

REGENERAÇÃO TERMOQUÍMICA DA PASTA DE CIMENTO HIDRATADA: MONITORAMENTO IN SITU SOB RADIAÇÃO SÍNCROTRON THERMOCHEMICAL REGENERATION OF HYDRATED CEMENT PASTES: IN SITU MONITORING UNDER SYNCHROTRON RADIATION

Cleusa Maria Rossetto¹
Geraldo de Lima Carezzato²
Thiago Fernando dos Santos³
Luis Gallego Martinez⁴
Xabier Turrillas⁵

RESUMO: A reciclagem de resíduos finos de cimento hidratado representa uma alternativa promissora para reduzir o impacto ambiental da produção de cimento Portland e ampliar estratégias de economia circular na construção civil. O objetivo deste estudo foi investigar as transformações mineralógicas e termodinâmicas da pasta de cimento hidratada quando submetida a tratamentos térmicos, utilizando difração de raios X síncrotron em condições estáticas (*ex situ*, ESRF) e dinâmicas (*in situ*, SIRIUS). As amostras foram analisadas por refinamento multifásico de Rietveld, associado a rotinas computacionais de pré-processamento desenvolvidas em Python para tratamento de ruídos experimentais. A resolução instrumental da linha Paineira (SIRIUS) foi previamente calibrada pelo modelo pseudo-Voigt TCHZ. Os resultados mostraram que o monitoramento *in situ* permitiu identificar com precisão a sequência de transformações térmicas da pasta cimentícia. Observou-se o colapso inicial da etringita em baixas temperaturas, seguido por uma etapa simultânea de desidroxilação da portlandita e carbonatação transitória entre 420 °C e 560 °C. Acima de 650 °C, ocorreu intensa decomposição da calcita e formação de cal livre, favorecendo a recombinação com sílica amorfa e a regeneração de belita (C2S). As análises *ex situ* apresentaram diferenças significativas devido a reações retrógradas de reidratação e recarbonatação durante o resfriamento. Conclui-se que a difração síncrotron *in situ* é indispensável para a determinação precisa dos limites cinéticos das transformações térmicas, além de fornecer um referencial cristalográfico para a otimização de protocolos industriais de aquecimento, demonstrando a viabilidade termoquímica do reaproveitamento de pastas de cimento hidratadas na produção de fases cimentícias sustentáveis e reativas.

Palavras-chave: Belita; Difração de raios X; Calcinação; Economia circular; Reciclagem de resíduos; Refinamento de Rietveld.

ABSTRACT: The recycling of fine hydrated cement waste represents a promising alternative for reducing the environmental impact of Portland cement production and expanding circular economy strategies in the construction sector. This study aimed to investigate the mineralogical and thermodynamic transformations of hydrated cement

Professora Mestre e Arquiteta da Coordenadoria de Edifícios - Fatec São Paulo - E-mail: cleusa.rossetto@cps.sp.gov.br 1

Doutorando pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CristalMat - E-mail: gecarezzato@gmail.com 2

Doutorando pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CristalMat - E-mail: thiagofsantos@usp.br 3

Professor Doutor - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CristalMat - E-mail: lgallego@ipen.br 4

Professor Doutor - Institut de Ciència de Materials de Barcelona - ICMAB/ CSIC - E-mail: turrillas@gmail.com 5

paste subjected to thermal treatment using synchrotron X-ray diffraction under static (ex situ, ESRF) and dynamic (in situ, SIRIUS) conditions. The samples were analyzed by multiphase Rietveld refinement associated with Python-based preprocessing routines developed for experimental noise treatment. The instrumental resolution of the Paineira beamline (SIRIUS) was previously calibrated using the TCHZ pseudo-Voigt model. The results demonstrated that in situ monitoring enabled the precise identification of the thermal transformation sequence of the cementitious paste. An initial collapse of ettringite was observed at low temperatures, followed by a simultaneous stage of portlandite dehydroxylation and transient carbonation between 420 °C and 560 °C. Above 650 °C, intense calcite decomposition and free lime formation promoted recombination with amorphous silica and the regeneration of belite (C2S). Ex situ analyses showed significant differences due to retrograde rehydration and recarbonation reactions during cooling. It is concluded that in situ synchrotron diffraction is indispensable for the accurate determination of the kinetic limits of thermal transformations, while also providing a crystallographic framework for optimizing industrial heating protocols and demonstrating the thermochemical feasibility of reusing hydrated cement pastes in the production of sustainable and reactive cementitious phases.

Keywords: Belite; Calcination; X-ray diffraction; Circular economy; Rietveld refinement; Waste recycling.

1 INTRODUÇÃO

A produção global de cimento Portland é um processo de alta demanda energética, responsável por uma fração significativa das emissões antropogênicas mundiais de dióxido de carbono e pelo esgotamento contínuo de recursos naturais. Para mitigar esses impactos ambientais e promover a transição do setor da construção civil para uma economia circular, a reciclagem de resíduos de construção e demolição (RCD) emergiu como um imperativo crítico. Embora os agregados reciclados graúdos sejam comumente reaproveitados, as frações mais finas – constituídas principalmente pela pasta de cimento hidratada e endurecida – são difíceis de revalorizar e frequentemente destinadas a aterros sanitários.

Para efetivamente reaproveitar esses resíduos finos, transformando-os em materiais cimentícios suplementares viáveis, o material deve ser submetido a um tratamento térmico direcionado. O aquecimento induz a desidratação e a desidroxilação progressivas dos principais produtos de hidratação, como o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e a portlandita, reativando as propriedades aglomerantes latentes do material. No entanto, o estudo das transformações físico-químicas em resíduos reais é dificultado pela extrema heterogeneidade e contaminação por agregados inertes. Assim, a utilização de um modelo sintético de pasta pura é

essencial para isolar as transições estruturais inerentes exclusivamente à matriz cimentícia.

Caracterizar essa evolução multifásica sob altas temperaturas exige técnicas analíticas com excepcional intensidade e resolução, frequentemente além das capacidades da difração de raios X (DRX) laboratorial padrão.

Neste contexto, o presente artigo estabelece objetivos múltiplos e sequenciais. O primeiro objetivo consiste em determinar a resolução instrumental da recém-inaugurada estação Paineira da Fonte de Luz Síncrotron Brasileira (SIRIUS). O segundo objetivo é demonstrar a complementaridade entre os métodos de difração de raios X síncrotron estática (*ex situ*) e dinâmica (*in situ*), utilizando-os para compreender os complexos mecanismos físico-químicos e cinéticos envolvidos no tratamento térmico da pasta de cimento. Por fim, o estudo visa avaliar rigorosamente a composição cristalográfica do material após o resfriamento e a subsequente exposição à atmosfera aberta, elucidando as reações de carbonatação e reidratação que impactam diretamente a sua reatividade para futuras aplicações de reciclagem.

2 METODOLOGIA

2.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA E TRATAMENTO TÉRMICO

2.1.1 Preparação do material particulado de reciclagem

Uma pasta de cimento CPV-ARI (Cimento Portland de Alta Resistência Inicial), $a/c = 0,5$ (água/cimento), foi homogeneizada em um misturador de argamassa e moldados corpos de prova cilíndricos (37,5 mm de diâmetro 75 mm de altura), levemente compactados por vibração manual para garantir a compactação ideal e a liberação do ar aprisionado. Os corpos de prova foram cobertos por placa de vidro na parte superior, e mantidos em repouso por 48 horas antes da desmoldagem. Para assegurar a hidratação completa, os cilindros foram subsequentemente submetidos à cura submersa em água saturada com cal durante três meses, à temperatura ambiente. Após o período de cura os corpos de prova foram secos ao ar por 24 horas e fragmentados mecanicamente.

Para as avaliações estruturais estáticas (*ex situ*) as amostras fragmentadas foram submetidas à calcinação controlada em um forno mufla. O protocolo de

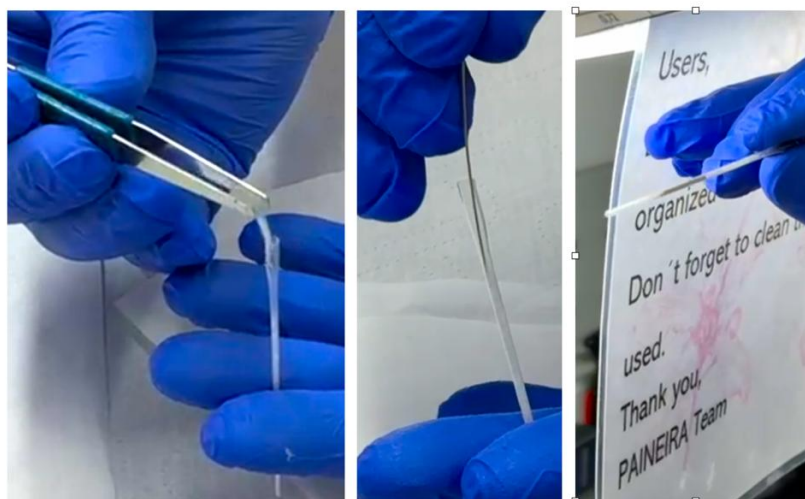
aquecimento aplicou uma taxa de 10 °C/min até isothermas alvo de 300, 400, 500, 700, 800, 900 e 1200 °C, mantidas por um período de 4 horas para cada temperatura. Para evitar alterações estruturais ou microfissuração induzida por choque térmico, permitiu-se que as amostras resfriassem lentamente até a temperatura ambiente dentro do forno fechado ao longo de 24 horas.

Tanto os fragmentos endurecidos (não calcinados) quanto os calcinados foram submetidos a um rigoroso processo de cominuição em três etapas, utilizando um martelo de aço, um gral de cerâmica com pistilo e, finalmente, um gral de ágata com pistilo. Os pós resultantes foram peneirados e as frações passantes nas peneiras ABNT #200 (75 µm) e #325 (45 µm) foram separadas. A fração mais fina (< 45 µm) foi isolada para os ensaios de difração de raios X (DRX). Todas as amostras em pó foram hermeticamente seladas em frascos de plástico imediatamente após a preparação para evitar a carbonatação atmosférica e a absorção de umidade.

2.1.2 Preparação das amostras para DRX dinâmico - Estação Paineira / Sirius

As amostras foram cominuídas e peneiradas para a fração granulométrica ≤ 45 µm, a fim de minimizar efeitos de microabsorção e melhorar a estatística de orientação cristalográfica e, na sequência, inseridas no centro de tubos conforme: 1- Capilares de quartzo de diâmetro interno $\approx 1,57$ mm para experimentos em alta temperatura; 2- Tubos de Kapton (poliimida) de diâmetro interno equivalente quando aplicável.

Figura 1 – Preparo dos porta-amostras – inserção de lâ de quartzo e amostra em tubo capilar de quartzo



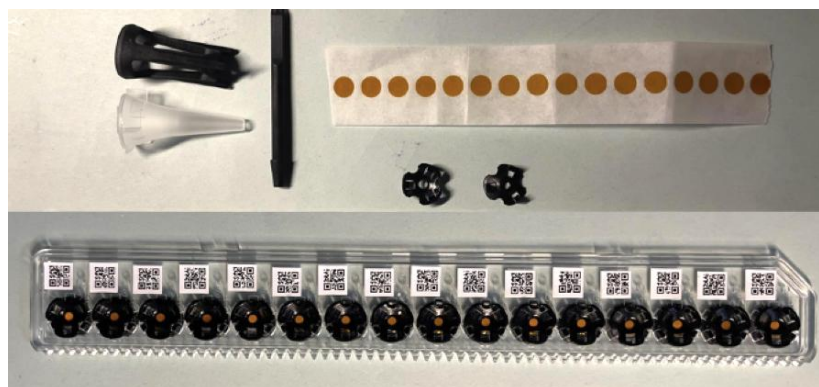
Fonte: Turrillas, X. (2025).

O empacotamento foi realizado de forma homogênea, com fixação das extremidades por lã de quartzo, assegurando estabilidade mecânica e posicionamento reproduzível na região do feixe.

2.1.3 Preparação das amostras para DRX estático - Sícrotron do ESRF/Grenoble

As amostras em pó foram acondicionadas em fendas cilíndricas (aproximadamente 1 mm de espessura) e fixadas entre janelas de poliimida Kapton em um porta-amostras de alto rendimento (ensaio automatizado).

Figura 2 – Porta-amostras em formato de régua e acessórios para acondicionamento, vedação e identificação das amostras por código de barras para execução dos experimentos de forma automatizada



Fonte: Turrillas, X. (2025).

2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X SÍNCROTRON ESTÁTICA DE ALTA RESOLUÇÃO (ESRF)

As medições estáticas de difração de raios X síncrotron de alta resolução foram realizadas na linha de luz ID31 do Laboratório Europeu de Radiação Síncrotron (ESRF-Grenoble). Os dados foram coletados em geometria de transmissão utilizando um feixe incidente de raios X de alta energia de 75 keV ($\lambda = 0,1653 \text{ \AA}$). As intensidades difratadas foram registradas utilizando um detector de área Pilatus CdTe 2M (1679 por 475 pixels, com tamanho de pixel de 172 por 172 μm^2) posicionado a uma distância amostra-detector de aproximadamente 1,5 m, com o feixe incidente alinhado próximo ao canto da matriz do detector.

A calibração da geometria instrumental foi realizada utilizando um padrão NIST SRM 660b (LaB_6). As imagens de difração 2D foram integradas em perfis 1D utilizando

a biblioteca de software *pyFAI*, que aplicou correções de campo plano (*flat-field*), geometria, ângulo sólido e polarização. Durante a integração, os pixels inválidos do detector foram mascarados, e um algoritmo de clivagem estatística (*sigma-clipping*) foi implementado para remover automaticamente discrepantes (*outliers*) azimutais. Para realizar uma subtração precisa do ruído de fundo (*background*), múltiplas medições de um poço de amostra vazio com janelas de Kapton foram somadas para melhorar a estatística de contagem, escalonadas em relação às respectivas medições das amostras e, por fim, subtraídas. A contribuição do perfil instrumental e os erros de deslocamento (*offset*), incluindo paralaxe, foram determinados por meio do refinamento de Rietveld no programa TOPAS v.8, fixando os parâmetros de rede ao padrão de referência.

2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X SÍNCROTRON DINÂMICA IN SITU (SIRIUS)

Medições dinâmicas de difração térmica *in situ*, até 850 °C, foram conduzidas de forma contínua, em geometria de transmissão (modo Debye–Scherrer), na Estação Paineira da Fonte de Luz Síncrotron Brasileira (SIRIUS, CNPEM/LNLS). As amostras em pó foram acondicionadas em capilares de quartzo com diâmetro interno de 1,57 mm. O aquecimento contínuo e controlado foi obtido utilizando um soprador de ar quente de alta temperatura, aplicando uma taxa de aquecimento linear de 2 °C/min.

A configuração de aquisição foi baseada em varredura rápida e detecção de alta velocidade, possibilitando o monitoramento contínuo da amostra por meio da coleta de 325 difratogramas consecutivos, com exposição de 60,4 segundos por medida. As intensidades difratadas foram capturadas utilizando um detector bidimensional Pimega 450D configurado para resolução instrumental média (FWHM de 0,11 °2 θ). O comprimento de onda exato dos raios X incidentes foi calibrado em 0,485799(4) Å utilizando um material de referência padrão de alumina (NIST SRM 676a).

Cabe observar que: 1 - A energia selecionada considerou o compromisso entre penetração, intensidade e redução de efeitos de absorção para materiais cimentícios. 2- As imagens 2D foram convertidas em difratogramas 1D (intensidade versus 2 θ) por integração azimutal automática utilizando o software *pyFAI* (Python), incluindo calibração geométrica, correções instrumentais e mascaramento quando necessário. Tal software é crucial para analisar rapidamente amostras policristalinas durante os

experimentos de transmissão (Debye-Scherrer). 3- Este fluxo de aquisição e redução de dados permitiu o acompanhamento quase em tempo real das transformações de fase durante os experimentos *in situ*.

2.4 TRATAMENTO DOS DADOS E ALGORÍTMO DE FILTRAGEM DE RUÍDOS (GLITCHES/SPIKES)

A análise de perfil e os refinamentos multifásicos de Rietveld (Rietveld, 1969) para todos os padrões coletados foram executados utilizando o programa TOPAS Academic v.8 (Coelho, 2018). Antes do refinamento, os dados brutos de síncrotron exigiram um extenso condicionamento para resolver instabilidades computacionais causadas por superamostragem e anomalias de intensidade não físicas. Rotinas personalizadas de pré-processamento foram desenvolvidas em Python 3 para condicionar as matrizes experimentais.

Também foram utilizados: o Software X'Pert HighScore Plus, o banco de dados da International Center for Diffraction Data (ICCD), o Crystallography Open Database (COD), além das descrições das fases cristalinas conforme Rossetto, C.M., *et al.* (2022).

Para eliminar seletivamente os picos de intensidade espúrios, sem atenuar nem distorcer os picos de Bragg associados às fases altamente cristalinas, o script em Python implementou um filtro de Hampel adaptado a distribuições de contagem do tipo Poisson (Hampel, 1974; Pearson, 2002). Ao contrário dos filtros de suavização linear padrão, que inevitavelmente alargam os picos de difração, o filtro de Hampel avalia uma janela móvel localizada (7 pontos de dados) e calcula a mediana local. Um ponto de dados é sinalizado como um artefato espúrio se seu desvio absoluto em relação à mediana exceder um limiar dinâmico de 5σ . Como os eventos de contagem de raios X seguem a estatística de Poisson, a variância natural esperada σ foi aproximada diretamente pela raiz quadrada da intensidade da mediana local.

Para contabilizar o compartilhamento de carga entre pixels adjacentes do detector, uma heurística espacial de "zona de exclusão" (*kill-zone*) foi incorporada ao identificar um pico espúrio primário. O algoritmo substituiu simultaneamente o pixel anômalo central e seus vizinhos adjacentes imediatos pela intensidade da mediana local. Após a remoção dos artifícios, os scripts restringiram o domínio angular ao intervalo de $2,0\text{--}40,0^\circ$ (2θ) e realizaram o reagrupamento (*rebinning*) dos dados para

um passo angular uniforme de $0,01^\circ$ (2θ), seguido do escalonamento das intensidades por um fator de 10^{-5} . Para preservar a exata ponderação física para a minimização dos mínimos quadrados no TOPAS, os verdadeiros erros de Poisson foram calculados a partir das contagens brutas não escalonadas, e os dados totalmente condicionados foram exportados em um formato estrito de 3 colunas.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

A produção global de cimento Portland constitui um processo industrial de elevada intensidade energética, sendo responsável por uma fração significativa das emissões antropogênicas de dióxido de carbono (CO_2), além de contribuir para o esgotamento contínuo de recursos naturais, especialmente agregados minerais (Jing *et al.*, 2026; Prajapati & Joseph, 2026). Estima-se que o cimento seja o principal responsável pelo consumo energético no concreto, com a produção de clínquer respondendo por cerca de 90% dessas emissões, metade delas associadas à descarbonatação do carbonato de cálcio (IEA, 2009; Baldusco *et al.*, 2019; IPCC, 2014). Paralelamente, a crescente urbanização e a substituição acelerada de infraestruturas civis envelhecidas têm gerado volumes expressivos de resíduos de construção e demolição (RCD), que representam entre 30% e 40% dos resíduos sólidos totais (Ruoyu *et al.*, 2019; Ohemeng & Ekolu, 2020).

Nesse contexto, a reciclagem de resíduos de concreto Portland emerge como uma estratégia fundamental para mitigar impactos ambientais e promover a transição do setor da construção civil para uma economia circular. Após processos de britagem, peneiramento e descontaminação, os agregados reciclados graúdos e miúdos podem ser reaproveitados em novas misturas. Contudo, as frações mais finas – compostas predominantemente por pasta de cimento hidratada e endurecida – permanecem como um desafio tecnológico relevante. Esses finos, frequentemente inferiores a 0,15 mm e representando cerca de 10–20% do material processado, são de difícil revalorização e, em muitos casos, destinados a aterros ou aplicações de baixo valor agregado (Pereira *et al.*, 2025).

Apesar disso, há crescente interesse científico no aproveitamento desses resíduos finos como materiais cimentícios suplementares (MCS) ou como base para o desenvolvimento de ligantes alternativos. Estudos indicam que a substituição parcial do cimento Portland por resíduos de construção pode reduzir significativamente as

emissões de CO₂ sem comprometer a durabilidade dos materiais, sendo a viabilidade ambiental frequentemente proporcional à taxa de substituição adotada (Moreno-Juez *et al.*, 2021). Além disso, alternativas como concretos geopoliméricos, baseados em resíduos ricos em sílica e alumínio, reforçam o potencial dessa abordagem (Azad & Samarakoon, 2021).

O reaproveitamento (*upcycling*) dos finos hidratados depende da recuperação de sua reatividade cimentícia. Três principais rotas têm sido propostas: ativação mecânica, ativação térmica e ativação alcalina. A ativação mecânica, por meio de moagem intensiva, pode expor partículas não totalmente hidratadas, promovendo nova reatividade. A ativação alcalina, mediante soluções como hidróxido ou silicato de sódio, favorece reações pozolânicas e a formação de novos produtos cimentícios com desempenho comparável ao cimento Portland convencional (Robayo-Salazar *et al.*, 2020). Entretanto, a ativação térmica tem se destacado como uma das abordagens mais promissoras.

O tratamento térmico da pasta de cimento hidratada promove a desidratação e desidroxilação progressivas dos principais produtos de hidratação, particularmente o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e a portlandita (CH), podendo restaurar propriedades aglomerantes latentes do material (Ohemeng & Ekolu, 2020; Zanovello *et al.*, 2024). Estudos indicam que temperaturas na faixa de 600 a 800 °C são adequadas para a reativação, embora resultados variem em função da composição, idade e grau de hidratação da pasta (Shui & Xuan, 2007, 2008; Wang *et al.*, 2018). Em contrapartida, temperaturas mais elevadas podem induzir reorganizações estruturais irreversíveis e redução da reatividade (Jing *et al.*, 2026). Consequentemente, a compreensão detalhada dos mecanismos de decomposição térmica e transformação de fases é essencial para otimizar os protocolos de aquecimento e maximizar o desempenho dos materiais reciclados (Pereira *et al.*, 2025; Zanovello *et al.*, 2024).

Entretanto, a investigação desses fenômenos em resíduos reais de demolição é dificultada pela elevada heterogeneidade do material, frequentemente contaminado por agregados inertes (quartzo, feldspatos), clínquer não reagido e impurezas ambientais (Prajapati & Joseph, 2026). Para superar essa limitação e avaliar de forma mais precisa a viabilidade da reativação térmica, este estudo adota um modelo simplificado de cimento Portland hidratado. Ao isolar uma pasta hidratada pura,

elimina-se a interferência de fases externas, permitindo que as transformações estruturais e mineralógicas sejam atribuídas exclusivamente à matriz cimentícia.

Acompanhar como as diferentes fases do material se transformam durante o aquecimento exige técnicas analíticas capazes de detectar mudanças rápidas e detalhadas ao longo do tempo. A difração de raios X (DRX) convencional apresenta limitações quanto à resolução temporal e à relação sinal-ruído, dificultando o acompanhamento de transformações de fase em tempo real e a aplicação de refinamentos complexos de Rietveld. Consequentemente, a maioria dos estudos reportados na literatura baseia-se em medições estáticas e sistemas simplificados. No entanto, para compreender plenamente os mecanismos de transformação cristalina, é fundamental incorporar experimentos dinâmicos em tempo real.

Dessa forma, o presente estudo emprega difração de raios X com radiação síncrotron explorando duas abordagens complementares: medições dinâmicas *in situ*, realizadas durante rampas térmicas contínuas para monitoramento da cinética das transformações e medições estáticas *ex situ*, após tratamentos térmicos prévios. O elevado fluxo de fótons e a alta resolução instrumental das fontes síncrotron permitem refinamentos multifásicos de Rietveld com elevado rigor estatístico, possibilitando a construção de um mapeamento cristalográfico detalhado do processo de reativação térmica.

Nesse contexto, este trabalho contribui para o avanço do conhecimento sobre a reciclagem de finos de cimento hidratado, fornecendo fundamentos científicos para o desenvolvimento de materiais aglomerantes mais sustentáveis. Além de reduzir o descarte de resíduos cimentícios, tal abordagem pode minimizar a extração de matérias-primas virgens e mitigar as emissões de CO₂ associadas à produção convencional de cimento, alinhando-se às demandas contemporâneas por sustentabilidade e inovação na construção civil.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CALIBRAÇÃO DA RESOLUÇÃO INSTRUMENTAL

Na difração de raios X de pó, o perfil de pico observado é uma convolução do alargamento instrumental e do alargamento intrínseco da amostra (tipicamente resultante do tamanho do cristalito e da microdeformação). Para extrair com precisão

as informações microestruturais das amostras de cimento Portland hidratadas, tratadas termicamente, a contribuição instrumental deve primeiro ser quantificada e matematicamente isolada. Isso foi alcançado por meio da medição de um material de referência padrão altamente cristalino, o padrão NIST de alumina (Al_2O_3), que exibe um alargamento de tamanho-deformação insignificante. As larguras de pico resultantes ao longo de todo o difratograma definem a curva de resolução instrumental do difratômetro. Ver Figura 3.

Para modelar a resolução instrumental da Estação Paineira no síncrotron SIRIUS, empregou-se a função de perfil de pico pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (TCHZ) (Thompson *et al.*, 1987). A função pseudo-Voigt atua como uma aproximação altamente eficaz e computacionalmente eficiente da função Voigt verdadeira, sendo construída pela combinação linear de distribuições gaussianas e lorentzianas. A largura total à meia altura (FWHM, do inglês Full-Width at Half Maximum) do componente gaussiano, H_G , varia com o ângulo de espalhamento θ de acordo com a fórmula clássica de (Cagliotti *et al.*, 1958) estendida por um termo Z para contabilizar a divergência axial:

$$H_G = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{Z}{\cos^2 \theta}} \quad (1)$$

De forma análoga, o FWHM do componente lorentziano, H_L , é definido como:

$$H_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (2)$$

Para obter o FWHM efetivo total (H_{tot}) em graus 2θ do perfil pseudo-Voigt, os componentes gaussiano e lorentziano são combinados utilizando a aproximação polinomial de quinta ordem derivada por Thompson, Cox e Hastings:

$$H_{tot} = (H_G^5 + 2,69269H_G^4H_L + 2,42843H_G^3H_L^2 + 4,47163H_G^2H_L^3 + 0,07842H_GH_L^4 + H_L^5)^{1/5} \dots (3)$$

O refinamento de Rietveld do padrão NIST Al_2O_3 foi realizado utilizando o software TOPAS v.8 (Coelho, 2018). O ajuste demonstrou excelente concordância com os dados experimentais ($R_{wp} = 5,70\%$). O comprimento de onda dos raios X síncrotron incidentes foi refinado para $\lambda = 0,485807 \text{ \AA}$. O alargamento instrumental

($0,11 \text{ } ^\circ 2\theta$) foi integralmente descrito pelos parâmetros TCHZ, que convergiram para os valores apresentados na Tabela 1.

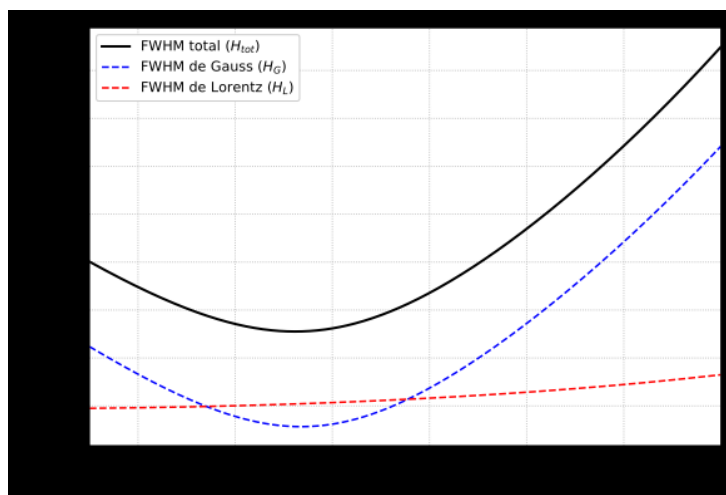
Tabela 1: Parâmetros do modelo TCHZ (ajuste do formato e alargamento dos picos de difração) refinados para a calibração instrumental da linha Paineira (SIRIUS)

Termo Gaussiano	Valor	Termo Lorentziano	Valor
U	0,22432	X	0,00207
V	-0,08953	Y	0,07356
W	0,05098		
Z	-0,03621		

Fonte: Elaborado pelos autores (2026).

Utilizando esses parâmetros refinados, a curva teórica de resolução instrumental (H_{tot}) foi computada como uma função do ângulo de espalhamento 2θ (Figura 3).

Figura 3 – Curva de resolução instrumental (H_{tot}) para a linha de luz Paineira do SIRIUS, plotada juntamente com seus componentes gaussiano (H_G) e lorentziano (H_L) desacoplados. A curva foi derivada do refinamento de Rietveld do padrão NIST Al₂O₃ ($\lambda = 0,485807 \text{ \AA}$)



Fonte: Elaborado pelos autores (2026).

A curva resultante demonstra a excepcional resolução intrínseca da linha de luz síncrotron. Observa-se que o $FWHM_{total}$ é fortemente dominado pela contribuição lorentziana ($Y/\cos \theta$) em baixos ângulos, enquanto a contribuição gaussiana ($U \tan^2 \theta$) torna-se progressivamente mais proeminente em ângulos de espalhamento mais elevados. O estabelecimento rigoroso dessa linha de base garantiu que os alargamentos de pico observados nas amostras de cimento pudessem ser

inequivocamente atribuídos a efeitos microestruturais (tamanho de cristalito), sem artifícios de medição.

Para uma análise comparativa das quantificações de fases cristalinas (% em massa) obtidas em diferentes condições de tratamento térmico foram feitas medições: estática (amostra aquecida e esfriada lentamente) no ESRF e dinâmicas *in situ* no SIRIUS (amostra durante a rampa de aquecimento). Os resultados encontram-se na Tabela 2. As expressivas divergências nas concentrações de cal (CaO), calcita e portlandita em altas temperaturas evidenciam a ocorrência de reações retrógradas de reidratação e carbonatação nas amostras estáticas durante a fase de resfriamento.

Tabela 2 – Comparação das frações em massa (%) das principais fases cristalinas da pasta de cimento obtidas via difração de raios X síncrotron estática (E) (*ex situ*, ESRF) e dinâmica (D) (*in situ*, SIRIUS) em diferentes temperaturas de tratamento térmico

	A(X)	G(Y)	B(Y)	H(Y)	C(Y)	I(Y)	D(Y)	J(Y)	F(Y)	K(Y)	E(Y)
Item	Temp. (°C)	Belita		CaO		Calcita		Portlandita		Etringita	
		(E)	(D)	(E)	(D)	(E)	(D)	(E)	(D)	(E)	(D)
1	22	6,9	4,8	0	0	41,3	58,4	21,5	15,1	8,1	10,2
2	300	12,5	5,6	0	0	37,4	59,6	27,1	18,1	0	0
3	500	12,6	6,5	0	0	37,0	57,4	27,3	8,6	0	0
4	700	41,4	31,6	0	0	31,2	54,2	6,8	0	0	0
5	800	70,2	69,0	0	9,8	1,42	10,0	17,4	0	0	0
6	900	64,2	nd	0	nd	17,2	nd	2,8	nd	nd	nd
7	1200	70,2	nd	0	nd	1,42	nd	17,4	nd	nd	nd

Fonte: Elaborado pelos autores (2026).

4.2 ESTÁGIOS INICIAIS DO AQUECIMENTO: O COLAPSO TÉRMICO DA ETRINGITA

Embora as dinâmicas de fases em altas temperaturas ditem a composição final do material reciclado, é fundamental observar o comportamento térmico das fases altamente hidratadas nas etapas iniciais do aquecimento. Os dados dinâmicos *in situ* demonstram que a etringita (presente em concentrações de aproximadamente 10% em massa à temperatura ambiente) sofre uma rápida e completa degradação estrutural, desaparecendo do difratograma logo nas primeiras fases da rampa térmica. Esta instabilidade precoce é governada pela perda massiva e sequencial de suas moléculas de água estruturais e ligadas. Tal comportamento de amorfização e decomposição térmica está em estrita concordância com as observações clássicas estabelecidas por (Hall *et al.*, 1996) que detalharam os mecanismos de colapso da rede cristalina da etringita submetida ao aquecimento contínuo.

4.3 DISCREPÂNCIAS METODOLÓGICAS: AMBIENTES ESTÁTICOS VS. DINÂMICOS

Uma análise comparativa das quantificações de fases obtidas via difração de raios X síncrotron estática (*ex situ* no ESRF) e dinâmica (*in situ* no SIRIUS) revela acentuadas discrepâncias metodológicas, particularmente em relação à prevalência de portlandita, calcita e cal em temperaturas elevadas.

Nas medições dinâmicas, o verdadeiro estado físico em alta temperatura é preservado: a portlandita é totalmente exaurida em 550 °C, e a calcita se decompõe efetivamente aos 850 °C, produzindo cal cristalina (CaO). Por outro lado, as amostras estáticas exibiram quantidades persistentes de calcita e portlandita, além de uma sub-representação da cal livre, mesmo nas temperaturas mais altas. Essa discrepância é um artifício metodológico clássico. Como os corpos de prova estáticos resfriaram lentamente até a temperatura ambiente no interior de um forno mufla em contato com o ar atmosférico, a cal gerada durante a calcinação – altamente reativa e com elevada área superficial – sofreu rápidas reações retrógradas (Arias & Criado, 2022). Após a exposição às condições ambientes, o CaO nascente absorveu agressivamente a umidade atmosférica para se reidratar em portlandita ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$) e reagiu com o dióxido de carbono atmosférico para formar calcita secundária ($\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$). Portanto, as medições dinâmicas *in situ* são estritamente necessárias para capturar com precisão os limites cinéticos de fase da pasta de cimento sem a interferência das reações retrógradas de resfriamento.

4.4 A ANOMALIA ENTRE 420–560 °C: DESIDROXILAÇÃO E CARBONATAÇÃO SIMULTÂNEAS

Um dos fenômenos mais notáveis observados na rampa de aquecimento dinâmico é o aumento abrupto localizado da calcita entre 420 °C e 560 °C. Durante essa exata janela térmica, a portlandita sofre desidroxilação completa ($\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$), caindo de aproximadamente 16% em massa para 0%. Termodinamicamente, essa decomposição deveria resultar em um aumento proporcional da cal cristalina. No entanto, os dados *in situ* revelam que a cal permanece totalmente ausente (0% em massa) durante esta etapa. Em vez disso, a

calcita apresenta um pico repentino, passando de 52% para um máximo de 64% em massa.

Essa correlação inversa não constitui um artifício experimental, mas sim um fenômeno termodinâmico de estado sólido–gás amplamente documentado, conhecido como *desidroxilação e carbonatação simultâneas* (Koga & Kodani, 2018; Materić & Smedley, 2011). Durante o aquecimento, a portlandita se decompõe e gera um CaO nascente altamente defeituoso e reativo. Na presença de CO₂ disponível no microambiente local – seja proveniente da atmosfera residual aprisionada no capilar de quartzo, seja liberado pela degradação térmica inicial de carbonatos pouco cristalinos ou de aditivos orgânicos – esse CaO recém-formado atua como um intenso sumidouro de CO₂, favorecendo a formação quase imediata de calcita. Dessa forma, a decomposição da portlandita e o aumento da calcita ocorrem praticamente de maneira simultânea durante o aquecimento.

Além disso, essa rápida carbonatação é catalisada pelo próprio vapor de água liberado diretamente da portlandita em decomposição. O vapor d'água localizado cria um microambiente hidrotermal transitório que facilita a dissolução do CO₂ (formando intermediários de ácido carbônico) e acelera a precipitação de calcita secundária (Koga *et al.*, 2018). Assim, em vez de detectar cal livre, observa-se um "pico de calcita" à medida que a portlandita em decomposição é instantaneamente carbonatada.

4.5 REAÇÕES DE ESTADO SÓLIDO EM ALTAS TEMPERATURAS: FORMAÇÃO DE CAL E BELITA

O verdadeiro início da estabilização da cal livre não ocorre até que as temperaturas excedam 650–700 °C. Isso coincide estritamente com a desestabilização térmica da calcita ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$). À medida que a fração de calcita decresce abruptamente de 60% em massa para níveis insignificantes aos 850 °C, a cal cristalina finalmente aparece no difratograma, subindo para aproximadamente 15% em massa.

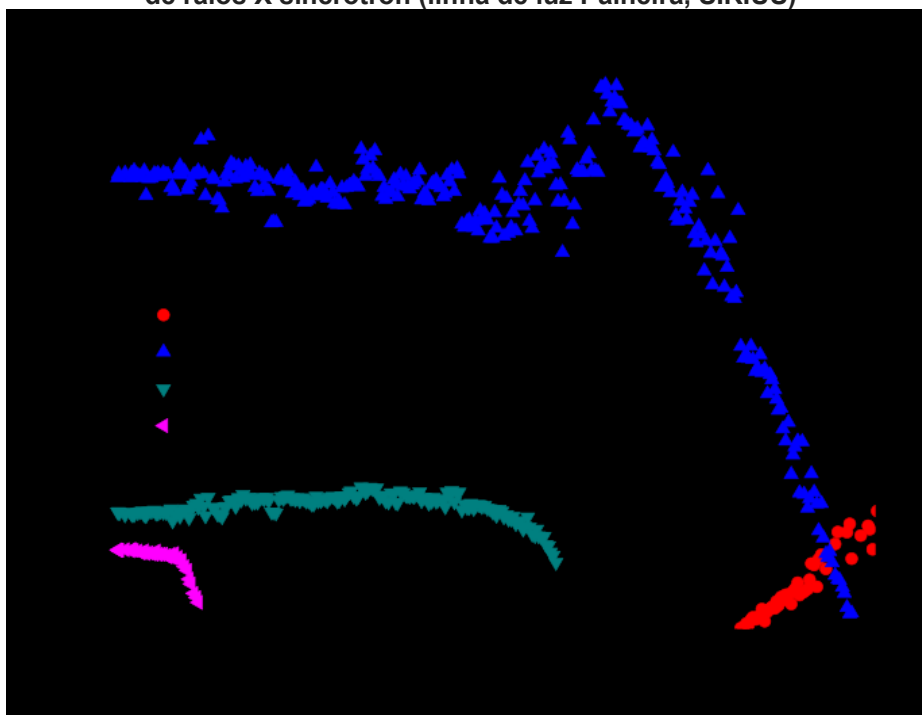
Simultaneamente, essa liberação de CaO reativo em altas temperaturas desencadeia uma reação maciça de estado sólido que dita a composição final do material reciclado. Durante as etapas iniciais da rampa térmica, o gel amorfo de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) se desidrata e degrada, deixando para trás uma rede amorfa rica em sílica. Quando a calcita se decompõe e inunda a matriz com CaO

livre, essa cal reage imediatamente com a sílica disponível. Isso é evidenciado no gráfico pelo crescimento explosivo da belita (C2S) (Real *et al.*, 2024; Schoon *et al.*, 2020).

Entre 600 °C e 850 °C, a fase da belita dispara de uma linha de base estável de 5% em massa para mais de 65%. Esta observação confirma que o tratamento térmico de finos de concreto reciclado é altamente eficaz na regeneração de fases de clínquer cimentício de alta temperatura (como a belita), desde que a temperatura alvo seja suficientemente elevada para descarbonatar totalmente o sistema e facilitar a recombinação em estado sólido entre a cal e a sílica (Zhutovsky & Shishkin, 2021).

A seguir vemos na Figura 4, a evolução quantitativa das principais fases cristalinhas da pasta de cimento hidratada (belita, calcita, portlandita, cal e etringita) em função da temperatura durante o aquecimento dinâmico *in situ*. As quantificações foram obtidas por meio do refinamento de Rietveld dos dados de difração de raios X síncrotron de alta resolução (SIRIUS). Destacam-se a desidroxilação da portlandita coincidente com o aumento transitório (*surge*) da calcita entre 420 e 560 °C, seguida pela decomposição térmica da calcita e a consequente formação maciça de belita (C2S) e cal livre (CaO) em temperaturas superiores a 650 °C.

Figura 4 – Evolução dos percentuais em massa das principais fases cristalinhas (belita, calcita, portlandita, cal e etringita) em função da temperatura durante o tratamento térmico dinâmico *in situ*. Os dados foram obtidos via refinamento multifásico de Rietveld a partir de difratogramas de raios X síncrotron (linha de luz Paineira, SIRIUS)



Fonte: Elaborado pelos autores (2026).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo demonstrou o relevante potencial e a necessidade estrita da difração de raios X síncrotron de alta resolução – combinada ao refinamento multifásico de Rietveld – para o mapeamento cristalográfico e termodinâmico do tratamento térmico de matrizes cimentícias. A investigação permitiu desvendar, em tempo real, as complexas transições de fase que governam a reativação da pasta de cimento Portland, estabelecendo parâmetros fundamentais para a reciclagem de resíduos de construção e demolição (RCD).

Do ponto de vista físico-químico, o monitoramento dinâmico *in situ* (SIRIUS) revelou uma sequência termodinâmica fascinante. Inicialmente, observou-se o rápido colapso da etringita em mais baixas temperaturas, seguido por uma anomalia marcante entre 420 °C e 560 °C: a desidroxilação da portlandita acompanhada por um pico anômalo e imediato de calcita. Este comportamento confirmou a ocorrência de reações simultâneas de desidroxilação e carbonatação do CaO nascente, fortemente catalisadas pelo vapor d'água liberado no microambiente. Em temperaturas superiores a 650 °C, a decomposição térmica da calcita liberou a cal cristalina (CaO) necessária para reagir com a sílica amorfa disponível, resultando na formação maciça e explosiva de belita (C2S). Este fenômeno de alta temperatura comprova de forma incontestável a viabilidade térmica da regeneração de fases ativas de clínquer a partir de pastas hidratadas exauridas.

Do ponto de vista metodológico, o estudo estabeleceu o inestimável valor da complementaridade entre as medições estáticas (*ex situ*) e dinâmicas (*in situ*). As análises estáticas (ESRF) revelaram que a cal gerada no processo de calcinação é extremamente vulnerável a reações retrógradas rápidas. O resfriamento das amostras em contato com a atmosfera aberta induziu a reidratação e recarbonatação maciças do material, mascarando a verdadeira composição de alta temperatura. Conclui-se, portanto, que a instrumentação *in situ* é indispensável para a determinação precisa dos limites cinéticos de fase, livre de artefatos de resfriamento.

Por fim, os resultados obtidos fornecem uma base cristalográfica robusta para a otimização de protocolos industriais de tratamento térmico de finos de concreto reciclado. Compreender a estabilidade térmica das fases cristalinas e a extrema reatividade dos subprodutos de calcinação durante o resfriamento é o passo definitivo para o desenvolvimento de cimentos termicamente ativados, duráveis e de alto

desempenho, impulsionando decisivamente a transição da construção civil rumo à sustentabilidade e à economia circular.

AGRADECIMENTOS

Ao CPS - Centro Paula Souza / CPRJI pela aprovação do Projeto de Pesquisa.
À Associação Brasileira de Cimento Portland - ABCP, pelo fornecimento de amostras de cimento.

Ao Prof. Dr. Davinson Mariano – pela autorização de uso do Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais - LPCM / Fatec-SP e aos Auxiliares Docentes Dr. Silvano L. dos Santos e Dr. Abrão C. Merij, pela queima das amostras.

À Auxiliar Docente Nathália M. dos Santos do Laboratórios de Materiais de Construção Civil - MCC/Fatec-SP, no preparo de Amostras e condução de experimentos diversos.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS/SIRIUS pela disponibilização das instalações (Proposta 20241427) e, à Dra. Cristiane Barbieri Rodella e sua equipe de acompanhamento na linha Paineira.

Ao *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) pela disponibilização das instalações de radiação síncrotron e ao Momentum Transfer pela facilitação das medições. Agradecemos a Jakub Drnec pela assistência e suporte no uso da linha de luz ID31. O arranjo experimental foi desenvolvido com financiamento do programa de pesquisa e inovação Horizon 2020 da União Europeia, no âmbito do projeto STREAMLINE (acordo de subvenção nº 870313).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARIAS, B.; CRIADO, Y. A. **Carbonation Kinetics of Ca(OH)₂ Under Conditions of Entrained Reactors to Capture CO₂**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 61, n. 9, p. 3272-3277, 2022. DOI: 10.1021/acs.iecr.1c04888

AZAD, N.M.; SAMARAKOON, S.M.S.M.K. **Utilization of Industrial By-Products/Waste to Manufacture Geopolymer Cement/Concrete**. *Sustainability*, v. 13, n. 2, p. 873, 2021. DOI:10.3390/su13020873

BALDUSCO, R.; NOBRE, T.R.S., *et al.* **Dehydration and Rehydration of Blast Furnace Slag Cement**. *Journal of Material in Civil Engineering*, v. 31, n. 8, 2019. DOI:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002725

CAGLIOTTI, G., PAOLETTI, A., & RICCI, F. P. **Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction**. *Nuclear Instruments*. v.3, n. 4, p. 223-228, 1958. [https://doi.org/10.1016/0369-643X\(58\)90029-X](https://doi.org/10.1016/0369-643X(58)90029-X)

COELHO, A. A., **TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++**, *Journal of Applied Crystallography*, v. 51, n. 1, p. 210–218, 2018. <http://dx.doi.org/10.1107/S1600576718000183> (Nota: Referência oficial padrão e obrigatória para citações do software TOPAS, válida inclusive para a v.8).

COD - Crystallography Open Database Vaitkus, A., Merkys, A., Sander, T., Quirós, M., Thiessen, P. A., Bolton, E. E. & Gražulis, S. **A workflow for deriving chemical entities from crystallographic data and its application to the Crystallography Open Database.** Journal of Cheminformatics, v.15, 2023. <https://doi.org/10.1186/s13321-023-00780-2>

HALL, C., BARNES, P., BILLIMORE, A. D., JUPE, A. C., & TURRILLAS, X. **Thermal decomposition of ettringite $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$.** Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, v. 92, n. 12, p. 2125-2129, 1996. <https://doi.org/10.1039/FT9969202125>

HAMPEL, F. R. **The influence curve and its role in robust estimation.** Journal of the American Statistical Association, v. 69, n. 346, p. 383-393, 1974. <https://doi.org/10.1080/01621459.1974.10482962>

IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Cement technology roadmap: Carbon emissions reductions up to 2050.** Paris: OECD Publishing. 2009.

IPCC - INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Climate change 2014: Mitigation of climate change.** Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Rep. Geneva: IPCC, 2014.

JING, R.; HAO, J. L.; CHEN, H.-M.; & LIU, E. **Thermal treatment of recycled concrete fines for sustainable cement: linking physicochemical transformations, reactivity, and life cycle assessment.** ACS Omega, v. 11, n. 5, p. 7769–7781, 2026. DOI: 10.1021/acsomega.5c09513

KOGA, N., & KODANI, S. **Thermally induced carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in a CO_2 atmosphere: kinetic simulation of overlapping mass-loss and mass-gain processes in a solid–gas system.** Physical Chemistry Chemical Physics, v. 20, n. 41, p. 26173-26189, 2018. DOI: 10.1039/C8CP05701J

MATERIĆ, V., & SMEDLEY, S. I. **High temperature carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 50, n. 10, p. 5927-5932, 2011. DOI: 10.1021/ie200367w

MORENO-JUEZ *et al.* **Behaviour and properties of eco-cement pastes elaborated with recycled concrete powder from construction and demolition wastes.** Materials, v. 14, n. 5, p. 1299, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14051299>

OHEMENG, E. A. & EKOLU, S. O. **A review on the reactivation of hardened cement paste and treatment of recycled aggregates.** Magazine of Concrete Research, v. 72, n. 10, p. 526–539. 2020. <https://doi.org/10.1680/jmacr.18.00452>

PANalytical B.V. **X'Pert HighScore Plus.** V. 3.0. Almelo, The Netherlands: PANalytical, 2009.

PEARSON, R. K. **Outliers in process modeling and identification.** IEEE Transactions on Control Systems Technology, v.10, n. 1, p. 55-63, 2002. DOI:10.1109/PROC.1967.5573

PEREIRA, V. M.; BALDUSCO, R.; SILVA, P. B.; QUARCIONI, V. A.; MOTTA, R. S., SUZUKI, S. & ANGULO, S. C. **Thermoactivated cement from construction and demolition waste for pavement base stabilization: A case study in Brazil.** Waste

Management & Research, v. 43, n. 1, p. 121-132, 2025.
<https://doi.org/10.1177/0734242X2412273>

PRAJAPATI, R.; JOSEPH, S.; BURDILES, P.A.; ALLWOOD, J. M.; DUNANT, C.F. **Recovered cement paste for recycling and production of cement in different countries.** Resources, Conservation and Recycling, v. 15, p. 108580, 2026.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2025.108580>

RIETVELD, H.M. **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.** Journal of Applied Crystallography, v. 2. p. 65-71, 1969.
<http://dx.doi.org/10.1107/S0021889869006558>

ROBAYO-SALAZAR *et al.*, **Construction and demolition waste (CDW) recycling-as both binder and aggregates – in alcali-activated materials: a novel re-use concept.** Sustainability, v. 12, n. 14, 5p. 5775, 2020.
<https://doi.org/10.3390/su12145775>

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

RUOUYU, J.; HONGPING, Y.; QIAN, C., 2019. **Science mapping approach to assisting the review of construction and demolition waste management research published between 2009 and 2018.** Resources Conservation and Recycling, v. 140, p. 175-188. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.09.029>

SHUI, Z.; XUAN, D.; CHEN, W.; YU, R.; ZHANG, R. **Cementitious characteristics of hydrated cement paste subjected to various dehydration temperatures.** Construction and Building Materials, v. 23, n. 1, p. 531-537. 2009.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.10.016>

SHUI, Z.; XUAN, D.; WAN, H. and CAO, B. **Rehydration reactivity of recycled mortar from concrete waste experienced to thermal treatment.** Construction Building Materials, v. 22, v. 8, p. 1723-1729, 2008.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.05.012>

THOMPSON, P., COX, D. E., & HASTINGS, J. B. **Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃.** Journal of Applied Crystallography, v. 20, n. 2, p. 79-83, 1987. <https://doi.org/10.1107/S0021889887087090>

WANG, J.; MU, M.; Y. Liu. **Recycled Cement.** Elsevier. Construction Building Materials, v. 190, p.1124-1132, 2018.DOI: 10.1016/j.conbuilmat.2018.09.181

ZANOVELLO, M.; BALDUSCO, R.; JOHN, V. M.; WHITE, C. L; ANGULO, S. C. **Engineered blended thermoactivated recycled cement: a study on reactivity, water demand, strength-porosity, and CO₂ emissions.** ACS Sustainable Chemistry & Engineering, v. 13, n.2, p. 800–814. 2024.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c06567>

ZHUTOVSKY, S., & SHISHKIN, A. **Recycling of hydrated Portland cement paste into new clinker.** Construction and Building Materials, v. 280, p. 122510, 2021. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122510