor teórico</u>
BS0	43,5 γ -C ₂ S	11,20	13,08
	56,5 β -C ₂ S		
BS05	33,6 γ -C ₂ S	20,00	13,98
	66,4 β -C ₂ S		
BS3	9,5 γ -C ₂ S	49,68	46,03
	78,4 β -C ₂ S		
	12,1 C ₃ S		
BS6a	78,1 β -C ₂ S	80,90	70,83
	21,8 C ₃ S		
BS10	60,0 β -C ₂ S	82,36	113,16
	39,0 C ₃ S		

Na figura 6.7 pode-se visualizar a correlação entre os dados de calor de hidratação obtidos neste estudo com os valores teóricos (tabela 6.1). Os valores de enxofre referem-se à quantidade adicionada a mistura inicial dos reagentes. Os dados apresentam correlação, exceto para a amostra BS10, onde o valor teórico se mostra superior. Portanto conclui-se que os valores de calor de hidratação dos polimorfos β -C₂S e γ -C₂S sintetizados neste estudo são similares aos encontrados por Müller et al. (2003), e que a incorporação de enxofre aumenta a reatividade do β -C₂S, de maneira semelhante à incorporação de fosfato, como no trabalho citado.

Figura 6.7. Calor de hidratação nas amostras com relação à % mol de enxofre inicial e à proporção relativa de fases.

O calor de hidratação para o C_3S deste estudo não pode ser bem avaliado devido às diferenças entre o valor teórico e o da amostra BS10.

7. CONCLUSÕES

A síntese a partir de misturas estequiometricamente balanceadas, $2\text{Ca}:(1-x)\text{Si}:x\text{S}$, com o intuito de observar o efeito da presença de enxofre nos silicatos do clínquer Portland resultou nas seguintes conclusões:

- Análise qualitativa de fases: Nas análises qualitativas dos difratogramas se observou a formação de mais de uma fase cristalina, combinações de polimorfos monoclinicos e ortorrômbicos de C_2S com C_3S triclínico. Isto sugere que o enxofre tenha favorecido a formação de $\beta\text{-C}_2\text{S}$. A formação de C_3S ocorreu devido ao excesso de cálcio gerado pela perda de enxofre por volatilização. A identificação destas fases por DRX foi satisfatória, apesar da sobreposição de picos.
- Análise quantitativa de fases: A estratégia adotada para os refinamentos de Rietveld se mostrou adequada, visto os parâmetros estatísticos R_{wp} , R_{bragg} e χ^2 . Estas proporções foram confirmadas (ou não são conflitantes) com os dados calorimétricos e com os dados das análises químicas por FRX. Cabe ressaltar que não houve restrição quanto ao limite de detecção das técnicas (DRX e Rietveld) por não se tratar de estudo com clínquer industrial onde o numero de fases é bem maior e os teores em que estas se encontram são por vezes inferiores a 5% em peso. Neste estudo, trabalhou-se com um máximo de 3 fases, onde todas as fases identificáveis se encontram em teores acima de 10% em peso.
- Parâmetros de cela: As variações nos parâmetros de cela do $\beta\text{-C}_2\text{S}$ são observáveis apesar dos teores de incorporação de enxofre neste estudo ser pequenos, máximo de 0,89 % em peso. Estas variações sugerem existir uma solução sólida entre os grupos catiônicos SiO_4 e SO_4 .
- Micro-deformação e tamanho de cristalito: Os resultados indicam que a incorporação de enxofre não diminuiu o tamanho médio de cristalitos no polimorfo $\beta\text{-C}_2\text{S}$, pois não foi encontrado alargamento de pico devido a este efeito físico. Porém a micro-deformação nos cristalitos aumentou com o aumento do teor de enxofre na amostra, exceto na amostra BS20. Portanto conclui-se que a incorporação de enxofre produziu distorções no reticulo cristalino do $\beta\text{-C}_2\text{S}$.
- Análise térmica: A calorimetria diferencial mostrou-se técnica útil na análise da reatividade com água das amostras sintetizadas neste estudo. Os ensaios foram realizados com as amostras previamente hidratadas e transformadas parcialmente em portlandita. A partir destes ensaios observou-se o aumento da reatividade das amostras conforme o aumento do teor em enxofre incorporado ao C_2S , concentração de $\beta\text{-C}_2\text{S}$ e de C_3S triclínico.

O presente estudo demonstrou que a adição de enxofre pode ser incorporada no C_2S , e que esta incorporação aumenta a reatividade deste composto com água, sendo, portanto uma influência positiva. Houve significativa perda de SO_3 por volatilização durante a síntese. Entretanto, este processo não pode ser diretamente transposto para sistemas industriais, pois a cinética do forno rotativo difere consideravelmente do processo estático utilizado neste estudo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AQUINO, A.R.. *Caracterização e estudo termooanalítico de clínquer produzido em indústrias Brasileiras*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. p135.1996.

BALZAR, D.; AUDEBRAND, N.; DAYMOND, M.; FITCH, A.; HEWAT, A.; LANGFORD, J.I.; LE BAIL, A.; LOUËR, D.; MASSON, O.; MCCOWAN, C.N.; POPA, N.C.; STEPHENS, P.W.; TOBY, B.. Size-Strain Line-Broadening Analysis of the Ceria Round-Robin Sample. *Journal of Applied Crystallography* 37.p 911-924. 2004.

BALZAR, D.. *Voigt-Function Model in Diffraction Line-Broadening Analysis, in Defect and Microstructure Analysis from Diffraction*. edited by R.L. Snyder, H.J. Bunge, and J. Fiala, International Union of Crystallography Monographs on Crystallography No. 10. New York: Oxford University Press. pp. 94-126. 1999.

BENSTED, J.; AUDLEY, G.J.; AUKETT, P.N.. Studies of early hydration with class G oilwell cement using heat flow conduction calorimetry. *Cem. Concr. Res.* 25 (2). p426-432. 1995.

BRINDLEY, G. W.. The effect of grain or particle size on X-ray reflections from mixed powders and alloys. *Philos. Mag.* 36, 347-369. 1945.

CAGLIOTTI, G.; PAULETTI, A.; RICCI, F.P.. Choice of collimators for crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nucl. Instrum. Method*, 3, 223. 1958.

CATTI, M.; GAZZONI, G.; IVALDI, G. Structures of twinned β - Sr_2SiO_4 and of α' - $\text{Sr}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{SiO}_4$. *Acta Cryst. C.* 39: 29-34. 1983.

CENTURIONE, S.L.. *Mineralização do clínquer Portland e seus benefícios tecnológicos*. São Paulo, 168p. Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo – Instituto de Geociências. 1999.

CHAN, C.J.; KRIVEN, W.M.; YOUNG, J.F. Analytical Electron Microscopic Studies of Doped Dicalcium Silicates. *J. Am. Ceram. Soc.* 71, p713. 1988.

CHATTERJEE, A.K. High belite cements, Present status and future technological options, *Cem. Concr. Res.* 26 (8). 1213-1237. 1996.

COLE, W.F. & LANCUCKI, C.J.. A refinement of the crystal structure of gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$. *Acta Cryst B*. 30. pp 921-929. 1974.

CULLITY, B.D.. *Elements of X-ray diffraction*. New York: Ed. Addison-Wesley publishing Co., Inc.,. 555p. 1967.

EYSEL, W. & HAHN, T.. Polymorphism and solid solution of Ca_2GeO_4 and Ca_2SiO_4 . *Zeits. Krist.* 131, 322–341. 1970.

FINGER, L.W.; COX, D.E.; JEPHCOAT, A.P. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. *J. Appl. Cryst.* 27, 892-900. 1994.

GOBBO, L.A. *Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios X e quantificação por refinamento de Rietveld*. 157p. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo - Instituto de Geociências. 2003.

HILL, R.J. & HOWARD, C.J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. *J. Appl. Cryst.*, 20, 467-474. 1987.

HYDE, B.G.; SELLAR, J.R.; STENBERG, L. The transition in Sr_2SiO_4 (and Ca_2SiO_4 , K_2SeO_4 etc.), involving a modulated structure. *Acta Cryst.. B*. 42, 423-429. 1986.

ICDD - International Centre for Diffraction Data. PDF2 (Powder Diffraction File 2). Pennsylvania, USA. 2001.

IL'INETS, A.M. & BIKBAU, M.YA. Structural mechanism of polymorphic transitions of dicalcium silicate, Ca_2SiO_4 . Part II: Refinement of crystal structure of high temperature α'_L modification of dicalcium silicate Ca_2SiO_4 . – *Sov. Phys. Crystallogr.* 35: 54-56 (Engl Transl.). 1990.

IONASHIRO, M. & GIOLITO, I.. Nomenclatura, padrões e apresentação de resultados em análise térmica. *Cerâmica*. 26, pp 17-24. 1980.

JENKINS, R. & SNYDER, R.L. *Introduction to X-ray powder diffractometry. Chemical analysis*; v. 138. New York: John Wiley and Sons, 544 pp. 1996.

- JUEL, I & JØNS, E.. The influence of earth alkalis on the mineralogy in a mineralized Portland cement clinker. *Cem. Concr. Res.* 31. (6) 893-897. 2001.
- JOST, K.H.; ZIEMER, B.; SEYDEL, R. Redetermination of the structure of β -dicalcium silicate. *Acta Crystallogr., Sect. B.* 33 (6) 1696-1701. 1977.
- KIHARA, Y. A formação de C_2S (shanonita) em clínqueres de cimento portland. *Cerâmica. ABC* v. 32. nº 200. 1986.
- KIHARA, Y & MARCIANO JR, E. Qualidade e produtividade na indústria do cimento. *Informativo ABESC*. Outubro. p14-20. 1995.
- KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. 2^a ed. New York: John Wiley & Sons. 1974.
- LARSON, A.C. & VON DREELE, R.B.. General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report. *LAUR* 86-748. 2004.
- LU, Z. & TAN, K.. Activity of β - C_2S under different sintering conditions. *Cem Concr. Res.* 27:7 p989-993. 1997.
- MAKI, I. & KATO, K.. Phase identification of alite in Portland cement clinker. *Cem. Concr. Res.*, v12, p93-100. 1982.
- MARÍNGOLO, V. *Clínquer coprocessado: produto de tecnologia integrada para sustentabilidade e competitividade da indústria de cimento*. 177p. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo – Instituto de Geociências. 2001.
- MCCUSKER, L.B.; VON DREELE, R.B.; COX, D.E.; LOUER, D.; SCARDI, P.. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Cyst.* 32, 36-50. 1999.
- MILLER, F.M. & TANG, F.J. The distribution of sulfur in present-day clinkers of variable sulfur content. *Cem. and Concr. Res.*, 26(12):1821-1829. 1996.
- MOIR G. K. & GLASSER F. P. Mineralisers, modifiers and activators in the clinkering process, *Proc. Cem. Concr. Res.* 24 715. 1994.

MÜLLER, R.; NEUBAUER, J.; GÖTZ-NEUNHOEFFER, F.. Effects of phosphate-rich raw materials on the crystallographic and hydraulic properties of dicalcium silicate. Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of cement. South Africa. 1043-1051. 2003.

MUMME, W.G.; HILL, R.J.; BUSHNELL-WYE, G.; SEGNET, E.R. Rietveld crystal structure requirements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases. *N. Jb. Miner. Abh.* 169: 35-68; Stuttgart. 1995.

MUMME, W.G.; CRANSWICK, L.; CHAKOUMAKOS, B.. Rietveld crystal structure refinements from high temperature neutron powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate. *N. Jb. Miner. Abh.* 170: 171-188; Stuttgart. 1996.

PAIVA-SANTOS, C.O.. *Caracterização de materiais pelo método de Rietveld com dados de difração por policristais*. <http://labcacc.iq.unesp.br/jornal/3edicao/index.htm>. (acessado em outubro de 2005).

PAIVA-SANTOS, C.O.; GOUVEIA, V.; LAS, W.C.; VARELA, J.A. Gaus-Lorentz size-strain broadenning an cell parameters analysis of Mn doped SnO₂ prepared by organic route. *Material structures*. Vol 6, nº 2, 111-114. 1999.

POPESCU, C.D.; MUNTEAN, M.; SHARP, J.H. Industrial trial production of low energy belite cement, *Cement and Concrete Composites*, 25, 7: 689-693. 2003.

PUTNIS, A.. *Introduction to mineral sciences*. UK: Cambridge University Press,. pp457. 1992.

REGOURD, M.; BIGARÉ, M.; FOREST, J; GUINIER, A. (1969). Synthesis and crystallographic investigation of some belites. *In: Symp. On the Chemistry of Cement*, 5. Proceedings, part I, supplement paper I-10, Tokyo. *Cem. Assoc. of Jpn.*, p1-45. 1968.

RIETVELD, H.M.. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J.Appl. Cryst.*, 2, 65-71. 1969.

SCHERRER, P. Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen. *Achr.Ges. Wiss. Göttingen, Math-Phys. Kl.* 2, 96 100. 1918.

SHARP, J.H.; LAWRENCE, C.D.; YANG, R.. Calcium sulfoaluminate cements – low energy cements special cements or what?. *Adv. Cem. Res.* 11, 3–13.1999.

STEPHENS, P.W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. *J. Appl. Cryst.* 32, 281-289. 1999.

TAYLOR, H.F.W.. *Cement Chemistry*. London: Academic Press.. pp474. 1990.

THOMPSON, P.; COX, D.E.; HASTINGS, J.B. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 . *J. Appl. Cryst.* 20, 79-83. 1987.

TOBY, B.H.. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *J. Appl. Cryst.* 34, 210-21. 2001.

VON DREELE, R.B.. Programa FPRIME, for calculating real and anomalous x ray dispersion coefficient. 1994.

VON DREELE R.B.. Quantitative texture analysis by Rietveld refinement. *J. Appl. Cryst.*, 30, 517-525. 1997.