

Artigo técnico

Caracterização de fases de cimento Portland por meio das técnicas de difratometria de raios X e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si no estado sólido

Characterization of Portland Cement Phases Using X-Ray Diffraction and ^{29}Si Solid State Nuclear Magnetic Resonance Techniques

^a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, Brasil.

^b Laboratório de Estruturas Leves, Núcleo de Estrutura Leves, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

^c Laboratório de Microrreologia e Fisiologia Molecular, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, Brasil.

^d Laboratório de Análises Químicas, Centro de Química e Manufaturados, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

^e Laboratório de Materiais de Construção Civil, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

E-mail: martha@ipt.br

Palavras-chave:
cimento Portland; refinamento Rietveld; ^{29}Si -NMR.

Keywords:
Portland cement; Rietveld refinement; ^{29}Si -NMR.

Thiago Ricardo Santos Nobre^a, Martha González Pérez^{b*}, Antônio Carlos Bloise Jr^c, Sérgio Cirelli Angulo^a, Shoko Ota^d, Valdecir Angelo Quarcioni^e

Resumo

Este artigo apresenta dados experimentais da caracterização mineralógica, de um cimento Portland CPV comercial empregando-se as técnicas de difratometria de raios X (DRX) associada ao refinamento de Rietveld e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear do núcleo de ^{29}Si (^{29}Si -RMN) em alta resolução no estado sólido, em amostra com 2,62 % de Fe_2O_3 . O cimento anidro apresenta 66 % de fases de silicatos de cálcio, 9 % de aluminatos de cálcio, 10 % de calcita, 9% de sulfatos de cálcio e 6 % de fases minoritárias. Nas pastas hidratadas verificou-se que 39,5 % são fases cristalinas e 60,5 % constitui-se de fases amorfas referentes ao gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que é produto principal da hidratação do cimento Portland. Os dados dos silicatos anidros por espectroscopia ^{29}Si -RMN foram determinados por sinais de deslocamento químico entre -75 ppm e -77 ppm, associados aos polimorfos da alita, enquanto que, em -71,3 ppm refere-se à belita. Aos 63 dias de hidratação o C-S-H foi observado no deslocamento químico entre -80 ppm e -85 ppm correspondentes aos sítios Q_1 e Q_2 , respectivamente. Os dados de espectroscopia ^{29}Si -RMN permitiram detalhar a fase amorfa

gerada na hidratação do cimento, comprovando-se que se trata de C-S-H, fornecendo, portanto, informações estruturais antes e após a hidratação do cimento e evidenciam o potencial dessa técnica para aplicação em estudos de materiais cimentícios que, por exemplo, envolvem adição de materiais cimentícios suplementares, cujo monitoramento da evolução da hidratação poderá fornecer informações para o entendimento do grau de reatividade desses cimentos.

Abstract

This article presents experimental data on the mineralogical characterization of commercial PC V Portland cement, using X-ray diffractometry (XRD) techniques associated with Rietveld refinement and high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy of ^{29}Si nucleus (^{29}Si -NMR) in solid state, in a sample containing 2.62 % of Fe_2O_3 . The anhydrous cement has 66% of calcium silicate phases, 9 % of calcium aluminates, 10% of calcite, 9 % of calcium sulfates, and 6 % of minor phases. In hydrated pastes, it was found that 39.5 % are crystalline phases and 60.5 % are amorphous phases referring to calcium silicate hydrate gels (C-S-H), which is the main product of Portland cement hydration. The data for anhydrous silicates by ^{29}Si -NMR spectroscopy were determined by signs of chemical displacement between -75 ppm and -77 ppm, associated with alite polymorphs, while at -71.3 ppm they refer to belite. At 63 days of hydration, C-S-H was observed in the chemical displacement between -80 ppm and -85 ppm corresponding to Q1 and Q2 sites, respectively. The ^{29}Si -NMR spectroscopy data allowed to detail the amorphous phase generated in the hydration of the cement, being proven that it is C-S-H, which therefore provides structural information before and after the hydration of the cement, and evidences the potential of this technique for application in studies of cementitious materials that, for example, involve the addition of supplementary cementitious materials, whose monitoring of hydration evolution may provide information to understand the degree of reactivity of these cements.

1 Introdução

O desenvolvimento tecnológico das últimas décadas permitiu um avanço muito expressivo no campo dos equipamentos para laboratório, com enorme ganho em termos de precisão de resultados de ensaios, produtividade, redução no consumo de reagentes químicos e decorrente ganho na questão ambiental, ao minimizar o uso de determinados reagentes químicos e implementação de automação no controle de qualidade de produção na indústria. Em muitos campos, a Pesquisa & Desenvolvimento (P&D) ocorreu muito graças ao acesso a técnicas analíticas inovadoras.

A química de cimento apresentou um salto significativo em termos do conhecimento, especialmente a partir da segunda metade do século XX com o advento de equipamentos de última geração e potentes recursos de informática. Os Anais dos Congressos Internacionais

de Química do Cimento publicados com certa periodicidade desde 1918 constituem um valioso documentário da evolução do conhecimento gerado. Na palestra magna do IX Congresso Internacional de Química do Cimento, realizado na Índia em 1992, foram abordados os avanços no conhecimento da hidratação do cimento em temperaturas baixas, ambientais e elevadas. Naquela ocasião também foi citada, pela primeira vez, a aplicação da técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear em estudos de cimento Portland (SCRIVENER; WIEKER, 1992).

Passados quase 30 anos das pesquisas pioneiras aplicando-se RMN em cimento, dispomos atualmente de espectrômetros com diversas melhorias consolidadas que permitem avançar e abrir novos campos de investigação. O IPT adquiriu um espectrômetro de RMN para amostras em estado sólido em 2010 com a perspectiva de desenvolver a aplicação da técnica na caracterização de materiais diversos como suporte ao atendimento às demandas da indústria nacional e especialmente P&D. Este artigo traz resultados da aplicação desta técnica em cimento Portland realizados no IPT, que contou com duas parcerias estabelecidas neste período, com o Instituto *Fraunhofer* na Alemanha e com o Instituto de Física da USP. Para introduzir o leitor a este tema serão abordados, na sequência, alguns conceitos de química de cimento e sua relação com a técnica de RMN, de forma a favorecer o entendimento dos dados da literatura e dos resultados dos ensaios apresentados e, ao mesmo tempo, contribuir na prospecção de novas aplicações que envolvem materiais no estado sólido.

2 Química de cimento e a aplicação das técnicas de RMN no estado sólido e de DRX com refinamento de Rietveld

O cimento Portland fabricado no mundo todo é majoritariamente destinado à produção de concreto para as obras civis de infraestrutura e habitação. A produção do concreto mundial, necessário para a indústria de construção civil, ultrapassa 10 bilhões de toneladas por ano. No ano de 2019, a quantidade de cimento produzido no mundo foi de 4,10 bilhões de toneladas (STATISTA, 2019) e a produção estimada de concreto pode ter sido próxima de 25 bilhões de toneladas. O cimento Portland utilizado para fabricação do concreto é um material complexo, composto de diversas fases minerais formadas principalmente por cálcio, silício, alumínio e ferro.

A reação química do cimento com a água gera diversas fases cristalinas e, também, amorfas. A identificação das diferentes estruturas amorfas ocorridas durante a evolução da hidratação do cimento é crucial para o entendimento das características físico-químicas, mecânicas e de durabilidade das estruturas de concreto. Sabe-se que os silicatos de cálcio são considerados os principais responsáveis pela elevada coesão da pasta de cimento hidratada e são, também, as fases mais importantes pelas propriedades da pasta de cimento endurecida (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Diversas técnicas são utilizadas para caracterizar química e mineralogicamente o cimento, tais como, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, fluorescência de raios X, difratometria de raios X (DRX) e, mais recentemente, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).

A DRX é uma técnica tradicionalmente utilizada para caracterização qualitativa e quantitativa de fases cristalinas. É possível também quantificar o teor de fases amorfas (GOBBO, 2009), mesmo que a identificação das fases amorfas tenha limitações intrínsecas. Em 1969 foi introduzido o método de tratamento dos dados de DRX, por refinamento de Rietveld, que se utiliza de modernos recursos de software e permite quantificar o teor de fase amorfa no material com maior precisão.

Uma sofisticada técnica para investigar e caracterizar igualmente as fases cristalinas e as fases amorfas do cimento anidro e hidratado é a espectroscopia de RMN de ^{29}Si no estado sólido. A maioria dos estudos de RMN em cimento, tem utilizado cimento branco, que possui baixíssimo teor de óxido de ferro (<1 %) (SKIBSTED, 2016), no entanto, o cimento Portland contém comumente de 2 % a 5 % de F_2O_3 em sua composição, podendo interferir na resolução do espectro de RMN. Porém, há poucos estudos realizados com cimentos cinza que têm mais ferro na sua composição em comparação com os cimentos brancos. A presença de íons paramagnéticos, entre eles o Fe^{+3} , contribui nos processos de relaxação do sinal de RMN de ^{29}Si , o que diminui assim a intensidade do sinal registrado e sua possibilidade de ser analisado (MULLER, MITCHELL, McDONALD, 2016).

A aplicação e a importância desta técnica em amostras de cimento com diferentes tempos de hidratação são inestimáveis na resolução dos mecanismos de reação, cinética e evolução microestrutural, os quais estão diretamente correlacionados às propriedades e desempenho de concretos e argamassas, que contêm cimento hidratado como material ligante (WALKLEY; PROVIS, 2019). As espectroscopias ^{27}Al e ^{29}Si RMN são técnicas úteis para analisar a coordenação atômica e a polimerização polimérica em materiais cristalinos e amorfos (PENA et al., 2008). Em ambos os casos, a partir da análise dos espectros de RMN, pode-se deduzir informações sobre coordenação de átomos, polimerização de poliedros e a vizinhança de determinados núcleos atômicos.

3 Cimento Portland: um ligante mineral

Os dois maiores constituintes do cimento Portland são o $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (C_3S) e o $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (C_2S), enquanto os produtos primários de hidratação dessas fases são: o hidróxido de cálcio, também denominado portlandita, e os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), sendo a fase C-S-H responsável pela resistência mecânica do cimento endurecido e seus compósitos cimentícios, como concreto e argamassa. A matriz cimentícia é composta ainda por outros produtos de hidratação como a etringita (AFt) e o monossulfoaluminato de cálcio (AFm), e água retida nos poros de vários tamanhos, e em diferentes formas de fixação, como água livre, água capilar e quimicamente combinada. A depender da idade de hidratação é possível encontrar partículas de cimento anidro dispersas na matriz (TAYLOR, 1997).

4 O potencial da técnica de RMN na caracterização do silicato de cálcio hidratado (C-S-H)

O C-S-H corresponde 50 % a 60 % do volume de sólidos nas pastas de cimento completamente hidratadas, sendo assim, é o constituinte majoritário e a fase mais importante e determinante das suas propriedades (TAYLOR, 1997). O C-S-H é o principal responsável pelas propriedades microestruturais, resistência mecânica e durabilidade do concreto de cimento Portland, originado a partir da pasta de cimento Portland comum totalmente hidratada (NEVILLE, 1997).

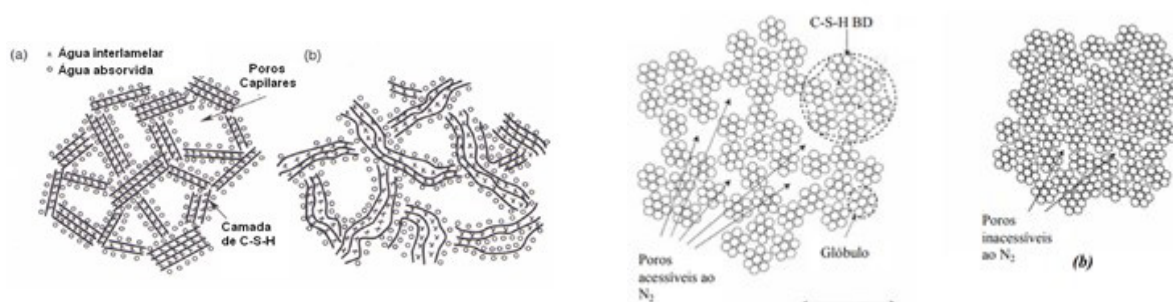
Há quase dois séculos da invenção do cimento Portland, a estrutura do C-S-H não é conhecida com precisão, mas há concordância no meio científico de que se trata de uma estrutura atômica formada por camadas com cadeias de SiO_4 , com algumas substituições de Si por Al. Vários modelos têm sido propostos para explicar as propriedades dos materiais cimentícios. O modelo proposto por Powers e Brunauer, há mais de seis décadas, descreve que o material tem uma estrutura em camadas, com elevada área superficial, sendo as distâncias sólidos-sólidos denominadas espaços interlamelares (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

A estrutura do C-S-H pode variar desde redes pouco cristalinas até redes reticulares (RICHARDSON, 2008).

Na hidratação do cimento Portland, há consenso de que existem pelo menos dois tipos diferentes de C-S-H, que se formam por mecanismos diferentes, apresentando densidades diferentes e, também, estruturas distintas. Esses dois tipos de C-S-H, de alta (HD) e baixa (LD) densidade (TENNIS; JENNINGS, 2000) podem contribuir de diferentes formas para as propriedades dos materiais à base de cimento.

Powers e Brunauer consideram o C-S-H estruturado por partículas individuais formadas por duas ou três camadas simples (YOUNG, 1988). De acordo com Feldman-Sereda (1970), o C-S-H possui um arranjo irregular ou "dobrado" em camadas, criando espaços interlamelares de diferentes formas e tamanhos. Já o modelo de Munich, apresentado por Wittmann (1982), propõe a estrutura em forma de uma rede tridimensional de gel amorfo formado por compostos chamados de xerogel. E por fim, o modelo desenvolvido por Jennings propõe que o C-S-H é uma agregação de precipitados coloidais os quais são modificados durante a hidratação. A Figura 1 ilustra os quatros modelos propostos.

Figura 1 – Modelos do C-S-H: (a) Powers; (b) Feldman-Sereda; (c) Munich; (d) Jennings



Fonte: adaptado pelos autores de Young (1988) e Wittmann (1982).

Sabe-se que o C-S-H é o principal produto da hidratação do cimento Portland, que apresenta baixa cristalinidade e composição química variável, assim esta fase pode ser quantificada por difração de raios X com refinamento de Rietveld, identificada pelo teor de amorfos do cimento hidratado.

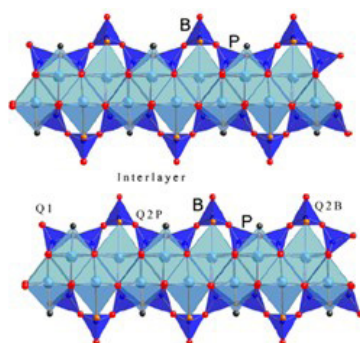
As estruturas de silicato de acordo com Mackenzie e Smith (2002), podem ser representadas como cadeias de silicatos de comprimentos variados em coordenações tetraédricas com diversos graus de polimerização, formados por uma camada interlamelar contendo moléculas de H_2O confinadas e podem ser denominadas com a notação "Q", que significa um átomo de silício e 4 de oxigênio ligados a ele. A adição de um número sobrescrito à notação, variando de 0 a 4, corresponde a um grau específico de polimerização. A notação Q^4 , por exemplo, representa 1 silício ligado a 4 oxigênios e cada um destes ligado a 1 silício, que contém outros 3 oxigênios.

Quando ocorre a hidratação dos silicatos de cálcio, a polimerização da sílica altera a conformação do silicato e isso pode ser observado nos espectros de RMN já que cada tipo de coordenação (denominação Q) aparece num determinado deslocamento químico, podendo variar durante o tempo de indução inicial, uma vez que a polimerização vai aumentando com o tempo de hidratação (MACKENZIE e SMITH, 2002). A estrutura Q^0 em cimento representa o silicato anidro (C_3S e C_2S) e as estruturas Q^1 e Q^2 correspondem aos silicatos hidratados (C-S-H) formados por ânions (dímeros) após a polimerização.

Os espectros de RMN mostram que inicialmente são formados os monômeros dos silicatos de cálcio hidratado e posteriormente, durante o período de aceleração, ainda nas primeiras horas de hidratação, são formados os dímeros. O C-S-H pode apresentar (em termos gerais) cadeias Q^2 de Si com comprimentos variados e Q^1 de Si nos pontos de terminação da cadeia (Figura 2), como ilustrado por Lothenbach e Nonat (2015).

A composição química e a morfologia do C-S-H apresentam semelhanças significativas com o mineral natural tobermorita; por esta razão na literatura, até poucos anos se denominava tobermorita o gel de C-S-H encontrado no cimento hidratado.

Figura 2 – Diagrama esquemático da estrutura da tobermorita.



Fonte: Lothenbach e A. Nonat (2015), onde as esferas vermelhas representam o oxigênio ligado ao silício ou ao cálcio, as esferas azuis o cálcio e as pretas um átomo de oxigênio ligado apenas ao cálcio. B = ponte e P = emparelhamento.

O diagrama esquemático na **Figura 2** representa a estrutura da tobermorita, mostrando as cadeias de sílica, sendo: Q^1 as extremidades das cadeias (1 vizinho) e Q^2 a cadeia intermediária (2 vizinhos). A camada interlamelar é composta por íons cálcio (álcalis ou outros), moléculas de água confinadas e água interlamelar. O cálcio localizado na camada interlamelar possibilita a formação de pontes em Q^1 de compostos de silicatos. As cadeias de silicato são dispostas em uma estrutura conhecida por "dreierkette", com base em uma unidade de cadeia de repetição de três tetraedros, sendo: dois 'emparelhamento' denotados por P e uma 'ponte' denominada B.

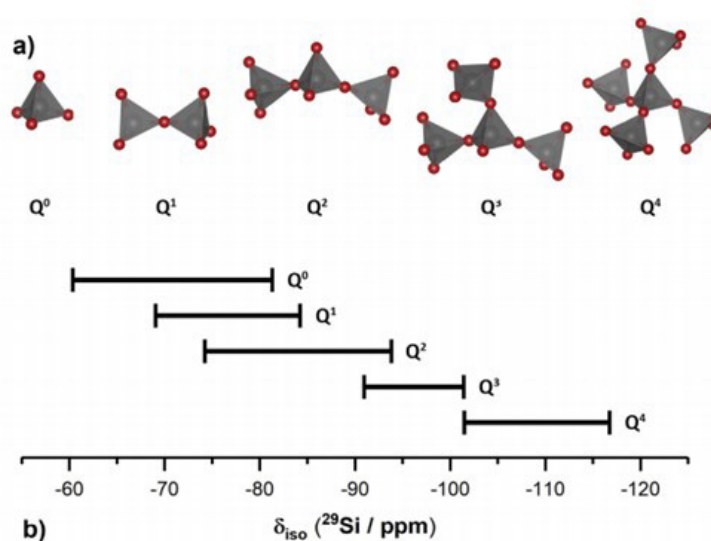
Os espectros de RMN no estado sólido podem apresentar uma forma de linha complexa devido às interações do dipolo nuclear magnético e características das amostras, como tempo de relaxação, deslocamento químico e efeitos quadripolares.

Os resultados de ensaios de ^{29}Si -RMN, utilizando a técnica de Rotação em torno do Ângulo Mágico no estado sólido, para materiais contendo sílica, mostram uma gama de informações estruturais, que não podem ser obtidas por meio de outras técnicas (MASON, 1987; HARRIS e MANN, 1978) como, por exemplo, pela difratometria de raios X.

O deslocamento químico de ^{29}Si na unidade de Si-O, presente nos materiais à base de sílica ou silicatos, é sensível ao número de coordenação com os átomos de oxigênio, podendo variar entre -60 e -120 ppm. O tetrametilsilano (TMS), de fórmula $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ é utilizado como padrão de referência de deslocamento químico, cujo sinal define a posição 0 ppm para o silício nos espectros.

As estruturas de silicatos são formadas por unidades tetraédricas com diversos graus de polimerização (KLEIN, 2012) como ilustra a **Figura 3**:

Figura 3 – Intervalos típicos de deslocamentos químicos ^{29}Si para Q^n



Fonte: Engelhardt, Michel (1987) *apud* Walkley, Provis (2019)

Com a abordagem da literatura apresentada, a partir da natureza do cimento Portland e estudos que envolvem a sua caracterização empregando-se RMN e DRX, verifica-se que essas duas técnicas, são importantes, pois apresentam significativo potencial para estudos de monitoração da evolução da hidratação do cimento, mesmo com suas limitações próprias.

A técnica de RMN possui potencial relevante na caracterização do C-S-H quanto à seletividade e precisão, e consiste num diferencial importante, pois esta fase aumenta progressivamente com o tempo de hidratação, estando diretamente relacionada ao ganho de resistência mecânica de pastas cimentícias, argamassas e concretos. No entanto, a presença do ferro, que de acordo com acervo do IPT, é tipicamente encontrado no cimento Portland numa faixa de 2 % a 5 % em Fe_2O_3 , representa uma limitação para aplicação desta técnica analítica.

Neste contexto, este artigo tem por objetivo apresentar dados experimentais da caracterização de uma amostra de cimento Portland empregando-se espectroscopia de ressonância magnética nuclear do núcleo de ^{29}Si , de alta resolução no estado sólido, para ilustrar o potencial da técnica, levando em consideração a limitação imposta pela presença de 2,62 % de Fe_2O_3 . As etapas de preparação e análise da amostra serão detalhadas na sequência, de forma a apresentar ao meio técnico-científico esta ferramenta laboratorial para atender demandas de P&D em cimento Portland, recentemente disponível no Instituto. A mineralogia da amostra anidra e hidratada também foi caracterizada por difratometria de raios X com refinamento de Rietveld.

5 Procedimento experimental

5.1 Material

Foram utilizados cimento anidro CP V ARI (CP V ARI-An), água deionizada e aditivo dispersante/plastificante, à base de policarboxilato.

5.2 Métodos empregados na caracterização físico-química

5.2.1 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)

Os constituintes principais do cimento anidro foram quantificados por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX). A amostra foi fundida na proporção amostra:fundente 1:6,75, em massa, em cadinho de platina, empregando-se máquina de fusão na temperatura da ordem de 1200 °C. As pastilhas fundidas foram analisadas no equipamento Minipal da marca Panalytical e os teores obtidos de uma curva analítica para cimento Portland, estabelecida e previamente calibrada pelo Laboratório de Materiais para Produtos de Construção do IPT.

5.2.2 Perda ao fogo

A determinação da perda ao fogo foi realizada conforme a norma ABNT NBR NM 18 (2012a), calcinando-se uma alíquota de 2,5 g de amostra, acondicionada em cadinho de porcelana, empregando-se forno mufla à 950 ± 50 °C, por um período mínimo de 50 min. Após este período, o material resfriado em dessecador foi devidamente pesado.

5.2.3 Cal livre

O teor de cal livre do cimento anidro foi determinado por via úmida, segundo a norma ABNT NBR NM 13 (2012b), e consiste em solubilizar o hidróxido de cálcio presente em uma alíquota de cerca de 1 g de amostra em solução de etileno glicol, o que confere um caráter básico ao meio. Na sequência, por titulação com ácido clorídrico diluído, determinou-se a alcalinidade do meio que é proporcional à cal livre presente no cimento anidro.

5.2.4 Análise granulométrica

A distribuição granulométrica do cimento e da pasta hidratada pulverizada foi realizada em um granulômetro a laser Helos KR, Sympatec, com capacidade de análise de partículas com tamanho entre 0,1 μm e 350 μm . Cerca de 200 mg do material foram dispersos em água por meio de um misturador IKA Labortechnik RW 20, com velocidade constante de 10.000 rpm, durante 1 minuto. Em seguida, a suspensão foi transferida para o granulômetro e imediatamente iniciada a coleta dos dados. Para cada material, foram analisadas três alíquotas e, para cada uma delas, executadas três medidas de 10 s precedidas pela redispersão do meio por ultrassom, durante 2 min.

5.2.5 Área específica por BET

A determinação da área específica por BET está fundamentada no fenômeno de adsorção física de gás nitrogênio na superfície sólida da amostra; empregou-se um equipamento Belsorp Max, Bel Japan. Foi realizado pré-tratamento de secagem das amostras em um equipamento BELPREP-vacII, Bel Japan, com pressão de 10^{-2} kPa e temperatura de 40 °C, durante 16 horas. Foi utilizada massa de aproximadamente 1,5 g dos cimentos anidro e hidratado pulverizados. A temperatura e o tempo de pré-tratamento foram definidos de maneira a evitar a desidratação da gipsita. Todas as análises foram realizadas na faixa entre 0,05 p/p0 e 0,25 p/p0, sendo que p0 é a pressão de condensação do nitrogênio e p a pressão empregada pelo equipamento nos respectivos pontos de análise. Para realização das isotermas, o procedimento é o mesmo da obtenção da área específica, porém com pressão p/p0 de 0,05 a 0,99.

5.2.6 Densidade real

A densidade real ou absoluta foi determinada pelo Picnômetro de gás Hélio – Modelo Accupyc 1340 da Micromeritics. O ensaio consiste em medir a mudança de pressão que ocorre em duas condições de ensaios: sem a presença das partículas do sólido e com a presença das partículas do sólido na célula. A célula, com volume conhecido, é pressurizada até cerca de 19 psi. Em seguida, as partículas são adicionadas na célula e a pressão correspondente é determinada pela Lei universal dos gases e admitindo-se comportamento ideal do gás He. O volume real das partículas foi obtido pela diferença da pressão entre as duas câmaras previamente calibradas: a primeira, contendo a amostra, e a segunda de referência, vazia.

5.3 Caracterização das fases principais

5.3.1 Preparação da pasta hidratada de cimento (CP V ARI-Hd)

A mistura da pasta de cimento para caracterização dos produtos de hidratação foi processada em misturador, de alta rotação (10.000 rpm), de acordo com as etapas descritas abaixo:

- Pesagem dos materiais (cimento, água e aditivo), conforme dados apresentados na **Tabela 1**;
- Adição de todo cimento em um recipiente metálico;
- Adição de toda água sobre o cimento e mistura manual por 30 s, para favorecer a molhagem e homogeneização de todas as partículas de cimento. O aditivo foi misturado com a água, a fim de se obter uma solução homogênea;
- Mistura da pasta no misturador de alta rotação por 60 s.

Após a mistura, a pasta foi acondicionada em recipientes de plástico, onde permaneceu em cura saturada, por 63 dias, em temperatura de $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Passado o período de cura, a pasta hidratada foi levada à estufa por 24 h à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (para secagem – pois acredita-se que até esta temperatura não devem ocorrer mudanças microestruturais), moída em almofariz de porcelana, passada totalmente em peneira de malha $75\text{ }\mu\text{m}$ e acondicionada em dessecador à vácuo e com sílica gel até a realização dos ensaios.

Tabela 1 – Parâmetros quantitativos relativos à preparação da pasta de cimento

Tipo de cimento	Teor de cimento (g)	Teor de água (g)	Teor ótimo de dispersante (g)	Relação a/c (g/g)	Relação a/c (cm ³ /cm ³)*
CP V ARI – A	100	38	0,35	0,38	1,16

Legenda: *Volumes calculados a partir da densidade específica obtida por picnometria de Hélio.

Fonte: elaborado pelos autores.

5.3.2 Quantificação de fases por DRX

Para quantificação de fases foi utilizado difratômetro de raios X, marca Panalytical, modelo X'Pert PRO MPD. As condições de operação foram: radiação CuK α (45 kV/ 40mA), fenda divergente fixa, passo angular de 0,017° 2 θ . Tempo do passo 60 s e varredura de 8,0° a 60,0°.

A identificação das fases foi realizada com o auxílio do software *Panalytical X-Pert HighScore Plus* (versão 4.8), com base nos dados das fichas padrão fornecidas pelo COD (*Crystallography Open Database*), apresentadas na Tabela 2.

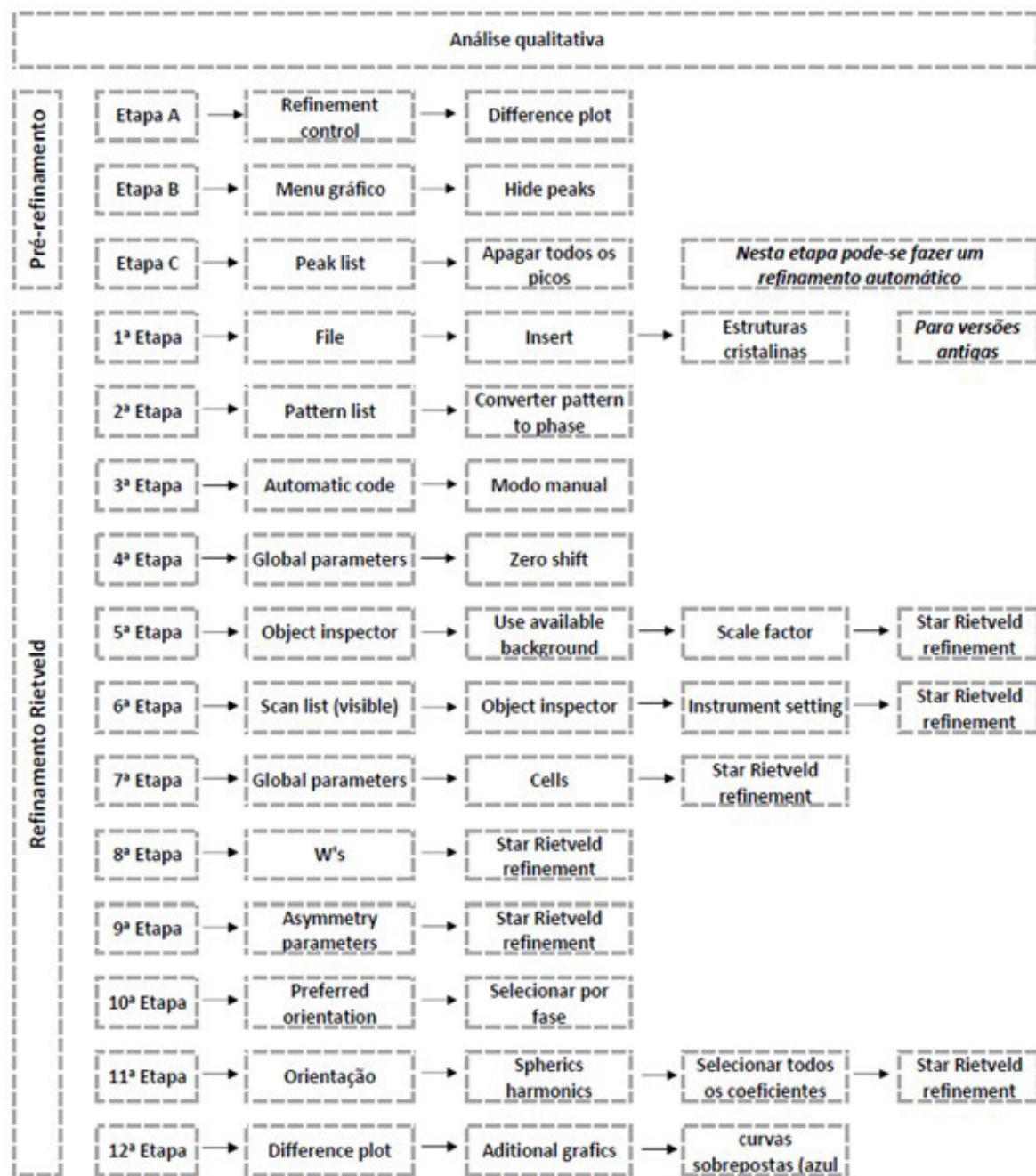
Tabela 2 – Referências das diferentes estruturas de fases utilizadas na análise de Rietveld.

Estrutura	Fórmula	Sistema cristalino	COD
Quartzo	SiO ₂	hexagonal	96 900 0776
Calcita	CaCO ₃	hexagonal	96 900 0967
Aluminato	3CaO.Al ₂ O ₃	cúbico	96 100 0040
Alita	3CaO.SiO ₂	monoclínico	96 154 0705
Bassanita	CaSO ₄ .0,5H ₂ O	monoclínico	96 901 2209
Brownmillerita	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	ortorrômbico	96 901 6629
Monocarboaluminato	3CaO.Al ₂ O ₃ .CaCO ₃ .11H ₂ O	triclínico	96 100 0460
Gipsita	CaSO ₄ .2H ₂ O	monoclínico	96 101 1075
Portlandita	Ca(OH) ₂	hexagonal	96 900 0114
Larnita	2CaO.SiO ₂	monoclínico	96 901 2791
Etringita	3CaO.Al ₂ O ₃ .3CaSO ₄ .32H ₂ O	hexagonal	96 901 2923
Tobermorita	Ca ₅ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂ .4H ₂ O	-	96 900 5448

Fonte: elaborado pelos autores.

Para o refinamento das estruturas cristalinas foi feita a sequência de ajustes dos seguintes parâmetros: função de perfil pseudo-Voigt. O ajuste da radiação de fundo foi feito pelo polinômio *use available background*. Foram refinados o fator escala, cela unitária, radiação de fundo, assimetria do perfil, posição atômica e orientação preferencial. A Figura 4 apresenta o fluxograma esquemático de todas as etapas de refinamento das fases aplicadas pelo método de Rietveld.

Figura 4 – Fluxograma das etapas para Refinamento Rietveld



Fonte: elaborado pelos autores.

5.3.3 Espectroscopia de ^{29}Si -RMN no estado sólido

O espectrômetro de RMN é constituído por um ímã, geralmente do tipo supercondutor, que tem um campo magnético intenso e uniforme, e fontes de radiação eletromagnética de rádio frequência. Os espectros de RMN de ^{29}Si foram obtidos num espectrômetro Varian (atual Agilent), modelo 400MR, com campo de 9,4 Tesla, na frequência de observação de 79,49 MHz. Foi aplicada a sequência de polarização direta e rotação em torno do ângulo mágico de 4400 Hz.

Uma vez que a abundância do ^{29}Si é baixa (4,7 %), os espectros foram medidos durante 24 h para se atingir uma razão sinal/ruído adequada. Essas análises foram feitas no Laboratório de Química e Manufatura do IPT.

6 Resultados e discussão

6.1 Caracterização físico-química

Os resultados da análise química do cimento CP V ARI estão apresentados na **Tabela 3**.

Tabela 3 – Resultados da análise química do cimento CP V-ARI.

Constituinte	CaO total	CaO livre	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	RI	PF
CP V-A	57,8	1,94	21,4	4,79	2,62	2,65	3,12	0,83	0,83	1,35	3,77

Fonte: elaborado pelos autores.

O cimento CP V-ARI conforme definido pela ABNT NBR 16697/2018 é constituído por 90 % a 100 % de clínquer e sulfatos de cálcio e 0 % a 10 % de material carbonático (filer). O CP V-ARI apresentou perda ao fogo de 3,77 %, abaixo do valor limite (6,50 %) recomendado pela citada norma técnica. De forma análoga, o CO₂ emitido pela descarbonatação de material carbonático foi de 1,83 %, também abaixo do limite de norma (5,5 %). O teor de CO₂ obtido na análise química corresponde, por estequiometria, a 4,15 % de CaCO₃, que é o constituinte majoritário do filer calcário. A perda ao fogo (PF) de 3,77 % do cimento anidro deve-se basicamente à volatilização da água de constituição da gipsita, da bassanita e do dióxido de carbono, oriundo do filer calcário. As diferentes características físicas e granulométricas do cimento anidro e da pasta hidratada são apresentadas na **Tabela 4**.

Tabela 4 – Dados de caracterização física e granulométrica do cimento e da pasta hidratada de cimento.

Grandezas	CP V ARI-An	CP V ARI Hd
Densidade específica (g/cm ³)	3,06	2,34
Área específica BET (m ² /g)	1,53	10,07
D ₁₀ (μm)	1,87	3,03
D ₅₀ (μm)	14,00	22,60
D ₉₀ (μm)	40,45	61,56

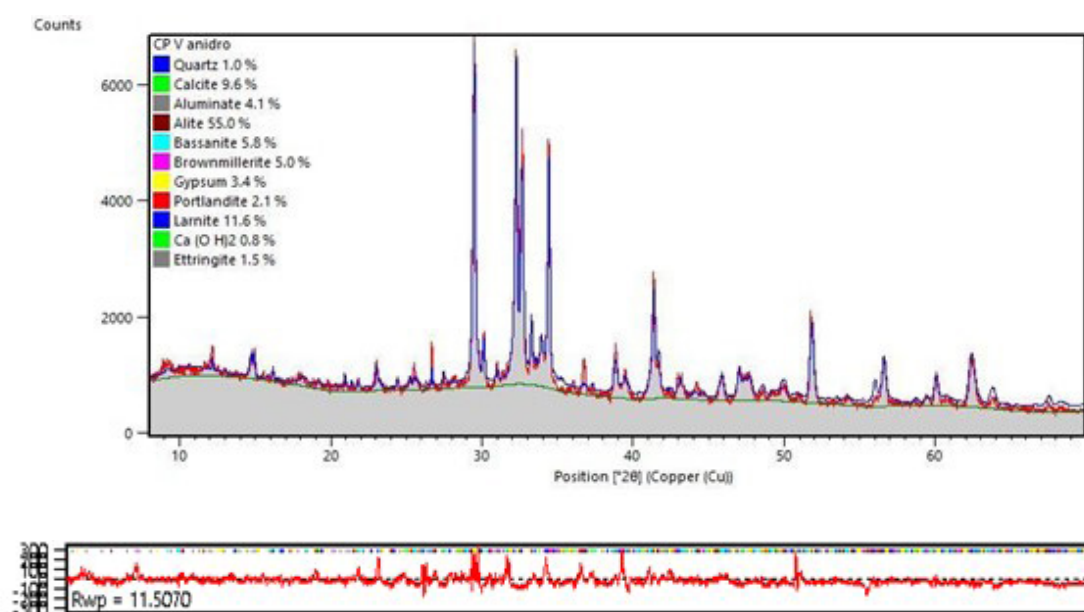
Fonte: elaborado pelos autores.

6.2 Caracterização das fases principais

6.2.1 Quantificação de fases do cimento anidro por DRX

A Figura 5 apresenta o difratograma do cimento anidro com o gráfico de refinamento pelo método Rietveld com os resultados quantitativos e indicadores estatísticos Gof e Rwp.

Figura 5 – Difratograma de raios X do cimento anidro: a) método de refinamento Rietveld, b) diferença entre os difratogramas observado e calculado (Gof 2,41 e Rwp 11,51).



Fonte: elaborado pelos autores.

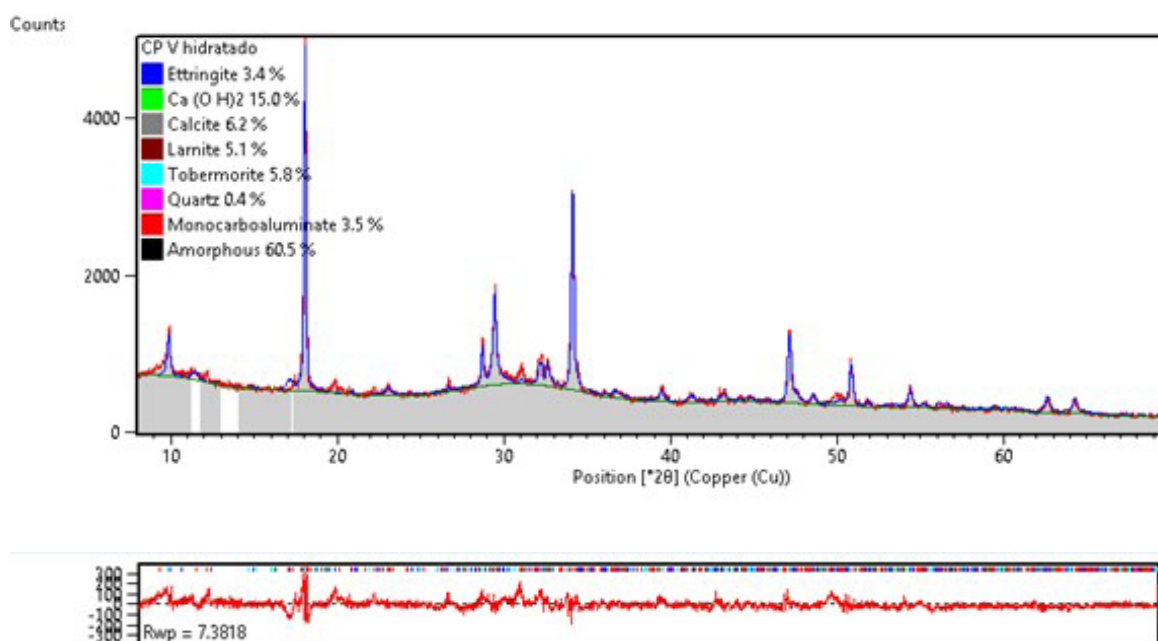
O cimento anidro apresentou 55 % de alita (M3), o composto majoritário do cimento Portland, seguido da larnita (beta- C_2S) com 11,6 %. O teor de calcita (material carbonático presente) foi de 9,6 %, isso vale para o cimento CP V ARI com incorporação permitida de até 10 % de material carbonático como adição mineral. Para a maioria dos cimentos nacionais compostos por mais de uma adição mineral, a quantificação das fases se torna mais complexa. As fases aluminato somaram 9,1 %, sendo 4,1 % de aluminato tricálcico e 5,0 % de brownmillerita. Foram obtidos os teores de 3,4 % de gipsita e 5,8 % de bassanita, o que pode sinalizar ocorrência de desidratação parcial da gipsita.

O teor de quartzo identificado foi 1 %. O quartzo é um mineral que pode estar presente como mineral acessório ou em impurezas no sulfato de cálcio, no calcário ou na argila empregados na produção do cimento. O cimento anidro apresentou uma pequena hidratação, dado o teor 2,9 % de portlandita presente, produto da reação de hidratação de silicatos de cálcio e também 1,5 % de etringita. Não se constatou a presença de amorfos porque se trata de hidratação incipiente, com baixo teor de C-S-H.

6.2.2 Quantificação de fases do cimento hidratado por DRX

A Figura 6 apresenta o difratograma da pasta de cimento hidratada aos 63 dias de idade, e o gráfico de refinamento pelo método Rietveld, com os resultados quantitativos e indicadores estatísticos Gof e Rwp.

Figura 6 – Difratograma de raios X da pasta hidratada: a) método de refinamento Rietveld, b) diferença entre os difratogramas observado e calculado (Gof 1,67 e Rwp 7,38).



Fonte: elaborado pelos autores.

O cimento hidratado apresentou 39,5% de fases cristalinas, das quais 15,0 % foi de portlandita, 5,8 % tobermorita, 3,5 % monocarboaluminato e 3,4 % de etringita. A calcita foi consumida parcialmente dando origem ao monocarboaluminato de cálcio, permanecendo o remanescente de 6,2 % de calcita. O silicato residual foi de 5,1 % de larnita; sabe-se que esta fase continua a se hidratar por idades mais longas (~90 dias ou mais). Quanto à fase amorfa, o teor obtido foi 60,5 % e se refere basicamente ao gel C-S-H. Vale ressaltar que a sigla hifenizada do C-S-H indica as diferentes e variáveis relações molares entre estes elementos (cálcio, sílica e hidrogênio), conforme discutido, anteriormente, na introdução. Assim, após o contato do cimento com a água, podemos considerar que os dois compostos anidros hidratam-se completamente, e as fases formadas podem ser expressas pela Equação 1 e Equação 2:



Equação 1



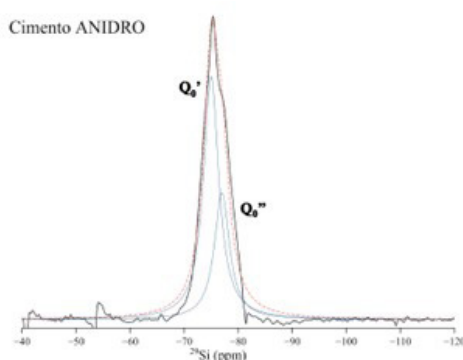
Equação 2

Os silicatos de cálcio hidratado são complexos e apresentam picos de baixa intensidade para detecção por DRX (tobermorita e jenita são as fases mais presentes), por apresentarem estruturas semi-cristalinas e amorfas, assim é possível a quantificação pelo teor de material amorfo total. O sistema de hidratação do cimento é dinâmico, com várias fases se dissolvendo, outras se formando ou se transformando, pois são metaestáveis, num conjunto de reações que ocorrem em sequência ou em paralelo, cuja compreensão do mecanismo do conjunto é complexa (TAYLOR, 1997). Para ampliar o entendimento da estrutura e o tipo de polimerização dos silicatos, que estão vinculados às propriedades dos materiais cimentícios, foi realizada a caracterização pela técnica de espectroscopia de ^{29}Si -RMN no estado sólido.

6.2.3 Caracterização do cimento anidro por espectroscopia de ^{29}Si -RMN no estado sólido

O espectro de RMN de ^{29}Si do cimento anidro do CP V ARI é apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Espectro de RMN de ^{29}Si do cimento anidro.



Espécies	Deslocamento químico (ppm)	Largura	Intensidade
Q_0'	-75	1,70	1,5403
Q_0''	-77	1,70	0,8022

Fonte: elaborado pelos autores.

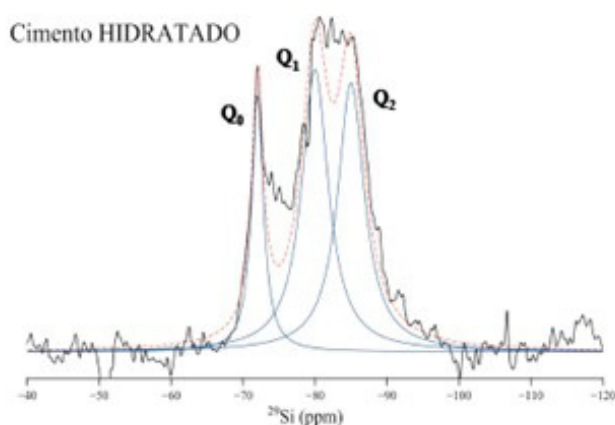
No espectro é observada uma banda larga resultante da sobreposição de sinais com deslocamento químico centrado entre -75 ppm e -77 ppm. Foi realizado o ajuste por meio de funções matemáticas do tipo lorentzianas da banda, de forma a separar os sinais originais, representados nas linhas em azul e, assim, identificá-los. O sinal com deslocamentos químicos entre -60 ppm e -80 ppm (**Figura 3**) pode ser associado às fases de silicatos anidros do cimento: -75 ppm referente à alita (Q_0'), enquanto que o sinal em -77 ppm (Q_0'') é atribuído à belita (β - C_2S). A quantificação relativa de alita e belita foi obtida a partir do cálculo da área dos sinais separados do espectro de ^{29}Si -RMN, sendo a área equivalente às concentrações relativas das espécies Q_0' e Q_0'' . O sinal associado à alita possui uma área maior, e correlacionando-se com o difratograma mostrado e discutido nas análises de DRX, confirma-se que o cimento Portland CP V ARI estudado é composto majoritariamente por alita.

A abordagem utilizada pressupõe que a composição do cimento anidro bem como da pasta hidratada é, constituída principalmente por alita e belita, e que todo o Si está presente nestas fases.

6.2.4 Caracterização do cimento hidratado por espectroscopia de RMN ^{29}Si no estado sólido

O espectro de RMN de ^{29}Si da pasta de cimento hidratado é apresentado na **Figura 8**.

Figura 8 – Espectro de ^{29}Si RMN da pasta hidratada.



Espécies	Deslocamento químico (ppm)	Largura	Intensidade
Q_0	-72	1,00	0,6104
Q_1	-80	2,25	1,5129
Q_2	-85	2,25	1,4400

Fonte: elaborado pelos autores.

Conforme discutido anteriormente, o C-S-H é o principal produto da hidratação do cimento Portland. Na **Figura 6** fica evidente a formação do gel de C-S-H, por meio dos espectros de ^{29}Si , a partir do ajuste do espectro da pasta hidratada.

Os deslocamentos químicos em -80 ppm e -85 ppm correspondem a sítios Q^1 e Q^2 do C-S-H, respectivamente. Já o deslocamento em -72 ppm é referente à fase belita remanescente após a hidratação do cimento. Dados semelhantes têm sido reportados na literatura (WALKLEY e PROVIS, 2019). As larguras dos picos observados em 2,25 ppm são maiores que as das fases cristalinas do cimento

anidro, ou seja, 1,70 ppm para a alita e igualmente para a belita (**Figura 6**). Estes valores de largura correspondem a diferentes estruturas semi-cristalinas do C-S-H devido à existência de defeitos, impurezas e falta de periodicidade espacial dos átomos. Pode-se observar uma redução de intensidade do sinal associado à fase belita residual e ausência do sinal referente à fase alita, esta última, porque a fase teria sido consumida na formação de C-S-H.

7 Considerações finais

Com base nos dados de caracterização das fases do cimento anidro e na correspondente pasta hidratada de cimento, podem-se apontar os seguintes dados mais relevantes e considerações em relação a este estudo:

- O cimento anidro é constituído predominantemente pelas fases silicáticas, sendo 55 % de alita e 11,6 % de larnita. O material carbonático presente é constituído por 9,6 % de C_aCO_3 . As fases alumináticas somaram 9,1 %.
- A pasta de cimento hidratado possui como constituinte majoritário do material 60,5 % de fases amorfas que, basicamente, é gel C-S-H. Obteve-se 39,5% de fases cristalinas, com destaque para 5,1 % de larnita residual presente aos 63 dias de hidratação.
- Os silicatos do cimento anidro foram identificados e quantificados proporcionalmente, por meio da técnica de RMN, a partir da observação de sinais de deslocamento químico centrado entre -75 ppm e -77 ppm, os quais estão associados aos polimorfos da alita, enquanto que, o sinal em -71,3 ppm ($Q^{0''}$) foi atribuído à belita.
- O gel C-S-H foi também caracterizado e quantificado por meio da técnica de RMN, a partir da observação de deslocamento químico centrados entre -80 ppm e -85 ppm, correspondendo aos sítios Q^1 e Q^2 , respectivamente.
- A partir dos dados de espectroscopia ^{29}Si -RMN de alta resolução em estado sólido, foi possível analisar e caracterizar a mineralogia dos silicatos anidros e hidratados do cimento Portland. Os espectros de RMN do núcleo de ^{29}Si forneceram informações estruturais que ocorreram durante a hidratação do cimento, que resultou em informações qualitativas e semiquantitativas das unidades tetraédricas dos silicatos, espécies químicas que foram consumidas e formadas.
- Foi possível aplicar a técnica de espectroscopia ^{29}Si -RMN de alta resolução em estado sólido em cimento Portland anidro e hidratado com 2,62 % de Fe_2O_3 , o que inicialmente representava uma limitação potencial em relação ao modelo do equipamento do IPT utilizado neste experimento. Os dados obtidos evidenciam a real possibilidade para aplicação dessa técnica em estudos de materiais cimentícios.

8 Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) pela disponibilização da sua infraestrutura de laboratório e à Fundação de Apoio ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (FIPT) pela bolsa de Iniciação Tecnológica concedida a Thiago Ricardo Santos Nobre no período de 06/2016 à 06/2018. Os autores agradecem igualmente à Dr^a Maria Alba Cincotto, professora da Poli Civil da USP, pela valiosa interlocução na redação deste artigo.

9 Referências

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **ABNT NBR – 16.697**. Cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 13**: Cimento Portland – Análise química – Determinação de óxido de cálcio livre pelo etileno glicol. Rio de Janeiro: 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 18**: Cimento Portland – Análise química – Determinação de enxofre na forma de sulfeto. Rio de Janeiro: 2012.

FELDMAN, R. F.; SEREDA, P. J. **A new model for hydrated Portland cement and its practical implications** *Eng J Can*, 53 (8–9) (1970), pp. 53–59.

GOBBO, L. A. **Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland**. Tese de doutoramento (Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2009.

HARRIS, R. K.; MANN, B. E. **NMR and the Periodic Table**. Academic Press, London, 1978.

KLEIN, C. **Manual de ciência dos materiais**. 23^a ed., Bookman, 2012.

LOTHENBACH, B; NONAT, A. **Calcium silicate hydrates**: Solid and liquid phase composition, *Cement and Concrete Research*, p. 57 – 70, 2015.

MACKENZIE, K. J. D.; SMITH, M. E. **Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials**. Oxford: Pergamon, Elsevier Science, 2002.

MASON, J. **Multinuclear NMR**. Plenum Press, 1987.

MEHTA, P. K.; P. J. M. MONTEIRO. **Concreto**: microestrutura, propriedades e materiais. São Paulo: IBRACON. 2008.

MULLER, A. C. A.; MITCHELL, J.; MCDONALD, P. J. **Proton nuclear magnetic resonance relaxometry**, In: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B., A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials, CRC Press, 2016.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. Tradução: Salvador E. Giammusso. 2ª ed. rev. Atual. São Paulo, PINI, 1997.

PENA, P.; MERCURY, J. M. R.; AZA, A. H.; TURRILLAS, X.; SOBRADOS, I.; SANZ, J. **Solid-state ^{27}Al and ^{29}Si NMR characterization of hydrates formed in calcium aluminate – silica fume mixtures**, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 181, p.1744 – 1752, 2008.

RICHARDSON, I. G. **The calcium silicate hydrates**, *Cement and Concrete Research*, p. 137 – 158, 2008.

RICHARDSON, I. G. **Tobermorite/jennite and tobermorite/calcium hydroxide based models for the structure of C-S-H**: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin or silica fume. *Cement and Concrete Research*, 34, p. 1733-1777, 2004.

SKIBSTED, J. **High-resolution solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of Portland cement-based systems**, In: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B., A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials, CRC Press 2016.

SCRIVENER, K. L.; WIEKER, W. **Advances in hydration at low, ambient and elevated temperatures**, *9th Int. Conf Chem. of Cem.*, New Delhi, Vol. I, 449-482, 1992.

STATISTA. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/219343/cement-production-worldwide/>. Acesso em: 05 de junho de 2020.

TAYLOR, H. F. W. **The chemistry of cement**, Ed. Thomas Telford, Londres, 2a. ed., 1997, 459 p.

TENNIS, P. D.; JENNINGS, H. M. **A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes**, *Cement and Concrete Research*, v. 30, p.855 – 863, 2000.

WALKLEY, B.; PROVIS, J. L. **Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of cements**. *Materials Today Advances*, v 1, 2019.

WITTMAN, F. H. **Creep and shrinkage mechanisms**. In: BAZANT, Z. P. WITTIMAN, F. H. (eds). *Creep and Shrinkage in Concrete Structures*, 1982.

YOUNG, J. F. **Physical Mechanisms and their Mathematical Descriptions**. In: BAZANT, Z. P. (ed). *Mathematical Modeling of Creep and Shrinkage of Concrete*, 1988.

10 Bibliografia Complementar

ABREU, R. F.; SCHNEIDER, J. F.; CINCOTTO, M. A. **Structure and hydration kinetics of silica particle in rice husk ash studied by Si-29 high-resolution nuclear magnetic resonance.** Journal of the American Ceramic Society, v.88, p 1514-1520, 2005.

ANDERSEN, M. D.; JACKOBSEN, H. J.; SKIBSTED, J. **Characterization of white portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS spectroscopy.** Cement and Concrete research, v.34, p 857-868, 2004.

CINCOTTO, M. A. **Reações de hidratação e pozolânicas.** In: ISAIA, G. C. (Org.). Concreto: ciência e tecnologia. São Paulo: IBRACON, 2011. p. 381-413.

CINCOTTO, M. A.; SCHNEIDER, J. F.; OLIVEIRA, C. T. A.; PANEPUCCI, H. C.; AGOPYAN, V. **Caracterização do silicato de cálcio hidratado em pastas de escória de alto forno ativada e cimento Portland com ^{29}Si em RMN de alta resolução.** In: 5º Congresso Brasileiro de Cimento (CBC). 1999.

FITZGERALD, J. J.; DePAUL, S. M. **Solid-State NMR Spectroscopy of Inorganic Materials: An Overview.** American Chemical Society, 1998.

NOBRE, T. R. S. **Reidratação de pastas de cimento desidratadas.** 7º Congresso Brasileiro do Cimento. São Paulo, 2016.

PINTO, C. A. **Estudo da Estabilização Por Solidificação de Resíduos Contendo Metais Pesados.** 229 f. São Paulo, 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

PORTENEUVE, C.; KORB, J. P.; PETIT, D.; ZANNI, H. **Structure–texture correlation in ultra-high–performance concrete: A nuclear magnetic resonance study,** Cement and Concrete Research, Volume 32, Issue 1, 2002.

PORTENEUVE, C.; ZANNI, H.; VERNET, C.; KJELSEN, K.; KORB, J. P.; PETIT, D. **Nuclear magnetic resonance characterization of high– and ultrahigh–performance concrete: Application to the study of water leaching,** Cement and Concrete Research, Volume 31, Issue 12, 2001.

QUARCIONI, V.A. **Influência da cal nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland – Estudo em pasta.** Tese de doutorado. Departamento de Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica – USP, 2008, 172 p.

RAMACHANDRAN, V. S.; BEAUDOIN, J. J. **Handbook of analytical techniques in the concrete science technology: principles, techniques and applications.** Ottawa: Noyes Publications, 1999.

ROTTSTEGGE, J.; WILHEM, M.; SPIESS, H. W. **Solid state NMR investigations on the role of organic admixtures on the hydration of cement pastes.** Cement and concrete composites, 10p, 2006.

SCHNEIDER, J.; CINCOTTO, M. A.; PANEPUCCI, H. **^{29}Si and ^{27}Al high-resolution NMR characterization of calcium silicate hydrate phases in activated blast-furnace slag pastes,** Cement and Concrete Research, Volume 31, Issue 7, 2001.

SEVELSTED, T. F.; HERFORT, D.; SKIBSTED, J. **^{13}C chemical shift anisotropies for carbonate ions in cement minerals and the use of ^{13}C , ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR in studies of Portland cement including limestone additions,** Cement and Concrete Research, Volume 52, 2013.

SKIBSTED, J.; JACKOBSEN, H. J. **Quantification of calcium Silicate Phases in Portland Cements by ^{29}Si MAS NMR spectroscopy.** J. Chem. Soc. Faraday Trans, 91, p 4423-4430, 1995.

11 Destaques

- Uso de NMR núcleo ^{29}Si em cimento Portland com $\sim 3\%$ Fe_2O_3
- Identificação das fases belita e alita Q^0 no cimento anidro, compostos comumente majoritários do cimento Portland
- Identificação de Q^1 e Q^2 após a hidratação do cimento Portland, referentes ao C-S-H
- Quantificação de 60 % de material amorfo, típico do C-S-H, por DRX, na pasta de cimento hidratada.

10.34033/2526-5830-v6n19-4

