

# CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE FINOS CIMENTÍCIOS HIDRATADOS E CALCINADOS

**Cleusa Maria Rossetto**<sup>1</sup>

rossetto@fatecsp.br

**Luis Gallego Martinez**<sup>2</sup>

lgallego@ipen.br

**Marcelo Pecchio**<sup>3</sup>

macelo.pecchio@abcp.org.br

**Nathalia Marques dos Santos**<sup>4</sup>

n.marques.s@fatecsp.br

**Xabier Turrillas**<sup>5</sup>

m.turrillas@csic.es

<sup>1</sup>Prof. Me. Arquiteta do Departamento de Edifícios da FATEC-SP; <sup>2</sup> Prof. Dr. do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN; <sup>3</sup> Geólogo da Associação Brasileira de Cimentos Portland – ABCP; <sup>4</sup> Tecnóloga/ Auxiliar Docente do Curso de Edifícios da FATEC-SP; <sup>5</sup> Dr. do Materials Science Institute of Barcelona / CSIC

**RESUMO:** Esta pesquisa tem como objetivo principal compreender as alterações nas composições mineralógicas das pastas hidratadas de cimento Portland ao longo dos processos de hidratação, desidratação e reidratação, antes e após calcinações em diferentes temperaturas, visando contribuir para o desenvolvimento sustentável através da reciclagem eficiente de materiais de construção e demolição. Utilizou-se a técnica de Difração de Raios X e o cálculo de Rietveld por meio do *software* TOPAS para quantificar as fases cristalinas presentes nas amostras de pastas com cimento Portland hidratadas, antes e após passarem por calcinações a 300, 400, 500, 700, 900 e 1200 °C para reativação das fases com função aglomerante. Verificou-se que a análise por difração, complementada com exame mineralógico detalhado, é um instrumento eficaz na avaliação do potencial de reciclagem dos resíduos cimentícios, sendo que, o método apresenta limitações na identificação de fases cristalinas em temperaturas mais baixas devido à presença de componentes amorfos, mas se mostra confiável em temperaturas elevadas pela predominância de fases cristalinas. As reações dos componentes do cimento variam com as alterações de temperatura e essas variações são provavelmente influenciadas por diferenças nas composições iniciais ou propriedades estruturais das amostras. Os resultados mostraram-se complexos devido às

interações dos compostos presentes, reforçando a importância da análise para entender a estabilidade térmica e durabilidade dos cimentos em diferentes condições. A pesquisa aponta para a necessidade de investigação contínua e avanço tecnológico, como a análise de difração *in situ* utilizando radiação síncrotron, para desvendar as transformações mineralógicas durante o tratamento térmico com precisão elevada.

**Palavras-chave:** Cimento Portland hidratado. Composição mineralógica. Reciclagem.

## CHARACTERIZATION BY X-RAY DIFFRACTION OF HYDRATED AND CALCINED CEMENT FINES

**ABSTRACT:** This research aims primarily to understand the changes in the mineralogical compositions of hydrated Portland cement pastes throughout the processes of hydration, dehydration, and rehydration, before and after calcinations at different temperatures, aiming to contribute to sustainable development through the efficient recycling of construction and demolition materials. The technique of X-ray Diffraction and the Rietveld calculation using the TOPAS software were used to quantify the crystalline phases present in the samples of hydrated Portland cement pastes, before and after undergoing calcinations at 300, 400, 500, 700, 900, and 1200 °C for the reactivation of phases with binding function. It

was found that diffraction analysis, complemented with a detailed mineralogical examination, is an effective tool in assessing the recycling potential of cementitious residues; however, the method has limitations in identifying crystalline phases at lower temperatures due to the presence of amorphous components, but proves reliable at higher temperatures due to the predominance of crystalline phases. The reactions of the cement components vary with temperature changes, and these variations are likely influenced by differences in the initial compositions or structural properties of the samples. The results proved complex due to the interactions of the present compounds, reinforcing the importance of the analysis for understanding the thermal stability and durability of cements under different conditions. The research points to the need for continuous investigation and technological advancement, such as in situ diffraction analysis using synchrotron radiation, to unravel the mineralogical transformations during thermal treatment with high precision.

**Keywords:** Hydrated Portland cement. Mineralogical composition. Recycling.

## 1 INTRODUÇÃO

Sustentabilidade na construção é crucial devido a desafios ambientais e de recursos. Reciclar concreto para materiais hidráulicos alternativos preserva recursos, reduz resíduos em aterros e corta emissões de carbono da produção de cimento (FLOWER & SANJAYAN, 2007), alinhando-se à economia circular (SCRIVENER *et al.*, 2018). A transformação de concreto demolido em ligantes ecológicos reutiliza compostos de sílica e cálcio do concreto reciclado (RC), diminuindo a pegada de carbono (HUNTZINGER & EATMON, 2009).

Baudusco *et al.* (2019), observam que o tratamento do RC gera pós finos (<0,15 mm), (pasta de cimento, areia e pó de agregado

gráudo), que representam 5%–10% do resíduo processado, os quais são evitados na produção direta de novos concretos, ~~pela perda do desempenho destes.~~

A produção de materiais hidráulicos, ricos em silicatos de cálcio, é energeticamente intensiva, respondendo por 8% das emissões globais de CO<sub>2</sub> (BENHELAL *et al.*, 2013).

Serpel *et al.* (2015) descrevem que produzir cimentos reativados requer tratamento térmico, transformando hidratos em novos compostos hidráulicos. Os finos podem ser reciclados abaixo de 500 °C, com a forma de alfa'-C2S influenciando a reatividade (BALDUSCO *et al.*, 2019). Wang *et al.* (2018) mencionam que a queima abaixo de 450 °C decompõe Portlandita e fixa CO<sub>2</sub>, formando calcita adicional, mas muitas propriedades são incertas. Guilge (2011) indica que o aquecimento abaixo de 600 °C, mesmo com uma recuperação parcial da aglomeração, evita a descarbonatação do calcário, com emissões de CO<sub>2</sub>.

Silva (2018) aponta lacunas na compreensão da reidratação dos cimentos desidratados, principalmente nos aglomerantes com adições.

Além dos benefícios restam desafios em como garantir a qualidade e constância do RC, otimizar o processo de reciclagem para a recuperação eficiente de materiais úteis e superar barreiras regulatórias e de mercado (AKHTAR & SARMAH, 2018).

O objetivo deste estudo foi investigar a aplicação de técnicas de difração de pó, em conjunto com análise mineralógica pelo método de Rietveld, focando na determinação

de variações composicionais de amostras submetidas a tratamentos térmicos diferenciais. Esta metodologia é proposta como um modelo para aplicação mais ampla na análise de resíduos cimentícios genéricos de Portland.

## 2 METODOLOGIA

**Preparo e moldagem** - Foram preparadas três misturas utilizando como aglomerante principal o Cimento CPV-ARI sendo estas: M1 (cimento puro,  $a/c= 0,5$ ), M2 (70% cimento com 30% de carga de material carbonático,  $a/c= 0,3$ ) e M3 (60% cimento, 30% de carga, 10% de sílica ativa,  $a/a= 0,52$ ). As misturas foram preparadas na argamassadeira e os moldes cilíndricos de 37,5 x 75 mm preenchidos com colher. Foram moldados oito corpos de prova (CPs) para cada tipo de pasta. A vibração foi mediante leves batidas na superfície da bancada e lateral dos moldes. Estes receberam uma placa de vidro na parte superior, e assim permaneceram por 48 h. Após desmoldados, foram identificados e armazenados em tanque de cura, com água saturada com cal por três meses à temperatura ambiente. Uma vez retirados os CPs do tanque, aguardaram por 24 horas ao ar e posteriormente rompidos para fragmentação dos mesmos.

**Desidratação** - A calcinação dos fragmentos foi realizada em Forno Mufla Jung, aquecido a base de 10 °C/min., e mantidos nas temperaturas de 300 °C, 400 °C, 500 °C, 700 °C, 900 °C e 1200 °C, por 4 horas. Todas as escalas de temperatura foram iniciadas desde

à temperatura ambiente. Ao final de cada escala de temperatura as amostras permaneceram no interior da Mufla até atingirem a temperatura ambiente, sendo que a abertura da mufla ocorreu após 24 horas, para evitar choque térmico no revestimento interno desta.

**Cominuição** – As mesclas endurecidas calcinadas foram cominuídas primeiramente por meio de martelo sobre bandeja metálica, depois por pilão e almofariz em cerâmica e, por fim em almofariz e pistilo de ágata, sendo este último adotado para a fração mais fina. O objetivo foi conseguir material de frações passantes na peneira de abertura 75 µm. A fração inferior a 45 µm foi adotada para os ensaios de análises térmicas e de difração de raios-X (DRX). As amostras preparadas foram vedadas em frascos de plástico, evitando a umidade, carbonatação e contaminações.

**Análises Térmicas** – Para a realização dos experimentos de ATG (TGA) - Análise Termogravimétrica, que mede a variação na perda de massa, e DSC - Calorimetria Diferencial, que mede a variação na energia, a amostra pulverizada, foi disposta num aparelho de calorimetria diferencial cuja célula é de Alumina ( $Al_2O_3$ ) e o experimento conduzido a uma velocidade de aquecimento de 20 °C/min. em atmosfera ao ar. (Aparelho NETZSCH STA 409 PC/PG).

**Difração de raios X convencional** - As amostras pulverizadas, de dimensões inferiores a 45 µm, passaram por homogeneização, e na sequência, foram levadas ao difratômetro. O difratograma de DRX foi coletado por difratômetro, RIGAKU –

Ultima IV, operando com tubo de radiação CuK $\alpha$  Alfa, a 40 kV e 30 mA na geometria Bragg-Brentano. As amostras passaram por escaneamento entre 5° e 70° (2Teta), com passo de 0,02°, contagem de 10 s por passo e com detector Pontual. A Calibração do Difratorômetro foi feita pelo Padrão de Silício / NIST / IPEN. Os DRX foram convertidos em formato binário Bruker, com a ajuda de PowDLL (2013), para serem analisados por outros programas como o *software* X'Pert HighScore Plus (2009) e banco de dados COD conforme descrito por Vaitkus *et al.* (2023). Para os valores quantitativos, da composição mineralógica dos materiais cristalinos, nos ensaios de DRX, estático e mesmo para o dinâmico (a ser realizado posteriormente), utiliza-se o pacote de análises RIETVELD (1969), e *software* comercial Topas Versão 6 Acadêmico (2018), segundo o método descrito em Rossetto *et al.* (2023). Os gráficos de plotagem dos resultados foram feitos com a ajuda do *software* Origin V.8 (2007).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos experimentos de análises ATD e ATG serviram como parâmetro comparativo de transformações mediante avanço da temperatura, e foram realizados apenas para a mescla M1, com o Cimento CPV-ARI hidratado. Ver Figura 1.

Os resultados dos experimentos de DRX para a análise da variação da composição mineralógica, em função das temperaturas de calcinação, abrangem todas as mesclas de cimento (M1, M2 e M3) hidratadas. Visa-se

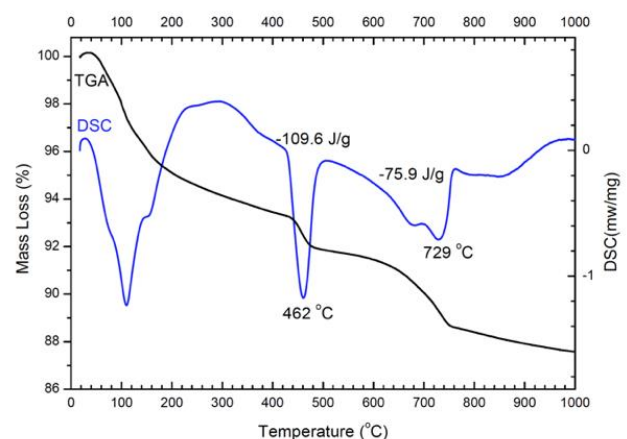
aqui a busca por reatividade, sendo então necessário conhecer o comportamento das principais fases cristalinas: Belita, Calcita, Dolomita e Portlandita, que afetam sobremaneira as propriedades hidráulicas dos aglomerantes cimentícios. No entanto, há de se ter em consideração a limitação da análise mineralógica pelo método de Rietveld, no qual somente as fases cristalinas são consideradas. Este método não permite quantificar a água ou CSH (Silicato de Cálcio Hidratado) presentes.

As Figuras 2 a 5 representam as variações observadas para estas principais fases, para as três mesclas, mediante o acréscimo da temperatura. Os gráficos foram ajustados conforme curva Bezier.

#### 3.1 VARIAÇÃO DO ATG E DSC DA PASTA DE CIMENTO CPV-ARI

Na Figura 1, observa-se a variação do ATG e DSC da pasta de cimento CPV-ARI.

**Figura 1 – ATG(TGA) - Análise Termogravimetria e DSC - Calorimetria Diferencial**



**Fonte:** Elaborado pelos próprios autores (2023)

A figura fornece dados para uma amostra de cimento Portland hidratado, à medida que é aquecida, indo da temperatura ambiente até 1000 °C. Segue a interpretação geral sobre a mesma:

**Temperatura ambiente até  $\cong 100$  °C:** A parte inicial da curva ATG ou TGA pode mostrar uma ligeira perda de massa devido à evaporação da água livre (água fisicamente ligada) dentro da pasta de cimento.

**No intervalo  $\sim 100$ °C a  $\sim 400$  °C:** Uma perda de massa mais significativa nesta região está normalmente associada à saída de água quimicamente ligada da desidratação de hidratos de silicato de cálcio (C-S-H) e hidratos de aluminato de cálcio (C-A-H), que são os principais produtos da hidratação do cimento.

**No intervalo  $\sim 400$ °C a  $\sim 500$  °C:** O pico endotérmico observado na curva DSC em torno dessas temperaturas geralmente corresponde à desidroxilação da portlandita (hidróxido de cálcio,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), o que resulta em uma perda de massa na curva TGA.

**No intervalo  $\sim 600$  °C a  $\sim 700$  °C:** A curva TGA pode apresentar outra perda de massa devido à decomposição do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), se presente. Isso normalmente é visto como um mergulho endotérmico no DSC porque requer calor para quebrar o carbonato em  $\text{CO}_2$  e  $\text{CaO}$ .

**Acima de  $\sim 700$  °C:** Quaisquer alterações aqui podem estar relacionadas às transformações de fase dos componentes do clínquer. Por exemplo, a decomposição da Belita (silicato dicálcico, C2S) e também em outras formas de silicato de cálcio, e a reforma

da Alita (silicato tricálcico, C3S) a partir de Belita e cal possível, próximas de 1000 °C.

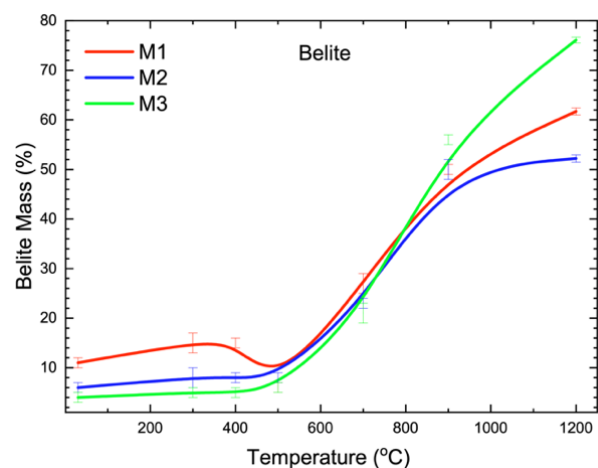
### 3.2. VARIAÇÃO DA BELITA

Na Figura 2, observa-se a variação da Belita, em cada mescla, mediante diversas temperaturas de calcinação.

A M1 mostra um aumento geral no teor de Belita com a temperatura atingindo um pico em 1200 °C.

As M2 e M3, ambas apresentam um aumento inicial, seguido por um platô e depois por um aumento significativo em temperaturas mais altas. A Belita aumenta significativamente em temperaturas mais altas, especialmente em M1 e M3, podendo indicar um processo que favorece a formação, ou estabilidade dela, em temperaturas mais elevadas nestas amostras.

**Figura 2 – Variação da Belita, em cada mescla, mediante diversas temperaturas de calcinação.**



**Fonte:** Elaborado pelos próprios autores (2023)

Na amostra M1 (cimento Portland puro) se observa o mínimo teor de Belita, em torno a 500 °C, que pode ser explicado por processos de desidratação e transformações de fase

específicas que ocorrem nessa temperatura. A desidratação dos hidratos de silicato de cálcio (C-S-H), que são os principais produtos da hidratação do cimento, começa em torno de 500°C. Este processo pode levar a uma redução temporária no conteúdo de Belita à medida que a estrutura se reorganiza e novas fases podem se formar. Estudos mostram que, a essa temperatura, os C-S-H passam por desidratações significativas, afetando sua estabilidade e levando a transformações em fases intermediárias (BONACCORSI, E., 2004).

Cimentos belíticos tem suas vantagens tais como menores emissões de energia e de CO<sub>2</sub>. Algumas pesquisas tratam de como ativá-los para melhorar o desenvolvimento de resistência em idades precoces. Isso pode ser relevante para a compreensão das transformações que a Belita sofre em diferentes condições (CUESTA *et al.*, 2021).

Há observação de um aumento progressivo no teor da Belita, em materiais cimentícios hidratados contendo fases de Tobermorita (C-S-H), quando aquecidos a partir de 500 °C, e pode ser explicada pela decomposição térmica das fases C-S-H e pela transformação de outras fases de silicato de cálcio presentes na matriz de cimento.

Em temperaturas elevadas, o C-S-H, principal produto da hidratação do cimento Portland que contribui para a resistência e durabilidade, começa a se decompor. Este processo de decomposição envolve a perda de água quimicamente ligada e pode resultar na

liberação de íons cálcio (Ca<sup>2+</sup>) e espécies de silicato. Quando o C-S-H se decompõe, pode levar à reforma da Belita (C<sub>2</sub>S) a partir da sílica liberada e do óxido de cálcio (CaO) produzido a partir da dissociação de outros hidratos, como a portlandita (Ca(OH)<sub>2</sub>). Essencialmente o aquecimento conduz a uma reação de desidroxilação que poderia potencialmente levar a uma recombinação dos elementos constituintes do C-S-H em fases mais termicamente estáveis, como a Belita.

É importante notar que a Belita é uma fase de silicato dicálcico que está originalmente presente no clínquer anidro como resultado do processo de clinquerização<sup>1</sup> na produção de cimento. A formação de Belita após aquecimento não é típica durante a hidratação normal do cimento à temperatura ambiente porque o C-S-H e outros hidratos são mais estáveis termodinamicamente a temperaturas mais baixas. No entanto, a alta temperatura supera as barreiras cinéticas e impulsiona a reforma da Belita a partir da decomposição do C-S-H e de outros produtos de hidratação.

A transformação real de C-S-H em Belita envolve reações complexas, incluindo a quebra da estrutura C-S-H para formar uma fase amorfa rica em sílica e cal. Esta então poderia reagir para formar Belita. O processo também depende da presença de outros compostos na matriz do cimento, como a alumina, que podem afetar a estabilidade e a

---

<sup>1</sup> A clinquerização é o processo de aquecimento da mistura crua de calcário, argila e outros componentes, em altas temperaturas (próximo a 1450 °C), formando o clínquer, um material nodular,

onde se sintetizam as fases hidráulicas principais: alita, belita, aluminato tricálcico e ferroaluminato de cálcio (brownmillerita).

formação de diferentes fases a altas temperaturas.

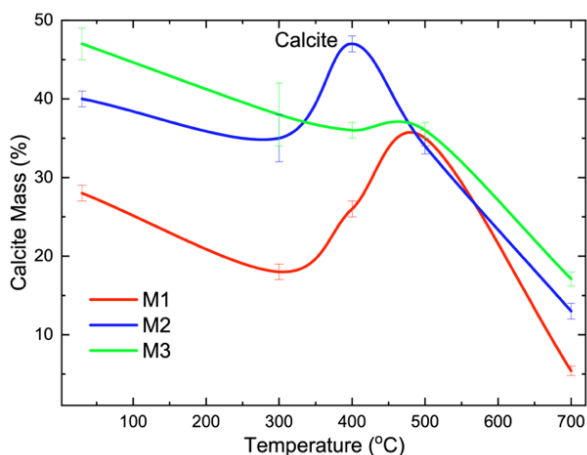
Esta transformação geralmente é indesejável em aplicações práticas porque a Belita hidrata muito mais lentamente que a Alita (C3S) e tem uma contribuição menor para a resistência inicial. Além disso, a perda da fase C-S-H devido à decomposição térmica também leva a uma diminuição nas propriedades mecânicas e na durabilidade da pasta de cimento.

### 3.3. VARIAÇÃO DA CALCITA

Na Figura 3 observa-se a variação da Calcita, em cada mescla, mediante diversas temperaturas de calcinação.

A M1 demonstra uma diminuição no teor de calcita à medida que a temperatura aumenta, especialmente notável em temperaturas mais altas. O caso se repete também para as M2 e M3. A tendência é bastante consistente em todas as amostras, indicando uma degradação ou transformação da Calcita dependente da temperatura.

**Figura 3 - Variação da Calcita, em cada mescla, mediante diversas temperaturas de calcinação.**



**Fonte:** Elaborado pelos próprios autores (2023)

A Calcita geralmente diminui com o aumento da temperatura, particularmente uma diminuição acentuada após 500 °C, o que pode ser devido à decomposição ou a uma reação química onde esta é consumida.

O fenômeno de aumento do carbonato de cálcio em materiais cimentícios quando aquecidos a 300 – 400 °C pode ser atribuído à carbonatação do hidróxido de cálcio (Portlandita) presente no material. Após aquecimento, qualquer hidróxido de cálcio livre pode reagir com o dióxido de carbono presente no ambiente para formar carbonato de cálcio. Esta reação faz parte do processo de carbonatação, onde o CO<sub>2</sub> penetra no material e reage com as fases hidratadas do cimento, principalmente com o hidróxido de cálcio, para formar carbonato de cálcio.

Dweck *et al.* (2000) examinaram a hidratação do cimento Portland misturado com carbonato de cálcio e descobriram que métodos de análise térmica como TG (Termogravimetria), DTA (Análises Térmicas Diferencial) e DTG (Análises Termogravimétrico Diferencial) (podem identificar e quantificar as principais fases hidratadas e carbonatadas presentes nas pastas. Isto sugere que sob certas condições, tais como aquecimento, o teor de carbonato de cálcio pode de facto aumentar como parte do processo de hidratação. Stepkowska *et al.* (2007) também indicaram uma transformação gradual da Portlandita em carbonato de cálcio, com etapas intermediárias de hidróxido de carbonato de cálcio hidratado, durante a hidratação do cimento Portland.

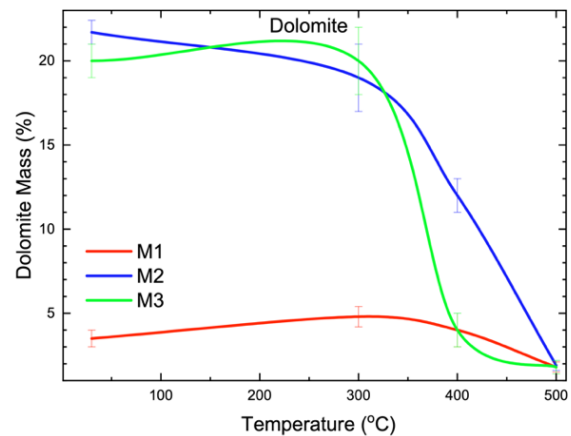
Além disso, Pham & Prince (2014) estudaram a carbonatação de argamassas de cimento e determinaram o aumento do volume molar devido à carbonatação, indicando um aumento de cerca de 39 cm<sup>3</sup> para 1 mol de C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub> carbonatado.

Portanto, o aumento observado no carbonato de cálcio em materiais cimentícios hidratados, quando aquecidos a 300 – 400 °C, é provavelmente devido à carbonatação do hidróxido de cálcio na presença de CO<sub>2</sub>, um processo que pode ser acelerado pelo aumento da temperatura e pela presença de CO<sub>2</sub> de fontes externas ou possivelmente da decomposição de outros carbonatos no sistema. Este processo é confirmado por vários estudos que indicam que as reações de hidratação e carbonatação no cimento dependem da temperatura e podem levar à formação de carbonato de cálcio em condições específicas. Convém considerar que o experimento de DRX foi realizado após o esfriamento e preparo da amostra, período no qual pode ter ocorrido carbonatação.

### 3.4. VARIAÇÃO DA DOLOMITA

Na Figura 4 observa-se a variação da Dolomite, em cada mescla, mediante diversas temperaturas de calcinação.

**Figura 4 - Variação da Dolomite, em cada mescla, mediante diversas temperaturas de calcinação.**



**Fonte:** Elaborado pelos próprios autores (2023)

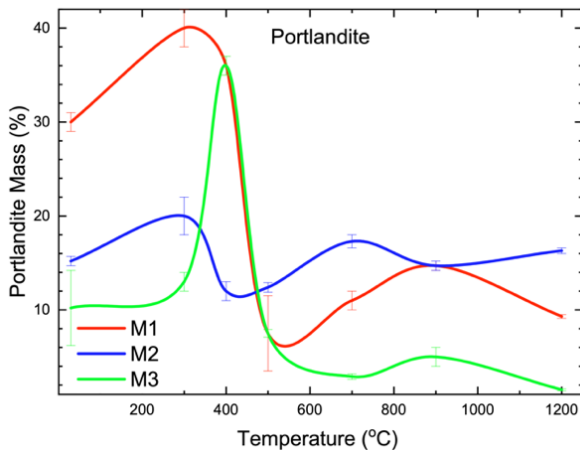
A M1 apresenta uma tendência inconsistente com flutuações, sugerindo estabilidade ou transformação variável em diferentes temperaturas. Tanto M2 como M3 mostram uma diminuição notável no teor de Dolomite a temperaturas elevadas, semelhante a M1, indicando desintegração após 500 °C.

### 3.5. VARIAÇÃO DA PORTLANDITA

Na Figura 5, observa-se a variação da Portlandita, em cada mescla, mediante diversas temperaturas de calcinação.



**Figura 5 - Variação da Portlandita, em cada mescla, mediante diversas temperaturas de calcinação.**



Fonte: Elaborado pelos próprios autores (2023)

A M1 apresenta um aumento inicial no teor da Portlandita, (hidróxido de cálcio,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), seguido de uma diminuição em temperaturas mais elevadas. As M2 e M3, ambas começam com um menor teor de Portlandita do que M1 e demonstram uma tendência decrescente à medida que a temperatura aumenta, particularmente acima de 500 °C. Esta tendência sugere uma instabilidade térmica ou uma transformação da Portlandita em temperaturas elevadas. O aumento inicial pode ser devido à formação de Portlandita a partir de outras reações, seguido por uma diminuição possivelmente devido à decomposição ou reação com outros componentes.

O aumento de Portlandita em materiais cimentícios, quando aquecidos a temperaturas variando de 200 a 450 °C, é um fenômeno que pode ser atribuído à desidratação das fases de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) que são os principais produtos da hidratação do cimento e conferem resistência e durabilidade ao concreto.

Durante o processo de aquecimento, as fases C-S-H começam a perder sua água quimicamente ligada, o que pode levar à decomposição parcial do C-S-H e à liberação de íons cálcio e íons hidróxido. Esses íons podem então se recombinar para formar Portlandita, aumentando assim sua quantidade no material. Esta é uma reação reversível e, após o resfriamento, a Portlandita pode reagir com a sílica disponível para reformar o C-S-H, embora neste processo de reidratação possa não restaurar completamente a microestrutura original e a resistência do material.

Várias pesquisas investigaram o comportamento térmico de materiais cimentícios hidratados. Um estudo de Menéndez *et al.* (2012) discute a possibilidade de reidratação da Portlandita após o processo de desidratação devido à exposição térmica da pasta de cimento, principalmente após exposição a temperaturas em torno de 650 °C, o que sugere a formação e decomposição da portlandita em diferentes estágios de aquecimento e resfriamento.

Além disso, Tantawy (2017) monitorizou as alterações na composição da pasta de cimento quando aquecida até 750 °C e descobriu que acima de 450 °C, a porcentagem de Portlandita diminui drasticamente, o que implica que abaixo desta temperatura, a quantidade de Portlandita pode aumentar devido às reações de desidratação anteriormente mencionadas.

O estudo de Gabrovsek *et al.* (2006) também apoia isto, indicando que a análise térmica do cimento hidratado contendo vários

carbonatos pode avaliar o comportamento de carbonatos específicos e hidróxido de cálcio durante o processo de hidratação e após aquecimento.

O fenômeno do aumento da Portlandita dentro desta faixa de temperatura também pode ser afetado pela presença de calcário ou outros carbonatos nos materiais cimentícios, uma vez que as reações de carbonatação podem consumir a Portlandita para formar carbonato de cálcio, o que poderia reduzir o aumento líquido da Portlandita observado após o aquecimento.

Em resumo, o aumento observado na Portlandita ao aquecer materiais cimentícios Portland entre 200 e 450 °C é provavelmente devido à desidratação das fases C-S-H e subsequente recombinação de íons de cálcio e hidróxido liberados para formar a Portlandita. Esta reação faz parte dos complexos processos de decomposição térmica e transformação que ocorrem em materiais cimentícios hidratados.

## 4 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Analisando os gráficos de Belita, Calcita Dolomita e Portlandita nas amostras M1, M2 e M3, em diferentes temperaturas, pode-se obter as seguintes conclusões.

### 4.1 DEPENDÊNCIA DA TEMPERATURA

A estabilidade e a transformação destes componentes (Belita, Calcita, Dolomita e Portlandita) são altamente dependentes da temperatura, ~~em função do avanço desta,~~

porém com comportamentos distintos para cada tipos de mesclas (M1, M2 e M3).

### 4.2 ANÁLISE COMPARATIVA

Os padrões distintos em cada amostra dizem respeito às diferentes formulações ou propriedades estruturais que respondem exclusivamente às condições térmicas. Isto indica que a composição destas amostras muda significativamente à medida que a temperatura aumenta. A M1 geralmente mostra maior teor de Belita e Portlandita em temperaturas mais altas em comparação com as M2 e M3, enquanto o comportamento de Calcita e Dolomita é um tanto semelhante entre as amostras, mas com graus variados.

A análise revela variações notáveis nas composições mineralógicas das amostras de cimento sob diferentes temperaturas. As descobertas incluem o aumento da estabilidade da Belita em altas temperaturas, especialmente na amostra M3, e a diminuição da presença da Alita com o aumento da temperatura em todas as amostras. Estas variações sugerem diferenças na estabilidade térmica e no desempenho das amostras de cimento, que são cruciais para a sua aplicação em diferentes condições ambientais.

Conhecer a composição das amostras M1, M2 e M3 ajuda a fazer uma avaliação mais informada para encontrar uma temperatura de compromisso para a produção de material cimentício com preocupações de economia de combustível e minimização de emissões de CO<sub>2</sub>. Veja como a composição de cada amostra afeta a avaliação:

Mescla M1 (Cimento Puro): representa uma linha de base para produtos de hidratação de cimento sem agregados adicionais. A temperatura deve ser suficientemente elevada para facilitar a formação de fases essenciais de cimento como a Belita, mas não tão elevada que provoque um consumo excessivo de energia.

Mescla M2 (Cimento com Agregados de Calcita e Dolomita): a presença de Calcita e Dolomita significa que as emissões de CO<sub>2</sub> serão uma preocupação devido à sua decomposição a temperaturas mais elevadas. A temperatura deve ser controlada para minimizar a decomposição destes componentes para reduzir as emissões de CO<sub>2</sub>.

Mescla M3 (Cimento com Calcita), Dolomita e Sílica ativa): a sílica ativa é conhecida por melhorar as propriedades mecânicas e a durabilidade do concreto, muitas vezes permitindo menor teor de cimento. A sílica ativa reage com o hidróxido de cálcio (Portlandita) para formar fases adicionais de C-S-H (hidrato de silicato de cálcio), que são benéficas para a resistência e durabilidade do concreto.

Considerando estas composições, a temperatura a ser selecionada deverá ser:

Suficientemente alta: para garantir a formação de fases chave de cimento (como Belita em M1) e para facilitar as reações pozolânicas envolvendo sílica ativa em M3.

Não excessivamente alta: para evitar a decomposição excessiva de calcita e dolomita em M2 e M3, o que leva a maiores emissões de CO<sub>2</sub>.

Com base nas tendências dos dados e na composição das amostras, uma faixa de temperatura de 500 °C a 900 °C ainda parece apropriada, no entanto, para M2 e M3, inclinar-se para o limite inferior deste intervalo pode ser mais benéfico para limitar a decomposição de Calcita e Dolomita. Para M1, a faixa de temperatura pode ser mais flexível.

Estas conclusões, no entanto, baseiam-se nas tendências visuais observadas nos gráficos e nos dados disponíveis. Para uma análise mais detalhada e decisiva, seria necessária uma investigação mais aprofundada das propriedades químicas e físicas destas amostras e dos componentes em questão, incluindo potencialmente estudos experimentais ou teóricos para compreender os mecanismos subjacentes a estas alterações dependentes da temperatura.

É importante observar que a temperatura ideal específica pode variar dependendo de outros fatores, como a composição exata da mistura de cimento, as propriedades desejadas do produto final e a tecnologia do forno utilizada. Idealmente, estudos experimentais deveriam ser realizados para determinar a temperatura de produção mais eficiente e ecologicamente correta para cada formulação específica do cimento. Além disso, a utilização de combustíveis alternativos e tecnologias de fornos mais eficientes pode ajudar ainda mais na economia de combustível e na redução das emissões de CO<sub>2</sub>.

Concluindo, as Figuras 2 a 5 ilustram a complexa interação entre a temperatura e a composição química de diferentes amostras de cimento. Cada componente reage de maneira

diferente às mudanças de temperatura, e essas reações variam entre as amostras, provavelmente devido a diferenças em suas composições iniciais ou propriedades estruturais. Esta análise pode ser valiosa para a compreensão da estabilidade térmica e durabilidade destes tipos de cimento sob diversas condições de temperatura.

#### 4.3 SUPLEMENTO DE RESULTADOS PARA CADA MESCLA

Nas Tabelas 1 a 3, podemos encontrar a composição mineralógica completa de cada mescla. Esses dados foram selecionados para construção dos gráficos comparativos já abordados anteriormente. Seu conteúdo está expresso como porcentagem em peso e as temperaturas em °C. Entre parênteses encontram-se os erros associados ao último dígito.

**Tabela 1 – Mescla 1 - Composição Mineralógica, mediante variação das temperaturas.**

Mineral Phase	30	300	400	500	700	900	1200
Alite	1(1)	—	—	—	—	—	—
Belite	11(1)	15(2)	15(1)	6(1)	27(2)	50(1)	61.7(7)
C3A(cub)	—	—	—	—	1(1)	3.1(7)	—
C3A(orth)	—	1.5(8)	2(1)	—	8(1)	—	—
Brownmillerite	2(1)	2(1)	2(1)	1(1)	2(1)	4.3(8)	12.6(4)
Lime	—	—	—	—	—	—	5.4(1)
Portlandite	30(1)	40(2)	36(1)	7.5(4)	11(1)	14.7(5)	9.3(2)
Periclase	—	—	—	—	—	—	1.1(1)
Quartz	2.3(3)	1.4(3)	—	2.7(2)	—	—	—
Arcanite	3(1)	4(1)	3(1)	2(1)	—	—	—
Langbeinite	2.1(5)	4.8(6)	5(1)	1.7(3)	1.3(5)	—	—
Aphthitalite	2.3(5)	1.9(6)	2(1)	1.4(4)	1.2(6)	—	—
Anhydrite	—	—	—	—	1.8(3)	—	—
Gypsum	1.6(2)	—	—	—	—	—	—
Bassanite	—	—	—	—	—	—	—
Calcite	28(1)	18(1)	26(1)	35(1)	5.4(6)	—	—
Dolomite	3.5(5)	4.8(6)	4(1)	1.8(3)	—	—	—
Mullite	—	—	—	7.3(8)	—	—	—
Ettringite	11.7(6)	—	—	—	—	—	—
Gehlenite	—	—	—	6(1)	1.2(5)	—	—
Albite	—	—	—	6.5(9)	2.4(9)	4.1(6)	—
Merwinite	—	—	—	2.0(9)	20(2)	4.3(6)	1.2(2)
Wollastonite	—	—	—	2.7(7)	5(1)	3.9(4)	1.4(2)
Tobermorite	—	—	—	1.8(6)	2.0(4)	1.1(3)	—
Jennite	—	—	—	4.8(5)	1.1(3)	—	—

Fonte: Elaborado pelos próprios autores (2023)

**Tabela 2 – Mescla 2 - Composição Mineralógica, mediante variação das temperaturas.**

Mineral Phase	30	300	400	500	700	900	1200
Alite	2(1)	2(2)	—	—	2(2)	—	—
Belite	6(1)	8(2)	8(1)	8(1)	23(1)	50(2)	52.2(7)
C3A(cub)	—	—	—	—	—	3.1(7)	—
C3A(orth)	—	—	2(1)	—	7.2(9)	—	—
Brownmillerite	1(1)	2(1)	3(1)	1(1)	2(1)	4.3(8)	7.5(4)
Lime	—	—	—	—	—	—	5.9(1)
Portlandite	15.2(5)	20(2)	12(1)	12.4(5)	17.3(7)	14.7(5)	16.3(3)
Periclase	—	—	—	—	2.3(2)	—	4.6(1)
Quartz	1.2(2)	1.5(2)	—	1.5(2)	—	—	—
Arcanite	—	—	2(1)	—	—	—	—
Langbeinite	2.0(3)	3.0(4)	5(1)	1.5(4)	1.9(3)	—	—
Aphthitalite	—	—	—	—	—	—	—
Anhydrite	—	—	—	—	1.2(2)	—	—
Gypsum	—	—	—	—	—	—	—
Bassanite	—	—	—	—	—	—	—
Calcite	40(1)	35(3)	47(1)	34(1)	13(1)	1.7(3)	1.2(2)
Dolomite	21.7(7)	19(2)	12(1)	1.9(3)	—	—	—
Mullite	—	—	—	6.5(7)	—	—	—
Ettringite	5.5(4)	—	—	—	—	—	—
Gehlenite	—	—	—	5.1(8)	—	—	—
Albite	—	—	—	8.2(8)	3.4(7)	4.1(6)	1.3(3)
Merwinite	—	—	—	3(1)	15(1)	4.3(6)	2.7(4)
Wollastonite	—	—	—	2.4(7)	3.7(4)	3.9(4)	1.8(2)
Tobermorite	—	—	—	1.9(5)	1.4(3)	1.1(3)	—
Jennite	—	—	—	4.3(4)	—	—	—

Fonte: Elaborado pelos próprios autores (2023)

**Tabela 3 – Mescla 3 - Composição Mineralógica, mediante variação das temperaturas.**

Mineral Phase	30	300	400	500	700	900	1200
Alite	2(1)	3(1)	—	1.3(8)	3(2)	—	—
Belite	4(1)	5(1)	15(1)	6(1)	21(2)	56(1)	76.1(6)
C3A(cub)	—	—	—	—	5(1)	2.9(8)	—
C3A(orth)	—	—	—	—	3(1)	—	—
Brownmillerite	—	—	—	—	1(1)	4(1)	9.1(3)
Lime	—	—	—	—	—	7(1)	—
Portlandite	10.2(4)	13(1)	36(1)	7.5(4)	2.9(3)	5(1)	1.5(1)
Periclase	—	—	—	—	2.6(4)	3.7(8)	5.1(1)
Quartz	2.4(2)	2.6(4)	2(1)	2.7(2)	2.3(2)	1.3(3)	—
Arcanite	1.3(6)	2.3(6)	3(1)	2.1(7)	1.6(6)	—	—
Langbeinite	2.1(4)	3.8(6)	6(1)	1.7(3)	3.6(4)	—	—
Aphthitalite	1.3(4)	1.9(4)	2(1)	1.4(4)	1.8(5)	1.4(3)	—
Anhydrite	—	—	—	—	1.3(2)	—	—
Gypsum	1.2(2)	0.6(2)	—	—	—	—	—
Bassanite	—	—	—	—	—	—	—
Calcite	47(2)	38(4)	26(1)	36(1)	17.1(9)	—	—
Dolomite	20(1)	20(2)	4(1)	1.8(4)	—	—	—
Mullite	—	—	—	7.3(8)	2.5(9)	1.1(3)	1.4(2)
Ettringite	4.4(5)	—	—	—	—	—	—
Gehlenite	—	—	—	6(1)	1.6(5)	—	—
Albite	—	—	—	6(1)	2.8(7)	—	—
Merwinite	—	—	—	2(1)	19(1)	4(1)	—
Wollastonite	—	—	—	2.7(7)	3.9(6)	2.5(6)	—
Tobermorite	—	—	—	1.8(6)	1.2(3)	—	—
Jennite	—	—	—	4.8(5)	—	—	—

Fonte: Elaborado pelos próprios autores (2023)

## 5. CONCLUSÕES

Em conclusão, a reciclagem do concreto de edifícios demolidos para produzir materiais hidráulicos ricos em silicatos de cálcio oferece um caminho sustentável para a indústria da construção, contribuindo para a conservação ambiental, a eficiência dos recursos e a

redução das emissões de gases causadores do efeito estufa. A investigação e o desenvolvimento contínuos nesta área são vitais para superar as barreiras existentes e concretizar todo o potencial deste processo de reciclagem inovador.

O presente estudo elucidou que a aplicação da análise de difração, complementada com exame mineralógico abrangente através da técnica de refino de Rietveld, serve como um instrumento eficaz para avaliar o potencial de reciclagem de materiais cimentícios residuais específicos. É imperativo reconhecer que este método está limitado à identificação de fases cristalinas; portanto, pode oferecer uma imagem incompleta, particularmente em temperaturas mais baixas onde predominam constituintes amorfos. Contudo, em temperaturas elevadas, a predominância de fases cristalinas realça a confiabilidade do método e a veracidade da análise mineralógica.

No contexto da reciclagem do resíduo para diversas aplicações, a seleção do tratamento térmico deve ser informada com prudência, tendo em conta o compromisso entre menor emissão de poluentes e a composição mineralógica favorável para a produção de aglomerantes alternativos. Investigações subsequentes são necessárias para otimizar a eficiência calórica e mitigar as emissões de CO<sub>2</sub> associadas ao processo de reciclagem, embora tais considerações ambientais estejam fora do escopo deste documento.

Com base nas descobertas articuladas até aqui, a fase subsequente de pesquisa é

projetada: a utilização de análise de difração *in situ* utilizando radiação síncrotron. Esta técnica avançada é antecipada para desvendar as complexidades das transformações mineralógicas durante o tratamento térmico com maior precisão.

## AGRADECIMENTOS

Ao CPS - Centro Paula Souza / CPRJI pela aprovação do Projeto de Pesquisa.

Ao Prof. Dr. Davinson Mariano – pela autorização de uso do Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais – LPCM / Fatec-SP.

Aos Auxiliares docentes Dr. Silvano Leal dos Santos e Dr. Abrão Chiaranda Merij, pela orientação e acompanhamento dos ensaios no LPCM.

Ao Pós Doc Nathanael Morais – MSTC-IPEN, pelas análises térmicas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKHTAR, A. & SARMAH, A. K. Construction and demolition waste generation and properties of recycled aggregate concrete: A global perspective. **Journal of Cleaner Production**. 2018. 186, p. 262-281. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.085>

BALDUSCO, R. *et al.* Dehydration and Rehydration of Blast Furnace Slag Cement. **Journal of Mat. in Civil Engineering**. 2019. 31(8): 04019132 [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002725](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002725)

BENHELAL, E. *et al.* Global strategies and potentials to curb CO<sub>2</sub> emissions in cement industry. **Journal of Cleaner Production**, 51, 2013. p. 142-161. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.10.049>

BONACCORSI, E., **Calcium silicate hydrate (CSH) minerals: structures and transformations** CINECA IRIS, Institutional Research Information System, 2004. <https://hdl.handle.net/11568/89013>

COELHO, A. A., TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in **C++**, **J. Appl. Crystallogr.** 51 (1). 2018, p. 210–218, <http://dx.doi.org/10.1107/S1600576718000183>

CUESTA, A.; AYUELA & ARANDA, M. Belite cements and their activation. **Cement and Concrete Research**, 140. 2021. 106319. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106319>

DWECK, J.; BUCHLER, P.; COELHO, A. & CARTLEDGE, F. Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. **Thermochimica Acta**, 346. 2000. p. 105-113. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00369-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00369-X)

FLOWER, D. J.M, & SANJAYAN, J. G. Green house gas emissions due to concrete manufacture. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, 12(5). 2007. p. 282-288. DOI:10.1065/lca2007.05.327

GABROVSEK, R.; VUK, T. & KAUČIČ, V. Evaluation of the hydration of portland cement containing various carbonates by means of thermal analysis. **Acta Chimica Slovenica**, 53. 2006. p. 159-165.

GUILGE, M. S. **Desenvolvimento de ligante hidráulico a partir de resíduos de Cimento Hidratado, Tijolo Cerâmicos e Metacaulinita**. Dissertação (Mestrado) - São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 2011.

HUNTZINGER, D. N. & EATMON, T. D. **A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies**. **Journal of Cleaner Production**, 17(7). 2009. p. 668-675. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2008.04.007>

LOTENBACH, B. *et al.* Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, 41(12), 2011. p. 1244-1256. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001>

MENÉNDEZ, E.; ANDRADE, C. & VEJA, L. Study of dehydration and rehydration processes of portlandite in mature and young cement pastes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 110. 2012. p. 443-450.

**Origin V.8**. Windows, OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA, 2007, [https://www.originlab.com/pdfs/origin\\_8.1\\_getting\\_started\\_booklet.pdf](https://www.originlab.com/pdfs/origin_8.1_getting_started_booklet.pdf).

PHAM, S. & PRINCE, W. The Carbonation of Calcium-Silicate-Hydrate C-S-H in Cement Mortar Studied Using Thermal Analysis and Gas Pycnometer: Determination of the Quantity of Calcium Carbonate Produced and the Increase in Molar Volume. **Advanced Materials Research**. 2014. p. 931-932, p. 411-415.

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.931-932.411>

**PowDLL, a reusable .NET component for interconverting powder diffraction data: Recent developments**, KOURKOUHELIS, N. ICDD Annual Spring Meetings (ed. Lisa O'Neill), Powder Diffraction, 28. 2013. p. 137-48.

RIETVELD, H.M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, **J. Appl. Crystallogr.** 2. 1969. p. 65-71, <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889869006558>

ROSSETTO, C. M. *et al.* Mineralogical analysis of Brazilian Portland cements by the Rietveld method with emphasis on polymorphs M1 and M3 of alite. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**. 2023. 62. 2023. p. 402-417. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2022.06.005>

SERPELL, R.; LOPEZ, M. Properties of mortars produced with reactivated cementitious materials. **Cement and Concrete Composites** 64. nov: 2015. p. 16-26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.08.003>

SILVA, R. B. **Rehydration of blast furnace slag cement: Analysis and optimization by combined characterization techniques**. M.Sc. thesis, Dept. of Construction Engineering, Univ. de São Paulo. 2018.

STEPKOWSKA, E. T.; AVILES, M. A.; BLANES, J. M. &, PEREZ-RODRIGUEZ, J. L Gradual transformation of Ca(OH)<sub>2</sub> into CaCO<sub>3</sub> on cement hydration. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 87(1). 2007. p. 189-198. doi:10.1007/s10973-006-7840-7

TANTAWY, M. Effect of High Temperatures on the Microstructure of Cement Paste. **Journal of Materials Science and Chemical Engineering**, 05. 2017. p. 33-48. <https://doi.org/10.4236/MSCE.2017.511004>

UN Environment, SCRIVENERA, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, 114(5). 2018. p. 2-26. DOI:10.1016/j.cemconres.2018.03.015

VAITKUS, A. *et al.* A workflow for deriving chemical entities from crystallographic data and its application to the Crystallography Open Database. **Journal of Cheminformatics**, 15. 2023. <https://doi.org/10.1186/s13321-023-00780-2>

WANG, J.; MU, M.; Y. Liu. **Recycled Cement**. Elsevier. Constr. Build. Mater. 190. 2018. p.1124-1132. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2018.09.181

**X'Pert HighScore** Plus v.3. 2009. PANalytical B.V. Almelo, The Netherlands.