

UNIVERSIDADE DE SOROCABA
PRÓ-REITORIA ACADÊMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PROCESSOS TECNOLÓGICOS E
AMBIENTAIS – NÍVEL MESTRADO

Dawilson Menna Junior

AVALIAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DE CIMENTOS TIPO PORTLAND PRODUZIDOS
NO BRASIL, ATRAVÉS DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X E
RESISTÊNCIA MECÂNICA

Sorocaba/SP

2016

Dawilson Menna Junior

**AVALIAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DE CIMENTOS TIPO PORTLAND PRODUZIDOS
NO BRASIL, ATRAVÉS DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X E
RESISTÊNCIA MECÂNICA**

Dissertação apresentada à Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Processos Tecnológicos e Ambientais da Universidade de Sorocaba, como exigência parcial para obtenção do título de mestre em Processos Tecnológicos e Ambientais

Orientador: Prof. Dr. José Martins de Oliveira Junior

Sorocaba/SP

2016

Ficha catalográfica

Dawilson Menna Junior

**AVALIAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DE CIMENTOS TIPO PORTLAND PRODUZIDOS
NO BRASIL, ATRAVÉS DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X E
RESISTÊNCIA MECÂNICA**

Dissertação aprovada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre no
Programa de Pós-Graduação em Processos
Tecnológicos e Ambientais da Universidade
de Sorocaba.

Aprovado em:

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. José Martins de Oliveira Junior

Universidade de Sorocaba

Prof. Dr. Norberto Aranha

Universidade de Sorocaba

Prof. Dr. José Antonio de Milito

Faculdade de Engenharia de Sorocaba / Pontifícia Universidade Católica de
Campinas

***Dedico este trabalho à Deus, à minha querida esposa,
à minha família, ao meu pai, aos meus educadores e
aos meus amigos.***

AGRADECIMENTOS

À Deus, por proporcionar condições de realização deste projeto.

À Universidade de Sorocaba, por tornar em realidade este sonho.

À minha família, em especial à minha esposa Tânia, sempre presente nas horas mais difíceis, com paciência e apoio.

Ao Professor José Martins de Oliveira Junior por compartilhar seu conhecimento e auxiliar na produção deste trabalho.

Aos amigos Fernando Siqueira Olímpio e Leo Victorino da Silva pelo incentivo.

Ao amigo Emerson Tiago Urbaiti Gimenez no apoio aos ensaios de campo realizados.

Ao amigo Alexandre Ziello no apoio aos ensaios com corpos de prova.

Ao Prof. Paulo Martins no auxílio aos procedimentos de mistura das argamassas.

Ao amigo Paulo Cassino nas orientações e recomendações oferecidas.

Às pessoas que, de alguma forma, colaboraram para a viabilização deste estudo.

RESUMO

Introdução: O cimento Portland é um ligante que, uma vez em contato com a água, tem a propriedade de endurecer com o tempo e adquirir resistência próxima a de pedra natural. O cimento Portland é o componente básico do concreto, o segundo material mais utilizado pelo homem, sendo superado apenas pela água. No Brasil, a primeira tentativa de se produzir cimento Portland ocorreu em 1888, no estado de São Paulo. A maioria dos tipos de cimento Portland disponíveis no mercado são destinados a utilizações gerais. Alguns, contudo, possuem certas características e propriedades que os tornam mais adequados para utilizações específicas, permitindo a obtenção de concreto ou argamassa com a resistência e durabilidade desejadas. A espectroscopia de fluorescência de raios-X é uma técnica estabelecida e utilizada em fábricas de cimento no mundo todo. A técnica é adequada para o controle de qualidade durante todo o processo de produção do cimento. A técnica de fluorescência de raios-X por dispersão em energia (EDXRF) é uma das técnicas empregadas rotineiramente na triagem e no controle de qualidade do cimento, usada para garantir a composição adequada das matérias-primas empregadas no processo de fabricação do cimento. **Objetivos:** Neste trabalho fizemos um estudo comparativo dos constituintes elementares presentes nos cimentos Portland compostos, tipo CP-II, produzidos e comercializados no Brasil, via análise de fluorescência de raios-X e comparou-se estas com a resistência mecânica à compressão de corpos de prova de argamassa. **Métodos:** Identificou-se alguns elementos químicos das amostras de cimento Portland CP-II através de EDXRF. Foi elaborada argamassa com cimento, água e areia para cada amostra de cimento analisada e corpos de prova foram confeccionados para avaliação da resistência mecânica dos cimentos. Os corpos foram rompidos após os seguintes tempos de cura: 1, 3, 7, 28 e 91 dias. **Resultados e Discussão:** Os principais elementos, devidamente identificados e quantificados nas amostras de cimento analisadas foram: Al, Ca, Cl, Fe, K, Si, S, Ti, Cr, Mn, Zn e Sr. A associação destes elementos com o oxigênio forma os corpos binários chamados de componentes. Os principais componentes do cimento são a cal (CaO), a sílica (SiO₂), a alumina (Al₂O₃), o óxido de ferro (Fe₂O₃), o óxido de magnésio (MgO), os álcalis (Na₂O e K₂O) e os sulfatos (SO₃). Os óxidos de TiO₂, Mn₂O₃ e P₂O₅ são encontrados em pequenas quantidades e, geralmente, não são determinados separadamente. O óxido férrico (Fe₂O₃) reage com óxido de alumínio (Al₂O₃) e cal (CaO) para formar o aluminato tetracálcico ferrita (C₄AF ou ferrita Ca₄Al₂Fe₂O₁₀). O óxido de alumínio restante reage com cal para formar os aluminatos tricálcicos (C₃A ou Ca₃Al₂O₆). A cal reage com o dióxido de silício (SiO₂) de modo a formar duas fases de silicatos de cálcio, o silicato dicálcico (belita, C₂S ou Ca₂SiO₄) e o silicato tricálcico (alita, C₃S ou Ca₃SiO₅). Os componentes C₃S, C₂S, C₃A e C₄AF foram calculados via fórmula de Bogue, para as diferentes amostras de cimento usadas neste trabalho. Os resultados obtidos dos testes de resistência mecânica foram correlacionados com os componentes encontrados nas diferentes marcas de cimento analisadas. **Conclusões:** Foi possível utilizar a técnica EDXRF para análise do cimento Portland, identificando Al, Ca, Cl, Fe, K, Si, S, Ti, Mn, Zn e Sr. Foi possível medir a resistência à compressão das amostras de cimento e correlacioná-la à composição química determinada.

Palavras-chave: Cimento tipo Portland. Fluorescência por raios-X. EDXRF. Resistência mecânica. Composição química do cimento tipo Portland produzido no Brasil.

ABSTRACT

Introduction: The Portland cement is a binder which, once in contact with water, has the property to harden with time and acquire a strength close to that of natural stone. Portland cement is the basic component of concrete, the second material most used by man, only surpassed by water. In Brazil, the first attempt to produce Portland cement occurred in 1888, in São Paulo state. Most types of Portland cement available on the market today are intended for general uses. Some, however, possess certain characteristics and properties that make them more suitable for specific uses, allowing obtaining a concrete or mortar with the desired strength and durability. X-ray fluorescence spectroscopy is an established technique used in cement plants worldwide. The technique is suitable for quality control all through the cement production process. Energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectrometry is a routinely employed screening and quality control tool used to ensure the right composition of incoming feedstocks, adding gypsum, raw meal mixture balances throughout the manufacturing process. **Objectives:** In the research effort described herein, a comparative study of the elemental constituents present in Portland cements produced in Brazil was carried out via X-ray fluorescence analyses and compared these with the mechanical resistance to compression test of mortar. **Methods:** Identified some elements of Portland cement samples CP-II by EDXRF. Mortar with water, cement and sand was made for each cement sample analyzed and samples were made to evaluate the mechanical strength of cement. The bodies were broken after curing the following times: 1, 3, 7, 28 and 91 days. **Results and Discussion:** The main elements, duly identified and quantified in the cement samples analyzed, were Al, Ca, Cl, Fe, K, Si, S, Ti, Cr, Mn, Zn and Sr. The combination of these elements with oxygen form the binary bodies called components. The main components of cement are lime (CaO), silica (SiO₂), alumina (Al₂O₃), iron oxide (Fe₂O₃), magnesia (MgO), alkalis (Na₂O and K₂O) and sulfates (SO₃). The oxides TiO₂, Mn₂O₃ and P₂O₅ are found in small amounts and are generally not separately determined. The ferric oxide (Fe₂O₃) reacts with aluminum oxide (Al₂O₃) and lime (CaO) to form the tetracalcium aluminoferrite (Ferrite C₄AF or Ca₄Al₂Fe₂O₁₀). The remaining aluminum oxide reacts with lime to form the tricalcium aluminates (C₃A or Ca₃Al₂O₆). The lime reacts with the silicate oxide (SiO₂) to form two calcium silicates phases, the dicalcium silicate (Belite, C₂S or Ca₂SiO₄) and tricalcium silicate (Alite, C₃S or Ca₃SiO₅). The components of C₃S, C₂S, C₃A and C₄AF were calculated via the Bogue formulas, for different cement samples used in this study. The results of mechanical strength tests were correlated with the components found in different brands of cement analyzed. **Conclusions:** It was possible to use the technique EDXRF for analysis of Portland cement, where were identified the elements Al, Ca, Cl, Fe, K, Si, S, Ti, Mn, Zn, and Sr. It was possible to measure the compressive strength of concrete samples and correlate it with the elemental chemical composition.

Keywords: Cement type Portland. X-rays fluorescence. EDXRF. Mechanical resistance. Chemical composition of the cement type Portland produced in Brazil.

LISTA DE ABREVIações, SIGLAS E SÍMBOLOS

μA - microampère

ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland

ABESC – Associação Brasileira das Empresas de Serviços de Concretagem

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

Al_2O_3 – Óxido de alumínio (alumina)

C_2S – Silicato bicálcico (belita)

C_3A – Aluminato tricálcico

C_3S – Silicato tricálcico (alita)

C_4AF – Ferroaluminato tetracálcico (ferrita)

CaCO_3 - Carbonato de cálcio (calcário)

CaO – Óxido de cálcio (cal)

CP – Cimento Portland

Cr_2O_3 – Óxido de cromo III

EDXRF – Fluorescência de raios-X por dispersão de energia

Fe_2O_3 – Óxido de ferro III (hematita)

FSC – Fator de saturação de cal

g - Grama

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

K_2O – Óxido de potássio

keV – quilo elétron-volt

kg – quilograma

kV - quilovolt

LAFINAU – Laboratório de Física Aplicada da Universidade de Sorocaba

MA – Módulo de alumina

MgO – Óxido de magnésio (magnésia)

mL – mililitro

mm – milímetro

Mn_2O_3 – Óxido de manganês

MPa – Mega Pascal

MS – Módulo de sílica

Na_2O – Óxido de sódio

NBR – Norma Brasileira

P_2O_5 – Pentóxido de fósforo

PVC – Policloreto de vinila

RPM – Rotações por minuto

SiO₂ – Dióxido de silício (sílica)

SO₃ – Trióxido de enxofre (óxido sulfúrico)

SrO – Óxido de estrôncio (estronciana)

TiO₂ – Dióxido de titânio (titânia)

WDXRF – Fluorescência de raios-X através de dispersão de energia por comprimento de onda

ZnO – Óxido de zinco (calamina)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Nomenclatura utilizada para descrição do cimento Portland.....	37
Figura 2 - Constituição do cimento Portland.....	39
Figura 3 - Evolução média da resistência à compressão dos distintos tipos de cimento Portland, obtidas nos laboratórios da ABCP.....	42
Figura 4 - Sistema de XRF.....	50
Figura 5 - Incidência do feixe de radiação sobre o elétron.....	51
Figura 6 - Ilustração dos saltos quânticos realizados pelos elétrons.....	51
Figura 7 - Processo de aplicação de raios-X.....	52
Figura 8 - Desenhos esquemáticos mostrando as duas variantes da XRF.....	55
Figura 9 - Espectro típico fornecido pelo programa XRF-FP, obtido de uma amostra de cimento certificada.....	56
Figura 10 - Tabela periódica com valores de raios-X característicos.....	58
Figura 11 - Amostras de cimento utilizadas para os ensaios de EDXRF.....	63
Figura 12 - Embalagem de 25 kg de areia normal grossa, nº 16, retina na peneira # 1,2 mm, obtida do IPT.....	64
Figura 13 - Moldes dos corpos de prova preparados para o lançamento da argamassa.....	66
Figura 14 - Misturador de argamassa.....	66
Figura 15 - Recipiente para a mistura de argamassa.....	67
Figura 16 - Moldagem dos corpos de prova.....	68
Figura 17 - Corpos de prova nos moldes.....	68
Figura 18 - Corpos de prova desformados após 24 horas da moldagem.....	69
Figura 19 - Cura úmida dos corpos de prova, imersos em água saturada de cal.....	70
Figura 20 - Prensa utilizada, marca Bovenau, modelo P10 ST.....	71
Figura 21 - Detalhe do corpo de prova posicionado na prensa antes da aplicação da carga para rompimento.....	71
Figura 22 - Detalhe do corpo de prova na prensa antes e depois do rompimento.....	72
Figura 23 - Detalhe do corpo de prova solto na prensa depois do rompimento.....	73
Figura 24 - Fotografia da montagem experimental do sistema de fluorescência utilizado.....	75
Figura 25 - Amostra de cimento certificada usada na calibração do sistema de fluorescência.....	76
Figura 26 - Espectro típico fornecido pelo programa XRF-FP, obtido de uma amostra de cimento.....	78

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Teor de Alita ou C_3S para os cimentos analisados	92
Gráfico 2 - Teor de Belita ou C_2S para os cimentos analisados	92
Gráfico 3 - Teor C_3A para os cimentos analisados	93
Gráfico 4 - Teor C_4AF para os cimentos analisados	93
Gráfico 5 - Valor somado dos 4 potenciais de Bogue	94
Gráfico 6 - Valores do parâmetro Fator de Saturação de Cal	97
Gráfico 7 - Valores do parâmetro Módulo de Sílica	98
Gráfico 8 - Valores do parâmetro Módulo de Alumina	98
Gráfico 9 - Ensaios de resistência mecânica à compressão dos corpos de prova em 1 dia	101
Gráfico 10 - Ensaios de resistência mecânica à compressão dos corpos de prova em 3 dias	101
Gráfico 11 - Ensaios de resistência mecânica à compressão dos corpos de prova em 7 dias	102
Gráfico 12 - Ensaios de resistência mecânica à compressão dos corpos de prova em 28 dias	102
Gráfico 13 - Ensaios de resistência mecânica à compressão dos corpos de prova em 91 dias	103
Gráfico 14 - Evolução da resistência à compressão das amostras entre 1 e 91 dias de idade	108
Gráfico 15 - Taxa de ganho de resistência das amostras entre 1 e 3 dias de idade	110
Gráfico 16 - Taxa de ganho de resistência das amostras entre 3 e 7 dias de idade	111
Gráfico 17 - Taxa de ganho de resistência das amostras entre 7 e 28 dias de idade	111
Gráfico 18 - Taxa de ganho de resistência das amostras entre 28 e 91 dias de idade	112
Gráfico 19 - Taxa total de ganho de resistência das amostras entre 1 e 91 dias de idade	112
Gráfico 20 - Comportamento na resistência mecânica à compressão dos compostos do cimento.....	114
Gráfico 21 - Soma dos compostos C_3S e C_2S	115

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Composição do cimento Portland – compostos básicos	25
Quadro 2 - Composição do cimento Portland – compostos do clínquer.....	26
Quadro 3 - Função dos componentes do Cimento Portland	34
Quadro 4 - Constituintes do clínquer.....	34
Quadro 5 - Composição química certificada (%) dos cimentos Portland.....	36
Quadro 6 - Composição dos cimentos Portland (% em massa).....	43
Quadro 7 - Composição dos cimentos Portland branco (% em massa)	45
Quadro 8 - Nomenclatura dos cimentos Portland.....	46
Quadro 9 - Exigências físicas e mecânicas dos cimentos Portland	47
Quadro 10 - Exigências químicas dos cimentos Portland	47
Quadro 11 - Influência dos tipos de cimentos nas argamassas e concretos.....	48
Quadro 12 - Resultado da análise da amostra de cimento certificada através de EDXRF.	57
Quadro 13 - Marcas e tipos das amostras de cimento utilizadas	63
Quadro 14 - Identificação dos corpos de prova desformados	69
Quadro 15 - Tolerância para tempo para ruptura de corpos de prova, segundo NBR 7215	72
Quadro 16 - Amostra certificada de cimento Portland FLX-CRM 106.....	77
Quadro 17 - Relatório típico gerado pelo programa XRF-FP, ao final de cada análise, apresentando concentração (w/w) (%)	79
Quadro 18 - Composição química certificada (%) dos cimentos.....	89
Quadro 19 - Equações lineares obtidas das curvas de resistência das amostras de cimento, entre as idades de 1 e 91 dias.....	113
Quadro 20 - Propriedades dos compostos do cimento Portland.....	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Composições de fases de clínqueres de cimento Portland (%em peso)	30
Tabela 2 -	Análise química do C_3S , em óxidos, obtida através de microanálise (% em peso)	30
Tabela 3 -	Análise química do C_2S , em óxidos, obtida através de microanálise (% em peso)	32
Tabela 4 -	Análise química do C_3A , em óxidos, obtida através de microanálise (% em peso)	32
Tabela 5 -	Análise química do C_4AF , em óxidos, obtida através de microanálise (% em peso)	34
Tabela 6 -	Valores de raio-X característico para o ferro ($Z=26$)	54
Tabela 7 -	Valores calculados para a energia dos raios-X característicos de alguns elementos	54
Tabela 8 -	Quantidades de materiais empregados no preparo de 20 corpos de prova	62
Tabela 9 -	Tipos e quantidades das amostras de areias utilizadas para produção de 20 corpos de prova	65
Tabela 10 -	Concentrações obtidas via fluorescência por raios-X e seus respectivos desvios (%)	80
Tabela 11 -	Concentrações obtidas via fluorescência por raios-X e seus respectivos desvios (%)	81
Tabela 12 -	Concentrações obtidas via fluorescência por raios-X e seus respectivos desvios (%)	81
Tabela 13 -	Concentrações obtidas via fluorescência por raios-X e seus respectivos desvios (%)	82
Tabela 14 -	Valores calculados para os compostos, usando os valores obtidos da análise elementar via EDXRF para o Cimento Campeão CP-II-E-32	83
Tabela 15 -	Valores calculados para os compostos, usando os valores obtidos da análise elementar via EDXRF para o Cimento Holcim CP-II-E-32	83
Tabela 16 -	Valores calculados para os compostos, usando os valores obtidos da análise elementar via EDXRF para o Cimento Nassau CP-II-E-32RS	84
Tabela 17 -	Valores calculados para os compostos, usando os valores obtidos da análise elementar via EDXRF para o Cimento Ribeirão CP-II-E-32	84
Tabela 18 -	Valores calculados para os compostos, usando os valores obtidos da análise elementar via EDXRF para o Cimento Votoran CP-II-E-32	85
Tabela 19 -	Valores calculados para os compostos, usando os valores obtidos da análise elementar via EDXRF para o Cimento Tupi CP-II-E-32	85
Tabela 20 -	Valores calculados para os compostos, usando os valores obtidos da análise elementar via EDXRF para o Cimento Uau CP-II-E-32	86

Tabela 21 - Valores calculados para os compostos, usando os valores obtidos da análise elementar via EDXRF para o Cimento Nacional CP-II-E-32	86
Tabela 22 - Valores calculados para os compostos, usando os valores obtidos da análise elementar via EDXRF para o Cimento Votoran CP-II-Z-32.....	87
Tabela 23 - Valores calculados para os compostos, usando os valores obtidos da análise elementar via EDXRF para o Cimento Cauê CP-II-E-32	87
Tabela 24 - Valores calculados para os compostos, usando os valores obtidos da análise elementar via EDXRF para o Cimento Ribeirão CP-II-Z-32.....	88
Tabela 25 - Valores calculados para os compostos, usando os valores obtidos da análise elementar via EDXRF para o Cimento Supremo CP-II-F-32....	88
Tabela 26 - Valores dos compostos CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ e Fe ₂ O ₃	90
Tabela 27 - Valores dos compostos C ₃ S, C ₂ S, C ₃ A e C ₄ AF	91
Tabela 28 - Análise química do C ₃ S, em óxidos, obtida através de microanálise (% em peso)	94
Tabela 29 - Análise química do C ₂ S, em óxidos, obtida através de microanálise (% em peso)	95
Tabela 30 - Análise química do C ₃ A, em óxidos, obtida através de microanálise (% em peso)	95
Tabela 31 - Análise química do C ₄ AF, em óxidos, obtida através de microanálise (% em peso)	96
Tabela 32 - Valores dos parâmetros FSC, MS e MA	97
Tabela 33 - Ensaio de resistência mecânica à compressão dos corpos de prova em 1, 3, 7, 28 e 91 dias e seus respectivos desvios	100
Tabela 34 - Resistência média à compressão das amostras de cimento em idade de 1 dia em ordem crescente de resistência.....	103
Tabela 35 - Resistência média à compressão das amostras de cimento em idade de 3 dias em ordem crescente de resistência	104
Tabela 36 - Resistência média à compressão das amostras de cimento em idade de 7 dias em ordem crescente de resistência	105
Tabela 37 - Resistência média à compressão das amostras de cimento em idade de 28 dias em ordem crescente de resistência	106
Tabela 38 - Resistência média à compressão das amostras de cimento em idade de 91 dias em ordem crescente de resistência	106
Tabela 39 - Demonstrativo de ganho de resistência das amostras.....	110

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	Cimento	20
2.2	Resistência mecânica	21
2.3	Fluorescência de raios-X	22
3	OBJETIVOS DO TRABALHO	24
3.1	Objetivo geral	24
3.2	Objetivos específicos	24
4	CIMENTO PORTLAND	25
4.1	Características do cimento Portland	25
4.2	Parâmetros químicos da mistura crua	26
4.3	Potencial de Bogue	28
4.4	Mineralogia do clínquer	29
4.5	Silicato tricálcico - Alita (C_3S)	30
4.6	Silicato bicálcico - Belita (C_2S)	31
4.7	Aluminato tricálcico (C_3A)	32
4.8	Ferroaluminato tetracálcico (C_4AF)	33
4.9	Clinquerização	34
4.10	Prescrições normativas dos diferentes tipos de cimento Portland	37
4.11	Tipos de cimento Portland	37
4.11.1	Cimento Portland Comum – CP-I / CP-I-S	39
4.11.2	Cimento Portland Composto – CP-II	39
4.11.3	Cimento Portland de Alto Forno – CP-III	40
4.11.4	Cimento Portland Pozolânico – CP-IV	40
4.11.5	Cimento Portland de Alta Resistência Inicial – CP-V	41
4.12	Cimentos Especiais	43
4.12.1	Cimento Portland Resistente a Sulfatos	43
4.12.2	Cimento Portland de Baixo Calor de Hidratação	44
4.12.3	Cimento Portland Branco	44
4.12.4	Cimento Portland para Poços Petrolíferos	45
4.12.5	Cimento Portland Aluminoso	45
4.13	Influência dos tipos de cimento nas argamassas e concretos	48

5	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	50
6	MATERIAL E MÉTODOS	60
6.1	Separação das amostras para as medidas de fluorescência	60
6.2	Separação das amostras para os testes de resistência	61
6.3	Procedimento de separação das amostras.....	62
6.4	Procedimento para mistura das amostras e preparo dos corpos de prova. 	65
6.5	Procedimento para rompimento dos corpos de prova e registro dos dados	70
6.6	Descrição da montagem experimental para as medidas fluorescência de raios-X.....	73
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
7.1	Análise elementar via XRF.....	80
7.2	Análise via potenciais de Bogue.....	90
7.3	Parâmetros usados para o controle da mistura crua.....	96
7.4	Ensaio de resistência mecânica à compressão.....	99
7.5	Relação entre resistência mecânica e composição química.....	113
8	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	117
	REFERÊNCIAS.....	119
	APÊNDICE A - GRÁFICOS DE RESISTÊNCIAS À COMPRESSÃO OBTIDOS PARA OS CORPOS DE PROVA.....	124
	ANEXO A – CERTIFICADO DE PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO.....	136
	ANEXO B – LAUDO DE ANÁLISE FÍSICO QUÍMICA DA ÁGUA UTILIZADA PARA MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA	137

1 INTRODUÇÃO

Até o século XIX, pouco se conhecia acerca do proporcionamento adequado dos materiais constitutivos dos concretos e argamassas. Em 1828, na França, Louis J. Vicat (FERRARI, 1968) constatou experimentalmente que uma determinada relação cimento/areia conduzia à máxima resistência das argamassas. O autor também fez considerações sobre os inconvenientes do excesso e da insuficiência de areia no traço e descreveu que, na mesma época, Rondelet, em 1830, preconizou a utilização de areia tão grossa quanto possível para obtenção de argamassas e concretos econômicos (TUTIKIAN, B. F.; HELENE, P., 2011). O cimento Portland é definido como um aglomerante hidráulico, obtido pela mistura de clínquer Portland, sulfato de cálcio e adições normalizadas de calcário, escória e pozolana, finamente moídos. O cimento Portland, misturado com água e outros materiais de construção, tais como a areia, a pedra britada, o pó-de-pedra, a cal e outros, resulta nos concretos e nas argamassas usadas na construção de casas, edifícios, pontes, barragens etc. As características e propriedades desses concretos e argamassas vão depender da qualidade e proporções dos materiais com que são compostos. Dentre eles, entretanto, o cimento é o mais ativo, do ponto de vista químico. Pode-se dizer que o cimento é o principal responsável pela transformação da mistura dos materiais componentes dos concretos e das argamassas no produto final desejado (ABCP, 2002).

Para facilitar o estudo de compostos de cimento, é usual considerá-los como formados pela associação de corpos binários contendo oxigênio, que são chamados de componentes. Os componentes principais do cimento são a cal (CaO), a sílica (SiO_2), a alumina (Al_2O_3), o óxido de ferro (Fe_2O_3), o óxido de magnésio (MgO), os álcalis (Na_2O) e de (K_2O) e os sulfatos (SO_3). Os óxidos TiO_2 , Mn_2O_3 e P_2O_5 são encontrados em pequenas quantidades e, geralmente, não são determinados separadamente. O óxido de ferro (Fe_2O_3) reage com óxido de alumínio (Al_2O_3) e cal (CaO) para formar o ferroaluminato tetracálcico (C_4AF ou ferrita $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$). O óxido de alumínio restante reage com cal para formar os aluminatos tricálcicos (C_3A ou $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$). A cal reage com o dióxido de silício (SiO_2) de modo a formar duas fases de silicatos de cálcio, o silicato dicálcico (belita, C_2S ou Ca_2SiO_4) e o silicato tricálcico (alita, C_3S ou Ca_3SiO_5).

A análise química do cimento é realizada para verificar se o produto fornecido está em conformidade com as especificações das normas. A determinação elementar dos constituintes do cimento é de suma importância, a fim de podermos prever os resultados que serão obtidos quando da sua utilização, nos mais variados locais, pela indústria da construção civil. A química úmida é um dos métodos que são empregados para a determinação da composição do cimento. Outra técnica largamente empregada é a espectroscopia de absorção atômica, no entanto, a técnica de análise de fluorescência de raios-X é sem dúvida a mais largamente utilizada nos dias de hoje, por sua acurácia e simplicidade.

Neste trabalho utilizamos a técnica de fluorescência de raios-X conhecida como Fluorescência de Raios-X por Dispersão em Energia (EDXRF). A EDXRF foi utilizada para a determinação da composição elementar de 12 amostras de cimento tipo Portland composto, de marcas diferentes, fabricado no Brasil. Das 12 amostras de cimento utilizadas neste trabalho, 10 eram de marcas diferentes, todas do tipo Portland composto (CP-II), com resistência de 32 MPa aos 28 dias, contudo, variando as adições de escória (CP-II-E-32), pozolana (CP-II-Z-32) e fíler (CP-II-F-32), bem como uma das amostras tendo adição de escória e sendo resistente à sulfatos (CP-II-E-32-RS), conforme a disponibilidade de produtos dos fabricantes na ocasião da aquisição das amostras. As amostras foram obtidas na região de Sorocaba e Campinas, sendo que nenhuma foi disponibilizada pelos fabricantes. Foram realizadas 2 análises com as marcas Votoran e Ribeirão, variando as adições entre pozolana e escória, conforme disponibilidade de amostras no mercado na ocasião dos ensaios.

O resultado das análises de fluorescência forneceu que os cimentos analisados são constituídos pelos seguintes elementos químicos principais: Alumínio (Al), Cálcio (Ca), Cloro (Cl), Ferro (Fe), Silício (Si), Enxofre (S), Titânio (Ti), Cromo (Cr), Manganês (Mn), Zinco (Zn) e Estrôncio (Sr). A partir do conhecimento da composição química elementar dos cimentos e utilizando-se a fórmula de Bogue (BOGUE, 1947), calculamos os principais compostos do cimento, ou seja, C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF . Para cada amostra de cimento foi elaborada argamassa com água, cimento e areia na proporção de 1 parte de cimento para 3 partes de areia, com relação água/cimento 0,48, sendo produzidos 20 corpos de prova com 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, moldados segundo a norma ABNT NBR 7215 (1996), com a finalidade de se estudar a resistência mecânica em ensaios à compressão das diferentes marcas de

cimento Portland composto produzidas no Brasil. Os corpos de prova foram feitos em quadruplicata e ensaiados à compressão após os seguintes tempos de cura: 1, 3, 7, 28 e 91 dias. Os resultados obtidos dos testes de resistência mecânica à compressão foram correlacionados com os componentes encontrados nas diferentes marcas de cimento analisadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cimento

O cimento Portland é o material de construção de mais extenso uso no mundo. Apesar de sua invenção ter ocorrido há mais de um século e em nosso país sua efetiva produção ter se iniciado há cerca de 75 anos, muitos são os que fazem uso dele sem conhecê-lo com maior rigor. No antigo Egito era utilizado como aglomerante um material feito de gesso calcinado. Entre os gregos e romanos, eram usados solos vulcânicos das proximidades de Pozzuoli ou da ilha de Santorini, que endureciam depois de misturados com água. Em 1786 o inglês John Smeaton criou uma mistura resistente através da calcinação de calcários argilosos e moles. Esse é o marco da criação do cimento artificial. Em 1818, o francês Vicat obteve resultados semelhantes aos de Smeaton, pela mistura de componentes argilosos e calcários. Tempos depois, em 1824, o construtor inglês Joseph Aspdin queimou conjuntamente pedras calcárias e argila, transformando-as num pó fino. Percebeu que obtinha uma mistura que, após secar, tornava-se tão dura quanto às pedras empregadas nas construções. A mistura, depois de endurecida, não se dissolvia em água e foi patenteada pelo construtor no mesmo ano com o nome de cimento Portland, que recebeu esse nome por apresentar cor e propriedades de durabilidade e solidez semelhantes às rochas da ilha britânica de Portland (KAEFER, 1998, p. 21).

Cimento Portland (CP) é a denominação convencionalmente mundialmente para o material usualmente conhecido na construção civil como cimento. O cimento Portland é um pó fino com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob ação da água. Depois de endurecido, mesmo que seja novamente submetido à ação da água, o cimento Portland não se decompõe mais (ABCP, 2002). O cimento Portland, misturado com água e outros materiais de construção, tais como a areia, a pedra britada, o pó de pedra, a cal e outros, resulta nos concretos e nas argamassas usadas na construção de casas, edifícios, pontes, barragens etc.

As características e propriedades desses concretos e argamassas vão depender da qualidade e proporções dos materiais com que são compostos. Dentre eles, entretanto, o cimento é o mais ativo, do ponto de vista químico. Pode-se dizer que o cimento é o principal responsável pela transformação da mistura dos materiais componentes dos concretos e das argamassas no produto final desejado, como uma

laje, uma viga, um revestimento etc. É de fundamental importância utilizá-lo corretamente. Para isto, é preciso conhecer bem suas características e propriedades, para poder aproveitá-las da melhor forma possível na aplicação que se tem em vista (ABCP, 2002).

Há tempos havia no Brasil, praticamente, um único tipo de cimento Portland. Com a evolução dos conhecimentos técnicos sobre o assunto, foram sendo fabricados novos tipos. A maioria dos tipos de cimento Portland existente no mercado, atualmente, servem para o uso geral. Alguns deles, entretanto, têm certas características e propriedades que os tornam mais adequados para determinados usos, permitindo que se obtenha um concreto ou uma argamassa com a resistência e durabilidade desejadas, melhorando sua eficiência (SOARES, 2014).

2.2 Resistência mecânica

A resistência à compressão das argamassas de cimento depende de fatores como a finura do cimento, a qualidade do clínquer, a relação água/cimento, condições de cura e também dos tipos de adição (METHA; MONTEIRO, 1994). As argamassas de cimento Portland de alto forno apresentam resistências iniciais menores que as de cimento Portland comum porque a hidratação das escórias é mais lenta que a do clínquer, porém em idades mais avançadas a resistência a compressão do cimento Portland com adição de escória é superior ao cimento Portland comum, segundo o Boletim Técnico BT/PCC/115 da ABCP do ano de 1993.

BOURGUIGNON (2004) estudou a influência da resistência à compressão em concretos com diferentes teores de escória de alto forno. Neste trabalho, pesquisou-se a influência das classes de resistência à compressão na carbonatação natural e acelerada do concreto produzido com diferentes teores de escória de alto forno. A carbonatação do concreto é um dos mecanismos responsáveis pela sua menor durabilidade, sendo tanto maior quanto menor for a sua resistência. Entretanto, apesar de não causar danos aparentes ao concreto não armado, estabelece algumas condições necessárias para a corrosão das armaduras do concreto armado. As propriedades analisadas, massa específica, absorção, índice de vazios, resistência à compressão axial, profundidade de carbonatação natural e acelerada, tiveram seus resultados analisados estatisticamente e uma correlação entre o aumento da resistência característica do concreto e a diminuição da profundidade de carbonatação

foi estabelecida. Com base nos resultados experimentais, para uma mesma classe de resistência, ficou comprovada a dependência do mecanismo da carbonatação da relação água/materiais cimentícios e a maior carbonatação das misturas com o cimento CP III-32 RS, com e sem a substituição de escória granulada de alto forno moída, quando comparadas às profundidades de carbonatação de concretos confeccionados com o cimento CP II E-32.

2.3 Fluorescência de raios-X

A técnica de fluorescência por raios-X (XRF) já está bastante difundida em todas as áreas do conhecimento. Diversos autores se utilizam deste método, por ser uma técnica de análise elementar rápida e relativamente simples de se implementar.

A XRF é empregada hoje nos mais diversos setores, desde a mineração até na restauração de obras de arte (PARREIRA, 2006; BARATA et al., 2007); na área ambiental para análise da qualidade da água, solo, plantas, etc. (ESPINOZA-QUIÑONES, et al., 2010; MELQUIADES et al., 2011), nas áreas biológicas (SANCHÉZ et al., 2008) e na análise de fluídos corporais (CLETO, 2013; SÀNCHEZ, 2008; POLES, 2016).

MARGUÍ, QUERALT E HIDALGO (2009) usaram a XRF para a dosagem de metais nas matrizes vegetais em áreas ambientais e industriais, sendo uma excelente forma para avaliar risco de contaminação ou simplesmente os processos biológicos da planta.

ZAMBURLINI et al. (2007), por exemplo, realizou análise *in vivo* para dosar os níveis de estrôncio (Sr) depositados nos ossos de indivíduos através da técnica de XRF.

NIE et al. (2011) também realizou experimentos com a XRF *in vivo*, sendo que o objetivo foi investigar uma metodologia e a viabilidade desta, para quantificar a presença de chumbo depositado nos ossos.

A indústria do cimento dos Estados Unidos foram os primeiros a usar a técnica da fluorescência por raios-X em 1953. Em 1966, UCHIDA et al., usou no Japão, a XRF para a determinação dos elementos leves Al, Si, Mg como forma de controlar a qualidade do cimento e das matérias primas empregadas na sua produção.

ABELMANN e SMALLBONE (1967) usaram a XRF na análise de cimentos produzidos na Califórnia e avaliaram a presença dos compostos Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , SiO_2 .

Na década de 70, BERRY usou a XRF e a técnica conhecida como Análise por Ativação Neutrônica (AAN) para analisar mostras de cimento e demais materiais utilizados na sua produção. Com o advento dos detectores de Si-drift e Ge, ambos tendo alta resolução em energia, houve um grande avanço no uso da técnica de fluorescência de raios-X por dispersão em energia (EDXRF). Além do mais, com estes detectores as amostras podem estar no estado sólido, líquido ou gasoso, tornando a técnica ideal para análise em série.

Em 1976 COOPER et al. usou a EDXRF para fazer análise multielementar de cimento Portland, tendo quantificado os seguintes compostos com altíssima precisão: Na_2O , SrO , Mn_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 , SO_3 , MgO , K_2O , CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 .

Em 2001 BAHJAT e LATIF analisaram amostras de cimento Iraquiano usando XRF.

Em 2014, ELBAGERMIA et al. utilizou a técnica de fluorescência de raios-X por dispersão em energia para análise de 4 marcas de cimento Portland produzido no mercado Líbio.

3 OBJETIVOS DO TRABALHO

3.1 Objetivo geral

Analisar as diferentes marcas de cimento Portland disponíveis no mercado nacional quanto às suas características físicas.

3.2 Objetivos específicos

Verificar as diferenças nas propriedades físicas e químicas das argamassas obtidas em função da sua composição elementar, obtida através da técnica de fluorescência de raios-X.

Calcular os componentes C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF do cimento Portland composto, através do uso da aproximação proposta por BOGUE (1947).

Realizar ensaios mecânicos de resistência à compressão de argamassas produzidas com estes cimentos, com diferentes tempos de cura, e correlacionar os resultados com os valores obtidos via análise elementar e dos componentes.

4 CIMENTO PORTLAND

4.1 Características do cimento Portland

Uma das melhores maneiras de conhecer as características e propriedades dos diversos tipos de cimento Portland é analisar sua composição. O cimento Portland é composto de clínquer e de adições. O clínquer é o principal componente do cimento e está presente em todos os tipos de cimento Portland. As adições podem variar de um tipo de cimento para outro e são principalmente elas que definem os diferentes tipos de cimento (BEZERRA et al., 2006).

O clínquer tem como matérias primas o calcário e a argila, conforme Quadro 1, ambos obtidos de jazidas, em geral, situadas nas proximidades das fábricas de cimento. A rocha calcária é primeiramente britada, depois moída e em seguida misturada, em proporções adequadas, com argila moída. A mistura formada atravessa, então, um forno giratório de grande diâmetro e comprimento, cuja temperatura interna chega a alcançar 1.450°C. O intenso calor transforma a mistura em um novo material, denominado clínquer, que se apresenta sob a forma de pelotas. Na saída do forno o clínquer, ainda incandescente, é bruscamente resfriado para posteriormente ser finamente moído, transformando-se em pó (TAYLOR, 1990).

Quadro 1 - Composição do cimento Portland – compostos básicos

Cimento Portland - compostos básicos			
matéria prima		temperatura	clínquer
pedra calcária	CaCO ₃	1.450 °C	C ₃ S - 3 CaO.SiO ₂
argila	SiO ₂		C ₂ S - 2 CaO.SiO ₂
	Al ₂ O ₃		C ₃ A - 3 CaO.Al ₂ O ₃
	Fe ₂ O ₃		C ₄ AF - 4 CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃

Fonte: TAYLOR, 1990

O clínquer em pó tem a peculiaridade de desenvolver uma reação química em presença de água, na qual ele, primeiramente, torna-se pastoso e, em seguida, endurece, adquirindo elevada resistência e durabilidade. A característica apresentada pelo clínquer, de ser um ligante hidráulico muito resistente é sua propriedade mais importante (ABCP, 2003).

A composição típica de um clínquer Portland é conter 67% de CaO, 22% de SiO₂, 5% de Al₂O₃, 3% de Fe₂O₃ e 3% de outros componentes, distribuídos por quatro fases distintas, conhecidas como alita, belita, fase aluminato e fase ferrita. A alita constitui de 50% a 70% do clínquer, e é formada por silicato tricálcico (Ca₃SiO₅), também chamado de C₃S, modificado em composição e estrutura cristalina pela incorporação de íons, principalmente Mg²⁺, Al³⁺ e Fe³⁺, entre outros. A belita, que constitui de 15% a 30% do clínquer, é formada por silicato dicálcico (Ca₂SiO₄), também chamado de C₂S, modificado pela incorporação de íons, principalmente Mg²⁺, Al³⁺, Na⁺, Ti⁴⁺, Ba²⁺, Fe³⁺. A fase aluminato constitui de 5% a 10% do clínquer e é formada por aluminato tricálcico (Ca₃Al₂O₆), conhecido como C₃A, modificado em composição e algumas vezes em estrutura pela incorporação de íons, principalmente de Si⁴⁺, Fe³⁺, Na⁺ e K⁺. Já a fase ferrita, que constitui de 5% a 15% do clínquer, é formada por ferroaluminato tetracálcico (Ca₂AlFeO₅), conhecido como C₄AF, modificado em composição pela proporção Al/Fe e pela incorporação de íons, conforme Quadro 2 (TAYLOR,1990).

Quadro 2 - Composição do cimento Portland – compostos do clínquer

Cimento Portland - compostos do clínquer				
silicato tricálcico	silicato dicálcico	aluminato tricálcico	ferro aluminato tetracálcico	outros
C ₃ S 3 CaO.SiO ₂	C ₂ S 2 CaO.SiO ₂	C ₃ A 3 CaO.Al ₂ O ₃	C ₄ AF 4 CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	
principal responsável pelas propriedades hidráulicas, tendo reação rápida com a água	reage lentamente com a água, apresentando pouca resistência mecânica inicial que tende a aumentar com o decorrer da hidratação	reage instantaneamente com a água (elevada liberação de calor de hidratação), sendo, por isso, necessária a adição de sulfato (gesso) para geração de produtos insolúveis na água	apresenta pega muito rápida	óxido de cálcio livre (CaO), periclásio (MgO), álcalis (Na ₂ O, K ₂ O), outros compostos

Fonte: TAYLOR,1990

4.2 Parâmetros químicos da mistura crua

Segundo GOBBO (2003), “Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld”, o controle químico e dosagem da mistura crua são obtidos através de alguns parâmetros químicos. Entre os

mais utilizados na indústria nacional estão o fator de saturação de cal (FSC), o módulo de sílica (MS) e o módulo de alumina (MA).

O FSC relaciona a cal com os componentes ácidos, expressos em porcentagem ponderal, seu valor ideal varia de 0,88 a 0,98 (KIHARA E MARCIANO, 1995), sendo calculado pela seguinte equação:

$$\text{FSC} = \frac{\text{CaO}}{2,8 \cdot \text{SiO}_2 + 1,2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Segundo TAYLOR (1990), este cálculo é aproximado por desprezar óxidos minoritários e as substituições iônicas nas fases sólidas e outras reações. Uma mistura possuindo um alto FSC produzirá concentrações de cal livre durante o processo de clínquerização, que permanecerão no produto final. Com baixos valores de FSC atinge-se o máximo teor de C_3S , limitando a formação das outras fases.

O MS relaciona a sílica com os fundentes, expressos em porcentagem ponderal, seu valor ideal varia de 2,4 a 3,7, tendo seus limites estabelecidos entre 1,2 a 4,0 (KIHARA E MARCIANO, 1995). É calculado pela seguinte equação:

$$\text{MS} = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

O MA tem relevante importância na determinação do tipo de cimento a ser produzido. Relaciona a alumina com o óxido de ferro, expressos em porcentagem ponderal. Seu valor ideal varia de 1,4 a 1,6 (KIHARA E MARCIANO, 1995), podendo atingir o limite 4, quando da produção de cimentos brancos. É calculado pela seguinte equação:

$$\text{MA} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Os módulos químicos estão diretamente relacionados às reações de clínquerização. O FSC indica a proporção de $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$ potencial do clínquer. O MS controla a quantidade da fase líquida e permite avaliar a proporção de silicatos cálcicos ($\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S}$) em relação aos aluminatos e ferroaluminatos cálcicos ($\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$) que compõem a fase intersticial. O MA controla a composição e viscosidade da

fase líquida, com grande influência na temperatura de clínquerização e no processo de granulação do clínquer, retratando a proporção C_3A/C_4AF (MARINGOLO, 2001).

4.3 Potencial de Bogue

Entre os métodos quantitativos através de cálculos potenciais (previsionais de teores de C_2S , C_3S , C_3A e C_4AF), o de BOGUE (1947) é o mais utilizado e difundido. R. H. Bogue publicou em 1929 um estudo em que desenvolveu um método para a obtenção da composição das fases do clínquer estimada estequiometricamente a partir de análises químicas (GOBBO, 2003).

As equações propostas por BOGUE (1947) são apresentadas a seguir:

$$C_3S = 4,07. (CaO) - 7,6024. (SiO_2) - 6,7187. (Al_2O_3) - 1,4297. (Fe_2O_3)$$

$$C_2S = 8,6024. (SiO_2) + 1,0785. (Fe_2O_3) + 5,0683. (Al_2O_3) - 3,0710. (CaO)$$

$$C_3A = 2,6504. (Al_2O_3) - 1,6920. (Fe_2O_3)$$

$$C_4AF = 3,0432. (Fe_2O_3)$$

Este método apresenta várias limitações por se distanciar das características observadas em clínqueres comerciais, levando em consideração uma temperatura de clínquerização próxima a $1.500^\circ C$, uma perfeita combinação dos óxidos, a existência de equilíbrio entre C_3S , C_2S e fase líquida e que este estado seja mantido durante o resfriamento. O estudo restringe a constituição dos clínqueres aos compostos C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF na forma pura, sendo que despreza a existência de elementos menores (P_2O_5 , TiO_2 , MgO , K_2O , Na_2O e outros) que podem perfazer proporções de cerca de 8 a 9% do clínquer bem como a presença de sulfatos alcalinos. Além disto, os erros que podem ser cometidos nos cálculos da composição potencial dependem da precisão inerente aos resultados das análises químicas elementares. Os cálculos potenciais de Bogue devem ser utilizados como uma primeira aproximação, visto que as condições de equilíbrio químico que invariavelmente lastreiam os cálculos potenciais, não são comumente obtidas nos clínqueres industriais. Mesmo que os cálculos potenciais pudessem levar em consideração todos os óxidos constituintes da mistura crua e a real composição das fases do clínquer a serem geradas, existiria ainda uma série de outros fatores que levariam à obtenção de resultados apenas

indicativos. Entre os fatores se destacam: a ocorrência de partículas grossas e de difícil combinação; o fato das reações de clinquerização ocorrerem preferencialmente entre sólidos, com uma proporção relativamente pequena de fases líquidas; a possibilidade de reconversões durante o resfriamento, os eventuais problemas de homogeneidade e, ainda, o isolamento daqueles cristais que permanecem inclusos em outras fases (MARCIANO et al, 1987). Apesar de todas as limitações do cálculo potencial, a simplicidade e rapidez constituem suas principais vantagens. Em fábricas nas quais os parâmetros de processo e a proporção dos elementos menores são mantidos aproximadamente constantes, o cálculo potencial pode ser bastante útil e suficiente (GOBBO, 2003).

4.4 Clínquer

Segundo a ABCP (1984), o clínquer é composto por quatro fases principais, o silicato tricálcico (C_3S), o silicato dicálcico (C_2S), a fase aluminato (C_3A) e a fase ferrita (C_4AF). Essas abreviaturas são válidas somente nas fases puras, que praticamente não são encontradas em clínqueres industriais, que contêm impurezas de alguns elementos, como Al, Fe, Mg, Na, K, Cr, Ti, Mn, P entre outros, sob forma de solução sólida¹. Podem ocorrer ainda outras fases individualizadas, como o periclásio (MgO), em clínqueres magnesianos, e cal livre (CaO), em clínqueres com alto fator de saturação de cal ou com problemas no processo de fabricação.

A Tabela 1 apresenta valores de composições químicas típicas dos constituintes principais de clínqueres industriais (TAYLOR, 1990).

Tabela 1 - Composições de fases de clínqueres de cimento Portland (%em peso)

Fase	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	TiO ₂	Mn ₂ O ₃
Alita	71,6	25,2	1,0	0,7	1,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0
Belita	63,5	31,5	2,1	0,9	0,5	0,1	0,9	0,2	0,1	0,2	0,0
Aluminato (cúbico)	56,6	3,7	31,3	5,1	1,4	1,0	0,7	0,0	0,0	0,2	0,0
Aluminato (ortorrômbico)	53,9	4,3	28,9	6,6	1,2	0,6	4,0	0,0	0,0	0,5	0,0
Aluminato (baixo teor de Fe)	58,1	4,6	33,8	1,0	1,0	0,4	0,5	0,0	0,0	0,6	0,0
Ferrita	47,5	3,6	21,9	21,4	3,0	0,1	0,2	0,0	0,0	1,6	0,7
Ferrita (baixo teor de Al)	46,0	3,5	15,2	29,8	2,8	0,1	0,2	0,0	0,0	1,7	0,7

Fonte: TAYLOR, 1990; GOBBO, 2003

4.5 Silicato tricálcico - Alita (C₃S)

A alita, nome genérico dado aos polimorfos de C₃S ou silicato tricálcico, é um nesossilicato artificial com estrutura cristalina definida pela presença de tetraedros independentes de SiO₄ unidos por cátions intersticiais de cálcio. Em geral os cristais de alita são tabulares compactos que, em seção transversal, são hexagonais, tal forma é denominada idiomórfica. Quando os contornos dos cristais apresentam reentrâncias e saliências, estas formas são chamadas de xenomórficas. Entre as duas formas citadas ainda pode ocorrer uma forma intermediária, chamada de subdiomórfica. A dimensão média dos cristais de alita varia normalmente entre 25 e 65 µm (GOBBO, 2003). O C₃S puro contém 73,7% de CaO e 26,3% de SiO₂.

Em estudos de microanálise realizados por TERRIER et al (1967), verificaram que o C₃S apresenta em média 3% de óxidos menores. A Tabela 2 apresenta os valores obtidos através da análise de MIDGLEY (1968).

Tabela 2 - Análise química do C₃S, em óxidos, obtida através de microanálise (% em peso)

Óxidos	CaO	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Mn ₂ O ₃
%	70,600	25,200	0,100	0,300	0,900	1,400	1,200	0,100	0,001

Fonte: MIDGLEY, 1968; GOBBO, 2003

De todos os componentes do clínquer a alita é o de maior influência no desenvolvimento das resistências mecânicas a todas as idades do cimento, constituindo de 50 a 70% do clínquer. Esta fase reage rapidamente com a água e em cimentos Portland comuns é a mais importante das fases (TAYLOR, 1990).

4.6 Silicato bicálcico - Belita (C_2S)

A belita, denominação dada à solução sólida envolvendo o silicato bicálcico ou C_2S apresenta cinco formas polimórficas bem definidas, com estruturas cristalinas nitidamente diferentes, desde a temperatura ambiente até 1500°C (GUINIER e REGOURD, 1968).

No estudo do polimorfismo do C_2S o problema mais importante é a transformação de β para α e sua estabilização. Na forma β (larnita) o poliedro de coordenação do íon cálcio é irregular e as ligações Ca-O, mais longas, facilitam a hidratação. A forma γ é considerada pouco "hidráulica" ou inerte, esta inércia se deve à coordenação simétrica do íon cálcio e à grande força de ligação Ca-O, devido à baixa coordenação do cálcio. Segundo certas condições termodinâmicas, a forma β pode passar para a forma γ , com variação do volume de 12%, provocando a pulverização do clínquer (MARTINS, 2003).

A belita, corresponde a um β C_2S , de retículo ligeiramente modificado pela adição de íons diferentes dos existentes. Elementos como o Mg, Al, Na, Ba, Ti, Fe, entre outros podem substituir os átomos de Ca e Si, provocando desordens reticulares, variações nas propriedades e estabilização das diferentes formas de C_2S nas condições ambientais (MARTINS, 2003).

Os cristais de belita têm como estrutura cristalina básica tetraedros independentes de SiO_4 ligados entre si através de íons de cálcio. Podem apresentar de 4 a 6% de óxidos substituintes ou impurezas, sendo Al_2O_3 e Fe_2O_3 os principais. Em clínqueres com elevado teor de SO_3 os cristais de belita tendem a concentrar grande parte deste óxido em sua estrutura, o que é comum em clínqueres mineralizados (GOBBO, 2003). Em estudos de microanálise realizados por TERRIER et al (1967), verificaram que o C_2S apresenta em média 5% de óxidos menores. A Tabela 3 apresenta os valores obtidos por FLETCHER (1968).

Tabela 3 - Análise química do C₂S, em óxidos, obtida através de microanálise (% em peso)

Óxidos	CaO	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃
%	63,20	32,10	0,30	0,30	0,40	0,80	1,70	0,30	0,03	0,15	0,01

Fonte: FLETCHER, 1968; GOBBO, 2003

Os cristais de belita são geralmente arredondados e idiomórficos, e têm dimensão média variando de 20 a 40 µm. Embora geralmente ocorra em proporções menos expressivas que a alita, a belita é um dos constituintes principais do clínquer Portland, com contribuição significativa nas resistências mecânicas do cimento a idades mais longas. Esta fase reage lentamente com a água, contribuindo pouco para a resistência nos primeiros 28 dias (TAYLOR, 1990).

4.7 Aluminato tricálcico (C₃A)

O aluminato tricálcico (Ca₃Al₂O₆) ou C₃A, constitui a fase intersticial, juntamente com o ferroaluminato tetracálcico (4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃) ou C₄AF, entre a alita e belita. É um dos compostos do clínquer Portland formados a partir da cristalização do material que se funde durante o processo de clinquerização (GOBBO, 2003).

A fase intersticial é originada a partir da cristalização da fase líquida durante o resfriamento do clínquer, sendo formada basicamente por aluminato tricálcico (C₃A) e ferroaluminato tetracálcico (C₄AF). Quando o resfriamento é rápido a fase intersticial apresenta-se vítrea, sem distinção entre C₃A e C₄AF, porém quando o resfriamento é lento apresenta-se cristalizada, com diferenciações entre os cristais de C₃A e C₄AF (MARTINS, 2003).

A estrutura cristalina do aluminato tricálcico pode conter óxidos como o Fe₂O₃, MgO, SiO₂, TiO₂, Na₂O e K₂O, entre outros, em proporções de até 10% em peso, sendo que a incorporação de elementos alcalinos pode modificar sua simetria (GOBBO, 2003). O C₃A puro contém 62,3% de CaO e 37,7% de Al₂O₃ (TAYLOR, 1990). A Tabela 4 apresenta os resultados das análises, por microsonda, de C₃A de clínquer industrial realizadas por FLETCHER (1968).

Tabela 4 - Análise química do C₃A, em óxidos, obtida através de microanálise (% em peso)

Óxidos	CaO	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃
%	59,00	4,00	1,00	1,00	0,50	6,00	29,00	0,50	0,03	0,15	10,00

Fonte: FLETCHER, 1968; GOBBO, 2003

Clínqueres industriais normalmente contêm aluminatos em formas cúbicas ou ortorrômicas, isoladas ou combinadas. A forma ortorrômica é conhecida por ser prismática e se mostrar como um material intersticial escuro e por vezes pseudotetragonal. A fase cúbica constitui-se de cristais uniformes, xenomórficos a retangulares, com a dimensão variando entre 1 e 60 μm (GOBBO, 2003).

O C_3A tem um papel importante na resistência dos cimentos às águas agressivas, sendo o tipo de cristalização o fator preponderante quanto ao seu comportamento. É também o componente que apresenta o maior calor de hidratação, sendo o principal responsável pela “pega” do cimento. Reage rapidamente com a água, conferindo ao cimento, juntamente com o C_3S , a resistência inicial às solicitações mecânicas (ABCP, 1984).

4.8 Ferroaluminato tetracálcico (C_4AF)

O ferroaluminato tetracálcico ($4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$), também chamado de C_4AF ou brownmillerita, ou ainda designado na indústria do cimento por ferrita, constitui, juntamente com o C_3A , a fase intersticial do clínquer. Este composto possui baixa reatividade hidráulica e tem pequena participação na resistência aos esforços mecânicos do cimento. Sua propriedade principal é imprimir resistência à corrosão química do cimento e confere ao cimento uma coloração acinzentada devido à presença de ferro em sua constituição, não devendo, portanto, estar presente em cimentos brancos (ABCP, 1984).

Os cristais são normalmente tabulares, mas podem se apresentar como preenchimentos intersticiais, podendo ser também prismáticos, dendríticos, ou massivos a fibrosos. A simetria exibida pelos membros desta série é a ortorrômica, tendo todos uma estrutura cristalina muito similar. REGOURD et al (1973) verificaram que elementos como o Mg, Si, Ti, Mn e Cr podem ser incorporados na estrutura do C_4AF .

A Tabela 5 apresenta as análises obtidas por microsonda, de C_4AF de um clínquer industrial realizadas por FLETCHER (1968).

Tabela 5 - Análise química do C₄AF, em óxidos, obtida através de microanálise (% em peso)

Óxidos	CaO	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃
%	57,00	6,00	0,10	0,50	2,00	13,00	20,00	2,00	0,03	0,15	0,10

Fonte: FLETCHER, 1968; GOBBO, 2003

Os Quadros 3 e 4 trazem um resumo dos principais componentes do clínquer.

Quadro 3 - Função dos componentes do Cimento Portland

Compostos	Função
C ₃ A	Provoca a pega, mas precisa ser retardado (pelo gesso)
C ₃ S	Responsável pela resistência inicial (em 7 a 8 dias)
C ₂ S e C ₃ S	Responsáveis pela resistência final (em 1 ano)
Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , Mg e álcalis	Diminuem a temperatura de formação do clínquer

Fonte: SHREV, R. N. e BRINK JR., J. A., 1999.

Quadro 4 - Constituintes do clínquer

Fórmula	Nome	Símbolo
2CaO.SiO ₂	Silicato dicálcico	C ₂ S
3CaO.SiO ₂	Silicato tricálcico	C ₃ S
3CaO.Al ₂ O ₃	Aluminato tricálcico	C ₃ A
4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	Aluminato tetracálcico	C ₄ AF
MgO	Óxido de magnésio livre	MgO

Fonte: SHREV, R. N. e BRINK JR., J. A., 1999.

4.9 Clinquerização

A clinquerização constitui um conjunto de reações físico-químicas obtidas através do aquecimento controlado da mistura crua, devidamente dosada e homogeneizada, até a temperatura de 1450°C, tendo como produto final o clínquer. As adições são outras matérias-primas que, misturadas ao clínquer na fase de moagem, permitem a fabricação dos diversos tipos de cimento Portland disponíveis no mercado. Essas outras matérias primas são o gesso, as escórias de alto-forno, os materiais pozolânicos e os materiais carbonáticos (TAYLOR, 1990).

Segundo a ABCP (2002), Guia básico de utilização do cimento Portland, o gesso tem como função básica controlar o tempo de pega, isto é, o início do endurecimento do clínquer moído quando este é misturado com água. Caso não se

adicionasse o gesso à moagem do clínquer, o cimento, quando entrasse em contato com a água, endureceria quase que instantaneamente, o que inviabilizaria seu uso nas obras. Por isso, o gesso é uma adição presente em todos os tipos de cimento Portland. A quantidade adicionada é pequena: em geral, 3% de gesso para 97% de clínquer, em massa.

As escórias de alto-forno são obtidas durante a produção de ferro-gusa nas indústrias siderúrgicas e se assemelham aos grãos de areia. Antigamente, as escórias de alto-forno eram consideradas como um material sem maior utilidade, até ser descoberto que elas também tinham a propriedade de ligante hidráulico muito resistente, ou seja, que reagem em presença de água, desenvolvendo características aglomerantes de forma muito semelhante à do clínquer. Essa descoberta tornou possível adicionar a escória de alto-forno à moagem do clínquer com gesso, guardadas certas proporções, e obter como resultado um tipo de cimento que, além de atender plenamente aos usos mais comuns, apresenta melhoria de algumas propriedades, como maior durabilidade e maior resistência final (ABCP, 2002).

Os materiais pozolânicos são rochas vulcânicas ou matérias orgânicas fossilizadas encontradas na natureza, certos tipos de argilas queimadas em elevadas temperaturas (550°C a 900°C) e derivados da queima de carvão mineral nas usinas termelétricas, entre outros. Da mesma forma que no caso da escória de alto-forno, pesquisas levaram à descoberta de que os materiais pozolânicos, quando pulverizados em partículas muito finas, também passam a apresentar a propriedade de ligante hidráulico, porém, de forma distinta. Isto porque não basta colocar os materiais pozolânicos, sob forma de pó muito fino, em presença de água, para que passem a desenvolver as reações químicas que os tornam primeiramente pastosos e depois endurecidos. A reação só vai acontecer se, além da água, os materiais pozolânicos moídos em grãos finíssimos também forem colocados em presença de mais um outro material. O clínquer é justamente um desses materiais, pois no processo de hidratação libera hidróxido de cálcio (cal) que reage com a pozolana. Esse é o motivo pelo qual a adição de materiais pozolânicos ao clínquer moído com gesso é perfeitamente viável, até um determinado limite. E, em alguns casos, é até recomendável, pois o tipo de cimento assim obtido ainda oferece a vantagem de conferir maior impermeabilidade, por exemplo, aos concretos e às argamassas. Outros materiais pozolânicos têm sido estudados, tais como as cinzas resultantes da queima de cascas de arroz e a sílica ativa, um pó finíssimo que sai das chaminés das

fundições de ferrosilício e que, embora em caráter regional, já têm seu uso consagrado no Brasil, a exemplo de outros países tecnologicamente mais avançados. Possui elevado teor de sílica ativa (SiO_2) (ABCP, 2002).

Os materiais carbonáticos são rochas moídas, que apresentam carbonato de cálcio (CaCO_3) em sua constituição, tais como o próprio calcário. Tal adição serve para tornar os concretos e as argamassas mais trabalháveis, porque os grãos ou partículas desses materiais moídos têm dimensões adequadas para se alojar entre os grãos ou partículas dos demais componentes do cimento, funcionando como lubrificante, tornando o produto mais plástico e não prejudicando a atuação dos demais elementos. Quando presentes no cimento são conhecidos como fíler calcário. Independente de todas as adições, o gesso não pode, em hipótese alguma, deixar de ser misturado ao cimento e que as demais matérias primas adicionadas (escória de alto-forno, materiais pozolânicos e materiais carbonáticos) são totalmente compatíveis com o principal componente do cimento Portland, o clínquer, acabando por conferir ao cimento pelo menos uma qualidade a mais (ABCP, 2002).

Segundo FARINAS, J. C.; ORTEGA, P (1992), a composição química certificada dos cimentos Portland, segue o indicado no Quadro 5.

Quadro 5 - Composição química certificada (%) dos cimentos Portland

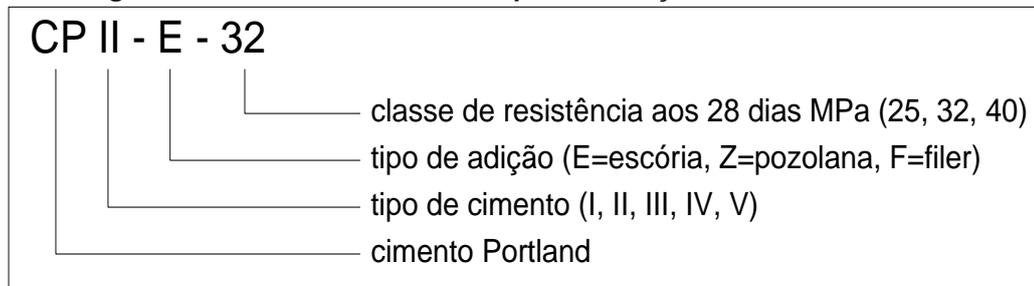
Óxido	Faixa
CaO	59,83 - 64,50
SiO ₂	14,41 - 23,22
Al ₂ O ₃	3,02 - 6,29
Fe ₂ O ₃	1,61 - 4,20
SO ₃	1,72 - 7,07
MgO	1,04 - 3,95
K ₂ O	0,17 - 0,59
TiO ₂	0,18 - 0,32
Na ₂ O	0,07 - 0,64
SrO	0,04 - 0,32
Mn ₂ O ₃	0,04 - 0,28
ZnO	0,01 - 0,03
Cr ₂ O ₃	0,01 - 0,08
P ₂ O ₅	0,12

Fonte: FARINAS, J. C.; ORTEGA, P.; 1992

4.10 Prescrições normativas dos diferentes tipos de cimento Portland

Os vários tipos de cimento normalizados são designados pela sigla e pela classe de resistência. As siglas correspondem ao prefixo CP (cimento Portland), acrescido dos algarismos romanos de I a V, conforme o tipo do cimento, sendo as classes de resistência indicadas pelos números 25, 32 e 40. Estas classes apontam os valores mínimos de resistência à compressão garantidos pelo fabricante, após 28 dias de cura. A determinação da resistência à compressão deve ser feita por um método de ensaio normalizado pela ABNT NBR 7215 (1996) - Cimento Portland - Determinação da Resistência à Compressão. O método consiste em preparar, sob condições padronizadas de laboratório, uma argamassa com a proporção de uma parte de cimento para três partes em massa de areia padrão e relação água/cimento igual a 0,48. São moldados para cada idade de cura 4 corpos cilíndricos de 50 mm de diâmetro por 100 mm de altura, que são ensaiados após o tempo de cura em uma máquina de compressão. São feitos rompimentos dos corpos de prova em três idades: 1, 3 e 7 dias para o cimento Portland de alta resistência inicial e 3, 7 e 28 dias para os demais tipos e a denominação segue o indicado na Figura 1.

Figura 1 - Nomenclatura utilizada para descrição do cimento Portland



Fonte: Adaptação de ABNT, 1996

Todos os tipos de cimento são adequados a todos os tipos de estruturas e aplicações. Existem tipos de cimento que são mais recomendáveis ou vantajosos para determinadas aplicações (MORAES, 2012).

4.11 Tipos de cimento Portland

Segundo a ABCP (2002), o primeiro cimento Portland lançado no mercado brasileiro foi o conhecido CP, correspondendo atualmente ao CP I, um tipo de cimento Portland comum sem quaisquer adições além do gesso. Ele acabou sendo

considerado na maioria das aplicações usuais como termo de referência para comparação com as características e propriedades dos tipos de cimento posteriormente surgidos. Foi a partir do amplo domínio científico e tecnológico sobre o cimento Portland comum que se pode desenvolver outros tipos de cimento, com o objetivo inicial de atender a casos especiais. Com o passar do tempo, verificou-se que alguns desses cimentos, inicialmente imaginados como especiais, tinham desempenho equivalente ao do cimento Portland comum original, atendendo plenamente às necessidades da maioria das aplicações usuais e apresentando, em muitos casos, inclusive, alguma vantagem adicional. A partir dos bons resultados dessas conquistas e a exemplo de países tecnologicamente mais avançados, como os da União Europeia, surgiu no mercado brasileiro, em 1991 um novo tipo de cimento, o cimento Portland composto, cuja composição é intermediária entre os cimentos Portland comuns e os cimentos Portland com adições (alto-forno e pozolânico), estes últimos já disponíveis há algumas décadas. Atualmente os cimentos Portland compostos são os mais encontrados no mercado, respondendo por aproximadamente 75% da produção industrial brasileira. São utilizados na maioria das aplicações usuais, em substituição ao antigo CP.

A Figura 2 traz uma interpretação gráfica para a constituição do cimento Portland (MORAES, 2012).

Figura 2 - Constituição do cimento Portland



Fonte: MORAES, 2012

4.11.1 Cimento Portland Comum – CP-I / CP-I-S

Sem quaisquer adições além do gesso, é muito adequado para o uso em construções de concreto em geral quando não há exposição a sulfatos do solo ou de águas subterrâneas. É usado em serviços de construção em geral, quando não são exigidas propriedades especiais do cimento. Também é oferecido ao mercado o Cimento Portland Comum com Adições CP I-S, com 5% de material pozolânico em massa, recomendado para construções em geral, com as mesmas características, segundo a ABNT NBR 5.732 (1991).

4.11.2 Cimento Portland Composto – CP-II

Gera calor em uma velocidade menor do que o Cimento Portland Comum. Uso indicado em lançamentos maciços de concreto, onde o grande volume da concretagem e a superfície relativamente pequena reduzem a capacidade de resfriamento da massa. Apresenta melhor resistência ao ataque dos sulfatos contidos no solo, segundo a ABNT NBR 11.578 (1991).

4.11.3 Cimento Portland de Alto Forno – CP-III

Possui maior impermeabilidade e durabilidade, baixo calor de hidratação, resistente a sulfatos. Pode ter aplicação geral, mas é particularmente vantajoso em obras de concreto-massa, como barragens e peças de grandes dimensões, fundações de máquinas e grandes pilares. Também utilizado em obras que possuem contato com ambientes agressivos por sulfatos, terrenos salinos, pilares de pontes ou obras submersas em contato com águas puras, em zonas costeiras ou em água do mar, pavimentação de estradas e pistas de aeroportos (ABNT NBR 5.375, 1991).

O consumo considerável de energia durante o processo de fabricação de cimento motivou mundialmente a busca, pelo setor produtor, de medidas para diminuição do consumo energético. Uma das alternativas de sucesso foi o uso de escórias granuladas de alto-forno e materiais pozolânicos na composição dos chamados cimentos Portland de alto-forno e pozolânicos, respectivamente (ABNT NBR 5.735, 1991).

As escórias granuladas de alto-forno apresentam propriedades hidráulicas latentes, isto é, da forma como são obtidas endurecem quando misturadas com água. Contudo, as reações de hidratação das escórias são tão lentas que limitariam sua aplicação prática se agentes ativadores químicos e físicos não acelerassem o processo de hidratação. A cal liberada durante a hidratação do clínquer é o principal ativador químico da escória quando esta é adicionada ao cimento, ao passo que a ativação física é conseguida pelo aumento da finura quando a escória é moída separada ou conjuntamente com o clínquer, segundo a ABNT NBR 5.375 (1991).

4.11.4 Cimento Portland Pozolânico – CP-IV

Mesmos usos recomendados para o CP-III de Alto Forno, utilizado em concretos com agregados reativos. Previne fissuras devido às reações álcalis-agregados, na presença de umidade elevada (ABNT NBR 5.736, 1991).

Os materiais pozolânicos, ao contrário das escórias granuladas de alto-forno, não reagem com a água da forma como são obtidos. Entretanto, quando finamente divididos, reagem com o hidróxido de cálcio em presença de água e na temperatura ambiente, dando origem a compostos com propriedades aglomerantes. Por essa razão, os materiais pozolânicos são utilizados conjuntamente com o clínquer, pois o

hidróxido de cálcio é um produto normalmente resultante da hidratação deste clínquer (ABNT NBR 5.736, 1991).

A adição de escória e materiais pozolânicos modifica a microestrutura do concreto, diminuindo a permeabilidade, a difusibilidade iônica e a porosidade capilar, aumentando a estabilidade e a durabilidade do concreto (ABNT NBR 5.736, 1991).

Tais fatores repercutem diretamente no comportamento do concreto, melhorando seu desempenho perante a ação de sulfatos e da reação álcali-agregado. Outras propriedades são também alteradas, incluindo a diminuição do calor de hidratação, o aumento da resistência à compressão em idades avançadas, a melhor trabalhabilidade durante o lançamento e moldagem e outros (ABNT NBR 5.736, 1991).

Dado o fato de as escórias granuladas de alto-forno e os materiais pozolânicos terem menor velocidade de hidratação em relação ao clínquer, os cimentos com adição desses materiais podem apresentar, em igualdade de condições, menor desenvolvimento inicial de resistência. Entretanto, na prática, verifica-se que as resistências efetivamente alcançadas em todas as idades superam os limites mínimos estabelecidos pelas normas técnicas da ABNT, que especificam os valores necessários às aplicações mais usuais, segundo ABNT NBR 5.736 (1991).

4.11.5 Cimento Portland de Alta Resistência Inicial – CP-V

O desenvolvimento desta propriedade é conseguido pela utilização de uma dosagem diferente de calcário e argila na produção do clínquer, e principalmente pela moagem mais fina do cimento. Apresenta altos valores de resistência à compressão em poucos dias de idade. Pode ser utilizado em todas as aplicações que necessitem de resistência inicial elevada e desforma rápida. É recomendado no preparo de concreto e argamassa para produção de artefatos de cimento, elementos arquitetônicos, indústria de pré-fabricados, estrutura de concreto protendido, concreto projetado, pisos industriais e obras em clima de baixa temperatura. Exige precaução contra retração hidráulica e fissuração térmica (ABNT NBR 5.733, 1991).

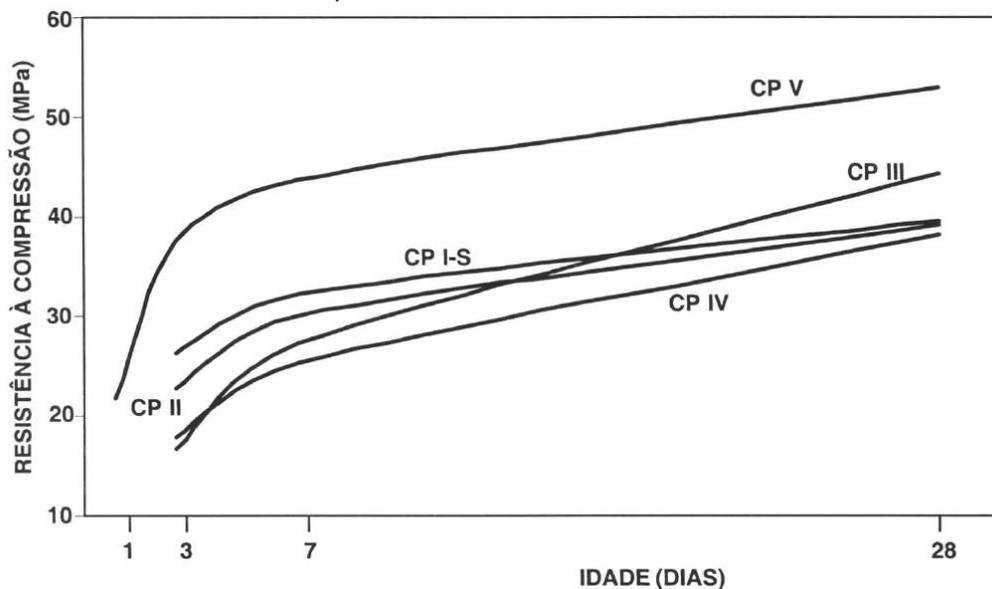
O cimento Portland de alta resistência inicial (CP V-ARI) embora contemplado pela ABNT como norma separada do cimento Portland comum, é na verdade um tipo particular deste, que tem a peculiaridade de atingir altas resistências já nos primeiros dias da aplicação. O desenvolvimento da alta resistência inicial é conseguido pela utilização de uma dosagem diferente de calcário e argila na produção do clínquer,

bem como pela moagem mais fina do cimento, de modo que, ao reagir com a água, ele adquira elevadas resistências, com maior velocidade, segundo ABNT NBR 5.733 (1991).

Há, entretanto, uma tendência mundial de abandonar a classificação do cimento de alta resistência como sendo um tipo específico do qual se exijam limitações de composição. Assim, a classificação do cimento de alta resistência inicial como qualquer tipo de cimento Portland (comum, composto, de alto-forno, pozolânico) que apresente adicionalmente a propriedade de desenvolver altas resistências iniciais já é adotada nos países da União Europeia (ABNT, 1991).

A Figura 3 ilustra a evolução média de resistência dos principais tipos de cimento, com base nos valores experimentais obtidos nos laboratórios da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP, 2002), resistências estas, superiores às estabelecidas por norma, com valor mínimo de 32 MPa aos 28 dias.

Figura 3 - Evolução média da resistência à compressão dos distintos tipos de cimento Portland, obtidas nos laboratórios da ABCP



Fonte: ABCP, 2002

O Quadro 6 apresenta a composição dos principais tipos de cimento, com base nos valores estabelecidos pelas normas técnicas da ABNT.

Quadro 6 - Composição dos cimentos Portland (% em massa)

Tipo	Sigla	Classe	Composição (%)				Norma Brasileira
			Clínquer + Gesso	Escória	Pozolana	Fíler	
Comum	CP-I	25 32 40	100		0		NBR 5.732
	CP-I-S	25 32 40	95 a 99		1 a 5		
Composto	CP-II-E	25 32 40	56 a 94	6 a 34	6 a 14	0 a 10	NBR 11.578
	CP-II-Z	25 32 40	76 a 94	0	0	0 a 10	
	CP-II-F	25 32 40	90 a 94	0	15 a 50	6 a 10	
Alto forno	CP-III	25 32 40	25 a 65	35 a 70	0	0 a 5	NBR 5.735
Pozolânico	CP-IV	25 32	45 a 85	0	15 a 50	0 a 5	NBR 5.736
Alta Resistência Inicial	CP-V	-	95 a 100	0	0	0 a 5	NBR 5.733

Fonte: ABCP, 2002

4.12 Cimentos especiais

4.12.1 Cimento Portland Resistente a Sulfatos

Segundo a norma ABNT NBR 5.737 (1992), os cinco tipos básicos de cimentos – CP-I, CP-II, C-III, CP-IV e CP-V – podem ser resistentes a sulfatos, desde que possuam teor de aluminato tricálcico (C_3A) do clínquer e teor de adições carbonáticas de no máximo 8% e 5% em massa respectivamente; em cimentos do tipo alto forno, se possuírem entre 60% e 70% de escória granulada de alto forno, em massa; em cimentos do tipo pozolânico, se possuírem entre 25% e 40% de material pozolânico, em massa. No primeiro e no último caso o cimento deve atender ainda a uma das normas ABNT NBR 5732, 5733, 5735, 5736 e 11578. Se o cimento original for o Portland de alta resistência inicial, admite-se a adição de escória granulada de alto-forno ou de materiais pozolânicos, para os fins específicos.

4.12.2 Cimento Portland de Baixo Calor de Hidratação

O aumento da temperatura no interior de grandes estruturas de concreto devido ao calor desenvolvido durante a hidratação do cimento pode levar ao aparecimento de fissuras de origem térmica, que podem ser evitadas se forem utilizados cimentos com taxas lentas de evolução de calor, os chamados cimentos Portland de baixo calor de hidratação. Estes cimentos, de acordo com a ABNT NBR 13116 (1994), são aqueles que geram até 260 J/g e até 300 J/g aos 3 dias e 7 dias de hidratação, respectivamente, e podem ser qualquer um dos tipos básicos.

4.12.3 Cimento Portland Branco

Caulim ou caulino é um minério composto de silicatos hidratados de alumínio, como a caulinita e a haloisita, e apresenta características especiais que permitem sua utilização na fabricação de papel, cerâmica, tintas etc. Na indústria de papel é utilizado como material de enchimento (carga). Pode ser utilizado para adição ou substituição das argilas plásticas. Apresentam plasticidade e resistência mecânica, a seco. É de coloração branca e funde a 1800°C (temperatura nominal). Deve possuir índice de brancura maior que 78% e a colocação branca é obtida a partir de matérias primas com baixos teores de óxido de ferro e manganês e utilizando-se o caulim ao invés de argila (ABNT NBR 12.989, 1993).

O cimento Portland branco estrutural é aplicado em concretos brancos para fins arquitetônicos, possuindo as classes de resistência 25, 32 e 40, similares às dos outros tipos de cimento. O cimento Portland branco não estrutural não tem indicação de classe e é aplicado no rejuntamento de pisos e azulejos, na fabricação de ladrilhos hidráulicos, sendo esse aspecto não estrutural indicado na embalagem para evitar uso indevido por parte do consumidor, segundo a ABNT NBR 12.989 (1993).

Segundo ABCP (2002), a composição dos cimentos Portland Branco está apresentada no Quadro 7.

Quadro 7 - Composição dos cimentos Portland branco (% em massa)

Tipo de cimento Portland	Código de identificação (sigla + classe)	Composição (% em massa)		Norma Brasileira
		Clínquer branco + gesso	Material carbonático	
Branco estrutural	CPB-25 CPB-32 CPB-40	75 a 100	0 a 25	NBR 12.989
Branco não estrutural	CPB	50 a 74	26 a 50	

Fonte: ABCP, 2002

4.12.4 Cimento Portland para Poços Petrolíferos

Constitui um tipo de cimento Portland de aplicação bastante específica, que é a cimentação de poços petrolíferos. O consumo desse tipo de cimento é pouco expressivo quando comparado ao dos outros tipos de cimentos normalizados no País. O cimento para poços petrolíferos (CPP) é regulamentado pela ABNT NBR 9831 (2006) e na sua composição não se observam outros componentes além do clínquer e do gesso para retardar o tempo de pega. No processo de fabricação do cimento para poços petrolíferos são tomadas precauções para garantir que o produto conserve as propriedades reológicas (plasticidade) necessárias nas condições de pressão e temperatura elevadas presentes a grandes profundidades, durante sua aplicação nos poços petrolíferos, segundo a ABNT NBR 9.831 (2006).

4.12.5 Cimento Portland Aluminoso

É composto de calcário e bauxita (mineral de alumínio) obtidos a altas temperaturas de fusão. Possui cor cinza escuro. Apresenta altos valores de resistência à compressão em poucos dias de idade, p. ex. 30 MPa em 6 horas e 40 MPa em 24 horas. Desprende grande quantidade de calor durante o processo de hidratação. Utilizado na produção de concretos refratários, segundo a ABNT NBR 13.847 (2012).

O Quadro 8 apresenta a nomenclatura dos principais tipos de cimento, com base nas normas técnicas da ABNT.

Quadro 8 - Nomenclatura dos cimentos Portland

Nome técnico		Sigla	Classe	Identificação do tipo e classe
Cimento Portland comum (NBR 5.732)	Cimento Portland comum	CP-I	25	CP-I-25
			32	CP-I-32
			40	CP-I-40
	Cimento Portland comum com adição	CP-I-S	25	CP-I-S-25
			32	CP-I-S-32
			40	CP-I-S-40
Cimento Portland composto (NBR 11.578)	Cimento Portland composto com escória	CP-II-E	25	CP-II-E-25
			32	CP-II-E-32
			40	CP-II-E-40
	Cimento Portland composto com pozolana	CP-II-Z	25	CP-II-Z-25
			32	CP-II-Z-32
			40	CP-II-Z-40
	Cimento Portland composto com filer	CP-II-F	25	CP-II-F-25
			32	CP-II-F-32
			40	CP-II-F-40
Cimento Portland de alto forno (NBR 5.735)		CP-III	25	CP-III-25
			32	CP-III-32
			40	CP-III-40
Cimento Portland pozolânico (NBR 5.736)		CP-IV	25	CP-IV-25
			32	CP-IV-32
Cimento Portland de alta resistência inicial (NBR 5.733)		CP-V-ARI	-	CP-V-ARI
Cimento Portland resistente aos sulfatos (NBR 5.737)		-	25 32 40	Sigla e classe dos tipos originais acrescidos do sufixo RS. Exemplo: CP-I-32RS, CP-II-F-32RS, CP-III-40RS etc
Cimento Portland de baixo calor de hidratação (NBR 13.116)		-	25 32 40	Sigla e classe dos tipos originais acrescidos do sufixo BC. Exemplo: CP-I-32BC, CP-II-F-32BC, CP-III-40BC etc
Cimento Portland branco (NBR 12.989)		CPB	25	CPB-25
			32	CPB-32
		40	CPB-40	
		CPB	-	CPB
Cimento para poços petrolíferos (NBR 9.831)		CPP	G	CPP - classe G

Fontes: ABCP, 2002

Os Quadros 9 e 10 apresentam os limites estabelecidos de exigências químicas, físicas e mecânicas para os diferentes tipos de cimento. As exigências químicas visam a limitar o teor de adições, a pré-hidratação e falhas no processo de fabricação, enquanto que as exigências físico-mecânicas garantem o desempenho mecânico e reológico quando da aplicação em pastas, argamassas e concretos (ABNT, 1991; ABCP 2002).

Quadro 9 - Exigências físicas e mecânicas dos cimentos Portland

Tipo de cimento Portland	Classe	Finura		Tempos de pega		Expansibilidade		Resistência à compressão				
		Resíduo na peneira 75 mm (%)	Área específica (m ² /kg)	Início (h)	Fim (h)	A frio (mm)	A quente (mm)	1 dia (MPa)	3 dias (MPa)	7 dias (MPa)	28 dias (MPa)	91 dias (MPa)
CP-I	25	≤ 12,0	≥ 240	≥ 1	≤ 10 ⁽¹⁾	≤ 5 ⁽¹⁾	≤ 5	-	≥ 8,0	≥ 15,0	≥ 25,0	-
	32		≥ 260						≥ 10,0	≥ 20,0	≥ 32,0	
CP-I-S	40	≤ 10,0	≥ 280						≥ 15,0	≥ 25,0	≥ 40,0	
CP-II-E	25	≤ 12,0	≥ 240	≥ 1	≤ 10 ⁽¹⁾	≤ 5 ⁽¹⁾	≤ 5	-	≥ 8,0	≥ 15,0	≥ 25,0	-
	32		≥ 260						≥ 10,0	≥ 20,0	≥ 32,0	
CP-II-Z	32								≥ 15,0	≥ 25,0	≥ 40,0	
CP-II-F	40	≤ 10,0	≥ 280									
CP-III ⁽²⁾	25	≤ 8,0	-	≥ 1	≤ 12 ⁽¹⁾	≤ 5 ⁽¹⁾	≤ 5	-	≥ 8,0	≥ 15,0	≥ 25,0	≥ 32,0 ⁽¹⁾
	32								≥ 10,0	≥ 20,0	≥ 32,0	≥ 40,0 ⁽¹⁾
	40								≥ 12,0	≥ 23,0	≥ 40,0	≥ 48,0 ⁽¹⁾
CP-IV ⁽²⁾	25	≤ 8,0	-	≥ 1	≤ 12 ⁽¹⁾	≤ 5 ⁽¹⁾	≤ 5	-	≥ 8,0	≥ 15,0	≥ 25,0	≥ 32,0 ⁽¹⁾
	32								≥ 10,0	≥ 20,0	≥ 32,0	≥ 40,0 ⁽¹⁾
CP-V-ARI		≤ 6,0	≥ 300	≥ 1	≤ 10 ⁽¹⁾	≤ 5 ⁽¹⁾	≤ 5	≥ 14,0	≥ 24,0	≥ 34,0	-	-

(1) Ensaio facultativo

(2) Outras características podem ser exigidas, como calor de hidratação, inibição da expansão devida a relação álcali-agregado, resistência a meios agressivos, tempo máximo de início de pega.

Fonte: ABCP, 2002

Quadro 10 - Exigências químicas dos cimentos Portland

Tipo de cimento Portland	Resíduo insolúvel (%)	Perda ao fogo (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	CO ₂ (%)	S (%)
CP-I	≤ 1,0	≤ 2,0	≤ 6,5	≤ 4,0	≤ 1,0	-
CP-I-S	≤ 5,0	≤ 4,5			≤ 3,0	-
CP-II-E	≤ 2,5	≤ 6,5	≤ 6,5	≤ 4,0	≤ 5,0	-
CP-II-Z	≤ 16,0				≤ 5,0	-
CP-II-F	≤ 2,5					-
CP-III	≤ 1,5	≤ 4,5	-	≤ 4,0	≤ 3,0	≤ 1,0 ⁽¹⁾
CP-IV ^{(2) (3)}	⁽⁴⁾	≤ 4,5	≤ 6,5	≤ 4,0	≤ 3,0	-
CP-V-ARI	≤ 1,0	≤ 4,5	≤ 6,5	≤ 3,5 ≤ 4,5 ⁽⁵⁾	≤ 3,0	-

(1) Ensaio Facultativo

(2) A atividade pozolânica do cimento, determinada conforme a NBR 5753, deve ser positiva

(3) A atividade do material pozolânico, determinada conforme a NBR 5752, deve ser maior que 75%

(4) O teor de material pozolânico deve ser determinado pelo ensaio de resíduo insolúvel

(5) O teor de SO₃ igual a 3,5% aplica-se quando C₃A ≤ 8,0 e 4,5% quando C₃A ≥ 8,0%

Fonte: ABCP, 2002

4.13 Influência dos tipos de cimento nas argamassas e concretos

O Quadro 11 mostra, de forma simplificada, de que maneira os diversos tipos de cimento agem sobre as argamassas e concretos de função estrutural com eles constituídos (ABCP, 2002).

Quadro 11 - Influência dos tipos de cimentos nas argamassas e concretos

Propriedade	Tipo de Cimento Portland						
	Comum e Composto	Alto forno	Pozolânico	Alta Resistência Inicial	Resistente aos Sulfatos	Branco Estrutural	Baixo Calor de Hidratação
Resistência à compressão	Padrão	Menor nos primeiros dias e maior no final da cura	Menor nos primeiros dias e maior no final da cura	Maior nos primeiros dias	Padrão	Padrão	Menor nos primeiros dias e padrão no final da cura
Calor gerado na reação do cimento com a água	Padrão	Menor	Menor	Maior	Padrão	Maior	Menor
Impermeabilidade	Padrão	Maior	Maior	Padrão	Padrão	Padrão	Padrão
Resistência aos agentes agressivos (água do mar e de esgotos)	Padrão	Maior	Maior	Menor	Maior	Menor	Maior
Durabilidade	Padrão	Maior	Maior	Padrão	Maior	Padrão	Maior

Fonte: ABCP, 2002

As influências assinaladas no Quadro 11 são relativas, podendo-se ampliar ou reduzir seu efeito sobre as argamassas e concretos, através de aumento ou diminuição da quantidade de seus componentes, sobretudo a água e o cimento. As características dos demais componentes, que são principalmente os agregados (areia, pedra britada, pó de pedra etc.), também poderão alterar o grau de influência, sobretudo se contiverem matérias orgânicas (folhas, raízes etc.). Finalmente, pode-se usar aditivos químicos para reduzir certas influências ou aumentar o efeito de outras, quando desejado ou necessário (ABCP, 2002).

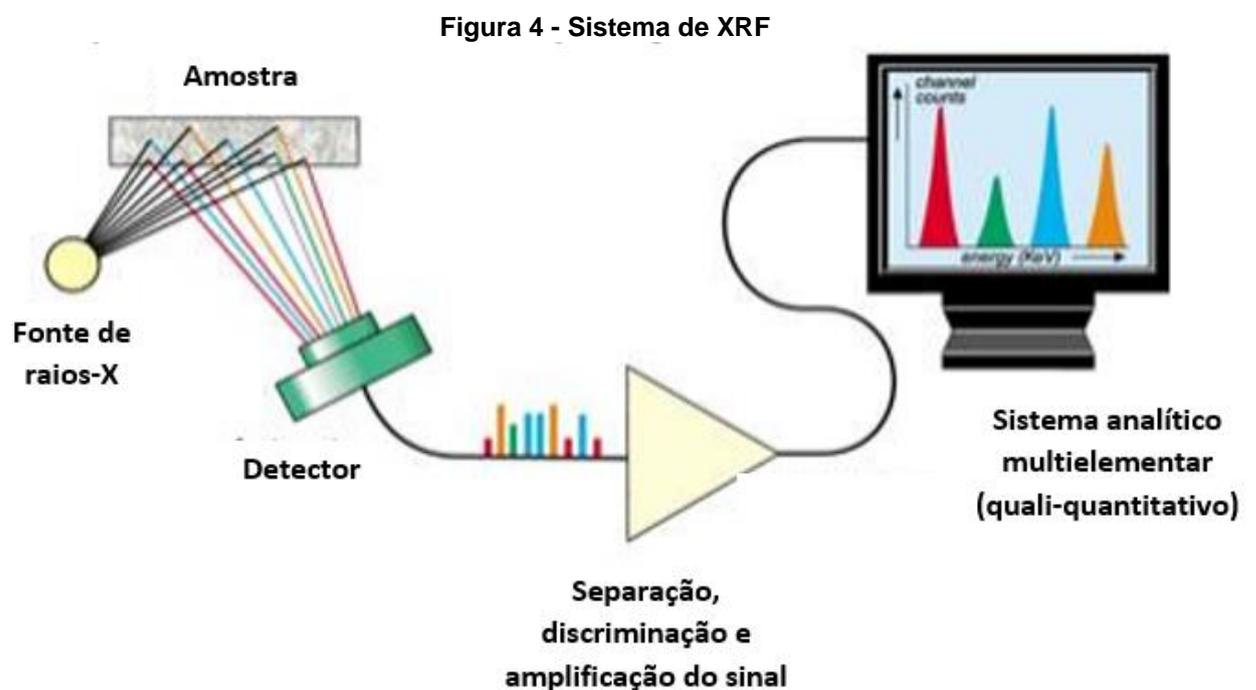
Tudo isso leva à conclusão de que é necessário estudar a dosagem ideal dos componentes das argamassas e concretos a partir do tipo de cimento escolhido ou disponível na praça, de forma a estabelecer uma composição que dê o melhor resultado ao menor custo. As dosagens devem obedecer a métodos racionais

comprovados na prática e que respeitem as normas técnicas aplicáveis e o uso dos aditivos deve seguir as instruções do seu fabricante (ABCP, 2002).

Além disso, é absolutamente fundamental fazer corretamente o adensamento e a cura das argamassas e dos concretos. O adensamento e a cura malfeitos são as principais causas de defeitos e problemas que surgem nas argamassas e nos concretos, como a baixa resistência, as trincas e fissuras, a corrosão da armadura etc. O bom adensamento é obtido através de uma vibração adequada. O principal cuidado que se deve tomar para obter uma cura correta é manter as argamassas e os concretos úmidos após a pega, molhando-os com uma mangueira ou com um regador, ou então cobrindo-os com sacos molhados (de aniagem ou do próprio cimento), ou até colocando tábuas ou chapas de madeira molhadas sobre a superfície, de modo a impedir a evaporação da água por ação do vento e do calor do sol durante um período mínimo de sete dias (ABCP, 2002).

5 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A Fluorescência de raios-X (XRF) é um tipo de análise multielementar que consiste na leitura espectrométrica dos raios-X característicos provenientes da excitação dos átomos de uma amostra, conforme Figura 4. Esta técnica qualitativa e quantitativa permite identificar e estabelecer a proporção dos elementos de maneira não destrutiva, viabilizando a empregabilidade nas mais diversas áreas (ESTEVA, 2005; PARREIRA, 2006).

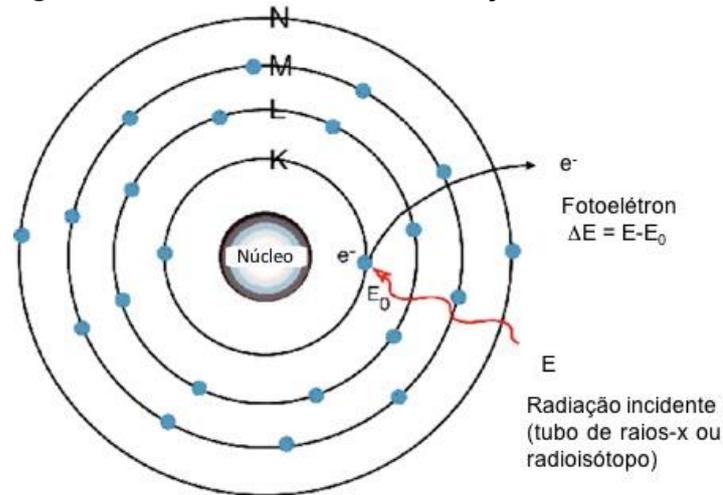


Fonte: Adaptado de PANalytical. **The Use of EDXRF for Pharmaceutical Material Elemental Analysis**. Disponível em:

<<http://www.americanlaboratory.com/Media/20/Document/The%20Use%20of%20EDXRF%20for%20Pharmaceutical%20Material%20Elemental%20Analysis.pdf>>. Acesso em: 20 fev. 2016.

Para que ocorram as transições eletrônicas que originarão os raios-X característicos é necessário retirar os elétrons das camadas mais internas do átomo, as chamadas camadas K, L, M, através da incidência de um feixe de radiação sobre a amostra analisada, conforme Figura 5. Este feixe de raios-X de excitação pode ser produzido por aceleradores de elétrons, por fontes portáteis de raios-X ou por radiação gama oriundas de fontes radioativas (SÁNCHEZ et al., 2008; PARREIRA, 2006).

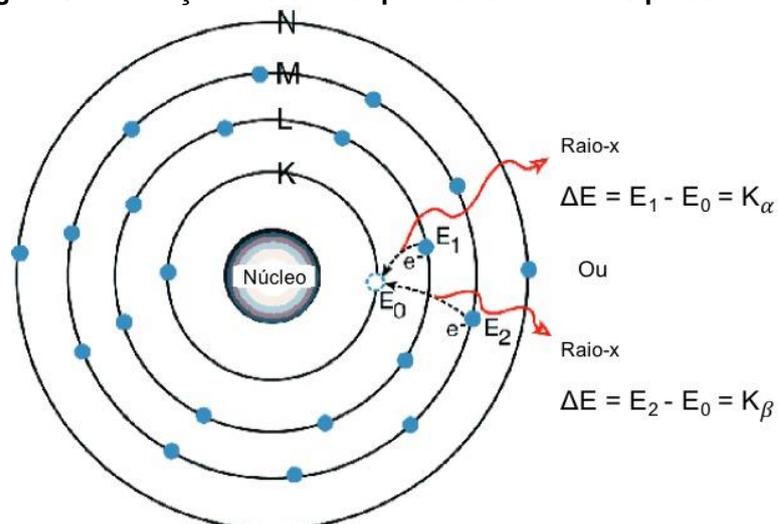
Figura 5 - Incidência do feixe de radiação sobre o elétron.



Fonte: Adaptado de AMPTEK. Disponível em: <<http://www.amptek.com/xrf/>>. Acesso em: 01 fev. 2016.

Quando estas transições são provocadas, os elétrons superiores tendem a realizar um salto quântico para preencher o espaço deixado, com isso o átomo emite um raio-X, denominado característico, que tem energia muito bem definida, conforme a Figura 6. O raio-X, que é característico de cada elemento químico que o emitiu, é detectado por um detector que possui alta resolução em energia, conseguindo com isso, separar os raios-X característicos dos diferentes elementos emissores, permitindo assim a identificação e quantificação dos elementos químicos presentes na amostra. Esta técnica é denominada Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF) (CLETO, 2013).

Figura 6 - Ilustração dos saltos quânticos realizados pelos elétrons.



Fonte: Adaptada de AMPTEK. Disponível em: <<http://www.amptek.com/xrf/>>. Acesso em: 01 fev. 2016.

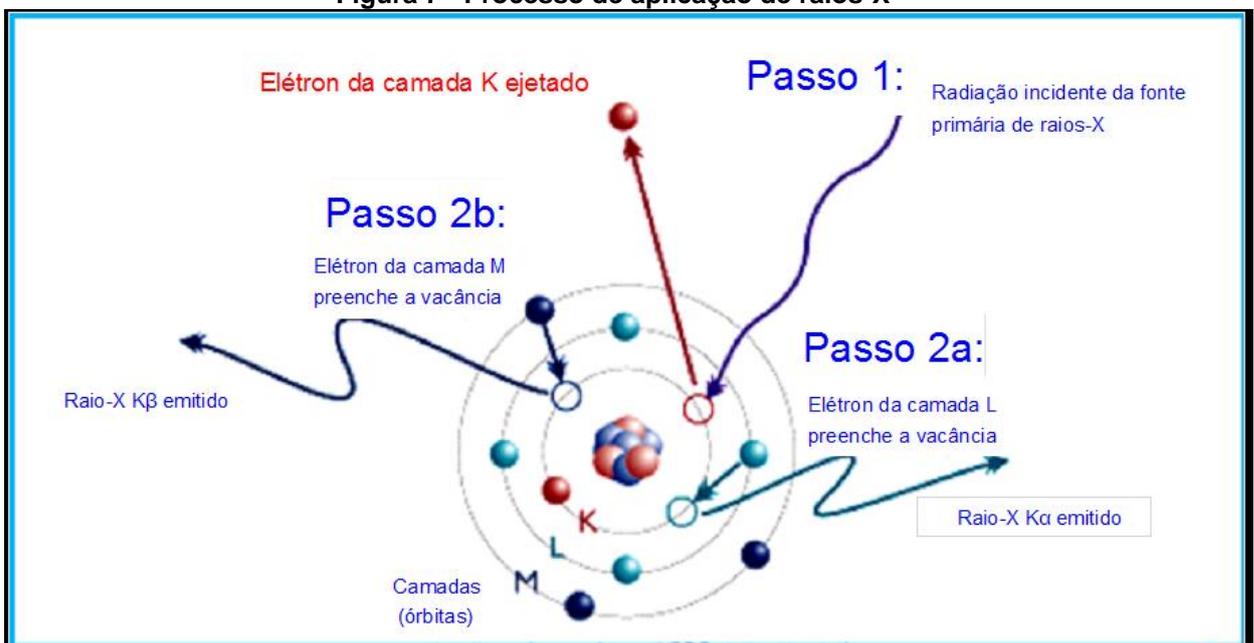
A técnica da fluorescência de raios-X pode ser resumida nas seguintes etapas:

Passo 1 - Quando um fóton de raio-X com energia suficiente colide com um átomo, ele pode arrancar elétrons das camadas inferiores deste, como por exemplo da camada K;

Passo 2 – Um elétron da camada L preenche a vacância da camada K. Como o elétron da camada L tem energia maior que o da camada K, o excesso de energia é liberado na forma de um raio-X característico denominado K_{α} . A energia deste raio-X é igual a diferença de energia entre estas duas camadas;

Passo 3 – O átomo pode preencher a vacância da camada K, com um elétron vindo da camada M, neste caso é emitido um raio-X característico denominado K_{β} , tendo energia igual a diferença de energia entre as duas camadas. Se o elétron viesse da camada N o raio-X característicos receberia o nome de K_{γ} , conforme mostrado na Figura 7 (<<http://oxford-labs.com/x-ray-fluorescence/the-basic-process/>>. Acesso em 29 abr. 2016).

Figura 7 - Processo de aplicação de raios-X



Fonte: Imagem modificada de: <<http://oxford-labs.com/x-ray-fluorescence/the-basic-process/>>. Acesso em 29 abr. 2016

Segundo NASCIMENTO FILHO (1999), para haver produção de raios-X característicos há necessidade de se retirar elétrons localizados nas camadas mais internas dos átomos, por exemplo da camada K, e para isto a energia mínima deve ser superior a energia de ligação do elétron nessa camada, denominada energia de

ligação eletrônica ou também de corte de absorção. Esta energia pode ser obtida de forma aproximada para os elétrons das camadas K e L, usando-se a relação abaixo:

$$E = 13,65 \frac{(Z - b)^2}{n^2}$$

Onde:

E = energia de ligação eletrônica (keV),

Z = número atômico do elemento emissor dos raios-X,

b = constante de Moseley, com valores iguais a 1 e 7,4, para as camadas K e L, respectivamente.

n = no quântico principal do nível eletrônico (n = 1 para camada K, n = 2 para camada L).

Segundo a Lei de Moseley, a energia E_{mn} de cada transição de uma camada m para outra n é proporcional ao quadrado do número atômico. Esta relação foi proposta por Moseley, conforme mostrado abaixo:

$$E_{mn} = R_H \cdot (Z - \sigma)^2 \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Sendo R_H a constante de Rydberg e σ uma constante que depende da quantidade de elétrons presentes no átomo, denominada blindagem eletrônica. A lei de Moseley é válida aproximadamente para o intervalo de número atômico entre $22 > Z > 35$. No caso de uma transição da camada L para a camada K, ou seja, com emissão de um raio-X característico K_α , temos $m=2$ e $n=1$, neste caso a lei de Moseley pode ser escrita como:

$$E_{21} = \frac{3}{4} \cdot R_H \cdot (Z - \sigma)^2$$

Considerando os valores para R_H e σ mostrados na Tabela 6, se calcularmos o valor da energia do raio-X característico, por exemplo, para a transição K_α do elemento Ferro ($Z=26$), encontramos o valor $E = 6,375$ keV, muito próximo do valor medido que

é $E=6,403$ keV. A Tabela 7 mostra o valor obtido para a energia dos raios-X característicos para outros elementos.

Tabela 6 - Valores de raio-X característico para o ferro (Z=26)

	Valores teóricos	Valores experimentais
$R_{HK\alpha}$ (eV)	13,60	$13,90 \pm 0,20$
$R_{HK\beta}$ (eV)	13,60	$13,53 \pm 0,10$
$\sigma_{K\alpha}$	1,00	$1,23 \pm 0,10$
$\sigma_{K\beta}$	1,00	$1,78 \pm 0,10$

Fonte: NASCIMENTO FILHO,1999

Tabela 7 - Valores calculados para a energia dos raios-X característicos de alguns elementos

Elemento	Z	$K\alpha$ (Calculado) (keV)	$K\alpha$ (Medido) (keV)
Alumínio	13	1,47	1,48
Cloro	17	2,61	2,62
Cálcio	20	3,68	3,69
ferro	26	6,37	6,4
Níquel	28	7,43	7,47
Bromo	35	11,79	11,92

Fonte: Elaboração própria

Os raios-X característicos, uma vez produzidos precisam chegar ao detector para serem medidos. Para isso precisam escapar da amostra e não podem ser absorvidos no percurso até o detector. A absorção é governada pela lei de Lambert-Beer.

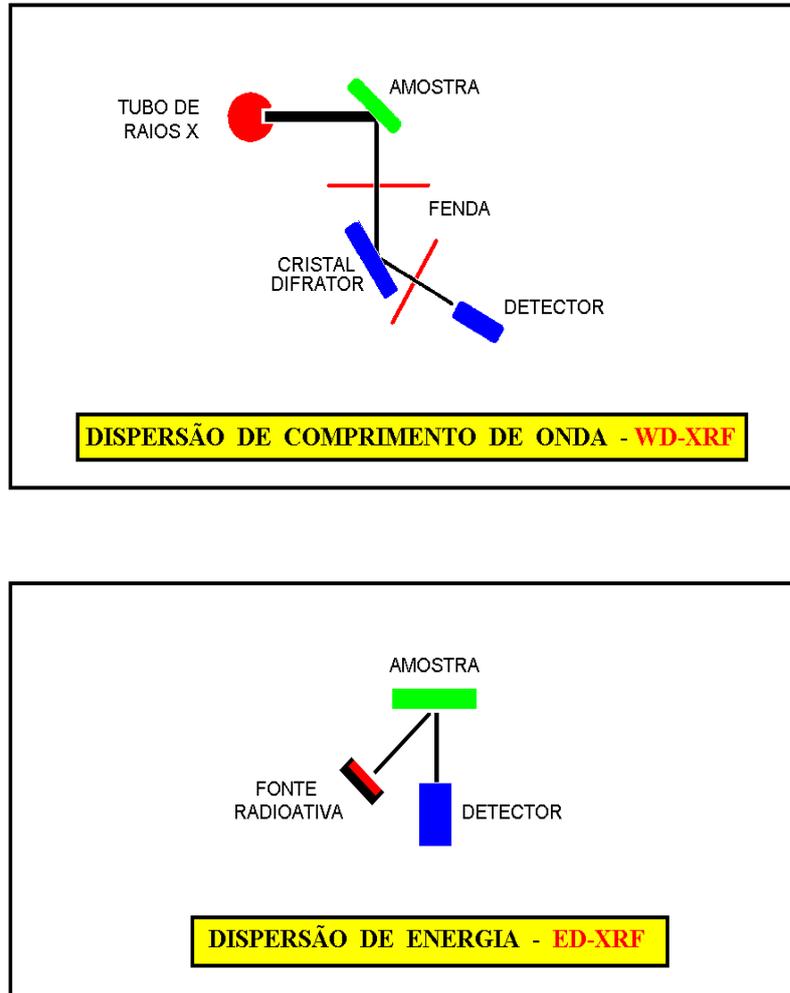
$$I = I_0 e^{-\mu \cdot x}$$

Sendo: I_0 a radiação incidente (cps), I a radiação que chega ao detector (cps), μ o coeficiente de atenuação de linear (cm^{-1}) e x a espessura da amostra (cm).

Os métodos de dispersão usados na maioria dos espectrômetros de raios-X podem ser classificados em duas categorias: dispersão por comprimento de onda (WDXRF) e dispersão de energia (EDXRF), também chamado de não dispersivo. No método dispersão por comprimento de onda (WDXRF) os raios-X característicos são selecionados por um cristal difrator de acordo com seus comprimentos de onda, obedecendo a lei de Bragg da difração. Neste caso, o comprimento de onda

selecionado ou difratado pode ser calculado pela equação da lei de Bragg (NASCIMENTO FILHO, 1999). Esquemáticamente essas duas variantes da XRF podem ser apresentadas esquematicamente conforme mostrado na Figura 8.

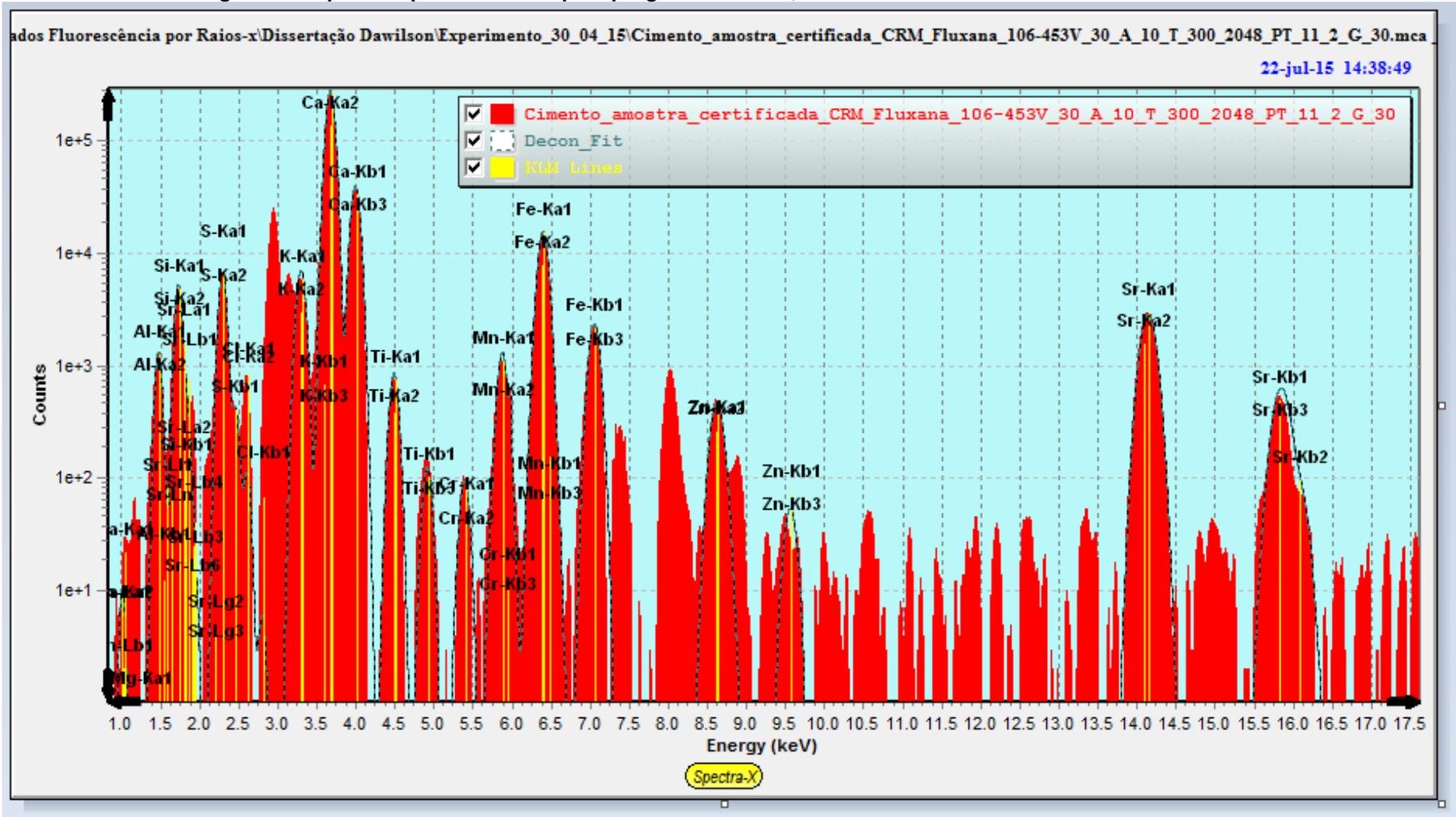
Figura 8 - Desenhos esquemáticos mostrando as duas variantes da XRF



Fonte: NASCIMENTO FILHO, 1999

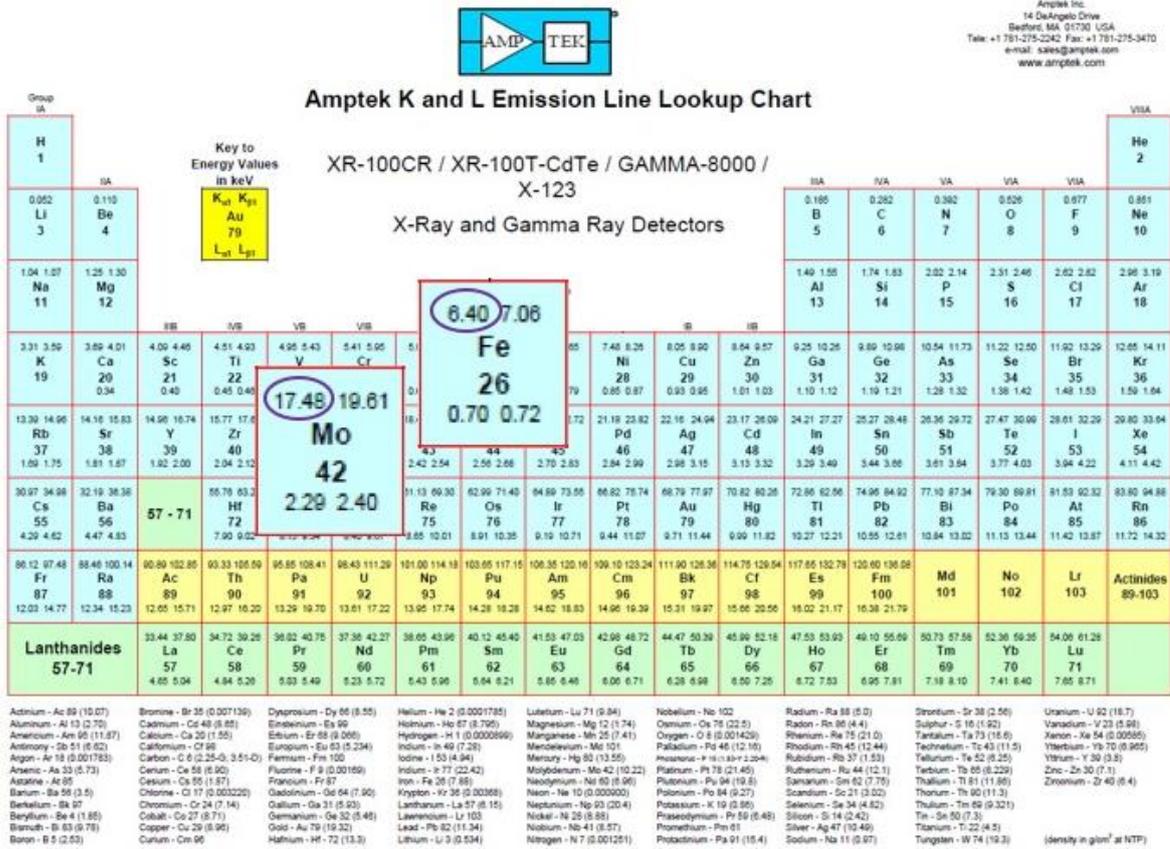
A Figura 9 mostra um espectro obtido com a variante EDXRF para uma amostra de cimento.

Figura 9 - Espectro típico fornecido pelo programa XRF-EP, obtido de uma amostra de cimento certificada



Fonte: POLES, 2016

Figura 10 - Tabela periódica com valores de raios-X característicos



Fonte: Adaptada de AMPTEK. Disponível em: <<http://www.amptek.com/pdf/xraychrt.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2016.

A concentração dos diferentes elementos presentes numa amostra pode ser obtida através da variante EDXRF, usando-se a equação dos parâmetros fundamentais.

$$I = S.C.A$$

Onde:

I é a intensidade dos raios-X característicos (cps);

C é a concentração (µg/g);

S é a sensibilidade elemental do sistema experimental (cps/g.cm²);

A é o fator de absorção, considerado 1 para filmes finos.

A concentração de determinado elemento pode ser obtida, se conhecemos a concentração e a sensibilidade do sistema para detectar um elemento padrão (p), inserido na amostra, ou seja:

$$C_i(z) = \frac{I_i(z)}{I_p} \cdot \frac{C_p}{S_i(z)}$$

Onde:

$C_i(z)$ é a concentração do elemento de interesse (com número atômico Z);

C_p é a concentração do elemento padrão usado;

$I_i(z)$ é a intensidade da linha de raios-X característicos do elemento de interesse;

I_p é a intensidade da linha de raios-X característicos do elemento padrão;

$S_i(z)$ é a sensibilidade do sistema para medir raios-X característicos emitidos pelo elemento i em relação ao elemento padrão (podendo ser maior, menor ou igual a 1).

Algumas considerações sobre o que podemos medir com detectores de Si e sistemas que trabalham em ar usando a variante EDXRF, segundo OLIVEIRA JR, (2016):

- a) Elementos Orgânicos (H, C, N, O): Não produzem raios-X característicos com energia suficiente para chegar ao detector e produzir um pico no espectro de fluorescência.
- b) Elementos com baixo Z (Cl, Ar, K, Ca): Produzem apenas raios-X característicos do tipo K. Os raios-X do tipo L possuem energia muito baixa e não conseguem atravessar a camada de ar que separa a amostra do detector e penetrar no detector para produzir um pico no espectro de fluorescência.
- c) Elementos com alto Z (Ba, Hg, Pb, U): A energia de ligação dos elétrons na camada K destes elementos é muito alta e seria necessário alta energias de excitação para remover estes elétrons, não sendo possíveis com as fontes de raios-X portáteis. Por isso, para estes elementos só conseguimos medir os raios-X característicos do tipo L.
- d) Elementos com Z intermediário: Fornecem raios-X característicos tanto da linha K como da linha L.
- e) A XRF é uma técnica quali-quantitativa baseada nas intensidades dos raios-X característicos (número de raios-X detectados por unidade de tempo) emitidos pelos elementos que constituem a amostra, podendo detectar raios-X característicos do elemento Al ao Fm, independente da forma química, tendo sensibilidade para detectar elementos a partir de 1 ppm. Dentre as suas

variantes, a EDXRF é a mais utilizada por ser de simples implementação, rápida, não exigir preparação especial das amostras e ser não destrutiva.

6 MATERIAL E MÉTODOS

Doze amostras de cimento CP-II foram utilizadas para a realização deste estudo. As amostras foram obtidas de distribuidores de cimento da região de Sorocaba, Estado de São Paulo, considerando-se somente embalagens novas e lacradas, em tamanho conforme disponível pela marca, variando entre 25 kg e 50 kg. As embalagens foram armazenadas em local seco e limpo para retirada das quantidades necessárias aos estudos. Foi retirada de cada embalagem, uma amostra de forma aleatória, para cada uma das doze amostras de cimento, individualmente, para realização da análise de EDXRF. As análises foram realizadas no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade de Sorocaba (LAFINAU). Para os ensaios de compressão de corpos de prova de argamassa, foi retirada uma amostra aleatória de cada embalagem de cimento para cada uma das doze marcas de cimento. Os procedimentos de separação e pesagem das amostras, bem como os testes de resistência para esta etapa foram realizados no Laboratório de Materiais de Construção Civil da Universidade de Sorocaba.

6.1 Separação das amostras para as medidas de fluorescência

Doze amostras de cimento CP-II foram separadas em embalagens do tipo coletor universal, com capacidade de 80 mL, uma a uma, individualmente, no Laboratório de Materiais de Construção Civil da Universidade de Sorocaba. Cada amostra de cimento foi coletada diretamente da embalagem utilizando-se o coletor universal, o qual foi lacrado, limpo e identificado com o número da amostra, marca e tipo do cimento. Após a coleta de todas as amostras, estas foram transportadas até o Laboratório de Física Nuclear aplicada da Universidade de Sorocaba para a realização da análise de EDXRF. Para cada amostra de cimento foram realizadas quatro medidas de fluorescência.

6.2 Separação das amostras para os testes de resistência

Doze amostras de cimento CP-II foram separadas e colocadas em embalagens plásticas de polietileno, descartável, com capacidade de 5 litros cada uma. As amostras de cimento foram coletadas diretamente da embalagem original, colocados em sacos plásticos e rotuladas.

Para esta etapa, foi utilizada balança de precisão da marca Urano US 20/2 POP S, capacidade 20 kg e escala 2 g para a pesagem do material, na quantidade necessária para a realização dos ensaios. Após definida a quantidade, os sacos de polietileno foram lacrados, externamente limpos e identificados com o número da amostra, marca e tipo do cimento. Após a coleta de todas as amostras, estas foram armazenadas em local seco e fresco até a realização da mistura da argamassa e moldagem dos corpos de prova. O procedimento de coleta se repetiu para as doze amostras de cimento.

Foi utilizado como agregado miúdo areia normal, adquirida do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). Foram utilizadas areia normal grossa, normal média grossa, normal média fina e normal fina, retidas nas peneiras 1,2 mm, 0,6 mm, 0,3 mm e 0,15 mm respectivamente, sendo misturadas manualmente 1.872 g de cada uma até homogeneização. Para cada um dos quatro tipos de areia, foram separadas doze amostras, em quantidades determinadas para a realização dos ensaios. Estas foram coletadas diretamente da embalagem original, acondicionadas em sacos de polietileno limpos, utilizando-se concha de metal e balança digital para a pesagem do material. Após definida a quantidade, o saco de polietileno foi lacrado e identificado com o número da amostra, marca e tipo da areia. Após a coleta de todas as amostras, estas foram armazenadas em local seco e fresco até a realização da mistura da argamassa e moldagem dos corpos de prova.

A água utilizada para mistura e amassamento das argamassas, foi coletada diretamente do Laboratório de Materiais de Construção Civil da Universidade de Sorocaba, a qual foi qualificada através de análise físico-química feita por empresa especializada, sendo o resultado da análise apresentado no ANEXO B. Foram utilizados galões plásticos de 5 litros para a coleta da água e balança digital para a pesagem do material. Esta água foi coletada e quantificada em data próxima à moldagem dos corpos de prova.

Para cada amostra de cimento, foram confeccionados 20 corpos de prova empregando-se cimento, água e areias grossa, média grossa, média fina e fina, em quantidades apresentadas na Tabela 8, com os quais foram realizados ensaios mecânicos de compressão em quadruplicada, aos 01, 03, 07, 28 e 91 dias, totalizando, portanto, 240 corpos de prova ensaiados.

Tabela 8 - Quantidades de materiais empregados no preparo de 20 corpos de prova

materiais utilizados	quantidade (g)
Cimento	2.496,0 ± 0,4
Água	1.200,0 ± 0,2
Areia normal grossa - nº 16 # 1,2 mm	1.872,0 ± 0,3
Areia normal média grossa - nº 30 # 0,6 mm	1.872,0 ± 0,3
Areia normal média fina - nº 50 # 0,3 mm	1.872,0 ± 0,3
Areia normal fina - nº 100 # 0,15 mm	1.872,0 ± 0,3

Fonte: Elaboração própria

6.3 Procedimento de separação das amostras

Para a análise das amostras de cimento através de EDRXF, foram utilizadas as doze amostras de cimento CP-II obtidas. As amostras foram separadas em embalagens do tipo coletor universal de 80 mL, descartáveis, composto de resinas termoplásticas. Cada embalagem de cimento lacrada, com quantidade variando entre 25 kg e 50 kg, foi aberta para a retirada da amostra. Foi aberta a embalagem lacrada do coletor universal e, diretamente com este, foi coletada uma porção de 50 g de cimento suficiente para preencher o coletor. Após esta coleta, foi retirado o excesso de amostra da borda do coletor e colocada a tampa, vedando-se a amostra. Esta embalagem com a amostra foi externamente limpa com papel descartável e identificada com o número da amostra, marca e tipo do cimento, conforme Quadro 13 e Figura 11. O procedimento foi repetido para as 12 amostras analisadas.

Quadro 13 - Marcas e tipos das amostras de cimento utilizadas

Amostra	Cimento	
	Tipo	Marca
2.1	CP-II-E-32	Tupi
2.2	CP-II-E-32	Campeão
2.3	CP-II-F-32	Supremo
2.4	CP-II-E-32	Nacional
2.5	CP-II-E-32	Uau
2.6	CP-II-Z-32	Ribeirão (A)
2.7	CP-II-E-32RS	Nassau
2.8	CP-II-E-32	Cauê
2.9	CP-II-Z-32	Votoran (A)
2.10	CP-II-E-32	Holcim
2.11	CP-II-E-32	Ribeirão (B)
2.12	CP-II-E-32	Votoran (B)

Fonte: Elaboração própria

Figura 11 - Amostras de cimento utilizadas para os ensaios de EDXRF



Fonte: Elaboração própria

Para a coleta e acondicionamento das amostras de cimento destinadas à moldagem dos corpos de prova, foram utilizadas embalagens do tipo saco de polietileno transparente, descartável, com capacidade de 5 litros cada. Foi coletada a amostra de cimento da embalagem original, logo após a coleta da amostra anterior para realização do ensaio de EDXRF. Esta coleta foi realizada com auxílio de concha em metal e balança digital para a pesagem das amostras. Foi colocado o cimento dentro do saco de polietileno, em quantidade de 2.496 g, quantidade exata e suficiente para moldagem dos corpos de prova necessários. Após a coleta desta amostra de cimento, foi fechado e vedado o saco de polietileno para armazenamento do cimento, identificado o número da amostra, marca e tipo do cimento, conforme Quadro 14. A

embalagem original do cimento foi fechada e lacrada para utilização como contraprova, caso necessário. Esta coleta foi repetida para as demais amostras de cimento até totalizar as doze marcas. Antes de cada coleta das amostras, foi realizada a limpeza do local e higienização das mãos, a fim de evitar a contaminação cruzada entre as amostras.

Para a coleta e acondicionamento das areias normalizadas, igualmente, foram utilizadas embalagens do tipo saco de polietileno transparente, descartável, com capacidade de 5 litros cada. Foram coletadas 12 (doze) amostras de cada tipo de areia simultaneamente. Antes de cada coleta das próximas amostras, foi feita a limpeza do local e higienização das mãos e para evitar a contaminação entre as amostras.

Inicialmente, para cada embalagem lacrada de areia normal, conforme mostra a Figura 12 para a areia grossa, no. 16, retida na peneira malha # 1,2 mm, com 25 kg, obtida do IPT.

Figura 12 - Embalagem de 25 kg de areia normal grossa, nº 16, retina na peneira # 1,2 mm, obtida do IPT



Fonte: Elaboração própria

Desta, foram retiradas 12 amostras de areia, em quantidade de 1.872 gramas cada uma, de forma a permitir a moldagem dos corpos de prova em argamassa em quantidade suficiente para os 20 corpos de prova, para cada tipo de areia, conforme Tabela 9. Todas as amostras foram devidamente rotuladas.

Tabela 9 - Tipos e quantidades das amostras de areias utilizadas para produção de 20 corpos de prova

Areias utilizadas	Peneira		Quantidade (g)
	nº	#	
Areia normal grossa	16	1,2	1.872,0 ± 0,3
Areia normal média grossa	30	0,6	1.872,0 ± 0,3
Areia normal média fina	50	0,3	1.872,0 ± 0,3
Areia normal fina	100	0,15	1.872,0 ± 0,3

Fonte: Elaboração própria

Para a produção cada amostra de argamassa foi utilizado 1.200 g de água na temperatura ambiente. Os parâmetros físico-químicos das amostras de água estão demonstrados no ANEXO B.

6.4 Procedimento para mistura das amostras e preparo dos corpos de prova

A argamassa para a moldagem dos corpos de prova usando as diferentes marcas de cimento, diferentes tipos de areia e água foi feito seguindo o traço determinado a partir da ABNT NBR 7215, sendo 1 (uma) parte de cimento para 3 (três) partes de areia e relação água/cimento de 0,48. Os quatro tipos de areia foram misturados manualmente em saco de polietileno transparente, descartável, com capacidade de 5 litros cada, até apresentar uma uniformidade visual, de forma que esta mistura pudesse ser utilizada no preparo dos corpos de prova.

Preparou-se as 20 unidades de moldes para corpos de prova com diâmetro de 50 mm e altura de 100 mm cada um. Foi aplicado desmoldante de origem mineral em todos os moldes e colocados sobre uma base metálica nivelada e apoiada sobre uma placa de isopor com espessura de 10 mm. Deixou-se os moldes prontos, conforme Figura 13, para receberem a argamassa devidamente misturada.

Figura 13 - Moldes dos corpos de prova preparados para o lançamento da argamassa



Fonte: Elaboração própria

Utilizando-se uma furadeira marca Bosch, modelo GSB-20-2, com 3.000 RPM, acoplada a um misturador metálico para argamassa (Figura 14), em um cilindro com 400 mm de comprimento e 150 mm de diâmetro, feito de tubo de PVC, tampado em uma das extremidades (Figura 15), iniciou-se a mistura mecânica desses materiais para a produção da argamassa.

Figura 14 - Misturador de argamassa



Fonte: Elaboração própria

Figura 15 - Recipiente para a mistura de argamassa

Fonte: Elaboração própria

Com todas as ferramentas para a mistura mecânica limpas e secas, colocou-se inicialmente o volume integral de água no tubo para a mistura. Com a furadeira acionada, iniciou-se a contagem de tempo juntamente com a colocação do cimento, gradativamente, até despejar sua totalidade em 30 segundos. Prosseguiu-se a mistura da água com o cimento por mais 30 segundos e, em seguida, iniciou-se a colocação das areias, mantendo-se a furadeira acionada. Colocou-se as areias gradativamente, até despejar sua totalidade em 4 minutos. Manteve-se a mistura das areias com a água e cimento por mais 4 minutos, totalizando 9 minutos de mistura da argamassa, desde o contato inicial do cimento com a água até a conclusão da mistura das areias. Imediatamente, despejou-se a argamassa misturada em um saco de polietileno transparente, descartável e limpo para iniciar o seu lançamento nos moldes para os corpos de prova. O lançamento da argamassa foi realizado em 04 (quatro) camadas por molde, utilizando-se funil plástico e colher metálica para o preenchimento de cada camada de argamassa misturada. Com auxílio de haste metálica com 16 mm de diâmetro, foram aplicados 30 golpes por camada de argamassa, conforme Figura 16.

Figura 16 - Moldagem dos corpos de prova



Fonte: Elaboração própria

Encerrando-se a moldagem, foi dado acabamento na extremidade superior dos moldes, de maneira a permitir uma regularidade superficial nas amostras, conforme Figura 17.

Figura 17 - Corpos de prova nos moldes



Fonte: Elaboração própria

Ao se concluir a moldagem, os corpos de prova foram protegidos e cobertos com saco de polietileno transparente, descartável e limpo para manter a umidade e proteger mecanicamente as amostras. Após 24 horas do início da moldagem, os corpos de prova foram desmoldados e identificados por números, variando de 1 a 240, conforme Figura 18 e Quadro 14. Os quatro corpos de prova a serem rompidos com

1 dia de idade foram destinados à prensa e os demais foram colocados em recipientes para a cura úmida em água saturada de cal, até a data de rompimento, conforme Figura 19.

Figura 18 - Corpos de prova desformados após 24 horas da moldagem



Fonte: Elaboração própria

Quadro 14 - Identificação dos corpos de prova desformados

Amostra	Tipo	Marca	Quantidade de corpos de prova	Identificação dos corpos de prova
2.1	CP-II-E-32	Tupi	20 unidades	1 a 20
2.2	CP-II-E-32	Campeão	20 unidades	21 a 40
2.3	CP-II-F-32	Supremo	20 unidades	41 a 60
2.4	CP-II-E-32	Nacional	20 unidades	61 a 80
2.5	CP-II-E-32	Uau	20 unidades	81 a 100
2.6	CP-II-Z-32	Ribeirão (A)	20 unidades	101 a 120
2.7	CP-II-E-32RS	Nassau	20 unidades	121 a 140
2.8	CP-II-E-32	Cauê	20 unidades	141 a 160
2.9	CP-II-Z-32	Votoran (A)	20 unidades	161 a 180
2.10	CP-II-E-32	Holcim	20 unidades	181 a 200
2.11	CP-II-E-32	Ribeirão (B)	20 unidades	201 a 220
2.12	CP-II-E-32	Votoran (B)	20 unidades	221 a 240
2.1	CP-II-E-32	Tupi (réplica)	07 unidades	261 a 267

Fonte: Elaboração própria

Figura 19 - Cura úmida dos corpos de prova, imersos em água saturada de cal



Fonte: Elaboração própria

Este procedimento foi repetido integralmente para as 12 (doze) amostras de cimento, desde a separação dos materiais até a identificação numérica sequencial, totalizando as 240 amostras de corpos de prova.

6.5 Procedimento para rompimento dos corpos de prova e registro dos dados

Para cada uma das 12 (doze) marcas de cimento, foram realizados ensaios de resistência mecânica à compressão em idades de 01, 03, 07, 28 e 91 dias. Para cada idade de cada amostra de argamassa, foram ensaiados quatro corpos de prova, totalizando 20 corpos de prova por amostra.

Para o rompimento dos corpos de prova cilíndricos, foi utilizada prensa da marca Bovenau, modelo P10 ST, para 10 toneladas, Figura 20. Foi colocada proteção em neoprene de 3mm de espessura, tanto na parte inferior como na superior do corpo de prova.

Figura 20 - Prensa utilizada, marca Bovenau, modelo P10 ST



Fonte: Elaboração própria

Entre o êmbolo da prensa e o neoprene superior, foi colocada chapa metálica, conforme Figura 21.

Figura 21 - Detalhe do corpo de prova posicionado na prensa antes da aplicação da carga para rompimento



Fonte: Elaboração própria

O rompimento com 1 dia de idade foi realizado imediatamente após a desmoldagem dos corpos de prova. Aos demais, estes foram colocados em recipiente

com água saturada de cal e mantidos imersos completamente até a ocasião de sua ruptura. Conforme a ABNT NBR 7.215 (1996), as tolerâncias para ruptura dos corpos de prova, em relação à data e hora da moldagem, a contar do primeiro contato do cimento com a água, seguiu o Quadro 15.

Quadro 15 - Tolerância para tempo para ruptura de corpos de prova, segundo ABNT NBR 7215

Idade de ruptura	Tolerância
24 h	± 30 min
3 dias	± 1 h
7 dias	± 2 h
28 dias	± 4 h
91 dias	± 1 dia

Fonte: ABNT NBR 7.215, 1996

Os corpos de prova de cada amostra, a cada idade, foram rompidos as 04 réplicas em sequência. Os corpos de prova a serem ensaiados foram fotografados antes e depois de rompidos, conforme Figura 22. A evolução do carregamento da prensa até a ruptura teve o mostrador analógico filmado registrando-se o valor da carga aplicada à amostra no momento da ruptura. A prensa foi mantida estável e nivelada durante os ensaios de ruptura.

Figura 22 - Detalhe do corpo de prova na prensa antes e depois do rompimento



Fonte: Elaboração própria

A Figura 23 mostra o corpo de prova após o rompimento, já com a prensa, sem carga, na posição original e com a placa metálica retirada.

Figura 23 - Detalhe do corpo de prova solto na prensa depois do rompimento



Fonte: Elaboração própria

Os resultados dos ensaios foram lançados em planilha e calculada a resistência à compressão de cada amostra. O resultado à compressão em cada idade das amostras foi obtido através da média dos 04 resultados a cada idade e calculado o desvio padrão sobre estes. Este procedimento foi repetido para todas as 05 idades de todas as 12 amostras de cimento. 14 corpos de prova, além dos 240 descritos neste item, foram feitos sob condições semelhantes e rompidos na prensa utilizada neste trabalho e em prensas de empresas especializadas que prestam serviços nesta área, a fim de co-validarmos os valores de força de ruptura obtidos no equipamento utilizado neste ensaio.

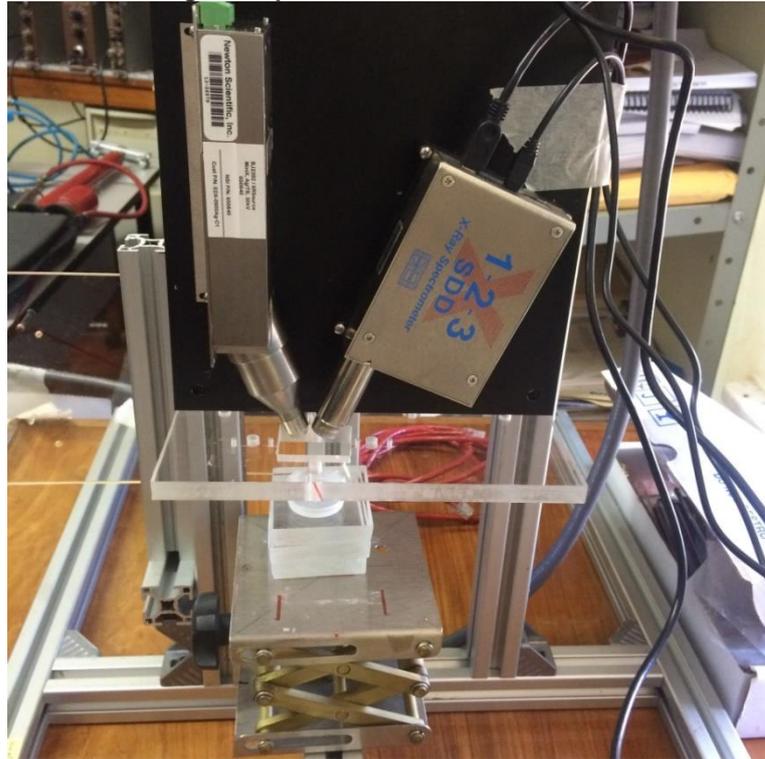
6.6 Descrição da Montagem Experimental para as medidas fluorescência de raios-X

O método analítico utilizado na caracterização elementar das amostras de cimento foi o de fluorescência de raios-X por dispersão em energia (EDXRF). A montagem experimental é mostrada na Figura 24. O laboratório utilizado foi o de Física Nuclear Aplicada da Uniso (LAFINAU), localizado na Universidade de Sorocaba (Uniso), sito a Rodovia Raposo Tavares km 92,5, Cidade Universitária Prof. Aldo

Vannucchi, 18023-000, Sorocaba, SP. As amostras de cimento foram transferidas para recipientes de polipropileno de aproximadamente 20 mm de diâmetro e 5 mm de profundidade.

Em seguida as amostras eram excitadas, usando-se fonte de raios-X com alvo de prata, fabricada pela empresa Amptek Inc., podendo ser operada na faixa de tensões entre 20 kV e 50 kV e no intervalo de corrente entre 5 e 200 μ A. Após a excitação das amostras, os raios-X característicos foram lidos e discriminados por um sistema de fluorescência comercializado pela empresa Amptek Inc., modelo X-123-SSD. O tempo de leitura de cada amostra foi de 900 segundos, a tensão e corrente de operação da fonte de raios-X foram ajustados para 30 kV e 10 μ A. Estes parâmetros foram escolhidos após análise da melhor configuração, que produzisse a melhor estatística na produção de raios-X característicos, dos elementos de interesse presentes nas amostras de cimento, com tempo de discriminação dos raios-X (tempo morto) que chegavam ao detector aceitável (menor que 30%). O sistema de fluorescência composta pela fonte de raios-X mais sistema de detecção eram ligados sempre com pelo menos 30 minutos antes do início das análises, a fim de estabilizar os sistemas eletrônicos e, por consequência, diminuir ruídos e flutuações dos componentes eletrônicos, garantindo assim tomadas de dados mais uniformes e confiáveis. Para cada amostra de cimento, foram realizadas quatro leituras de EDXRF. Este procedimento se repetiu para as doze amostras de cimento.

Figura 24 - Fotografia da montagem experimental do sistema de fluorescência utilizado



Fonte: Elaboração própria

Para calibração do equipamento, foram realizadas 4 medidas experimentais de EDXRF, nas mesmas condições de trabalho descritas acima, usando uma amostra de cimento Portland certificada, da marca Fluxana, FLX-CRM-106, conforme mostra a Figura 25.

Figura 25 - Amostra de cimento certificada usada na calibração do sistema de fluorescência



Fonte: Elaboração própria

A amostra certificada contém os seguintes compostos nas porcentagens indicados no Quadro 16.

Quadro 16 - Amostra certificada de cimento Portland FLX-CRM 106

Composto	Valor certificado (%)	Desvio (%)	Valor calculado em para cada elemento (%)
Al ₂ O ₃	5,70	0,04	O = 2,68 ± 0,02 Al = 3,02 ± 0,02
CaO	66,05	0,17	O = 18,84 ± 0,05 Ca = 47,21 ± 0,12
Cl	0,06	0,02	Cl = 0,05 ± 0,02
Fe ₂ O ₃	1,98	0,03	O = 0,59 ± 0,01 Fe = 1,38 ± 0,02
K ₂ O	0,86	0,04	O = 0,15 ± 0,01 K = 0,71 ± 0,04
MgO	0,96	0,02	O = 0,38 ± 0,01 Mg = 0,58 ± 0,01
Na ₂ O	0,12	0,02	O = 0,03 ± 0,01 Na = 0,09 ± 0,01
P ₂ O ₅	0,11	0,00	O = 0,06 ± 0,01 P = 0,05 ± 0,01
SiO ₂	20,29	0,09	O = 10,81 ± 0,05 Si = 9,48 ± 0,04
SO ₃	3,01	0,05	O = 1,80 ± 0,03 S = 1,20 ± 0,02
TiO ₂	0,27	0,00	O = 0,11 ± 0,01 Ti = 0,16 ± 0,01
Cr ₂ O ₃	0,01	0,00	O = 0,01 ± 0,01 Cr = 0,01 ± 0,01
Mn ₂ O ₃	0,16	0,01	O = 0,05 ± 0,01 Mn = 0,11 ± 0,01
ZnO	0,01	0,00	O = 0,01 ± 0,01 Zn = 0,01 ± 0,01
SrO	0,21	0,01	O = 0,03 ± 0,01 Sr = 0,17 ± 0,01
LOI	-2,06	-	Outros materiais

Fonte: Fornecido por FLUXANA GmbH & Co. KG, <http://www.fluxana.com/reference-material/reference-material-catalogs>.

A identificação e quantificação dos elementos químicos presentes nas amostras de cimento, foram feitos usando o software XRF-FP, fornecido pela empresa Amptek Inc., após ter sido calibrado usando os resultados obtidos da análise da amostra de cimento usada como referência. A Figura 26 mostra um espectro típico produzido pelo programa XRF-FP e o Quadro 17 mostra o relatório que o programa fornece para cada amostra analisada.

7 RESULTADOS e DISCUSSÃO

7.1 Análise elementar via EDXRF

A análise elementar via fluorescência de raios-X, forneceu para as 12 amostras de cimento analisadas os seguintes elementos e concentrações mostrados nas Tabelas 10, 11, 12 e 13. Estes valores apresentados para cada amostra referem-se à média simples obtida de quatro medições realizadas, bem como seus desvios padrão.

Tabela 10 - Concentrações obtidas via fluorescência por raios-X e seus respectivos desvios (%)

Cimento	Al (%)	desvio padrão (Al) (%)	Ca (%)	desvio padrão (Ca) (%)	Cl (%)	desvio padrão (Cl) (%)
Campeão	2,737	0,195	39,694	0,160	0,009	0,021
Holcim	3,054	0,207	43,616	0,170	0,078	0,093
Nassau	2,868	0,200	43,526	0,170	0,053	0,070
Ribeirão_B	2,880	0,200	41,696	0,165	0,032	0,040
Votoran_B	2,927	0,203	42,483	0,167	0,041	0,051
Tupi	2,878	0,204	42,257	0,169	0,000	0,000
Uau	2,994	0,206	39,046	0,156	0,140	0,149
Nacional	2,869	0,200	42,169	0,165	0,038	0,050
Votoran_A	2,908	0,204	41,094	0,163	0,000	0,000
Cauê	3,019	0,208	43,226	0,168	0,029	0,050
Ribeirão_A	2,688	0,191	38,548	0,154	0,000	0,000
Supremo	2,745	0,194	44,673	0,172	0,015	0,042

Fonte: Elaboração própria

Tabela 11 - Concentrações obtidas via fluorescência por raios-X e seus respectivos desvios (%)

Cimento	Fe (%)	desvio padrão (Fe) (%)	K (%)	desvio padrão (K) (%)	Si (%)	desvio padrão (Si) (%)
Campeão	2,065	0,025	0,505	0,018	11,005	0,347
Holcim	1,597	0,020	0,473	0,017	11,516	0,353
Nassau	1,950	0,024	0,507	0,018	10,924	0,339
Ribeirão_B	1,717	0,021	0,675	0,021	9,770	0,312
Votoran_B	1,731	0,022	0,654	0,021	10,371	0,327
Tupi	2,074	0,025	0,837	0,024	10,106	0,326
Uau	3,132	0,035	0,510	0,018	8,736	0,289
Nacional	2,194	0,026	0,596	0,020	9,709	0,308
Votoran_A	1,660	0,021	0,960	0,027	9,274	0,302
Cauê	1,579	0,020	0,754	0,023	9,375	0,303
Ribeirão_A	1,661	0,021	0,759	0,023	7,366	0,255
Supremo	2,185	0,026	0,570	0,019	8,609	0,285

Fonte: Elaboração própria

Tabela 12 - Concentrações obtidas via fluorescência por raios-X e seus respectivos desvios (%)

Cimento	S (%)	desvio padrão (S) (%)	Ti (%)	desvio padrão (Ti) (%)	Mn (%)	desvio padrão (Mn) (%)
Campeão	1,228	0,034	0,177	0,01267	0,437	0,020
Holcim	0,908	0,027	0,246	0,01625	0,265	0,013
Nassau	1,146	0,032	0,247	0,0165	0,231	0,012
Ribeirão	1,325	0,036	0,231	0,01563	0,904	0,039
Votoran_A	1,271	0,035	0,235	0,01578	0,767	0,033
Tupi	1,449	0,039	0,170	0,01233	0,131	0,007
Uau	1,374	0,037	0,211	0,01425	0,153	0,008
Nacional	1,168	0,033	0,173	0,01225	0,440	0,020
Votoran_B	1,706	0,044	0,216	0,01475	1,667	0,070
Cauê	1,040	0,030	0,197	0,01375	0,240	0,012
Ribeirão	1,541	0,040	0,217	0,015	1,454	0,061
Supremo	1,002	0,029	0,174	0,0125	0,060	0,005

Fonte: Elaboração própria

Tabela 13 - Concentrações obtidas via fluorescência por raios-X e seus respectivos desvios (%)

Cimento	Zn (%)	desvio padrão (Zn) (%)	Sr (%)	desvio padrão (Sr) (%)
Campeão	0,014	0,001	0,167	0,005
Holcim	0,007	0,001	0,211	0,005
Nassau	0,008	0,001	0,084	0,003
Ribeirão	0,009	0,001	0,122	0,003
Votoran_A	0,009	0,001	0,128	0,003
Tupi	0,007	0,001	0,290	0,007
Uau	0,008	0,001	0,162	0,005
Nacional	0,009	0,001	0,218	0,006
Votoran_B	0,011	0,001	0,096	0,003
Cauê	0,010	0,001	0,144	0,004
Ribeirão	0,011	0,001	0,095	0,003
Supremo	0,005	0,001	0,195	0,005

Fonte: Elaboração própria

A partir das concentrações de cada elemento obtidos via EDXRF, estequiometricamente foram determinadas as quantidades dos diferentes compostos presentes no cimento Portland, conforme mostram as Tabelas 14 a 25.

Tabela 14 - Valores calculados para os compostos, usando os valores obtidos da análise elementar via EDXRF para o Cimento Campeão CP-II-E-32

Composto	Valor obtido neste trabalho (%)	desvio padrão (%)	Valores de referência (%)
Al ₂ O ₃	5,17	0,37	3,02 - 6,29
CaO	55,54	0,22	59,83 - 64,50
Cl	0,01	0,02	-
Fe ₂ O ₃	2,95	0,04	1,61 - 4,20
K ₂ O	0,61	0,02	0,17 - 0,59
MgO	-	-	1,04 - 3,95
Na ₂ O	-	-	0,07 - 0,64
P ₂ O ₅	-	-	0,12
SiO ₂	23,54	0,73	14,41 - 23,22
SO ₃	3,07	0,08	1,72 - 7,07
TiO ₂	0,30	0,02	0,18 - 0,32
Cr ₂ O ₃	-	-	0,01 - 0,08
Mn ₂ O ₃	0,63	0,03	0,04 - 0,28
ZnO	0,02	0,00	0,01 - 0,03
SrO	0,20	0,01	0,04 - 0,32

Fonte: Elaboração própria

Tabela 15 - Valores calculados para os compostos, usando os valores obtidos da análise elementar via EDXRF para o Cimento Holcim CP-II-E-32

Composto	Valor obtido neste trabalho (%)	desvio padrão (%)	Valores de referência (%)
Al ₂ O ₃	5,77	0,40	3,02 - 6,29
CaO	61,03	0,24	59,83 - 64,50
Cl	0,08	0,09	-
Fe ₂ O ₃	2,28	0,03	1,61 - 4,20
K ₂ O	0,57	0,02	0,17 - 0,59
MgO	-	-	1,04 - 3,95
Na ₂ O	-	-	0,07 - 0,64
P ₂ O ₅	-	-	0,12
SiO ₂	24,64	0,74	14,41 - 23,22
SO ₃	2,27	0,06	1,72 - 7,07
TiO ₂	0,41	0,02	0,18 - 0,32
Cr ₂ O ₃	-	-	0,01 - 0,08
Mn ₂ O ₃	0,38	0,02	0,04 - 0,28
ZnO	0,01	0,00	0,01 - 0,03
SrO	0,25	0,01	0,04 - 0,32

Fonte: Elaboração própria

Tabela 16 - Valores calculados para os compostos, usando os valores obtidos da análise elemental via EDXRF para o Cimento Nassau CP-II-E-32RS

Composto	Valor obtido neste trabalho (%)	desvio padrão (%)	Valores de referência (%)
Al ₂ O ₃	5,42	0,38	3,02 - 6,29
CaO	60,90	0,24	59,83 - 64,50
Cl	0,05	0,07	-
Fe ₂ O ₃	2,79	0,03	1,61 - 4,20
K ₂ O	0,61	0,02	0,17 - 0,59
MgO	-	-	1,04 - 3,95
Na ₂ O	-	-	0,07 - 0,64
P ₂ O ₅	-	-	0,12
SiO ₂	23,37	0,71	14,41 - 23,22
SO ₃	2,86	0,07	1,72 - 7,07
TiO ₂	0,41	0,02	0,18 - 0,32
Cr ₂ O ₃	-	-	0,01 - 0,08
Mn ₂ O ₃	0,33	0,02	0,04 - 0,28
ZnO	0,01	0,00	0,01 - 0,03
SrO	0,10	0,00	0,04 - 0,32

Fonte: Elaboração própria

Tabela 17 - Valores calculados para os compostos, usando os valores obtidos da análise elemental via EDXRF para o Cimento Ribeirão CP-II-E-32

Composto	Valor obtido neste trabalho (%)	desvio padrão (%)	Valores de referência (%)
Al ₂ O ₃	5,44	0,38	3,02 - 6,29
CaO	58,34	0,23	59,83 - 64,50
Cl	0,03	0,04	-
Fe ₂ O ₃	2,45	0,03	1,61 - 4,20
K ₂ O	0,81	0,03	0,17 - 0,59
MgO	-	-	1,04 - 3,95
Na ₂ O	-	-	0,07 - 0,64
P ₂ O ₅	-	-	0,12
SiO ₂	20,90	0,65	14,41 - 23,22
SO ₃	3,31	0,08	1,72 - 7,07
TiO ₂	0,39	0,02	0,18 - 0,32
Cr ₂ O ₃	-	-	0,01 - 0,08
Mn ₂ O ₃	1,30	0,05	0,04 - 0,28
ZnO	0,01	0,00	0,01 - 0,03
SrO	0,14	0,00	0,04 - 0,32

Fonte: Elaboração própria

Tabela 18 - Valores calculados para os compostos, usando os valores obtidos da análise elemental via EDXRF para o Cimento Votoran CP-II-E-32

Composto	Valor obtido neste trabalho (%)	desvio padrão (%)	Valores de referência (%)
Al ₂ O ₃	5,53	0,39	3,02 - 6,29
CaO	59,44	0,23	59,83 - 64,50
Cl	0,04	0,05	-
Fe ₂ O ₃	2,47	0,03	1,61 - 4,20
K ₂ O	0,79	0,03	0,17 - 0,59
MgO	-	-	1,04 - 3,95
Na ₂ O	-	-	0,07 - 0,64
P ₂ O ₅	-	-	0,12
SiO ₂	22,19	0,68	14,41 - 23,22
SO ₃	3,17	0,08	1,72 - 7,07
TiO ₂	0,39	0,02	0,18 - 0,32
Cr ₂ O ₃	-	-	0,01 - 0,08
Mn ₂ O ₃	1,10	0,05	0,04 - 0,28
ZnO	0,01	0,00	0,01 - 0,03
SrO	0,15	0,00	0,04 - 0,32

Fonte: Elaboração própria

Tabela 19 - Valores calculados para os compostos, usando os valores obtidos da análise elemental via EDXRF para o Cimento Tupi CP-II-E-32

Composto	Valor obtido neste trabalho (%)	desvio padrão (%)	Valores de referência (%)
Al ₂ O ₃	5,44	0,39	3,02 - 6,29
CaO	59,13	0,24	59,83 - 64,50
Cl	0,00	0,00	-
Fe ₂ O ₃	2,96	0,04	1,61 - 4,20
K ₂ O	1,01	0,03	0,17 - 0,59
MgO	-	-	1,04 - 3,95
Na ₂ O	-	-	0,07 - 0,64
P ₂ O ₅	-	-	0,12
SiO ₂	21,62	0,68	14,41 - 23,22
SO ₃	3,62	0,09	1,72 - 7,07
TiO ₂	0,28	0,02	0,18 - 0,32
Cr ₂ O ₃	-	-	0,01 - 0,08
Mn ₂ O ₃	0,19	0,01	0,04 - 0,28
ZnO	0,01	0,00	0,01 - 0,03
SrO	0,34	0,01	0,04 - 0,32

Fonte: Elaboração própria

Tabela 20 - Valores calculados para os compostos, usando os valores obtidos da análise elemental via EDXRF para o Cimento Uau CP-II-E-32

Composto	Valor obtido neste trabalho (%)	desvio padrão (%)	Valores de referência (%)
Al ₂ O ₃	5,66	0,39	3,02 - 6,29
CaO	54,63	0,22	59,83 - 64,50
Cl	0,14	0,15	-
Fe ₂ O ₃	4,48	0,05	1,61 - 4,20
K ₂ O	0,61	0,02	0,17 - 0,59
MgO	-	-	1,04 - 3,95
Na ₂ O	-	-	0,07 - 0,64
P ₂ O ₅	-	-	0,12
SiO ₂	18,69	0,60	14,41 - 23,22
SO ₃	3,43	0,08	1,72 - 7,07
TiO ₂	0,35	0,02	0,18 - 0,32
Cr ₂ O ₃	-	-	0,01 - 0,08
Mn ₂ O ₃	0,22	0,01	0,04 - 0,28
ZnO	0,01	0,00	0,01 - 0,03
SrO	0,19	0,01	0,04 - 0,32

Fonte: Elaboração própria

Tabela 21 - Valores calculados para os compostos, usando os valores obtidos da análise elemental via EDXRF para o Cimento Nacional CP-II-E-32

Composto	Valor obtido neste trabalho (%)	desvio padrão (%)	Valores de referência (%)
Al ₂ O ₃	5,42	0,38	3,02 - 6,29
CaO	59,00	0,23	59,83 - 64,50
Cl	0,04	0,05	-
Fe ₂ O ₃	3,14	0,04	1,61 - 4,20
K ₂ O	0,72	0,02	0,17 - 0,59
MgO	-	-	1,04 - 3,95
Na ₂ O	-	-	0,07 - 0,64
P ₂ O ₅	-	-	0,12
SiO ₂	20,77	0,65	14,41 - 23,22
SO ₃	2,92	0,07	1,72 - 7,07
TiO ₂	0,29	0,02	0,18 - 0,32
Cr ₂ O ₃	-	-	0,01 - 0,08
Mn ₂ O ₃	0,63	0,03	0,04 - 0,28
ZnO	0,01	0,00	0,01 - 0,03
SrO	0,26	0,01	0,04 - 0,32

Fonte: Elaboração própria

Tabela 22 - Valores calculados para os compostos, usando os valores obtidos da análise elemental via EDXRF para o Cimento Votoran CP-II-Z-32

Composto	Valor obtido neste trabalho (%)	desvio padrão (%)	Valores de referência (%)
Al ₂ O ₃	5,50	0,39	3,02 - 6,29
CaO	57,50	0,23	59,83 - 64,50
Cl	0,00	0,00	-
Fe ₂ O ₃	2,37	0,03	1,61 - 4,20
K ₂ O	1,16	0,03	0,17 - 0,59
MgO	-	-	1,04 - 3,95
Na ₂ O	-	-	0,07 - 0,64
P ₂ O ₅	-	-	0,12
SiO ₂	19,84	0,63	14,41 - 23,22
SO ₃	4,26	0,10	1,72 - 7,07
TiO ₂	0,36	0,02	0,18 - 0,32
Cr ₂ O ₃	-	-	0,01 - 0,08
Mn ₂ O ₃	2,40	0,10	0,04 - 0,28
ZnO	0,01	0,00	0,01 - 0,03
SrO	0,11	0,00	0,04 - 0,32

Fonte: Elaboração própria

Tabela 23 - Valores calculados para os compostos, usando os valores obtidos da análise elemental via EDXRF para o Cimento Cauê CP-II-E-32

Composto	Valor obtido neste trabalho (%)	desvio padrão (%)	Valores de referência (%)
Al ₂ O ₃	5,70	0,40	3,02 - 6,29
CaO	60,48	0,23	59,83 - 64,50
Cl	0,03	0,05	-
Fe ₂ O ₃	2,26	0,03	1,61 - 4,20
K ₂ O	0,91	0,03	0,17 - 0,59
MgO	-	-	1,04 - 3,95
Na ₂ O	-	-	0,07 - 0,64
P ₂ O ₅	-	-	0,12
SiO ₂	20,06	0,63	14,41 - 23,22
SO ₃	2,60	0,07	1,72 - 7,07
TiO ₂	0,33	0,02	0,18 - 0,32
Cr ₂ O ₃	-	-	0,01 - 0,08
Mn ₂ O ₃	0,35	0,02	0,04 - 0,28
ZnO	0,01	0,00	0,01 - 0,03
SrO	0,17	0,00	0,04 - 0,32

Fonte: Elaboração própria

Tabela 24 - Valores calculados para os compostos, usando os valores obtidos da análise elemental via EDXRF para o Cimento Ribeirão CP-II-Z-32

Composto	Valor obtido neste trabalho (%)	desvio padrão (%)	Valores de referência (%)
Al ₂ O ₃	5,08	0,37	3,02 - 6,29
CaO	53,94	0,22	59,83 - 64,50
Cl	0,00	0,00	-
Fe ₂ O ₃	2,37	0,03	1,61 - 4,20
K ₂ O	0,91	0,03	0,17 - 0,59
MgO	-	-	1,04 - 3,95
Na ₂ O	-	-	0,07 - 0,64
P ₂ O ₅	-	-	0,12
SiO ₂	15,76	0,53	14,41 - 23,22
SO ₃	3,85	0,09	1,72 - 7,07
TiO ₂	0,36	0,02	0,18 - 0,32
Cr ₂ O ₃	-	-	0,01 - 0,08
Mn ₂ O ₃	2,09	0,09	0,04 - 0,28
ZnO	0,01	0,00	0,01 - 0,03
SrO	0,11	0,00	0,04 - 0,32

Fonte: Elaboração própria

Tabela 25 - Valores calculados para os compostos, usando os valores obtidos da análise elemental via EDXRF para o Cimento Supremo CP-II-F-32

Composto	Valor obtido neste trabalho (%)	desvio padrão (%)	Valores de referência (%)
Al ₂ O ₃	5,19	0,37	3,02 - 6,29
CaO	62,51	0,24	59,83 - 64,50
Cl	0,02	0,04	-
Fe ₂ O ₃	3,12	0,04	1,61 - 4,20
K ₂ O	0,69	0,02	0,17 - 0,59
MgO	-	-	1,04 - 3,95
Na ₂ O	-	-	0,07 - 0,64
P ₂ O ₅	-	-	0,12
SiO ₂	18,42	0,60	14,41 - 23,22
SO ₃	2,50	0,07	1,72 - 7,07
TiO ₂	0,29	0,02	0,18 - 0,32
Cr ₂ O ₃	-	-	0,01 - 0,08
Mn ₂ O ₃	0,09	0,01	0,04 - 0,28
ZnO	0,01	0,00	0,01 - 0,03
SrO	0,23	0,01	0,04 - 0,32

Fonte: Elaboração própria

Os valores certificados para os diferentes compostos presentes no cimento Portland são mostrados no Quadro 18.

Quadro 18 - Composição química certificada (%) dos cimentos

Óxido	Faixa
CaO	59,83 - 64,50
SiO ₂	14,41 - 23,22
Al ₂ O ₃	3,02 - 6,29
Fe ₂ O ₃	1,61 - 4,20
SO ₃	1,72 - 7,07
MgO	1,04 - 3,95
K ₂ O	0,17 - 0,59
TiO ₂	0,18 - 0,32
Na ₂ O	0,07 - 0,64
SrO	0,04 - 0,32
Mn ₂ O ₃	0,04 - 0,28
ZnO	0,01 - 0,03
Cr ₂ O ₃	0,01 - 0,08
P ₂ O ₅	0,12

Fonte: FARIÑAS, J. C.; ORTEGA, P., 1999

Uma forma de compararmos se os diferentes elementos químicos encontrados nas amostras de cimento analisadas neste trabalho estão dentro dos valores típicos esperados, temos que a composição típica de um clínquer Portland contém 67% de CaO, 22% de SiO₂, 5% de Al₂O₃, 3% de Fe₂O₃ e 3% de outros componentes, distribuídos por quatro fases distintas, conhecidas como alita, belita, fase aluminato e fase ferrita.

Os valores obtidos para o CaO neste trabalho variaram de 53,9% a 62,5% para os cimentos da marca Ribeirão e Supremo, respectivamente. Para todos os cimentos analisados neste trabalho, os mesmos apresentaram valores para CaO, menores que os valores típicos. As diferenças, porém, são pequenas, não superando a 20%.

Para o composto SiO₂, os valores obtidos neste trabalho variam de 15,7% a 24,6% para os cimentos da marca Ribeirão e Holcim, respectivamente. Como o valor típico é de 22% para SiO₂, os cimentos das marcas Campeão, Holcim, Nassau, Ribeirão, Votoran A e Tupi estão dentro dos valores típicos esperados para SiO₂ e os demais ficaram abaixo deste valor.

Para o composto Al_2O_3 o valor típico esperado é de 5% e os valores obtidos neste trabalho variam de 5,1% a 5,77% indicando que todas as marcas de cimento apresentam valores muito próximos dos valores típicos esperados.

Para o composto Fe_2O_3 , o valor típico esperado é de 3% e os valores obtidos neste trabalho variam de 2,2% a 4,4% para os cimentos das marcas Cauê e Uau, respectivamente. Os cimentos das marcas Campeão, Tupi, Nacional e Supremo apresentaram valores para Fe_2O_3 muito próximos do valor típico esperado.

Em resumo, os valores típicos para estes compostos são mostrados na Tabela 26.

Levando-se em consideração os erros experimentais e que os valores típicos são apenas um indicativo do esperado, podemos afirmar que para os 4 compostos principais analisados neste trabalho, ou seja, CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , os valores encontrados corroboram com os valores típicos esperados.

7.2 Análise via potenciais de Bogue

Para os compostos principais, a saber: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , os valores são mostrados na Tabela 26.

Tabela 26 - Valores dos compostos CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3

Marca-especificação- Cimento	CaO (%)	desvio padrão (CaO) (%)	SiO ₂ (%)	desvio padrão (SiO ₂) (%)	Al ₂ O ₃ (%)	desvio padrão (Al ₂ O ₃) (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	desvio padrão (Fe ₂ O ₃) (%)
Campeão_CP_II_E_32	55,539	0,225	23,543	0,742	5,172	0,369	2,952	0,035
Holcim_CP_II_E_32	61,028	0,238	24,637	0,754	5,771	0,391	2,283	0,029
Nassau_CP_II_E_32RS	60,902	0,238	23,370	0,726	5,419	0,379	2,787	0,034
Ribeirão_CP_II_E_32 (B)	57,162	0,229	21,072	0,680	5,622	0,392	2,566	0,031
Votoran_CP_II_E_32 (B)	61,171	0,242	22,903	0,730	5,725	0,401	2,776	0,034
Tupi_CP_II_E_32	59,126	0,237	21,621	0,697	5,437	0,385	2,965	0,036
Uau_CP_II_E_32	54,633	0,219	18,689	0,618	5,658	0,391	4,477	0,049
Nacional_CP_II_E_32	59,003	0,231	20,771	0,659	5,420	0,378	3,137	0,037
Votoran_CP_II_Z_32 (A)	57,499	0,229	19,841	0,647	5,495	0,385	2,373	0,030
Cauê_CP_II_E_32	60,482	0,236	20,056	0,648	5,704	0,393	2,257	0,029
Ribeirão_CP_II_Z_32 (A)	53,937	0,217	15,758	0,546	5,079	0,362	2,374	0,030
Supremo_CP_II_F_32	62,507	0,242	18,417	0,610	5,188	0,367	3,123	0,038

Fonte: Elaboração própria

Com base nos valores mostrados na Tabela 26, foram determinados via equação proposta por BOGUE (1947), os valores dos compostos C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF para as 12 (doze) amostras de cimento, conforme mostra a Tabela 27.

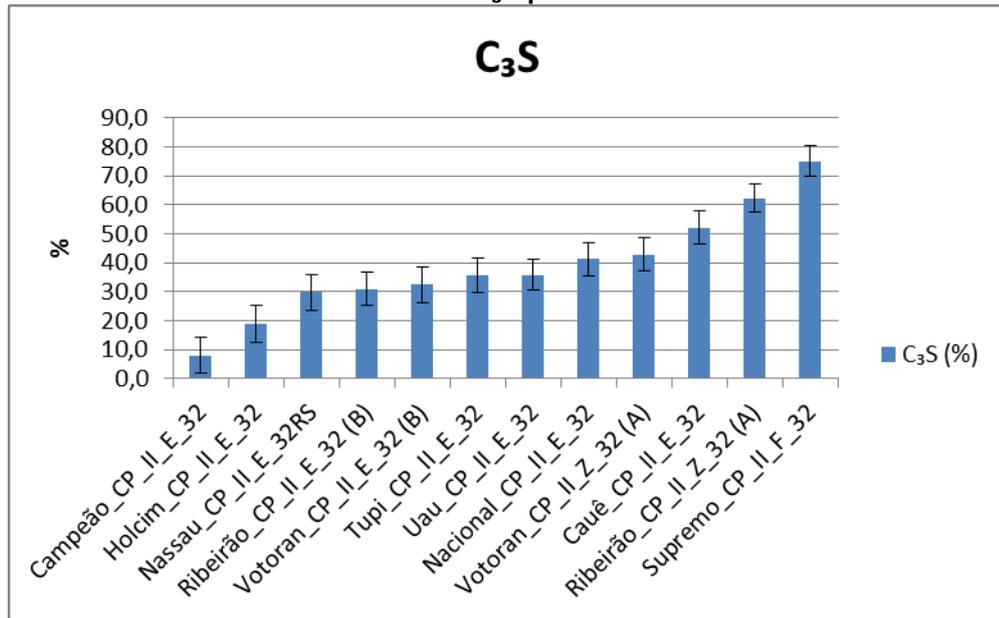
Tabela 27 - Valores dos compostos C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF

Marca-especificação- Cimento	C_3S	desvio	C_2S	desvio	C_3A	desvio	C_4AF	desvio	Soma	desvio
	(%)	(C_3S) (%)	(%)	(C_2S) (%)	(%)	(C_3A) (%)	(%)	(C_4AF) (%)	(%)	(Soma) (%)
Campeão_CP_II_E_32	8,1	6,2	61,4	6,7	8,7	1,0	9,0	0,1	87,2	9,2
Holcim_CP_II_E_32	19,0	6,4	56,2	6,8	11,4	1,0	6,9	0,1	93,7	9,4
Nassau_CP_II_E_32RS	29,8	6,2	44,5	6,6	9,6	1,0	8,5	0,1	92,4	9,1
Ribeirão_CP_II_E_32 (B)	31,0	5,9	37,0	6,2	10,6	1,0	7,8	0,1	86,4	8,6
Votoran_CP_II_E_32 (B)	32,4	6,2	41,2	6,6	10,5	1,1	8,4	0,1	92,5	9,2
Tupi_CP_II_E_32	35,5	6,0	35,2	6,4	9,4	1,0	9,0	0,1	89,1	8,8
Uau_CP_II_E_32	35,9	5,5	26,5	5,7	7,4	1,0	13,6	0,2	83,4	8,0
Nacional_CP_II_E_32	41,3	5,7	28,3	6,0	9,1	1,0	9,5	0,1	88,3	8,4
Votoran_CP_II_Z_32 (A)	42,9	5,6	24,5	5,9	10,5	1,0	7,2	0,1	85,2	8,2
Cauê_CP_II_E_32	52,1	5,7	18,1	6,0	11,3	1,0	6,9	0,1	88,4	8,3
Ribeirão_CP_II_Z_32 (A)	62,2	4,9	-1,8	5,1	9,4	1,0	7,2	0,1	77,1	7,1
Supremo_CP_II_F_32	75,1	5,3	-3,9	5,6	8,5	1,0	9,5	0,1	89,2	7,8

Fonte: Elaboração própria

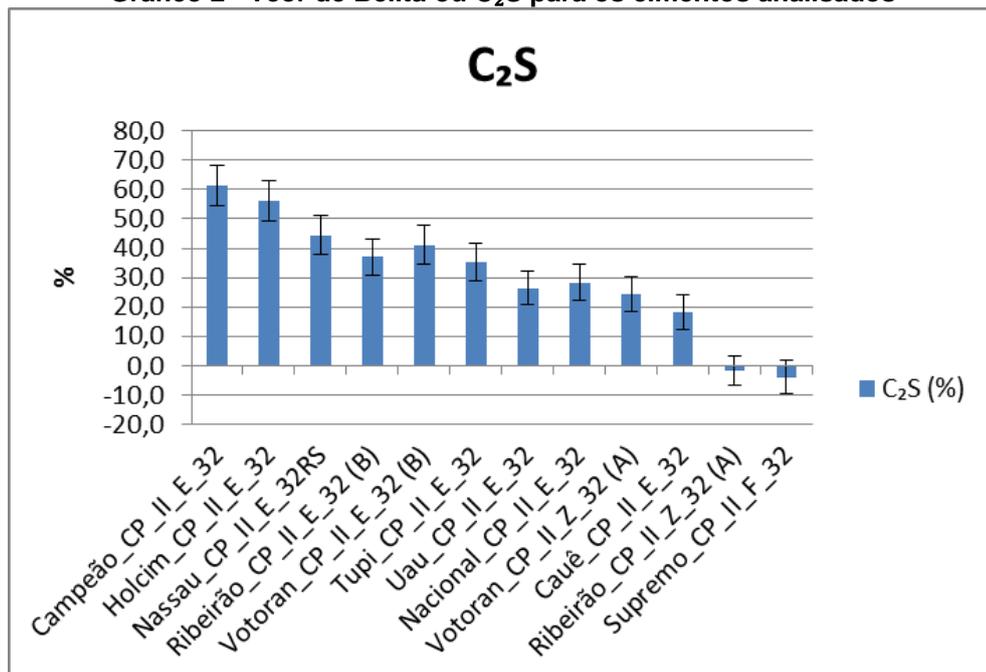
Considerando os valores encontrados para os compostos CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O , usamos a equação proposta por BOGUE (1947), para obter os potenciais provisionais de teores de Alita, Belita, C_3A e C_4AF . Os Gráficos 1, 2, 3 e 4, mostram os valores obtidos para estes potenciais.

Gráfico 1 - Teor de Alita ou C₃S para os cimentos analisados



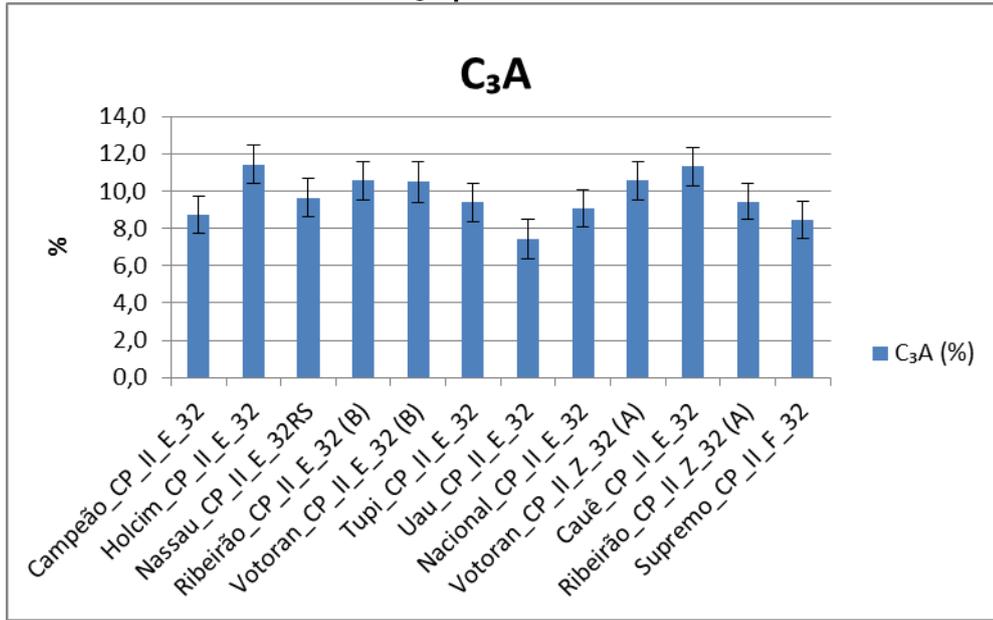
Fonte: Elaboração própria

Gráfico 2 - Teor de Belita ou C₂S para os cimentos analisados



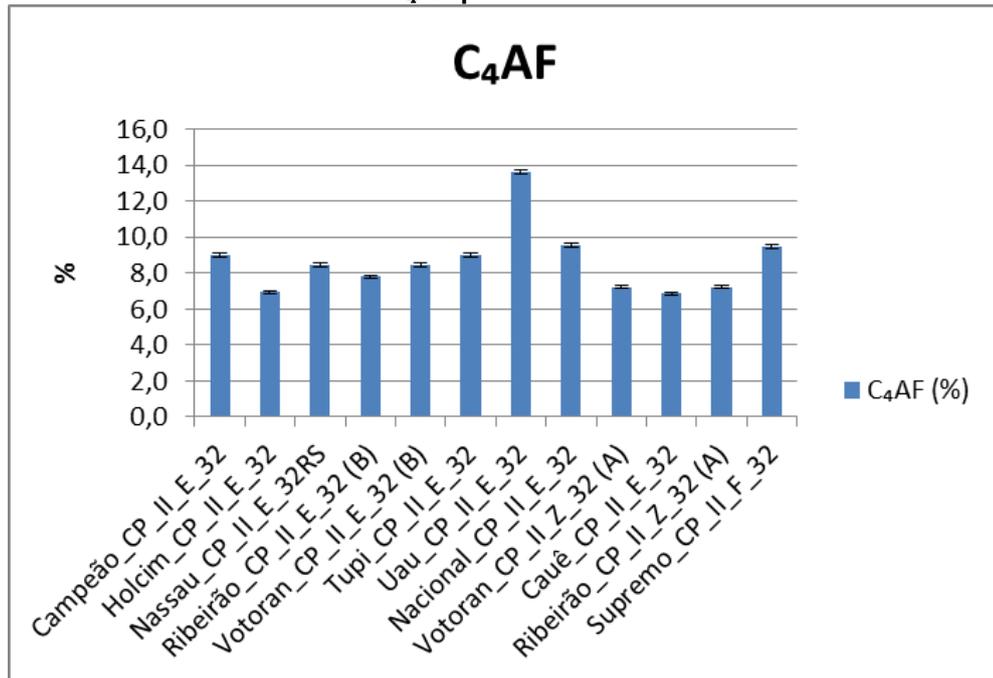
Fonte: Elaboração própria

Gráfico 3 - Teor C₃A para os cimentos analisados



Fonte: Elaboração própria

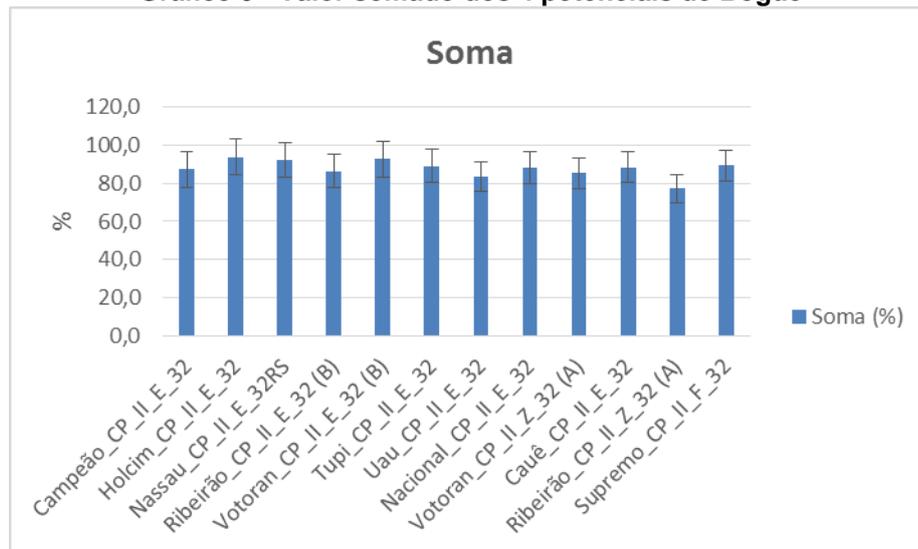
Gráfico 4 - Teor C₄AF para os cimentos analisados



Fonte: Elaboração própria

O valor somado dos 4 potenciais é mostrado no Gráfico 5.

Gráfico 5 - Valor somado dos 4 potenciais de Bogue



Fonte: Elaboração própria

O cálculo dos potenciais através da fórmula de BOGUE (1947) apresenta uma série de limitações, por se distanciar dos clínqueres comerciais. A fórmula de Bogue restringe a constituição dos clínqueres aos compostos C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF na forma pura, sendo que despreza a existência de compostos menores, tais como P_2O_5 , TiO_2 , MgO , K_2O , Na_2O , dentre outros, que podem chegar a proporções de cerca de 8 a 9% do clínquer, portanto, os cálculos dos potenciais de Bogue devem ser utilizados como uma primeira aproximação para se entender a composição média dos cimentos, por serem simples e rápidos de serem obtidos.

Segundo TAYLOR (1990) o C_3S puro contém 73,7% de CaO e 26,3% de SiO_2 . Segundo MIDGLEY (1968), conforme Tabela 28, o C_3S é composto por:

Tabela 28 - Análise química do C_3S , em óxidos, obtida através de microanálise (% em peso)

Óxidos	CaO	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Mn ₂ O ₃
%	70,600	25,200	0,100	0,300	0,900	1,400	1,200	0,100	0,001

Fonte: MIDGLEY, 1968; GOBBO, 2003

Dos componentes que compõem o clínquer, a Alita segundo TAYLOR (1990), é o de maior influência no desenvolvimento das resistências mecânicas a todas as idades do cimento, constituindo de 50 a 70% do clínquer. Esta fase reage rapidamente com a água e em cimentos Portland comuns é a mais importante das fases. Os valores obtidos neste trabalho para a Alita mostrados no Gráfico 1, ficam na sua grande

maioria abaixo de 50%. Apenas os cimentos das marcas Cauê, Ribeirão e Supremo apresentaram teores de Alita acima de 50%.

A Belita, que é a denominação dada à solução sólida envolvendo o silicato bicálcico ou C_2S apresenta os seguintes componentes, conforme Tabela 29, segundo FLETCHER (1968):

Tabela 29 - Análise química do C_2S , em óxidos, obtida através de microanálise (% em peso)

Óxidos	CaO	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃
%	63,20	32,10	0,30	0,30	0,40	0,80	1,70	0,30	0,03	0,15	0,01

Fonte: FLETCHER, 1968; GOBBO, 2003

Segundo TAYLOR (1990), a Belita deveria ocorrer em proporções menos expressivas que a Alita, entre 15 % e 30 % do clínquer, sendo também um dos principais constituintes do cimento Portland ela é responsável pela resistência mecânica do cimento em idades mais longas. Esta fase reage lentamente com a água, contribuindo pouco para a resistência nos primeiros 28 dias. Os valores encontrados neste trabalho para a Belita, conforme mostrado no Gráfico 2, variaram de 20 % a 60% da composição do cimento.

O aluminato tricálcico ou C_3A constitui a fase intersticial, juntamente com o ferroaluminato tetracálcico. A Tabela 30 apresenta os valores de C_3A de clínquer industrial obtidos por FLETCHER (1968). Os valores típicos de C_3A variam entre 5% a 10% do clínquer. Neste trabalho os valores encontrados para o C_3A ficaram entre 7 % a 12 % do peso total, conforme Gráfico 3.

Tabela 30 - Análise química do C_3A , em óxidos, obtida através de microanálise (% em peso)

Óxidos	CaO	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃
%	59,00	4,00	1,00	1,00	0,50	6,00	29,00	0,50	0,03	0,15	10,00

Fonte: FLETCHER, 1968; GOBBO, 2003

O C_3A desempenha papel importante na resistência dos cimentos às águas agressivas. O C_3A é o componente que apresenta o maior calor de hidratação, sendo o principal responsável pela “pega” do cimento. Reage rapidamente com a água, conferindo ao cimento, juntamente com o C_3S , a resistência inicial às solicitações mecânicas (ABCP, 1984).

O ferroaluminato tetracálcico, também chamado de C_4AF ou brownmillerita, ou ainda designado na indústria do cimento por ferrita, constitui, juntamente com o C_3A , a fase intersticial do clínquer. Segundo FLETCHER (1968), sua composição é mostrada na Tabela 31.

Tabela 31 - Análise química do C_4AF , em óxidos, obtida através de microanálise (% em peso)

Óxidos	CaO	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃
%	57,00	6,00	0,10	0,50	2,00	13,00	20,00	2,00	0,03	0,15	0,10

Fonte: FLETCHER, 1968; GOBBO, 2003

O C_4AF apresenta proporções no clínquer que varia de 5 % a 15 %. Neste trabalho os valores encontrados para C_4AF variam entre 7% e 14%, conforme Gráfico 4. A principal característica do C_4AF é imprimir resistência à corrosão química do cimento. O C_4AF confere ao cimento uma coloração acinzentada devido à presença de ferro em sua constituição, não devendo, portanto, estar presente em cimentos brancos (ABCP,1984). O composto C_4AF tem pequena participação nos esforços mecânicos esperados para concretos e argamassas.

7.3 Parâmetros usados para o controle da mistura crua

O controle químico e dosagem da mistura crua são obtidos através de alguns parâmetros químicos. Entre os mais utilizados na indústria nacional estão o fator de saturação de cal (FSC), o módulo de sílica (MS) e o módulo de alumina (MA). Como não fizemos análise utilizando a mistura crua, mas supondo que os elementos presentes na mesma não são voláteis, decidimos os fatores FSC, MS e MA através das equações de Taylor (1990) para os cimentos analisados neste estudo, a fim de verificarmos se estavam dentro dos limites aceitáveis. A Tabela 32 apresenta estes resultados.

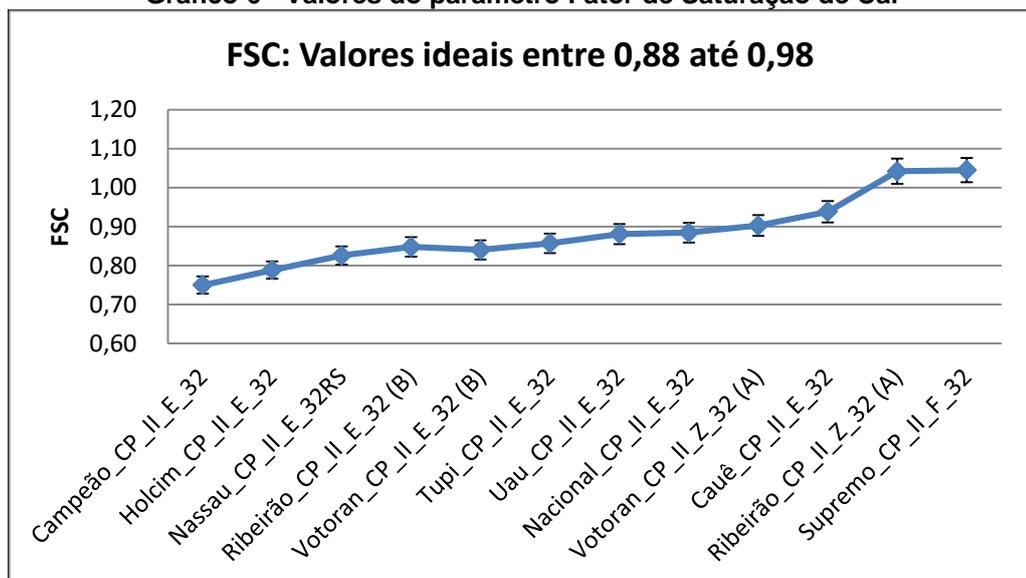
Tabela 32 - Valores dos parâmetros FSC, MS e MA

Marca-especificação- Cimento	FSC	desvio padrão (FSC)	MS	desvio padrão (MS)	MA	desvio padrão (MA)
Campeão_CP_II_E_32	0,75	0,02	2,90	0,16	1,75	0,13
Holcim_CP_II_E_32	0,79	0,02	3,06	0,18	2,53	0,17
Nassau_CP_II_E_32RS	0,83	0,02	2,85	0,16	1,94	0,14
Ribeirão_CP_II_E_32 (B)	0,85	0,02	2,57	0,15	2,19	0,15
Votoran_CP_II_E_32 (B)	0,84	0,02	2,69	0,15	2,06	0,15
Tupi_CP_II_E_32	0,86	0,03	2,57	0,14	1,83	0,13
Uau_CP_II_E_32	0,88	0,03	1,84	0,09	1,26	0,09
Nacional_CP_II_E_32	0,88	0,03	2,43	0,13	1,73	0,12
Votoran_CP_II_Z_32 (A)	0,90	0,03	2,52	0,15	2,32	0,16
Cauê_CP_II_E_32	0,94	0,03	2,52	0,15	2,53	0,18
Ribeirão_CP_II_Z_32 (A)	1,04	0,03	2,11	0,13	2,14	0,15
Supremo_CP_II_F_32	1,04	0,03	2,22	0,12	1,66	0,12

Fonte: Elaboração própria

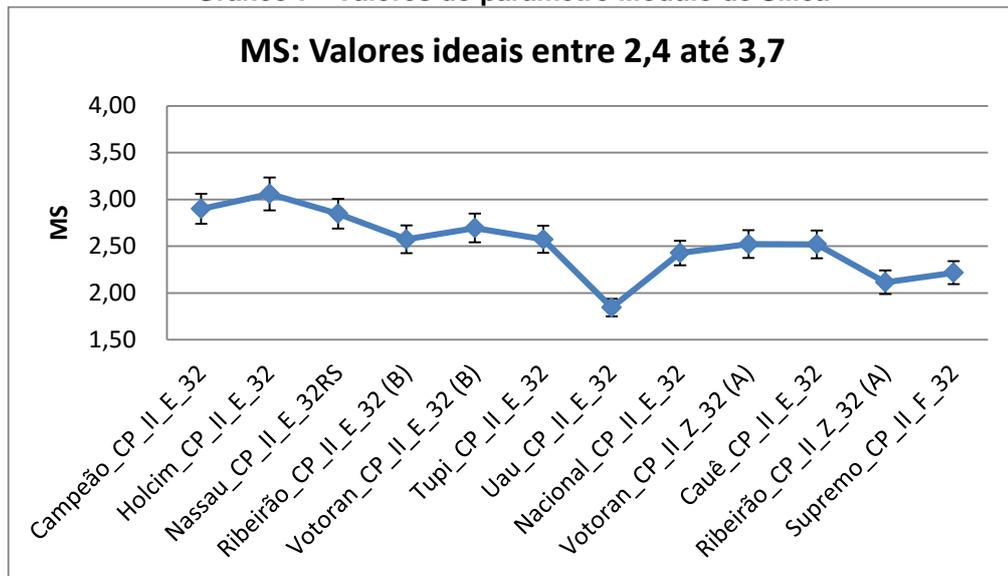
Os Gráficos 6, 7 e 8 mostram o comportamento do FSC, MS e MA para os diferentes tipos de cimento analisados. Como estes parâmetros devem ser calculados para a mistura crua, estes resultados nos dão apenas um indicativo das características desta mistura, não podendo serem utilizados para outras conclusões.

Gráfico 6 - Valores do parâmetro Fator de Saturação de Cal



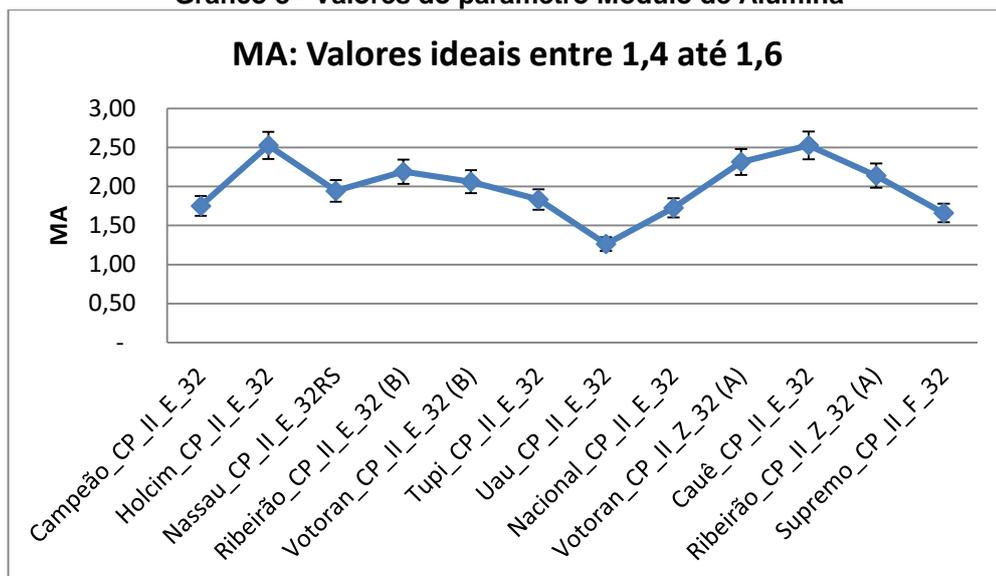
Fonte: Elaboração própria

Gráfico 7 - Valores do parâmetro Módulo de Sílica



Fonte: Elaboração própria

Gráfico 8 - Valores do parâmetro Módulo de Alumina



Fonte: Elaboração própria

Analisando o fator de saturação de cal (FSC) dos cimentos, verificamos que estariam dentro dos valores recomendados para FSC apenas os cimentos das marcas Uau, Nacional, Votoran_B e Cauê. Para o módulo de sílica (MS) todos os cimentos estão dentro dos valores recomendados com exceção das marcas Uau, Ribeirão e Supremo, sendo o Uau o que apresentou o menor valor para o MS de $(1,84 \pm 0,09)$ %. Para o módulo de alumina (MA) apenas os cimentos das marcas Nacional e Supremo ficaram dentro dos limites considerados ideais.

7.4 Ensaio de resistência mecânica à compressão

Os resultados dos testes de resistência à compressão foram feitos em quadruplicada para as 12 (doze) amostras de cimento, nas idades de 1, 3, 7, 28 e 91 dias. Os resultados são apresentados na Tabela 33.

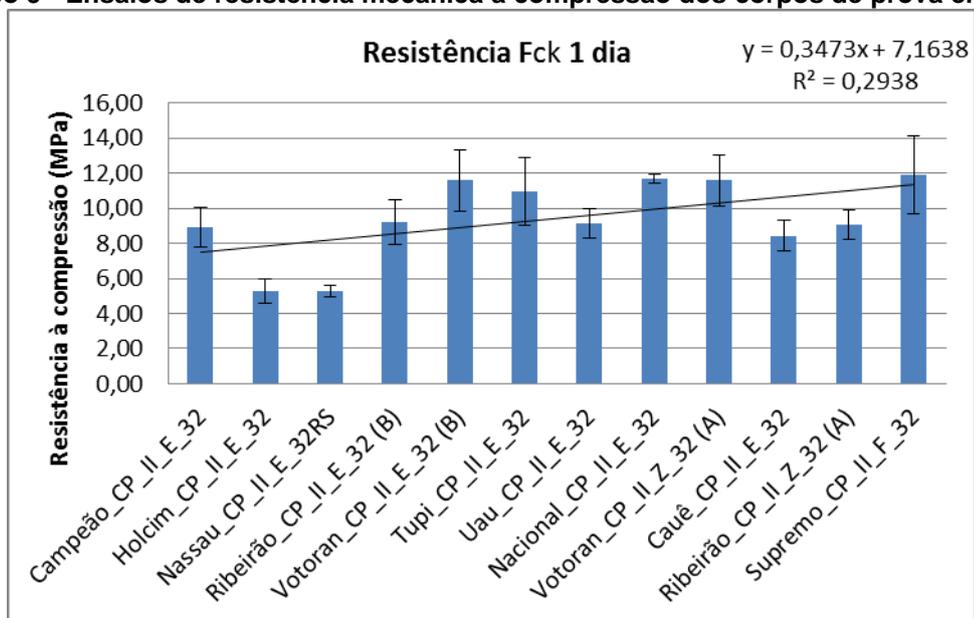
Tabela 33 - Ensaio de resistência mecânica à compressão dos corpos de prova em 1, 3, 7, 28 e 91 dias e seus respectivos desvios

Marca-especificação- Cimento	Fck 1 dia (MPa)	desvio padrão (Fck 1 dia) (MPa)	Fck 3 dias (MPa)	desvio padrão (Fck 3 dias) (MPa)	Fck 7 dias (MPa)	desvio padrão (Fck 7 dias) (MPa)	Fck 28 dias (MPa)	desvio padrão (Fck 28 dias) (MPa)	Fck 91 dias (MPa)	desvio padrão (Fck 91 dias) (MPa)
Campeão_CP_II_E_32	8,91	1,10	11,91	0,70	16,00	3,52	23,10	3,81	26,18	5,11
Holcim_CP_II_E_32	5,28	0,70	14,82	1,57	16,95	0,60	25,62	2,93	26,02	2,93
Nassau_CP_II_E_32RS	5,28	0,30	12,54	1,19	17,42	3,37	21,37	4,31	27,59	3,35
Ribeirão_CP_II_E_32 (B)	9,22	1,27	14,11	1,04	18,45	0,79	23,34	1,63	28,54	2,88
Votoran_CP_II_E_32 (B)	11,59	1,73	15,30	0,66	17,27	2,62	23,26	1,60	28,07	3,37
Tupi_CP_II_E_32	10,96	1,93	17,59	1,80	20,03	2,21	24,99	4,71	24,99	6,46
Uau_CP_II_E_32	9,15	0,85	14,35	2,21	19,71	0,98	26,10	3,03	27,59	2,69
Nacional_CP_II_E_32	11,67	0,26	16,64	0,30	21,60	3,03	27,44	2,90	28,78	2,46
Votoran_CP_II_Z_32 (A)	11,59	1,47	15,93	1,51	17,50	1,83	26,89	5,74	34,22	1,19
Cauê_CP_II_E_32	8,44	0,87	13,56	1,12	19,71	1,76	24,52	0,98	29,57	3,66
Ribeirão_CP_II_Z_32 (A)	9,07	0,83	14,27	1,86	16,16	2,69	21,84	2,95	29,64	2,47
Supremo_CP_II_F_32	11,91	2,22	20,18	2,73	25,15	1,10	28,15	3,69	29,96	1,31

Fonte: Elaboração própria

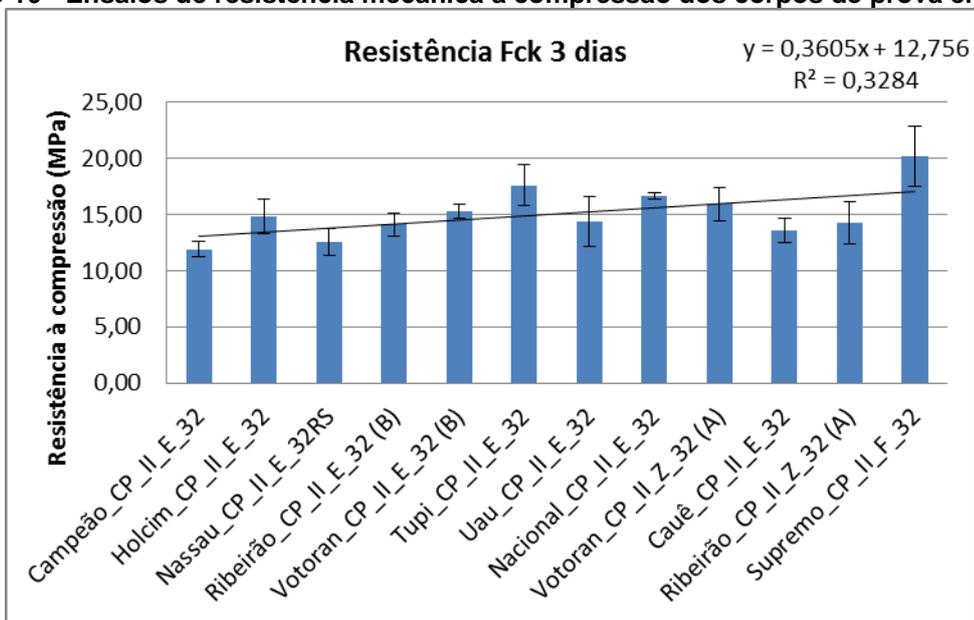
Os Gráficos 9, 10, 11, 12 e 13 mostram o comportamento das diferentes marcas de cimento, quando submetidas a esforços mecânicos de compressão aos 1, 3, 7, 28 e 91 dias, respectivamente.

Gráfico 9 - Ensaio de resistência mecânica à compressão dos corpos de prova em 1 dia



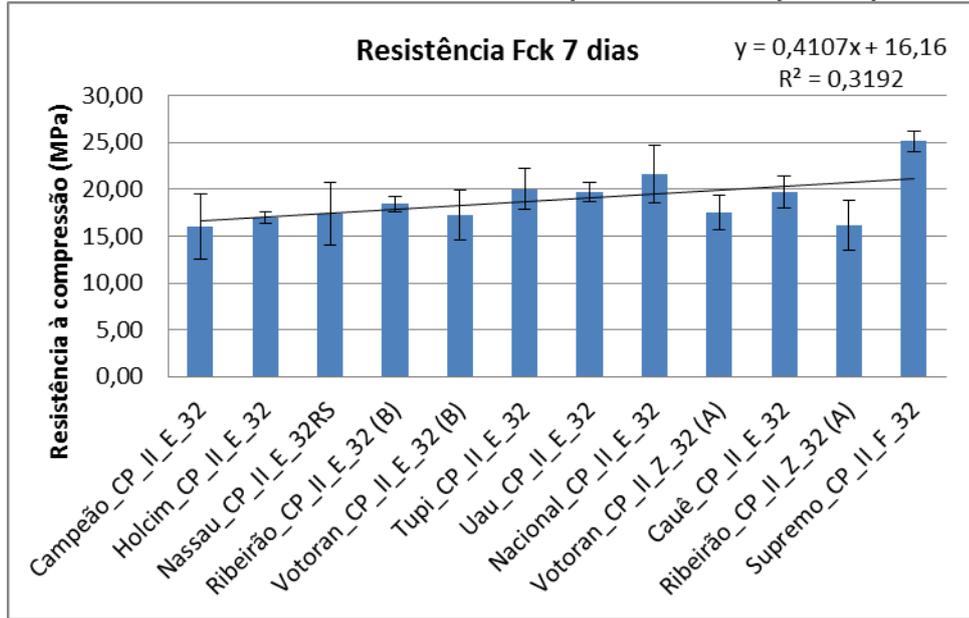
Fonte: Elaboração própria

Gráfico 10 - Ensaio de resistência mecânica à compressão dos corpos de prova em 3 dias



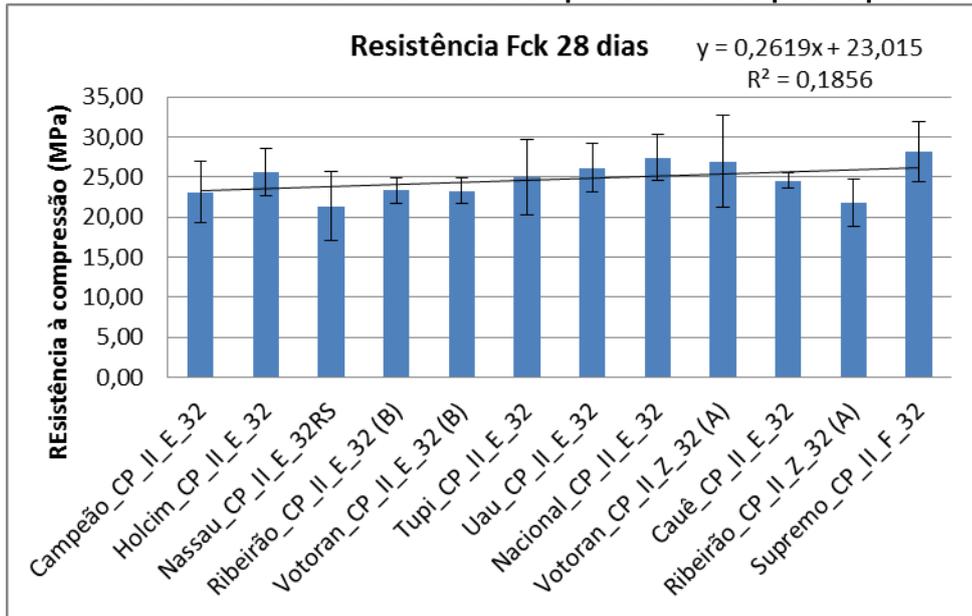
Fonte: Elaboração própria

Gráfico 11 - Ensaio de resistência mecânica à compressão dos corpos de prova em 7 dias

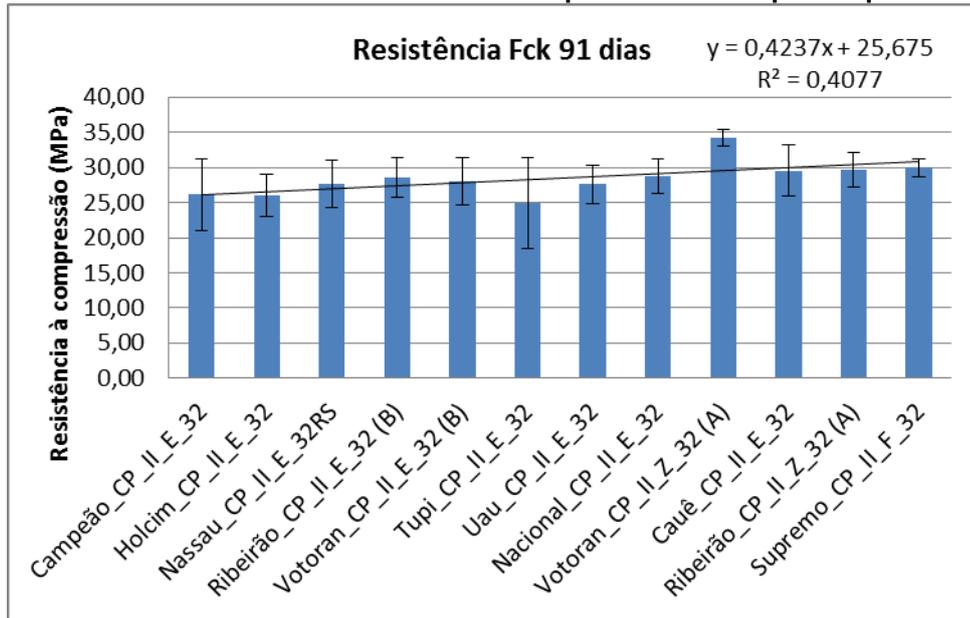


Fonte: Elaboração própria

Gráfico 12 - Ensaio de resistência mecânica à compressão dos corpos de prova em 28 dias



Fonte: Elaboração própria

Gráfico 13 - Ensaio de resistência mecânica à compressão dos corpos de prova em 91 dias

Fonte: Elaboração própria

Analisando os valores dos testes de resistência mecânica a compressão, verificamos pela Tabela 34 que as marcas apresentaram menor e maior resistência a compressão com 1 dia de cura foram de 5,28 MPa e 11,91 MPa para a marca Nassau e Supremo, respectivamente.

Tabela 34 - Resistência média à compressão das amostras de cimento em idade de 1 dia em ordem crescente de resistência

amostra	Fck 1 dia (MPa)	desvio padrão (Fck 1 dia) (MPa)
Nassau_CP_II_E_32RS	5,28	0,30
Holcim_CP_II_E_32	5,28	0,70
Cauê_CP_II_E_32	8,44	0,87
Campeão_CP_II_E_32	8,91	1,10
Ribeirão_CP_II_Z_32	9,07	0,83
Uau_CP_II_E_32	9,15	0,85
Ribeirão_CP_II_E_32	9,22	1,27
Tupi_CP_II_E_32	10,96	1,93
Votoran_CP_II_E_32	11,59	1,73
Votoran_CP_II_Z_32	11,59	1,47
Nacional_CP_II_E_32	11,67	0,26
Supremo_CP_II_F_32	11,91	2,22

Fonte: Elaboração própria

Para os 3 dias de cura, verificamos pela Tabela 35 que as argamassas que apresentaram menor e maior resistência a compressão foram de 11,91 MPa e 20,18 MPa para a marca Campeão e Supremo, respectivamente.

Tabela 35 - Resistência média à compressão das amostras de cimento em idade de 3 dias em ordem crescente de resistência

amostra	Fck 3 dias (MPa)	desvio padrão (Fck 3 dias) (MPa)
Campeão_CP_II_E_32	11,91	0,70
Nassau_CP_II_E_32RS	12,54	1,19
Cauê_CP_II_E_32	13,56	1,12
Ribeirão_CP_II_E_32	14,11	1,04
Ribeirão_CP_II_Z_32	14,27	1,86
Uau_CP_II_E_32	14,35	2,21
Holcim_CP_II_E_32	14,82	1,57
Votoran_CP_II_E_32	15,30	0,66
Votoran_CP_II_Z_32	15,93	1,51
Nacional_CP_II_E_32	16,64	0,30
Tupi_CP_II_E_32	17,59	1,80
Supremo_CP_II_F_32	20,18	2,73

Fonte: Elaboração própria

Para os 7 dias de cura, verificamos pela Tabela 36 que as argamassas que apresentaram menor e maior resistência a compressão foram de 16,00 MPa e 25,15 MPa para a marca Campeão e Supremo, respectivamente.

Tabela 36 - Resistência média à compressão das amostras de cimento em idade de 7 dias em ordem crescente de resistência

amostra	Fck 7 dias (MPa)	desvio padrão (Fck 7 dias) (MPa)
Campeão_CP_II_E_32	16,00	3,52
Ribeirão_CP_II_Z_32	16,16	2,69
Holcim_CP_II_E_32	16,95	0,60
Votoran_CP_II_E_32	17,27	2,62
Nassau_CP_II_E_32RS	17,42	3,37
Votoran_CP_II_Z_32	17,50	1,83
Ribeirão_CP_II_E_32	18,45	0,79
Cauê_CP_II_E_32	19,71	1,76
Uau_CP_II_E_32	19,71	0,98
Tupi_CP_II_E_32	20,03	2,21
Nacional_CP_II_E_32	21,60	3,03
Supremo_CP_II_F_32	25,15	1,10

Fonte: Elaboração própria

Para os 28 dias de cura, verificamos pela Tabela 37 que as argamassas que apresentaram menor e maior resistência a compressão foram de 21,37 MPa e 28,15 MPa para a marca Nassau e Supremo, respectivamente. Dos cimentos analisados e considerando os desvios experimentais, apenas as argamassas das marcas Votoran B e Supremo atingiram a resistência esperada para esta idade que é de 32 MPa.

Tabela 37 - Resistência média à compressão das amostras de cimento em idade de 28 dias em ordem crescente de resistência

amostra	Fck 28 dias (MPa)	desvio padrão (Fck 28 dias) (MPa)
Nassau_CP_II_E_32RS	21,37	4,31
Ribeirão_CP_II_Z_32	21,84	2,95
Campeão_CP_II_E_32	23,10	3,81
Votoran_CP_II_E_32	23,26	1,60
Ribeirão_CP_II_E_32	23,34	1,63
Cauê_CP_II_E_32	24,52	0,98
Tupi_CP_II_E_32	24,99	4,71
Holcim_CP_II_E_32	25,62	2,93
Uau_CP_II_E_32	26,10	3,03
Votoran_CP_II_Z_32	26,89	5,74
Nacional_CP_II_E_32	27,44	2,90
Supremo_CP_II_F_32	28,15	3,69

Fonte: Elaboração própria

Para os 91 dias de cura, verificamos pela Tabela 38 que as argamassas que apresentaram menor e maior resistência a compressão foram de 24,99 MPa e 34,22 MPa para a marca Tupi e Votoran A, respectivamente.

Tabela 38 - Resistência média à compressão das amostras de cimento em idade de 91 dias em ordem crescente de resistência

amostra	Fck 91 dias (MPa)	desvio padrão (Fck 91 dias) (MPa)
Tupi_CP_II_E_32	24,99	6,46
Holcim_CP_II_E_32	26,02	2,93
Campeão_CP_II_E_32	26,18	5,11
Nassau_CP_II_E_32RS	27,59	3,35
Uau_CP_II_E_32	27,59	2,69
Votoran_CP_II_E_32	28,07	3,37
Ribeirão_CP_II_E_32	28,54	2,88
Nacional_CP_II_E_32	28,78	2,46
Cauê_CP_II_E_32	29,57	3,66
Ribeirão_CP_II_Z_32	29,64	2,47
Supremo_CP_II_F_32	29,96	1,31
Votoran_CP_II_Z_32	34,22	1,19

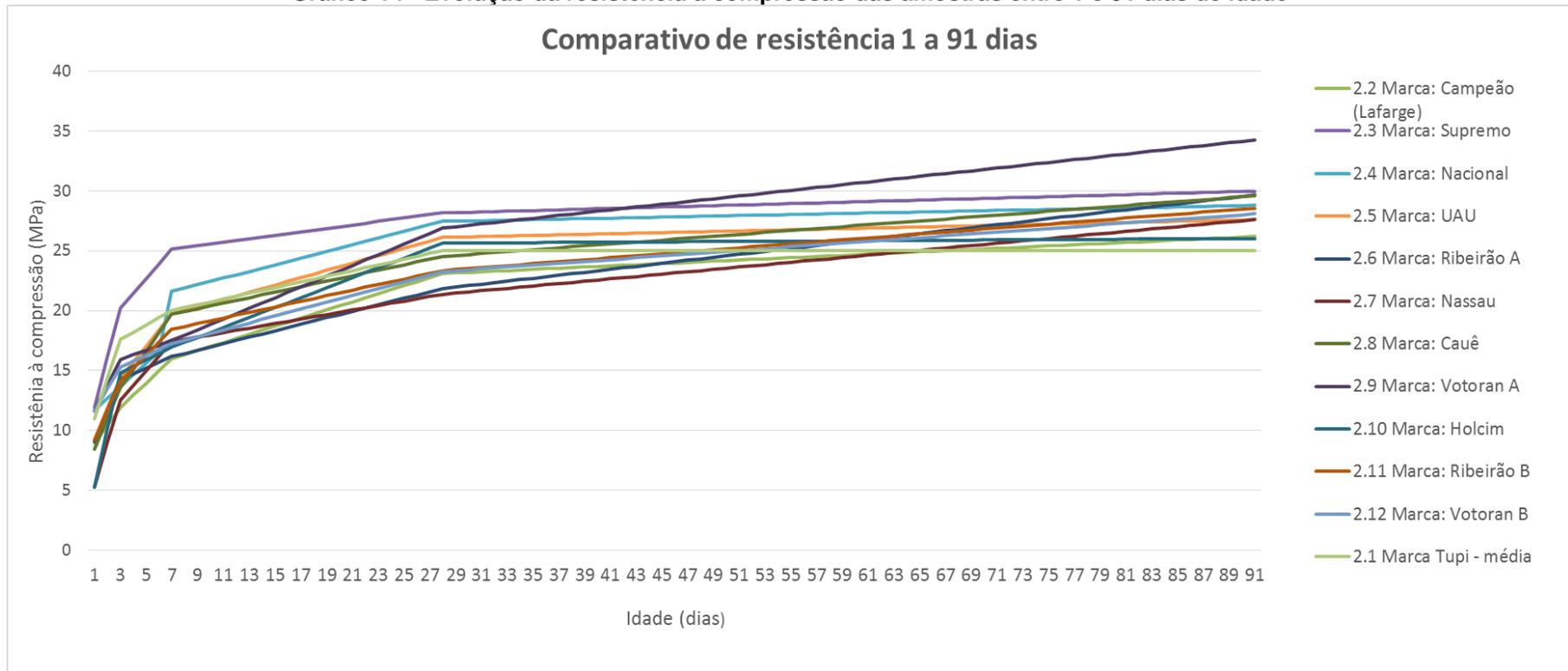
Fonte: Elaboração própria

A evolução da resistência total das amostras, identificada entre as idades de 1 e 91 dias variou entre 5,28 MPa em 1 dia de idade para as amostras Nassau CP-II-E-32RS e Holcim CP-II-E-32, indicados na Tabela 34 até 34,22 MPa em idade de 91 dias da amostra Votoran CP-II-Z-32 (A), conforme Tabela 38.

Em análise às linhas de tendência de resistência à compressão demonstradas nos Gráficos 9 a 13, identificou-se que nas primeiras idades, entre 1 e 3 dias, a declividade da linha de tendência manteve-se na ordem de 0,35. Aos 7 dias, foi identificada como 0,41, indicando aumento da diferença de resistência entre as amostras. Aos 28 dias, foi identificada como 0,26, indicando uma variação de resistências mecânicas inferior à observada nas medições anteriores. Aos 91 dias, a linha de tendência de resistências mecânicas à compressão foi identificada como 0,42, ou seja, com diferenças entre as resistências maiores do que todos os períodos anteriores. Apesar desta variação, os resultados se mantiveram com valores relativos próximos, principalmente aos 91 dias.

Quanto ao coeficiente de determinação (R^2) dos Gráficos 9 a 13, este variou de 0,29 em 1 dia, 0,33 aos 3 dias, 0,32 aos 7 dias, 0,18 aos 28 dias e 0,41 aos 91 dias. Isto demonstra que o conjunto de valores obtidos aos 91 dias foi mais linear que os obtidos para as demais idades.

Gráfico 14 - Evolução da resistência à compressão das amostras entre 1 e 91 dias de idade



Fonte: Elaboração própria

Os valores esperados para a resistência mecânica em função do tempo de cura, para diferentes tipos de cimento Portland é mostrada na Figura 3, na página 42.

Comparando os resultados obtidos neste trabalho, indicados no Gráfico 14, com a tendência de valores de resistência mecânica à compressão mostrados na Figura 3, verifica-se que para todas as idades à resistência dos cimentos analisados ficaram abaixo dos valores previstos em norma aos 28 dias de cura, que deveria ser de no mínimo 32 MPa. Entendemos que pode ter havido uma excessiva aeração da argamassa antes de ser colocada nos moldes, interferindo assim no valor da resistência mecânica, conduzindo a um valor absoluto menor que o previsto. Este fato está relacionado ao instrumento que foi utilizado para misturar os ingredientes da argamassa, isto é, adaptamos uma furadeira que girava em rotações altas e com isso houve incorporação excessiva de ar na amostra, prejudicando de forma equivalente, o valor de resistência mecânica para todas as amostras analisadas. Como o objetivo deste trabalho era correlacionar os elementos químicos e compostos presentes no cimento, com a resistência mecânica, se houve este problema, todas as amostras foram comprometidas de forma igual, alterando apenas o valor absoluto da resistência, mas não interferindo no valor relativo apresentado entre as diversas marcas analisadas. Outra possibilidade que poderia explicar o valor menor da resistência mecânica aos 28 dias seria a calibração da prensa utilizada no teste de ruptura, no entanto, tivemos o cuidado de comparar os dados deste trabalho com valores de testes de ruptura à compressão, feitos por equipamento profissional, com amostras especialmente preparadas para esta finalidade e, portanto, esta diferença já havia sido eliminada dos nossos resultados.

A Tabela 39 traz um demonstrativo do ganho de resistência a compressão das diferentes marcas de cimento analisadas.

Tabela 39 - Demonstrativo de ganho de resistência das amostras

amostra	taxa de crescimento da resistência				Σ
	1 a 3d	3 a 7d	7 a 28d	28 a 91d	
Campeão_CP_II_E_32	34%	34%	44%	13%	126%
Holcim_CP_II_E_32	181%	14%	51%	2%	248%
Nassau_CP_II_E_32RS	137%	39%	23%	29%	228%
Ribeirão_CP_II_E_32	53%	31%	26%	22%	133%
Votoran_CP_II_E_32	32%	13%	35%	21%	100%
Tupi_CP_II_E_32	61%	14%	25%	0%	99%
Uau_CP_II_E_32	57%	37%	32%	6%	132%
Nacional_CP_II_E_32	17%	58%	27%	5%	107%
Votoran_CP_II_Z_32	37%	10%	54%	27%	128%
Cauê_CP_II_E_32	61%	45%	24%	21%	151%
Ribeirão_CP_II_Z_32	57%	13%	35%	36%	142%
Supremo_CP_II_F_32	70%	25%	12%	6%	113%

Fonte: Elaboração própria

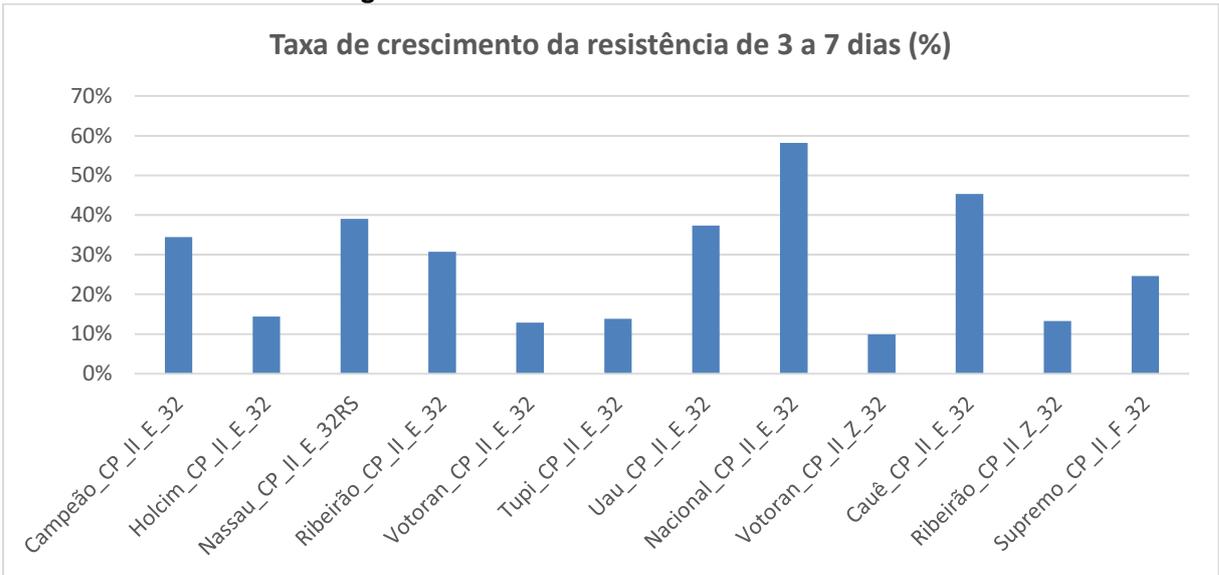
O ganho de resistência observado para as amostras entre as idades de 1 a 3 dias, variou entre 17 % e 181 %, correspondendo às marcas Nacional e Holcim, respectivamente, conforme Gráfico 15.

Gráfico 15 - Taxa de ganho de resistência das amostras entre 1 e 3 dias de idade

Fonte: Elaboração própria

O ganho de resistência observado para as amostras entre as idades de 3 a 7 dias, variou entre 10 % e 58 %, correspondendo às marcas Votoran (A) e Nacional, respectivamente, conforme Gráfico 16.

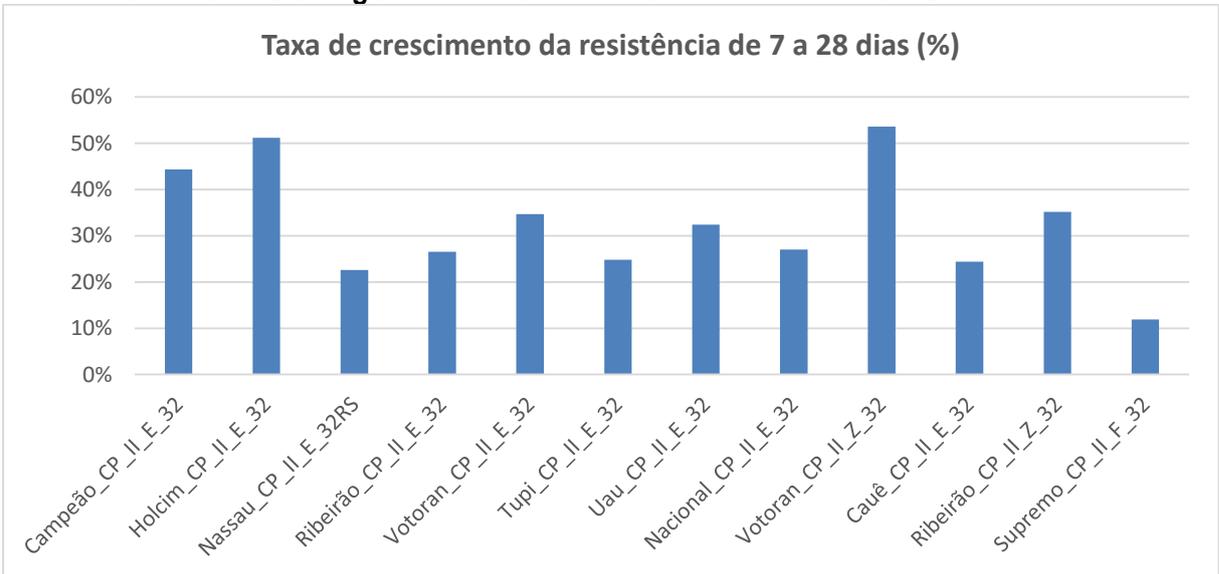
Gráfico 16 - Taxa de ganho de resistência das amostras entre 3 e 7 dias de idade



Fonte: Elaboração própria

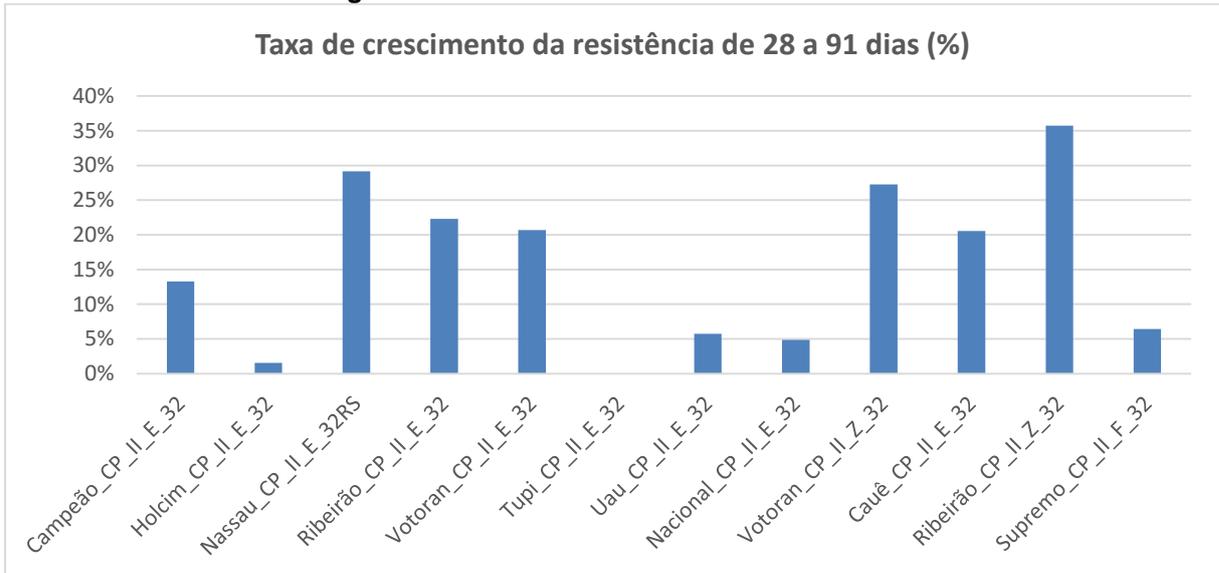
O ganho de resistência observado para as amostras entre as idades de 7 e 28 dias, variou entre 12 % e 54 %, correspondendo às marcas Supremo e Votoran (A), respectivamente, conforme Gráfico 17.

Gráfico 17 - Taxa de ganho de resistência das amostras entre 7 e 28 dias de idade



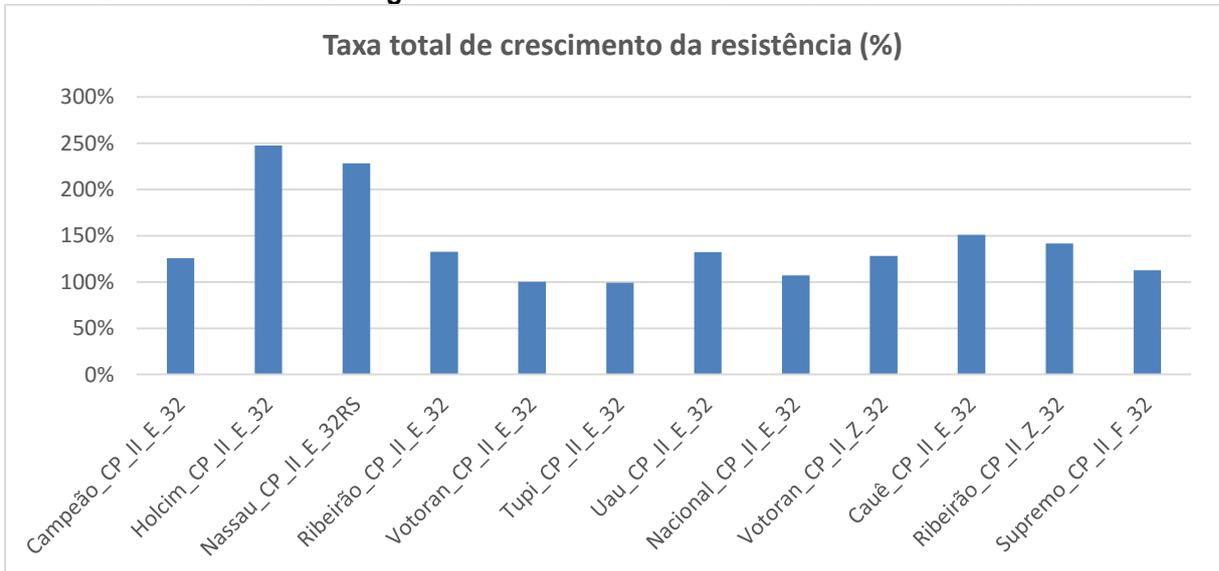
Fonte: Elaboração própria

O ganho de resistência observado para as amostras entre as idades de 28 e 91 dias, variou entre 2 % e 36 %, correspondendo às marcas Holcim e Ribeirão (A), respectivamente, conforme Gráfico 18.

Gráfico 18 - Taxa de ganho de resistência das amostras entre 28 e 91 dias de idade

Fonte: Elaboração própria

O ganho de resistência total observado para as amostras entre as idades de 1 e 91 dias, variou entre 99 % e 248 %, correspondendo às marcas Tupi e Holcim, respectivamente, conforme Gráfico 19.

Gráfico 19 - Taxa total de ganho de resistência das amostras entre 1 e 91 dias de idade

Fonte: Elaboração própria

A partir das curvas de resistência médias obtidas para as 12 (dose) amostras de cimento entre as idades de 1 e 91 dias, demonstradas no Apêndice A, foi identificada a linha de tendência para cada amostra e desta extraída a equação linear e o coeficiente de determinação (R^2), os quais estão indicados no Quadro 19. Os

coeficientes de determinação variaram entre 45,56% para os dados obtidos da amostra Tupi e 93,05% para a amostra Ribeirão (A).

Quadro 19 - Equações lineares obtidas das curvas de resistência das amostras de cimento, entre as idades de 1 e 91 dias

Cimento	Equação linear	R² linear
Campeão	$y = 0,123x + 16,946$	$R^2 = 0,7309$
Holcim	$y = 0,106x + 19,004$	$R^2 = 0,5228$
Nassau	$y = 0,1384x + 16,091$	$R^2 = 0,8244$
Ribeirão (B)	$y = 0,1307x + 17,947$	$R^2 = 0,8258$
Votoran (B)	$y = 0,128x + 17,785$	$R^2 = 0,8612$
Tupi	$y = 0,0629x + 20,942$	$R^2 = 0,4556$
Uau	$y = 0,1028x + 20,351$	$R^2 = 0,5812$
Nacional	$y = 0,1039x + 21,548$	$R^2 = 0,5387$
Votoran (A)	$y = 0,1917x + 18,744$	$R^2 = 0,8831$
Cauê	$y = 0,1338x + 18,852$	$R^2 = 0,7742$
Ribeirão (A)	$y = 0,1634x + 15,828$	$R^2 = 0,9305$
Supremo	$y = 0,0758x + 24,355$	$R^2 = 0,518$

Fonte: Elaboração própria

7.5 Relação entre resistência mecânica e composição química

Uma forma de avaliarmos qual a resistência mecânica esperada para um determinado concreto ou argamassa, baseia-se no conhecimento dos compostos C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF . Em linhas gerais, apresentamos a seguir as características que cada um destes compostos imprime às argamassas e concretos. No caso do C_3S a hidratação inicia-se em poucas horas, apresenta um desprendimento de calor médio e é responsável pela resistência mecânica nas primeiras idades. O C_2S a hidratação ocorre lentamente, apresenta um desprendimento de calor baixo e é responsável pela resistência mecânica nas idades mais avançadas. O C_3A produz hidratação extremamente rápida, cristalizando em poucos minutos; apresentando um desprendimento de calor elevado, mas não incrementa a resistência mecânica nas idades posteriores. O C_4AF também produz hidratação rápida, porém não tão intensa quanto o C_3A , apresenta um desprendimento de calor médio, sendo também responsável pela resistência nas primeiras idades.

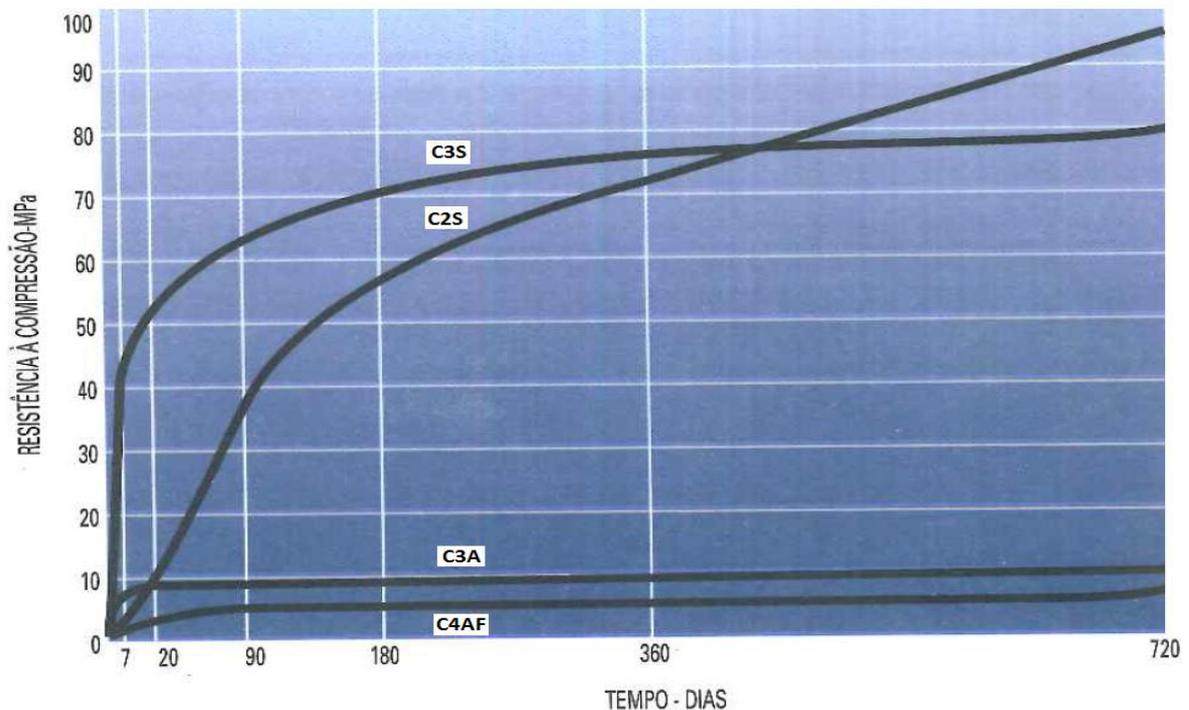
O Quadro 20 traz um resumo das principais características dos compostos descritos acima.

Quadro 20 - Propriedades dos compostos do cimento Portland

Propriedade	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Resistência em pequenas idades	Boa	Fraca	Boa	Fraca
Resistência em idades posteriores	Boa	Boa	Fraca	Fraca
Velocidade da reação com água	Média	Lenta	Rápida	Rápida
Quantidade de calor gerado na hidratação	Média	Pequena	Grande	Média

Fonte: ABESC, Concreto Dosado em Central, pag. 17, [198-]

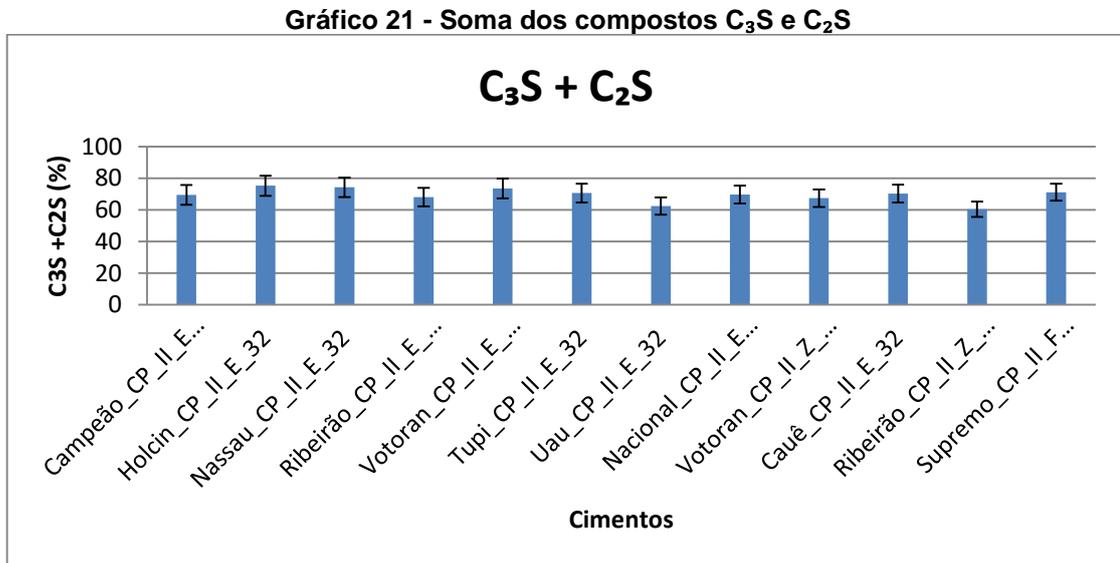
O Gráfico 20, mostra a influência que cada um dos compostos exerce na resistência mecânica à compressão. Na referência onde a mesma foi obtida, não há menção ao tipo de concreto utilizado na Figura 3, por isso, a leitura no eixo das ordenadas (escala de resistência) deve ser usada apenas como uma referência, não podendo ser interpretada em termos de valores absolutos.

Gráfico 20 - Comportamento na resistência mecânica à compressão dos compostos do cimento

Fonte: Figura modificada do manual da ABESC, Concreto Dosado em Central, pag.17.

Analisando a Tabela 27, apresentada na página 90, verificamos que o cimento da marca Campeão é o que possui o menor valor de C₃S e o Supremo o maior valor.

Ao compararmos estes dados com os dados obtidos para a resistência mecânica nos primeiros dias de cura, ou seja, aos 1, 3 e 7 dias, confirmamos este comportamento de aumento de resistência em função da quantidade presente no cimento do composto C_3S . Ao analisarmos a resistência a compressão em idades maiores, ou seja, aos 28 e 91 dias, verifica-se que praticamente não existem mais diferenças na resistência mecânica das argamassas analisadas neste estudo, indicando que o comportamento do C_3S somado ao do C_2S , produz resistências semelhantes, conforme mostra o Gráfico 21. Tendo em vista que o C_3S é responsável pela resistência mecânica dos concretos e argamassas não apenas em idades iniciais, mas em todas as idades, e que o C_2S é o responsável pela resistência mecânica nas idades mais longas, ao somarmos os valores de C_3S com o C_2S para as marcas de cimento analisadas, verificamos que todas as marcas apresentaram valores próximos para esta soma, indicando um comportamento idêntico no que se refere à resistência mecânica a compressão, para as idades mais longas. O valor médio obtido para a soma destes compostos foi de C_3S+C_2S é de $(69,38 \pm 4,45) \%$.



Fonte: Elaboração própria

O composto C_3A também interfere na resistência mecânica nos primeiros dias da cura, porém se compararmos com o aumento provado na pelo C_3S , o mesmo é quase desprezível em cimentos com alto valor de C_3S . Como todos os cimentos testados, apresentaram valor de C_3A muito próximos, valor médio de $(10,02 \pm 1,64)\%$,

não foi possível, através dos ensaios mecânicos, identificar sua influência nos cimentos testados. O C_4AF tem participação muito pequena nos esforços mecânicos.

Os estudos foram realizados com as amostras de cimentos Portland compostos com resistência à compressão de 32 MPa aos 28 dias, em sua maioria CP-II-E-32 (Campeão, Holcim, Ribeirão (B), Votoran (B), Tupi, Uau, Nacional e Cauê), porém, as amostras foram utilizadas conforme disponibilidade de mercado, sendo que algumas variaram para CP-II-E-32RS (Nassau), CP-II-Z-32 (Votoran e Ribeirão), CP-II-F-32 (Supremo).

8 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Foi mostrado neste trabalho que é possível utilizar a técnica de fluorescência de raios-X em sua variante denominada EDXRF para analisar amostras de cimento Portland, em detrimento a outros tipos de análise, muito mais trabalhosas e de difícil implementação.

Os resultados qualitativos possibilitaram indicar a presença dos seguintes elementos químicos nas amostras de cimento: Alumínio, Cálcio, Cloro, Ferro, Potássio, Silício, Enxofre, Titânio, Manganês, Zinco e Estrôncio. Quantitativamente, comparando os valores dos principais compostos encontrados no cimento Portland, pode-se afirmar que todos os cimentos apresentaram valores dentro ou muito próximos aos esperados.

Para os compostos Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , SO_3 , ZnO e SrO , todas as amostras de cimento apresentaram quantidades dentro da faixa esperada. Para o composto CaO , as amostras Holcim, Nassau, Cauê e Supremo atingiram as quantidades esperadas; as demais amostras ficaram com quantidades abaixo do esperado. Para o composto K_2O , somente a amostra Holcim ficou dentro da faixa esperada; todas as demais apresentaram quantidades superiores ao esperado. Para o composto TiO_2 , as amostras Campeão, Tupi, Nacional e Supremo atingiram a quantidade esperada; as demais apresentaram quantidades superiores à faixa esperada. Para o composto Mn_2O_3 , as amostras Tupi, Uau e Supremo, atingiram a quantidade esperada; as demais apresentaram quantidades superiores ao esperado. Em nenhuma das amostras foi possível identificar os compostos MgO , Na_2O , P_2O_5 e Cr_2O_3 .

Para os compostos C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF , os cálculos dos potenciais de Bogue apresentaram valores distintos para as amostras analisadas. No caso dos compostos C_3S e C_2S , responsáveis pela resistência mecânica em pequenas e longas idades de cura, as discrepâncias encontradas foram grandes. Os valores de C_3A e C_4AF , praticamente não apresentaram diferenças significativas.

Os testes de resistência mecânica à compressão, indicaram que todas as amostras apresentaram uma resistência, aos 28 dias de cura, menor que a prevista em norma. A redução na resistência à compressão obtida pode ser explicada pelo processo de preparo das argamassas, o qual foi realizado com equipamento distinto do recomendado pela norma, com velocidade de mistura superior à prevista, podendo ter interferido na resistência das amostras.

Os valores relativos não foram afetados. Foi demonstrado que existe uma correlação entre os valores obtidos para os compostos C_3S e C_2S com a resistência mecânica em função do tempo de cura. Quanto maior o valor de C_3S , maior foi a resistência inicial nos primeiros dias. A resistência para longos períodos de cura, limitado aos 28 e 91 dias, foi praticamente igual para todos os tipos de amostras analisadas, indicando teores de C_3S somados com C_2S são bem próximos para todas as amostras.

Sugestões para trabalhos futuros, contemplam repetir o procedimento com misturador normatizado, utilizar todos os cimentos disponíveis no mercado brasileiro, realizar medições de temperatura para cada moldagem dos corpos de prova, ao início e término do preparo, realizar a pesagem das amostras na desforma e a cada ensaio de rompimento, realizar medições de difração de raios-X para todas as amostras e se comparar com as quantidades de compostos químicos determinados através das equações de Bogue e outras, calculadas neste trabalho.

REFERÊNCIAS

ABELMANN, R. A., SMALLBONE, A. H., “Principles of X-ray analysis and instrument design for cement production and slurry process control applications” Miner.Process. Vo1.8, No. 7. 10-12,14-16 (1967).

AMERICAN LABORATORY Disponível em: <[http://www.americanlaboratory.com/Media/20/Document/The%20Use%20of%20ED XRF%20for%20Pharmaceutical%20Material%20Elemental%20Analysis.pdf](http://www.americanlaboratory.com/Media/20/Document/The%20Use%20of%20ED%20XRF%20for%20Pharmaceutical%20Material%20Elemental%20Analysis.pdf)>. The Use of EDXRF for Pharmaceutical Material Elemental Analysis. Acesso em: 20 fev. 2016.

AMPTEK. What is XRF? Disponível em: <<http://www.amptek.com/xrf/>>. Acesso em: 01 fev. 2016.

AMPTEK: K and L Emission Line Lookup Chart Disponível em: <<http://www.amptek.com/pdf/xraychrt.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS EMPRESAS DE SERVIÇOS DE CONCRETAGEM – ABESC. Concreto dosado em central, [198-].

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, curso de microscopia de clínquer de cimento Portland. Divisão de Tecnologia do Cimento. São Paulo, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. Guia básico de utilização do cimento Portland. Bt- 106. 7.ed. São Paulo, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 11578: Cimento Portland composto - Especificação Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 12989: Cimento Portland branco - Especificação. Rio de Janeiro, 1993.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 13116: Cimento Portland de baixo calor de hidratação - Especificação. Rio de Janeiro, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 13847: Cimento Portland aluminoso para uso em materiais refratários. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 5732: Cimento Portland comum. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 5733: Cimento Portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 5735: Cimento Portland de alto forno. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 5736: Cimento Portland pozolânico. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 5737: Cimento Portland resistente a sulfatos. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 7215: Cimento Portland – Determinação da resistência à Compressão. Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 9831: Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos - Requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2006.

BAHJAT R. J. M.; LATIF K. M. Analysis of Iraqi cement by X-ray Fluorescence, Iraqi J. Chem., 2001.

BARATA, C.; CRUZ, A. J.; CARBALLO, J.; ARAÚLO, M. E. Os materiais e as técnicas usados numa escultura barroca, do Museu de Santa Maria de Lamas, representando São Domingos. Conservar Património. N.º 6, p. 21-30, 2007.

BERRY, P. F. Analyzing cement raw mix via new radioisotope instruments, Rock Prod. Vol. 1.73, No.10, 66-73, 105 (1970).

BEZERRA, E. M.; JOAQUIM, A. P.; SAVASTANO JR., H.; JOHN, V. M.; AGOPYAN, V. The effect of different mineral additions and synthetic fiber contents on properties of cement based composites. Cement and Concrete Composites, Barking, v. 28, p. 555-563, 2006.

BOGUE, R. H. The Chemistry of Portland cement. New York: Reinhold Publishing, 572p, 1947.

BOURGUIGNON, K. M. B. G. Influência da resistência à compressão em concretos com diferentes teores de escória de alto-forno. Espírito Santo, 2004. Dissertação de Mestrado, UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO. Disponível em: <<http://servicos.capes.gov.br/capesdw/resumo.html>>. Acesso em: 14 abril. 2016.

CLETO, D. A. M. Análise de saliva e do fluido sulco gengival pelo método de fluorescência de raios X por reflexão total. 2013. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

COOPER, J. A.; WHEELER, B. D.; BARTELL, M. Rapid multielement analysis of Portland cement, raw mix and raw materials, Cem. Techno1. Vol. 7, nº 2, p. 68-74, 1976.

ELBAGERMIA, M. A.; ALAJTALA, A. I.; ALKERZAB, M. Chemical Analysis of Available Portland Cement in Libyan Market Using X-Ray Fluorescence. International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering Vol:8, No:1, 2014.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; PALÁCIO, S. M.; KROUMOV, A. D.; STUTZ, G. TIRAO, G.; CAMERA, A. S. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 162, Issue 1, P. 266–272, 2010.

ESTEVAM, M. Avaliação In Vivo de Fe na pele humana e de camundongo Swins através da técnica de fluorescência de raios X. 2005. 97 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2005.

FARINAS, J. C.; ORTEGA, P. Estudo Comparativo de Métodos Analíticos para determinação de Fe e Ti em cimento Portland, *Analisis* (1992), 20, 221-228), Universidade Federal da Bahia – UFBA, Instituto de Química da UFBA, abril,1999.

FERRARI, F. Cenno storico sui legante idraulici. *Il Cemento*, v. 65, n. 762, p.147-50, 1968.

FLETCHER, K. E., The analysis of belite in Portland cement clínquer by means of eléctron-probe micro analyser, *Magazine of Concrete Research*, Vol. 20 Issue 64, p. 167-170, 1968.

GOBBO, L. A. Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld, São Paulo-SP, 2003.

GUINER, A.; REGOURD, M. Structure of Portland cement minerals. In: *INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, 5, Proceedings... Tokyo, v.1, 1968.

KAEFER, L. F. A evolução do concreto armado. PEF 5707 – Concepção, Projeto e Realização das estruturas: aspectos históricos. São Paulo- SP, 1998.

KIHARA, Y.; MARCIANO JR, E. Qualidade e produtividade na indústria de cimento, *Informativo ABESC*, p.14-20, Outubro, 1995.

MARCIANO JR, E.; ZAMPIERI, V. A.; CENTURIONE, S. L. Considerations about the quantitative study of Portland cement clínquer through reflected light microscopy. In: *INTERNATIONAL CONFERENCE ON CEMENT MICROSCOPY*, Proceedings... p. 175-182., Reno, 1987.

MARGUÍ, E.; QUERALT, I.; HIDALGO, M. Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 28, n. 3, p. 362-372, 2009.

MARÍNGOLO, V. Clínquer coprocessado: produto de tecnologia integrada para sustentabilidade e competitividade da indústria de cimento. São Paulo, 2001. Tese de Doutorado – Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

MARTINS, J. C. Curso de microscopia do clínquer Portland. São Paulo, 2003.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto – Estrutura, Propriedades e Materiais. 2ª edição. Ed. Pini, São Paulo, 1994.

MELQUIADES, F. L.; PARREIRA, P. S., APPOLONI, C. R.; SILVA, W. D.; LOPES, F. Quantification of metals in river water using a portable EDXRF system, Applied Radiation and Isotopes, Vol. 69, Issue 2, p. 327–333, 2011.

MIDGLEY, H.G. Compound calculation of the phases in Portland cement clínquer – 2. Cement Technology, p. 113-116. London, 1971.

MORAES, M. Anotações de aula Profa. Mayara Moraes, Pontifícia Universidade Católica de Goiás, agosto 2012. Construção Civil: Tipos de Cimento. Goiás, 2012.

NASCIMENTO FILHO, V. F. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF). Depto. de Ciências Exatas/ESALQ Lab. de Instrumentação Nuclear, 1999.

NASCIMENTO FILHO, V. F.; POBLETE, V. H.; PARREIRA, P. S.; MATSUMOTO, E. S.; SIMABUCO, M. E.; ESPINOZA, P.; NAVARRO, A. A. Limits of detection of a reflection x-ray fluorescence system with double reflection module. Biological Trace Element Research, v.71, p.423-430, 1999.

NIE, L. H.; SANCHEZ, S.; NEWTON, K.; GRODZINS, L.; CLEVELAND, R. O.; WEISSKOPF, M. G. In vivo quantification of lead in bone with a portable x-ray fluorescence system—methodology and feasibility, Physics in Medicine and Biology, Volume 56, Number 3, Institute of Physics and Engineering in Medicine, 2011.

OLIVEIRA JR., J. M. Notas de aula ensaios não destrutivos. Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas e Programa de Pós-graduação em Processos Tecnológicos e Ambientais – Universidade de Sorocaba, 2016.

OXFORD. Oxford Labs. Disponível em: <<http://oxford-labs.com/x-ray-fluorescence/the-basic-process/>>. Acesso em 29 abr. 2016.

PARREIRA, P. S. Metodologia de EDXRF e aplicações com um sistema portátil. 2006. 17 f. Publicação Técnica – Laboratório de Física Nuclear Aplicada, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.

POLES JR. A. A., Estudo da composição química da saliva de fumantes e não fumantes utilizando a técnica de fluorescência de raios-X. Dissertação de mestrado. Sorocaba, 2016.

REGOURD, M; CHROMY, S.; HJORTH, L.; HORNAIN H.; MORTUREUX, B. Solutions solides de l'aluminat tricalcique. Revue des Matériaux, n.682, p. 195-221, 1973.

SÁNCHEZ, H. J. et al. Total reflection X-ray fluorescence analysis of oral fluids of women affected by osteoporosis and osteopenia. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Philadelphia, v. 63, p. 1485-1488, 2008.

SHREV, R. N. e BRINK JR., J. A. *Indústrias de Processos Químicos*, 4ª edição, Rio de Janeiro (Franco Jr., J. O., 1999) *Estudo Comparativo de Métodos Analíticos para determinação de Fe e Ti em cimento Portland*, abril, 1999, Universidade Federal da Bahia – UFBA, Instituto de Química da UFBA, Jorge de Oliveira Franco Junior, 1999.

SOARES, F. A. M. *Incorporação de partículas de poliestireno expandido e resina epóxi em compósito cimentícios*, p. 2-3, 2014.

TAYLOR, H. F. W., *Cement Chemistry* Academic Press, London, p. 10-69, 1990.

TERRIER, P.; HORNAIN, B., 1967, *Sur l'application des methodes mineralogiques a l'industrie des liants hydrauliques*, CE.R.I.L.H. Publication Technique No. 180, Paris, 1967.

TUTIKIAN, B. F., HELENE, P. *Dosagem dos concretos de cimento Portland*, IBRACON, 2011.

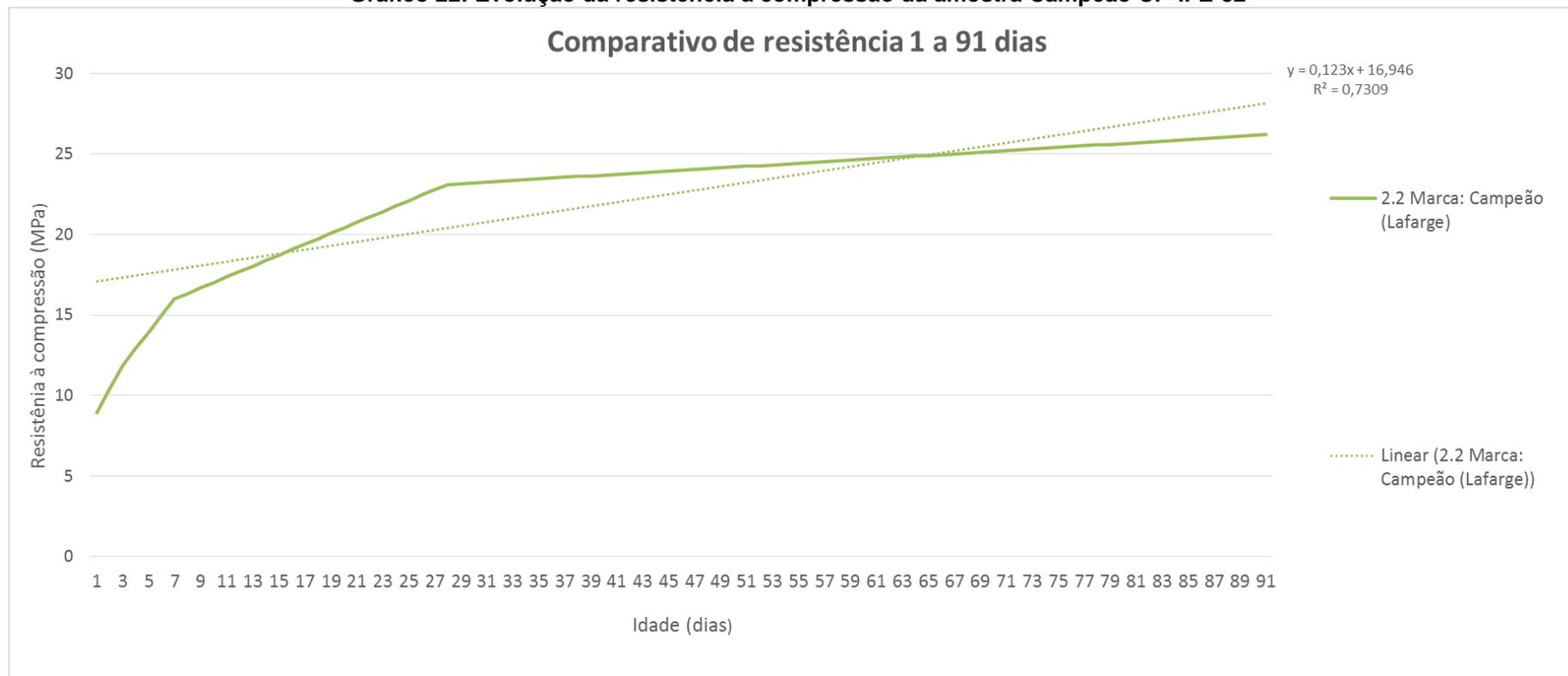
UCHIDA, K., TOMINAGU, H. and IMAMURA, H. *Light-elements simultaneous analyzer by alpha-and X-ray sources, for cement raw mix control*. *Radioisot. Instrum. Ind. Geophys., Proc. Symp. Vo1.1*, 113-26, 1966.

WHEELER, B. D. *Cement raw mix control through X-ray emission spectroscopy* Kans., State Geol. Surv. Spec. Distrib. Publ. Vol. 34, 76-96, 1967.

ZAMBURLINI, M; PEJOVIC-MILIC, A.; CHETTLE, D.R.; WEBBER, C. E., GYORFFY, J. *In vivo study of an x-ray fluorescence system to detect bone strontium non-invasively*. *Phys. Med. Biol.* v. 52, p. 2107-2122, 2007.

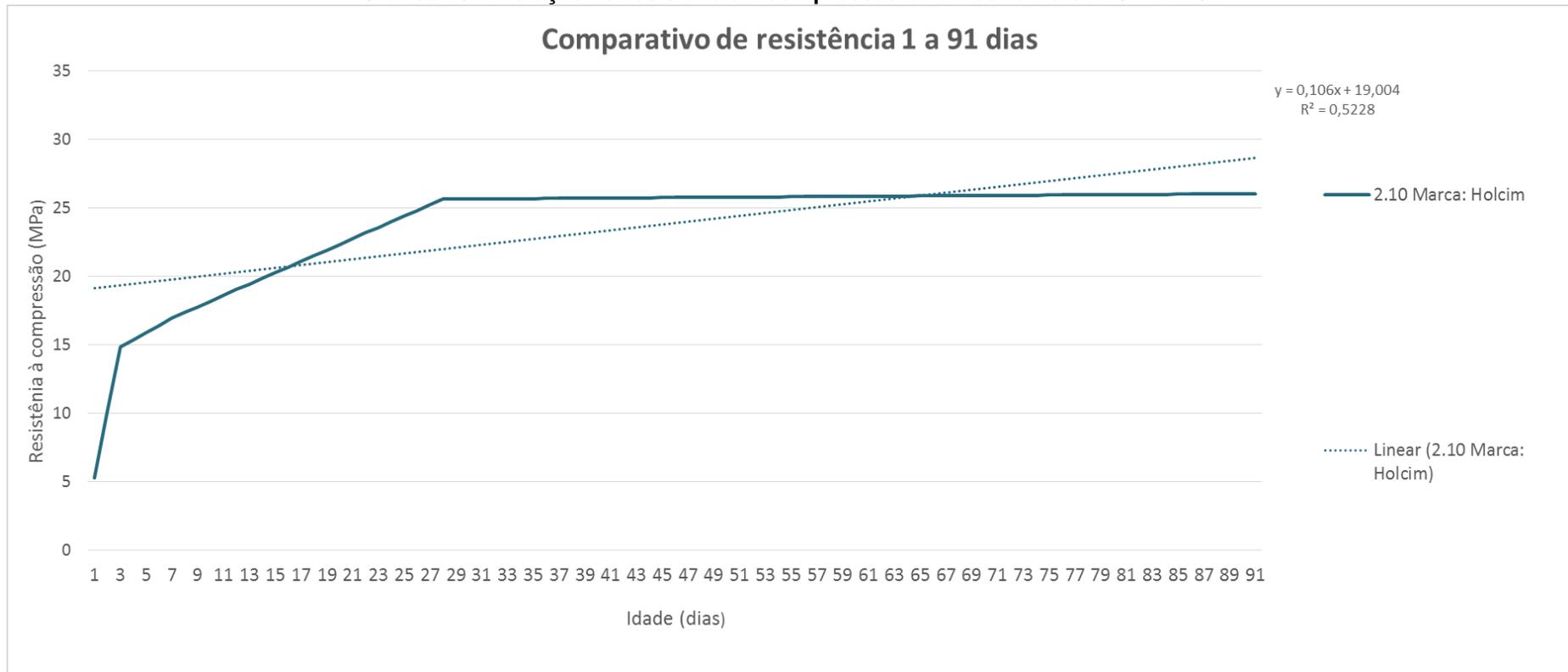
APÊNDICE A - GRÁFICOS DE RESISTÊNCIAS À COMPRESSÃO OBTIDOS PARA OS CORPOS DE PROVA

Gráfico 22: Evolução da resistência à compressão da amostra Campeão CP-II-E-32



Fonte: elaboração própria

Gráfico 23: Evolução da resistência à compressão da amostra Holcim CP-II-E-32



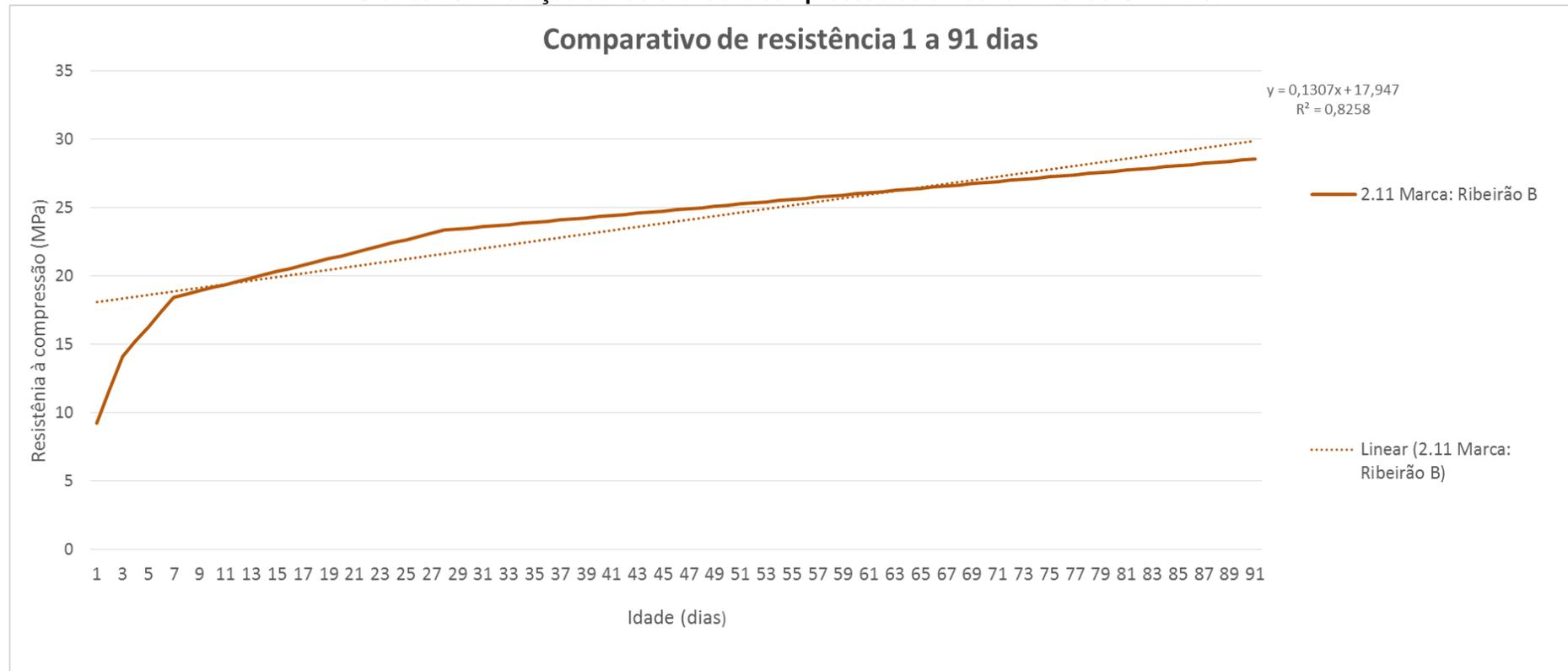
Fonte: elaboração própria

Gráfico 24: Evolução da resistência à compressão da amostra Nassau CP-II-E-32RS



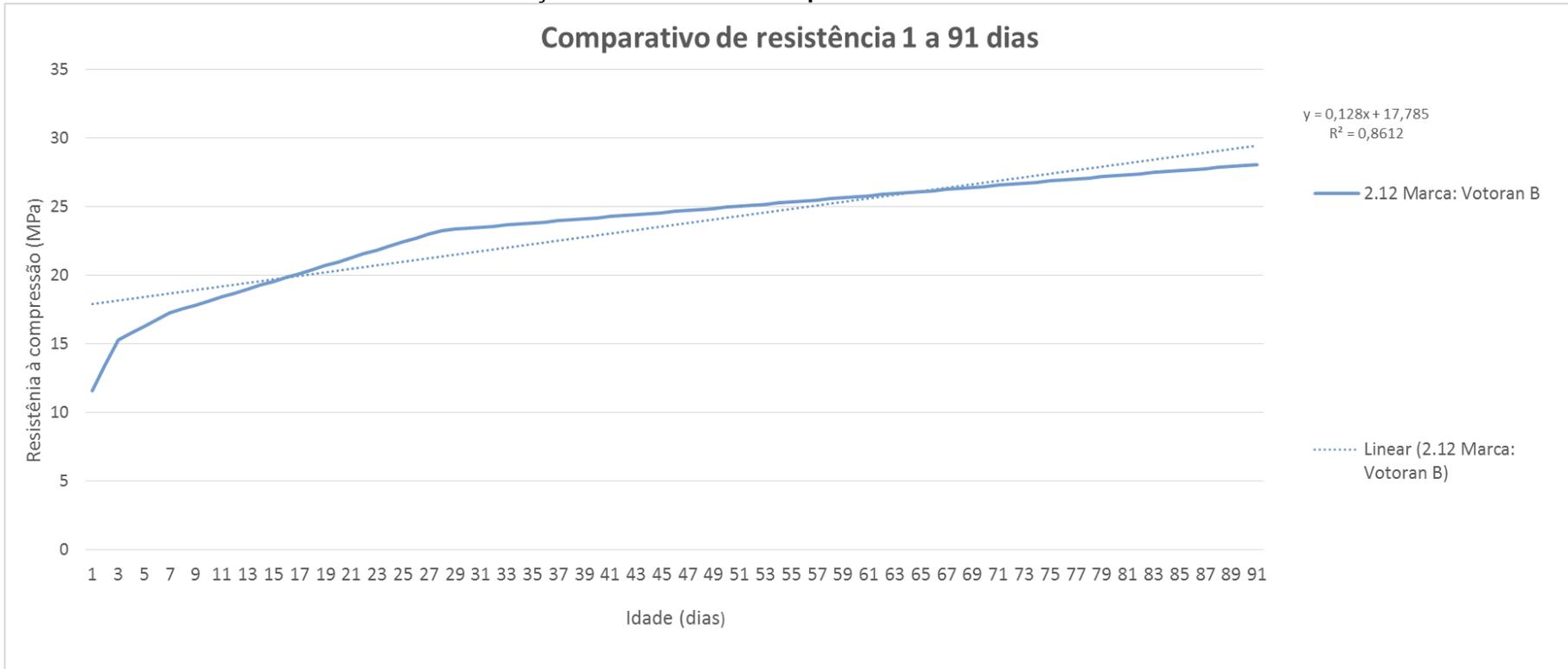
Fonte: elaboração própria

Gráfico 25: Evolução da resistência à compressão da amostra Ribeirão CP-II-E-32



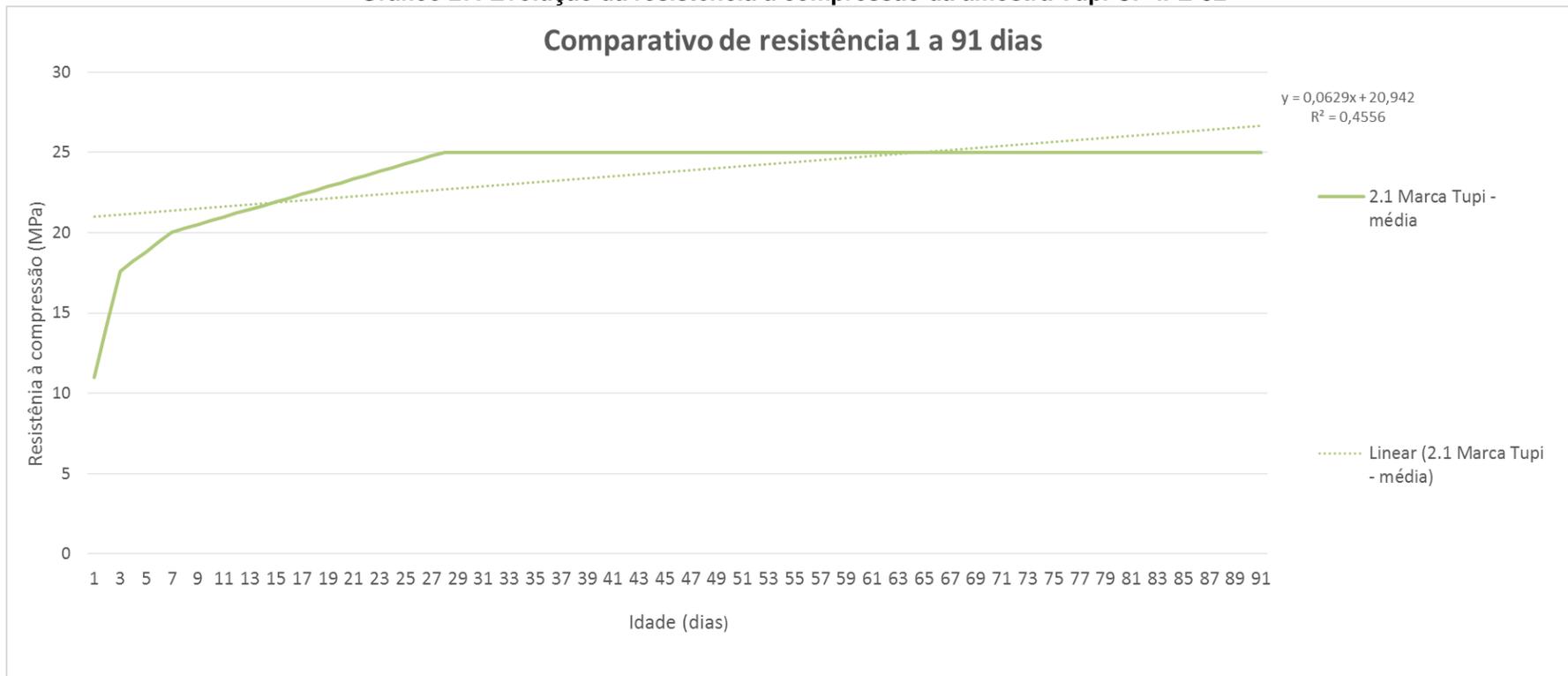
Fonte: elaboração própria

Gráfico 26: Evolução da resistência à compressão da amostra Votoran CP-II-E-32



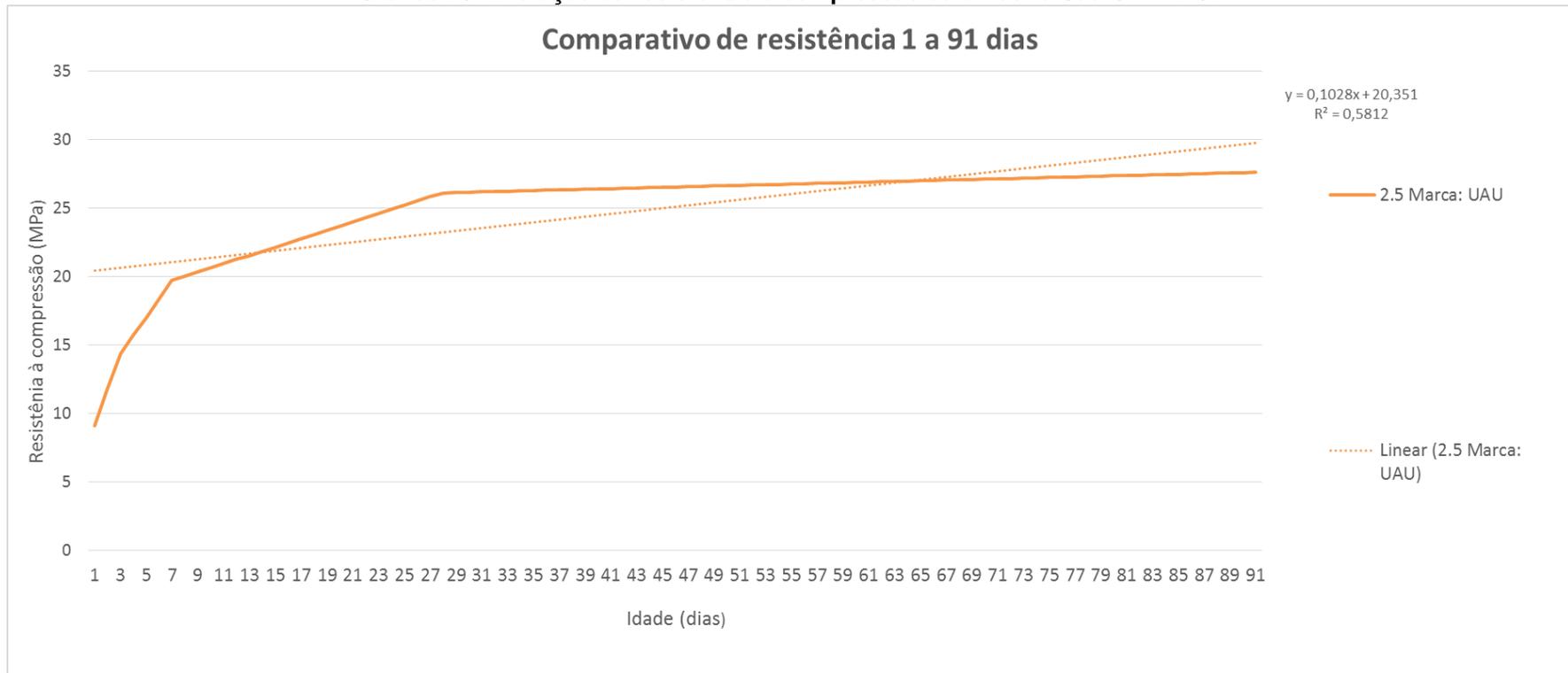
Fonte: elaboração própria

Gráfico 27: Evolução da resistência à compressão da amostra Tupi CP-II-E-32



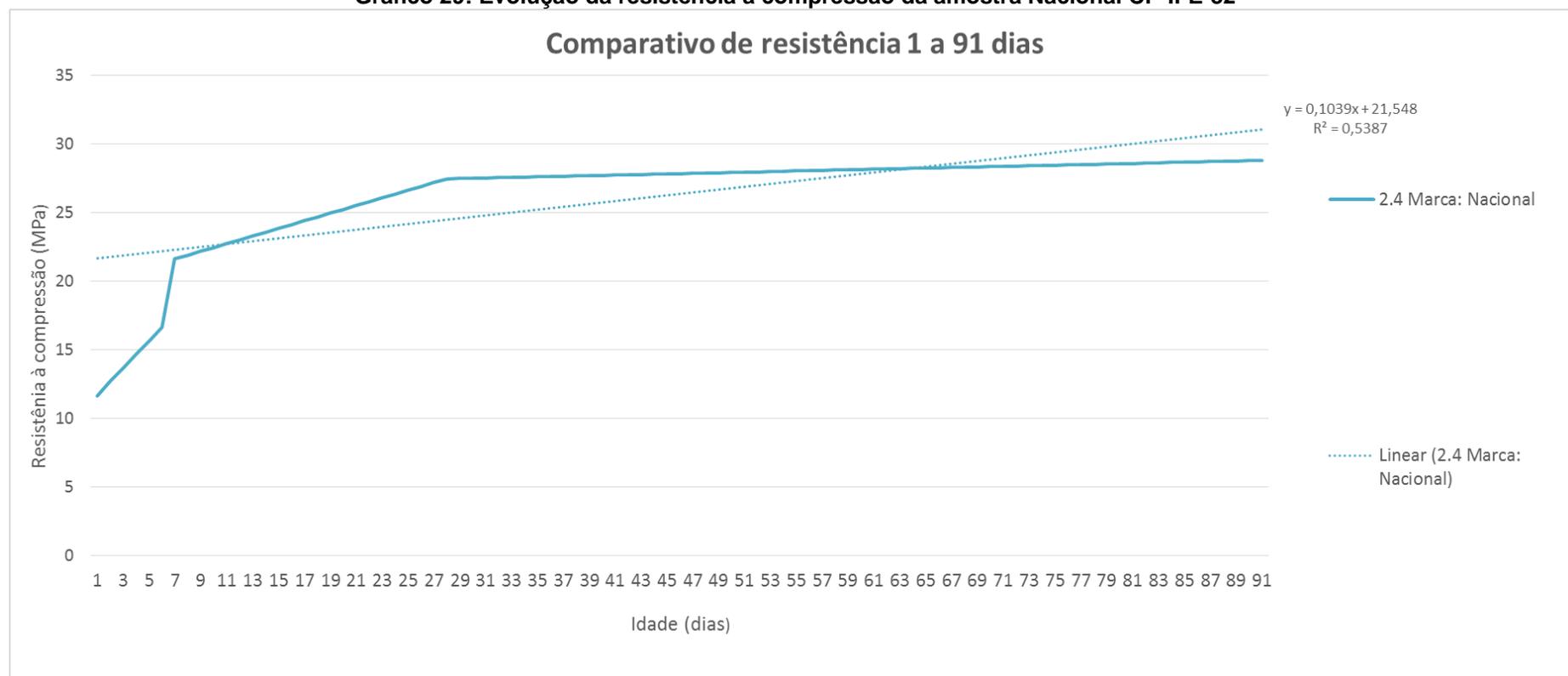
Fonte: elaboração própria

Gráfico 28: Evolução da resistência à compressão da amostra Uau CP-II-E-32



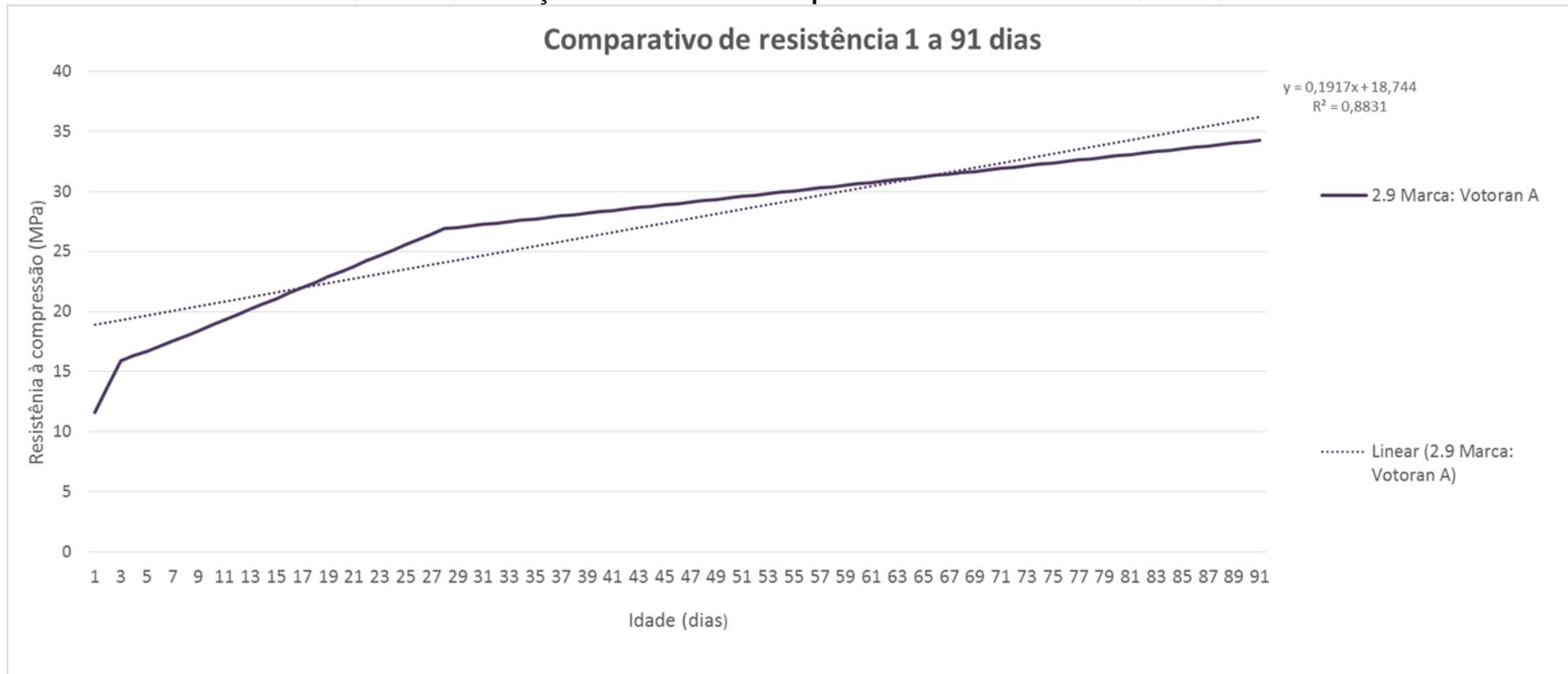
Fonte: elaboração própria

Gráfico 29: Evolução da resistência à compressão da amostra Nacional CP-II-E-32



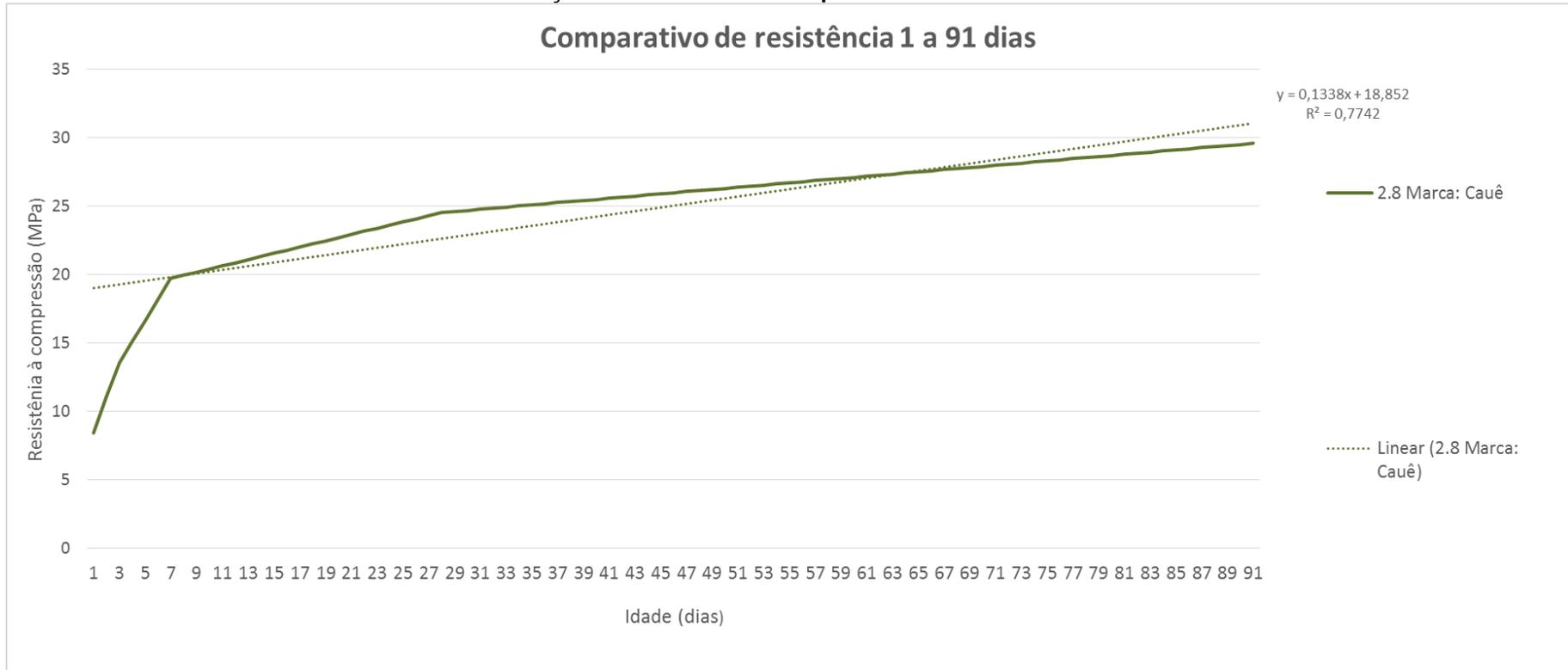
Fonte: elaboração própria

Gráfico 30: Evolução da resistência à compressão da amostra Votoran CP-II-Z-32



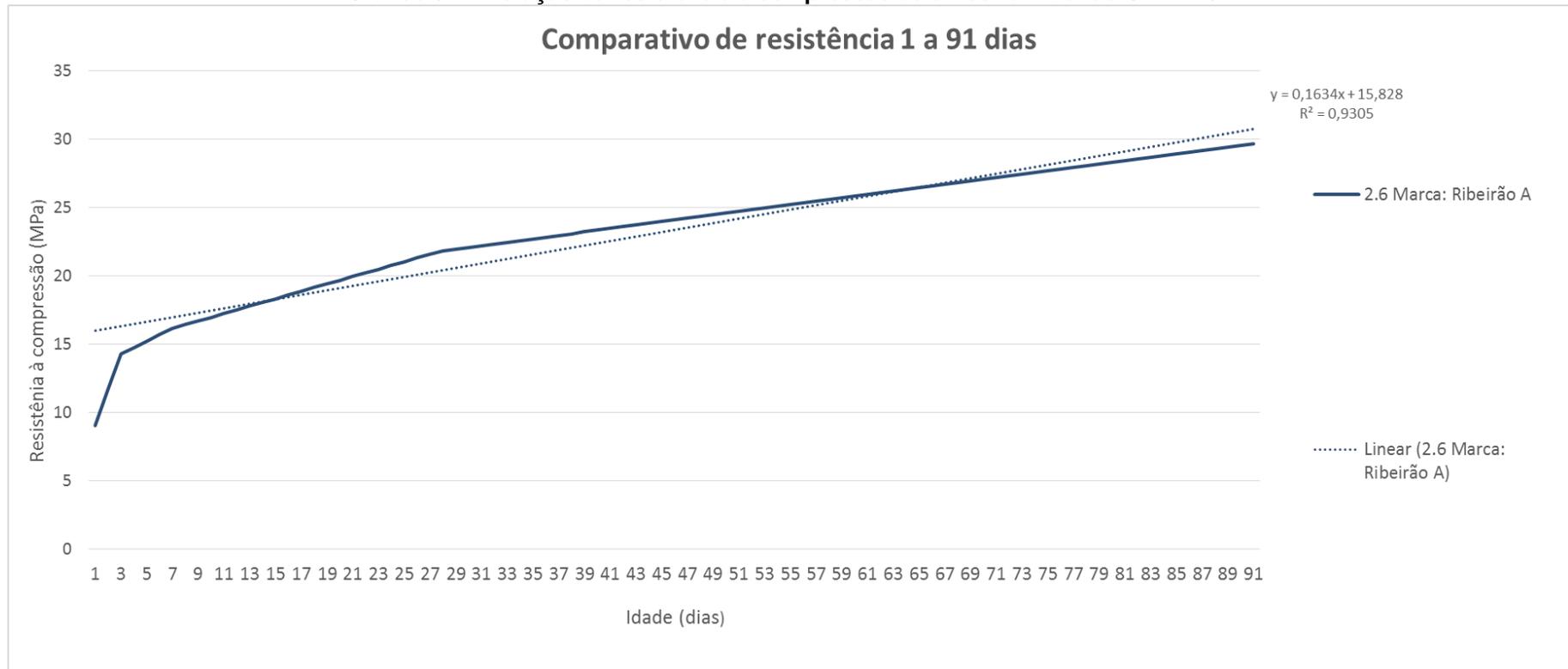
Fonte: elaboração própria

Gráfico 31: Evolução da resistência à compressão da amostra Cauê CP-II-E-32



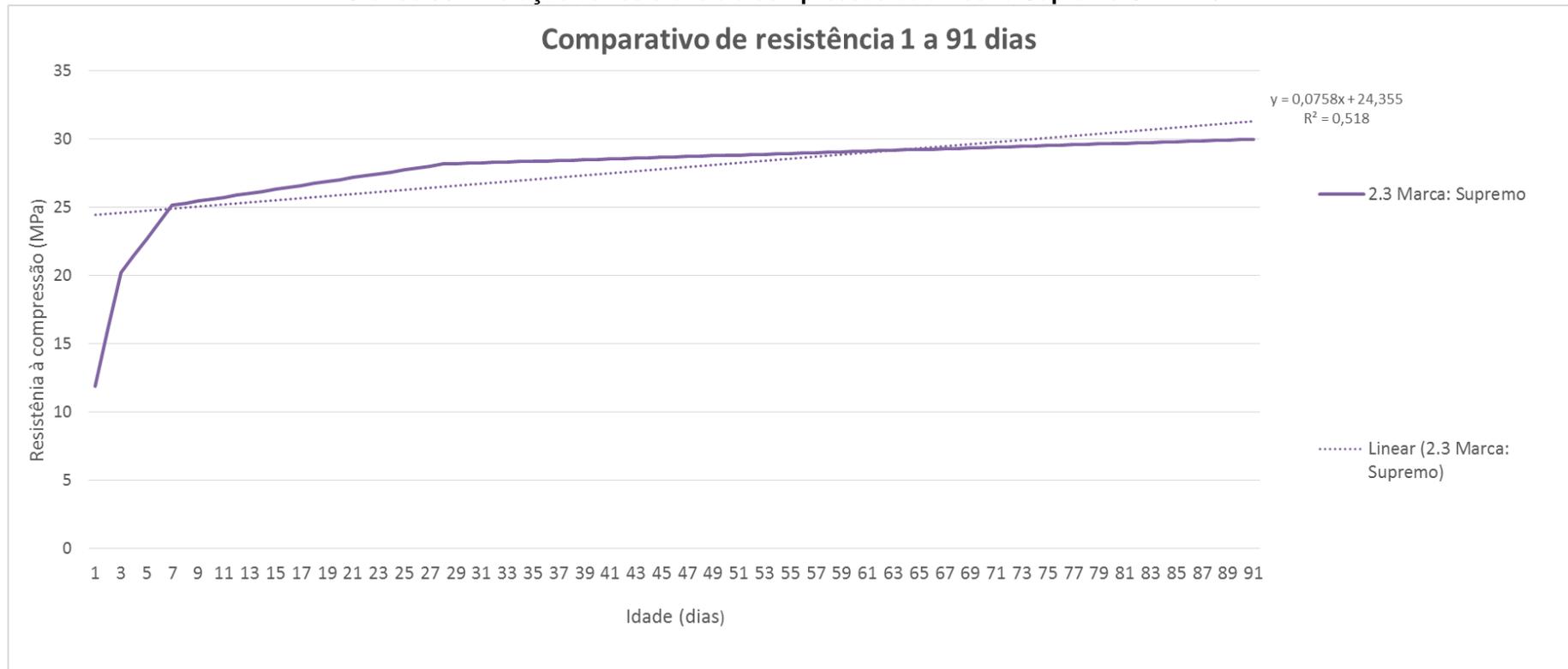
Fonte: elaboração própria

Gráfico 32: Evolução da resistência à compressão da amostra Ribeirão CP-II-Z-32



Fonte: elaboração própria

Gráfico 33: Evolução da resistência à compressão da amostra Supremo CP-II-F-32



Fonte: elaboração própria

ANEXO A – CERTIFICADO DE PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO

XXXVIII Reunião de Trabalho sobre Física Nuclear no Brasil

CERTIFICADO

O Comitê Científico certifica que o trabalho *Study of the elemental composition of Portland cement produced in Brazil via X-ray fluorescence analysis* de autoria de *Dawilson Menna Junior, José M. Oliveira Junior, Victor M. Balcão, Marta M. D. C. Vila, Norberto Aranha, Valquíria M. H. Yoshida, Marco V. Chaud* foi apresentado na sessão *Instrumentation and Applied Nuclear Physics*, na XXXVIII Reunião de Trabalho sobre Física Nuclear no Brasil, realizada em Mangaratiba, RJ, de 07 a 11 de setembro de 2015, promovido pela Sociedade Brasileira de Física.

Mangaratiba, 10 de setembro de 2015.



157-41-2


Luiz Carlos Chamon
Coordenador



**ANEXO B – LAUDO DE ANÁLISE FÍSICO QUÍMICA DA ÁGUA UTILIZADA PARA
MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA**



Acqua Service

Laboratório e Consultoria
Análise de Água

LAUDO DE ANÁLISE DE ÁGUA

Cliente: Dawilson Menna Junior Endereço: Rod. Raposo Tavares, s/nº, Km 92,5 Município: Sorocaba - SP - Tel.: (15) 99777-7667 Pto. de Coleta: Laboratório de Construção Civil Solicitante: Sr. Dawilson Menna Junior	Rel. N.º: 01.16. H 2868 Coleta: 26/01/2016 Emissão: 03/02/2016 Coletor: Maurício Hora da Coleta: 14:55 Plano de Coleta: 0125-1
--	---

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

PARÂMETROS	UNIDADES	RESULTADOS	V.M.P.
Aspecto	-	Límpido	Límpido
Odor	-	Nenhum	Nenhum
Cor	uH - Hazen	2,0	15,0
Turbidez	NTU	0,22	5,0
pH	UpH	7,85	6,0 - 9,5
Dureza Total	mg CaCO ₃ /L	84,0	500,0
Ferro Total	mg Fe/L	0,02	0,30
Cloro Livre (1)	mg/L	0,6	5,0 (0,2 mín.)
Sólidos Totais Dissolvidos	mg/L	199,5	1.000
Temperatura da Água	°C	27,1	-
Fluoreto	mg F/L	1,3	1,5
Condutividade	µS/cm - 25 °C	266,8	-
Sulfato	mg SO ₄ /L	<20,0	250,0
Nitrato	mg /L	3,3	10,0
Nitrito	mg /L	<0,01	1,0
Cloreto	mg Cl /L	9,6	250,0
Alcalinidade de Hidróxidos	mg CaCO ₃ /L	0,0	0,0
Alcalinidade de Carbonatos	mg CaCO ₃ /L	0,0	125,0
Alcalinidade de Bicarbonatos	mg CaCO ₃ /L	102,0	250,0

EXAME MICROBIOLÓGICO

DETERMINAÇÃO	UNIDADES	RESULTADOS	VMP
Coliformes Totais	A/P - 100 mL	-x-	Ausência
Escherichia coli	A/P - 100 mL	-x-	Ausência
Bactérias Heterotróficas	UFC/mL	-x-	500

Nota e Legenda: A/P - Ausência / Presença; UFC/mL - Unidade Formadora de Colônia por mL; VMP - Valor Máximo Permitido - Portaria 2914 GM de 12/12/2011. (1) Art. 34º. É obrigatório a manutenção de, no mínimo 0,2 mg/L de Cloro Residual Livre ou 2,0 mg/L de Cloro combinado ou de 0,2 mg/L de dióxido de Cloro em toda a extensão do sistema de distribuição (reservatório e rede); Art. 39º - § 2º Recomenda-se que o teor máximo de Cloro Residual Livre em qualquer ponto do sistema de abastecimento seja de 2,0 mg/L.; Metodologia de Análise: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater APHA - 22nd.

CONCLUSÃO: A amostra atende aos padrões de potabilidade da Portaria 2914 de 12/12/2011 MS, quanto aos ensaios realizados


 Acqua Service
 Yoshiaki Fukuoka
 CRQ N.º 04.220.227