UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**APLICAÇÃO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E MÉTODO DE
RIETVELD NO ESTUDO DE CIMENTO PORTLAND**

Luciano de Andrade Gobbo

Orientadora: Profa. Dra Lília Mascarenhas Sant'Agostino

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

SÃO PAULO
2009

Agradecimentos

Gostaria de agradecer as pessoas e instituições que atuaram positivamente no desenvolvimento do trabalho:

À confiança, incentivo e amizade da orientadora Profa. Dra Lília Mascarenhas Sant'Agostino, que me acompanhou no meu trabalho de formatura, mestrado, doutorado e na minha formação profissional nestes últimos 12 anos;

Ao Prof. Dr Yushiro Kihara e ao Prof. Dr Fábio Ramos Dias Andrade deste instituto pela valiosa contribuição na etapa de qualificação do doutorado;

À empresa Panalytical que me apoiou dando todo o suporte necessário para o desenvolvimento da minha tese; particularmente ao Paulo Rocha Jr, que sempre incentivou meus estudos. Agradeço também pela compreensão e amizade de todos, em especial aos colegas Camila Iunes, Fábio Alkmin, Fausto Rizzo, Marcelo Mott e Maria Luiza;

Ao LCT-EPUSP pelo suporte laboratorial, em especial ao Prof. Dr Henrique Kahn, a geóloga Juliana Livi Antoniassi e o químico Freud Sigfred Campbell.

À Profa. Dra Maria Alba Cincotto, do departamento de Engenharia Civil da Escola Politécnica (USP), pela dedicação e incentivo constantes;

À amiga Dra Giuliana Ratti do LCT, pelas importantes discussões durante o desenvolvimento do trabalho e pelo companheirismo diário, sempre ao meu lado;

Ao engenheiro Dr. Juarez Hoppe, pelas discussões produtivas durante todo o projeto;

Ao meu amigo pesquisador do Instituto Geológico Dr Tarcísio José Montanheiro pelas importantes discussões durante a tese;

Ao aluno Filipe Montanheiro, pelo acompanhamento das etapas que envolveram a difração de raios-X;

Aos geólogos da ABCP, em especial aos geólogos Marcelo Pecchio e Arnaldo Battagin pelas produtivas discussões;

À dedicação da Ana Paula Cabanal e Magaly Rizzo, da Seção de Pós-graduação do Instituto de Geociências;

Ao meu irmão Beto e ao amigo Nei Oliveira, que me ajudaram na etapa final do projeto;

Por fim, agradeço a Deus, meus irmãos Beto, Junior e Cris, e meus pais, pela amizade e apoio incondicional em todos os momentos.

Dedico este trabalho
aos meus pais, José Carlos e Irani.

Sumário

Lista de Figuras.....	I
Lista de Tabelas.....	VI
Lista de Pranchas.....	IX
Lista de Siglas.....	X
Resumo.....	XI
Abstract.....	XIII

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Histórico do Cimento Portland Composto.....	2
2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS.....	5

CAPÍTULO II – SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA FUNDAMENTAL

2. INTRODUÇÃO	7
2.1 Cimento Portland com Adições	7
2.2 Principais adições	15
2.2.1 Escórias de alto forno.....	15
2.2.2 Cinza volante	22
2.3 Cimento Portland com adições no Brasil	29
2.4 Análises de fases utilizadas na indústria do cimento	31
2.4.1 Importância das análises de fases no cimento	33
2.4.2 Métodos Quantitativos utilizados na Indústria do Cimento.....	34
2.4.2.1 Cálculo Potencial de Bogue	35
2.4.2.2 Microscopia Óptica	37
2.4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	39
2.4.2.4 Dissolução Seletiva	39
2.4.2.5 Difração de Raios-X e o Método de Rietveld	40

CAPÍTULO III - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E O MÉTODO DE RIETVELD

3. INTRODUÇÃO	41
3.1 Difração de raios-X - princípios da técnica	41
3.2 Difratômetros de raios-X.....	43
3.3 Fatores de interferem no padrão de difração	49

	e
3.3.1 Fatores instrumentais	50
3.3.2 Fatores característicos da amostra	51
3.3.2.1 Tamanho de partículas	51
3.3.2.2 Espessura da amostra	52
3.3.2.3 Superfície da amostra	52
3.3.2.4 Extinção	52
3.3.2.5 Transparência da amostra	53
3.3.2.6 Orientação preferencial	53
3.3.2.7 Microabsorção	53
3.4 Análise quantitativa	54
3.4.1 Método de adição	54
3.4.2 Método do padrão interno	54
3.4.3 Curva de calibração	55
3.4.4 Método de Rietveld	56
3.4.4.1 Principais parâmetros de refinamento	57
3.4.4.2 Programas Computacionais	58
3.4.4.3 Metodologia de Refinamento	59
3.4.4.4 Indicadores estatísticos	60
3.5 A difração de raios-X no setor do cimento	61

CAPÍTULO IV – METODOLOGIA E DESENVOLVIMENTO METODOLÓGICO

4. INTRODUÇÃO	65
4.1 Levantamento Bibliográfico	65
4.2 Preparação das amostras para estudo	65
4.3 Análises realizadas	72
4.3.1 Determinação da Composição Química	73
4.3.2 Análises por Microscopia Óptica	74
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)	76
4.3.4 Análises granulométricas	76
4.4 Difração de raios-X	77
4.4.1 Obtenção dos difratogramas	77
4.4.2 Análise qualitativa	78
4.4.2.1 Identificação dos compostos	78
4.4.2.2 Método estatístico de análise por agrupamento (análise tipo cluster)	79
4.4.3 Análise quantitativa	80
4.4.3.1 Método do Padrão Interno – Determinação de porcentagem de amorfo	80
4.4.3.2 Refinamento pelo Método de Rietveld	81

CAPÍTULO V – RESULTADOS OBTIDOS

5. INTRODUÇÃO	91
5.1 Adições	91
5.1.1 Cinza volante	91
5.1.1.1 Composição química e morfologia	92
5.1.1.2 Difração de Raios-X	95
5.1.2 Escória de alto forno	98
5.1.2.1 Composição química e grau de vitrificação	98
5.1.2.2 Difração de Raios-X	100
5.1.3 Outras adições	103
5.1.3.1 Difração de Raios-X	109
5.2 Materiais de composição dos cimentos artificiais estudados	116
5.2.1 Clínquer Portland	117
5.2.1.1 Quantificação de fases	121
5.2.2 Calcário e Fosfogesso	125
5.2.3 Cinza volante	129
5.2.4 Escória de alto forno	131
5.3 Cimentos Artificiais	133
5.3.1 Cimento com adição de calcário	133
5.3.1.1 Composição Química	134
5.3.1.2 Difração de Raios-X	137
5.3.2 Cimento com variação da proporção de Fosfogesso	145
5.3.3 Cimento com adição de cinza volante	151
5.3.3.1 Difração de Raios-X	152
5.3.4 Adição de escória de alto forno	159
5.3.4.1 Difração de Raios-X	159
5.3.5 Análise estatística dos resultados	166
5.3.5.1 Calcário	166
5.3.5.2 Fosfogesso	169
5.3.5.3 Clínquer	172
5.4 Ensaios de hidratação de cimento com DRX-Rietveld	175

CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES 187

Referências Bibliográficas	195
Anexo 1–Detalhe do tratado de arquitetura onde a pozolana é citada	203
Anexo 2–Gráficos de refinamento das cinzas volantes e escórias	207
Anexo 3–Gráficos de refinamento dos cimentos com adições de calcário, cinzas volantes e escórias	217
Anexo 4–Gráficos de refinamento dos cimentos hidratados	247

Lista de Figuras

Figura 1.1: Reprodução da capa do tratado de arquitetura por Galiani (1758), e detalhe do capítulo VI onde a Pozzolana é citada	3
Figura 2.1: Representação esquemática do processo de fabricação do cimento Portland (Gobbo et al, 2000; Modificado de Kihara et al., 1990): (1) mineração, (2) britagem, (3) pré-homogenização, (4) moagem, (5) silos de farinha, (6) pré-aquecedor, (7) forno rotativo, (8) resfriador, (9) depósito de clínquer e gesso, (10) moinho de clínquer e adições, (11) silo de estoque de cimento e (12) despacho.....	8
Figura 2.2: Diagrama esquemático (Wolter, 1985): materiais e óxidos envolvidos no processo de clinquerização, bem como as temperaturas de formação de cada composto do clínquer.....	9
Figura 2.3: Diagrama ternário ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$) posicionando os principais materiais pozolânicos utilizados como adição ao clínquer na composição de cimentos (modificado de Regourd, 1986)..	12
Figura 2.4: Classificação de adições de origem mineral para a indústria do cimento (Yamamoto et al, 1997).....	13
Figura 2.5: Classificação de subprodutos industriais para a indústria do cimento (Yamamoto et al, 1997).....	14
Figura 2.6: Desenho esquemático da produção de escória de alto forno (modificado de Cella et al, 1999).....	16
Figura 2.7: Composição química da escória no diagrama ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ onde $\text{MgO}=10\%$ (Hewlett, 1998).....	18
Figura 2.8: (1) Estrutura de uma escória rica em vidro ; (2) Padrões difratométricos de duas escórias (a) vidro + cristais (b) vidro: halo de amorfização (Hewlett, 1998).....	20
Figura 2.9: Desenho esquemático da produção de cinza volante, modificado da literatura...	24
Figura 2.10: Localização das principais fontes de subprodutos industriais utilizados pela indústria brasileira de cimento Portland e fontes de gipsita e fosfogesso (Gobbo, 2000).....	31
Figura 3.1: Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X (Lei de Bragg)....	41
Figura 3.2: Geometria parafocal Bragg-Brentano (Jenkins, 1989).....	42
Figura 3.3: Difratometro comercial tradicional com uma configuração clássica Bragg-Brentano.....	44
Figura 3.4: Representação esquemática do funcionamento do equipamento, mostrando a trajetória do feixe de raios-X desde a saída do tubo até o detetor.....	44
Figura 3.5: Influência da fenda <i>soller</i> no perfil de pico.....	45
Figura 3.6: Influência da abertura da fenda divergente (FDS) no perfil do pico.....	46
Figura 3.7: Influência das fendas divergentes FDS e ADS no difratograma.....	47
Figura 3.8: Exemplo da influência do posicionamento da <i>beam knife</i> (BK) no difratograma de um cimento com adições.....	48
Figura 3.9: Ilustração esquemática de funcionamento do detetor X'Celerator.....	48
Figura 3.10: Comparação entre difratogramas obtidos em detetor pontual e sensível a posição (X'Celerator).....	49
Figura 3.11: Exemplos de características dos espectros refinados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação de amostra, segundo McCusker et al (1999).....	60
Figura 4.1: Fluxograma adotado para preparação das amostras de materiais de adição estudados.....	67
Figura 4.2: Fluxograma de composição dos cimentos laboratoriais com variações nas proporções de calcário e fosfogesso.....	70

Figura 4.3: Fluxograma de composição dos cimentos laboratoriais com variações nas proporções de escória e cinza volante..	72
Figura 4.4: Fluxograma da preparação de amostras de escória de alto-forno para análise por microscopia óptica de luz transmitida..	74
Figura 4.5: Difratogramas dos padrões internos estudados..	81
Figura 4.6: Exemplo de sobreposição de picos para uma amostra de cinza volante - picos importantes e de maior intensidade de três fases (grafita, mullita e quartzo).....	86
Figura 4.7: Fluxograma esquemático de etapas de refinamento sugerida para aplicação do método de Rietveld..	87
Figura 4.8: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld para amostra de cinza volante.....	90
Figura 5.1: Gráfico de distribuição granulométrica das amostras de cinzas volantes por difração laser.....	93
Figura 5.2: Sobreposição de difratogramas de cinzas volantes e cinzas pesadas – nota-se a presença de dois picos característicos da cristobalita beta.	96
Figura 5.3: Dendrograma das amostras de cinzas volantes obtido pela análise combinatória grupal (amostra versus nível de agrupamento).....	96
Figura 5.4: Difratogramas com gráficos de refinamento – (a) cinza volante F5; (b) cinza pesada F8.	97
Figura 5.5: Dendrograma das amostras de escórias obtido pela análise por agrupamento (clustering).....	101
Figura 5.6: Difratogramas com gráficos de refinamento – (a) escória básica S5; (b) escória ácida S14.	101
Figura 5.7: Correlação – teor de vidro na escória por contagem de pontos, CaO/SiO_2 e teor de amorfo por Rietveld.....	103
Figura 5.8: Imagens de MEV com elétrons retroespalhados da amostra de sílica ativa 1.....	108
Figura 5.9: Gráfico de distribuição granulométrica das amostras de sílica ativa.....	108
Figura 5.10: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld da diatomita com 10% de LiF; abaixo o gráfico de diferença entre os difratogramas observado e calculado.	109
Figura 5.11: Difratogramas das amostras de pozolanas provenientes de cinzas e tufos vulcânicos... ..	110
Figura 5.12: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld de vidro vulcânico com 10% de LiF; abaixo o gráfico de diferença entre os difratogramas observado e calculado.....	111
Figura 5.13: Difratogramas sobrepostos da amostra de argila caulínica in natura (em azul) e calcinada à 800 °C (em vermelho).....	111
Figura 5.14: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld da amostra de metacaulim com 10% de LiF; abaixo o gráfico de diferença entre os difratogramas observado e calculado.....	112
Figura 5.15: Difratogramas de cinza de casca de arroz provenientes da queima em diferentes temperaturas – 500, 650, 800 e 950 °C com os respectivos teores de fase amorfa... ..	113
Figura 5.16: Gráficos de refinamento das amostras de cinza de casca de arroz.....	114
Figura 5.17: Difratogramas de sílica ativa provenientes de quatro silos diferentes, com padrão interno (LiF).....	115
Figura 5.18: Gráficos de refinamento das amostras de sílica ativa... ..	116
Figura 5.19: Fotomicrografias da amostra de clínquer CB; ataque químico: HNO_3 para observação dos silicatos e KOH + sacarose para visualizar a fase intersticial.....	121
Figura 5.20: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld do clínquer F1 e gráfico de diferença entre os difratogramas calculado e observado, abaixo em vermelho... ..	122
Figura 5.21: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld do clínquer F2 e gráfico de diferença entre os difratogramas calculado e observado, abaixo em vermelho....	122

Figura 5.22: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld do clínquer F3 e gráfico de diferença entre os difratogramas calculado e observado, abaixo em vermelho.....	123
Figura 5.23: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld do clínquer CB e gráfico de diferença entre os difratogramas calculado e observado, abaixo em vermelho.....	123
Figura 5.24: Proporções de alita e belita por microscopia, DRX-Rietveld e método de Bogue.....	125
Figura 5.25: Correlações entre proporções de alita obtidas por DRX-Rietveld e microscopia e DRX-Rietveld e método de Bogue.....	125
Figura 5.26: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld de calcário calcítico da Serra da Bodoquena (MS); observa-se o gráfico de diferença entre os difratogramas observado e calculado abaixo.....	126
Figura 5.27: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld de calcário de Nobres (MT); observa-se o gráfico de diferença entre os difratogramas observado e calculado abaixo.....	126
Figura 5.28: Difratograma da amostra de fosfogesso com indicação das fases identificadas.....	127
Figura 5.29: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld da mistura de calcário e fosfogesso e linha de diferença entre padrão observado e calculado.....	128
Figura 5.30: Comparação das proporções de fases da mistura de calcário e fosfogesso composta e medida por DRX-Rietveld.....	128
Figura 5.31: Gráfico de refinamento por Rietveld da cinza volante CV1 com LiF; abaixo a diferença entre os difratogramas calculado e observado.....	129
Figura 5.32: Gráfico de refinamento por Rietveld da cinza volante CV1 com Al_2O_3 ; abaixo a diferença entre os difratogramas calculado e observado.....	129
Figura 5.33: Proporções por DRX-Rietveld das principais fases da cinza volante – mulita, quartzo e fase amorfa.....	130
Figura 5.34: Gráfico de refinamento por Rietveld da cinza volante CV2 com LiF; abaixo a diferença entre os difratogramas calculado e observado.....	131
Figura 5.35: Gráfico de refinamento por Rietveld da cinza volante E1 com LiF; abaixo a diferença entre os difratogramas calculado e observado.....	131
Figura 5.36: Gráfico de refinamento por Rietveld da cinza volante E1 com Al_2O_3 ; abaixo a diferença entre os difratogramas calculado e observado.....	132
Figura 5.37: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld da escória E2 utilizada na composição dos cimentos artificiais. Abaixo a diferença entre os difratogramas calculado e observado.....	133
Figura 5.38: Fluxograma da composição das amostras de cimentos artificiais com variações na adição de calcário.....	134
Figura 5.39: Gráficos de correlação dos resultados de PF calculados e dosadas em laboratório para os grupos de amostras F1, F2 e CB com variação nas proporções de calcário adicionado.....	137
Figura 5.40: Principal pico da calcita ($29,45^\circ 2\theta$) nas amostras do cimento CB.....	138
Figura 5.41: Gráfico de refinamento da amostra F1-05; abaixo gráfico de diferença entre padrão observado e calculado.....	139
Figura 5.42: Gráfico de refinamento da amostra F2-05; abaixo gráfico de diferença entre padrão observado e calculado.....	139
Figura 5.43: Gráfico de refinamento da amostra F3-05; abaixo gráfico de diferença entre padrão observado e calculado.....	140
Figura 5.44: Gráfico de refinamento da amostra CB-08; abaixo gráfico de diferença entre padrão observado e calculado.....	140
Figura 5.45: Gráfico com as proporções por DRX-Rietveld dos minerais do calcário presente nas amostras de cimento F3 com adição de calcário com dolomita.....	145
Figura 5.46: Fluxograma da composição das amostras de cimentos artificiais com variações na adição de fosfogesso.....	145

Figura 5.47: Gráficos de correlação dos resultados de PF calculados e em laboratório (dosados) para os grupos de cimentos F1 e F2 com adição de calcário...	147
Figura 5.48: Principais picos da gipsita (11,65 e 20,74 °2 θ), nas proporções de 3, 6 e 9% de fosfogesso, nas amostras de cimento F1 e F2.....	147
Figura 5.49: Gráficos de refinamento da amostra F1-9G; abaixo gráfico de diferença entre padrão observado e calculado.....	148
Figura 5.50: Gráficos de refinamento da amostra F2-6G; abaixo gráfico de diferença entre padrão observado e calculado.....	148
Figura 5.50a: Gráficos de correlação dos resultados de PF calculados e a proporção de gipsita por DRX-Rietveld para as amostras F1 e F2.....	151
Figura 5.50b: Fluxograma de composição das amostras de cimento com adição de cinza volante.....	152
Figura 5.51: Difrátogramas sobrepostos das amostras de cimento com adição de cinza volante nas proporções de 10, 20, 30, 40, 50 e 60%.....	152
Figura 5.52: Picos da mulita e quartzo nas amostras F1-CV10 a F1-CV60 e principal pico da calcita.....	153
Figura 5.53: Principal pico de LiF, picos de quartzo e principal da alita nas amostras F1-CV10 a F1-CV60.....	153
Figura 5.54: Gráfico de refinamento do cimento composto com 60% de cinza volante (F1-CV60) com 10% do padrão interno LiF.....	154
Figura 5.55: Proporções obtidas por DRX-Rietveld de cinza volante, clínquer, calcário e fosfogesso nos cimentos F1.....	156
Figura 5.56: Proporções obtidas por DRX-Rietveld de cinza volante, clínquer, calcário e fosfogesso nos cimentos F3.....	158
Figura 5.57: Gráfico de correlação entre a proporção de cinza volante adicionada e proporção obtida por DRX-Rietveld com padrão interno LiF – amostras F1.....	158
Figura 5.58: Gráfico de correlação entre a proporção de cinza volante adicionada e proporção obtida por DRX-Rietveld com padrão interno LiF – amostras F3.....	158
Figura 5.59: Fluxograma ilustrativo da composição das amostras de cimento com adição de escória de alto forno.....	159
Figura 5.60: Difrátogramas sobrepostos do cimento F1 com adição de escória de alto forno.....	160
Figura 5.61: Pico do periclásio em 42,9°2 θ nas amostras F1-E10 a F1-E60; à direita, principal pico do LiF, com proporção fixa em 10% para todas as amostras.....	161
Figura 5.62: Pico da alita em 51,7°2 θ nas amostras F1-E10 a F1-E60.....	161
Figura 5.63: O gráfico de refinamento do cimento composto com 60% de escória (F1-CV60) com 10% do padrão interno LiF.....	162
Figura 5.64: Proporções obtidas por DRX-Rietveld de escória, clínquer, calcário e fosfogesso nos cimentos F1.....	163
Figura 5.65: Proporções por DRX-Rietveld de escória, clínquer, calcário e fosfogesso nos cimentos F3.....	164
Figura 5.66: Gráfico de correlação entre a proporção de cinza volante adicionada e proporção obtida por DRX-Rietveld com padrão interno LiF – amostras F1.....	165
Figura 5.67: Gráfico de correlação entre a proporção de cinza volante adicionada e proporção obtida por DRX-Rietveld com padrão interno LiF – amostras F3.....	165
Figura 5.68: Desvios relativos das proporções de calcário obtidas por DRX-Rietveld em amostras de cimento.....	167
Figura 5.69: Gráfico com intervalo de valores que podem ser encontrados por DRX-Rietveld para cada proporção de calcário adicionado, considerando os erros relativos obtidos para cada amostra.....	169
Figura 5.70: Gráfico com intervalo de valores que podem ser encontrados por DRX-Rietveld para cada proporção de fosfogesso adicionado (3, 6 e 9%), considerando os erros relativos obtidos para cada amostra.....	171

Figura 5.71: Gráfico com intervalo de valores que podem ser encontrados por DRX-Rietveld para cada proporção de clínquer adicionado, considerando os erros relativos obtidos para cada amostra.....	174
Figura 5.72: Gráfico de calor de hidratação da amostra F1-3G.....	176
Figura 5.73: Difrátograma do filme plástico transparente utilizado na preparação da amostra (polyimda).....	178
Figura 5.74: Difrátogramas sobrepostos das amostras de cimento hidratado – detalhe da etringita e portlandita.....	180
Figura 5.75: Detalhes dos difratogramas mostrando picos das principais fases avaliadas separadamente.....	181
Figura 5.76: Gráficos de refinamento das amostras F1-3G-0h e F1-3G-15h.....	182
Figura 5.77: Proporções das principais fases da pasta de cimento ao longo das 15 horas evidenciando as reações de hidratação.....	184
Figura 5.78: Evolução das proporções C3A, gipsita, etringita e portlandita na pasta de cimento ao longo das 15 horas.....	184

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Balanço térmico típico para os sistemas a úmido e a seco Gouda, 1977.	10
Tabela 2.2: Classificação dos materiais pozolânicos conforme a NBR 12653 (1992)..	11
Tabela 2.3: Exigências físicas estabelecidas pela NBR 12653 (1992) para os materiais pozolânicos..	12
Tabela 2.4: Exigências químicas estabelecidas pela NBR 12653 (1992) para os materiais pozolânicos..	13
Tabela 2.5: Diminuição da redução de CO ₂ por substituição do clínquer na fabricação de uma tonelada métrica de cimento composto, considerando um processo de fabricação por via seca e utilização de óleo (Yamamoto, 1997)..	15
Tabela 2.6: Composição química das principais escórias brasileiras (Yamamoto et al, 1997) e francesas (Alexandre e Sebileau, 1988).....	17
Tabela 2.7: Minerais encontrados nas escórias de alto-forno (Hewlett, 1998; ABCP 1988).....	19
Tabela 2.8: Especificações químicas de classificação das cinzas volantes segundo norma inglesa, canadense e americana.....	25
Tabela 2.9: Lista de minerais presentes nas cinzas volantes (Regourd, 1986)....	26
Tabela 2.10: Composição química média de cinzas volantes brasileiras (Kihara and Scandiuizi, 1992)....	27
Tabela 2.11: Teores de quartzo e mulita de cinzas volantes brasileiras a partir do estudo com padrões externos (Kihara et al.,1984).....	28
Tabela 2.12: Composição mineralógica média de cinzas volantes de diferentes proveniências (Kihara et al.,1984).....	28
Tabela 2.13: Tipos de cimento Portland produzidos no Brasil, segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas.....	30
Tabela 2.14: Composição típica dos compostos de vários tipos de cimento Portland disponíveis nos Estados Unidos.....	32
Tabela 2.15: Influência das principais fases do cimento no processo de hidratação.....	33
Tabela 3.1: Programas mais utilizados em universidades para o refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld (Young, 1995).	59
Tabela 3.2: Indicadores estatísticos mais frequentemente utilizados nos refinamentos através do método de Rietveld (Post e Bish, 1989; Young, 1995).....	61
Tabela 4.1: Relação dos materiais de adição estudados..	66
Tabela 4.2: Relação das amostras de cimento com adições preparadas em laboratório... ..	68
Tabela 4.3: Descrição das amostras de cimento compostas a partir das diferentes proporções de fosfogesso.....	69
Tabela 4.4: Relação das amostras de cimento com adições preparadas em laboratório..	71
Tabela 4.5: Análises realizadas para cada tipo de material estudado.....	73
Tabela 4.6: Características para identificação por microscopia dos principais componentes do cimento Portland (NBR 5754, 1992).....	75
Tabela 4.7: Condições instrumentais de coleta dos difratogramas....	78
Tabela 4.8: Informações obtidas a partir dos difratogramas das amostras estudadas e também densidades dos materiais de adição..	80
Tabela 4.9: Informações obtidas a partir dos difratogramas dos padrões internos.....	81
Tabela 4.10: Características gerais das estruturas dos compostos utilizadas nas análises de cinza volante e escória de alto forno... ..	82
Tabela 5.1: Composição química das amostras de cinzas volantes (% em peso).....	92
Tabela 5.2: Composição mineralógica das cinzas volantes, por DRX-Rietveld (% em peso).....	98

Tabela 5.3: Composição química das amostras de escórias (% em peso).....	99
Tabela 5.4: Resultados qualitativos e quantitativos de escórias obtidos por microscopia óptica de luz transmitida apresentados juntamente a CaO/SiO ₂ e Índices de Hidraulicidade.....	100
Tabela 5.5: Composição mineralógica das escórias de alto forno baseado no método de Rietveld (% em massa).....	102
Tabela 5.6: Composição química de diferentes pozolanas artificiais estudadas.....	104
Tabela 5.7: Composição química de diferentes pozolanas naturais estudadas.....	105
Tabela 5.8: Parâmetros de distribuição granulométrica das amostras de sílica ativa.....	109
Tabela 5.9: Composição química dos componentes dos cimentos artificiais estudados.....	117
Tabela 5.10: Características morfológicas dos principais componentes dos clínqueres estudados.....	118
Tabela 5.11: Proporções dos compostos do clínquer obtidos por cálculos potenciais (Bogue), microscopia óptica e por difração de raios-X (método de Rietveld).....	124
Tabela 5.12: Composição das fases da mistura 5:3 de calcário e fosfogesso (% em peso).....	128
Tabela 5.13: Resultados da composição de fases por DRX-Rietveld com padrões internos LiF e Al ₂ O ₃ da amostra de cinza volante CV1 utilizada na composição dos cimentos com adições.....	130
Tabela 5.14: Composição de fases por DRX-Rietveld com LiF e Al ₂ O ₃ da escória E1 utilizada na composição dos cimentos artificiais.....	132
Tabela 5.15: Composição química dos cimentos com adição de calcário calcítico em diferentes proporções.....	135
Tabela 5.16: Proporções teóricas de CO ₂ e H ₂ O na calcita e gipsita e as temperaturas de liberação dos voláteis.....	135
Tabela 5.17: Perda ao Fogo calculada e dosada em laboratório, nos cimentos artificiais com variação nas proporções de calcário calcítico.....	136
Tabela 5.18: Composição química dos cimentos com fosfogesso em diferentes proporções.....	146
Tabela 5.19: Resultados de Perda ao Fogo obtidos teoricamente e em laboratório.....	146
Tabela 5.20: Proporções de fases por DRX-Rietveld de cimento com a cinza volante CV1 e 10% de LiF.....	155
Tabela 5.21: Proporções por DRX-Rietveld dos materiais adicionados ao cimento F1 com cinza volante CV1 e erros relativos.....	155
Tabela 5.22: Proporções de fases por DRX-Rietveld nas amostras de cimento com a cinza volante CV2 e 10% de LiF.....	157
Tabela 5.23: Proporções por DRX-Rietveld dos materiais adicionados ao cimento F1 com cinza volante CV1 e erros relativos.....	157
Tabela 5.24: Proporções de fases por DRX-Rietveld de cimento com a escória E1 e 10% de LiF.....	162
Tabela 5.25: Proporções por DRX-Rietveld dos materiais adicionados ao cimento F1 com escória E1 e erros relativos.....	163
Tabela 5.26: Proporções de fases por DRX-Rietveld de cimento F3 com a escória E2 e 10% de LiF.....	164
Tabela 5.27: Proporções por DRX-Rietveld dos materiais adicionados ao cimento F1 com escória E1 e erros relativos.....	165
Tabela 5.28: Erros relativos das proporções de calcário por DRX-Rietveld nos diferentes teores adicionados aos cimentos com variação do tempo de coleta dos difratogramas.....	166
Tabela 5.29: Erros relativos das proporções de calcário por DRX-Rietveld para os diferentes teores de calcário nos cimentos.....	167
Tabela 5.30: Erros relativos das proporções de calcário por DRX-Rietveld nos diferentes teores de escória e cinza volante adicionados aos cimentos.....	168

Tabela 5.31: Erros relativos das proporções de calcário por DRX-Rietveld nos diferentes teores adicionados aos cimentos com variação nas proporções de fosfogesso.....	168
Tabela 5.32: Erros relativos das proporções de calcário por DRX-Rietveld nos diferentes teores adicionados aos cimentos para todos os cimentos artificiais preparados.....	169
Tabela 5.33: Erros relativos das proporções de calcário por DRX-Rietveld nos diferentes teores adicionados aos cimentos com 3% de fosfogesso.....	170
Tabela 5.34: Erros relativos das proporções de calcário por DRX-Rietveld nos diferentes teores adicionados aos cimentos com adições de cinza volante e escória.....	170
Tabela 5.35: Erros relativos das proporções de calcário por DRX-Rietveld nos diferentes teores adicionados aos cimentos – variação do tempo de coleta do difratograma.....	171
Tabela 5.36: Erros relativos médios nas proporções de clínquer por DRX-Rietveld nos cimentos com calcário com variação do tempo de coleta dos difratogramas.....	172
Tabela 5.37: Erros relativos médios nas proporções de fosfogesso e clínquer obtidas por DRX-Rietveld nos cimentos com fosfogesso em diferentes tempos de coleta dos difratogramas.....	173
Tabela 5.38: Erros relativos nas proporções de calcário por DRX-Rietveld nos diferentes teores adicionados aos cimentos com adições de cinza volante e escória.....	173
Tabela 5.39: Erros relativos nas proporções de clínquer por DRX-Rietveld nos diferentes teores adicionados aos cimentos artificiais preparados.....	174
Tabela 5.40: Erros relativos das proporções de calcário por DRX-Rietveld nos diferentes teores adicionados aos cimentos para todos os cimentos artificiais preparados.....	177
Tabela 5.41: Condições instrumentais para a coleta dos difratogramas.....	177
Tabela 5.42: Resultados por DRX-Rietveld dos difratogramas da pasta de cimento F1-3G.....	183
Tabela 5.43: Resultados por DRX-Rietveld dos difratogramas da pasta de cimento F1-3G, com inserção do C-S-H.....	183

Lista de Pranchas

Prancha 4.1: Visualização em 3D das celas unitárias das principais fases presentes na cinza volante (à esquerda) e os seus respectivos difratogramas calculados (à direita).....	83
Prancha 4.2: Visualização em 3D das celas unitárias das principais fases presentes na escória (à esquerda) e os seus respectivos difratogramas teóricos (à direita).....	84
Prancha 4.3: Etapas do refinamento por Rietveld numa amostra de cinza volante que apresenta fase amorfa; parâmetros refinados: (a) Zero Shift e Linha de base, (b) Fator escala e (c) Cella unitária.....	88
Prancha 4.4: Etapas do refinamento por Rietveld na amostra de cinza volante - parâmetros refinados: (d) Perfil de Pico, (e) Assimetria e (f) Orientação Preferencial.....	89
Prancha 5.1: Imagens de cinzas volantes ao MEV. 1, 2 e 4 – imagens com elétrons retroespalhados, 3 – imagem com elétrons secundários.....	94
Prancha 5.2: Imagens da amostra de cinza pesada proveniente da termelétrica Gerasul ao MEV. 1 – imagem com elétrons secundários, 2 e 3 – imagem com elétrons retroespalhados, 4 – detalhe da imagem 3... ..	95
Prancha 5.3: Fotomicrografias em MEV da amostra de cinza de casca de arroz queimadas a 950°C e 1100°C.....	107
Prancha 5.4: Fotomicrografias de amostras mais representativas das características dos clínques estudados. Ataque químico: HNO ₃ para observação dos silicatos e KOH + sacarose para visualizar a fase intersticial.....	120
Prancha 5.5: Gráficos de correlação entre proporção de calcário adicionada no cimento F1 e teores obtidos por DRX-Rietveld; difratogramas obtidos em diferentes condições.....	141
Prancha 5.6: Gráficos de correlação entre proporção de calcário adicionada no cimento F2 e teores obtidos por DRX-Rietveld; difratogramas obtidos em diferentes condições.....	142
Prancha 5.7: Gráficos de correlação entre proporção de calcário adicionada no cimento CB, e teores de calcário obtidos por DRX-Rietveld; difratogramas obtidos em diferentes condições.....	143
Prancha 5.8: Gráficos de correlação entre proporção de calcário adicionada no cimento F3, e teores de calcário obtidos por DRX-Rietveld.....	144
Prancha 5.9: Gráficos de correlação entre proporção de fosfogesso adicionada no cimento F1, e teores obtidos por DRX-Rietveld, para os difratogramas coletados em 20s/passos e 60s/passos.....	149
Prancha 5.10: Gráficos de correlação entre proporção de fosfogesso adicionada no cimento F2, e teores obtidos por DRX-Rietveld, para os difratogramas coletados em 20s/passos e 60s/passos.....	150
Prancha 5.11: Gráficos de correlação entre proporção de calcário adicionada no cimento CB, e teores de calcário obtidos por DRX-Rietveld; difratogramas obtidos em diferentes condições.....	179

Lista de Siglas

ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland

ADS – Automatic Divergent Slit (Fenda Divergente Automática)

ASTM – American Society for Testing and Materials

BK – Beam knife

FDS – Fixed Divergent Slit (Fenda Divergente Fixa)

DRX – Difração de Raios-X

DRX-Rietveld – Difração de Raios-X e método de Rietveld

GSAS – General Structure Analysis System

ICDD – International Center for Diffraction Data

ICSD – Inorganic Crystal Structure Database

JCPDS – Joint Committee for Powder Diffraction Standards

LCT – Laboratório de Caracterização Tecnológica

PSD – Position Sensitive Detector

RIR – Reference Intensity Ratio

Resumo

O projeto desenvolvido enfocou a aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld (DRX-Rietveld) na caracterização e quantificação do Cimento Portland, constituindo-se em contribuição pioneira sobre o tema em âmbito nacional. Foram estudadas amostras de pozolanas naturais e artificiais, subprodutos industriais de grande disponibilidade na indústria nacional, tais como escórias de alto-forno provenientes das siderúrgicas e cinzas volantes das termelétricas. Adicionalmente, foram estudadas amostras dos componentes utilizados para composição de cimentos laboratoriais, tais como clínqueres, calcários e fosfogesso, e por fim, cimento Portland com adições, preparados em laboratório. Também foram realizados ensaios para acompanhamento da hidratação do cimento Portland com uso da difração de raios-X e método de Rietveld.

O cimento Portland é o material composto de clínquer, gesso e eventuais adições, tais como calcário, pozolanas e escórias. O clínquer de cimento Portland é o material sinterizado e peletizado, resultante da calcinação de uma mistura adequada de calcário e argila e, eventualmente, de componentes corretivos.

O método de Rietveld, foi introduzido por Hugo Rietveld em 1969, tendo em base a simulação de todo o perfil difratométrico a partir de parâmetros estruturais das fases constituintes, permitindo refinar parâmetros de natureza instrumental e cristalográfica. A comparação do difratograma calculado com o observado e redução das diferenças através do método de mínimos quadrados permitem a obtenção de resultados quantitativos. Para desenvolvimento do projeto foram utilizadas técnicas analíticas tradicionais como apoio à difração de raios-X, tais como a microscopia óptica de luz transmitida, microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS), fluorescência de raios-X (FRX) e o calorímetro de condução.

DRX-Rietveld apresentou-se como uma técnica de quantificação de elevada reprodutibilidade com vantagens de cunho técnico e logístico. As condições instrumentais e de coleta de difratogramas foram avaliadas, onde se verificou que a condição adequada para a obtenção de resultados de proporções de fases coerentes e em tempo reduzido pode ser obtida com coletas realizadas em 20s/passos, levando desta forma 10 minutos para sua realização, quando considerado o uso de detectores sensíveis a posição. Fendas divergentes automáticas e fixas testadas apresentaram resultados muito similares, validando a técnica nas diferentes condições. A redução no tempo de análise constitui um fator importante da técnica visando atender os interesses da indústria do cimento.

A técnica estudada se mostrou adequada para a quantificação de componentes do cimento Portland tais como o calcário, materiais pozolânicos e escórias de alto-forno, e principalmente cimentos com estas adições. Com DRX-Rietveld foi possível avaliar as proporções das fases do clínquer, calcário e gipsita, e com a utilização de um padrão interno, a técnica possibilitou a quantificação de compostos com fase amorfa, o que é de grande importância para a correlação com as propriedades físico-mecânicas destes materiais. Resultados das proporções de calcário na quantificação dos cimentos apresentaram elevada correlação com as proporções dosadas em sua composição ($R^2=0,96-0,99$), o que também foi observado com relação às proporções de fosfogesso dosadas ($R^2=0,99-1,0$). Boas correlações também foram obtidas entre as proporções de cinzas volante e escória adicionadas nas amostras e os valores obtidos por DRX-Rietveld ($R^2=0,97-0,99$ para cinza volante; $R^2=0,97$ para escória). Ensaio DRX aplicados à uma pasta de cimento Portland mostraram-se adequados para o estudo quantitativo de cimentos hidratados e também para o acompanhamento das reações de hidratação. A técnica possibilitou a quantificação dos compostos hidratados como etringita, portlandita e C-S-H, o que foi aferido através de ensaios para determinação de calor de hidratação, mostrando resultados de refinamento confiáveis.

Abstract

The project has focused on the application of X-ray diffraction and Rietveld method (XRD-Rietveld) on the characterization and quantification of Portland cement, and represents a pioneer scientific contribution on the theme in Brazil.

Natural and artificial pozzolans, and also industrial byproducts that are highly available in the Brazilian industry were studied, as the blast furnace slags from steel works and fly ash from power stations. Furthermore components of laboratorial cements were studied, as clinker, limestone, gypsum, and finally the Portland cement with additions, prepared in laboratory. Hydration studies to follow the reactions in a cement paste were also performed using XRD-Rietveld.

The Portland cement is composed by clinker, gypsum and fillers, as limestone, pozzolan and slags. Portland cement clinker is the sintered and pelletized product from calcination of an adequate mix of limestone and clay and minor corrective materials.

The Rietveld method was introduced by Hugo Rietveld in 1969 and is based on the simulation of the whole diffraction spectrum from the components structural data, allowing for refining instrumental and crystallographic parameters. Quantitative values are obtained by comparing the calculated and actual diffractograms and minimizing differences mathematically through a least squares method. To develop the project several analytical traditional techniques were used with XRD: optical microscopy, electronic microscopic (SEM), X-ray fluorescence (XRF) and calorimeter.

XRD-Rietveld presented as a high reproducibility technique with technical and logistics advantages. The evaluation of the instrumental conditions showed that to obtain a good quantitative result in reduced time were with a scan with 20s/step, a 10 minutes scan, possible with position sensitive detectors. Automatic (ADS) and fixed divergent slits (FDS) were tested, validating the technique in both conditions. The reduction in the time of analysis is very important to follow the cement industry interests on quality control.

The technique was considered adequate to be applied on the quantification of Portland cement components such as limestone, pozzolanic materials and blast-furnace slags. With XRD-Rietveld, was possible to evaluate the clinker phases, limestone and gypsum, and using an internal standard, the technique lead to the quantification of compounds with amorphous phases, that is very important to correlate with the physic- mechanical properties of these

materials. Results of limestone proportions in the quantification of cements presents a high correlation with the proportions added in the cement composition ($R^2=0,96-0,99$), what was also observed in the case of gypsum added ($R^2=0,99-1,0$). Good correlations were also obtained between the fly ash and slags proportions in the samples and XRD-Rietveld obtained values ($R^2=0,97-0,99$ to fly ash; $R^2=0,97$ to slag). XRD experiments applied to Portland cement paste were adequate to the quantitative analysis of hydrated cements and also to follow the hydration reactions. The technique permitted the quantification of hydration compounds such as ettringite, portlandite and C-S-H, that was confirmed using the calorimeter, showing good refinement results.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

O trabalho visou avaliar a aplicabilidade da técnica de difração de raios-X utilizando o método de Rietveld na quantificação de fases de cimento Portland. Para tal estudo previamente foi realizada uma caracterização qualitativa dos diferentes materiais estudados e posteriormente a obtenção de dados cristalográficos das fases componentes cada grupo de amostras.

Foram estudadas amostras de pozolanas naturais e artificiais, subprodutos industriais de grande disponibilidade na indústria nacional, tais como escórias de alto-forno provenientes das siderúrgicas e cinzas volantes das termelétricas. Adicionalmente, foram estudadas amostras dos componentes utilizados para composição de cimentos laboratoriais, tais como clínqueres, calcário e fosfogesso. Ensaios para acompanhamento da hidratação de cimentos durante pela difratometria de raios-X e método de Rietveld também foram realizados.

As amostras de cinzas volantes são provenientes de cinco diferentes termelétricas: Candiota, Gerasul, Copesul, Riocel (RS) e Jorge Lacerda (SC). As escórias de alto-forno foram encaminhadas pela empresa Votorantim, e são provenientes das maiores siderúrgicas nacionais, localizadas na região Sudeste. Amostras de sílica ativa foram fornecidas pela planta de produção de silício metálico localizada no Pará (Camargo Corrêa Metais) e as cinzas de palha de arroz, oriundas do RS, foram enviadas pelo NORIE, da UFRGS, fazendo parte de um estudo de mestrado. O conjunto das amostras representa tipos variados de cada subproduto industrial abordado, neste trabalho. As amostras de pozolanas naturais, tais como vidro vulcânico e diatomita foram encaminhados pelo projeto FAPESP 03/06259-4, e fazem parte de matérias primas disponíveis no contexto do estado de São Paulo.

Após o estudo dos diferentes adições compostas de subprodutos industriais, foram montadas amostras de cimento em laboratório utilizando-se de clínquer de diferentes proveniências, e adições de escórias, cinza volante e calcário. Como fonte de gipsita, utilizou-se o fosfogesso, amplamente utilizado na indústria cimenteira da região Sudeste.

O clínquer de cimento Portland é o material sinterizado e peletizado, resultante da calcinação de uma mistura adequada de calcário e argila e, eventualmente, de componentes corretivos de

natureza silico-aluminosa ou até mesmo ferrífera. A atividade pozolânica é a capacidade de um material silico-aluminoso, quando finamente moído, de reagir com hidróxido de cálcio para formar um composto aglomerante. O uso de materiais pozolânicos como fonte de subprodutos industriais agrega valor técnico, econômico e ambiental ao produto final, o cimento Portland.

A difração de raios-X é uma técnica tradicional largamente utilizada para identificação de fases, em caráter qualitativo; a aplicação do método de Rietveld nos espectros difratométricos visando a determinação das proporções das fases de uma mistura e propiciando uma análise quantitativa, é uma prática das duas últimas décadas impulsionada por avanços nos sistemas computacionais. O atual estado da arte na tecnologia dos difratômetros, possibilitando análises em reduzido tempo, disponibilizou a aplicação da técnica para controle de processos industriais. A análise quantitativa através de técnicas de difração de raios-X (DRX-Rietveld) é ainda pouco difundida na indústria do cimento, porém presente nos centros de pesquisa, constituindo-se este trabalho um dos pioneiros no âmbito nacional.

O método de Rietveld foi introduzido por Hugo Rietveld em 1969, tendo como base a simulação de todo o perfil difratométrico a partir de parâmetros estruturais das fases constituintes, permitindo refinar parâmetros de natureza instrumental e cristalográfica. A partir do refinamento de diversas fases cristalinas se obtém a sua proporção na mistura.

Para desenvolvimento do projeto foram utilizadas técnicas analíticas tradicionais como apoio, tais como a microscopia óptica de luz transmitida, microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) e fluorescência de raios-X (FRX).

Histórico do Cimento Portland Composto

A primeira referência a pozolanas é encontrada em *Da Architettura*, uma das mais antigas edições existentes do tratado de arquitetura escrito pelo romano Marcus “Vitruvius” Pollio (séc. I AC). A segunda versão do livro foi publicada em 1758 pelo Marquês Berardo Galliani na cidade de Nápoles, Itália. Na ilustração da Figura 1.1, a página que segue após a capa se refere ao sexto capítulo do segundo livro deste tratado, onde se pode ler em latim a primeira definição do material que seria conhecido como um dos primeiros tipos de materiais cimentícios existentes, a “pozolana”.

Figura 1.1. Reprodução da capa do tratado de arquitetura por Galiani (1758), e detalhe do capítulo VI, onde a pozolana é citada; com cópia ampliada no Anexo 1.

Vitruvius recomenda o uso de uma areia vulcânica, (pulvis puteolanus), que define da seguinte forma: “Existe uma espécie de pó que por natureza possui qualidade extraordinária: é encontrada em Baia (a norte da baía de Nápoles), na zona vulcânica de Campi Flegrei e nas terras que circundam o Vesúvio. Este pó, misturado a cal e ao pedrisco, não somente confere firmeza a todo edifício, como também, ao se construírem diques no mar, solidificam embaixo d’água” (em “Vitruvius da arquitetura” – introdução de Júlio Roberto Katinsky, 1999). Esta seria a primeira descrição do material que conhecemos como pozolana.

De acordo com Hewlett (1998), compostos de cal-pozolana foram utilizados como materiais pozolânicos para construção de estruturas em todo o império romano. Uma das fontes foi uma cinza produzida por uma erupção vulcânica do Monte Vesúvio em 79 D.C., que destruiu Pompéia, Erculano e várias outras cidades ao redor da baía de Nápoles, a mesma descrita por Vitruvius. De fato, foi na Itália que o termo “pozolana” foi primeiramente utilizado para descrever as cinzas vulcânicas mineradas em Pozzuoli, um vilarejo nas proximidades de Nápoles. Uma cinza natural similar, formada como resultado de uma erupção vulcânica na ilha de Santorin ao

redor de 1.500 A.C. foi utilizada na Grécia para a produção de cimentos pozolânicos muito antes de existir a palavra pozolana.

Outro material pozolânico, o *trass* do Reno (*Rheinisch trass*), um tufo vulcânico, foi extensivamente utilizado na Alemanha durante o período romano. Existem evidências de que materiais naturais, como cinzas e tufos vulcânicos, não foram as únicas fontes de recursos pozolânicos em compostos pozolana-cal para construção de estruturas antigas. De acordo com Hewlett (1998), algumas estruturas Minóicas da Ilha de Creta, construídas por volta de 1.500-2.000 A.C., continham cerâmicas (produtos de argilas calcinadas) britadas e moídas num moinho de cal. De fato, não somente as civilizações gregas e romanas utilizaram materiais com propriedades pozolânicas, mas também civilizações egípcias e indianas.

A descoberta e uso de cales hidráulicas (cales impuras contendo pequenas quantidades de argila calcinada) durante o 18^a século foi o que deu início a invenção do cimento Portland em 1824. Devido à pega mais rápida e propriedades de endurecimento do cimento Portland, rapidamente se tornou o material cimentante principal da indústria de construção, no lugar de cimentos de cal-pozolana. No entanto, devido a considerações tecnológicas, econômicas e ecológicas, grande parte dos materiais pozolânicos continuam em uso hoje em dia, na forma de misturas minerais para o cimento Portland (Malhotra e Mehta, 1996).

As escórias de alto-forno foram aplicadas pela primeira vez na Alemanha em 1853. Na maioria dos países do mundo, elas são incorporadas como ingrediente dos cimentos Portland de alto-forno contendo entre 25 e 70% em massa de escória. Percebeu-se que a cinza volante enriquecida em cálcio, produzida pela combustão de carvão sub-betuminoso e lignítico é mineralogicamente similar à escória granulada de alto-forno (Malhotra e Mehta, 1996). Um constituinte predominante de ambos é um vidro alumino-silicático enriquecido em cálcio, o que contribui para suas propriedades auto-cimentantes.

A microssílica é um material relativamente novo, que tem seu uso crescente na indústria do concreto desde os anos 80. Devido à sua natureza amorfa e pequeno tamanho de partículas, é uma pozolana altamente reativa. Outros dois produtos, também com elevado grau de pozolanicidade são mais recentes. Um é a cinza de palha de arroz, produzida pela combustão controlada da palha arroz, que representa um dos resíduos vegetais com maior disponibilidade no planeta; quando utilizada como combustível em termelétricas, sua combustão leva à formação de uma cinza de sílica com elevada área superficial. O segundo produto é a metacaulinita, produzido pela calcinação de argila caulinítica de alta pureza em baixas temperaturas; o produto calcinado contém sílica e alumina na forma amorfa, e é moído até a obtenção de um tamanho de partícula comparável com a granulometria do cimento Portland.

1.2 Objetivos e Justificativas

O projeto visou a aplicação de difração de raios-X, método do pó, com refinamento pelo método de Rietveld para quantificação de fase amorfa/vítrea presente em adições pozolânicas provenientes de subprodutos industriais brasileiros bem como a quantificação de cimentos Portland Compostos obtidos em laboratório.

Destacam-se vantagens técnicas, geológicas, ambientais e econômicas do uso de materiais pozolânicos e escórias de alto forno na composição dos cimentos. As principais vantagens técnicas desses cimentos aditivados dizem respeito à maior durabilidade frente aos meios agressivos, à menor susceptibilidade a reações expansivas do tipo álcali-agregado, ao menor desprendimento de calor durante a hidratação, além da maior impermeabilidade e da resistência mecânica superior a longas idades (Zampieri, 1993). O mesmo autor indica vantagens do ponto de vista econômico, que não se limitam à substituição de uma parcela do clínquer por um material de menor custo somente, como também pelo aumento de produtividade (maior quantidade de cimento/tonelada de clínquer). O prolongamento da vida útil da jazida de calcário é considerado também como um benefício geológico e ambiental. Algumas pozolanas de subprodutos industriais, tais como sílica ativa e cinza volante, são em realidade resíduos poluidores, desta forma, a sua incorporação ao cimento dá uma importância ambiental e ecológica, o que agrega valor ao produto.

Visando agregar valor ao produto, é necessário maior conhecimento de suas propriedades técnicas, o que é realizado através da utilização de técnicas analíticas modernas, tais como a difratometria de raios-X. Conjugada com o método de Rietveld, a técnica permite avaliar qualitativamente e quantitativamente o cimento Portland, podendo desta forma correlacionar suas características mineralógicas com as propriedades físico-mecânicas, o que agrega valor ao produto final.

Por se tratar de uma técnica relativamente recente, principalmente considerando a realidade da indústria de cimento no Brasil, é necessário o seu balizamento com outras que propiciem a determinação de fases, o que vem sendo realizado em casos específicos e de forma pouco integrada. Este trabalho se propõe a disponibilizar para a comunidade acadêmica e industrial um estudo sistematizado de aferição de resultados obtidos por DRX-Rietveld com técnicas tradicionais de quantificação de fases de cimento, visando consolidação da aplicabilidade da técnica.

O tema englobou o desenvolvimento de uma metodologia adequada para a realização de refinamentos pelo método de Rietveld, investigações sobre os tipos de padrões internos a serem utilizados na quantificação, e o estabelecimento de parâmetros de quantificação incluindo condições operacionais do difratômetro. De grande importância também foi a composição de um banco de dados de estruturas cristalinas a partir da literatura e também de bancos de referência (ICSD). O desenvolvimento de uma sistematização otimizada para o refinamento constitui-se de uma parte do objetivo do trabalho.

A quantificação exata do teor de fase amorfa em amostras de cimento Portland Compostos pode levar a vantagens de ordem econômica para uma fábrica de cimento. A utilização de 1% a menos de clínquer numa planta média durante 1 ano pode corresponder a economia de aproximadamente 150 mil euros (Meier, 2006). Os benefícios na utilização de materiais pozolânicos na indústria da construção civil são apresentados por Malhotra e Mehta (1996) como funcionais ou de engenharia, econômicos e ecológicos.

O volume total de materiais pozolânicos e sub-produtos industriais destinados a indústria de cimento anualmente pelas termelétricas e alto-fornos metalúrgicos excedem 500 milhões de toneladas. Muitos destes subprodutos contêm elementos tóxicos que podem ser prejudiciais a saúde humana caso não sejam armazenados de maneira segura. O depósito destes materiais em lagos, barragens ou preenchimento de terra e uso como base para estradas não são maneiras práticas, pois os componentes tóxicos podem chegar facilmente ao aquífero. A indústria de cimento e concreto é um veículo seguro para a disposição destes subprodutos industriais, pois a maioria dos metais pesados presentes podem ser seguramente incorporados no processo de hidratação de produtos cimentícios.

Além destes aspectos, cada tonelada de cimento Portland produzida é acompanhada de uma quantidade similar de dióxido de carbono como produto, que vai diretamente para o meio-ambiente. Isto significa que a produção atual de 1 bilhão de toneladas/ano de cimento é responsável substancial pela emissão de CO₂ no planeta. No interesse da proteção ambiental é desejável que a demanda de cimento Portland mundial seja reduzida pela utilização de cimentos com adições pozolânica.

CAPÍTULO II - SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA FUNDAMENTAL

Este capítulo contém uma compilação das etapas do processo de fabricação de cimento Portland e as características dos cimentos, com ênfase nas adições. Numa segunda parte é apresentada a revisão das principais técnicas de análises quantitativas de clínquer Portland disponíveis atualmente. A difração de raios-X e refinamento pelo método de Rietveld, principal objeto deste estudo, são abordados no Capítulo III.

A NBR 11172 (1990) recomenda a utilização do termo “adição” para designar *“produto de origem mineral adicionado aos cimentos, argamassas e concretos, com a finalidade de alterar suas características”* e do termo “aditivo” para *“produto químico adicionado em pequenos teores às caldas, argamassas e concretos com a finalidade de alterar suas características no estado fresco e/ou endurecido”*. Malhotra e Mehta (1996) empregam o termo “aditivo mineral” para classificar o material pozolânico ou cimentício utilizado como constituinte do concreto; já quando o material pozolânico ou cimentício é incorporado ao clínquer para a produção de cimentos Portland compostos, os autores utilizam a designação “adição mineral”.

Vale ressaltar que serão enfocados os dois tipos de adições mais freqüentemente utilizadas no contexto da indústria nacional: cinzas volantes e escórias de alto forno. São também apresentadas as características de composição dos cimentos com adições produzidos nacionalmente.

2.1 Cimento Portland com Adições

A fabricação do cimento Portland se constitui em um processo complexo, ilustrado na Figura 2.1, sendo genericamente dividido nas seguintes etapas:

- Mineração e britagem das matérias-primas;
- Preparação das matérias-primas (pré-homogeneização e moagem);
- Queima da farinha a 1.450°C em forno rotativo;
- Resfriamento;
- Moagem do clínquer com adições.

Figura 2.1 - Representação esquemática do processo de fabricação do cimento Portland (Gobbo et al, 2000; Modificado de Kihara et al., 1990): (1) mineração, (2) britagem, (3) pré-homogeneização, (4) moagem, (5) silos de farinha, (6) pré-aquecedor, (7) forno rotativo, (8) resfriador, (9) depósito de clínquer e gesso, (10) moinho de clínquer e adições, (11) silo de estoque de cimento e (12) despacho.

As matérias-primas (calcário e materiais alumino-silicosos) são preparadas e balanceadas de acordo com teores de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 pré-estabelecidos para fabricação do clínquer. Constitui-se então a farinha, que é introduzida no forno rotativo e queimada à temperatura de aproximadamente 1.450°C . Neste processo de queima, a farinha sofre fusão parcial, onde o material finamente moído é exposto à uma série de reações desse estado sólido e estado líquido para a formação dos silicatos alita e belita e posteriormente de aluminatos (C_3A e C_4AF). Na indústria do cimento as abreviações C, S, A e F representam CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , respectivamente. O diagrama esquemático (Wolter, 1985) da Figura 2.2 apresenta os materiais e óxidos envolvidos no processo de clinquerização, bem como as temperaturas de formação de cada composto do clínquer.

Os silicatos e os aluminatos compõem constituintes principais do clínquer e são identificados com as abreviaturas: C_3S (Ca_3SiO_5), C_2S (Ca_2SiO_4), C_3A ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) e C_4AF ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$). Essas abreviaturas são válidas somente para as fases puras, o que normalmente não ocorre em clínqueres industriais.

Tabela 2.1: Balanço térmico típico para os sistemas a úmido e a seco Gouda, 1977.

Perda de energia kcal/kg de clínquer	Processo Via Úmida	Processo Via Seca	
		SP	SF
Calor teórico para formação do clínquer	430	430	430
Evaporação de água	585	6	6
Radiação e convecção	270	143	139
Perda de gases	150	174	180
Perda de clínquer	40	31	30
Perda em calcinação e superaquecimento	45	25	23
Calor da poeira	5	7	7
Total	1.525	816	815

O clínquer e pequenas proporções de gesso e outras adições (cinza volante, escória de alto forno, argila calcinada, calcário, etc.) são moídos para produzir diferentes tipos de cimento Portland com adições, de acordo com a especificação técnica requerida, que inclui, assim, todo tipo de cimento com adição de materiais pozolânicos.

Os calcários utilizados na adição ao cimento Portland normalmente são calcíticos, podendo apresentar proporções pequenas de dolomita $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ ou mesmo aragonita (CaCO_3), bem como quartzo e outros minerais acessórios. O Brasil apresenta grandes depósitos de calcários calcíticos, como exemplo o que se encontra na Serra da Bodoquena (MS); na região Sul e Sudeste do país se encontram depósitos de calcário predominantemente com dolomita, como o caso dos que se encontram desde o Vale do Ribeira até o Rio Grande do Sul.

A gipsita utilizada na composição dos cimentos brasileiros são provenientes de depósitos naturais ou subprodutos industriais. Os depósitos naturais se encontram no estado de Pernambuco, na região de Araripe e são responsáveis pelo abastecimento principalmente da região Nordeste e Norte do país, enquanto as fontes artificiais de gipsita são predominantemente denominadas como fosfogesso, provenientes do processo de fabricação de ácido fosfórico e abastecem principalmente as regiões Sul, Sudeste e Centro-oeste. A Figura 2.10 ilustra a localização dos depósitos de gipsita e dos centros produtores de fosfogesso.

Considera-se pozolânico todo material inorgânico, natural ou artificial, silicoso ou aluminosilicoso que por si só não apresenta atividade hidráulica, porém quando finamente moído e em

presença de água, reage com o hidróxido de cálcio para formar compostos com propriedades aglomerantes (NBR 12652, 1992).

A utilização das pozolanas como material cimentício é muito antiga. Há cerca de 2000 anos os romanos utilizavam em suas construções um material denominado “*pulvis puteolonis*”, cinza de origem vulcânica proveniente da localidade de Pozzuoli, situada na Baía de Nápoles (Itália). Segundo Massazza (1998) muitas das edificações do Império Romano nas quais foram utilizadas em mistura com cal e água continuam intactas, sendo testemunhas da grande durabilidade dos compostos hidráulicos compostos por pozolanas. Um exemplo do emprego de materiais pozolânicos pode ser visto no Coliseu, construído em Roma, de 80 a 70 a.C., onde foi utilizado composto aglomerante com pozolanas de Pozzuoli e da ilha grega de Santorim em sua constituição.

As pozolanas podem ser divididas em naturais e artificiais; as pozolanas naturais são consideradas como materiais de origem vulcânica, geralmente de caráter petrográfico ácido ($\geq 65\%$ de SiO_2), ou de origem sedimentar com atividade pozolânica, já as artificiais são materiais resultantes de processos industriais ou provenientes de tratamento térmico, desde que apresentem atividade pozolânica. As pozolanas artificiais são divididas pela norma NBR 12653 (1992) como argilas calcinadas, cinzas volantes e “outros materiais”, sendo estes últimos considerados os materiais não tradicionais, tais como: escórias siderúrgicas ácidas, cinzas de materiais vegetais e rejeito de carvão mineral.

A NBR 12653 (1992) reúne os materiais pozolânicos em três grupos, conforme apresentado na Tabela 2.2, sendo baseada exclusivamente na origem dos materiais não especificando uma classe particular para pozolanas altamente reativas, como é o caso da sílica ativa e da cinza de casca de arroz. A Figura 2.3 apresenta um diagrama ternário ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$) posicionando os principais materiais pozolânicos utilizados como adição ao clínquer na composição de cimentos (Regourd, 1986).

Tabela 2.2: Classificação dos materiais pozolânicos conforme a NBR 12653 (1992).

Classe	Materiais que atendem aos requisitos
N	Pozolanas naturais, materiais vulcânicos, terras diatomáceas, argilas calcinadas
C	Cinza proveniente da queima de carvão betuminoso
E	Cinza proveniente da queima de carvão sub-betuminoso e qualquer material que difere das classes anteriores

Figura 2.3 - Diagrama ternário ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$) posicionando os principais materiais pozolânicos utilizados como adição ao clínquer na composição de cimentos (modificado de Regourd, 1986).

Conforme a NBR 12653 (1992), os materiais pozolânicos devem estar de acordo com as especificações físicas e químicas indicadas nas Tabelas 2.3 e 2.4.

Tabela 2.3: Exigências físicas estabelecidas pela NBR 12653 (1992) para os materiais pozolânicos.

Exigências físicas	Classe de material		
	N	C	E
Material retido na peneira 45 μm (% , máximo)	34	34	34
Índice de atividade pozolânica:			
• Com cimento Portland aos 28 dias, em relação ao controle (% mínima)	75	75	75
• Com a cal aos 7 dias (MPa, mínima)	6,0	6,0	6,0
• Água requerida (% , máxima)	115	110	110

Tabela 2.4: Exigências químicas estabelecidas pela NBR 12653 (1992) para os materiais pozolânicos.

Exigências químicas	Classe de material		
	N	C	E
• $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (% mínima)	70	70	50
• SO_3 (% máxima)	4,0	5,0	5,0
• Teor de umidade (% máxima)	3,0	3,0	3,0
• Perda ao fogo (% máxima)	10,0	6,0	6,0
• Álcalis disponíveis, em Na_2O (% máxima)	1,5	1,5	1,5

Massazza (1998) classifica os materiais pozolânicos por características genéticas. Por esta classificação, as pozolanas naturais são todas aquelas que dispensam qualquer tratamento para acentuar sua característica pozolânica, com exceção à moagem. Por outro lado, as pozolanas artificiais compreendem materiais que necessitam de modificações químicas e mineralógicas para exibirem atividade pozolânica. Neste grupo também se encontram as pozolanas provenientes de subprodutos industriais, objetos de estudo desta tese.

Materiais de mistura, definição genérica das adições ativas, são também divididos por Yamamoto et al (1997) em grandes grupos: produtos minerais e subprodutos industriais. As pozolanas naturais são provenientes de depósitos minerais, sendo representados principalmente por analcima, meta-caulim, tufo, terras diatomáceas, opala e trípoli, como sumariado na Figura 2.4 (Yamamoto et al, 1997).

Figura 2.4: Classificação de adições de origem mineral para a indústria do cimento (Yamamoto et al, 1997).

De acordo com os mesmos autores, os subprodutos industriais utilizados como adições na indústria do cimento são representados por:

- Cinza de casca de arroz;
- Argilas ativadas da queima de xisto betuminoso;
- Cinzas volantes de termelétricas;
- Escória de alto forno;
- Sílica ativa.

Escórias de alto forno e cinzas volantes de termelétricas são as principais adições de cimentos Portland compostos, sendo que o fluxograma da Figura 2.5 apresenta a classificação de subprodutos industriais utilizados como adição na indústria cimenteira.

Figura 2.5: Classificação de subprodutos industriais para a indústria do cimento (Yamamoto et al, 1997).

A disposição dos rejeitos gerados pelas indústrias de transformação, devido ao elevado volume produzido anualmente, representa um grande problema ambiental e a aplicação delas como subproduto industrial na fabricação de cimento vem sendo amplamente praticada em âmbito nacional. O benefício ambiental de sua utilização no cimento Portland composto se deve principalmente à redução das proporções de clínquer no cimento e, conseqüentemente, diminuição relativa das emissões de CO₂ do processo de clínquerização, bem como à redução das áreas de disposição de tais resíduos. Yamamoto et al. (1997) apresentam valores da redução de emissão de CO₂ por tonelada métrica de clínquer do cimento Portland composto, considerando um processo operacional de via seca que utiliza óleo combustível, como pode ser verificado na Tabela 2.5.

Tabela 2.5: Diminuição da redução de CO₂ por substituição do clínquer na fabricação de uma tonelada métrica de cimento composto, considerando um processo de fabricação por via seca e utilização de óleo (Yamamoto, 1997).

Tipo de Cimento	Substituição Típica (%)	Redução de CO ₂ (kg)	Redução de CO ₂ (%)
CP-II	25	206,06	25
CP-III	60	494,55	60
CP-IV	35	223,75	27 ^a

^a Diferença entre a emissão de CO₂ pela queima de clínquer e a produção de argilas ativadas.

2.2 Principais Adições

Entre as principais adições ao clínquer para a produção de cimento Portland, podem ser citados os materiais carbonáticos, as diferentes formas de sulfato de cálcio e os sub-produtos industriais: escória de alto forno e cinza volante. Neste item serão detalhadas características relacionadas aos sub-produtos industriais mencionados.

2.2.1 Escórias de alto forno

A escória de alto forno é o subproduto da manufatura de ferro-gusa em alto-forno. É definida pela norma brasileira NBR5735 (1991) como sendo o sub-produto do tratamento de minério de ferro em alto-forno, obtido sob forma granulada por resfriamento brusco, constituído em sua maior parte de silicatos e alumino-silicatos de cálcio. Para a aplicação na indústria cimenteira, sua composição química deve obedecer à relação:

$$(CaO + MgO + Al_2O_3) / SiO_2 > 1$$

As indústrias do ferro e aço geram as maiores quantidades de escórias formadas durante a produção de ferro peletizado a partir do minério de ferro, e escórias de aciaria são produzidas durante a conversão de ferro peletizado para o aço, sendo que ambas são ricas em cálcio (35-40% CaO). Um produto pozolânico granulado é gerado quando as escórias são resfriadas rapidamente, passando do estado fundido para sólido e se transformam em materiais pozolânicos. Escórias de cobre e níquel não são materiais cimentícios por serem deficientes em cálcio.

A escória se forma normalmente a temperaturas entre 1.350 e 1.550°C e se acomoda sobre o ferro fundido, sendo que após deixar o alto forno é separada e rapidamente levada ao processo de granulação por resfriamento rápido com sua inserção em tanques com água onde o processo é finalizado (Malhotra e Metha, 1996). A Figura 2.6 apresenta um esquema da produção de escória de alto forno, onde se verifica que a mesma flutua sobre o ferro fundido, tendo seu escoamento num nível superior.

Figura 2.6: Desenho esquemático da produção de escória de alto forno (modificado de Cella et al, 1999).

De acordo com Regourd (1986), vários processos de granulação de escórias utilizam ar ou água sob pressão, levando a escória líquida a formar pequenas gotas que são solidificadas em grãos de até 4 mm, essencialmente no estado vítreo, as denominadas escórias granuladas. Para evitar a formação de produtos cristalinos, normalmente grande quantidade de água sob pressão é utilizada para gerar a escória granulada. Um processo semi-seco que produz escórias *peletizadas* foi introduzido no Canadá, onde a escória é primeiramente resfriada com jatos menores de água e posteriormente jogada ao ar através de um sistema rotativo de ejeção. Frações de diferentes granulações são obtidas: os maiores *pelets* (4-15 mm) de escória expandida contêm produtos cristalinos e podem ser utilizadas como agregados leves, enquanto as frações menores (abaixo de 4 mm) que normalmente são vítreas e cimentícias, podem ser moídas para utilização como adição.

A produção mundial de escória de alto forno de ferro foi avaliada em aproximadamente 100 milhões de toneladas por ano em 1996, entretanto a utilização como material cimentício é pobre na maioria dos países, pois somente uma pequena proporção da escória é granulada. Os maiores produtores mundiais de escória de alto-forno de ferro são os Estados Unidos, China, França, Alemanha, Índia e Japão. Na China e no Japão a taxa de utilização da escória de alto-forno como adição em materiais cimentícios foi da ordem de 35-60% (Malhotra e Mehta, 1996). Recentemente a escória de alto-forno vem sendo estudada e empregada industrialmente para utilização até na composição da farinha. No Brasil as escórias são

produzidas principalmente na região Sudeste, onde estão localizadas as principais siderúrgicas nacionais.

A escória obtida no processo de granulação normalmente apresenta teores de vidro superiores a 95%. Vidro e fases cristalizadas (normalmente mervinita - $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$; e melilita - uma solução sólida entre akermanita, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, e gehlenita, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) são controladas pela composição química e por parâmetros de resfriamento. Alexandre e Sebileau (1988) apresentam composições químicas de escórias francesas e Yamamoto et al (1997) apresentam composições das principais escórias de alto forno brasileiras, como mostrado na Tabela 2.6. Nota-se que as escórias brasileiras apresentam semelhanças entre si quanto às composições químicas, possivelmente por utilizarem os mesmos processos industriais e também matérias-primas similares.

Tabela 2.6: Composição química das principais escórias brasileiras (Yamamoto et al, 1997) e francesas (Alexandre e Sebileau, 1988).

Óxido (%) em peso	Escórias Brasileiras				Francesas
	Usiminas (MG)	Cosipa (SP)	CSN (RJ)	CST (ES)	
SiO_2	35,15	33,85	32,90	35,47	31-36
Al_2O_3	12,79	13,00	15,44	13,20	9-18
Fe_2O_3	0,37	0,68	0,91	0,83	ND
CaO	43,58	42,22	40,97	41,97	38-46
MgO	5,48	7,08	5,81	5,69	4-10
SO_3	0,05	0,12	ND	0,07	ND
Na_2O	0,13	0,21	0,19	0,10	0,5-2,0
K_2O	0,45	0,70	0,73	0,28	

ND = Não Disponível

A composição química varia em função da diversidade da natureza do minério, do calcário utilizado, do combustível e também do tipo de ferro produzido, sendo que variações podem ocorrer em curto espaço de tempo devido às modificações nos tipos de minérios fundidos. Estas variações afetam as proporções relativas dos quatro maiores constituintes, como CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e MgO , e também compostos menores como enxofre na forma de sulfetos e Mn_2O_3 e Fe_2O_3 (Hewlett, 1998). O campo de variação das composições químicas das escórias de alto forno é apresentado no diagrama ternário C-S-A que considera teores constantes de MgO (Figura 2.7).

Figura 2.7: Composição química da escória no diagrama ternário CaO-SiO₂-Al₂O₃ onde MgO=10% (Hewlett, 1998).

Especificações europeias para uso das escórias de alto-forno como adições ao cimento Portland são usualmente baseadas num valor mínimo de razão de basicidade (soma de CaO + Al₂O₃ + MgO divididos por SiO₂). As escórias com valores de basicidade inferiores a 1,0 são denominadas de “ácidas”, enquanto aquelas com valores superiores são denominadas “básicas”. O uso desta razão de basicidade se deve ao fato de ser de conhecimento do setor que as propriedades cimentíceas das escórias são influenciadas positivamente pelo aumento dos teores de CaO, MgO, e Al₂O₃, enquanto são influenciadas negativamente pelo aumento no teor de SiO₂ (Malhotra e Metha, 1996).

A norma inglesa (*British Standard*) BS 6699 (1992), para uso de escória de alto-forno como adição ao cimento Portland requer que a escória tenha um valor mínimo de basicidade equivalente a 1,0 e um teor mínimo de vidro de 67%. A norma alemã especifica como valor mínimo da relação de basicidade como 1,0 enquanto a norma japonesa considera um mínimo de 1,4 (Hewlett, 1998).

As especificações canadenses quanto ao uso de escórias encontram-se na norma CSA-A23.5 e as americanas na norma ASTM C 989 (*Standard Specification for Ground Granulated Blast-Furnace Slag for use in Concrete*), sendo que ambas não requerem a razão de basicidade. A única requisição da norma ASTM é o limite máximo de SO₃ de 4,0%. Na norma canadense o limite máximo de SO₃ admitido é de 5% enquanto para a norma inglesa é de 2%, expresso em enxofre total.

Os teores de MgO foram encontrados como eficientes até 18% nas escórias, tendo a mesma influência que o CaO, sendo este em teores de até 11%. O Mg é um elemento que faz parte da rede atômica do vidro, o que justifica o fato de não cristalizar periclásio numa escória de alto-forno, mesmo quando os teores de MgO variam entre 10 e 20% (Hewlett, 1998).

Escórias cristalizadas contêm melilita como principal constituinte, que representa a série de solução sólida entre gehlenita (C_2AS) e akermanita (C_2MS_2). Outros minerais que podem ocorrer são belita ($C_2S-\alpha, \alpha', \beta, \gamma$), pseudowollastonita (CS), rankinita (C_3S_2), mervinita (C_3MS_2), monticellita (CMS) e oldhamita (CaS). Compostos menores são anortita (CAS), forsterita (M_2S), enstatita (MS), perovskita ($CaTiO_3$), rutilo (TiO_2) e espinélio (MA). A Tabela 2.7 apresenta a lista dos possíveis minerais encontrados nas escórias, com suas siglas e fórmulas, baseado em Hewlett (1998) e ABCP (1988).

Tabela 2.7: Minerais encontrados nas escórias de alto-forno (Hewlett, 1998; ABCP 1988).

Minerais	Sigla	Fórmula	Mineral principal	Mineral secundário
Gehlenita	C_2AS	$Ca_2Al_2SiO_7$		
Akermanita	C_2MS_2	$Ca_2MgSi_2O_7$		
Belita	C_2S	Ca_2SiO_4		
Pseudowollastonita	CS	$CaSiO_3$		
Rankinita	C_3S_2	$Ca_3Si_2O_7$		
Mervinita	C_3MS_2	$Ca_3MgSi_2O_8$		
Monticelita	CMS	$CaMgSiO_4$		
Oldhamita	CaS	(Ca,Mg,Fe)S		
Anortita	CAS	$CaAl_2Si_2O_8$		
Forsterita	M_2S	Mg_2SiO_4		
Enstatita	MS	$Mg_2Si_2O_6$		
Perovskita	-	$CaTiO_3$		
Espinélio	MA	$MgAl_2O_4$		
Rutilo	-	TiO_2		

A Figura 2.8 apresenta a estrutura esquemática de uma escória vítrea e também padrões difratométricos de duas escórias, a primeira composta principalmente por cristais de mervinita e melilita e a segunda essencialmente por vidro.

Figura 2.8: (1) Estrutura de uma escória rica em vidro ; (2) Padrões difratométricos de duas escórias (a) vidro + cristais (b) vidro: halo de amorfização (Hewlett, 1998).

A atividade hidráulica da escória depende principalmente da composição química (as básicas são mais reativas) e o grau de vitrificação (as vítreas são mais reativas). Num estudo de Schwiete e Dolbor (in Hewlett, 1998) escórias foram produzidas com variados resfriamentos buscando obter diferentes teores de vidro. Neste estudo constatou-se uma correlação linear entre os teores de vidro e as resistências à compressão das mesmas, o aumento de teores de fases cristalinas nas escórias reduz suas propriedades cimentíceas. No entanto algumas das fases cristalinas podem dar contribuição às resistências das escórias, o que pode ser esperado para a belita- α e belita- β , existindo também evidências de que a gehlenita e akermanita podem não ser inertes. Em escórias merviniticas, cristais dendríticos de mervinita coexistem com um vidro mais reativo (Hewlett, 1998).

Algumas técnicas analíticas são utilizadas no estudo de escórias adicionadas ao cimento, tanto para análises qualitativas como para quantitativas. A dissolução seletiva e a microscopia óptica de luz transmitida são as mais aplicadas na quantificação de escórias presentes no cimento Portland.

Os diferentes aspectos característicos dos grãos de escória, clínquer e gipsita quando observados sob microscópio polarizador de luz transmitida possibilitam facilmente seu reconhecimento. As escórias granuladas de estrutura vítrea apresentam-se isotrópicas, transparentes e com fraturas conchoidais. Os grãos de clínquer são anisotrópicos, translúcidos e de coloração cinza-acastanhado. Os grãos de gipsita apresentam coloração amarelada, clivagem e são anisotrópicos. Desta forma, a contagem de grãos correspondentes aos diferentes

componentes permite a determinação percentual de cada constituinte. Scott et al (1986) descrevem algumas escórias granuladas americanas com 1-5 mm, anguladas, com aparência vítrea e com cor variando entre o bege e marrom-esverdeado e raramente preta, de acordo com variações químicas das mesmas.

Segundo Battagin (1987), uma amostra de cimento apresenta uma distribuição granulométrica de grãos com 2 até 150 μm , fato que torna complexa a determinação quantitativa das fases componentes através da contagem de grãos de diferentes dimensões. Por outro lado, quando com dimensões reduzidas, os grãos perdem suas características ópticas, dificultando a identificação. Há, portanto, necessidade de uma separação granulométrica do cimento para facilitar sua visualização e possibilitar uma determinada uniformidade das dimensões dos grãos, permitindo que a proporção percentual dos números de grãos corresponda à proporção percentual em volume. Obtém-se a composição percentual em massa a partir da correção da proporção volumétrica pela densidade média dos constituintes. O mesmo autor sugere que o ensaio microscópico seja realizado na fração granulométrica 62-53 μm , cuja distribuição dos componentes do clínquer e da escória é similar à da amostra não fracionada, pois os dois componentes apresentam grau equivalente de moabilidade, conferindo à metodologia as vantagens de torná-la mais rápida, simples e de baixo custo.

Entretanto, nos cimentos Portland de alto-forno, cujo processo de fabricação envolve a moagem separada do clínquer e da escória, a distribuição granulométrica é totalmente distinta em relação à dos cimentos fabricados com moagem conjunta. A distribuição dos componentes do clínquer e escória na fração 62-53 μm pode não ser representativa da amostra não fracionada que, nesse caso, vai depender da finura do cimento ou dos componentes adicionados. Segundo Battagin (1987), surge a determinação do teor de escória por dissolução seletiva como metodologia alternativa e satisfatória nos casos de cimentos com moagem separada ou cimentos com moagem conjunta com finura muito alta, uma vez que se aplica à amostra não classificada granulometricamente.

O método de dissolução seletiva para determinação de teores de escória adicionada ao cimento Portland é detalhado por Battagin (1987). O tratamento do cimento com solução adequada de EDTA, trietanolamina e Na_2HPO_4 permite, em condições padronizadas de pH, dissolver o clínquer e o gesso, sem solubilizar significativamente a escória, segundo metodologia analítica detalhada e apresentada no mesmo trabalho. Mediante este tratamento, obtém-se um resíduo que corresponde ao teor de escória adicionada ao cimento. Em seu estudo foram utilizados 10 resíduos da dissolução de cimentos com escórias, com teores de escórias conhecidos, variando de 25 a 70%, sendo que os teores reais de escória

apresentaram correlação muito elevada ($R^2=0,999$) com os teores de resíduos de dissolução obtidos para os respectivos cimentos. O autor obteve difratograma de raios-X do resíduo de dissolução de cimento com 65% de escória, onde apresenta o halo amorfo típico da estrutura de escória.

A partir dos anos 90 intensificaram-se as pesquisas de escórias de alto forno por difração de raios-X, visando principalmente a determinação de teor de fase vítrea nas amostras de escórias básicas e ácidas.

Cella et al (1999) apresentam um procedimento de análise quantitativa para as fases cristalinas e teor de vidro da escória, através dos métodos conjugados RIR-Rietveld. O rutilo foi utilizado como padrão interno por não apresentar sobreposição dos picos mais característicos da escória. O estudo mostrou um elevado conteúdo de vidro em amostras provenientes do processo de resfriamento em 10 minutos e maiores teores de compostos cristalinos na amostra proveniente do resfriamento mais longo (40 minutos).

Gobbo (2007a) utiliza o mesmo procedimento de Cella et al (1999) e aplica em 20 amostras de escórias usando diferentes padrões internos: rutilo (TiO_2), coríndon (Al_2O_3), eskolaíta (Cr_2O_3), griceita (LiF), fluorita (CaF_2) e zincita (ZnO). Os resultados mais coerentes foram obtidos com o coríndon, fluorita e griceita, sendo o LiF uma boa alternativa para utilização como padrão interno, tanto para determinação de teores de fase amorfa em escórias, como também para cinzas volantes e microsilica.

2.2.2 Cinza volante

A cinza volante é um importante sub-produto da queima de carvão mineral nas usinas termelétricas, sendo um resíduo sólido finamente dividido, formado na câmara de combustão das caldeiras. As cinzas formadas são transportadas pelo fluxo dos gases e coletadas nos ciclones mecânicos ou precipitadores eletrostáticos, segundo o processo ilustrado na Figura 2.8. São definidas pela NBR 12653 (1992) como material residual finamente dividido resultante da combustão de carvão mineral numa planta de geração de eletricidade.

Os Estados Unidos, China, Índia, Rússia, África do Sul e Reino Unido estão entre os maiores produtores de cinzas volantes do mundo, sendo a produção anual mundial estimada em aproximadamente 450 milhões de toneladas em 1993 (Malhorta e Mehta, 1996). No Brasil as cinzas volantes são produzidas pelas termelétricas da região Sul, nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina.

Os constituintes combustíveis do carvão são compostos principalmente de carbono, hidrogênio e oxigênio; nitrogênio e enxofre são elementos menores. O carvão mineral pulverizado, utilizado como combustível, principalmente aquele com elevado teor em cinzas, é constituído de fragmentos muito heterogêneos quanto à composição mineralógica e ao poder calorífico. Alguns são constituídos essencialmente de matéria carbonosa, outros de mistura em proporções bem variadas de componentes carbonosos e minerais (argilominerais, quartzo, sulfetos e carbonatos). Ainda, dependendo do tipo de carvão, proporções significativas de impurezas não combustíveis são presentes na forma de argila, folhelho, quartzo, feldspato, e calcário, em valores de 10 a 40%. Buscando obter maior eficiência na queima, a maioria das termelétricas utiliza caldeiras de queima de carvão que consome carvão moído até uma finura onde 75% das partículas são passantes na malha de 200 (malha *Tyler*), equivalente a uma abertura da peneira de 74 μm (Malhotra e Mehta, 1996).

A composição mineralógica e química das partículas de carvão influenciam na morfologia, natureza e coloração das cinzas geradas na sua queima. A presença de minerais ricos em óxidos fundentes (álcalis, ferro e magnésio) atua na viscosidade e fusibilidade das cinzas, como também a presença de partículas finas carbonosas ou de óxidos pigmentários (ferro, manganês e titânio) e em variadas condições de oxidação modificam a coloração das partículas de cinzas (Kihara, 1986).

A ignição das partículas de carvão ocorre de maneira muito rápida na câmara de combustão das caldeiras, sendo assim, o contato entre elas é pequeno e insuficiente, na maioria das vezes, para promover condições de equilíbrio de reação (Simon et al., 1960a). Desta forma, cada partícula apresentará comportamento e características diferentes quanto à viscosidade, ponto de fusão e conteúdo químico de sólidos e gases, resultando em partículas de cinzas com aspectos químicos, físicos, mineralógicos e microestruturais distintos.

Segundo Kihara (1986), a otimização das condições de injeção do ar nos maçaricos, a finura e a umidade do carvão são fatores importantes na combustão do carvão para obtenção de temperaturas mais elevadas, que facilitam a fusão e a homogeneização das partículas. Sendo assim, partículas de cinzas com pequeno grau de arredondamento, sugerem exposição limitada às altas temperaturas e partículas arredondadas mais grossas, com estrutura vesicular, indicam condições mais altas de temperatura ou maior tempo na zona de combustão. As partículas sílico-aluminosas, com impregnações de carvão, sofrem na chama um processo de microcombustão local, favorecendo também a formação de esferas (Kihara, 1986).

Quando o combustível passa pela zona de alta temperatura no forno, entre 1.200°C e 1.600°C, o material volátil e o carvão são queimados, no entanto a maior parte das impurezas minerais

são fundidas e permanecem em suspensão no gás circulante. Pelo fato de se solidificarem enquanto estão suspensas nos gases de exaustão, as suas partículas geralmente se tornam esféricas quanto à forma (Ferguson et al., 1999). Deixando a zona de combustão, as partículas de cinzas fundidas são rapidamente resfriadas (como exemplo, de 1.500°C a 200°C em poucos segundos) e se solidificam como partículas esféricas e vítreas. Parte do material fundido se aglomera para formar as cinzas pesadas, que por sua vez caem no fundo da fornalha em tanques de resfriamento e são removidas, hidraulicamente, por fluxos de água, representando 15 a 20% das cinzas produzidas. A maioria das cinzas é arrastada pelos gases de combustão das fornalhas das caldeiras e abatida por precipitadores eletrostáticos com rendimento teórico entre 95 e 99%, sendo por sua vez chamadas de cinzas volantes (Warpechowski da Silva et al., 1999).

As cinzas volantes não comercializadas são transferidas, através de caminhões, para as minas de carvão desativadas, onde são estocadas. A Figura 2.9 apresenta um desenho esquemático da produção da cinza volante.

Figura 2. 9: Desenho esquemático da produção de cinza volante, modificado de Kihara, 1986.

Normalmente a relação entre cinza volante e cinza pesada é de 70:30 em caldeiras de fundo úmido, ou 85:15 em caldeiras de fundo seco. As cinzas volantes coletadas no precipitador eletrostático normalmente apresentam tamanho de partícula equivalente ao silte (entre 0,074-0,005 mm). Devido às suas características mineralógicas e granulométricas únicas, a cinza volante geralmente não necessita de nenhum processamento para ser usada como adição pozolânica. Cinzas pesadas são mais grossas, menos reativas, e requerem moagem para desenvolver propriedades pozolânicas (Malhotra e Mehta, 1996).

Nas cinzas volantes, em condições ambientais, o componente ativo é a fase vítrea silico-aluminosa e os componentes inertes, de natureza cristalina, representado por quartzo, mulita, magnetita e hematita; a fase deletéria é representada por compostos carbonosos de natureza amorfa (Kihara, 1983).

As cinzas volantes são classificadas segundo a norma ASTM C 618 (*American Society for Testing and Materials*) em duas classes, F e C, baseadas nas suas composições químicas como pode ser verificado na Tabela 2.8. As normas utilizadas no Reino Unido e no Canadá são também apresentadas.

Tabela 2.8: Especificações químicas de classificação das cinzas volantes segundo norma inglesa, canadense e americana.

Propriedades	Reino Unido	Canadá CSA-A23.5		Estados Unidos ASTM C 618	
		Tipo F	Tipo C	Classe F	Classe C
Umidade (% máxima)	0,5	*	*	3,0	3,0
PF (% máxima)	6,0	12,0	6,0	6,0	6,0
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ (% mínima)	-	-	-	70,0	50,0
CaO (% máxima)	10	-	-	-	-
SO ₃ (% máxima)	2,0	5,0	5,0	5,0	5,0

* A Norma Canadense não requer nenhuma especificação para umidade das cinzas volantes.

A cinza de Classe F é considerada pela mesma norma como sendo a cinza produzida pela queima de antracito e carvão betuminoso, enquanto a Classe C é aquela produzida pela queima de lignito ou carvão sub-betuminoso.

As cinzas de carvão são formadas basicamente por compostos de silício e alumínio, baixos teores em ferro e menores quantidades por Mg, Ca, Ti, P, S, Na e K. O silício e o alumínio são oriundos dos argilominerais (caulinita, montmorilonita, illita), dos óxidos (quartzo, etc.) e dos silicatos (cloritas, etc.), o ferro é derivado principalmente dos sulfetos como pirita. As cinzas volantes de Candiota (RS) constituem-se principalmente de material vítreo de natureza silico-aluminosa e em menor proporção de compostos cristalizados, sob a forma de quartzo, mulita (Al₁₆Si₂O₁₃), hematita e material carbonoso em menor frequência (Warpechowski da Silva et al., 1999). Pires e Querol (2004) apresentam um estudo de caracterização do carvão e das cinzas volantes da mesma região, sendo que os minerais encontrados no carvão foram quartzo, caulinita, illita, feldspato-K e pirita, e as fases encontradas nas cinzas volantes foram uma matriz vítrea alumino-silicática, mulita, quartzo e magnetita; os mesmos assumem que a calcinação a 1.000°C da cinza volante leva à transformação da hematita em magnetita.

Regourd (1986) avalia que os principais minerais presentes nas cinzas de antracitos são quartzo (SiO_2), mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), gehlenita (C_2AS), hematita (Fe_2O_3), espinélio (MA), magnetita (Fe_2O_3), periclásio (MgO), mervinita (C_3MS_2), anidrita (CaSO_4) e aftitalita $[(\text{Na},\text{K})_2\text{SO}_4]$ e secundariamente, cal livre (CaO), aluminato tricálcico (C_3A) e silicatos (C_3S e C_2S). A Tabela 2.9 apresenta a lista de minerais presentes nas cinzas volantes segundo este autor.

Tabela 2.9: Lista de minerais presentes nas cinzas volantes (Regourd, 1986).

Minerais	Sigla	Fórmula	Mineral principal	Mineral secundário
Quartzo □	-	SiO_2		
Mulita □	-	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$		
Gehlenita □ ■	C_2AS	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$		
Hematita □ ■	-	Fe_2O_3		
Espinélio □	MA	MgAl_2O_4		
Magnetita □	-	Fe_2O_3		
Periclásio □ ■	-	MgO		
Mervinita □	C_3MS_2	$\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$		
Anidrita □	-	CaSO_4		
Aftitalita □		$(\text{Na},\text{K})_2\text{SO}_4$		
Akermanita ■	C_2MS_2	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$		
Belita ■	C_2S	Ca_2SiO_4		
Nefelina ■	-	$(\text{Na},\text{K})\text{AlSiO}_4$		
Cal livre □	CaO	CaO		
Aluminato tricálcico □	C_3A	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$		
Belita □	C_2S	Ca_2SiO_4		
Alita □	C_3S	Ca_3SiO_5		
Calcita ■	-	CaCO_3		
Portlandita ■	-	$\text{Ca}(\text{OH})_2$		
Brucita ■	-	$\text{Mg}(\text{OH})_2$		
Tenardita ■	-	Na_2SO_4		
Etringita ■	-	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26(\text{H}_2\text{O})$		
Gipsita ■	-	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
Goethita ■	-	$\text{FeO}(\text{OH})$		

□ cinza de antracito ■ cinza de lignito

Nas cinzas de lignito os principais minerais presentes são os silicatos de Ca-Mg-Na-Al (melilita, mervinita, C_2S , nefelina, hematita, periclásio) e secundariamente calcita, portlandita, brucita, tenardita, etringita, gipsita e goethita. As fases secundárias são provavelmente formadas devido a reação com água ou precipitação a partir de soluções utilizadas durante a manutenção das cinzas (Regourd, 1986).

Estudos mineralógicos por difração de raios-X realizados por Kihara et. al (1984) e Andrade (1985) , em cinzas volantes de diversas procedências, revelaram presença de material amorfo em proporções entre 60 e 75%, sendo que da fração cristalina, cerca de 20% sejam constituídos de mulita, 30% de quartzo, 30% de óxidos de ferro (hematita e magnetita), 2% de micas (muscovita) e outros; o teor de fase amorfa estimado por microscopia óptica foi acima de 50%. Warpechowski da Silva et al (1999) verificaram em seus estudos de cinzas de Candiota que, dos compostos cristalizados, o quartzo é o mais freqüente, ocorrendo, secundariamente, mulita e hematita; a avaliação semiquantitativa por difração de raios-X estimou proporções de quartzo e mulita em 30-35% e 15-20%, respectivamente.

A cor é uma importante propriedade física das cinzas volantes para a estimativa de teor de CaO qualitativamente. Segundo Cockrell et al. (1970), a cor mais clara indica a presença de elevado teor de óxido de cálcio enquanto cores escuras sugerem a presença de material orgânico.

Composições químicas de cinzas brasileiras podem ser visualizadas na Tabela 2.10 (Kihara e ScandiuZZi, 1992), na qual se verifica uma heterogeneidade com relação aos teores de SiO_2 (entre 55% e 69%) e o mesmo para os teores de Al_2O_3 (variando entre 21% e 29%).

Tabela 2.10: Composição química média de cinzas volantes brasileiras (Kihara and ScandiuZZi, 1992).

Oxido (% em peso)	Jorge Lacerda (SC)	Charqueadas (RS)	Presidente Médici (RS)	Copesul (RS)	Riocel (RS)
SiO_2	55,62	63,80	69,01	64,68	60,85
Al_2O_3	28,85	25,69	21,33	25,55	29,25
Fe_2O_3	7,15	4,10	6,30	5,02	3,15
CaO	1,36	1,66	0,54	2,12	2,32
MgO	0,94	0,75	0,54	0,40	0,48
SO_3	0,35	0,11	0,23	0,23	0,20
Na_2O	0,23	0,58	0,42	0,20	0,36
K_2O	2,32	1,38	1,12	1,25	1,28

Kihara et al (1984) realizaram estudo mineralógico de cinzas volantes por difratometria de raios-X, onde utilizaram amostras provenientes de 5 diferentes termelétricas brasileiras: Jorge Lacerda (SC), São Gerônimo (RS), Charqueadas (RS) e Presidente Médici (RS) e Figueira (PR). O estudo apresentou uma técnica para determinação de teores de quartzo e mulita a partir da montagem de uma curva de calibração com a utilização de fluorita como padrão

interno. As amostras apresentaram composições mineralógicas semelhantes, sendo formadas por fase vítrea, carbono amorfo, mulita, quartzo, hematita e magnetita. Quartzo e mulita foram quantificados com teores variando de 10% a 40% e 11% a 27%, respectivamente, com exceção na cinza de Figueira (PR), onde a mulita ocorre com teores menores que 5%, conforme apresentado na Tabela 2.11.

Tabela 2.11: Teores de quartzo e mulita de cinzas volantes brasileiras a partir do estudo com padrões externos (Kihara et al., 1984).

Componente	% em peso				
	Figueira (PR)	Jorge Lacerda (SC)	São Gerônimo (RS)	Charqueadas (RS)	Presidente Médici (RS)
Quartzo	10-13	13-20	14-24	29-40	32-36
Mulita	<5	15-27	17-18	11-24	16-21

O trabalho de Kihara et al (1984) apresenta uma compilação de diferentes estudos, onde pode ser verificada a composição mineralógica de cinzas volantes de proveniências diversas, como sumariado na Tabela 2.12.

Tabela 2.12 Composição mineralógica média de cinzas volantes de diferentes proveniências (Kihara et al., 1984).

Componente	% em peso			
	Cinzas do Japão (a)	Cinzas da Inglaterra		Cinzas dos Estados Unidos
		(b)	(c)	
Quartzo	5,4-11,8	2,2-8,5	1-8,5	Até 4
Mulita	7,8-18,2	6,5-14	9-35	Até 16
Magnetita	0,4-5,3	1,1-2,7	Até 5	Até 30
Hematita	-	0,8-2,6	Até 1	Até 8
Vidro	69,4-84,4	71-86	52-87	64-80
Carbono	0,5-1,2	0,6-3,1	2-3,1	Até 19

(a) baseado em 12 amostras. (b) baseado em 7 amostras. (c) baseado em 12 amostras.

Ryan et al (2000) apresentam quantificações dos compostos através do método de Rietveld para amostras de cinzas americanas (padrões difratométricos da NIST). Neste estudo o rutilo foi utilizado como padrão interno e o refinamento foi realizado através do programa GSAS (General Structure Analysis System). Ward e French (2006) apresentam resultados de quantificação de cinzas volantes australianas onde a difração de raios-X e o método de

Rietveld foram aplicados. Foi aplicado óxido de zinco como padrão interno e os refinamentos foram realizados utilizando-se do programa de refinamento pelo método de Rietveld Siroquant. Em ambos trabalhos foram obtidos resultados coerentes, com bons indicadores da qualidade dos refinamentos.

2.3 Cimento Portland com adições no Brasil

O cimento Portland pode ser constituído somente por clínquer e por substância reguladora de pega, no que se denomina cimento Portland comum; no entanto, outros materiais podem ser acrescentados na produção de cimentos com adições. A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) classifica o cimento Portland em diferentes tipos de acordo com os seus componentes e propriedades. A Tabela 2.13 apresenta a classificação dos cimentos comercializados no Brasil. Algumas classes do cimento, caracterizadas por sua resistência mínima potencial aos 28 dias, são divididas em três níveis: 25 MPa, 32 MPa e 40MPa..

A norma brasileira NBR 11578 (1991) dá uma definição para “cimento Portland composto”, como sendo o aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland ao qual se adiciona, durante a operação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio. Durante a moagem é permitido adicionar a esta mistura materiais pozolânicos, escórias granuladas de alto-forno e/ou materiais carbonáticos, em teores especificados.

O “cimento Portland pozolânico” é definido pela norma brasileira NBR-5736 (1991) como sendo o aglomerante hidráulico obtido pela mistura homogênea de clínquer Portland e materiais pozolânicos, moídos em conjunto ou em separado, onde é permitido adicionar uma ou mais formas de sulfato de cálcio e materiais carbonáticos em teores especificados. Já o “cimento Portland de alto-forno”, é definido pela norma brasileira NBR5735 (1991) como sendo o aglomerante hidráulico obtido pela mistura homogênea de clínquer Portland e escória granulada de alto-forno, moídos em conjunto ou em separado. A indústria brasileira do cimento produz os cimentos Portland com e sem adições, listados na Tabela 2.13.

Todas as normas brasileiras para cimentos com adições estabelecem que o material carbonático utilizado como adição deva ter no mínimo 85% de CaCO_3 .

O tipo de cimento a ser escolhido é função da disponibilidade de mercado e, sobretudo, das propriedades que se deseja do produto cimentício ou do tipo de edificação a que se destina. É de grande importância o conhecimento das proporções dos compostos presentes em cada cimento para que o mesmo tenha a finalidade de aplicação desejada.

A Figura 2.10 apresenta a localização das principais fontes de subprodutos industriais aplicados na composição dos cimentos com adições na indústria brasileira (Gobbo, 2000), que regionalizam os tipos de materiais pozolânicos aplicados. As plantas de cimento estão concentradas principalmente na região costeira, no sudeste do país, bem como junto aos grandes centros urbanos.

A indústria brasileira apresentou alguns marcos importantes desde o início do Século XX: as adições ao cimento, de escória de alto forno e de cinza volante, são datadas desde 1952 e 1969, respectivamente, e o gesso proveniente do processo industrial vem sendo amplamente utilizado desde 1976 em substituição ao gesso natural. Na década de 1990 aumentou significativamente a utilização do coque de petróleo como combustível alternativo. Entre 1991 e 1995, estima-se que aproximadamente 80.000 t de rejeitos industriais tenham sido queimados nos fornos de cimento, um número crescente, mas ainda inferior em relação aos observados nos países desenvolvidos (Gobbo, 2000).

Tabela 2.13: Tipos de cimento Portland produzidos no Brasil, segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas.

Tipo de Cimento	Abreviação	(%) em massa			Norma
		Escória	Pozolana	Calcário	
Cimento Portland comum	CPI	0	0	0	NBR 5732
Cimento Portland comum com adição	CPI-S	1-5	1-5	1-5	
Cimento Portland composto com escória	CPII-E	6-34	0	0-10	NBR 11578
Cimento Portland composto com pozolana	CPII-Z	0	6-14	0-10	NBR 11578
Cimento Portland composto com fíler	CPII-F	0	0	6-10	NBR 11578
Cimento Portland de alto-forno	CPIII	35-70	0	0-5	NBR 5736
Cimento Portland pozolânico	CPIV	0	15-50	0-5	NBR 5738
Cimento Portland de alta resistência inicial	CPV-ARI	0	0	0-5	NBR 5733
Cimento Portland branco estrutural	CPB	0	0	0-5	NBR 12989
Cimento branco não estrutural *		0	0	26-50	
Cimento Portland para poços petrolíferos	CCP classe G	0	0	0	
Cimento Portland resistente a sulfatos	Sigla e classe dos tipos originais acrescidos do sufixo RS				
Cimento Portland de baixo calor de hidratação	Sigla e classe dos tipos originais acrescidos do sufixo BC				

* O cimento Portland branco não estrutural não apresenta indicação referente à classe.

Segundo dados preliminares do SNIC (2009), no primeiro trimestre de 2009 vendidos pela indústria brasileira 11,7 milhões de toneladas de cimento. As vendas acumuladas nos últimos 12 meses (abril/2008-março/2009) atingiram 51,3 milhões de toneladas, apresentando um incremento de 11,3% em relação ao ano anterior.

Figura 2.10: Localização das principais fontes de subprodutos industriais utilizados pela indústria brasileira de cimento Portland e fontes de gipsita e fosfogesso (Gobbo, 2000).

2.4 Análises de fases utilizadas na indústria do cimento

Neste capítulo são abordadas as principais técnicas analíticas aplicadas no controle da produção e qualidade de cimentos Portland, enfocando os métodos de análises quantitativas de fases, atual objeto de estudo. Deve-se ressaltar que as proporções relativas das fases do clínquer e cimento são fortemente correlacionados com as propriedades desenvolvidas pelo cimento.

A composição química das matérias-primas, clínqueres e cimentos pode ser expressa por sua composição em óxidos, os quais são determinados mundialmente nas fábricas de cimento pela técnica analítica da espectrofotometria de fluorescência de raios-X (FRX). O material é fundido, normalmente com tetraborato de lítio, formando uma pastilha ou pérola que é então introduzida no espectrofotômetro; a amostra é preparada desta forma para evitar os efeitos de textura e matriz que poderiam provocar desvios nas análises. A pérola é irradiada provocando a excitação dos elementos presentes, emitindo assim as suas linhas espectrais características. A intensidade destas emissões está relacionada com a concentração elementar da amostra.

A partir da composição elementar, expressa na forma de óxidos, são derivados módulos para o controle químico na dosagem de matérias-primas e adições, sendo eles:

- *Módulo de Alumina* - $MA = Al_2O_3 / Fe_2O_3$
- *Módulo de Sílica* - $MS = SiO_2 / Al_2O_3 + Fe_2O_3$
- *Fator de Saturação de Cal* - $FSC = 100 \times [CaO / (2,8SiO_2 + 1,2Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3)]$

O módulo de alumina para cimentos cinzas varia entre 1,0 e 4,0. Este parâmetro determina a relação de quantidades de aluminato e ferroaluminato tetracálcico a serem formados no clínquer, bem como o montante de fase líquida. No caso de cimentos brancos o MA é bastante superior, variando de 8 a 25. O módulo de sílica controla a quantidade de silicatos que se formam; para cimentos cinzas especiais varia de 2 a 3, enquanto para cimentos brancos é de 4 a 5. Os valores para FSC variam normalmente entre 92 e 98 para clínqueres de cimento cinza e entre 98 e 110 para clínqueres de cimento branco.

Para o controle da fabricação do clínquer, na qual se procura um processo completo de sinterização, técnicas de análises qualitativas e quantitativas das fases formadas são utilizadas. Métodos de análises quantitativas permitem aperfeiçoar o processo e direcionar a produção de um clínquer para uma finalidade específica; por exemplo, para produção de clínqueres com alta resistência inicial, a presença de elevado teor de alita é favorável. A Tabela 2.14 apresenta as especificações de diferentes tipos de cimento em função dos diferentes teores das fases.

Tabela 2.14: Composição típica dos compostos de vários tipos de cimento Portland disponíveis nos Estados Unidos.

Tipo da ASTM ¹⁴ C150	Descrição geral	Variação da proporção dos componentes (%)			
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
I	Emprego geral	45-55	20-30	8-12	6-10
II	Emprego geral com moderada resistência aos sulfatos e moderado calor de hidratação	40-50	25-35	5-7	6-10
III	Alta resistência inicial	50-65	15-25	8-14	6-10
IV	Resistente a sulfato	40-50	25-35	0-4	10-20

2.4.1 Importância das análises de fases no cimento

As proporções das fases presentes no clínquer e cimento são favoráveis ou desfavoráveis às propriedades físicas do cimento tais como resistências, tempo de pega, cor, entre outros.

As resistências a primeiras idades do cimento, medidas através de ensaios de resistência a compressão normalizados (NBR 7215, 1991), estão relacionadas principalmente ao elevado teor de alita e também à presença de sulfatos alcalinos (Jons, 1981) tais como arcanita e langbeinita cálcica, fases que podem estar contidas no clínquer. Por outro lado o aumento da área específica, medido pela finura Blaine (NBR NM76, 1998), também favorece fortemente a resistência a primeiras idades (1, 3 e 7 dias). Já as resistências a maiores idades (28 dias) são normalmente relacionadas ao elevado teor de belita, sendo desfavorecidas pela presença de sulfatos alcalinos (Jons, 1981 e Sarkar, 1989).

O tempo de pega rápido do cimento está principalmente condicionado ao elevado teor de C_3A e secundariamente, à presença de sulfatos alcalinos (Sylla, 1981). O retardador do tempo de pega do cimento é a gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), comumente utilizada para seu controle. Um clínquer com pega instantânea normalmente apresenta elevado teor de C_3A reativo ou C_3A na forma ortorrômbica, e reduzido teor de gipsita. A presença da bassanita no cimento, formada pelo aumento de temperatura durante a moagem, favorece a ocorrência do fenômeno conhecido como falsa pega, que é medido utilizando-se a agulha de Le Chatelier, conforme a NBR NM65 (2003). A Tabela 2.15 apresenta a importância das principais fases do cimento no processo de hidratação, segundo conhecimento corrente no setor.

Tabela 2.15: Influência das principais fases do cimento no processo de hidratação.

Composto do Cimento	Fórmula	Importância / Influência no Cimento
Alita	C_3S	Resistência inicial
Belita	C_2S	Resistência a idades mais elevadas
Aluminato tricálcico	C_3A	Início de pega
Ferroaluminato	C_4AF	Resistência aos sulfatos, ausente em CBs
Mayenita	$C_{12}A_7$	Aceleração no tempo de pega
Arcanita	K_2SO_4	Resistência inicial, redução no tempo de pega
Langbeinita cálcica	$K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$	Resistência inicial, redução no tempo de pega
Cal livre	CaO	Hidratação expansiva [$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$]
Periclásio	MgO	Hidratação expansiva [$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$]
Calcita / Dolomita	$(Mg, Ca)CO_3$	Carbonatação
Gipsita	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Retardador/controlador de pega
Bassanita	$CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$	Falsa pega
Anidrita	$CaSO_4$	Pega lenta

2.4.2 Métodos Quantitativos utilizados na Indústria do Cimento

Existem vários métodos quantitativos que são aplicados ao estudo das fases de cimento Portland, sendo uma explicação geral segundo Gomes de La Torre, 2003:

Métodos Indiretos. Baseados em dados de análises químicas, os quais têm limitações devido à necessidade do conhecimento prévio de certas características tais como a composição ou outra propriedade de fase analisada. A determinação de polimorfos com este tipo de técnica é inviável, visto que possuem a mesma composição química.

Métodos Diretos. São baseados na medida de uma propriedade inerente à fase, por exemplo, susceptibilidade magnética ou estrutura cristalina. Exemplos destes métodos são:

- **Métodos magnéticos.** Se uma das fases do material apresenta ferro ou ferromagnetismo, pela medida de susceptibilidade magnética pode ser determinada sua abundância.
- **Dissolução seletiva.** A velocidade de dissolução das fases em ácidos ou bases pode ser aplicada para análises quantitativas.
- **Medidas de densidade.** A diferença de densidade pode ser utilizada para a separação física de fases e, conseqüentemente, para a determinação da abundância das mesmas em uma mistura.
- **Métodos ópticos.** As bases das técnicas microscópicas são as propriedades ópticas de um mineral (birrefringência e constantes ópticas) em combinação com sua morfologia específica. Nestas técnicas a área apresentada por cada mineral representa a medida de sua abundância.
- **Análises térmicas.** Os métodos térmicos se baseiam no estudo de transformações que ocorrem durante o aquecimento e que são específicas de cada fase. A quantidade de calor trocada durante o processo é uma medida da abundância da fase em questão.
- **Difração de raios-X.** Esta técnica mede diretamente a estrutura cristalina das fases presentes. A medida de área dos picos de difração se relaciona com a abundância de cada fase na mistura. É a técnica que será abordada esta tese.

A indústria de cimento brasileira normalmente realiza análises quantitativas de fases através do método de Bogue e adicionalmente, o método de microscopia óptica, também muito utilizada para análises qualitativas permitindo o conhecimento das condições de formação do clínquer. A

análise quantitativa através de técnicas de difração de raios-X é ainda pouco difundida na indústria, porém presente em centros de pesquisa.

Segue uma descrição dos métodos mais utilizados para análise quantitativa de clínquer: cálculo potencial de Bogue, microscopia óptica, análise de imagens, dissolução seletiva e difração de raios-X. É também feito a comparação de resultados obtidos pelo cálculo de Bogue e contagem sob microscopia óptica que são os métodos atualmente praticados na indústria.

2.4.2.1 Cálculo Potencial de Bogue

Entre os métodos quantitativos através de cálculos potenciais (previsionais de teores de alita, belita, C_3A e C_4AF), o de Bogue (1947) é o mais utilizado e difundido, merecendo destaque também os trabalhos de Newkirk (1952) e Midgley (1971). 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, com aproximações que assumem:

- a) A composição dos quatro componentes principais são C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF , com as estequiometrias teóricas;
- b) Todo o Fe_2O_3 se transforma em C_4AF estequiométrico;
- c) O Al_2O_3 que resta se transforma em C_3A ;
- d) O CaO não reagido se transforma em C_3S e C_2S .

A partir destes critérios foram deduzidas as equações abaixo, onde o percentual total de CaO é subtraído da quantidade de cal livre, obtida normalmente por um método de via úmida ou também por difração de raios-X.

- $C_3S = 4,0710CaO - 7,6024SiO_2 - 6,7187Al_2O_3 - 1,4297Fe_2O_3$;
- $C_2S = 8,6024SiO_2 - 3,0710CaO + 5,0683Al_2O_3 + 1,0785Fe_2O_3 = 2,8675SiO_2 - 0,7544C_3S$
- $C_3A = 2,504Al_2O_3 - 1,6920Fe_2O_3$
- $C_4AF = 3,0432Fe_2O_3$

Embora usado correntemente na indústria, apresenta várias limitações por se distanciar das condições de clinquerização observadas em clínqueres comerciais. De fato, esse método leva em consideração uma temperatura de clinquerização irreal próxima a $2.000^{\circ}C$, 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 cálculo 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. Outra aproximação é que todo o MgO é calculado como na forma de periclásio. 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 (Marciano et al, 1987).

Mesmo que os cálculos potenciais pudessem levar em consideração todos os óxidos constituintes das farinhas 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, destacam-se 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 e acabam por não reagirem (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. No trabalho de Gobbo (2003), foi verificada boa correlação entre a equação de Bogue e o método DRX-Rietveld para as amostras de clínquer de cimento branco, possivelmente por serem as amostras provenientes de um processo mais estável quanto à composição química da farinha e também por não terem sido utilizados combustíveis alternativos e mineralizantes na sua fabricação.

Estas equações podem ser aplicadas também a cimentos Portland comuns, com adições de gesso e calcário. Gobbo et al (2007b) apresentam um cálculo potencial aplicado ao estudo de amostras de cimento branco, obtendo boa correlação ($R^2=0,91$) entre os teores de CO_2 obtidos pelo método gasométrico e o somatório dos teores de calcita e dolomita obtidos pelo método DRX-Rietveld.

De acordo com estudos de Marciano et al. (1987), várias tendências são observadas ao se comparar os resultados obtidos pela composição potencial de Bogue (método indireto) e análise quantitativa microscópica (método direto), como apresentado nos itens abaixo.

a) Os teores dos silicatos (alita + belita) determinados por microscopia são sempre maiores que os obtidos a partir da composição potencial. Isto se justifica pela incorporação de elementos menores nesses compostos, os quais incrementam seus teores sensivelmente em relação aos compostos puros previstos. As maiores diferenças individuais observadas perfazem 14,1% absolutos para a alita e 13,3% para a belita.

b) De forma inversa aos silicatos, verifica-se que os componentes da fase intersticial (C_3A + C_4AF) determinados pela técnica microscópica apresentam teores sempre inferiores aos calculados segundo o método de Bogue, principalmente o C_3A . Esse fato se deve à incorporação parcial dos óxidos Al_2O_3 e Fe_2O_3 nas estruturas dos silicatos. Os teores de C_4AF obtidos pelos dois métodos são, via de regra, bastante próximos, enquanto que os teores de C_3A por microscopia são quase sempre significativamente inferiores aos estequiométricos, podendo ocorrer uma variação de até 4,8% absolutos.

c) O teor de periclásio determinado ao microscópio é sempre inferior (da ordem de 1,5 a 2%) àquele obtido pela análise química, devido principalmente ao fato de que parte do MgO encontra-se combinado nos quatro componentes principais do clínquer.

d) Os teores de cal livre obtidos por microscopia são normalmente inferiores aos obtidos por análises químicas. Uma parte dessa diferença reside na dificuldade de se determinar microscopicamente a cal livre secundária decorrente da reconversão do C_3S em condições lentas de resfriamento. De modo geral, a determinação quantitativa de cal livre por microscopia é considerada insatisfatória.

2.4.2.2 Microscopia Óptica

A microscopia óptica constitui uma técnica fundamental para o estudo das microestruturas do clínquer, evidenciando características intrínsecas ao processo de clinquerização. Na Universidade de São Paulo, a técnica de estudos microscópicos de clínquer Portland em seções polidas foram apresentadas inicialmente por Kihara (1973) em sua dissertação de mestrado. A partir da década de 70 a técnica se intensificou pelas indústrias brasileiras tornando-se uma importante ferramenta no controle de qualidade nas fábricas de cimento. Centurione (1993) utilizou a técnica microscópica para estudos de influência das matérias-primas no processo de sinterização do clínquer. Também foi utilizada para o estudo do processo de mineralização do clínquer (Centurione, 1999) e no estudo do co-processamento

em fornos de cimento (Maríngolo, 2001). A análise qualitativa do clínquer Portland através da microscopia óptica por luz refletida permite a reconstituição das condições de fabricação, a otimização do processo de queima e também a otimização da moabilidade do clínquer (Kihara e Marciano, 1995).

A observação microscópica do clínquer por luz refletida pode ser dividida em dois campos: um qualitativo, referente à formação, natureza e distribuição dos constituintes e outro quantitativo, relativo às medições dos compostos por análise modal. Fatores microestruturais como forma de distribuição, morfologia e dimensão dos cristais, polimorfismo, entre outros, exercem forte influência sobre as propriedades do clínquer, sendo fartamente abordados na literatura. As observações microscópicas possibilitam considerações sobre a deficiência na moagem da mistura crua, tempo e temperatura de clinquerização, condições do primeiro resfriamento ainda no interior do forno e segundo resfriamento, no resfriador industrial. Além desses parâmetros de fabricação, podem-se obter informações complementares como a ocorrência de condições redutoras na queima e incorporação inadequada de cinzas de carvão.

Através da técnica de tratamento químico das seções polidas por reagentes químicos (ataque químico), é possível a diferenciação dos compostos do clínquer através de cores preferenciais e de contrastes de relevo para cada uma das fases. Centurione (1993) descreve a metodologia de preparação de amostra, bem como os procedimentos utilizados para o estudo microscópico qualitativo e quantitativo, e apresenta uma listagem com os principais reagentes químicos utilizados no estudo do clínquer Portland. A metodologia do estudo microscópico do clínquer é também descrita por Campbell (1999).

A contagem de pontos constitui uma técnica tradicional e prática, em que se verificam as proporções que cada fase do clínquer ocupa na superfície da seção polida, as quais correspondem às proporções dessas fases em volume. Uma única seção polida, denominada de fração média, é considerada como representativa da composição média do material coletado, segundo a metodologia detalhada por Centurione (1993).

A análise de imagens conjugada com a microscopia constitui uma técnica recente para a quantificação dos principais compostos do clínquer Portland. Através da utilização de programas computacionais especialmente configurados para o estudo do clínquer é possível quantificar alita, belita, fase intersticial e poro; o programa computacional trata imagens adquiridas através de uma câmera de vídeo acoplada ao microscópio óptico. A preparação da amostra é a mesma utilizada na microscopia óptica de luz refletida, porém o ataque químico deve ser muito preciso para que os compostos apresentem as diferenças de coloração que

atendam às necessidades do programa computacional e tenham as cores homogêneas para um mesmo composto.

Märten et al. (1994) e Theisen (1997) utilizaram como ataque químico o vapor de ácido fluorídrico buscando a melhor detecção dos compostos do clínquer. O ataque químico deve fazer com que as cores das diferentes fases sejam o mais homogêneas possível, apresentar boa reprodutibilidade e manter as estruturas dos cristais visíveis (como a textura da belita). Os resultados são precisos quando comparados com a técnica visual de contagem de pontos, porém a maior limitação se deve à dificuldade de estatística para os compostos menores e a diferenciação entre C_3A e C_4AF .

2.4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de elétrons retro-espalhados obtidas com um microscópio eletrônico de varredura trazem informações muito similares às aquelas obtidas na microscopia óptica. Neste caso, a superfície de seções polidas é coberta com um condutor elétrico, normalmente carbono ou ouro, porém não são necessários ataques químicos para distinção das fases, o que é conseguido por meio de diversos tons de cinza relacionados com o número atômico médio das fases.

A microscopia eletrônica de varredura fornece informações a respeito da forma, tamanho e textura das partículas. Semelhantemente à microscopia óptica a representatividade dos resultados se apóia em um número adequado de seções analisadas. É possível e aconselhável utilizar microanálises químicas (EDS) para a determinação da composição das fases (Taylor, 1997), pois devido à composição química similar a distinção de tons de cinza fica, por vezes, muito sutil e não detectável nos programas de análise de imagens.

2.4.2.4 Dissolução Seletiva

O método de dissolução seletiva fundamenta-se no comportamento distinto dos compostos sintéticos do clínquer frente a diferentes reagentes. O uso do ácido maléico ou uma combinação de KOH e sacarose permite obter bons resultados na concentração dos silicatos.

Uma solução aquosa de hidróxido de potássio e sacarose solubiliza as fases intersticiais do clínquer produzindo um resíduo rico em alita e belita. Conjugando um ataque com ácido salicílico e metanol é possível enriquecer o resíduo em belita (Gutteridge, 1979).

Enquanto o ácido maléico solubiliza os silicatos cálcicos, a combinação de KOH e sacarose dissolve os aluminatos da fase intersticial, concentrando os silicatos cálcicos (Takashima,

1958). Ambos os reagentes praticamente não atacam o periclásio. A separação entre C_3A e C_4AF é possível através do emprego de soluções contendo sacarose, que dissolvem o C_3A .

2.4.2.5 Difração de Raios-X e o Método de Rietveld

A difração de raios-X é uma técnica analítica desenvolvida mais recentemente em relação às demais e vem sendo aplicada com maior intensidade nas duas últimas décadas.

Tradicionalmente é utilizada para análises quantitativas de cal livre pelo método de curva de calibração. Nos últimos anos o método de Rietveld vem sendo aplicado para análises quantitativas das fases do clínquer Portland para controle de qualidade, porém ainda é uma técnica em fase de conhecimento por parte do setor (na realidade do setor nacional). Este tema será detalhado no próximo capítulo.

CAPÍTULO III – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E O MÉTODO DE RIETVELD

A difração de raios-X é uma técnica analítica desenvolvida mais recentemente em relação às demais e vem sendo aplicada para controle de produção de cimentos com maior intensidade nas duas últimas décadas. A princípio foi utilizada exclusivamente para análises quantitativas de cal livre pelo método de curva de calibração. Nos últimos anos o método de Rietveld vem sendo aplicado para análises quantitativas das fases do clínquer Portland para controle de qualidade, porém ainda é uma técnica em fase de conhecimento por parte do setor.

3.1 Difração de raios-X – princípios da técnica

A difração de raios-X (DRX) representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg (equação 1), teoria detalhada por Cullity (1978).

Admitindo que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) incide sobre um cristal a um ângulo θ , chamado de ângulo de Bragg, tem-se:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (1)$$

onde, θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, “d” é a distância entre os planos de átomos e “n” a ordem de difração, como representado na Figura 3.1;

Figura 3.1: Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X (Lei de Bragg).

O instrumento tradicional de medida é o difratômetro com análises pelo método do pó ou com câmaras de monocristais acopladas, estas últimas atualmente com uso restrito a situações específicas para determinação de parâmetros cristalográficos. No difratômetro tradicional a captação do eixo difratado é feita por meio de um detector, segundo um arranjo geométrico com a fonte de raios-X e a amostra, conhecido como a geometria parafocal Bragg-Brentano, esquematizada na Figura 2.10, que habilita a obtenção do ângulo 2θ (Jenkins, 1989).

A geometria parafocal origina dois círculos: o círculo focal, indicado pela linha pontilhada K na Figura 3.2, e o círculo do goniômetro, indicado pela linha pontilhada H. A fonte L, a amostra P, e o detector D, estão contidos no círculo focal, que tem raio variável, sendo que a amostra fica situada no centro do círculo do goniômetro, de raio fixo, em um suporte que pode ter um sistema giratório horizontal com diferentes velocidades (*spinner*). A fonte emite os raios-X, devidamente condicionados por vários elementos aplicados para eliminar fenômenos interferentes na fonte de raios-X, seja incidente seja difratada (fendas, filtros, etc).

Figura 3.2: Geometria parafocal Bragg-Brentano (Jenkins, 1989)

O feixe difratado, transformado pelo detector em forma de contagem de pontos (*counts*), é normalmente expresso através de picos que se destacam do *background* (ou linha de base), registrados num espectro de intensidade versus o ângulo 2θ (ou d), constituindo o padrão difratométrico ou difratograma.

As intensidades obtidas em ângulos 2θ , representadas através dos picos nos difratogramas, correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller hkl (reflexões hkl). O padrão difratométrico representa uma coleção de perfis de reflexões (difrações) individuais (ou picos difratados), cada qual com sua altura, área integrada, posição angular, largura e caudas que decaem gradualmente à medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico. A intensidade integrada é proporcional à intensidade de Bragg, I_{hkl} (Jenkins, 1989).

As informações obtidas de cada pico são a intensidade, a posição angular (2θ) ou distância interplanar (d) e o perfil. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados.

No estudo de materiais policristalinos através do método do pó, a amostra é pulverizada, fixada a um porta-amostra por prensagem e/ou colagem e submetida a um feixe de raios-X monocromático. Cada partícula deste pó vai se comportar como um pequeno cristal, com orientação aleatória em relação ao feixe de raios-X incidente. O inconveniente da técnica se deve à sobreposição de reflexões dos componentes, misturando as informações contidas na intensidade e dificultando a análise de um material com número excessivo de compostos cristalinos. Sendo constituído por vários componentes com composição química similar, e padrão difratométrico complexo, o clínquer Portland apresenta sobreposição de picos difratados.

No método do pó a identificação das substâncias cristalinas é feita através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICDD (*International Center for Diffraction Data*, antigo JCPDS-*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*), sendo possível também calcular os parâmetros de cela unitária, avaliar o grau de cristalinidade, bem como quantificar fases presentes. A quantificação de fases a partir da difração de raios-X se apóia nas intensidades dos picos do difratograma, as quais, além de guardarem uma relação característica da estrutura cristalina de cada fase componente, refletem a proporção das fases na amostra.

3.2 Difratômetros de raios-X

Até o final da década de 1990, os difratômetros comerciais permaneceram utilizando a geometria de Bragg-Brentano, como ressaltado por Jenkins (1989). O difratômetro é constituído basicamente por um tubo de raios-X, um porta-amostra onde incide a radiação e um detetor móvel. Nos equipamentos modernos a geometria parafocal Bragg-Brentano se mantém, com a diferença de que a amostra se mantém na posição horizontal, sendo movimentados o tubo e o detetor no círculo do goniômetro. A Figura 3.3 apresenta um difratômetro comercial tradicional com uma configuração clássica Bragg-Brentano, cuja geometria foi detalhada na Figura 4.10.

A radiação incidente na amostra promove fenômenos de difração, espalhamento e fluorescência, como a técnica utiliza apenas as radiações difratadas, devendo ser eliminada a interferência dos demais que pode promover ruídos no difratograma, para o que são aplicadas fendas, máscaras e monocromadores. A maior contribuição para o surgimento de linhas

adicionais no difratograma é a natureza da fonte, sendo a emissão de $\text{CuK}\alpha$ o tipo de radiação mais utilizado. Os métodos para se obter uma radiação dicromática ($\text{K}\alpha_1$ e $\text{K}\alpha_2$) são a utilização de um filtro para a radiação β e também o uso de um monocromador no feixe difratado. O filtro para radiação β normalmente é posicionado antes do detetor e é constituído de um elemento com um número atômico inferior ao do anodo utilizado.

Figura 3.3: Difratômetro comercial tradicional com uma configuração clássica Bragg-Brentano.

Na Figura 3.4 pode ser verificada uma representação esquemática do funcionamento de um difratômetro, mostrando a trajetória do feixe de raios-X desde a saída do tubo até o detetor.

Figura 3.4: Representação esquemática do funcionamento do equipamento, mostrando a trajetória do feixe de raios-X desde a saída do tubo até o detetor.

Neste esquema verifica-se que o feixe de raios-X gerado pela fonte (A) sai do tubo passando pela janela de berílio em forma de uma linha. O mesmo passa pela fenda *soller*, de placas

paralelas, passando em seguida pela fenda divergente e pela máscara, que controlam a área de raios-X que incide sobre a amostra (B). O feixe difratado passa pelas fendas anti-espalhamento, de recebimento e *soller*, incidindo no detetor (C) após passar por um monocromador. O centro da superfície da amostra deve estar no eixo do goniômetro.

As fendas *soller* tem como função diminuir a divergência axial de um feixe de raios-X. A fenda divergente é utilizada para limitar a divergência lateral do feixe de raios-X, de modo que a superfície da amostra receba o máximo possível da irradiação e ao mesmo tempo a irradiação do porta-amostra seja evitada (Post e Bish, 1989). A máscara tem a função de limitar a área linear iluminada sobre a amostra.

Exemplos da influência das fendas *soller* são apresentados nos difratogramas sobrepostos do principal pico do quartzo, obtidos com dois tipos de fenda *soller* e sem a fenda, onde se verifica que sua ausência leva à assimetria do pico. Normalmente para análise mineralógica são utilizadas fendas *soller* de $0,04^\circ$, no entanto para melhor resolução em materiais onde os picos de interesse se posicionam em baixos ângulos como caso de zeólitas, se recomenda o uso de fendas menores.

Figura 3.5: Influência da fenda *soller* no perfil de pico.

Exemplos de picos de um padrão de silício obtidos através da análise utilizando diferentes fendas divergentes são apresentados nos difratogramas sobrepostos da Figura 3.6.

Normalmente melhores resoluções de picos são obtidas utilizando fendas divergentes menores, porém as mesmas diminuem a intensidade dos difratogramas. Fendas abaixo de $\frac{1}{2}^\circ$ são normalmente utilizadas para análises mineralógicas, sendo que no caso de compostos com picos principais em baixos ângulos se recomenda a utilização de fendas divergentes menores (até $1/32^\circ$).

Figura 3.6: Influência da abertura da fenda divergente (FDS) no perfil do pico.

Atualmente os difratômetros possuem alternativas de fenda divergente fixa (FDS) e automática (ADS), sendo esta última aplicada para manter constante a área iluminada pelo feixe de raios-X na amostra. As fendas divergentes fixas apresentam maior área iluminada em ângulos rasantes e menor área em altos ângulos. A Figura 3.7 apresenta difratogramas comparativos obtidos com FDS e ADS numa amostra de cimento com adição de 12% de calcário. Nota-se que o difratograma coletado utilizando a FDS de $\frac{1}{2}^\circ$ apresentou um *background* mais elevado e maiores intensidades em baixos ângulos (azul), enquanto o coletado com ADS com área iluminada constante em 10 mm, o *background* se apresentou constante entre baixo ângulo e alto ângulo, com picos de menor intensidade em baixos ângulos e maiores em altos ângulos (vermelho).

Ressalta-se que, embora as relações de intensidades de pico sejam mais reais (corretas) mantendo-se a mesma área iluminada ao longo de toda a faixa de ângulo medida, os padrões difratométricos disponibilizados pelo ICDD para identificação de fases foram coletados com fenda fixa.

Figura 3.7: Influência das fendas divergentes FDS e ADS no difratograma.

Em baixo ângulo, mesmo com o uso de fendas divergentes, parte do feixe de raios-X incidente pode ir diretamente ao detetor, fazendo com que o início do background tenha maior intensidade. Para evitar que o feixe de raios-X vá diretamente ao detetor, conhecido como “feixe direto”, utiliza-se uma placa para bloquear o feixe de raios-X (*beam knife* – “BK”), que é posicionada poucos milímetros acima da amostra e pode ter a altura controlada. A Figura 3.8 apresenta difratogramas sobrepostos, sendo um sem BK (verde), outro com BK na posição mais próxima da amostra (azul) e um terceiro coletado com a BK na posição mais distante da amostra (vermelho). Nota-se que nos difratogramas coletados com o uso deste aparato, as intensidades de *background* foram inferiores em baixos ângulos. A desvantagem da sua utilização é poder promover corte do feixe de raios-X que deveria incidir na amostra, causando redução na intensidade de algum pico importante, como foi observado na coleta do difratograma com a BK posicionada mais próxima da amostra (azul).

Os detetores utilizados em difratômetros convencionais são geralmente de quatro tipos: contadores proporcionais a gás, diodos detetores de Si (Li), detetor de germânio e contador de cintilação; destes sistemas o mais utilizado é o contador de cintilação. A função do detetor de raios-X é converter fótons de raios-X individuais em pulsos de voltagem, que são contados e/ou integrados pelo detetor (Post e Bish, 1989). Fancio (1999) descreve a conversão dos fótons de raios-X como um processo de dois estágios. No primeiro, o fóton de raios-X é convertido em luz visível, por meio de um cintilador, que é composto por uma substância que tem a propriedade de absorver radiação a certo comprimento de onda e depois reemitir com comprimento de onda

maior. No segundo estágio, a luz emitida pelo cintilador é convertida em pulsos de voltagem por meio de uma fotomultiplicadora.

Figura 3.8: Exemplo da influência do posicionamento da *beam knife* (BK) no difratograma de um cimento com adições.

Nos últimos anos surgiu uma nova geração de detetores de alta velocidade, que são os detetores sensíveis a posição. Será exemplificado este tipo de detetor utilizado no desenvolvimento deste trabalho, o X'Celerator (Panalytical), que faz parte de uma tecnologia denominada de *RTMS* (*Real Time Multiple Strip*). Este detetor apresenta várias fendas de recepção que funcionam simultaneamente abrangendo uma área equivalente a $2^\circ 2\theta$ (*active length*). A Figura 3.9 apresenta um esquema de funcionamento do X'Celerator.

Figura 3.9: Ilustração esquemática de funcionamento do detetor X'Celerator.

A Figura 3.10 ilustra difratogramas de uma amostra obtidos por um detetor pontual e um detetor sensível a posição. Em tempo várias vezes menor foi possível obter um difratograma com qualidade muito similar aquela obtida em um detetor pontual.

Figura 3.10: Comparação entre difratogramas obtidos em detetor pontual e sensível a posição (X'Celerator).

A coleta dos difratogramas em tempo reduzido abre novos campos de aplicação da técnica, podendo ser citadas as aplicações industriais, análises de materiais instáveis, acompanhamento de cinética de reação e, no campo de pesquisas de cimento Portland, o acompanhamento do processo de hidratação do cimento. No caso do estudo de cimentos, esses detetores possibilitam a coleta de sucessivos difratogramas durante o início de hidratação, o que viabiliza o acompanhamento do início de formação dos compostos hidratados do cimento.

3.3 Fatores que interferem no padrão de difração

As informações que geram os difratogramas são afetadas não só por sobreposições dos planos de reflexão como também por efeitos físicos, instrumentais e por características de cada amostra, bem como de efeitos de preparação da amostra analisada, levando a modificações principalmente na intensidade e perfil dos picos. Esses fatores são vastamente discutidos por Klug e Alexander (1974) e Post e Bish (1989) e sumariados nos tópicos seguintes.

3.3.1 Fatores instrumentais

O fator de polarização (fator de Lorentz) é de natureza física, causado pela passagem dos raios-X na amostra, em que a onda incidente no cristal divide-se em duas direções privilegiadas

tendo a causa atribuída à falta de paralelismo entre o feixe incidente e os planos de reflexão. Este fator provoca na onda difratada um decréscimo na intensidade em função do ângulo de incidência.

O zero do goniômetro, valor determinado durante a calibração do equipamento de difração, deve apresentar valor abaixo de $0,02^\circ 2\theta$, visando reduzir os efeitos de deslocamento de picos, bem como seu alinhamento, que interfere na linha de base. No alinhamento dos difratômetros deve-se ter atenção na determinação dos movimentos do zero do goniômetro e da relação θ - θ e da posição da amostra. Pequenos desvios com relação ao posicionamento θ - θ e posição da amostra podem ser corrigidos no tratamento dos difratogramas pelo método de Rietveld.

As radiações K_α e K_β , geradas no tubo de raios-X têm comprimentos de onda definidos, sendo que a K_α é de interesse na difração de raios-X, enquanto a radiação K_β , de menor comprimento de onda deve ser eliminada, através de um filtro específico. O dubleto K_α é formado por $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ têm comprimentos de onda muito próximos e nem sempre são individualizados em picos separados, especialmente em baixos ângulos, sendo responsáveis pela assimetria dos picos.

Associada à natureza dos átomos constituintes e também à radiação utilizada, a fluorescência secundária emitida pelos componentes da amostra pode ser minimizada com o uso do monocromador ou com utilização de outro tipo de radiação. Com o uso de radiação de cobre, cujo comprimento de onda é $1,542\text{\AA}$, a fluorescência secundária do $\text{Fe}_{K\alpha}$ produz alta intensidade de background, distorcendo a relação pico/linha de base.

O deslocamento da amostra devido à fuga do ponto focal da óptica do difratômetro pode ocorrer devido à dificuldade de prensagem do pó na altura dos suportes compatíveis com o arranjo geométrico do equipamento (geometria de Bragg-Brentano), provocando um deslocamento na posição dos picos e um alargamento assimétrico dos perfis (Jenkins, 1989).

A utilização de uma abertura maior para a fenda de divergência resulta em aumento das intensidades. Segundo Fancio (1999), em condições desfavoráveis, com uma fenda de divergência muito alargada ou pequena extensão do porta-amostra, uma pequena curvatura pode aparecer no difratograma em torno de $4\text{--}5^\circ$ que pode ser confundida com um pico alargado.

O efeito de divergência axial dos raios-X no plano da amostra ocorre na trajetória entre o tubo de raios-X e a amostra (Post e Bish, 1989). Para redução da divergência axial do feixe, são introduzidos fendas de placas paralelas (fendas *soller*) na trajetória do feixe, atrás ou diante da amostra. A retirada da fenda *soller* leva ao aumento da intensidade, porém pode ser acompanhada por assimetria no perfil dos picos. Vale lembrar que os *softwares* para

refinamento pelo método de Rietveld contém um algoritmo para correção da assimetria. A utilização de um monocromador para o feixe difratado também reduz a divergência axial.

Assim, os efeitos de natureza física do fenômeno de difração e decorrentes de condições do difratômetro podem ser controlados por meio de configurações do equipamento e de sua calibração, minimizando seu impacto nas intensidades de picos do difratograma. Por outro lado, é fundamental o controle dos desvios de intensidades decorrentes de preparação de amostras para análises, sejam qualitativos ou, principalmente, quantitativos.

3.3.2 Fatores característicos da amostra

Fatores relacionados à preparação de amostras são considerados as maiores fontes de erro para as três informações fundamentais de cada reflexão: posição angular, intensidade e perfil do pico. A presença de quantidades significativas de materiais amorfos modifica a linha de base dos difratogramas, criando um halo (banda). Em substâncias cristalinas, os difratogramas apresentam o background horizontalizado (linha de base horizontal), de onde se destacam os picos. Com a presença de substâncias amorfas, tem-se a formação de um arqueamento, o que é comum aos difratogramas de materiais pozolânicos ou cimentos com pozolanas ou materiais com fase vítrea.

3.3.2.1 Tamanho de partículas

A análise quantitativa de fases exige cuidados importantes na preparação das amostras. Segundo Post e Bish (1989), a amostra em forma de pó a ser analisada por difração de raios-X deve ter partículas menores que 10 μm . Problemas encontrados para partículas grossas incluem extinção, baixa estatística de partículas e micro-absorção. O tamanho de partículas também influencia o grau de orientação preferencial.

Por outro lado, materiais submetidos à moagem excessiva podem causar alargamento das reflexões (efeitos de moagem anisotrópicos) e produção de pequenas quantidades de material amorfo na superfície. A diminuição do tamanho de cristalitos resulta em aumento da largura máxima à meia altura (FWHM), enquanto que as intensidades integradas não se modificam.

Na prática a pulverização da amostra abaixo de 10 μm , a menos de procedimentos especiais muito morosos, promove geração de um excesso de partículas ultrafinas com efeito de alargamento dos picos e amorfismo. Utiliza-se, assim, uma moagem mais grossa, abaixo de 0,074 mm (passante na peneira de malha 200 *mesh*), sendo a estatística de grãos implementada por maiores tempos de coleta ou *spinner*, um sistema no porta amostras do difratômetro que habilita a um movimento giratório horizontal da amostra segundo seu eixo

central. O *spinner* aumenta a estatística de contagem na coleta de um difratograma, visto que viabiliza a coleta de maior área iluminada na amostra, aumentando a intensidade dos picos e tornando a coleta mais representativa.

3.3.2.2 Espessura da amostra

A técnica de difração de raios-X admite que a amostra tem espessura infinita, o que significa que a espessura deve ser suficiente para que o feixe de raios-X possa interagir com a amostra sem atravessá-la. Os parâmetros importantes no cálculo da espessura são o comprimento da trajetória e o coeficiente de absorção linear, " μ ". A espessura mínima necessária varia com o ângulo de difração, e depende da densidade da amostra e da radiação utilizada.

3.3.2.3 Superfície da amostra

A amostra a ser analisada deve ter a superfície plana, sem rugosidades ou curvaturas e não deve estar inclinada. A rugosidade ou curvatura podem produzir desvios nas posições e alargamento das reflexões. A inclinação da amostra modifica a relação angular entre a fenda de recepção e a superfície da amostra, causando erros nas intensidades e alargamento de picos (Post e Bish, 1989). A superfície plana da amostra não é concêntrica ao círculo focal do goniômetro, mas forma uma tangente com o mesmo, causando um alargamento assimétrico do perfil da linha difratada para ângulos baixos.

3.3.2.4 Extinção

Segundo Fancio (1999), a extinção é um efeito que faz com que as intensidades medidas sejam reduzidas, podendo ocorrer de duas formas: a extinção primária e a secundária. A extinção primária ocorre quando o feixe primário difratado por um conjunto de planos é redifratado. Os feixes redifratados na direção do feixe primário interferem destrutivamente e reduzem a intensidade do feixe primário. A extinção primária é menos comum em difração de pós e importante em cristais espessos.

Já a extinção secundária ocorre devido à atenuação da intensidade do feixe de raios-X quando atravessa um material. A intensidade do feixe de raios-X é reduzida devido a absorção e conversão em energia térmica.

3.3.2.5 Transparência da amostra

Segundo Post e Bish (1989), o erro causado pela transparência da amostra ocorre porque os fótons incidentes de raios-X penetram muitas camadas abaixo da superfície da amostra a ser analisada. Por isto considera-se que a superfície média de difração da amostra analisada situa-

se um pouco abaixo da superfície física da amostra. Nos materiais com baixa absorção, como caso dos orgânicos, os coeficientes de absorção linear são pequenos e o efeito de transparência pode levar a erros de até um décimo de grau. Os mesmos autores sugerem que amostras com baixo coeficiente de absorção sejam preparadas na forma de filmes finos para reduzir o efeito de penetração.

3.3.2.6 Orientação preferencial

A orientação preferencial corresponde à tendência dos cristalitos de apresentarem planos preferencialmente paralelos à superfície do porta-amostras, efeito comum aos compostos tabulares, fibrosos ou laminados (filossilicatos), também ampliados durante a preparação da amostra. A orientação preferencial leva à alteração das intensidades relativas das reflexões.

Para minimizar este efeito, a pulverização da amostra deve ser eficiente e cuidados devem ser tomados na fixação (prensagem) do material no porta-amostras. A orientação preferencial pode interferir nos resultados do ponto de vista estrutural e influenciar nos resultados quantitativos por afetar inadequadamente a intensidade dos picos. A correção deste efeito é possível pelo modelamento matemático, sendo a função já inserida nas versões atuais dos programas de Rietveld.

No caso de estudo de materiais cimentícios, é conhecido que as diferentes formas de gipsita e também os silicatos tricálcicos (alita) apresentam efeito de orientação preferencial, por apresentarem formas tabulares ou placóides.

3.3.2.7 Microabsorção

Microabsorção é um efeito que causa modificação nas intensidades, sendo expressa pelo coeficiente de absorção de massa, definido como o coeficiente de absorção linear dividido pela densidade.

Tem grande influência na análise quantitativa, ocorrendo em pós grossos se os constituintes tiverem coeficientes de absorção de massa diferentes, sendo o efeito minimizado quando o tamanho de partículas diminui. De acordo com Post e Bish (1989), os coeficientes de absorção dependem da composição química e do comprimento de onda dos raios-X utilizados.

Aplicando o método de Rietveld é possível corrigir o efeito de contraste de absorção de massa quando se trata de fases com diferenças marcantes. Para aplicar esta correção é necessário obter os coeficientes de absorção linear, densidade e diâmetro médio de cada fase presente, sendo este último dificilmente conseguido.

3.4 Análise quantitativa

Diversos métodos são utilizados na análise quantitativa através da difração de raios-X, tendo como premissa básica o fato de considerarem os efeitos da absorção sobre as intensidades e utilizarem comparações entre intensidades integradas dos picos arbitrariamente.

3.4.1 Método de adição

O método de adição relaciona a intensidade de uma determinada fase em uma amostra original com a intensidade da amostra após a adição de uma quantidade conhecida da mesma fase pura. É aplicado normalmente em materiais cuja fase de interesse seja um composto estável, com picos definidos e sem sobreposição dos picos de interesse.

3.4.2 Método do padrão interno

O método do padrão interno, detalhado em Klug e Alexander (1974), tem sido o mais utilizado na metodologia da difração de raios-X. Nele as intensidades de picos característicos das fases componentes da amostra são relacionadas com picos do padrão interno, sendo generalizado em um sistema de equações lineares que permitem usar picos sobrepostos e vínculos com as proporções das fases. A análise é realizada através da adição de um padrão interno, que contenha um ou mais picos individualizados, sem sobreposições com quaisquer outros picos, e apresente microabsorção similar ao material analisado.

Grande parte dos outros métodos utilizados deriva deste, inclusive o de RIR (*Reference Intensity Ratio* - Razão das Intensidades de Referência) ou de Chung (1974). São também conhecidos os métodos da adição e do padrão externo, com sobreposição de picos (Klug e Alexander, 1974). Uma revisão dos métodos quantitativos é apresentada por Fronzaglia (1999).

O método do padrão interno pode ser aplicado juntamente com o método de Rietveld para determinação de fase amorfa em compostos parcialmente cristalinos; além de não ser possível quantificar sem uso de um padrão, diferentes fases amorfas não podem ser distinguidas pela difratometria de raios-X. Desta forma, a proporção de fase amorfa pode ser determinada pelo cálculo de cristalinidade, onde o somatório das áreas de picos de compostos cristalinos (I_x) e a área líquida do halo de amorfo (I_a) são medidos. A razão entre a intensidade cristalina pelo somatório das duas áreas (cristalinas e amorfa) determina a cristalinidade (C), em que:

$$C = I_x / I_x + I_a$$

Para esta determinação, utiliza-se um padrão interno numa proporção fixa conhecida, o que possibilita a determinação da fase amorfa pelo recálculo dos valores obtidos para valores reais do padrão inserido.

3.4.3 Curva de calibração

Se apóia na medida de um ou mais picos característicos das fases a serem analisadas através da integração de altura ou área.

Para a análise difratométrica utilizando a curva de calibração são necessárias amostras-padrão, contendo fases idênticas ou muito similares àquelas das amostras a serem analisadas com proporções conhecidas e variadas. O método requer que ao menos um pico característico para cada fase seja bem isolado, e que o número de amostras de calibração seja igual ou exceda o número de fases envolvidas.

Existem várias metodologias de quantificação aplicáveis para análises rotineiras a partir de curvas de calibração, que podem ser agrupadas em: método de padrão interno e método de proporcionalidade direta. Os métodos aqui apresentados foram extraídos de Fronzaglia, 1999.

O padrão interno é fundamental para situações em que varie o coeficiente de absorção de massa de uma amostra para outra decorrente de diferentes assembléias de fases componentes. O método da proporcionalidade direta é o mais indicado para casos em que não existam grandes variações das fases componentes de amostras ou que a assembléia de fases seja a mesma apenas com diferentes proporções entre elas.

No primeiro caso, as amostras, tanto de calibração como para análise, devem ser homogeneizadas com um padrão interno de proporção sabida. A seguinte relação deve ser conhecida:

$$C_{ij} = K_j I_{ij}$$

em que C_{ij} é a porcentagem em peso da fase j na amostra i , I_{ij} é a intensidade relativa (relativa ao padrão interno) da fase j na amostra i e K_j uma constante característica da fase j e o padrão interno aplicado. Se o número de fases é " m " e o número de amostras " n " ($n \geq m$), e se as fases conhecidas perfazem um total de 100% das existentes, algumas equações podem ser facilmente relacionadas:

$$100 = K_1 I_{11} + K_2 I_{12} + \dots + K_m I_{1m}$$

$$100 = K_1 I_{21} + K_2 I_{22} + \dots + K_m I_{2m}$$

$$\vdots$$

$$100 = K_1 I_{n1} + K_2 I_{n2} + \dots + K_m I_{nm}$$

Quando não há a necessidade de padrão interno, as curvas de calibração obtidas se compõem da correlação direta de contagem de pulsos no pico característico com a proporção da fase na amostra. Neste caso, cresce exponencialmente em importância a preparação cuidadosa e padronizada das amostras para análise, para minimização de efeitos secundários tais como granulometria da amostra, prensagem, etc (Fronzaglia, 1999).

O método de curva de calibração é utilizado na indústria do cimento para a determinação do teor de cal livre; é um método rápido e preciso mesmo para determinação de baixas concentrações de cal livre. Frequentemente utiliza-se o pico próximo a $37,4^\circ 2\theta$ e a curva de calibração é obtida através da área ou altura do mesmo pico. Utilizam-se normalmente 6 a 10 amostras de clínquer com teores de cal livre variando de 0,25% a 5,0% de cal livre, teores obtidos pelo método químico de concentração por etileno glicol.

3.4.4 Método de Rietveld

Através do avanço da informática, com acesso a computadores mais potentes, o método de Rietveld (1969), que tem por base a simulação do perfil difratométrico a partir das estruturas das fases componentes de uma amostra, permitiu que maiores informações pudessem ser extraídas dos difratogramas. Analisando todo o padrão difratométrico e utilizando as intensidades individuais de cada passo angular, o método permitiu o refinamento de estruturas cristalinas complexas, e vem sendo aplicado para determinação da proporção de fases a partir do difratograma com precisão reconhecida.

Ao contrário dos outros métodos baseados na integração da intensidade de picos característicos de fases, o método desenvolvido por Hugo Rietveld se baseia na simulação de todo o difratograma. O procedimento permite refinar não só os parâmetros geométricos das fases presentes (parâmetros de cela e de perfil), como nos métodos precedentes, mas também considera as características cristalográficas, dando ao método do pó aplicação semelhante à difração de monocristal.

A maneira encontrada por Rietveld para quantificações foi por comparação do espectro real de uma amostra com espectros teóricos simulados a partir de misturas hipotéticas das fases. A

comparação é feita ponto a ponto e as diferenças encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados.

Para poder aplicar este método é necessário conhecer a estrutura das fases componentes da mistura com um bom grau de aproximação e possuir dados difratométricos de boa qualidade. O método de mínimos quadrados é utilizado para o refinamento de parâmetros de cela unitária e vários outros processos que envolvem muitas variáveis. Uma vez obtido o difratograma, procede-se com o ajuste pelo método de Rietveld, visando minimizar as diferenças entre os difratogramas calculado e observado. A quantidade minimizada no refinamento é a função residual S_y dada por:

$$S_y = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2$$

em que:

$W_i = 1/y_i$ = intensidade observada no iésimo passo,

Y_{ci} = intensidade calculada no iésimo passo, e

i é a soma sobre todos os pontos.

O melhor ajuste será conseguido para todos os y_i simultaneamente.

Apesar de estabelecido desde o final da década de 60, o método de Rietveld passou a ser uma opção viável com a evolução das facilidades computacionais. O difratograma é tratado em forma digital, representado por uma coleção de milhares de pontos (em uma faixa limitada), sendo que cada ponto tem sua intensidade y_i (medida diretamente do detector) e uma posição angular $2\theta_i$. A variação de um ponto para outro é feita em passos “ Δ ”, determinados pelo operador (Carvalho, 1996).

Um espectro de difração de pó de um material cristalino pode ser construído através de uma coleção de picos de reflexões individuais, cada qual com uma altura, uma posição, uma largura, bordas e uma área integrada, que é proporcional à intensidade de Bragg, I_k , em que K representa os índices de Miller, h , k e λ de um determinado plano cristalino de uma dada fase. I_k é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura, $|F_K|^2$, da referida fase. Muitas reflexões de Bragg contribuem para a intensidade Y_i , que é observada em qualquer ponto arbitrário i no padrão. As intensidades calculadas Y_{ic} são determinadas pelos valores de $|F_K|^2$ calculados por um modelo estrutural e constitui a soma das contribuições calculadas das vizinhanças das reflexões de Bragg mais sua linha de base (Carvalho, 1996).

3.4.4.1 Principais parâmetros de refinamento

Durante o refinamento pelo método de Rietveld, um conjunto de parâmetros variáveis é calculado e refinado em relação aos dados digitalizados do difratograma. Os referidos parâmetros são apresentados abaixo.

a) Fator de escala: corresponde à correção de proporcionalidade entre o padrão difratométrico calculado e o observado.

b) Linha de base (*background*): corrigida a partir de dados coletados no próprio difratograma e da interpolação entre estes pontos. É importante conhecer o comportamento da linha de base, já que esta fornece informações a respeito da presença de fases amorfas na amostra e que pode ser incluída em uma rotina de quantificação das fases envolvidas.

c) Perfil de pico: conjunto de funções analíticas em que se modelam efeitos relacionados ao perfil. Algumas equações analíticas são propostas para corrigir estes efeitos, como o caso da equação Gaussiana, Lorentziana e a equação que corrige a assimetria.

d) Parâmetros de cela: os parâmetros de cela podem ser corrigidos pela Lei de Bragg ($n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$), onde o espaçamento d está relacionado aos índices de Miller h, k, l , portanto, aos parâmetros de cela ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$). A indexação dos picos é feita levando-se em conta os parâmetros da cela e a intensidade calculada, o que mostra certa vantagem em relação a técnicas convencionais, pois todos os parâmetros que influenciam na discrepância dos valores de “ d ”, são manipulados conjuntamente com os das intensidades.

e) Fator de estrutura: os parâmetros variáveis deste fator incluem posições atômicas, fatores de temperatura isotrópicos ou anisotrópicos e o número de ocupação.

f) Deslocamento: parâmetros de correção dos deslocamentos devido à fuga do ponto focal da óptica do difratômetro.

g) Orientação preferencial: correção de problemas gerados na preparação de amostra. Trabalhos da literatura mostram que a redução computacional da orientação preferencial tem eficiência limitada, daí a preocupação em controlar este efeito durante a preparação da amostra.

3.4.4.2 Programas Computacionais

No decorrer das últimas três décadas, a versão computacional do programa originalmente desenvolvido por Rietveld (1969) foi extensamente modificada. O programa DBW (Wiles e

Young, 1981) provavelmente foi o mais amplamente distribuído para o método de Rietveld até 1995. Segundo Post e Bish (1989) e Young, (1995), o programa GSAS (*General Structure Analysis System*), desenvolvido por Larson e Von Dreele (1988) no *Los Alamos National Laboratory*, apresenta grande flexibilidade, tanto para dados de monocristal, difração de pó, como para difração de nêutrons, sendo amplamente difundido na comunidade científica internacional e com constante atualização. Young (1995) lista os programas disponíveis mais utilizados em universidades para o refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld (Figura 3.1).

Os programas comerciais disponíveis se referem normalmente à fornecedores de equipamentos de difração de raios-X. Os mais conhecidos são O *HighScore Plus*, da Panalytical e o *Topas* (Bruker AXS GmbH, Alemanha). O *Siroquant* é do CSIRO, centro de pesquisas em Brisbane, Austrália.

Tabela 3.1: Programas mais utilizados em universidades para o refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld (Young, 1995).

Programa Computacional	Referência
DBW	Wiles e Young (1981)
X-ray Rietveld System	Baerlocher (1982)
LHPM1	Hill e Howard (1986)
GSAS	Larson e Von Dreele (1988)
FullProf	Rodriguez-Carvajal (1990)

3.4.4.3 Metodologia de Refinamento

Post e Bish (1989) apresentam uma sugestão para etapas de um refinamento de estrutura cristalina para uma amostra qualquer. Inicialmente, considera-se a utilização de um difratograma de boa qualidade para iniciar as etapas de refinamento e, em se tratando de um composto polifásico, modelos de estruturas atômicas deverão ser inseridos para cada fase identificada.

Sugere-se que os primeiros ciclos de mínimos quadrados sejam realizados com os coeficientes de linha de base e fator de escala ajustados, e posteriormente, vários ciclos com inclusão de outros parâmetros devem ser executados. Durante o refinamento, é essencial que sejam observadas as diferenças entre os espectros dos padrões calculados e observados, buscando detectar problemas de ajustes de background e também irregularidades do perfil de pico. As diferenças de espectros também são importantes para a verificação de fases que porventura não tenham sido incluídas no refinamento. Young (1995) e Post e Bish (1989) consideram o controle gráfico de refinamento importante para verificação da qualidade do refinamento. Os

indicadores numéricos residuais de mínimos quadrados confirmam a qualidade do refinamento, mas nem sempre permitem identificar os problemas, como discutido posteriormente.

Caso os indicadores de refinamento entrem em convergência, o deslocamento ou zero do goniômetro pode ser refinado, dando-se início a refinamento de perfis de picos e assimetria. Em seguida são refinados os parâmetros de cela para cada fase.

Um guia de refinamento pelo método de Rietveld ("*Rietveld refinement guidelines*") foi elaborado por McCusker et al. (1999), no qual são apresentadas as contribuições de cada um dos parâmetros de refinamento. O trabalho apresenta graficamente características das diferenças entre o padrão calculado e o padrão observado, permitindo através de análise visual identificar o tipo de parâmetro mais importante para cada etapa de refinamento. A Figura 3.11 apresenta alguns exemplos de características dos espectros gerados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação de amostra, segundo McCusker et al (1999).

A avaliação visual do ajuste gráfico dos difratogramas observado e calculado, onde erros grosseiros são visíveis (fator escala, linha de base, fortes contaminações, zero do goniômetro, orientação preferencial) é de grande importância no refinamento. Para que o refinamento seja considerado perfeito, a linha que representa o difratograma calculado deve se sobrepor à linha que representa o difratograma observado, e a linha de diferença deve equivaler a uma reta. Através da ampliação de partes dos diagramas e do diagrama de diferença, podem-se obter informações mais detalhadas.

Figura 3.11: Exemplos de características dos espectros refinados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação de amostra, segundo McCusker et al (1999).

3.4.4.4 Indicadores estatísticos

A qualidade do refinamento é aferida através de indicadores estatísticos numéricos, que são utilizados durante o processo iterativo (cálculos) e após o término deste, para verificar se o refinamento está se procedendo de modo satisfatório. A Tabela 3.2 apresenta os indicadores estatísticos mais freqüentemente utilizados nos refinamentos através do método de Rietveld (Post e Bish, 1989; Young, 1995).

Tabela 3.2: Indicadores estatísticos mais freqüentemente utilizados nos refinamentos através do método de Rietveld (Post e Bish, 1989; Young, 1995).

Equação	Indicador
$R_F = \sum \left I_K ("obs")^{1/2} - I_K (calc)^{1/2} \right / \sum I_K ("obs")^{1/2}$	R-fator estrutura
$R_B = \sum \left I_K ("obs") - I_K (calc) \right / \sum I_K ("obs")$	R-Bragg
$R_P = \sum \left y_i (obs) - y_i (calc) \right / \sum y_i (obs)$	R-perfil
$R_{wp} = \left\{ \sum w_i (y_i (obs) - y_i (calc))^2 / \sum w_i (y_i (obs))^2 \right\}^{1/2}$	R-perfil ponderado
$S = [S_y / (N-P)]^{1/2} = R_{wp} / R_e$	<i>Goodness of Fit = GOF = S</i>
$R_e = [(N-P) / \sum w_i y_i^2]^{1/2}$	R-esperado

- (1) I_K é a intensidade da reflexão de Bragg K no final de cada ciclo de refinamento. Nas expressões para R_f e R_b , o "obs", de observado, é colocado entre aspas pois a I_K é calculado conforme Rietveld (1969);
- (2) N = número de parâmetros sendo refinados; P = número de observações.

Do ponto de vista matemático, R_{wp} é um dos índices que melhor reflete o progresso do refinamento, por ter no numerador o resíduo que é minimizado, e o *goodness-of-fit* (GOF) deve ser equivalente a 1,0 em um refinamento perfeito, sendo que na prática valores inferiores a cinco refletem um refinamento otimizado.

3.5 A difração de raios-X no setor do cimento

Na indústria brasileira de cimento a utilização de difração de raios-X para análises quantitativas dos compostos do clínquer ou do cimento é pequena, normalmente aplicada apenas para a determinação de cal livre pelo método de curva de calibração, ficando o método de Rietveld restrito a laboratórios e institutos de pesquisa.

Na Universidade de São Paulo a difração de raios-X juntamente com o método de Rietveld foram utilizados por Gobbo (2003), onde se propôs uma metodologia para análises quantitativas de clínquer de cimento Portland. O mesmo foi aplicado recentemente por Caltabeloti (2006), numa comparação entre resultados obtidos por diferentes técnicas.

Análises quantitativas do clínquer Portland por DRX-Rietveld vêm sendo desenvolvidas com intensidade desde o início da década de 90. Taylor e Aldridge (1993, 1994) apresentaram

resultados quantitativos obtidos através do refinamento de 6 amostras de cimento com o programa computacional *Siroquant*, onde são utilizadas estruturas conhecidas para alita, belita C_3A , C_4AF , além de gipsita, bassanita e anidrita.

Möller (1995) apresenta a técnica como um método analítico que funciona sem a necessidade de curvas de calibração, recalibração ou estocagem de amostras de referência. Para investigar a aplicabilidade do método, fases puras de clínquer foram sintetizadas e submetidas ao refinamento, sendo ressaltada a importância do uso do modelo estrutural correto para a fase principal (alita), visando garantir uma boa análise quantitativa para as fases presentes em menores concentrações.

Neubauer et al. (1997) e Neubauer e Pöllmann (1997) apresentam estudo no qual o método de Rietveld foi aplicado a análises quantitativas de clínquer Portland provenientes de indústrias européias; comparativamente utilizaram a técnica microscópica bem como cálculos potenciais pelo método de Bogue. A coleta do difratograma foi realizada entre os ângulos 10° e $55^\circ 2\theta$, com passo angular de $0,02^\circ 2\theta$ e 2s por passo angular. Dados estruturais de Nishi e Takéuchi (1985), Jost et al. (1977), Mondal e Jeffery (1975) e Colville e Geller (1971) foram utilizados no refinamento da alita, belita, C_3A e C_4AF respectivamente, sendo realizado no programa de Wiles e Young (1981), modificado por Hill & Howard (1986).

Goetz-Neunhoffer et al (1997) utilizaram compostos sintetizados em laboratório de C_3A cúbico e ortorrômbico no refinamento através do método de Rietveld, visando o conhecimento dos padrões difratométricos das fases isoladas. O estudo apresenta parâmetros de cela das fases submetidas ao refinamento e também análises quantitativas de misturas de fases cúbicas e ortorrômbicas pelo método de Rietveld.

Meyer et al. (1998) realizaram os refinamentos através da utilização dos mesmos dados estruturais e utilizam as mesmas características de coleta utilizadas por Neubauer et al. (1997), porém com 1,25s / passo angular. Variáveis como parâmetros de linha de base, escala das seis fases, parâmetros de perfil de pico a meia altura (para alita, belita e C_3A), parâmetros de cela e orientação preferencial da alita foram refinados simultaneamente. Os autores apresentam a técnica como rápida, independente de padrão interno e de calibração precisa nos resultados, possibilitando a determinação simultânea do conteúdo das fases do clínquer além de gesso, anidrita, calcita e quartzo adicionados ao cimento.

Em Feret e Feret (1999), resultados quantitativos pelo método de Rietveld foram obtidos pelo programa computacional $C^{em}Quant$ para amostras de cimento Portland, e comparados com resultados obtidos pelo método de Bogue. Os resultados foram considerados confiáveis para

as fases maiores do clínquer, bassanita e gipsita, e adicionalmente foram quantificados compostos secundários como arcanita, tenardita, aphitalita, langbeinita, entre outros.

O programa computacional para o método de Rietveld BGMN[®], foi utilizado por Plötze (2000) para a quantificação de clínquer Portland, sendo apresentado como totalmente automático de análise, com facilidade de operação e sem a necessidade da montagem de estratégia de refinamento.

Schmidt e Kern (2001) comparam análises quantitativas realizadas por difração de raios-X aplicando o método da curva de calibração e o método de Rietveld. Mostram que apesar da técnica por curva de calibração ser precisa para o cálculo do teor de cal livre, o cálculo das outras fases é prejudicado devido a fatores como a sobreposição excessiva de picos, deixando apenas os de baixa intensidade livres e a orientação preferencial, que afeta drasticamente a intensidade relativa dos picos, principalmente entre alita e belita. Por outro lado, apresentam o método de Rietveld como um método independente de padrão interno e calibração, além de corrigir o efeito causado pela orientação preferencial e sobreposição de picos.

No estudo realizado por Schmidt e Kern (2001), foi utilizado o programa computacional *Topas*. Neste estudo, a coleta dos difratogramas foi realizada num difratograma com dois sistemas de detecção, um detector de cintilação convencional (*SC-scintillation counter*) e um detector sensível a posição (*PSD-Position Sensitive Detector*). No método convencional a coleta dos picos de difração levou em torno de 38 minutos, e com o PSD, 4 minutos. Os resultados obtidos pelas duas análises quantitativas apresentaram variações inferiores a 3% em relação às amostras de referência.

No estudo de mestrado de Gobbo (2003) uma sequência de passos para o refinamento de uma amostra de clínquer é apresentada. O mesmo mostrou boa correlação entre os teores obtidos pelo método de Rietveld e os obtidos pela contagem de 4.000 pontos pela microscopia óptica de luz refletida. Os resultados também foram comparados com o método de Bogue, porém os teores de cal livre obtidos pelo método químico com etileno glicol não foram descontados dos teores totais de CaO obtidos pelas análises químicas, comprometendo as correlações com a mesma técnica. Foi utilizado o software GSAS (General Structure Analysis System).

Scrivener et al (2007) acompanharam a hidratação de cimento utilizando a técnica de DRX-Rietveld para quantificação de fases hidratadas, tendo utilizado o programa computacional *X'Pert HighScore Plus*. A coleta dos difratogramas foi feita em câmara com temperatura e umidade controladas, durante um dia. Devido à presença de fase amorfa foi utilizado o método de padrão externo, onde os difratogramas das amostras foram somados aos difratogramas do

padrão através do programa computacional. Os difratogramas das fatias de cimento hidratado foram coletados em 15 minutos cada, com o uso do detector X'Celerator, evitando a etapa de pulverização que por sua vez aceleraria a hidratação do cimento.

Com o objetivo de estudar as fases formadas nas pastas de cimento Portland durante as primeiras idades, Feldman et al (2007) utilizaram a DRX com o detector X'Celerator e módulo de transmissão e espelho de foco elíptico para o feixe incidente. O estudo comparou difratogramas obtidos com a utilização de luz síncrotron e módulo de transmissão, mostrando que este último possibilitou a obtenção resolução dos picos de qualidade muito boa.

CAPÍTULO IV – METODOLOGIA E DESENVOLVIMENTO METODOLÓGICO

Neste capítulo são detalhadas as etapas da metodologia do trabalho desenvolvido, desde o levantamento bibliográfico até a preparação de amostras e tipos de análises realizadas. São apresentadas com detalhe as condições para obtenção dos difratogramas, bem como estratégias de refinamento pelo método de Rietveld.

4.1 Levantamento Bibliográfico

O levantamento bibliográfico teve como enfoques principais o cimento Portland e suas adições e, paralelamente, a difração de raios-X e método de Rietveld, cujas compilações compuseram os Capítulos II e III respectivamente. Dentre os compostos do cimento estudados, deu-se maior enfoque às adições tais como cinza volante e escória de alto forno por serem as de maior representatividade em produção e uso no Brasil.

Paralelamente às pesquisas bibliográficas foi montado o banco de dados de estruturas cristalinas dos constituintes de cimento Portland com adições e também feita a escolha de programa computacional para a utilização do método de Rietveld.

4.2 Preparação das amostras para estudo

O estudo foi inicialmente realizado com os diferentes materiais de “adições” de maior representatividade no Brasil, visando conhecimento da sua cristalografia para desenvolver as posteriores análises quantitativas de cimentos com adições. Foram estudados materiais pozolânicos naturais e artificiais bem como componentes para a preparação de cimentos em laboratório, tais como calcário, clínquer e gipsita. Entre as adições pozolânicas, deu-se enfoque para o estudo de cinzas volantes e escórias de alto forno, por serem as mais utilizadas no contexto nacional. Pozolanas naturais tais como diatomita e vidro vulcânico, e artificiais, como sílica ativa e cinza de casca de arroz também foram estudadas, buscando aplicar a técnica de análise quantitativa por Rietveld em diferentes tipos de materiais com fase amorfa.

As cinzas volantes foram fornecidas por uma fábrica de cimento localizada na região do município de Candiota (RS), sendo representativas de 5 termelétricas diferentes, quatro localizadas no Rio Grande do Sul e uma em Santa Catarina. Das escórias de alto-forno estudadas, 17 foram fornecidas pelo laboratório de um grupo cimenteiro e outras 6 foram fornecidas diretamente por seus produtores, localizados nos estados de São Paulo e Minas Gerais, como indicado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Relação dos materiais de adição estudados.

Nomenclatura das amostras	Tipo de Amostra	Número de amostras	Observações
C	Cinza de termelétrica	12	10 cinzas volantes e 2 cinzas pesadas provenientes de 6 diferentes termelétricas
E	Escória de alto-forno e de aciaria	17	Escória ácida e básica com diferentes graus de vitrificação

Todas as amostras de cinza volante e escória foram coletadas “tal qual” e 500 g foram enviados para o laboratório para serem analisadas por difratometria de raios-X e por fluorescência de raios-X. A preparação das amostras para DRX iniciou-se por homogeneização e quarteamento das originais, antes do processo de pulverização.

As amostras de cinza volante não necessitaram de moagem devido ao reduzido tamanho das partículas, na forma em que os materiais foram recebidos. Já as amostras de escória foram submetidas a uma britagem manual prévia até que todo material fosse passante entre 2,4 mm; posteriormente foram submetidas à moagem em moinho planetário (*Fritsch, pulverisette*, Alemanha). O material moído foi dividido em duas alíquotas, uma para microscopia e outra para DRX. A Figura 4.1 apresenta um fluxograma esquemático do procedimento utilizado.

As outras amostras de materiais pozzolânicos artificiais e naturais foram pulverizados em moinho planetário, durante 20 minutos, sendo o material pulverizado utilizado para a DRX e FRX.

As amostras de clínquer utilizadas na fabricação do cimento em laboratório foram preparadas de acordo com procedimentos apresentados por Gobbo (2003). Após a amostragem de 30 kg de material, foi realizada a homogeneização e quarteamento, até a obtenção de 10 kg, que foi dividido em 10 alíquotas, sendo 1,0 kg submetidos a estudos por difração de raios-X e microscopia óptica de luz refletida. O material homogeneizado foi fragmentado até que todo material passasse na peneira de 2,4mm.

Figura 4.1: Fluxograma adotado para preparação das amostras de materiais de adição estudados.

Para a geração das amostras de cimentos em laboratório, foram utilizados quatro tipos de clínqueres, fosfogesso, dois tipos de calcário, duas cinzas volantes e duas escórias de alto forno.

Os clínqueres utilizados são provenientes de 3 diferentes fábricas, sendo a amostra F3 do município de Rio Branco do Sul (PR), amostras F1 e F2 de Ribeirão Grande (SP), e a amostra de clínquer de cimento branco (CB) proveniente de Pedro Leopoldo (MG). A amostra de fosfogesso utilizada se constitui de subproduto da fabricação de ácido fosfórico, e provem do município de Cajati (SP). Os calcários utilizados foram calcítico (C2) e com dolomita (C1), provenientes da Serra da Bodoquena (MS) e de Nobres (MT), respectivamente. As cinzas volantes são provenientes de termelétricas do Rio Grande do Sul, e as escórias de alto forno do município de Cubatão, SP.

Todos os materiais utilizados na composição dos cimentos foram identificados e quantificados através da DRX.

Para a composição das amostras de cimento com adição de calcário, foram utilizados os clínqueres F1, F2, F3 e CB, sendo que as amostras F1, F2 e CB foram compostas com o

calcário calcítico C2 e a F3 com o calcário com dolomita C1. Ressalta-se que as amostras foram compostas com 3% de fosfogesso e proporções de calcário de 2, 5, 8, 10 e 12%. A Tabela 4.2 apresenta a descrição das amostras de cimento compostas a partir das adições estudadas.

Tabela 4.2: Relação das amostras de cimento com adições preparadas em laboratório.

Tipo de cimento	Amostra	% em peso				
		Clínquer	Calcário		Fosfogesso	Total
			C1	C2		
Cinza	F1-02	95	2	-	3	100
	F1-05	92	5	-	3	100
	F1-08	89	8	-	3	100
	F1-10	87	10	-	3	100
	F1-12	85	12	-	3	100
	F2-02	95	2	-	3	100
	F2-05	92	5	-	3	100
	F2-08	89	8	-	3	100
	F2-10	87	10	-	3	100
	F2-12	85	12	-	3	100
	F3-02	95	-	2	3	100
	F3-05	92	-	5	3	100
	F3-08	89	-	8	3	100
	F3-10	87	-	10	3	100
	F3-12	85	-	12	3	100
Branco	CB-02	95	2	-	3	100
	CB-05	92	5	-	3	100
	CB-08	89	8	-	3	100
	CB-10	87	10	-	3	100
	CB-12	85	12	-	3	100

Buscando avaliar a influência da variação das proporções de fosfogesso na quantificação por difração de raios-X dos cimentos estudados, foram preparadas amostras com proporções de 3, 6 e 9% de fosfogesso, sendo utilizado o calcário C2 na proporção de 10%, juntamente com os clínqueres F1 e F2. A Tabela 4.3 apresenta a descrição das amostras de cimento compostas a partir das diferentes proporções de fosfogesso estudadas.

Tabela 4.3: Descrição das amostras de cimento compostas a partir das diferentes proporções de fosfogesso.

Tipo de cimento	Amostra	% em peso			
		Clínquer	Calcário C1	Fosfogesso	Total
F1	F1-3G	87	10	3	100
	F1-6G	84	10	6	100
	F1-9G	81	10	9	100
F2	F1-3G	87	10	3	100
	F1-6G	84	10	6	100
	F2-9G	81	10	9	100

O fluxograma da Figura 4.2 sumaria as proporções dos componentes na composição dos cimentos laboratoriais com variações nas proporções de calcário e fosfogesso.

As amostras de cimento artificiais com adições de cinza volante foram compostas com 2 tipos de clínquer, denominados de F1 e F3, sendo que no primeiro grupo as amostras tiveram as proporções em peso variando de 10 a 60%, sendo geradas 6 amostras e no segundo grupo as amostras variaram entre 10 e 50%, compondo 5 amostras. As com adições de escória de alto-forno também foram compostas com o clínquer F1 e F3, com as proporções variando de 10 a 60%, somando 6 amostras no caso do grupo F1 e para o grupo F3 as amostras foram compostas com 20, 40 e 60% de escória. Visando determinar a proporção de fase vítrea e proporções de cinza volante e escória nos cimentos com adições, as amostras foram preparadas amostras com 10% de fluoreto de lítio (LiF) como padrão interno.

Figura 4.2: Fluxograma de composição dos cimentos laboratoriais com variações nas proporções de calcário e fosfogesso.

Tabela 4.4: Relação das amostras de cimento com adições preparadas em laboratório.

Tipo de cimento	Amostra	% em peso								
		Clínquer	Cinza volante		Escória		Calcário		Fosfogesso	Total
			CV1	CV2	E1	E2	C1	C2		
Cinza volante	F1-CV10	82	10	-	-	-	5	-	3	100
	F1-CV20	72	20	-	-	-	5	-	3	100
	F1-CV30	62	30	-	-	-	5	-	3	100
	F1-CV40	52	40	-	-	-	5	-	3	100
	F1-CV50	42	50	-	-	-	5	-	3	100
	F1-CV60	32	60	-	-	-	5	-	3	100
	F3-CV10	82	-	10	-	-	-	5	3	100
	F3-CV20	72	-	20	-	-	-	5	3	100
	F3-CV30	62	-	30	-	-	-	5	3	100
	F3-CV40	52	-	40	-	-	-	5	3	100
	F3-CV50	42	-	50	-	-	-	5	3	100
Escória	F1-E10	82	-	-	10	-	5	-	3	100
	F1-E20	72	-	-	20	-	5	-	3	100
	F1-E30	62	-	-	30	-	5	-	3	100
	F1-E40	52	-	-	40	-	5	-	3	100
	F1-E50	42	-	-	50	-	5	-	3	100
	F1-E60	32	-	-	60	-	5	-	3	100
	F3-E20	72	-	-	-	20	-	5	3	100
	F3-E40	52	-	-	-	40	-	5	3	100
	F3-E40	32	-	-	-	60	-	5	3	100

O Fluxograma da Figura 4.3 ilustra a metodologia de composição das amostras com adições de cinza volante e escória de alto-forno.

Para a montagem do cimento, as amostras foram pesadas em balança analítica de quatro casas decimais e em seguida homogeneizadas em moinho de anéis vibratórios com recipiente de ágata pequeno (volume de 50 ml), por 20 minutos. Para a difração de raios-X as amostras foram prensadas manualmente em suporte de 27 mm de diâmetro (massa de amostra de 10 g), garantindo assim maior área para incidência do feixe de raios-X.

Figura 4.3: Fluxograma de composição dos cimentos laboratoriais com variações nas proporções de escória e cinza volante.

4.3 Análises realizadas

A Tabela 4.5 apresenta a súmula das análises realizadas para cada tipo de material estudado, as quais são descritas nos itens subsequentes. Todas as amostras foram submetidas a análises químicas, as quais foram efetuadas no laboratório de aplicação da Panalytical, situado no Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da EPUSP, junto ao LCT - Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Análises de distribuição granulométrica por difração à *laser* foram feitas somente nas amostras de materiais que já são produzidos na granulometria de aplicação industrial. A microscopia eletrônica de varredura foi realizada nas amostras de cinza volante visando à verificação da morfologia de suas partículas, materiais em que a área específica é de grande importância para suas reatividades pozolânicas. Foram utilizados os recursos analíticos do LCT-EPUSP.

Somente as escórias foram submetidas aos estudos por microscopia óptica de luz transmitida, aproveitando a metodologia praticada na indústria para a quantificação de fase vítrea, análises que foram efetuadas pelos laboratórios do grupo cimenteiro que forneceu as amostras.

As análises realizadas visaram fornecer proporções de fases por metodologias adicionais, em alguns casos tradicionais, para fins comparativos com os resultados DRX-Rietveld e validação da técnica.

A difração de raios-X é detalhada em item adicional, por envolver um desenvolvimento metodológico, onde são apresentadas todas as características de coleta dos difratogramas e do tratamento dos mesmos para a obtenção das informações de interesse ao estudo.

Tabela 4.5: Análises realizadas para cada tipo de material estudado.

Material	Análise Química (FRX)	Análise Granul. Laser(*)	Microscopia Óptica	MEV(**)	Difração de Raios-X	
					Análise Cluster	Método de Rietveld
Cinza Volante						
Escória de alto-forno						
Sílica ativa						
Cinza de palha de arroz						
Pozolanas						
Matérias-primas para elaboração de cimentos						
Clínquer para elaboração de cimentos						
Cimentos laboratoriais (com calcário e fosfogesso)						
Cimentos laboratoriais (com cinza volante e escória)						

(*) Análise Granulométrica à Laser;

(**) Microscopia Eletrônica de Varredura; e,

4.3.1 Determinação da Composição Química

As amostras foram analisadas em espectrômetro de fluorescência de raios X, *Axios Advanced*, marca *Panalytical*. O equipamento possui tubo de raios X de 4kW, sete cristais analisadores (LiF 200, 220 e 420, Ge, PE, PX1 e PX4) e 3 sistemas de detecção (detector de fluxo, detector selado de xenônio e cintilação). Utilizou-se o software *SuperQ* da *Panalytical* para as análises quantitativas.

Foram dosados os óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , CaO , SO_3 , Na_2O , K_2O , MnO e P_2O_5 , para amostras totais em pastilha fundida com tetraborato de lítio. Também foi realizada análise de PF (perda ao fogo), pesando-se $1,0 \pm (0,1 \times 10^{-4})$ g de amostra em cadinho de porcelana, tarado, e repesando-se o cadinho após permanecer em mufla por 1 h a 1050°C com resfriamento em dessecador.

4.3.2 Análises por Microscopia Óptica

Microscopia de luz transmitida – escória de alto forno

A microscopia óptica de luz transmitida foi aplicada no estudo da escória e teve como objetivo a verificação do grau de vitrificação e determinação do índice de refração das amostras. A análise foi desenvolvida na fração - 0,044 + 0,038 mm (-325 + 400 # *Tyler*) através da montagem de grãos imersos em álcool benzílico cujo índice de refração é 1,63, sendo que a fase vítrea das escórias básicas apresenta índice superior e das escórias ácidas inferior.

A metodologia para análise da escória de alto forno é detalhada no fluxograma da Figura 4.4.

Figura 4.4: Fluxograma da preparação de amostras de escória de alto-forno para análise por microscopia óptica de luz transmitida.

Após preparada a lâmina, as amostras foram analisadas em microscópio óptico de luz transmitida com aumento de 100 vezes, com recurso de polarização cruzada foi possível distinguir a fase vítrea da cristalina. A metodologia prescreve a observação de aproximadamente 500 grãos, sendo para cada grão realizada a estimativa dos percentuais de fase cristalina presente, considerando classes de 10, 20, 30, 50, 70, 90 e 100. A partir do resultado total, viabiliza-se a determinação do grau de vitrificação de cada amostra.

Características morfológicas e ópticas da escória, bem como dos demais compostos utilizados na fabricação de cimento Portland, são apresentadas na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Características para identificação por microscopia dos principais componentes do cimento Portland (NBR 5754, 1992).

Características	Clínquer	Escória	Gesso			Calcário
			Gipsita	Bassanita	Anidrita	
Morfologia	Agregados equidimensionais, pluriminerálicos, raramente monominerálicos	Grãos angulosos maciços, raramente alongados, com eventuais inclusões gasosas e sólidas.	Placóide, prismático, fibroso, compacto.	Compacto, fibroso.	Compacto, fibroso.	Agregados romboédricos, às vezes monocristalinos.
Cor	Cinza-acastanhado	Incolor	Branca a incolor	Branca a incolor	Branca a incolor	Branca a incolor
Diafaneidade	Translúcido	Transparente	Transparente a translúcida	Transparente a translúcida	Transparente a translúcida	Transparente
Grau de cristalização	Cristalizado	Vítreo, com eventuais inclusões cristalinas	Cristalizado	Cristalizado	Cristalizado	Cristalizado
Anisotropia	Anisótropo	Isótropo	Anisótropo	Anisótropo	Anisótropo	Anisótropo
Índice de Refração	Variado (+1,7)	~1,65	1,52 a 1,59	1,55 a 1,62	1,56 a 1,62	1,49 a 1,66 (calcita) e 1,50 a 1,68 (dolomita)
Birrefringência	-	Zero	0,010	0,044	0,028	0,172 a 0,190
Clivagem	Eventualmente presente	Ausente	Presente	Presente	Presente	Presente (romboédrica)
Fratura	Irregular	Concoidal	Irregular	Irregular	Irregular	Rara

Microscopia de luz refletida – clínquer Portland

A análise por microscopia óptica de luz refletida foi realizada em equipamento Nikon modelo *Optiphot* e as fotomicrografias foram obtidas numa câmera fotográfica digital Nikon modelo *Coolpix*, acoplada ao microscópio. A metodologia empregada foi a mesma utilizada pelo laboratório da ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland) e sugerida por Centurione (1993).

A fração granulométrica entre 0,6-2,4 mm foi utilizada na montagem de seção polida com 30 mm de diâmetro, com grãos embutidos em resina.

Análise microscópica qualitativa foi realizada para a descrição dos principais compostos do clínquer. Para análise quantitativa foram realizadas quatro contagens de 1.000 pontos por amostra com a ampliação de 400 vezes. Para a determinação das proporções de C_3A e C_4AF foram contados 500 pontos somente entre estes compostos, tendo sido utilizado o aumento de 1.000 vezes.

Aplicou-se ataque químico com uma solução de HNO_3 0,1% em etanol para a contagem dos silicatos, e para a visualização da fase intersticial o ataque foi realizado com uma solução de KOH (10%) + sacarose (10%) em água. Optou-se pela utilização de ataque químico com HNO_3 pelo fato de ser um ataque estrutural e colorimétrico ao mesmo tempo, permitindo diferenciar bem os compostos e as bordas dos cristais.

Para obtenção dos resultados quantitativos, os valores das contagens das fases foram multiplicados pelas densidades de cada uma e divididos pelo somatório de todos os resultados. Foram utilizadas as densidades apresentadas pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*).

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada com objetivo principal de visualizar a morfologia e textura das amostras de cinzas volante e pesada. As amostras foram montadas sobre o porta-amostra tal qual coletadas, sem redução granulométrica, para melhor visualização da sua superfície; as montagens do material foram feitas em fita de carbono dupla face. Em seguida, as amostras foram recobertas com uma película de platina e analisadas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo *Stereoscan 440*, marca *Leo*, e espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS), marca *Oxford (Inca)*, com detector de Ge.

4.3.4 Análises granulométricas

Esta etapa foi realizada para verificar a variação nas dimensões das partículas para as amostras de cinza volante e de microssilica. A distribuição do tamanho de partículas foi determinada através de análise por granulômetro de difração laser por via úmida, com utilização de álcool etílico (Analisador de Partículas *Malvern 3600Ec*).

4.4 Difração de raios-X

Para a preparação das amostras e análises por difração de raios-X foram utilizadas as facilidades do Laboratório de Aplicação da Panalytical e do LCT-EPUSP.

Para obtenção das informações importantes para o presente estudo, os difratogramas foram coletados em condições básicas previamente conhecidas da literatura e os mesmos foram tratados utilizando um programa de computação específico. Foi possível a realização de análises qualitativas, análises grupais (*cluster*) e análises quantitativas de proporções de amorfo pelo método de Rietveld com e sem padrão interno.

Numa etapa inicial foram estudadas as adições isoladamente (escória e cinza volante), onde foram determinadas as proporções de fase vítrea pelo método de Rietveld com utilização de padrão interno. As mesmas amostras foram submetidas à análises estatísticas combinatórias (análise grupal ou tipo *cluster*). Numa segunda etapa, foram analisados os cimentos laboratoriais com adição de calcário, bem como individualmente o gesso, calcário calcítico e clínquer utilizados, através do método de Rietveld. Paralelamente foram analisadas amostras de cimentos com adições de escória e cinza volante pelo método de Rietveld com padrão interno e também com o método de constante de *background*. As diferentes metodologias utilizadas serão detalhadas na sequência.

4.4.1 Obtenção dos difratogramas

Todas as análises de DRX foram realizadas no difratômetro Panalytical X-Pert Pro (com detector X'Celerator). Os difratogramas foram coletados com radiação de $\text{CuK}\alpha$, considerando-se como condições fixas o uso de spinner e as aberturas das fendas. O conjunto das fendas de espalhamento, divergência e recepção procuraram garantir que o feixe de raios-X estivesse dentro da área da amostra para toda a faixa angular estudada. As condições instrumentais são apresentadas na Tabela 4.7.

Para avaliar a calibração do equipamento, foram utilizadas amostras padrões tais como o silício metálico, óxido de cério e amostra fluorescente. O silício foi utilizado antes da coleta de cada grupo de amostras para avaliar a linearidade da óptica, onde os picos em $28,4^\circ$ e $55,6^\circ 2\theta$ eram avaliados. A amostra de óxido de cério foi utilizada para avaliar o perfil do pico difratométrico, como por exemplo, a assimetria que pode ser gerada em casos de divergência axial. Já a amostra fluorescente, foi aplicada para avaliar se a área incidente sobre a superfície da

amostra era a esperada, sendo utilizada também para avaliar a constância do feixe de raios-X sobre a amostra com uso de fenda divergente automática (ADS).

Tabela 4.7: Condições instrumentais de coleta dos difratogramas.

	Características
radiação	CuK α ($\lambda = 1,54186\text{\AA}$)
tubo	foco longo fino (<i>LFF</i>)
ângulo de <i>take off</i>	6°
voltagem no tubo	40 kV
corrente no tubo	40 mA
<i>spinner</i>	1 revolução/ s
fenda Soller	0,04 rad
fenda de divergência	FDS de ½°; ADS (10 mm)
fenda de espalhamento	1° (para FDS)
ângulo inicial (°2 θ)	5 (Argila) - 10 (restante)
ângulo final (°2 θ)	70
tempo/passo angular (s)	20 e 60s
passo angular (°2 θ)	0,02°
tempo de coleta	10 e 20 minutos

Os difratogramas dos materiais pozolânicos estudados foram coletados em 20 s/passos e 60 s/passos tanto para as amostras puras como para as amostras com padrões internos. As amostras puras foram utilizadas para realização de análises qualitativas e também para a aplicação da análise por agrupamento (análise tipo *cluster*) e o padrão interno foi adicionado para as quantificações.

As amostras de cimento com adições tiveram as coletas em tempos de 20s/passos, 60s/passos, e também com variação nas fendas (ADS e FDS), bem como variação na face de feixe de raios-X (*beam knife*-BK).

4.4.2 Análise qualitativa

A análise qualitativa compreendeu a identificação dos compostos presentes e também o agrupamento das amostras, através das análises estatísticas grupais.

4.4.2.1 Identificação dos compostos

A identificação dos compostos foi de importância fundamental para a escolha das estruturas adequadas para o refinamento pelo método de Rietveld e conseqüente análise quantitativa. Foi

realizada através do programa da *Panalytical (X-pert HighScore Plus*; versão 2.2d de 2008), no contexto do difratômetro utilizado, com os padrões difratométricos do ICDD (*International Center for Diffraction Data*) contidos em sua base de dados (PDF4, 2007).

Após a etapa de preparação do difratograma em que foram determinadas a linha de base (background) e as posições de picos, realizou-se a análise qualitativa, comparando o difratograma com a base de dados. Nesta etapa utilizou-se somente a base de dados de minerais e cimentos, o que propiciou a realização de uma busca mais criteriosa.

4.4.2.2 Método estatístico de análise por agrupamento (análise tipo cluster)

A análise grupal é feita a partir de um conjunto de métodos estatísticos, que identifica grupos de amostras que apresentam características similares. É uma análise de dados que visa ordenar diferentes objetos em grupos, de maneira que o grau de associação e semelhança entre dois objetos seja máximo quando pertencentes ao mesmo grupo, e mínimo quando pertencentes a grupos diferentes.

Trata-se de um recurso que pode ser usado para uma possível estruturação em bancos de dados, sem fornecer explicações e interpretações. Através da análise por diferentes algoritmos estatísticos, objetos são agrupados de acordo com similaridades definidas, não exigindo conhecimentos prévios dos dados, sendo assim, usado em fase exploratória de avaliação de dados.

A escolha dos algoritmos depende de um grupo de regras que servem como critério para agrupar ou separar itens, definido assim, medidas de distância entre eles. A seleção de algoritmos é feita pelo operador, cabendo a ele a escolha da melhor maneira de lidar com seus dados.

As medidas de distância podem se basear em uma única ou em múltiplas dimensões, como por exemplo: distância *Manhatan* que considera a média desses valores geométricos multidimensionais; distância *Chebychev* que distingue objetos quando se diferem em mais de uma dimensão, distância *Power*, que considera pesos baseados em dimensões ou proporções de objetos nos grupos etc. Definidas as medidas de distância, os agrupamentos podem ser formados. Os resultados obtidos pela análise grupal podem ser gerados a partir de algoritmos hierárquicos ou particionais.

A análise grupal dos difratogramas foi realizada através do software *X'Pert High Score Plus*, com a ferramenta denominada de “*cluster*”. Este método foi aplicado às amostras de cinza volante e de escória e adicionalmente às amostras de cimento com adições.

4.4.3 Análise quantitativa

As análises quantitativas foram aplicadas em diferentes tipos de materiais e técnicas. O método de Rietveld foi aplicado para análise quantitativa da amostra de clínquer, calcário e gesso, utilizados na montagem das amostras de cimento artificiais. O método de Rietveld juntamente com a utilização de padrão interno na quantificação de todos os materiais com presença de fase amorfa, tais como escória, cinza volante e também cimentos com adição de escória e cinza. No caso específico da cinza volante, aplicou-se o método de padrão externo e montagem de curva de calibração, para determinação da proporção de quartzo na amostra, visando à correlação do resultado com os obtidos por Rietveld. Um método adicional utilizado foi o de constante de *background*, utilizado para a determinação das proporções de fase amorfa em amostras de cimento com adição de escória e cinza volante.

4.4.3.1 Método do Padrão Interno – Determinação de porcentagem de amorfo

Visando à seleção do padrão interno mais adequado para o estudo, foram estudados diferentes tipos, aplicados em 3 materiais de estudo: escória de alto forno, cinza volante e sílica ativa. Entre os padrões internos estudados, destacam-se: LiF (griceíta), ZnO (zincita), CaF_2 (fluorita), Al_2O_3 (coríndon), TiO_2 (anatásio) e Cr_2O_3 (escolaíta). Os resultados obtidos neste estudo são detalhados em Gobbo et al (2007a). A Figura 4.5 apresenta difratogramas obtidos de cada um dos padrões internos utilizados neste estudo.

A Tabela 4.8 apresenta o início e fim do halo de amorfismo de alguns dos materiais estudados, bem como a densidade de cada tipo.

Tabela 4.8: Informações obtidas a partir dos difratogramas das amostras estudadas e também densidades dos materiais de adição.

Material	Início do Halo ($^{\circ}2\theta$)	Fim do Halo ($^{\circ}2\theta$)	Densidade (g/cm^3)
Escória básica	21	38	2,9
Escória ácida	21	35	2,9
Cinza volante	15	31	2,2
Cinza pesada	15	31	2,3

A Tabela 4.9 apresenta informações extraídas destes padrões, tais como a contagem máxima (intensidade), largura a meia altura, altura e área do pico, número de picos que representam intensidade relativa superior a 10% e também o número de picos entre 15 e $35^{\circ}2\theta$, intervalo onde normalmente se encontra o halo de amorfismo para os materiais de interesse.

Figura 4.5: Difratomogramas dos padrões internos estudados.

Tabela 4.9: Informações obtidas a partir dos difratogramas dos padrões internos.

Padrão Interno	Pico Principal (°2θ)	I (Intensidade - counts)	Largura a meia altura FWHM (°2θ)	Área líquida (counts ²)	Altura da linha de base (Background) - counts	Número de picos com "I" superior a 10% relativos	Número de picos entre 20 e 35°2θ	Sistema Cristalino	Densidade (g/cm ³)
LiF	44,94	81034	0,25	24266	914	3	0	Cúbico	2,64
TiO ₂	27,45	23860	0,13	3666	3666	12	2	Tetragonal	4,25
ZnO	36,25	93767	0,14	15068	899	9	2	Hexagonal	5,68
Al ₂ O ₃	43,33	21374	0,20	4802	657	14	2	Romboédrico	3,98
CaF ₂	28,26	14342	0,26	4733	847	4	1	Cúbico	3,18
Cr ₂ O ₃	33,59	11893	0,14	1853	307	11	2	Romboédrico	5,23

O fluoreto de lítio foi escolhido como padrão interno a ser utilizado em todas as amostras principalmente pelo fato de não apresentar picos com sobreposição aos das fases presentes nos materiais de estudo, por apresentar poucos picos no halo de amorfismo, e por pertencer ao sistema cristalino cúbico, o que torna o refinamento de sua estrutura cristalina mais simples, além de apresentar coeficiente de absorção similar à dos materiais em estudo.

4.4.3.2 Refinamento pelo Método de Rietveld

Para a aplicação do refinamento pelo método de Rietveld e obtenção de resultados quantitativos dos compostos dos diferentes materiais foi necessária a prévia compilação de

dados relacionados às estruturas dos constituintes presentes além da seleção de um programa computacional adequado.

Seleção dos dados estruturais

A escolha dos dados de estruturas cristalinas dos compostos envolvidos é de grande importância para a exatidão dos resultados quantitativos. Através da pesquisa ao ICSD e de tabelas internacionais para cristalografia foram selecionados dados estruturais dos compostos presentes nas cinza volante e escória, bem como compostos presentes no calcário e também no gesso. Para o estudo quantitativo do clínquer Portland foram utilizadas estruturas cristalinas apresentadas por Gobbo (2003). Uma súmula é apresentada na Tabela 4.10, com os parâmetros de cela, sistema cristalino, grupo espacial, e código ICSD de cada cela unitária utilizada, sendo que as posições atômicas utilizadas são apresentadas no Anexo 1.

Tabela 4.10: Características gerais das estruturas dos compostos utilizadas nas análises de cinza volante e escória de alto forno.

Material	Composto	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (°)	Volume	Sistema cristalino	Grupo espacial
Escória	Akermanita	7,72	7,72	4,92	90	798,01	Tetragonal	P1-
	Gehlenita	7,74	7,74	5,05	90	303,13	Tetragonal	P4-21m
	Merwinita	9,30	5,31	13,23	92,16	663,35	Monoclínico	P1 21/c1
	Wolastonita	6,85	6,85	19,64	89,97	798,01	Triclínico	P4-21m
	Quartzo	4,89	4,89	5,49	90	113,69	Hexagonal	P 31 21
	Anortita	8,19	12,88	12,93	81,03	1342,04	Triclínico	P-1
	Maghemita	8,39	8,39	8,27	90	581,81	Tetragonal	P41 21 2
Cinza volante	Mulita	7,58	7,68	2,89	90	168,01	Ortorrômboico	P b a m
	Quartzo	4,89	4,89	5,49	90	113,69	Hexagonal	P 31 21
	Grafite	2,46	2,46	6,72	90	35,32	Hexagonal	P 63 m c
	Hematita	5,04	5,04	13,75	90	301,98	Hexagonal	R-3 c
	Magnetita	4,03	4,03	4,03	90	65,38	Cúbico	F m -3 m
	Rutilo	4,59	4,59	2,96	90	62,45	Tetragonal	P 42/mnm

Os dados cristalográficos das estruturas lançados no software *X'Pert High Score Plus*, possibilitaram a visualização tridimensional das celas unitárias de cada cristal cuja estrutura foi utilizada. Os difratogramas teóricos das estruturas de cada fase estudada também foram obtidos possibilitando a verificação dos picos de maior intensidade para cada material. Na seqüência são detalhadas as fases componentes da escória e cinza volante.

A Prancha 4.1 apresenta esquemas tridimensionais das celas unitárias dos principais compostos presentes nas cinza volante.

Prancha 4.1: Visualização em 3D das celas unitárias das principais fases presentes na cinza volante (à esquerda) e os seus respectivos difratogramas calculados (à direita).

A Prancha 4.2 apresenta imagens tridimensionais das celas unitárias dos principais compostos presentes na escória (à esquerda) e os seus respectivos difratogramas teóricos (à direita).

Prancha 4.2: Visualização em 3D das celas unitárias das principais fases presentes na escória (à esquerda) e os seus respectivos difratogramas teóricos (à direita).

Programa computacional

Foi aplicado o software *X'Pert HighScore Plus* da *Panalytical* (versão 2.2d de 2008), que funciona em ambiente *Windows* e é bastante difundido em laboratórios de instituições de pesquisa e atualmente em empresas que visam controle de qualidade de processos industriais.

Refinamento de Estrutura

Os refinamentos foram realizados por etapas para melhor acompanhamento dos resultados e verificação da influência de cada parâmetro refinado. O valor de GOF (*Goodness of Fitting*) e os gráficos obtidos a cada dez ciclos foram os parâmetros basicamente utilizados para verificação da qualidade.

Para se iniciar o refinamento de cada amostra, foi realizada a inserção dos dados de estruturas cristalinas das fases previamente identificadas (parâmetros de cela, posições atômicas, grupo espacial). A análise qualitativa é de fundamental importância para a escolha das estruturas cristalinas mais coerentes com as fases presentes na amostra, assim como o conhecimento das posições dos picos de cada estrutura utilizada no refinamento, buscando assim identificar as possíveis sobreposições de picos, que deverão ser acompanhadas graficamente durante o refinamento com a finalidade de obter o melhor ajuste possível. A Figura 4.6 ilustra um exemplo de sobreposição de picos para uma amostra de cinza volante, onde se verifica que entre os ângulos 26 e 27°2 θ são encontrados picos importantes e de maior intensidade de três fases (grafita, mullita e quartzo) sobrepostos.

A Figura 4.7 apresenta um fluxograma esquemático das etapas de refinamento adotadas para uma amostra qualquer dentre as estudadas, procedimento que se mostrou o mais adequado e com melhores resultados de refinamento (GOF e avaliação gráfica) nas diversas amostras testadas neste estudo. O procedimento apresentado teve pequenas variações para se adaptar às características de cada tipo de amostra.

Os refinamentos se iniciaram com a função de “linha de base” (*background*), com a constante do difratômetro “*zero shift*” e com o fator “escala” ativado ao mesmo tempo. A segunda etapa se constituiu no refinamento da cela unitária das fases principais. Ao término de cada ciclo de refinamento, novos valores foram gerados, tanto para os parâmetros de cela como para constantes do difratômetro.

A terceira etapa de refinamento consistiu no refinamento das celas unitárias das fases menores. Na quarta etapa foi realizado o refinamento do perfil de pico somente para as fases

em proporções acima de 5%, parâmetro que utiliza a função Gaussiana e Lorentziana. A última etapa se constitui do refinamento da orientação preferencial somente para os compostos que tendem a orientar-se segundo um mesmo plano cristalográfico.

Para um mesmo difratograma foram realizados vários refinamentos que mostraram resultados idênticos. Por ser uma técnica constituída de algoritmos matemáticos, não se espera dificuldades de reprodutibilidade desde que utilizados os mesmo parâmetros de refinamento.

Figura 4.6: Exemplo de sobreposição de picos para uma amostra de cinza volante - picos importantes e de maior intensidade de três fases (grafita, mullita e quartzo).

Após o refinamento do *Zero Shift* e do *Background*, observa-se um ajuste da linha de base entre os padrões observados e calculados (Prancha 4.3-a). O ajuste do *Zero Shift* não é nítido, pois existe uma diferença muito pequena entre a posição observada dos picos e a posição dos mesmos nas estruturas utilizadas. Isto se deve ao bom ajuste da óptica do equipamento e também à adequada preparação da amostra (superfície de amostra plana e contínua em relação ao porta-amostra).

No refinamento dos cimentos com adições, refinou-se a orientação preferencial da calcita e gipsita, bem como os perfis de picos dos mesmos. No cimento com adição de cinza volante, foi utilizada a mesma metodologia adotada para o refinamento de um clínquer, somado ao refinamento de uma cinza volante, como exemplificado anteriormente. Somente o refinamento da cinza volante foi ilustrado por se tratar de um exemplo que apresenta maiores complexidades como problemas de orientação preferencial e sobreposição de picos.

Figura 4.7: Fluxograma esquemático de etapas de refinamento sugerida para aplicação do método de Rietveld em cimentos.

Nas Pranchas 4.3 e 4.4 são apresentados passo a passo gráficos de refinamento de uma amostra de cinza volante com 10% de padrão interno (LiF); trata-se de um exemplo bem representativo do universo de amostras estudadas nesta tese. Após o término do refinamento, foi inserido no programa o valor percentual do composto utilizado como padrão interno, possibilitando o recálculo e obtenção dos percentuais de fase amorfa (vítrea) e fases cristalinas presentes, com o padrão interno excluído dos cálculos. Este caso apresentado é válido para exemplificar um refinamento de amostra com ou sem padrão interno e com ou sem fase amorfa presente.

Prancha 4.3: Etapas do refinamento por Rietveld numa amostra de cinza volante que apresenta fase amorfa; parâmetros refinados: (a) Zero Shift e Linha de base, (b) Fator escala e (c) Cella unitária.

Prancha 4.4: Etapas do refinamento por Rietveld na amostra de cinza volante - parâmetros refinados: (d) Perfil de Pico, (e) Assimetria e (f) Orientação Preferencial.

Após o refinamento do “fator escala”, notou-se um ajuste com relação às intensidades relativas dos picos das fases presentes na amostra (Prancha 4.3-B). Um melhor ajuste foi obtido quando realizado refinamento da “cela unitária” para todas as fases ao mesmo tempo, o que pode ser observado no detalhe da Prancha 4.3-cC

Durante o refinamento do “perfil de pico” do quartzo e da mullita, fases predominantes na amostra, observou-se um nítido ajuste dos picos principais sobrepostos (entre 26 e 27°2 θ), onde os picos de grafita, mullita e quartzo encontram-se sobrepostos (Prancha 4.4-E). As últimas etapas do refinamento neste exemplo se deram com o parâmetro de “assimetria” aplicado ao quartzo, também relacionado ao perfil de pico (Prancha 4.4-E) e finalmente o refinamento de “orientação preferencial” da grafite (Prancha 4.4-F).

Com o refinamento finalizado (Figura 4.8), a porcentagem real do padrão interno foi informada ao software (10%) e automaticamente a mesma foi eliminada da lista de fases presentes na amostra e o valor de teor de fase vítrea (amorfo) é apresentado. Notou-se uma ótima sobreposição entre o difratograma observado (vermelho) e o calculado (azul) e um indicador estatístico (GOF) baixo: 3,6.

Figura 4.8: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld para amostra de cinza volante.

CAPÍTULO V - RESULTADOS OBTIDOS

Este capítulo está estruturado por tópicos referentes a cada tipo de material estudado, compreendendo as pozolanas naturais e artificiais, as matérias-primas de composição de cimentos e os cimentos artificiais estudados, com adição de calcário, cinza volante e escória.

Inicialmente são abordados os resultados da caracterização química e morfológica dos compostos para o conjunto das amostras de adições ao cimento envolvidas no estudo, que habilitaram ao entendimento de aspectos observados na difração de raios-X.

A caracterização química se apoiou exclusivamente nas análises químicas por fluorescência de raios-X. A caracterização morfológica foi realizada através da microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, com a aplicação de uma destas técnicas ou de ambas em função das feições de cada tipo de material.

Os resultados por difratometria de raios-X e método de Rietveld são apresentados para cada material estudado, seja no texto ou nos anexos, para visualização da qualidade dos refinamentos realizados.

5.1 Adições

Neste item são apresentados resultados obtidos no estudo de materiais com fase amorfa que são possíveis constituintes do cimento Portland, tais como cinza volante, escória de alto forno, sílica ativa, cinza de casca de arroz e rochas contendo fase vítrea, o qual deu embasamento para estudar os cimentos com adições produzidos em âmbito nacional.

5.1.1 Cinza volante

Embora cinza volante seja o termo genericamente aplicado a subprodutos de termelétricas, num processo de geração de energia térmica existem como subprodutos as cinzas volantes e as cinzas pesadas, que podem apresentar por sua vez características distintas quanto à forma e composição.

Em análise visual para o conjunto das 12 amostras de cinzas estudadas, verificou-se que as amostras com teores mais reduzidos em Fe_2O_3 apresentaram coloração mais clara; as de

coloração mais escura foram as amostras de cinza pesada. Com base nas diferenças de cores foram selecionadas algumas amostras típicas para caracterização da composição química (fluorescência de raios-X), da morfologia (MEV-EDS) e da distribuição granulométrica (difração laser), bem como para a identificação de fases componentes.

5.1.1.1 Composição química e morfologia

As cinzas volantes analisadas apresentaram variações nas proporções de Al_2O_3 (17,5 a 26,6%) e SiO_2 (59,9 a 70,6%). Ressalta-se, no entanto, que a amostra de cinza pesada apresentou teores mais elevados de Fe_2O_3 (11,1%) e mais reduzidos de Al_2O_3 (17,5%). Todas as amostras apresentaram teores de TiO_2 entre 1 e 1,5% e MgO próximos à 0,5%, com pequena variação; teores de álcalis mais elevados puderam ser observados na amostra F6. Os resultados obtidos por FRX são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Composição química das amostras de cinzas volantes (% em peso)

Amostra	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
F2 Copesul	0,18	0,41	23,8	65,1	0,06	0,32	1,34	2,95	1,36	0,02	4,25
F4 Gerasul	0,15	0,42	26,6	63,0	0,07	0,46	1,31	2,44	1,5	0,02	3,94
F6 Lacerda	0,39	0,57	25,6	59,9	0,12	-	3,14	1,28	1,8	0,02	6,82
F9 Gerasul Pesada	0,09	0,53	17,5	63,8	0,1	0,23	1,48	3,71	1,07	0,08	11,1
F10 Riocel	0,11	0,41	18,1	69,9	0,07	0,31	1,52	3,25	1,45	0,02	4,7
F12 Candiota	0,19	0,63	19,2	70,6	0,06	0,23	2,02	0,94	1,06	0,03	4,91

Nota: (-) abaixo do limite de detecção.

Foi verificada a distribuição granulométrica por difração laser para algumas das cinzas estudadas, que apresentaram dimensão inferior a $100\mu\text{m}$, com cerca de 30% das partículas em diâmetro inferior a $10\mu\text{m}$, como pode ser observado nos gráficos de distribuição granulométrica da Figura 5.1.

Figura 5.1: Gráfico de distribuição granulométrica das amostras de cinzas volantes por difração laser.

Ao MEV (microscópio eletrônico de varredura) verificou-se alguma diferenciação morfológica nas partículas componentes das cinzas volantes e pesadas. Nas primeiras observou-se predominância de cenosferas isoladas, com tendência a superfície lisa e frequência de cenosferas ocas mais frágeis apresentando paredes fragmentadas (Prancha 5.1). Na cinza pesada estudada as cenosferas se mostraram mais aglutinadas, com aspecto fundido, por vezes com recobrimento por pequenas placas triangulares e hexagonais, como ilustrado nas fotomicrografias da Prancha 5.2.

Verificou-se através do EDS a presença de cenosferas compostas por óxidos de ferro em ambas as amostras, nas imagens 1 e 4 da Prancha 5.1. No entanto, as análises com elétrons retro-espalhados possibilitaram a identificação de uma crosta enriquecida no elemento ferro, podendo ser verificadas nas imagens 3 e 4 da Prancha 5.2.

Observou-se, com a utilização de detetor EDS acoplado ao MEV a presença de cenosferas de óxido de ferro nas cinzas leves, normalmente de granulação mais fina, as quais se destacam por uma cor mais branca nas imagens 1 e 4 da Prancha 5.1. As cenosferas da cinza pesada podem apresentar crostas de recobrimento por uma substância contendo Fe como evidenciado nas fotomicrografias 2, 3 e 4 da Prancha 5.2.

Prancha 5.1: Imagens de cinzas volantes ao MEV. 1, 2 e 4 – imagens com elétrons retroespalhados, 3 – imagem com elétrons secundários.

Prancha 5.2: Imagens da amostra de cinza pesada proveniente da termelétrica Gerasul ao MEV. 1 – imagem com elétrons secundários, 2 e 3 – imagem com elétrons retroespalhados, 4 – detalhe da imagem 3.

5.1.1.2 Difração de Raios-X

Nas amostras de cinzas volantes submetidas a identificação das fases foram encontrados os seguintes compostos: mulita, quartzo, hematita, magnetita e grafita. Nas amostras de cinzas pesadas, foram encontradas praticamente as mesmas fases, porém com a presença da cristobalita- β (de alta temperatura) também.

Na Figura 5.2 fica nítida a diferença entre os difratogramas das amostras de cinza volante e os de cinza pesada; na qual a seta apresentada ilustra o pico característico da cristobalita de maior intensidade e sem sobreposição de outros picos ($21,8^\circ\theta$).

Figura 5.2: Sobreposição de difratogramas de cinzas volantes e cinzas pesadas – nota-se a presença de dois picos característicos da cristobalita beta

Através da análise por agrupamento (análise tipo *cluster*) aplicada aos difratogramas foi possível separar as amostras por similaridade. Foram utilizadas amostras puras, sem presença de padrão interno. O dendrograma obtido pela análise combinatória com agrupamento hierárquico é apresentado na Figura 5.3. O algoritmo de medida de distância utilizado foi o Euclidiano, com método de agrupamento “*average linkage*”. Utilizando-se um *cut-off* manual, foram obtidos 4 grupos (*clusters*).

Figura 5.3: Dendrograma das amostras de cinzas volantes obtido pela análise por agrupamento (amostra versus nível de agrupamento).

Após o refinamento pelo método de Rietveld, foram obtidos os gráficos, como apresentados nas Figuras do Anexo 2. Nestes gráficos podem ser observados resultados de teores das fases cristalinas e da porção de fase amorfa.

Exemplos de refinamentos das amostras F5 (cinza volante) e F8 (cinza pesada) são apresentados na Figura 5.4. Ambos refinamentos apresentaram gráficos de diferença entre difratograma calculado e observado muito próximos de uma reta e o indicador estatístico GOF abaixo de 3,0.

Figura 5.4: Difratogramas com gráficos de refinamento – (a) cinza volante F5; (b) cinza pesada F8

Os resultados de proporção de fase amorfa apresentados no refinamento não são os valores reais, pois se deve lembrar que foram inseridos 10% de um padrão interno (LiF). Para tal, foi subtraído 10% do total e redistribuído para todas as demais fases, possibilitando a obtenção dos resultados apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Composição mineralógica das cinzas volantes, por DRX-Rietveld (% em peso)

Am.	Minerais (% em peso)										
	Mulita	Quartzo	Grafit.	Hemat.	Magn.	Magh.	Calcita	Rutilo	Anat.	Brook	Amorfo
F1	10,6	16,3	2,3	0,1	0,3	0,4	-	-	-	-	69,9
F2	21,3	15,9	2,3	0,1	-	0,2	0,2	-	-	-	59,7
F3	21,0	17,0	3,0	0,1	0,1	0,2	-	-	-	-	58,6
F4	23,9	23,0	3,1	0,1	-	-	-	-	-	-	49,9
F5	16,4	26,2	2,4	0,4	-	-	-	0,4	0,8	-	53,2
F6	22,9	11,2	2,7	0,2	0,1	0,2	-	-	-	-	62,7
F7	23,7	11,2	1,8	0,3	0,1	0,4	-	-	-	-	62,4
F8	17,2	15,0	3,4	0,7	0,2	0,4	0,3	-	-	0,9	61,7
F9	15,4	19,3	2,7	0,7	0,3	0,9	-	-	-	2,2	58,4
F10	15,0	18,0	2,2	0,1	-	0,3	0,4	-	-	-	63,9
F11	18,7	17,9	2,3	0,1	-	0,2	-	-	-	-	60,9
F12	15,6	22,1	3,1	0,1	-	0,2	-	-	-	-	58,9

Graf.=Grafito;Hemat.=Hematita;Magn=Magnetita;Magh=Maghemita;Anat=Anatásio;Brook=Brookita

5.1.2 Escória de alto forno

As 17 amostras de escórias estudadas foram submetidas a análises químicas (fluorescência de raios-X que habilitaram a determinação do grau de basicidade (CaO/SiO_2). O grau de vitrificação das amostras foi determinado por microscopia óptica de luz transmitida nos laboratórios da empresa que forneceu as amostras.

5.1.2.1 Composição química e grau de vitrificação

As escórias apresentaram proporções de 70 a 80% de $\text{CaO}+\text{SiO}_2$, com grau de basicidade que variou de 0,60 a 1,28.

Tabela 5.3: Composição química das amostras de escórias (% em peso)

Am.	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	LOI	CaO/SiO ₂
S1	0,2	9,8	12,6	33,6	2,5	0,4	39,5	0,6	0,3	0,3	-	1,17
S2	0,2	10,0	12,3	33,8	2,5	0,4	39,2	0,7	0,3	0,4	-	1,16
S3	0,2	9,7	12,4	33,4	2,5	0,5	39,6	0,6	0,4	0,4	-	1,19
S4	0,2	9,8	12,6	33,7	2,4	0,4	38,9	0,7	0,4	0,4	0,2	1,15
S5	0,2	10,0	12,7	33,9	2,6	0,4	38,5	0,6	0,3	0,4	0,1	1,14
S6	0,2	10,2	12,6	34,3	2,6	0,4	37,7	0,6	0,3	0,5	0,3	1,10
S7	0,2	7,3	11,6	33,1	2,2	0,5	40,1	3,2	0,5	0,8	0,3	1,21
S8	0,2	7,3	11,5	33,7	2,6	0,4	41,1	2,2	0,4	0,3	-	1,22
S9	0,2	6,9	11,1	33,3	2,6	0,4	42,4	2,0	0,4	0,4	-	1,28
S10	0,2	7,6	10,3	34,2	2,3	0,4	43,0	0,7	0,6	0,4	-	1,26
S11	0,3	1,6	9,0	43,6	0,5	2,7	37,2	0,5	0,1	4,0	-	0,85
S12	0,3	1,5	9,2	43,6	0,3	3,2	37,4	0,7	0,1	3,1	-	0,86
S13	0,2	1,6	9,2	46,2	0,4	3,8	32,2	0,7	0,2	2,5	2,6	0,70
S14	0,2	1,7	9,7	47,4	0,4	3,2	32,5	0,6	0,1	3,7	-	0,69
S15	0,2	1,6	10,1	45,8	0,4	3,0	34,5	0,6	0,1	3,0	-	0,75
S16	0,2	1,9	8,6	43,6	0,3	2,6	26,3	0,5	0,5	15,0	-	0,60
S17	0,2	1,5	8,3	47,2	0,4	2,8	33,4	0,5	0,1	3,8	1,2	0,71

Nota: Análises por fluorescência de raios-X; (nd) não detectado. Elementos traços: F (0,16 na amostra Usiminas); P₂O₅ (nd-0,08); Cl (nd-0,06); Rb₂O (nd-0,01); Y₂O₃ (0,01-0,02); ZrO₂ (0,02-0,05); BaO (0,04-0,23).

A microscopia óptica de luz transmitida possibilitou a obtenção de resultados qualitativos, através da identificação da basicidade das amostras com determinação do índice de refração. A quantificação dos teores de vidro foram obtidas através da contagem ao microscópio óptico segundo metodologia apresentada, resultados estes fornecidos junto com as amostras.

A Tabela 5.4 apresenta os resultados qualitativos e quantitativos obtidos, bem como a relação CaO/SiO₂ e também diferentes índices de hidraulicidade (normas Alemã e Brasileira).

Verificou-se que as amostras apresentaram porcentagens de vidro calculadas por microscopia óptica variando entre 43 e 76 para as escórias ácidas e entre 87 e 99 para as escórias básicas. O grau de basicidade/acidez das amostras estudadas por microscopia óptica coincide com o valor obtido pelo método indireto na relação CaO/SiO₂.

Tabela 5.4: Resultados qualitativos e quantitativos de escórias obtidos por microscopia óptica de luz transmitida apresentados juntamente a CaO/SiO₂ e Índices de Hidraulicidade

Amostra	n	Básica/Ácida	% em massa de vidro (m)	CaO/SiO ₂	IH* Alemanha	IH** Brasil
S1	>1,64	Básica	87,3	1,17	1,27	1,84
S2	>1,64	Básica	88,7	1,16	1,27	1,82
S3	>1,64	Básica	89,0	1,19	1,28	1,85
S4	>1,64	Básica	90,1	1,15	1,26	1,82
S5	>1,64	Básica	90,2	1,14	1,25	1,81
S6	>1,64	Básica	90,8	1,10	1,22	1,77
S7	>1,64	Básica	93,9	1,21	1,25	1,78
S8	>1,64	Básica	99,2	1,22	1,26	1,77
S9	>1,64	Básica	99,2	1,28	1,30	1,82
S10	>1,64	Básica	94,9	1,26	1,32	1,78
S11	<1,62	Ácida	62,1	0,85	0,84	1,09
S12	<1,62	Ácida	69,4	0,86	0,84	1,10
S13	<1,62	Ácida	70,4	0,70	0,70	0,93
S14	<1,62	Ácida	53,3	0,69	0,69	0,93
S15	<1,62	Ácida	76,3	0,75	0,75	1,01
S16	<1,62	Ácida	61,8	0,60	0,63	0,84
S17	<1,62	Ácida	43,7	0,71	0,71	0,91

n=índice de refração; (m)=microscopia; IH-Índice de Hidraulicidade. (*)IH=[CaO+MgO+(1/3Al₂O₃)]/[SiO₂+(2/3xAl₂O₃)];

(**)IH=(CaO+MgO+Al₂O₃)/SiO₂

(-) Amostras em andamento

5.1.2.2 Difração de raios-X

Foram identificados principalmente akermanita e merwinita nas amostras básicas enquanto nas amostras ácidas verificou-se a presença de gehlenita, wollastonita e quartzo, além de outros minerais presentes em proporções menores, os quais são apresentados na Tabela 5.5.

Através da análise por agrupamento foi possível separar as amostras por grupos cujos difratogramas eram similares. O dendrograma obtido pela análise combinatória com agrupamento hierárquico é apresentado na Figura 5.5. O algoritmo de medida de distância utilizado foi o Euclidiano, com método de agrupamento “*average linkage*”. Utilizando-se um nivelador de agrupamento manual, foram separados em dois grandes grupos de amostras, sendo um dos grupos contendo às escórias ácidas e outro grupo as escórias básicas, correspondendo as resultados obtidos por microscopia e índice de basicidade.

Figura 5.5: Dendrograma das amostras de escórias obtido pela análise por agrupamento (clustering).

Na Figura 5.6 são apresentados dois gráficos de refinamento, sendo o primeiro de uma escória básica e o segundo de uma escória ácida. Os exemplos foram escolhidos por representarem dois extremos com respeito ao halo de amorfismo. Na amostra de escória básica verifica-se um halo mais pronunciado (S5) em relação ao exemplo da amostra de escória ácida (S14).

Figura 5.6: Difratomogramas com gráficos de refinamento – (a) escória básica S5; (b) escória ácida S14

Os resultados quantitativos incluindo teores de fase amorfa e fases cristalinas são apresentados na Tabela 5.5. A Tabela está dividida entre amostras básicas (de S1 a S10) e ácidas (de S11 a S17).

Tabela 5.5: Composição mineralógica das escórias de alto forno baseado no método de Rietveld (% em massa)

Amostra	Minerais (% em peso)								
	Mervin.	Gehlen.	Akerm.	Wollast.	Quartzo	Coesita	Anortita	Magh.	Amorfo
S1	0,7	-	-	-	-	2,2	-	-	97,1
S2	0,7	-	-	0,7	-	0,8	-	-	97,8
S3	1,4	-	0,7	-	-	0,9	-	-	97,0
S4	1,1	-	0,6	-	-	-	-	-	98,1
S5	1,2	-	0,4	-	-	1,1	-	-	97,2
S6	0,1	-	-	-	-	1,4	-	-	98,4
S7	0,7	-	0,6	-	-	-	-	-	98,7
S8	0,1	-	0,4	-	-	-	-	-	99,4
S9	-	-	0,4	-	-	0,6	-	-	99,0
S10	0,6	-	-	-	-	-	-	-	99,4
S11	-	1,0	1,6	-	3,9	-	2,7	0,6	90,4
S12	-	0,4	0,3	3,9	3,0	-	-	-	92,3
S13	0,3	0,4	-	7,0	5,8	-	-	-	86,3
S14	-	0,6	-	11,4	5,4	-	-	-	82,6
S15	-	1,0	0,2	2,9	6,8	-	-	-	89,1
S16	0,3	0,6	1,2	4,4	4,8	-	-	0,2	88,4
S17	-	2,0	-	13,3	8,3	-	-	-	76,1

Merv.=Mervinita; Geh=Gehlenita; Aker=Akermanita; Wol=Wollastonita; Anort=Anortita; Magh=Maghemita.

Correlações entre os resultados das proporções de fases obtidos por microscopia e DRX-Rietveld são apresentadas na Figura 5.7. O gráfico A apresenta uma boa correlação entre os teores de fase vítrea obtidos por microscopia e os teores de fase amorfa obtidos por DRX ($R^2=0,91$); o gráfico B apresenta uma correlação entre os teores de fase amorfa (DRX) e a relação CaO/SiO_2 ($R^2=0,79$). Os gráficos C e D apresentam correlações mesmo após separação dos grupos de amostras em básicas e ácidas respectivamente ($R^2= 0,74$ e $0,70$).

O mineral coesita, polimorfo do quartzo de alta pressão e temperatura, formado em crateras de impacto ou eclogitos de alta pressão não deveriam ser encontrados nas escórias. No entanto, por não ter sido encontrada outra estrutura cristalina correspondente aos mesmos picos identificados nas amostras, optou-se por utilizar a estrutura da coesita na quantificação. Avaliando os resultados na Tabela 5.5, notou-se que a coesita foi quantificada somente nas escórias onde o quartzo não estava presente. Desta forma, sugere-se que estudos mais

detalhados e com auxílio de outras técnicas analíticas em paralelo sejam efetuados para explicar a presença deste mineral nas amostras.

Figura 5.7: Correlação – teor de vidro na escória por contagem de pontos, CaO/SiO₂ e teor de amorpho por Rietveld

5.1.3 Outras adições

Os estudos realizados em amostras de pozolanas artificiais e naturais tiveram como objetivo principal a avaliação expedita das características de adições empregadas na indústria do cimento e incluíram basicamente a determinação de composição química e análises qualitativas com identificação das principais fases cristalinas presentes. A difratometria de raios-X possibilitou também a comparação entre materiais com diferentes halos de amorfismo, indicativos da proporção de material não cristalino presente nas amostras.

Entre as pozolanas naturais estudadas, encontram-se amostras de diatomita, vidro vulcânico e mistura de cinzas e tufos vulcânicos, sendo que as pozolanas artificiais estudadas foram a metacaulinita, as cinzas de casca de arroz e a sílica ativa. As amostras de diatomita, vidro vulcânico e metacaulinita foram coletadas e fornecidas pelo coordenador do projeto Projeto FAPESP 03/06259-4.

A Tabela 5.6 apresenta os resultados de composição química de diferentes pozolanas artificiais estudadas.

Tabela 5.6: Composição química de diferentes pozolanas artificiais estudadas.

Amostra	% em peso												
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ⁻	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	TR.
Metacaulim ECC	0,11	0,26	39,9	56,7	0,12	0,05	0,03	2,14	0,05	0,02	0,01	0,57	0,04
Metacaulim Lab	0,21	0,21	41,2	55,1	0,14	0,14	0,12	0,31	0,00	1,56	0,00	0,99	0,06
CCA500	0,17	1,29	0,26	90,0	2,32	0,99	0,23	2,82	1,46	nd	0,14	0,29	0,04
CCA650	0,13	1,18	0,13	91,2	1,95	1,00	0,34	2,49	1,26	nd	0,14	0,17	0,03
CCA800	0,02	1,27	0,24	91,6	2,24	0,62	0,08	2,15	1,23	nd	0,12	0,17	0,13
CCA950	0,30	1,26	0,24	91,7	2,12	0,6	0,02	1,78	1,31	nd	0,13	0,16	0,34
CCA1100	0,17	1,04	0,53	92,6	1,84	0,18	0,01	1,91	1,32	nd	0,16	0,21	0,02
Sílica ativa 1	0,20	0,58	0,08	96,1	nd	nd	nd	1,16	0,19	nd	nd	0,05	nd
Sílica ativa 2	0,21	0,45	0,09	95,5	nd	nd	nd	0,75	0,22	nd	nd	0,38	nd
Sílica ativa 3	0,20	0,42	0,09	96,5	nd	nd	nd	0,79	0,25	nd	nd	0,16	nd
Sílica ativa 4	0,21	0,66	0,05	96,8	nd	nd	nd	0,58	0,22	nd	nd	0,01	nd

Observação: TR.=Traços (MnO, NiO, CuO, ZnO, SrO, ZrO₂); nd = abaixo do limite de detecção analítico

Maiores proporções de SiO₂ foram verificadas nas quatro amostras de sílica ativa (95-97%), o que se justifica por ser produto da queima de matéria-prima essencialmente composta por quartzo, destinado à produção do silício metálico.

As cinzas de casca de arroz apresentaram proporções também bastante elevadas de SiO₂, variando entre 91 e 93%. Foi verificada a presença de CaO e P₂O₅, comum em resíduos de origem orgânica, tais como ossos de animais e restos de plantas foi verificada, que normalmente se apresentam sob a forma de cloroapatita ou fluorapatita, podendo também apresentar MgO, terras raras e em menores proporções Al₂O₃ e MgO.

A metacaulinita analisada apresentou teores mais reduzidos de SiO₂ (55%) em relação às demais amostras e maiores proporções de Al₂O₃ (41%), o que se justifica por ser proveniente

da transformação térmica de argilominerais. Esta amostra apresentou maiores teores de Fe_2O_3 (1%), o que possivelmente explica sua coloração levemente avermelhada.

A Tabela 5.7 apresenta os resultados de composição química das diferentes pozolanas naturais estudadas.

Tabela 5.7: Composição química de diferentes pozolanas naturais estudadas

Amostra	% em peso												
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ⁻	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	TR.
Diatomita	0,02	0,09	6,64	91,0	0,02	0,01	0,01	0,26	0,09	1,03	0,02	0,75	0,06
Poz Che – Eq	3,70	0,55	13,4	73,6	0,26	0,10	0,12	3,82	1,90	0,35	0,05	2,02	0,09
Poz R – Eq	3,78	0,58	13,6	73,1	0,28	0,11	0,11	3,85	1,93	0,31	0,05	1,95	0,41
Poz Escarsa - El	4,13	0,78	14,9	69,8	0,11	0,04	0,16	3,29	2,72	0,31	0,11	3,60	0,06
Poz Fersal - El	3,67	1,05	14,2	70,5	0,10	0,06	0,17	3,62	2,41	0,29	0,10	3,88	0,05
Vidro vulcânico	2,47	0,98	13,3	67,3	0,32	0,08	0,00	4,56	2,70	1,27	0,12	6,92	0,40

Observação: TR.=Traços (MnO, NiO, CuO, ZnO, SrO, ZrO₂)

A amostra de diatomita estudada, que difere das provenientes do Nordeste nas proporções relativas dos tipos de carapaças, é proveniente de lagoas confinadas e várzeas na região de Araçatuba no estado de São Paulo, onde é utilizada na produção de tijolos refratários. Constitui-se de um material enriquecido em SiO₂ (91%) e secundariamente Al₂O₃ (7%); em menores proporções foram encontrados TiO₂ (1%) e K₂O (0,3%). Teores de Al₂O₃ nesta ordem de grandeza se devem à presença de caulinita proveniente das argilas sedimentadas juntamente com as espículas de diatomitas, que por sua vez são essencialmente silicosas.

Duas das misturas de cinzas e tufos vulcânicos são provenientes de jazidas de pozolanas destinadas à produção de cimento Portland com adições no Equador, tendo sido fornecidas pelo Instituto Politécnico de Guayaquil. Outras duas pozolanas estudadas foram fornecidas pela empresa Cessa Cementos (Grupo Holcim), localizada em Metapán, El Salvador, sendo suas jazidas originadas por diferentes atividades dos vulcões Sant'Ana e Izalco. Nos locais de origem as amostras são lavradas, moídas e dosadas em proporções adequadas a fim de atingir os resultados físico-mecânicos esperados pelas normas internacionais de cimento com adição pozolânica. Os teores de SiO₂ foram de 70% para as amostras de El Salvador e 73,5% para as amostras do Equador. As amostras do Equador apresentaram teores médios de Al₂O₃ de 13,5% enquanto as de El Salvador 14,6%; teores de CaO e Fe₂O₃ foram sensivelmente superiores nas amostras salvadorenhas (0,7 e 1,7% superiores respectivamente).

O vidro vulcânico analisado é proveniente de uma fácies de resfriamento rápido dos derrames basálticos do vulcanismo da Formação Serra Geral e ocorre localmente na região de Ourinhos, no oeste do estado de São Paulo. Sua composição química é similar às pozolanas de origem vulcânica equatorianas e salvadorenses, sendo a maior diferença verificada nos teores de SiO_2 , 2,5% inferior em relação à amostra com menor teor do mesmo, e o Fe_2O_3 , com teor 3% superior em relação a amostra com maior teor. O estudo petrográfico deste vidro foi realizado no âmbito do Projeto FAPESP 03/06259-4, onde foi identificada uma matriz vítrea (> 90%) com poucos indícios de devitrificação, bem como a presença de fenocristais (<10%) tabulares de plagioclásio subcentimétricos, microfenocristais de plagioclásio (labradorita) e clinopiroxênio (pigeonita), cristalitos, apatita, calcedônia e opacos.

O metacaulinita estudada é resultante da queima a 800 °C realizada em laboratório de argilas cauliníticas provenientes da Serra de Itaqueri (SP). A argila caulinítica corresponde a depósitos de lamitos interpretados como leques aluviais sedimentados sobre basaltos da Formação Serra Geral, na região de Itaqueri da Serra. As análises químicas mostraram teores elevados de SiO_2 (55,1%) e Al_2O_3 (41,2%) e, secundariamente, TiO_2 (1,56%) e Fe_2O_3 (0,99%). A fase amorfa corresponde possivelmente a um vidro sílico-aluminoso.

As cascas de arroz queimadas em laboratório foram coletadas no município de Viamão (RS). A queima foi realizada num forno elétrico tipo mufla em 5 diferentes temperaturas (500, 650, 800, 950 e 1100 °C), com tempo de residência de 3h e taxa de aquecimento de 5 °C/min. O material queimado apresentou-se como uma carapaça esquelética, sendo então pulverizado em moinho de bolas até alcançar um diâmetro médio de 10µm. O material residual apresentou porcentagem em peso de 20% em relação ao material de entrada no forno.

As cinzas de casca de arroz apresentaram teores de SiO_2 sistematicamente crescentes com o aumento de temperatura (de 90 a 93%); teores significativos de P_2O_5 (entre 1,8 e 2,3) e K_2O (entre 1,8 e 2,8) foram observados, sendo característicos de cinzas de materiais de origem vegetal. A fase amorfa deve corresponder a um vidro essencialmente silicoso, como sugerido pela composição química. Através do MEV foi avaliada a morfologia das amostras de casca de arroz queimada, tendo-se visualizado formas esqueléticas com elevada área específica, o que as caracteriza como material de elevada reatividade, como ilustrado nas fotografias da Prancha 5.3.

Prancha 5.3: Fotomicrografias em MEV da amostra de cinza de casca de arroz queimadas a 950°C e 1100°C.

As amostras de sílica ativa são provenientes de Tucuruí (PA), resultantes do processo de fabricação de silício metálico, sendo cada amostra gerada num silo quatro diferente. Apresentam dimensão heterogênea, micrométrica a nanométrica, coloração clara e forma de esferas com dimensão heterogênea e textura lisa como indicado nas fotos da Figura 5.8, em cujo detalhe percebe-se leve transparência nas esferas. A composição é essencialmente de SiO_2 , com teores bastante homogêneos, variando de 95,6 a 96,8%, e secundariamente teores de K_2O , entre 0,58% e 1,15%, e MgO , entre 0,42 e 0,66%, resultados que sugerem que a fase amorfa corresponda a um vidro silicoso.

Foram realizadas análises granulométricas através do granulômetro a laser, sendo o álcool isopropílico utilizado como meio de dispersão. O gráfico da Figura 5.9 apresenta os resultados obtidos nos ensaios, sendo que na Tabela 5.8 são apresentados resultados do diâmetro médio e das porcentagens abaixo de 10%, 50% e 90%.

Figura 5.8: Imagens de MEV com elétrons retroespalhados da amostra de sílica ativa 1.

Figura 5.9: Gráfico de distribuição granulométrica das amostras de sílica ativa.

Verifica-se que o material mais fino é proveniente do silo 1 (Sílica ativa 1) e o mais grosso do silo 4 (Sílica ativa 4). Porém, nota-se que as diferenças entre as dimensões de partículas não são pouco significativas, com dimensão de partículas inferiores a 300µm, os gráficos de todas as quatro amostras apresentam curvas de distribuição granulométricas semelhantes, como a mesma tendência.

Tabela 5.8: Parâmetros de distribuição granulométrica das amostras de sílica ativa.

Amostra	Valores em micra (µm)			
	Diâmetro médio	10% abaixo de:	50% abaixo de:	90% abaixo de:
Sílica ativa 1	63,3	15,3	49,5	132
Sílica ativa 2	96,8	15,7	70,0	220
Sílica ativa 3	75,1	14,4	56,4	165
Sílica ativa 4	105	18,4	84,3	226

5.1.3.1 Difração de raios-X

No estudo das adições pozolânicas, a difratometria de raios-X teve como função a identificação das fases presentes e a quantificação das fases cristalinas e amorfa.

A Figura 5.10 apresenta o gráfico de refinamento pelo método de Rietveld da amostra de diatomita analisada com adição de 10% de fluoreto de lítio (LiF). Com exceção ao pico de 20°2θ, o refinamento teve um bom ajuste, como verificado pelo gráfico de diferença entre os padrões observado e calculado e também pelo indicador estatístico GOF obtido de 4,5. Foram identificados os minerais quartzo, caulinita e anatásio e por DRX-Rietveld obteve-se a proporção de 74,6% de fase amorfa.

Figura 5.10: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld da diatomita com 10% de LiF; abaixo o gráfico de diferença entre os difratogramas observado e calculado.

Nas pozolanas de origem vulcânica foi possível identificar presença de plagioclásio (albita, labradorita e sanidina), anfibólio (riebeckita) nas amostras salvadorenhas, flogopita nas equatorianas, e em menores proporções quartzo, cristobalita e magnetita. A Figura 5.11 ilustra os difratogramas sobrepostos das amostras de pozolanas de origem vulcânica, sendo o halo de amorfismo nitidamente observado em todas as amostras entre 15 e 35°2 θ com ponto máximo de altura de *background* próximo aos 23°2 θ , o que indica a presença de fase vítrea, comum aos materiais de origem vulcânica submetidos a rápido resfriamento.

Figura 5.11: Difratogramas das amostras de pozolanas provenientes de cinzas e tufos vulcânicos.

A Figura 5.12 apresenta o gráfico de refinamento pelo método de Rietveld da amostra de vidro vulcânico analisada com adição de 10% de LiF. O refinamento gerou um bom ajuste, principalmente quando se considera a presença dos plagioclásios labradorita (triclínico) e albita (monoclínico), que por apresentarem grande quantidade de planos cristalográficos geram muitas sobreposições de picos e também pelo fato de ser tratar de soluções sólidas, que dificilmente tem estrutura cristalina idêntica àquelas teóricas utilizadas para o refinamento. O gráfico de refinamento além de mostrar um bom ajuste entre os padrões observado e calculado mostrou também reduzido indicador estatístico (GOF = 4,3). No difratograma observou-se um halo amorfo ressaltado entre 20 e 35°2 θ , com ponto máximo de altura de *background* entre 25

e $28^{\circ}2\theta$. Além da labradorita e albita, foi encontrado diopsídio e a quantificação por DRX-Rietveld apresentou a proporção de 69,4% de fase amorfa.

Figura 5.12: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld de vidro vulcânico com 10% de LiF; abaixo o gráfico de diferença entre os difratogramas observado e calculado.

Na Figura 5.13 podem ser observados difratogramas das amostras de argila e a metacaulinita gerada a partir da queima do mesmo material, na temperatura de 800°C . Verifica-se que após a queima, o material resultante (metacaulim) apresenta um halo amorfo ressaltado entre 15 e $35^{\circ}2\theta$, com ponto máximo de altura de background entre 22 e $23^{\circ}2\theta$.

Figura 5.13: Difratogramas sobrepostos da amostra de argila caulinítica in natura (em azul) e calcinada à 800°C (em vermelho).

O gráfico de refinamento da amostra de metacaulim, ilustrado na Figura 5.14, mostra um bom ajuste entre o padrão observado e o calculado tendo sido obtido um indicador estatístico bastante reduzido ($GOF = 1,3$). A determinação por DRX-Rietveld, com padrão interno LiF, mostrou elevada proporção de fase amorfa (96,5%); o somatório dos teores dos minerais rutilo e anatásio são praticamente coincidentes com os teores de TiO_2 obtidos pela análise química (1,6%), servindo de apoio para aferição do método DRX-Rietveld para este material.

Figura 5.14: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld da amostra de metacaulim com 10% de LiF; abaixo o gráfico de diferença entre os difratogramas observado e calculado.

Analisando as amostras de cinzas de casca de arroz por DRX-Rietveld com utilização de LiF como padrão interno, foi verificada a redução no conteúdo de amorfo entre 500 e 950 °C, sendo que na amostra da queima a 1100 °C não foi identificado a presença de fase amorfa. As amostras queimadas em 500 e 650 °C apresentaram praticamente os mesmos teores de fase amorfa (98%), enquanto as amostras entre 800 e 950 °C apresentaram teores 5 a 15% inferiores e aumento gradativo nas proporções de cristobalita. As amostras produzidas em 800, 950 e 1100 °C apresentaram também tridimita. A Figura 5.15 contém os difratogramas das amostras de cinza de casca de arroz obtidas nas diferentes temperaturas.

Figura 5.15: Difratomogramas de cinza de casca de arroz provenientes da queima em diferentes temperaturas – 500, 650, 800 e 950°C com os respectivos teores de fase amorfa.

Os refinamentos das amostras com maior teor de fase amorfa apresentaram indicadores estatísticos mais baixos, GOF de 1,7 e 2,0 para amostra CCA500 e CCA650 respectivamente, enquanto para as amostras com maior proporção de fases cristalinas o mesmo indicador estatístico foi bastante superior, 4,0 e 7,1, para as amostras CCA800 e CCA950 respectivamente. Nas cinzas obtidas a 800 e 950°C verificaram-se os piores ajustes gráficos, o que pode ser observado nas proximidades dos picos localizados entre 20 e 22°2θ, sendo os gráficos de refinamento das amostras de cinza de casca de arroz com as curvas de diferença entre padrões observado e calculado, bem como os seus respectivos indicadores estatísticos, GOF, apresentados na Figura 5.16.

As sílicas ativas analisadas apresentaram um halo amorfo bastante ressaltado entre 15 e 30°2θ, com ponto máximo de altura de background 21,5°2θ, como evidenciado nos difratogramas sobrepostos da Figura 5.17, corroborando serem os materiais com maior proporção de fase amorfa entre os estudados (acima de 99%). Na figura, os picos do padrão interno LiF podem ser observados em 38 e 45°2θ, enquanto poucos picos correspondentes às fases cristalinas podem ser visualizados devido à pequena proporção que se encontram, tais como o quartzo e a cristobalita.

Figura 5.16: Gráficos de refinamento das amostras de cinza de casca de arroz.

Figura 5.17:
Difratogramas de
sílica ativa
provenientes de
quatro silos
diferentes, com
padrão interno (LiF).

As curvas de diferença entre padrões observados e calculados, bem como os indicadores gráficos do refinamento, mostraram um bom ajuste para todas as amostras, o que se deve principalmente ao fato das fases cristalinas se apresentarem em proporções muito reduzidas, como é evidenciado na Figura 5.18. Neste caso o melhor ajuste gráfico é obtido através do refinamento do *background* e refinamento do padrão interno.

Figura 5.18: Gráficos de refinamento das amostras de sílica ativa.

5.2 Materiais de composição dos cimentos artificiais estudados

Foram realizados estudos dos componentes dos cimentos artificiais através de técnicas de fluorescência de raios X e difração de raios-X, incluindo quatro clínqueres, bem como dois tipos de calcários, fosfogesso, dois tipos de cinza volante e duas escórias de alto forno.

O estudo individual de cada componente auxiliou a aferição dos resultados da quantificação de fases por DRX-Rietveld dos cimentos com diferentes composições.

Os resultados de composição química dos materiais utilizados para confecção dos cimentos artificiais são apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Composição química dos componentes dos cimentos artificiais estudados

% em peso	Clínquer				Calcário		Fosf.	Cinza Volante		Escória	
	F1	F2	F3	CB	C1	C2		CV1	CV2	E1	E2
SiO ₂	20,1	20,0	19,7	23,8	0,5	11,8	3,6	60,6	65,1	38,5	34,2
Al ₂ O ₃	4,9	4,8	4,9	4,1	0,2	2,6	0,2	23,9	23,8	11,4	10,3
Fe ₂ O ₃	2,6	2,6	2,4	0,2	0,1	2,5	1,2	4,7	4,3	0,4	0,4
CaO	62,6	62,1	63,6	70,0	54,6	41,4	28,9	1,4	3,0	40,5	43,0
MgO	6,9	7,5	6,6	0,2	0,4	3,8	0,1	0,7	0,4	6,6	7,6
SO ₃	1,8	2,2	1,3	0,3	0,02	0,1	39,7	0,04	0,3	0,04	2,3
Na ₂ O	0,1	0,1	0,1	0,1	nd	0,01	nd	0,4	0,2	0,3	0,2
K ₂ O	0,7	0,7	0,7	0,2	nd	0,6	0,02	2,5	1,3	0,4	0,4
P ₂ O ₅	0,1	0,1	-	0,2	0,1	0,1	1,9	0,1	0,1	0,02	0,01
TiO ₂	0,2	0,3	-	0,3	nd	0,5	3,1	1,3	1,4	0,7	0,7
SrO	0,1	0,1	-	0,2	0,5	0,1	0,5	0,02	nd	0,1	0,1
Cr ₂ O ₃	0,1	0,04	-	nd	nd	-	nd	nd	nd	nd	nd
TR.	0,2	0,2	-	0,2	0,50	0,1	1,3	0,3	0,1	0,7	0,4
PF	0,4	0,3	0,3	0,9	43,5	35,7	20,1	4,3	1,3	0,4	0,4
Total	100,7	101,0	99,65	100,7	100,5	99,3	100,5	100,1	101,1	100,1	100,0

Observação: TR.=Traços (Cl, V₂O₅, MnO, CuO, ZnO, Y₂O₃, ZrO₂, Nb₂O₅, BaO, La₂O₃, CeO₂, NdO₃); nd = abaixo do limite de detecção analítica.

5.2.1 Clínquer Portland

Por microscopia óptica foi feita a análise qualitativa das amostras que permitiu caracterizar morfologicamente cada composto estudado e a análise quantitativa que possibilitou aferir os resultados obtidos por DRX-Rietveld.

Na Tabela 5.10 são apresentadas as características morfológicas das amostras de clínquer, tais como grau de idiomorfismo, dimensão média dos cristais de alita, forma dos cristais de belita e sua forma de distribuição e grau de cristalização da fase intersticial. Fotomicrografias das amostras de clínquer cinza são apresentadas na Prancha 5.4 e do clínquer de cimento branco na Figura 5.19, ilustrando as características qualitativas mais representativas dos clínqueres estudados.

Tabela 5.10: Características morfológicas dos principais componentes dos clínqueres estudados.

Amostra	Alita	Belita		Fase intersticial
	Idiomorfismo	Forma	Forma de distribuição	Grau de cristalização do C_3A
F1	Subidiomórfico	Arredondado	Dispersos	Cristalizada
F2	Subidiomórfico a Xenomórfico	Arredondado	Pequenas zonas	Semicristalizada a cristalizada
F3	Idiomórfico a Sub-idiomórfico	Arredondado	Zonas regulares	Semicristalizada a cristalizada
CB	Subidiomórfico a Xenomórfico	Arredondado	Zonas regulares	Cristalizada

Nota: idiomorfismo dos cristais de alita (idiomórficos, sub-idiomórficos ou xenomórficos); forma da belita (arredondada, em início de digitação ou digitada); cristalização do C_3A (vítrea, semicristalizada ou cristalizada); forma de distribuição (dispersa ou em zonas).

As amostras de clínquer F1, F2 e F3 apresentaram elevado teor de periclásio (MgO), o que se deve à utilização de calcário dolomítico na composição das respectivas farinhas. Só foi verificada a presença de C_3A na forma cúbica, indicando a combinação dos álcalis da farinha com o enxofre disponível pelo combustível para formação de sulfatos alcalinos. A utilização de farinhas com teores elevados de álcalis (K_2O e Na_2O) gera C_3A na forma ortorrômbica, porém como o combustível utilizado na fabricação do clínquer foi o coque de petróleo, com elevados teores de enxofre, formou-se o C_3A cúbico. A presença de cristais de belita preferencialmente dispersos associado aos reduzidos teores de cal livre nas amostras de cimento cinza avaliadas é indicativo de homogeneização adequada da matéria-prima.

A forma dos cristais de alita e belita permite avaliar as condições de resfriamento do clínquer. Cristais de alita xenomórficos associado a cristais de belita digitados são indicativos de primeiro resfriamento lento, enquanto cristais de alita idiomórficos associados a cristais de belita arredondados indicam resfriamento rápido. O primeiro resfriamento se inicia ainda no interior do forno, entre a ponta do maçarico e a entrada do material no resfriador industrial, variando de $1.450^{\circ}C$ e $1.250^{\circ}C$; o segundo resfriamento ocorre no resfriador industrial, entre 1.250 e $150^{\circ}C$ aproximadamente. A fase intersticial cristalizada é indicativa de segundo resfriamento lento, enquanto a fase vítrea indica segundo resfriamento rápido.

Para cada amostra de cimento cinza analisada são apresentadas fotomicrografias ilustrando os silicatos cálcicos e a fase intersticial, como pode ser observado na Prancha 5.4.

A amostra F1 apresentou cristais de alita sub-idiomórficos e equidimensionais, cristais de belita arredondados predominantemente dispersos e fase intersticial cristalizada. Cristais de alita

equidimensionais são indicativos de temperatura máxima de queima normal, enquanto a presença de cristais de alita subidiomórficos associado a cristais de belita arredondados é indicativo de primeiro resfriamento normal. O segundo resfriamento foi considerado lento, devido à presença de fase intersticial cristalizada.

A amostra F2 apresentou cristais de alita variando de sub-idiomórficos a xenomórficos, equidimensionais, cristais de belita em início de digestão, predominantemente dispersos e fase intersticial semicristalizada a cristalizada. Cristais de alita equidimensionais são indicativos de temperatura máxima de queima normal. A presença de cristais de alita subidiomórficos a xenomórficos associado a cristais de belita em início de digestão é indicativa de primeiro resfriamento variando de normal a lento. O segundo resfriamento foi considerado normal a lento, devido à presença de fase intersticial variando de semicristalizada a cristalizada.

A amostra F3 apresentou cristais de alita idiomórficos a subidiomórficos e equidimensionais, cristais de belita arredondados predominantemente dispersos e fase intersticial variando de semicristalizada a cristalizada. Cristais de alita equidimensionais são indicativos de temperatura máxima de queima normal. A presença de cristais de alita idiomórficos a subidiomórficos associada à cristais de belita arredondados é indicativa de primeiro resfriamento normal a rápido; o segundo resfriamento foi considerado normal a lento, devido à presença de fase intersticial semicristalizada a cristalizada.

Diferentemente das amostras de cimento cinza, no clínquer CB não foi verificada a presença de periclásio, por ter sido utilizado calcário exclusivamente calcítico, proveniente da Formação Sete Lagoas, do Grupo Bambuí. A presença de C_3A na forma cúbica indica farinhas com teores reduzidos de álcalis (K_2O e Na_2O) na produção do clínquer. O óleo foi utilizado como combustível na produção do clínquer CB, o que justifica o reduzido teor de SO_3 no mesmo. A presença de cristais de belita em pequenas zonas associada a reduzidos teores de cal livre é indicativa de homogeneização adequada da matéria-prima. As fotomicrografias do clínquer CB são apresentadas nas Figuras 5.19, ilustrando os silicatos cálcicos e a fase intersticial, respectivamente.

Fotomicrografia 1: Amostra F1 – Cristais de alita sub-idiomórficos, equidimensionais e elevado teor de periclásio.

Fotomicrografia 2: Amostra F1 – Fase intersticial cristalizada e cristais de periclásio sub-hexagonais.

Fotomicrografia 3: Amostra F2 – Cristais de alita sub-idiomórficos e xenomórficos, equidimensionais.

Fotomicrografia 4: Amostra F2 – Fase intersticial variando de semicristalizada a cristalizada.

Fotomicrografia 5: Amostra F3 – Cristais de alita sub-idiomórficos e equidimensionais.

Fotomicrografia 6: Amostra F3 – Fase intersticial variando de semicristalizada a cristalizada.

Prancha 5.4: Fotomicrografias de amostras mais representativas das características dos clínques estudados. Ataque químico: HNO_3 para observação dos silicatos e $\text{KOH} + \text{sacarose}$ para visualizar a fase intersticial. (50 μm)

Zona de belita de pequena dimensão, cristais de belita arredondados.

Fase intersticial cristalizada com C_3A cúbico.

Figura 5.19. Fotomicrografias da amostra de clínquer CB; ataque químico: HNO_3 para observação dos silicatos e $KOH + \text{sacarose}$ para visualizar a fase intersticial.

5.2.1.1 Quantificação de fases

A quantificação das amostras pelas diferentes técnicas teve como objetivo principal o conhecimento mais completo possível de cada amostra de clínquer, visto que cada técnica apresenta vantagens e desvantagens em relação à outra. A análise por difração de raios-X com quantificação pelo método de Rietveld propiciou, também, o desenvolvimento da melhor estratégia de refinamento para ser aplicado na análise dos cimentos com adições. A Figura 5.20 apresenta os difratogramas F1, F2, F3 e CB com gráficos de refinamento pelo método de Rietveld, juntamente com os resultados quantitativos e indicadores estatísticos (GOF).

Figura 5.20: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld do clínquer F1 e gráfico de diferença entre os difratogramas calculado e observado, abaixo em vermelho.

Figura 5.21: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld do clínquer F2 e gráfico de diferença entre os difratogramas calculado e observado, abaixo em vermelho.

Figura 5.22: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld do clínquer F3 e gráfico de diferença entre os difratogramas calculado e observado, abaixo em vermelho.

Figura 5.23: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld do clínquer CB e gráfico de diferença entre os difratogramas calculado e observado, abaixo em vermelho.

Os resultados das proporções de fases obtidos pelo método de Bogue, microscopia óptica e pelo método de Rietveld compõem a Tabela 5.11. Os resultados das proporções de cal livre apresentados como Bogue foram obtidos por método volumétrico com etileno glicol, enquanto o periclásio foi obtido pela subtração de 2% sob o valor total de MgO no clínquer, para as amostras com porcentagem de MgO acima de 2%.

Para a determinação quantitativa pelo método de Bogue, foram utilizadas as seguintes equações:

- % Alita = $4,07 \times (\text{CaO total} - \text{CaO livre}) - (7,6 \times \text{SiO}_2 + 6,72 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 1,43 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2,85 \times \text{SO}_3)$
- % Belita = $(2,87 \times \text{SiO}_2) - (0,75 \times \% \text{ Alita})$
- % C_3A = $(2,65 \times 4,87) - (1,69 \times \text{Fe}_2\text{O}_3)$
- % C_4AF = $3,04 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$

Tabela 5.11: Proporções dos compostos do clínquer obtidos por cálculos potenciais (Bogue), microscopia óptica e por difração de raios-X (método de Rietveld).

Amostra de clínquer	Método	% em peso							
		Silicatos		Aluminatos			Menores		
		Alita (C_3S)	Belita (C_2S)	Aluminato (C_3A c.)	Ferrita (C_4AF)	Mayenita (C_{12}A_7)	Cal livre (CaO)	Periclásio (MgO)	Portlandita [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]
F1	Bogue	62,4	14,8	9,1	8,4	-	0,4	4,9	-
	Micro	68,2	5,5	8,1	13,0	-	0,5	4,7	-
	DRX	67,5	13,0	4,1	9,1	-	-	6,4	-
F2	Bogue	60,1	16,1	9,1	8,4	-	0,5	5,5	-
	Micro	58,3	19,7	6,1	11,5	-	0,6	3,9	-
	DRX	60,3	19,7	3,6	8,7	-	-	7,8	-
F3	Bogue	71,7	5,3	9,5	7,9	-	0,8	4,9	-
	Micro	74,6	5,3	4,4	9,3	-	1,3	5,0	-
	DRX	69,1	10,3	3,9	9,0	-	-	6,9	-
CB	Bogue	75,4	12,8	10,8	0,6	-	0,4	-	-
	Micro	77,3	16,2	6,2	-	-	0,3	-	-
	DRX	73,1	18,4	7,6	-	0,8	0,1	-	0,8

1)Bogue - resultados dos cálculos potenciais conforme metodologia apresentada; Cal livre = resultados por métodos volumétricos (etileno glicol); Periclásio = (% MgO) – (2,0%); 2)Microscopia - resultados de contagens de pontos; 3)DRX – resultados obtidos pelo método de Rietveld.

Como pode ser verificado na Figura 5.24, teores mais elevados de alita, principal composto do clínquer, foram encontrados na amostra de cimento branco (CB) e secundariamente na amostra F3, ambas com proporções próximas a 70%. A amostra F1 apresentou teores variando entre 62 e 68% de alita pelas diferentes técnicas, enquanto a amostra F2 apresentou teores próximos a 60%. Menores variações entre as 3 técnicas foram observadas avaliando as amostras F2 e CB. Ainda avaliando as proporções de alita, a melhor correlação entre os resultados foi obtida entre a DRX-Rietveld e a microscopia óptica ($R^2=0,96$), como verificado na Figura 5.25, corroborando com o estudo de mestrado.

Menor correlação foi observada entre DRX-Rietveld e Bogue ($R^2=0,79$), no entanto, os resultados pelo método de Bogue mais próximos das demais técnicas foram verificados no clínquer de cimento branco (CB). Por apresentar menor quantidade de óxidos em sua composição, os resultados obtidos para o cimento branco se aproximam mais de valores esperados por outras técnicas.

Figura 5.24: Proporções de alita e belita obtidas por microscopia, DRX-Rietveld e método de Bogue.

Figura 5.25: Correlações entre proporções de alita obtidas por DRX-Rietveld e microscopia e DRX-Rietveld e método de Bogue.

5.2.2 Calcário e Fosfogesso

Foram analisadas duas amostras de calcário, uma proveniente de Bodoquena (MS) e outra proveniente de Nobres (MT), sendo denominadas C1 e C2 respectivamente, que possibilitaram avaliar a composição de cimentos com calcário essencialmente calcítico e calcário com dolomita.

A amostra C1 apresentou elevado teor de calcita (98,4%) e reduzido teor de dolomita (1,3%), sendo considerada como calcário essencialmente calcítico. A composição mineralógica do

calcário C1 obtida pelo método de Rietveld juntamente com o gráfico de refinamento é apresentada na Figura 5.26.

Figura 5.26: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld de calcário calcítico da Serra da Bodoquena (MS); observa-se o gráfico de diferença entre os difratogramas observado e calculado abaixo.

A amostra C2 apresentou teor de calcita inferior em relação à amostra C1 (75,6%) e elevado teor de dolomita (18,4%), além da presença de quartzo, anortita e rutilo em menores proporções, como indicado no gráfico de refinamento apresentado na Figura 5.27.

Figura 5.27: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld de calcário de Nobres (MT); observa-se o gráfico de diferença entre os difratogramas observado e calculado abaixo.

A amostra de fosfogesso analisada, subproduto da fabricação de ácido fosfórico do complexo industrial de Cajati, SP (Bunge Fertilizantes S.A.) apresentou gipsita como fase predominante, tendo sido verificado somente o quartzo como mineral traço. A Figura 5.28 ilustra um difratograma da amostra analisada, onde podem ser visualizados picos da gipsita e somente o pico de maior intensidade do quartzo [0 1 1] em $26,3^{\circ}2\theta$.

Figura 5.28: Difractograma da amostra de fosfogesso com indicação das fases identificadas.

O gráfico de refinamento da mistura de calcário (C1) e fosfogesso na proporção 5:3 utilizada na composição dos cimentos artificiais é ilustrado na Figura 5.29; esta proporção corresponde a mesma utilizada para a composição dos cimentos com adições de cinza volante e escória. O refinamento da mistura foi útil não só na aferição dos resultados, mas também no desenvolvimento da estratégia de refinamento a ser aplicada no estudo dos cimentos. As proporções das fases são apresentadas no gráfico, onde se verificam teores de calcita e gipsita de 63,7% e 35,3% respectivamente, sendo que a proporção de calcário na amostra foi calculada em 64,7%, somando-se os teores de calcita, dolomita e quartzo.

Figura 5.29: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld da mistura de calcário e fosfogesso e linha de diferença entre padrão observado e calculado.

Comparando-se as proporções dos minerais calculada na composição da mistura e medida por DRX-Rietveld, como indicado na Tabela 5.12 e ilustrado no gráfico da Figura 5.30, verifica-se que os resultados por DRX-Rietveld para calcita foram pouco superiores em relação aos esperados, e para dolomita e quartzo a diferença foi muito pouco significativa. Os teores de gipsita obtidos por DRX-Rietveld foram pouco inferiores em relação aos esperados (35,4%).

Tabela 5.12: Composição das fases da mistura 5:3 de calcário e fosfogesso (% em peso).

Componente	Mineral	Resultados esperados (62,5% de calcário e 37,5% de fosfogesso)	Resultados obtidos DRX-Rietveld
Calcário	Calcita	61,5	63,7
	Dolomita	0,8	0,7
	Quartzo	0,2	0,3
Fosfogesso	Gipsita	37,5	35,4

Figura 5.30: Comparação das proporções de fases da mistura de calcário e fosfogesso composta e medida por DRX-Rietveld.

5.2.3 Cinza volante

Os difratogramas com gráficos de refinamento das amostras de cinza volante CV1, com os dois tipos de padrões internos utilizados (LiF e Al_2O_3) são apresentados nas Figuras 5.31 e 5.32. A composição da amostra de cinza volante CV1, selecionada aleatoriamente dentre as diversas cinzas estudadas, é apresentada na Tabela 5.13, onde podem ser verificados resultados obtidos com os dois padrões internos.

Figura 5.31: Gráfico de refinamento por Rietveld da cinza volante CV1 com LiF; abaixo a diferença entre os difratogramas calculado e observado.

Figura 5.32: Gráfico de refinamento por Rietveld da cinza volante CV1 com Al_2O_3 ; abaixo a diferença entre os difratogramas calculado e observado.

Tabela 5.13: Resultados da composição de fases por DRX-Rietveld com padrões internos LiF e Al_2O_3 da amostra de cinza volante CV1 utilizada na composição dos cimentos com adições.

Componente	Padrão interno (% em peso)	
	LiF	Al_2O_3
Mulita	20,4	20,7
Quartzo	11,0	10,7
Grafite	1,0	-
Hematita	0,6	0,6
Rutilo	0,1	0,2
Amorfo	66,8	67,9

Os resultados das principais fases da cinza volante CV1 (mulita, quartzo e fase amorfa) mostraram-se similares, como pode ser visualizado no gráfico da Figura 5.33. Entretanto, vale ressaltar que a grafite não foi quantificada na amostra composta com Al_2O_3 como padrão interno. O mineral grafite apresenta o pico de maior intensidade (hkl 002) em $26,43^\circ 2\theta$, próximo ao principal do quartzo (hkl 101) em $26,58^\circ 2\theta$, e sua diferenciação é prejudicada quando utilizado um padrão interno com excessivo número de picos, como o caso do coríndon.

Figura 5.33: Proporções por DRX-Rietveld das principais fases da cinza volante – mulita, quartzo e fase amorfa.

O difratograma com gráfico de refinamento da amostra de cinza volante CV2, com o padrão interno LiF é apresentado na Figura 5.34. A amostra apresentou teor de quartzo superior em relação à amostra CV1 e fase amorfa inferior (61,1%).

Figura 5.34: Gráfico de refinamento por Rietveld da cinza volante CV2 com LiF; abaixo a diferença entre os difratogramas calculado e observado.

5.2.4 Escória de alto forno

As escórias E1 e E2, de composição básica e provenientes da siderúrgica da Cosipa (Cubatão, SP), foram selecionadas ao acaso entre as diversas apresentadas no item 4.1.2.

As composições de fases e os gráficos de refinamento da amostra de escória de alto forno E1 com os diferentes padrões internos são apresentados nas Figuras 5.35 e 5.36, respectivamente com LiF e Al_2O_3 .

Figura 5.35: Gráfico de refinamento por Rietveld da cinza volante E1 com LiF; abaixo a diferença entre os difratogramas calculado e observado.

Figura 5.36: Gráfico de refinamento por Rietveld da cinza volante E1 com Al_2O_3 ; abaixo a diferença entre os difratogramas calculado e observado.

A Tabela 5.14 apresenta os as composições de fases da amostra de escória de alto forno E1 com os padrões internos LiF (griceíta) e Al_2O_3 (coríndon).

Tabela 5.14: Composição de fases por DRX-Rietveld com LiF e Al_2O_3 da escória E1 utilizada na composição dos cimentos artificiais.

Componente	Padrão interno (% em peso)	
	LiF	Al_2O_3
Oldhamita	0,2	-
Vaterita	0,3	0,7
Calcita	0,2	0,4
Amorfo	99,3	98,9

Os gráficos de refinamento da amostra de escória de alto forno E2 com os diferentes padrões internos são apresentados nas Figuras 5.37 e 5.38, respectivamente com LiF e Al_2O_3 .

Figura 5.37: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld da escória E2 utilizada na composição dos cimentos artificiais. Abaixo a diferença entre os difratogramas calculado e observado.

5.3 Cimentos Artificiais

Neste item são apresentados os estudos realizados nos cimentos compostos em laboratório, com adições de calcário (C1 e C2), cinza volante (CV1 e CV2) e escória de alto forno (E1 e E2). Todas as amostras foram compostas com o mesmo fosfogesso.

5.3.1 Cimento com adição de Calcário

Foi desenvolvido um estudo de cimento com diferentes proporções de calcário (2, 5, 8, 10 e 12%) em amostras preparadas com os clínqueres F1, F2, F3 e CB. As amostras F1, F2 e CB foram compostas com o calcário essencialmente calcítico C1, enquanto que para a amostra F3 foi utilizado o calcário com dolomita C2; ressalta-se que nas três amostras foi adicionado o fosfogesso na proporção de 3%. O fluxograma da Figura 5.40 destaca a composição das amostras de cimentos artificiais com variações na adição de calcário, como indicado no fluxograma geral da Figura 4.3.

Figura 5.38: Fluxograma da composição das amostras de cimentos artificiais com variações na adição de calcário.

5.3.1.1 Composição Química

A Tabela 5.15 apresenta a composição das amostras de cimento F1, F2 e CB com adições de calcário C1 nas diferentes proporções, 2%, 5%, 8%, 10% e 12%, obtida por fluorescência de raios-X.

Tabela 5.15: Composição química dos cimentos com adição de calcário calcítico em diferentes proporções.

Amostra	Componente (% em peso)													
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	SrO	Cr ₂ O ₃	TR.	PF
F1-02	20,6	4,67	2,98	58,1	6,99	3,02	0,25	0,59	0,13	0,40	0,11	0,07	0,09	1,96
F1-05	19,9	4,52	2,88	58,3	6,97	2,96	0,22	0,51	0,16	0,32	0,13	0,06	0,06	3,09
F1-08	19,3	4,25	2,88	57,8	6,61	3,10	0,22	0,57	0,15	0,32	0,13	0,08	0,14	4,49
F1-10	19,4	4,28	2,81	57,5	6,59	2,82	0,20	0,57	0,13	0,35	0,15	0,09	0,09	5,04
F1-12	18,7	3,87	2,76	57,8	6,35	2,90	0,19	0,54	0,14	0,33	0,16	0,07	0,08	6,07
F2-02	20,9	4,26	2,97	56,7	7,87	3,81	0,19	0,75	0,13	0,29	0,11	0,08	0,09	1,86
F2-05	19,7	4,14	2,98	57,0	7,51	4,01	0,18	0,68	0,13	0,33	0,12	0,08	0,07	3,11
F2-08	19,3	4,22	2,59	56,7	7,36	3,95	0,20	0,58	0,15	0,33	0,14	0,06	0,07	4,37
F2-10	18,7	4,23	2,83	56,7	6,98	3,84	0,18	0,66	0,14	0,28	0,14	0,05	0,08	5,24
F2-12	18,6	4,23	2,70	56,1	6,99	3,79	0,21	0,62	0,14	0,24	0,15	0,06	0,06	6,08
CB-02	25,0	3,92	0,25	64,5	0,43	1,51	0,33	0,14	0,26	0,33	0,23	nd	0,00	3,10
CB-05	25,2	3,72	0,36	63,8	0,37	1,48	0,35	0,16	0,24	0,27	0,24	nd	0,00	3,84
CB-08	23,9	3,42	0,34	64,1	0,37	1,52	0,28	0,12	0,23	0,40	0,24	nd	0,03	5,13
CB-10	23,5	3,61	0,25	63,8	0,40	1,11	0,36	0,12	0,21	0,34	0,26	nd	0,02	6,00
CB-12	23,5	3,56	0,28	62,8	0,39	1,44	0,24	0,09	0,25	0,35	0,24	nd	0,03	6,82

Observação: TR.=Traços (MnO, NiO, CuO, ZnO, SrO, ZrO₂); nd = abaixo do limite de detecção analítico.

Foi realizado o cálculo teórico da perda ao fogo (PF) visando correlacionar com os resultados de análise química. Para o cálculo, foi considerada a porcentagem teórica de PF da calcita, que corresponde à proporção de CO₂ que é completamente liberada em temperaturas inferiores a 1000°C, bem como a porcentagem teórica de perda ao fogo da gipsita, que corresponde à proporção de H₂O, que é totalmente liberada em temperatura superior a 107°C, como sumariado na Tabela 5.16.

Tabela 5.16: Proporções teóricas de CO₂ e H₂O na calcita e gipsita e as temperaturas de liberação dos voláteis.

Componente	Calcita (CaCO ₃)	Gipsita (CaSO ₄ .2H ₂ O)
% CO ₂	44,00	-
% H ₂ O	-	20,91
Temperatura de liberação (°C)	690	107

Para a determinação da porcentagem teórica de PF esperada nos cimentos artificiais foram utilizadas as proporções estequiométricas ideais, conforme a seguinte equação:

$$PF = (\% \text{ calcita} * 0,44) + (\% \text{ gipsita} * 0,2091) + [(\% \text{ clínquer} / 100) * (PF \text{ do clínquer})]$$

A Tabela 5.17 apresenta os dados da PF calculados e os obtidos em laboratório para cada amostra de cimento artificial confeccionada com as diferentes adições, sendo que gráficos de correlação são apresentados na Figura 5.39.

Tabela 5.17: Perda ao Fogo calculada e dosada em laboratório, nos cimentos artificiais com variação nas proporções de calcário calcítico.

Amostra	%Calcário	% Gipsita	% Clínquer	PF Clínquer	% Teórica PF	% PF em laboratório
F1-02	2	3	95	0,39	1,88	1,96
F1-05	5	3	92	0,39	3,19	3,09
F1-08	8	3	89	0,39	4,49	4,49
F1-10	10	3	87	0,39	5,37	5,04
F1-12	12	3	85	0,39	6,24	6,07
F2-02	2	3	95	0,33	1,82	1,86
F2-05	5	3	92	0,33	3,13	3,11
F2-08	8	3	89	0,33	4,44	4,37
F2-10	10	3	87	0,33	5,31	5,24
F2-12	12	3	85	0,33	6,19	6,08
CB-02	2	3	95	0,95	2,41	3,10
CB-05	5	3	92	0,95	3,70	3,84
CB-08	8	3	89	0,95	4,99	5,13
CB-10	10	3	87	0,95	5,85	6,00
CB-12	12	3	85	0,95	6,71	6,82

As correlações dos resultados teóricos e obtidos em laboratório foram excelentes para as amostras de cimento F1 ($R^2=0,99$) e F2 ($R^2=1,0$), no entanto, para a amostra de cimento CB a correlação foi um pouco inferior ($R^2=0,96$), possivelmente devido à diferença entre os resultados obtidos na amostra CB-02 (com 2% de calcário). Estas correlações indicaram que as amostras compostas continham as proporções esperadas das fases sem desvios na sua preparação, dando confiabilidade à composição teórica utilizada para aferição das análises por DRX-Rietveld. A diferença localizada possivelmente se deve a algum tipo de erro durante a preparação das amostras, na etapa de dosagem para a confecção do cimento artificial.

Figura 5.39: Gráficos de correlação dos resultados de PF calculados e dosados em laboratório para os grupos de amostras F1, F2 e CB com variação nas proporções de calcário adicionado.

5.3.1.2 Difração de raios-X

Neste item são apresentados os resultados obtidos a partir dos difratogramas coletados de amostras de cimento com diferentes adições de calcário calcítico e com calcário portador de dolomita.

Os difratogramas das amostras de cimento com adição de calcário são apresentados sobrepostos, para cada tipo de cimento estudado, onde se verifica uma linearidade crescente de acordo com as proporções de calcário adicionado. A Figura 5.40 apresenta quatro gráficos onde pode ser verificado o principal pico da calcita ($29,45^\circ 2\theta$) para cada uma das quatro amostras de cimento (F1, F2, F3 e CB), sendo que para a visualização gráfica foram utilizados os difratogramas coletados em fenda automática com tempo por passo de 60s. A visualização gráfica permitiu verificar que com exceção de uma das amostras (F2-10), os picos da calcita em $29,45^\circ 2\theta$ apresentaram ordem crescente entre as amostras compostas com 2% e 12% de

calcário calcítico, dando confiabilidade na etapa de preparação de amostras. Deve ser ressaltado que as amostras de cimento F3 foram compostas com o calcário C2 (calcário com dolomita) enquanto as amostras F1, F2 e CB foram compostas com o calcário calcítico C1.

Figura 5.40: Principal pico da calcita ($29,45^\circ 2\theta$) nas amostras do cimento CB.

Foram selecionados 4 gráficos para exemplificação dos ajustes obtidos nos refinamentos pelo método de Rietveld, sendo um de cada tipo de cimento (F1, F2, F3 e CB), onde podem ser visualizados o difratograma observado (em vermelho), o espectro calculado (em azul) e a linha de diferença entre os mesmos (Figuras 5.41 a 5.44). Além do indicador gráfico da qualidade dos refinamentos, são apresentados os indicadores estatísticos χ^2 (GOF). Os gráficos de refinamento de todas as amostras de clínquer com adição de calcário são apresentados no Anexo 3, tendo sido obtidos indicadores de refinamento da ordem de 4 para as amostras coletadas em 20s/passos e 13 para as amostras com 60s/passos.

Nota-se que a principal diferença nas proporções de fases entre as amostras de cimentos com adições de calcário se deve ao tipo de clínquer e ao tipo de calcário utilizado. As amostras de cimento branco foram as únicas que apresentaram o composto mayenita, variando de 0,9 a 1,4%, enquanto as amostras de cimento cinza mostraram teores de periclásio, entre 3,9 e 7%. Algumas amostras continham pequenas proporções de portlandita (0,1 a 0,8%), como o caso das amostras de cimento branco e das amostras de cimento compostas com o clínquer F3,

possivelmente devido ao longo tempo entre as coletas dos clínques e a análise por difração, o que teria levado à hidratação da cal livre e formação deste composto. Ressalta-se que todas as amostras foram mantidas em dessecador com sílica gel durante o desenvolvimento do projeto. As amostras F1 e F2 foram as últimas amostras obtidas nas fábricas, o que talvez justifique a não formação de portlandita nas mesmas.

Devido à pequena proporção dos minerais anortita e rutilo no calcário C2, ambos não foram considerados nas análises quantitativas de cimento, mesmo porque os picos de maior intensidade de cada um desses minerais não foram identificados nos difratogramas.

Figura 5.41: Gráfico de refinamento da amostra F1-05; abaixo gráfico de diferença entre padrão observado e calculado.

Figura 5.42: Gráfico de refinamento da amostra F2-05; abaixo gráfico de diferença entre padrão observado e calculado.

Figura 5.43: Gráfico de refinamento da amostra F3-05; abaixo gráfico de diferença entre padrão observado e calculado.

Figura 5.44: Gráfico de refinamento da amostra CB-08; abaixo gráfico de diferença entre padrão observado e calculado.

A Prancha 5.5 apresenta a composição de fases das amostras de cimento F1 com adições obtidas pelo refinamento de Rietveld, juntamente com os gráficos de correlação entre calcário calcítico adicionado ao clínquer F1 e proporções de calcário obtido pelo método de Rietveld (somatório de calcita e dolomita). Foram verificadas excelentes correlações, da ordem de 0,99 (R^2).

Composto	% em peso				
	ADS: 20s/passos				
	F1-02	F1-05	F1-08	F1-10	F1-12
Alita	63,4	63,4	60,1	60,5	58,4
Belita	17,2	14,0	14,9	12,7	13,4
Ferrita	4,5	4,6	4,4	4,3	4,0
C ₃ A	4,3	4,2	4,0	3,9	3,8
Periclásio	5,4	5,8	5,0	5,3	4,7
Calcita	2,7	5,1	8,0	10,1	12,3
Dolomita	0,2	0,4	0,2	0,1	0,2
Gipsita	2,4	2,5	3,3	2,9	3,1

Composto	ADS: 60s/passos				
	F1-02	F1-05	F1-08	F1-10	F1-12
Alita	63,8	63,8	60,5	59,8	58,0
Belita	16,5	13,4	13,9	12,4	12,9
Ferrita	4,5	4,5	4,5	4,4	4,0
C ₃ A	4,3	4,2	4,1	4,1	3,9
Periclásio	5,3	5,7	5,2	5,2	4,7
Calcita	3,2	5,7	8,9	11,0	13,1
Dolomita	0,0	0,2	0,0	0,4	0,2
Gipsita	2,3	2,5	2,9	2,9	3,2

Composto	FDS: 60s/passos				
	F1-02	F1-05	F1-08	F1-10	F1-12
Alita	56,9	56,7	55,0	54,1	51,6
Belita	22,8	23,0	19,5	18,5	19,6
Ferrita	5,0	5,2	4,9	4,8	4,4
C ₃ A	4,4	4,3	4,2	4,0	3,7
Periclásio	5,5	6,2	5,5	5,7	5,2
Calcita	2,0	4,7	7,8	9,9	12,4
Dolomita	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1
Gipsita	2,5	2,6	3,0	2,8	2,9

Prancha 5.5: Gráficos de correlação entre proporção de calcário adicionada no cimento F1 e teores obtidos por DRX-Rietveld; difratogramas obtidos em diferentes condições.

A Prancha 5.6 apresenta a composição de fases das amostras de cimento F2 com adições de obtidos pelo do refinamento de Rietveld juntamente com os gráficos de correlação entre calcário calcítico adicionado ao clínquer F2 e proporções de calcário obtido pelo método de

Rietveld (somatório de calcita e dolomita). As correlações foram consideradas muito boas ($R^2=0,97-0,98$), porém inferiores em relação às obtidas nas amostras F1.

Composto	ADS; 20s/passos (% em peso)				
	F2-02	F2-05	F2-08	F2-10	F2-12
Alita	56,5	51,8	54,4	54,6	53,5
Belita	22,3	25,3	18,7	16,2	16
Ferrita	5,3	4,9	5,0	5,2	5,1
C ₃ A	3,6	3,6	3,3	3,8	3,6
Cal livre	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
Periclásio	6,9	6,9	6,2	6,4	6,1
Calcita	2,8	4,2	8,9	10,3	11,7
Dolomita	0,0	0,3	0,3	0,3	0,3
Gipsita	2,4	2,8	3,0	3,2	3,6

Composto	ADS; 60s/passos				
	F2-02	F2-05	F2-08	F2-10	F2-12
Alita	57,2	56,5	55,3	53,2	53,5
Belita	22,6	20,3	19,2	20,1	18,5
Ferrita	5,5	5,2	4,8	4,3	4,9
C ₃ A	3,6	3,6	3,5	3,2	3,2
Cal livre	0,2	0,0	0,2	0,3	0,0
Periclásio	7,0	6,8	6,2	6,0	6,0
Calcita	1,2	4,6	7,1	9,4	10,2
Dolomita	0,2	0,0	0,3	0,4	0,4
Gipsita	2,6	3,0	3,3	3,0	3,3

Composto	FDS; 60s/passos				
	F2-02	F2-05	F2-08	F2-10	F2-12
Alita	54,1	52,3	51,4	49,3	50,3
Belita	25,6	24,1	22,8	23,6	21,8
Ferrita	5,6	5,3	5,2	4,8	4,8
C ₃ A	3,6	3,5	3,3	3,3	3,1
Cal livre	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2
Periclásio	6,8	6,9	6,2	6,0	6,0
Calcita	1,4	5,0	7,6	9,4	10,6
Dolomita	0,0	0,1	0,3	0,4	0,4
Gipsita	2,4	2,6	3,2	3,1	2,9

Prancha 5.6: Gráficos de correlação entre proporção de calcário adicionada no cimento F2 e teores obtidos por DRX-Rietveld; difratogramas obtidos em diferentes condições.

A Prancha 5.7 apresenta a composição de fases das amostras de cimento CB com adições de calcário calcítico obtidas pelo refinamento de Rietveld juntamente com os gráficos de correlação entre calcário adicionado ao cimento CB e proporções de calcário obtido pelo

método de Rietveld (somatório de calcita e dolomita). As correlações para as amostras de cimento branco foram muito boas, mesmo que inferiores em relação às amostras F1 e F2, com R^2 variando entre 0,96 e 0,97. O desvio observado na amostra CB-02 foi correlacionado com o mesmo desvio observado pela PF na mesma amostra e apresentado na Figura 5.41. Os desvios observados se devem possivelmente a erros na dosagem do calcário na etapa de preparação das amostras de cimento artificiais.

Composto	ADS; 60s/passo (% em peso)				
	CB-02	CB-05	CB-08	CB-10	CB-12
Alita	71,2	68,5	67,0	65,5	64,8
Belita	15,0	16,1	14,4	14,1	13,5
C ₃ A	5,9	5,9	5,9	5,7	5,7
Mayenita	1,2	1,0	0,9	0,9	1,0
Cal livre	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Calcita	3,4	5,5	8,5	10,4	12,1
Dolomita	0,2	0,0	0,2	0,1	0,1
Gipsita	3,1	3,0	3,1	3,3	3,2

Composto	FDS/20s/passo				
	CB-02	CB-05	CB-08	CB-10	CB-12
Alita	71,3	69,5	68,2	66,5	66,0
Belita	15,0	15,4	13,8	13,2	12,2
C ₃ A	5,5	5,4	5,6	5,2	5,4
Mayenita	1,3	1,4	1,3	1,3	1,3
Portlandita	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
Calcita	3,5	5,8	8,3	10,6	12,2
Dolomita	0,0	0,0	0,0	0,2	0,5
Gipsita	3,0	2,5	2,7	2,9	2,5

Composto	FDS/20s/passo – Beam knife				
	CB-02	CB-05	CB-08	CB-10	CB-12
Alita	70,7	69,5	70,7	66,4	66,1
Belita	14,7	15,2	12,0	13,1	11,9
C ₃ A	5,6	5,3	4,2	5,4	5,3
Mayenita	1,4	1,4	1,3	1,2	1,2
Portlandita	0,3	0,0	0,1	0,0	0,0
Calcita	3,8	5,7	8,2	10,8	12,5
Dolomita	0,0	0,0	0,3	0,3	0,3
Gipsita	3,4	2,8	3,2	2,9	2,6

Prancha 5.7: Gráficos de correlação entre proporção de calcário adicionada no cimento CB, e teores de calcário obtidos por DRX-Rietveld; difratogramas obtidos em diferentes condições.

A Prancha 5.8 apresenta a composição de fases das amostras de cimento F3 com adições de calcário com dolomita C2, obtidos pelo refinamento de Rietveld, juntamente pode com os gráficos de correlação entre calcário adicionado ao cimento F3 e proporções de calcário obtido pelo método de Rietveld (somatório de calcário, dolomita e quartzo). Verifica-se que as amostras de cimento F3 apresentam teores de dolomita bastante superiores quando comparados com as amostras F1, F2 e CB, compostas com calcário calcítico; o mesmo foi verificado para o quartzo, quantificado somente nas amostras de cimento F3. Foi observada elevada correlação nas amostras F3 ($R^2=0,98$), mesmo com a presença de um maior número de fases no refinamento (quartzo, dolomita e portlandita) aportados pelo calcário mais enriquecido em MgO.

Composto	FDS; 20s/passos				
	F3-02	F3-05	F3-08	F3-10	F3-12
Alita	64,9	59,4	59,0	58,5	56,5
Belita	7,9	14,6	12,7	10,1	11,5
Ferrita	10,0	9,2	8,6	9,5	8,5
C ₃ A	3,8	3,1	3,1	2,8	3,0
Cal livre	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3
Periclásio	5,2	4,5	4,7	4,9	4,7
Portlandita	0,7	0,8	0,8	0,8	0,5
Calcita	2,8	4,0	5,7	7,2	9,0
Dolomita	0,7	0,6	0,8	2,0	1,8
Quartzo	0,0	0,3	0,8	0,6	0,9
Gipsita	3,6	3,0	3,4	3,4	3,4

Prancha 5.8: Gráficos de correlação entre proporção de calcário adicionada no cimento F3, e teores de calcário obtidos por DRX-Rietveld.

Foi feita uma comparação das proporções dos minerais do calcário (calcita, dolomita e quartzo) presentes nas amostras F3, com as proporções da amostra de calcário C2 obtido por DRX-Rietveld, como ilustrado no gráfico da Figura 5.45. Notou-se que as proporções de calcita se apresentaram próximas às proporções esperadas quando comparado com a amostra C2, enquanto as proporções de quartzo foram superiores nas amostras com 5, 8, 10 e 12% de calcário adicionado. Isto se deve possivelmente ao fato de parte do quartzo contabilizado não ser proveniente do calcário e sim do clínquer utilizado na composição destes cimentos.

Figura 5.45: Gráfico com as proporções por DRX-Rietveld dos minerais do calcário presente nas amostras de cimento F3 com adição de calcário com dolomita.

5.3.2 Cimento com variação da proporção de Fosfogesso

Visando a avaliação da influência da gipsita na quantificação de cimentos por DRX-Rietveld, foi desenvolvido um estudo com cimentos artificiais compostos com diferentes proporções de fosfogesso (3, 6 e 9%) onde as amostras foram preparadas com os clínqueres F1 e F2, mantendo a proporção de calcário calcítico C1 fixa em 10%, conforme destacado no fluxograma da Figura 5.46, que compõe o fluxograma geral da Figura 4.3.

Figura 5.46: Fluxograma da composição das amostras de cimentos artificiais com variações na adição de fosfogesso.

A composição química dos cimentos com adições de fosfogesso nas diferentes proporções (3%, 6% e 9%), obtida por FRX, é apresentada na Tabela 5.18, onde também é apresentado o valor de PF.

Tabela 5.18: Composição química dos cimentos com fosfogesso em diferentes proporções.

Amostra		Componente (% em peso)													
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	SrO	Cr ₂ O ₃	Tr.	PF
F1	3G	18,95	4,43	2,69	57,13	6,63	2,94	0,19	0,56	0,15	0,36	0,15	0,43	0,08	5,29
	6G	18,65	3,86	2,96	56,50	6,27	4,14	0,24	0,53	0,19	0,36	0,16	0,06	0,11	5,96
	9G	18,26	4,02	2,50	55,48	6,09	5,63	0,24	0,49	0,28	0,54	0,17	0,07	0,01	6,20
F2	3G	18,43	3,85	2,57	57,46	7,19	3,85	0,25	0,65	0,12	0,32	0,14	0,05	0,03	5,09
	6G	18,39	4,00	2,80	56,03	6,86	4,55	0,23	0,60	0,19	0,35	0,15	0,06	0,09	5,69
	9G	18,06	4,05	2,58	54,45	6,68	6,23	0,23	0,60	0,22	0,52	0,17	0,07	0,07	6,09

TR.=Traços (MnO, NiO, CuO, ZnO, SrO, ZrO₂) ; nd = não determinado.

Para aferição das proporções de fosfogesso nas amostras de cimentos artificiais, foi realizado o cálculo teórico da PF onde foram correlacionados com os resultados obtidos através dos ensaios laboratoriais. Para a obtenção destes valores, foi utilizada a mesma metodologia aplicada aos cimentos com variações nas adições de calcário, sendo aplicada a mesma equação.

A Tabela 5.19 apresenta os resultados de PF calculados e dosados em laboratório para cada amostra de cimento com variação na adição de gesso, e na Figura 5.49 são apresentados gráficos de correlação.

Tabela 5.19: Resultados de Perda ao Fogo obtidos teoricamente e em laboratório.

Amostra		%Calcário	% Gipsita	% Clínquer	PF Clínquer	% Teórica PF	% PF dosada
F1	3G	10	3	87	0,39	5,37	5,29
	6G	10	6	84	0,39	5,98	5,96
	9G	10	9	81	0,39	6,60	6,20
F2	3G	10	3	87	0,33	5,31	5,09
	6G	10	6	84	0,33	5,93	5,69
	9G	10	9	81	0,33	6,55	6,09

Nota-se que os cimentos com 3% de fosfogesso apresentaram valores mais próximos do esperado, enquanto aqueles com 9% se mostraram mais distantes, possivelmente devido a algum erro gerado na preparação das amostras na etapa de moagem.

Figura 5.47: Gráficos de correlação dos resultados de PF calculados e em laboratório (dosados) para os grupos de cimentos F1 e F2 com adição de calcário.

Os difratogramas das amostras com adição de fosfogesso são apresentados sobrepostos, para cada tipo de cimento estudado (F1 e F2). A Figura 5.50 apresenta 2 gráficos onde pode ser verificado o principal pico da gipsita ($11,65^\circ 2\theta$) para cada uma das 2 amostras de cimento, nas proporções de 3, 6 e 9%. Para a visualização gráfica foram utilizados os difratogramas coletados em fenda automática com tempo por passo de 60s.

Figura 5.48: Principais picos da gipsita ($11,65$ e $20,74^\circ 2\theta$), nas proporções de 3, 6 e 9% de fosfogesso, nas amostras de cimento F1 e F2.

Como exemplo, foram selecionados 2 gráficos de refinamento pelo método de Rietveld, sendo um de cada tipo de cimento (F1, F2), onde podem ser visualizados o difratograma observado (em vermelho), o espectro calculado (em azul) e a linha de diferença entre os mesmos. Além do indicador gráfico da qualidade dos refinamentos, são apresentados os indicadores estatísticos (GOF). Os gráficos de refinamentos de todas as amostras são apresentados no Anexo 3, onde se verificam os índices de refinamento da ordem de 4 para as amostras coletadas em 20s/passos.

Figura 5.49: Gráfico de refinamento da amostra F1-9G; abaixo gráfico de diferença entre padrão observado e calculado.

Figura 5.50: Gráfico de refinamento da amostra F2-6G; abaixo gráfico de diferença entre padrão observado e calculado.

A Prancha 5.9 apresenta a composição das amostras de cimento F1 com adições de fosfogesso obtidos por DRX-Rietveld e os gráficos de correlação entre fosfogesso adicionado aos cimentos e proporções de gipsita obtida por DRX-Rietveld. Os resultados apresentados foram obtidos a partir de difratogramas coletados em 20s/passos e 60s/passos.

Para os dois grupos de cimentos artificiais (F1 e F2) verificou-se que com adições de 3% de fosfogesso os resultados obtidos por DRX-Rietveld foram similares ao esperado, enquanto naquelas com proporções superiores de fosfogesso foram observados valores sistematicamente inferiores. Na amostras que se esperava obter proporção de 9% de gipsita por DRX-Rietveld, foram obtidos teores entre 7,6 e 7,9% para o grupo F1 e 8,4% para amostras de cimento F2. Tanto nas amostras F1 e F2 as correlações obtidas foram bastante elevadas ($R^2=0,99$ para todas as amostras).

Composto	% em peso		
	ADS; 20s/passos		
	F1-3G	F1-6G	F1-9G
Alita	60,5	55,7	57,0
Belita	12,7	13,2	12,4
Ferrita	4,3	4,9	4,0
C ₃ A	3,9	4,7	4,0
Periclásio	5,3	5,8	4,8
Calcita	10,1	10,1	10,2
Dolomita	0,1	0,2	0,0
Gipsita	2,9	5,4	7,6

Composto	ADS; 60s/passos		
	F1-3G	F1-6G	F1-9G
	F1-3G	F1-6G	F1-9G
Alita	60,5	60,6	57,1
Belita	13,1	12,3	12,1
Ferrita	4,3	4,1	4,1
C ₃ A	4,1	4,1	4,1
Periclásio	4,9	4,2	4,8
Calcita	10,1	9,2	10
Dolomita	0,2	0,2	0,0
Gipsita	2,8	5,2	7,9

Prancha 5.9: Gráficos de correlação entre proporção de fosfogesso adicionada no cimento F1, e teores obtidos por DRX-Rietveld, para os difratogramas coletados em 20s/passos e 60s/passos.

A Prancha 5.10 apresenta a composição das amostras de cimento F2 com adições de fosfogesso obtidos por DRX-Rietveld e os gráficos de correlação entre fosfogesso adicionado e proporções de gipsita obtida pelo método de Rietveld.

Composto	% em peso		
	ADS: 20s/passo		
	F2-3G	F2-6G	F2-9G
Alita	54,6	53,5	50,7
Belita	16,2	16,9	16,1
Ferrita	5,2	4,8	4,4
C ₃ A	3,8	3,4	3,2
Cal livre	0,1	0,1	0,9
Periclásio	6,4	5,7	5,7
Calcita	10,3	9,9	10,5
Dolomita	0,3	0,0	0,2
Gipsita	3,2	5,6	8,4

Composto	ADS: 60s/passo		
	F2-3G	F2-6G	F2-9G
	F2-3G	F2-6G	F2-9G
Alita	53,7	53,6	50,6
elita	18,5	16	17,3
Ferrita	4,7	4,9	4,4
C ₃ A	3,4	3,5	3,4
Cal livre	0,2	0,0	0,1
Periclásio	5,9	5,9	5,7
Calcita	10,1	10,1	9,9
Dolomita	0,2	0,4	0,1
Gipsita	3,3	5,6	8,4

Prancha 5.10: Gráficos de correlação entre proporção de fosfogesso adicionada no cimento F2, e teores obtidos por DRX-Rietveld, para os difratogramas coletados em 20s/passo e 60s/passo.

A PF obtida teoricamente na análise dessas amostras foi utilizada na correlação com os resultados por DRX-Rietveld. Para o cálculo da PF teórica, foram consideradas as PF teóricas parciais da gipsita, que corresponde à proporção de H₂O que é completamente liberada em temperaturas inferiores a 300 °C, da calcita considerando uma proporção de 10% da mesma e também do clínquer, que apresenta menor influência na equação. Foi utilizada a mesma equação aplicada ao estudo comparativo de PF para os cimentos com variação de calcário.

Comparando os resultados de proporções de gipsita obtidos por DRX-Rietveld com os resultados de PF teóricos, chegou-se a uma correlação quase perfeita, com R^2 superior a 0,995, para os grupos de amostras F1 e F2, como indicado na Figura 5.50a. Esta excelente

correlação auxilia na avaliação da técnica de DRX-Rietveld, validando os dados por ela obtidos.

Figura 5.50a: Gráficos de correlação dos resultados de PF calculados e a proporção de gipsita por DRX-Rietveld para as amostras F1 e F2.

5.3.3 Cimento com adição de cinza volante

Para aferição da técnica de DRX-Rietveld em cimento com adição de cinza volante foram compostas amostras de cimentos artificiais utilizando o clínquer F1 com diferentes proporções da cinza CV1 (10, 20, 30, 40, 50 e 60%) e também cimentos com o clínquer F3 com a cinza CV2 (10, 20, 30, 40 e 50%). Todos os cimentos foram compostos com 3% de fosfogesso, porém os F1 foram compostos com 5% de calcário calcítico C1 enquanto os F3 foram compostos com 5% de calcário com dolomita C2, conforme ilustrado no fluxograma da Figura 5.50b, que é um destaque do fluxograma geral de adições ao cimento da Figura 4.2.

Figura 5.50b: Fluxograma de composição das amostras de cimento com adição de cinza volante.

5.3.3.1 Difração de raios-X

Os difratogramas das amostras de cimento F1 com adição de cinza volante são apresentados sobrepostos na Figura 5.51, onde verifica-se nitidamente o aumento do halo de fase amorfa entre a amostra composta com 10% de cinza volante e o cimento com 60% de adição da mesma. Os difratogramas foram apresentados em escala quadrática para evidenciar a presença de fase amorfa e também melhorar a resolução dos picos observados.

Figura 5.51: Difratogramas sobrepostos das amostras de cimento com adição de cinza volante nas proporções de 10, 20, 30, 40, 50 e 60%.

A Figura 5.52 ilustra um detalhe dos difratogramas sobrepostos em escala linear das amostras entre 25 e 30 graus 2θ , possibilitando a verificação do aumento gradativo dos picos do quartzo ($26,6^\circ 2\theta$) e da mulita ($26,2^\circ 2\theta$) entre as amostras verde e laranja, compostas respectivamente com 10 e 60% de cinza. Na figura também pode ser observado o principal pico da calcita em $29,4^\circ 2\theta$, cuja adição foi mantida em 5% para todas as amostras, notando-se a quase perfeita sobreposição dos picos da mesma.

O principal pico do padrão interno LiF para todas as amostras de cimento compostas com cinza volante é verificado na Figura 5.53 em $38,7^\circ 2\theta$, mostrando uma sobreposição que justifica a presença da mesma porcentagem (10%) em todas as amostras. Na mesma figura observa-se o aumento gradativo na altura do pico do quartzo em $39,4^\circ 2\theta$ entre as amostras F1-CV10 e F1-CV60 respectivamente; também se verifica a diminuição gradativa na altura do pico $41,3^\circ 2\theta$, pertencente à alita, principal composto do clínquer.

Figura 5.52: Picos da mulita e quartzo nas amostras F1-CV10 a F1-CV60 e principal pico da calcita.

Figura 5.53: Principal pico de LiF, picos de quartzo e principal da alita nas amostras F1-CV10 a F1-CV60.

Foi selecionado para ilustração o gráfico de refinamento da amostra de cimento composta com 60% de cinza volante (F1-CV60) com 10% do padrão interno LiF, apresentado na Figura 5.54. Como pode ser observado, apesar da grande quantidade de fases inseridas na quantificação (12), foi obtido um ajuste gráfico considerado como bom e o indicador estatístico GOF de 3,6, considerado baixo. Todos os refinamentos das amostras de cimento F1 e F3 com cinzas apresentaram indicadores gráficos e estatísticos semelhantes (entre 3 e 5) podendo

ser verificados no Anexo 3. A principal diferença entre as amostras se deveu a presença de teores mais elevados de dolomita nas amostras F3, compostas com calcário enriquecido em MgO.

Figura 5.54: Gráfico de refinamento do cimento composto com 60% de cinza volante (F1-CV60) com 10% do padrão interno LiF.

As composições de cimentos artificiais com adição da cinza volante CV1 são apresentadas na Tabela 5.20, onde podem ser verificadas as porcentagens das fases do clínquer, calcário, fosfogesso e cinza volante, separadamente. Observa-se que os teores das fases do clínquer apresentam-se decrescentes entre as amostras F1-CV10 e F1-CV60 enquanto os teores das fases da cinza volante mostram-se crescentes, como esperado. Já no caso calcário os teores encontrados apresentaram uma oscilação de até 14% em relação ao valor adicionado, enquanto para o fosfogesso a variação foi de no máximo 17% do esperado.

Tabela 5.20: Proporções de fases por DRX-Rietveld de cimento com a cinza volante CV1 e 10% de LiF.

Material	Composto	% em peso					
		F1-CV10	F1-CV20	F1-CV30	F1-CV40	F1-CV50	F1-CV60
Clínquer	Alita	54,8	50,6	44,3	34,5	28,1	21,4
	Belita	11,1	11,1	9,0	8,9	6,1	4,7
	Aluminato cúbico	3,8	4,2	3,5	3,0	2,6	2,3
	Ferrita	8,9	4,4	3,5	3,0	2,3	2,0
	Periclásio	5,7	4,9	4,2	3,6	2,7	2,2
Calcário	Calcita	4,4	5,1	4,9	4,7	5,6	5,5
	Dolomita	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,2
Fosfogesso	Gipsita	2,8	3,2	3,5	2,7	3,0	2,7
Cinza volante	Quartzo	1,7	3,0	5,4	7,2	9,4	11,3
	Mulita	1,6	4,0	6,1	8,6	9,1	10,2
	Hematita	0,3	0,6	0,6	0,6	0,7	0,8
	Amorfo	4,9	9,0	15,0	23,1	30,2	36,8

Foi calculado o erro analítico para cada material utilizado na composição do cimento (cinza volante, clínquer, calcário e fosfogesso), onde foi considerada a proporção obtida por DRX-Rietveld e a proporção esperada (adicionada), conforme apresentado na Tabela 5.21. Nota-se que no caso da cinza volante, os erros relativos foram elevados para as amostras com 10 e 20% de cinza volante (15 e 17% respectivamente), enquanto para as amostras com maiores proporções de cinza os erros foram inferiores a 10%. O clínquer foi o material que apresentou menor erro relativo, com desvio máximo de 4,4% (F1-CV20).

Tabela 5.21: Proporções por DRX-Rietveld dos materiais adicionados ao cimento F1 com cinza volante CV1 e erros relativos.

Material	% em peso					
	F1-CV10	F1-CV20	F1-CV30	F1-CV40	F1-CV50	F1-CV60
Cinza volante	8,5	16,6	27,1	39,5	49,4	59,1
<i>Erro relativo cinza volante</i>	15,0	17,0	9,7	1,3	1,2	1,5
Clínquer	84,3	75,2	64,5	53,0	41,8	32,6
<i>Erro relativo Clínquer</i>	2,8	4,4	4,0	1,9	0,5	1,9
Calcário	4,4	5,1	5,0	4,7	5,6	5,7
<i>Erro relativo Calcário</i>	12,0	2,0	0,0	6,0	12,0	14,0
Fosfogesso	2,8	3,2	3,5	2,7	3,0	2,7
<i>Erro relativo Fosfogesso</i>	6,7	6,7	16,7	10,0	0,0	10,0

Nota: erro relativo = (% esperada - % obtida) / % esperada

Visando a comparação dos resultados esperados com os resultados obtidos por DRX-Rietveld, foi elaborado um gráfico contendo as proporções de cinza volante, clínquer, calcário e fosfogesso nas 6 amostras de cimento F1 com cinza, como apresentado no gráfico da Figura 5.55.

Figura 5.55: Proporções obtidas por DRX-Rietveld de cinza volante, clínquer, calcário e fosfogesso nos cimentos F1.

As proporções de fases das amostras de cimento F3 com a cinza volante CV2 são apresentados na Tabela 5.22, onde podem ser verificadas as porcentagens das fases separadamente e também as proporções de clínquer, cinza volante e calcário C2. Notou-se que os teores de alita, ferrita e periclásio apresentam-se decrescentes entre as amostras F3-CV10 e F3-CV60, o que não ocorreu no caso da belita, com maior teor na amostra F3-CV20. Já para a cinza volante, os teores observados foram crescentes entre as amostras compostas com 10 e 60% de cinza respectivamente, como se esperava. As proporções de calcário e fosfogesso oscilaram entre todas as amostras; ressalta-se que são os materiais que têm a proporção fixa em 5 e 3% respectivamente.

Para as amostras F3, os erros relativos para a cinza volante foram bastante elevados para as amostras com 10 e 20%, (49 e 24% respectivamente), enquanto para as amostras com maiores proporções de cinza os erros foram inferiores a 12%. Assim como nas amostras F1, o clínquer foi o material que apresentou menor erro relativo, onde o maior valor encontrado foi equivalente a 12,9% (F3-CV60). O calcário apresentou erro relativo abaixo de 12% enquanto o fosfogesso apresentou erro máximo de 16,7% na amostra F1-CV30.

Tabela 5.22: Proporções de fases por DRX-Rietveld nas amostras de cimento com a cinza volante CV2 e 10% de LiF.

Material	Composto	% em peso				
		F3-CV10	F3-CV20	F3-CV30	F3-CV40	F3-CV50
Clínquer	Alita	54,8	43,1	40,3	37,3	27,2
	Belita	6,2	8,2	6,7	3,2	2,2
	Aluminato cúbico	8,0	8,3	5,9	5,2	3,3
	Ferrita	2,8	2,5	2,0	1,8	1,4
	Periclásio	4,2	4,1	3,2	2,7	2,2
	Portlandita	0,5	0,6	0,2	0,3	0,3
Calcário	Calcita	4,8	4,8	4,2	4,4	4,0
	Dolomita	0,8	0,7	0,7	1,2	1,1
Fosfogesso	Gipsita	2,9	3,1	3,2	3,3	2,9
Cinza volante CV2	Quartzo	2,9	4,5	5,9	8,3	11,3
	Mulita	3,1	4,2	9,4	11,4	14,4
	Hematita	0,3	0,4	0,5	0,5	0,5
	Amorfo	8,6	15,7	17,8	20,6	29,3

Tabela 5.23: Proporções por DRX-Rietveld dos materiais adicionados ao cimento F1 com cinza volante CV1 e erros relativos

Material	% em peso				
	F3-CV10	F3-CV20	F3-CV30	F3-CV40	F3-CV50
Cinza volante	14,9	24,8	33,6	40,8	55,5
<i>Erro relativo cinza volante</i>	49,0	24,0	12,0	2,0	11,0
Clínquer	76,5	66,8	58,3	50,5	36,6
<i>Erro relativo Clínquer</i>	6,7	7,2	6,0	2,9	12,9
Calcário	4,4	5,1	5,0	4,7	5,6
<i>Erro relativo Calcário</i>	12,0	2,0	0,0	6,0	12,0
Fosfogesso	2,8	3,2	3,5	2,7	3,0
<i>Erro relativo Fosfogesso</i>	6,7	6,7	16,7	10,0	0,0

Nota: erro relativo = (% esperada - % obtida) / % esperada

Os gráficos da Figura 5.56 apresentam as proporções de cinza volante, clínquer, calcário e fosfogesso nas amostras estudadas. O aumento nas proporções de cinza volante e o decréscimo nas proporções de clínquer entre as amostras F3-CV10 e F3-CV50 é facilmente verificado no gráfico, bem como a constância entre as proporções de calcário e fosfogesso.

Figura 5.56: Proporções obtidas por DRX-Rietveld de cinza volante, clínquer, calcário e fosfogesso nos cimentos F3.

Visando avaliar os resultados quantitativos por DRX-Rietveld nas amostras de cimento com cinza volante, foi realizada uma correlação entre a proporção de cinza adicionada ao cimento e a proporção obtida pela técnica. Verificou-se que para as amostras preparadas em laboratório com o clínquer F1 e com o calcário calcítico C1 foi obtida uma excelente correlação ($R^2=0,992$), enquanto para o grupo de amostras produzidas com o clínquer F3 e o calcário com dolomita C2, a correlação foi inferior ($R^2=0,965$), conforme Figura 5.57 e Figura 5.58 respectivamente.

Figura 5.57: Gráfico de correlação entre a proporção de cinza volante adicionada e proporção obtida por DRX-Rietveld com padrão interno LiF – amostras F1.

Figura 5.58: Gráfico de correlação entre a proporção de cinza volante adicionada e proporção obtida por DRX-Rietveld com padrão interno LiF – amostras F3.

5.3.4 Adição de escória de alto forno

Foram preparados dois grupos de cimentos artificiais com escória, sendo um com utilização do clínquer F1 e a escória E1 nas proporções de 10, 20, 30, 40, 50 e 60% e outro com o clínquer F3 e a escória E2 em teores de 20, 40 e 60%. As amostras foram compostas com 3% de fosfogesso, sendo que nos cimentos F1 foram adicionados 5% de calcário calcítico C1 enquanto nos F3 foram adicionados com 5% de calcário com dolomita C2, conforme ilustrado na Figura 5.59.

Figura 5.59: Fluxograma ilustrativo da composição das amostras de cimento com adição de escória de alto forno.

5.3.4.1 Difração de raios-X

As amostras de cimento F1 com adição de escória de alto forno têm os difratogramas sobrepostos apresentados na Figura 5.60, onde se verifica nitidamente o aumento do halo de fase amorfa entre a amostra composta com 10% de cinza volante e o cimento com 60% de adição. Os difratogramas foram apresentados em escala quadrática para evidenciar a presença de fase amorfa e também melhorar a resolução dos picos observados. Como a escória utilizada na composição dos cimentos com adições apresentou um teor acima de 99,5% de fase vítrea, considera-se que todo o halo de amorfo presente nestas amostras representa a proporção de escória adicionada.

Figura 5.60: Difratomogramas sobrepostos do cimento F1 com adição de escória de alto forno.

A Figura 5.61 ilustra um detalhe dos difratogramas sobrepostos em escala linear das amostras entre 42 e 46 graus 2θ , possibilitando a verificação do aumento gradativo no pico em $42,9^\circ 2\theta$ do periclásio; o mesmo ocorre no pico $51,7^\circ 2\theta$ da alita, que pode ser verificado na Figura 5.62 ao lado. A altura de picos do periclásio e da alita decrescente das amostras F1-10E à F1-60E, respectivamente, confirma a diminuição da proporção de clínquer entre estas amostras.

O pico em $38,7^\circ 2\theta$ do padrão interno LiF para todas as amostras de cimento compostas com escória pode ser verificado na Figura 5.62, mostrando uma boa sobreposição, confirmando a presença da mesma porcentagem (10%) em todas as amostras.

Figura 5.61: Pico do periclásio em $42,9^\circ 2\theta$ nas amostras F1-E10 a F1-E60; à direita, principal pico do LiF, com proporção fixa em 10% para todas as amostras.

Figura 5.62: Pico da alita em $51,7^\circ 2\theta$ nas amostras F1-E10 a F1-E60.

O gráfico de refinamento da amostra de cimento composta com 60% de escória (Fi-CV60) com 10% do padrão interno LiF é apresentado na Figura 5.63. Como pode ser observado foi obtido um bom ajuste gráfico, indicador estatístico GOF de 2,0, considerado baixo.

Figura 5.63: O gráfico de refinamento do cimento composto com 60% de escória (F1-CV60) com 10% do padrão interno LiF.

Todos os refinamentos das amostras de cimento F1 e F3 com escórias apresentaram indicadores gráficos e estatísticos semelhantes (entre 2 e 4), e podem ser verificados no Anexo 3.

Analisando os resultados de cada amostra de cimento F1 com escória E1 estudada, notou-se que as proporções de alita e aluminato cúbico (C_3A) são decrescentes da amostra F1-E10 à F1-E60, como esperado, porém o mesmo não ocorre quando a belita e a ferrita são avaliados, onde os teores só são decrescentes a partir da amostra F1-E30, como pode ser verificado na Tabela 5.24.

Tabela 5.24: Proporções de fases por DRX-Rietveld de cimento com a escória E1 e 10% de LiF

Material	Composto	% em peso					
		F1-E10	F1-E20	F1-E30	F1-E40	F1-E50	F1-E60
Clínquer	Alita	54,8	47,0	38,6	39,4	27,3	18,0
	Belita	14,7	10,6	16,9	9,7	8,5	5,3
	Aluminato cúbico	3,3	3,1	2,9	2,5	1,9	2,5
	Ferrita	6,2	7,6	2,8	3,7	2,8	1,4
	Periclásio	4,7	5,1	4,2	3,2	2,2	1,5
Calcário	Calcita	5,0	5,0	4,2	4,6	5,6	5,4
	Dolomita	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,0
Fosfogesso	Gipsita	3,0	3,5	4,1	2,8	3,2	2,9
Amorfo	Amorfo	8,4	18,1	26,3	34,0	48,4	63,1
Escória*	100 x % amorfo / 99,3	8,5	18,2	26,5	34,2	48,7	63,5

Nota: a escória E1 utilizada apresentou 99,3% de fase vítrea por DRX-Rietveld

* % escória = $(100 \times \% \text{ amorfo}) / 99,3$

Avaliando separadamente os materiais utilizados na composição destes cimentos, nota-se que as proporções de escória são sistematicamente crescentes entre as amostras F1-E10 (10% de escória adicionada) e a F1-E60 (60% de escória adicionada), enquanto os clínques apresentam proporções sistematicamente decrescentes, como ilustrado na Figura 5.64. O calcário e fosfogesso apresentaram proporções visualmente constantes no gráfico, apesar dos erros relativos observados.

Figura 5.64: Proporções obtidas por DRX-Rietveld de escória, clínquer, calcário e fosfogesso nos cimentos F1.

Os erros relativos da escória foram inferiores a 15,5%, com menores valores (entre 6,0 e 2,5%) observados para as amostras com maiores teores de fase amorfa; enquanto os erros relativos do clínquer foram inferiores a 12,5%, com menores erros verificados nas amostras com menor proporção do mesmo. O calcário apresentou erro relativo elevado (16%) para as amostras F1-E30 e F1-E50, enquanto o fosfogesso apresentou erro máximo de 36,7% na amostra F1-E30. As amostras F1-E30 e F1-E40 foram as que apresentaram maiores erros relativos para todos os materiais avaliados, como evidenciado na Tabela 5.25.

Tabela 5.25: Proporções por DRX-Rietveld dos materiais adicionados ao cimento F1 com escória E1 e erros relativos

Material	% em peso					
	F1-E10	F1-E20	F1-E30	F1-E40	F1-E50	F1-E60
Escória E1	8,5	18,2	26,5	34,2	48,7	63,5
<i>Erro relativo escória</i>	15,4	8,9	11,7	14,4	2,5	5,9
Clínquer F1	83,7	73,4	65,4	58,5	42,7	28,7
<i>Erro relativo Clínquer</i>	2,1	1,9	5,5	12,5	1,7	10,3
Calcário C1	5,0	5,0	4,2	4,8	5,8	5,4
<i>Erro relativo Calcário</i>	0,0	0,0	16,0	4,0	16,0	8,0
Fosfogesso	3,0	3,5	4,1	2,8	3,2	2,9
<i>Erro relativo Fosfogesso</i>	0,0	16,7	36,7	6,7	6,7	3,3

Nota: erro relativo = (% esperada - % obtida) / % esperada

As proporções de fases obtidas por DRX-Rietveld das amostras de cimentos com adição de escória são apresentadas na Tabela 5.26, onde podem ser verificadas as porcentagens das fases do clínquer, calcário, fosfogesso e escória separadamente. Verificou-se um decréscimo sistemático nas proporções de todas as fases do clínquer, assim como o aumento gradual nas proporções de escória de alto forno, o que é evidenciado através do gráfico da Figura 5.65.

Tabela 5.26: Proporções de fases por DRX-Rietveld de cimento F3 com a escória E2 e 10% de LiF.

Material	Composto	% em peso		
		F3-E20	F3-E40	F3-E60
Clínquer	Alita	46,3	33,0	21,7
	Belita	8,5	7,6	3,2
	Aluminato cúbico	7,6	4,7	2,2
	Ferrita	2,6	1,8	1,0
	Periclásio	3,5	2,7	1,5
	Portlandita	0,5	0,2	0,1
Calcário	Calcita	4,0	4,0	3,9
	Dolomita	1,2	0,9	1,2
	Quartzo	0,2	0,3	0,3
Fosfogesso	Gipsita	3,2	3,9	3,3
Amorfo	Amorfo	22,5	41,1	61,7
Escória*	100 x % amorfo / 99,3	22,5	41,2	61,8

Nota: a escória E1 utilizada apresentou 99,8% de fase vítrea por DRX-Rietveld

* % escória = $(100 \times \% \text{ amorfo}) / 99,8$

Figura 5.65: Proporções por DRX-Rietveld de escória, clínquer, calcário e fosfogesso nos cimentos F3.

Nota-se que os erros relativos da escória E2 nos cimentos F3 se apresentaram abaixo de 13%, enquanto para o clínquer os erros foram inferiores a 7,5%. No caso do calcário o erro relativo máximo foi de 8% e para o fosfogesso de 30% (F3-E40), como mostrado na Tabela 5.27.

Tabela 5.27: Proporções por DRX-Rietveld dos materiais adicionados ao cimento F1 com escória E1 e erros relativos

Material	% em peso		
	F3-CV20	F3-CV40	F3-CV60
Escória E1	22,5	41,2	61,8
<i>Erro relativo escória</i>	12,7	3,0	3,0
Clínquer F3	69,0	50,0	29,7
<i>Erro relativo Clínquer</i>	4,2	3,8	7,2
Calcário C2	5,4	5,2	5,4
<i>Erro relativo Calcário</i>	8,0	4,0	8,0
Fosfogesso	3,2	3,9	3,3
<i>Erro relativo Fosfogesso</i>	6,7	30,0	10,0

Nota: erro relativo = (% esperada - % obtida) / % esperada

Foi realizada uma correlação entre a proporção de escória adicionada ao cimento e a proporção obtida por DRX-Rietveld com padrão interno LiF. Verificou-se que para as amostras preparadas em laboratório com o clínquer F1, escória E1 e o calcário calcítico C1 foi obtida uma boa correlação ($R^2=0,97$), enquanto para o grupo de amostras produzidas com o clínquer F3 e o calcário com dolomita C2 e a escória E2, a correlação obtida foi considerada excelente ($R^2=0,995$), apesar do menor número de amostras estudadas (Figuras 5.66 e 5.67).

Figura 5.66: Gráfico de correlação entre a proporção de cinza volante adicionada e proporção obtida por DRX-Rietveld com padrão interno LiF – amostras F1.

Figura 5.67: Gráfico de correlação entre a proporção de cinza volante adicionada e proporção obtida por DRX-Rietveld com padrão interno LiF – amostras F3.

5.3.5 Análise estatística dos resultados

Visando a avaliação dos resultados de quantificação das proporções de fases obtidos nas diferentes amostras preparadas, incluindo diferentes condições de coleta dos difratogramas, optou-se por realizar uma análise estatística simples baseada principalmente na determinação do erro relativo da quantificação por DRX-Rietveld para o calcário, fosfogesso e clínquer.

5.3.5.1 Calcário

Os erros relativos da quantificação de calcário nas amostras de cimento com variações nas condições de coleta, tempo/passos e área iluminada (ADS - Fenda Automática e FDS - Fenda Fixa) dos difratogramas, são apresentados na Tabela 5.28, para as diferentes proporções de calcário (2, 5, 8, 10 e 12%). Maiores erros relativos foram verificados nas amostras de cimento branco compostas com 2% de calcário calcítico; no caso da amostra de cimento F3, cujo calcário continha dolomita e quartzo, os erros relativos foram similares em relação aos cimentos compostos com calcário calcítico (C1).

Tabela 5.28: Erros relativos das proporções de calcário por DRX-Rietveld nos diferentes teores adicionados aos cimentos com variação do tempo de coleta dos difratogramas.

Amostras e condições de coleta	% de calcário				
	2	5	8	10	12
F1 (ADS; 20s/passos)	45,0	10,0	2,5	2,0	4,2
F1 (ADS; 60s/passos)	60,0	18,0	11,3	14,0	10,8
F1 (FDS; 60s/passos)	0,0	4,0	1,3	0,0	4,2
F2 (ADS; 20s/passos)	40,0	10,0	15,0	6,0	0,0
F2 (ADS; 60s/passos)	30,0	8,0	7,5	2,0	11,7
F2 (FDS; 60s/passos)	30,0	2,0	1,3	2,0	8,3
CB (ADS; 60s/passos)	80,0	10,0	8,7	5,0	1,7
CB (FDS; 60s/passos)	75,0	16,0	3,8	8,0	5,8
CB (FDS; 60s/passos; Beam knife)	90,0	14,0	6,3	11,0	6,7
F3 (FDS; 60s/passos)	75,0	2,0	8,8	2,0	2,5
Média	52,5	9,4	6,6	5,2	5,6

Independente das diferentes condições de coletas dos difratogramas testadas houve tendência de erros relativos médios similares. No caso da variação de fenda divergente, verificou-se que

tanto as amostras coletadas em fendas fixas como automáticas apresentaram um decréscimo nos erros relativos médios entre as amostras 2% de calcário e aquelas com 8% do mesmo. Foi também possível observar que as amostras com 20s/passo angular 2θ (coleta em 10 minutos) apresentaram menores erros relativos em relação aquelas coletadas em 60s/passo (coleta em 30 minutos), conforme pode ser avaliado na Tabela 5.29.

Tabela 5.29: Erros relativos das proporções de calcário por DRX-Rietveld para os diferentes teores de calcário nos cimentos.

Configuração	% de calcário				
	2	5	8	10	12
Média ADS	51,0	11,2	9,0	5,8	5,7
Média FDS	54,0	7,6	4,3	4,6	5,5
Média 20s/passo	42,5	10,0	8,8	4,0	2,1
Média 60s/passo	45,0	13,0	9,4	8,0	11,3
Média	52,5	9,4	6,6	5,2	5,6

O gráfico da Figura 5.68 ilustra os erros relativos médios para cada configuração utilizada na coleta dos difratogramas, bem como o erro relativo médio total. No geral apresentam valores decrescentes entre as amostras compostas com 2% de calcário e aquelas compostas com 12%, destacam-se desvios muito acentuados nas de menor proporção.

Figura 5.68: Desvios relativos das proporções de calcário obtidas por DRX-Rietveld em amostras de cimento.

Como as amostras de cimento com cinza volante e escória de alto forno foram compostas com 5% de calcário, foi realizada uma avaliação estatística separada das mesmas. A Tabela 5.30 apresenta os erros relativos médios das proporções de calcário nas amostras de cimento com

cinza volante e escória respectivamente. As médias dos erros relativos na proporção de calcário para as amostras de cimento com cinza e escória foram de 8,2 e 7,6%, apresentando pequena variação entre as mesmas; a média total para as amostras compostas com 5% de calcário foi de 7,5% (vide Tabela 5.30).

Tabela 5.30: Erros relativos das proporções de calcário por DRX-Rietveld nos diferentes teores de escória e cinza volante adicionados aos cimentos.

Cimento com Escória	Amostras F1						Amostras F3				
	F1-E10	F1-E20	F1-E30	F1-E40	F1-E50	F1-E60	F3-E20	F3-E40	F3-E60		
	0,0	2,0	16,0	4,0	16,0	8,0	8,0	4,0	8,0		
Média									8,2		
Cimento com cinza volante	Amostras F1						Amostras F3				
	CV10	CV20	CV30	CV40	CV50	CV60	CV10	CV20	CV30	CV40	CV50
	12,0	2,0	0,0	6,0	12,0	14,0	12,0	10,0	2,0	12,0	2,0
Média											7,6

As amostras de cimento com variação nas proporções de fosfogesso foram compostas com 10% de calcário, sendo utilizadas para avaliação estatística da mesma proporção. A Tabela 5.31 apresenta os erros relativos médios das proporções de calcário nestas amostras, não tendo sido identificada variação entre as amostras produzidas com 3, 6 ou 9% de fosfogesso. A média para estas amostras foi de 3,2%, sugerindo que o erro relativo para o calcário seja independente dos outros materiais na amostra e do tipo de calcário, relacionando-se somente com a proporção de calcário adicionado.

Tabela 5.31: Erros relativos das proporções de calcário por DRX-Rietveld nos diferentes teores adicionados aos cimentos com variação nas proporções de fosfogesso.

Cimento variação na % de fosfogesso	Amostras F1						Amostras F2					
	20s/passo			60s/passo			20s/passo			60s/passo		
	F1-3G	F1-6G	F1-9G	F1-3G	F1-6G	F1-9G	F2-3G	F2-6G	F2-9G	F2-3G	F2-6G	F2-9G
	2,0	3,0	2,0	3,0	6,0	0,0	6,0	1,0	7,0	3,0	5,0	0,0
	Média											3,2

Uma avaliação dos valores mínimos, máximos, média dos valores e desvio padrão para as amostras de cimento com variação de proporção de calcário é apresentada na Tabela 5.32; esta avaliação foi realizada utilizando todas as amostras de cimentos artificiais preparadas para o estudo (82 amostras).

Tabela 5.32: Erros relativos das proporções de calcário por DRX-Rietveld nos diferentes teores adicionados aos cimentos para todos os cimentos artificiais preparados.

Componente	% de calcário na composição do cimento				
	2	5	8	10	12
Número de amostras	10	30	10	22	10
Mínimo (% em peso)	1,4	4,2	7,3	9,4	10,6
Máximo (% em peso)	3,8	5,9	9,2	11,4	13,3
Média (% em peso)	2,81	5,19	8,23	10,29	12,13
Desvio padrão	0,90	0,46	0,62	0,46	0,83
Erro relativo médio (%)	52,5	8,1	6,6	4,1	5,6

O gráfico da Figura 5.69 foi elaborado para melhor visualização do intervalo de valores que podem ser encontrados por DRX-Rietveld para cada proporção de calcário adicionado, considerando os erros relativos obtidos para cada amostra. Verifica-se que para amostras com proporções de 2% de calcário os erros relativos verificados são superiores em relação às amostras com teores mais elevados.

Figura 5.69: Gráfico com intervalo de valores que podem ser encontrados por DRX-Rietveld para cada proporção de calcário adicionado, considerando os erros relativos obtidos para cada amostra.

5.3.5.2 Fosfogesso

O erro relativo médio de 74 amostras analisadas compostas com 3% de fosfogesso foi de 9,2%, sendo a média de proporção de gipsita obtida equivalente a 3,008%, com valores mínimos e máximos de 2,3 e 4,1% e desvio padrão de 0,35. Verificou-se uma variação de 5,3 a 15,0% de erro (Tabela 5.33), com um valor médio de 9,1% quando consideradas todas as 50 amostras avaliadas.

Tabela 5.33: Erros relativos das proporções de calcário por DRX-Rietveld nos diferentes teores adicionados aos cimentos com 3% de fosfogesso.

Proporções de calcário na amostra	Erro relativo (%)				
	2	5	8	10	12
Média parcial	15,0	9,0	6,3	5,3	9,7
	Média				9,1

Mesmo com poucos valores para serem avaliados, foi determinado o erro relativo da proporção de fosfogesso nas amostras de cimentos com cinza volante e com escória, como apresentado nas Tabelas 5.34. O erro relativo médio obtido para as amostras de cimento com cinza volante e escória foi de 7,0 e 13% respectivamente; esses valores devem ser avaliados com cautela devido ao pequeno número de amostras e também pela grande variação entre os valores (0 e 36,7%).

Tabela 5.34: Erros relativos das proporções de calcário por DRX-Rietveld nos diferentes teores adicionados aos cimentos com adições de cinza volante e escória.

Cimento com cinza volante	Amostras F1						Amostras F3				
	CV10	CV20	CV30	CV40	CV50	CV60	CV10	CV20	CV30	CV40	CV50
	6,7	6,7	16,7	10,0	0,0	10,0	3,3	3,3	6,7	10,0	3,3
	Média										7,0
Cimento com Escória	Amostras F1						Amostras F3				
	F1-E10	F1-E20	F1-E30	F1-E40	F1-E50	F1-E60	F3-E20	F3-E40	F3-E60		
	0,0	16,7	36,7	6,7	6,7	3,3	6,7	30,0	10,0		
	Média										13,0

Para as amostras com variação nas proporções de fosfogesso, não foi possível obter conclusões a respeito da influência das proporções do mesmo na quantificação por DRX-Rietveld, devido ao reduzido número de amostras e também pela pequena variação nos resultados. Nota-se, no entanto, que os valores de erros relativos médios para cada proporção de fosfogesso (3, 6 e 9%) apresentaram pequena variação com relação ao erro relativo médio para todas as amostras de cimento com fosfogesso estudadas, conforme apresentado na Figura 5.35.

Tabela 5.35: Erros relativos das proporções de calcário por DRX-Rietveld nos diferentes teores adicionados aos cimentos – variação do tempo de coleta do difratograma.

Amostra / configuração coleta	Amostras		
	3G	6G	9G
F1 – 20s/passo	3,3	10,0	15,6
F1 – 60s/passo	6,7	13,3	12,2
F2 – 20s/passo	6,7	6,7	6,7
F2 – 60s/passo	10,0	6,7	6,7
Média	8,9	9,7	7,5

O gráfico da Figura 5.70 ilustra o intervalo de valores que podem ser encontrados por DRX-Rietveld para cada proporção de fosfogesso adicionado, considerando os erros relativos obtidos para cada amostra. Nota-se que as amostras com menores proporções de fosfogesso adicionado apresentaram menores erros relativos.

Figura 5.70: Gráfico com intervalo de valores que podem ser encontrados por DRX-Rietveld para cada proporção de fosfogesso adicionado (3, 6 e 9%), considerando os erros relativos obtidos para cada amostra.

5.3.5.3 Clínquer

Para avaliação estatística da quantificação do clínquer nas fases de cimento Portland, foram somadas as fases do clínquer quantificadas por DRX-Rietveld e comparadas com as porcentagens dosadas de clínquer.

O erro relativo médio de 50 amostras analisadas compostas com diferentes porcentagens de fosfogesso e calcário foi de 0,81%, conforme pode ser verificado na Tabela 5.36. A mesma tabela apresenta erros relativos médios para cada tipo de fenda divergente utilizada na coleta dos difratogramas, bem como variação nos tempos por passo, tipo de clínquer utilizado e utilização de anteparo de feixe de raios X (*beam knife*).

Tabela 5.36: Erros relativos médios nas proporções de clínquer por DRX-Rietveld nos cimentos com calcário com variação do tempo de coleta dos difratogramas.

Condição de coleta do difratograma	% de clínquer adicionado				
	95	92	89	87	85
F1 (ADS; 20s/passo)	0,21	0,00	0,67	0,34	0,82
F1 (ADS; 60s/passo)	0,63	0,43	0,90	1,26	1,76
F1 (FDS; 60s/passo)	0,42	3,70	0,11	0,11	0,59
F2 (ADS; 20s/passo)	0,21	0,76	1,35	0,80	0,71
F2 (ADS; 60s/passo)	1,16	0,43	0,22	0,11	1,29
F2 (FDS; 60s/passo)	0,95	0,33	0,00	0,23	1,41
CB (ADS; 60s/passo)	1,58	0,54	0,90	0,92	0,00
CB (FDS; 60s/passo)	1,68	0,33	0,11	0,92	0,12
CB (FDS; 60s/passo; <i>beam knife</i>)	2,42	0,65	0,79	1,03	0,59
F3 (FDS; 60s/passo)	2,21	0,00	0,34	0,11	0,00
Erro relativo médio parcial	1,15	0,17	0,45	0,56	0,73
Erro relativo médio total					0,81

Erro relativo da mesma ordem de valor também foi obtido para as amostras com variação nas proporções de fosfogesso, como pode ser avaliado na Tabela 5.37, onde verificam-se valores para as amostras com variação nos tempos de coleta dos difratogramas.

Tabela 5.37: Erros relativos médios nas proporções de fosfogesso e clínquer obtidas por DRX-Rietveld nos cimentos com fosfogesso em diferentes tempos de coleta dos difratogramas.

% de fosfogesso adicionado	3	6	9
% de clínquer adicionado	87	84	81
F1 (ADS; 20s/passo)	0,34	0,36	1,48
F1 (ADS; 60s/passo)	0,11	1,55	1,48
F2 (ADS; 20s/passo)	0,80	0,48	0,00
F2 (ADS; 60s/passo)	0,69	0,12	0,62
Erro relativo médio	0,49	0,63	0,15
Erro relativo médio total			0,84

Os maiores erros relativos nas proporções de clínquer foram encontradas para as amostras de cimento com variação nas proporções de cinza volante e escória, com valores médios de 4,7 e 5,5% respectivamente, como evidenciado na Tabela 5.38.

Tabela 5.38: Erros relativos nas proporções de calcário por DRX-Rietveld nos diferentes teores adicionados aos cimentos com adições de cinza volante e escória.

% de cinza volante adicionada	10	20	30	40	50	60	10	20	30	40	50
% de clínquer adicionado	82	72	62	52	42	32	82	72	62	52	42
Erro relativo	2,8	4,4	4,0	1,9	0,5	1,9	6,7	7,2	6,0	2,9	12,9
Média											4,7
% de escória adicionada	10	20	30	40	50	60	20	40	60		
% de clínquer adicionado	82	72	62	52	42	32	72	52	32		
Erro relativo	2,1	2,2	5,5	12,5	1,7	10,3	4,2	3,8	7,2		
Média											5,5

O erro relativo médio da quantificação de clínquer nos cimentos está relacionado ao tipo de adição que está sendo quantificada e não à proporção de clínquer no cimento, como evidenciado pela Tabela 5.39. Nota-se que no caso dos cimentos compostos com adição de escória ou cinza volante, os erros relativos variaram entre 3,9 e 6,5%, enquanto no caso das amostras de cimento com adição de calcário em diferentes proporções, o erro relativo médio variou entre 0,5 e 1,2%.

Tabela 5.39: Erros relativos nas proporções de clínquer por DRX-Rietveld nos diferentes teores adicionados aos cimentos artificiais preparados.

% de clínquer no cimento	Tipo de cimento	Número de amostras	Erro relativo médio (%)
32	Cimento com cinza/escória	3	6,5
42	Cimento com cinza/escória	3	5,0
52	Cimento com cinza/escória	4	5,3
62	Cimento com cinza/escória	3	5,2
72	Cimento com cinza/escória	4	4,5
81	Cimento com calcário	5	0,8
82	Cimento com cinza/escória	3	3,9
84	Cimento com calcário	5	0,6
85	Cimento com calcário	10	0,7
87	Cimento com calcário	15	0,6
89	Cimento com calcário	10	0,5
92	Cimento com calcário	10	0,7
95	Cimento com calcário	10	1,2

A Figura 5.71 ilustra o erro relativo médio ao redor de cada proporção de clínquer adicionada na composição de todos os cimentos estudados, onde pode ser verificada nitidamente maior variação nas amostras preparadas com cinzas e escórias de alto forno.

O aumento na propagação do erro relativo nas amostras compostas com cinzas volantes e escória provavelmente se deva ao fato de um maior número de compostos estarem sendo quantificados, bem como pelo uso de um padrão interno para determinação de fase amorfa.

Figura 5.71: Gráfico com intervalo de valores que podem ser encontrados por DRX-Rietveld para cada proporção de clínquer adicionado, considerando os erros relativos obtidos para cada amostra.

5.4 Testes de acompanhamento da hidratação de cimento com DRX-Rietveld

O estudo da hidratação de cimento Portland não se constituiu de parte dos objetivos propostos neste trabalho, no entanto, a partir da etapa de elaboração dos cimentos laboratoriais, vislumbrou-se a possibilidade de realizar coletadas difratométricas em pastas de cimento para acompanhar as reações de hidratação. Neste item, consta um exemplo do estudo que foi realizado na etapa final da tese, desta forma, a metodologia aplicada é brevemente apresentada juntamente aos resultados obtidos.

Foram realizados ensaios utilizando a difratometria de raios-X para acompanhamento da hidratação de uma das amostras de cimento (F1-3G), buscando avaliar a técnica de coleta dos difratogramas, bem como avaliar a cinética de reações de hidratação de uma pasta de cimento através de análises quantitativas dos compostos anidros e hidratados por DRX-Rietveld. Utilizou-se a amostra F1 gerada em laboratório com 3% de fosfogesso, cuja hidratação foi acompanhada ao longo das primeiras horas (15 horas). Considerando-se que a técnica foi aplicada somente para as primeiras horas de hidratação do cimento, os ensaios foram focados no estudo dos compostos hidratados formados nas primeiras horas de reações:

- A geração da Portlandita [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], Etringita (fase AFt) e C-S-H;
- Consumo da Alita e da Gipsita.

A identificação das fases cristalinas por DRX é uma ferramenta aplicada com frequência em estudos de hidratação de cimento no material pulverizado ou mesmo fatiado, após a interrupção da hidratação da amostra nas diversas idades. Porém, nesta etapa do estudo, empregou-se uma técnica pioneira, isto é, a utilização da difratometria de raios-X em pasta de cimento recém preparada, no estado fluído, repetindo-se o ensaio seqüencialmente na mesma amostra, durante as primeiras horas de hidratação.

O tempo total de ensaio para a amostra foi de 15 horas, sendo que cada coleta foi realizada durante 7 minutos com intervalos variados entre eles, finalizando o ensaio com 22 difratogramas. Os difratogramas foram sobrepostos visando a avaliação do consumo das fases anidras, formação de fases hidratadas e consumo de fase hidratada, montando desta forma um histórico das reações obtidas. O ensaio de calor de hidratação foi realizado no laboratório da Engenharia Civil da Escola Politécnica da USP para possível correlação com os resultados obtidos neste ensaio.

Figura 5.72: Gráfico de calor de hidratação da amostra F1-3G.

Visando garantir a granulometria semelhante à de cimento Portland, garantiu-se que a amostra analisada fosse passante na peneira de 325 *mesh*. As pastas de cimento foram preparadas fixando-se a relação água/cimento de 0,67, homogeneizado, obtendo-se viscosidades adequadas para o confinamento das pastas no porta-amostra do difratômetro. O parâmetro água/sólido foi adotado em estudos de hidratação de cimento com adições minerais de elevada área específica, que demandaram maior volume de cimento.

Os espectros de difração são obtidos consecutivamente numa mesma pasta de hidratação, eliminando-se, portanto, efeitos de homogeneização, amostragem, manuseio, condições de operação de equipamento, entre outros possíveis fatores interferentes quando se trabalha com amostras distintas. As intensidades relativas dos picos foram tomadas como medida semi-quantitativa numa avaliação dos difratogramas ao longo das coletas, desta forma, são apresentados os picos principais, secundários e terciários dos compostos analisados nas pastas, conforme a Tabela 5.40.

Tabela 5.40: Picos principais, secundários e terciários dos compostos analisados nas pastas.

Compostos	Fórmula Química	Pico principal		Pico secundário		Pico terciário	
		I%	2θ	I%	2θ	I%	2θ
Portlandita	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	100	34,06	50	17,97	50	47,04
Etringita	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	100	9,01	100	15,53	100	22,96
Alita	Ca_3SiO_5	100	34,41	85	32,25	75	29,50
Gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	100	11,65	100	20,73	60	31,02

Os parâmetros do difratômetro foram previamente fixados por meio de uma rotina de operações que permitiu o seu funcionamento automático no tempo de ensaio pré-determinado, com a utilização do *software* X'Pert Data Collector, da Panalytical. Utilizou-se a fenda divergente automática com abertura de 10mm, sem uso de *beam knife* e com 20s/passos, condições consideradas como otimizadas pelo estudo apresentado nas amostras de cimento anidro.

As pastas foram fixadas no porta-amostra em um período aproximado de 3 minutos após a mistura da água ao material pulverizado, sendo o período de ensaio equivalente a 7 minutos para uma varredura de $7^\circ 2\theta$ até $53^\circ 2\theta$. As condições instrumentais para a coleta dos difratogramas estão apresentadas na Tabela 5.41.

Tabela 5.41: Condições instrumentais para a coleta dos difratogramas.

Componentes da coleta	Características
Radiação	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54186\text{\AA}$)
Tubo	Foco longo fino (LFF)
Ângulo de saída do raio-X	6°
Vtagem no tubo	45 kV
Corrente no tubo	40 mA
Spinner	2,0 revoluções/s
Fenda Soller	0,04 rad
Máscara	10
Tipo de fenda divergente	Automática
Abertura da fenda divergente	10 mm
Ângulo inicial 2θ	$7^\circ 2\theta$
Ângulo final 2θ	$53^\circ 2\theta$
Tempo/Passo angular (s)	19,7
Passo angular 2θ	0,017
Temperatura de medida	25 graus

As pastas foram preparadas e homogeneizadas manualmente de acordo com o procedimento abaixo descrito, e também detalhado em fotografias na Prancha 5.11:

- Pesagem do cimento pulverizado, transferência para um saco plástico e acréscimo de água deionizada;
- Homogeneização manual da mistura por aproximadamente 2 minutos desfazendo-se os grumos formados, colocação da pasta no porta-amostra com auxílio de uma espátula;
- Aplicação de um filme plástico transparente do tipo KaptonTM para vedar a superfície exposta da pasta acondicionada no porta-amostra de forma a prevenir a perda de água por evaporação e a carbonatação;
- Em prévia caracterização por DRX, este tipo de filme plástico empregado não apresentou raias de difração coincidentes com principais picos dos aglomerantes anidros e dos produtos de hidratação do cimento, possibilitando desta forma, sua utilização no estudo;
- Fixação do porta-amostra no difratômetro e início do ensaio, de acordo com uma programação pré-definida.

Apesar do difratograma do filme plástico transparente (polyimida – Kapton) apresentar alguns pequenos picos, eles não se sobrepõem aos picos das fases de interesse da hidratação, porém levam a um aumento na intensidade do background entre 10 e 30 °2θ, sendo seu difratograma apresentado na Figura 5.73.

Figura 5.73: Difratograma do filme plástico transparente utilizado na preparação da amostra (polyimida).

Materiais necessários para a execução dos ensaios.

Aplicação da água no cimento com uso de uma seringa.

Pasta sendo colocada no porta-amostra.

Anel fixador sendo colocado no porta-amostra para garantir que o filme plástico fique liso.

Amostra pronta para ser analisada, após 3 minutos de início da preparação.

Amostra posicionada dentro do equipamento, pronta para iniciar a medição.

Prancha 5.11: Etapas de preparação da pasta de cimento para os ensaios por DRX.

As leituras foram mais freqüentes nos primeiros tempos de hidratação, espaçando-se na seqüência. O tempo total de ensaio de 12 horas foi fixado para cobrir o tempo de início e final de pega de uma pasta de cimento.

Ao término dos ensaios verificou-se que a superfície da amostra com o filme plástico fino se manteve visivelmente plana, tal como no início dos ensaios, indicando que não ocorreu considerável perda de água para o ambiente. Ao mesmo tempo propiciou que os picos de difração não sofressem deslocamentos durante a coleta, a permitir aos diferentes difratogramas serem comparáveis entre si.

Na Figura 5.74 são apresentados difratogramas parciais sobrepostos com detalhe para os picos da etringita e portlandita, compostos hidratados formados durante as primeiras horas de reação. Devido ao elevado número de difratogramas obtidos, dificulta-se a observação dos momentos de aparecimento e desaparecimento de picos, sendo desta forma apresentados separadamente na Figura 5.75. Os picos principais das fases de interesse podem ser verificados, bem como uma idéia da ordem das reações, com a formação da etringita nos primeiros minutos de reação, da portlandita após 3 horas e o consumo do fosfogesso nas primeiras 2 horas e alita ao longo das 15 horas.

Figura 5.74: Difratogramas sobrepostos das amostras de cimento hidratado – detalhe da etringita e portlandita.

Após a realização do ensaio, foram utilizados difratogramas obtidos nos tempos de 30min, 1 à 8 horas, 10, 12 e 15 horas para o refinamento pelo método de Rietveld. Desta forma, além das

estruturas utilizadas nos refinamentos das amostras de cimento anidro, foram introduzidas estruturas da portlandita e etringita, e excluída a estrutura da dolomita, possibilitando a obtenção dos resultados quantitativos apresentados na Tabela 5.42. Durante o refinamento, foi refinado o *background*, *zero shift*, fator escala e cela unitária para todas as fases, perfil de pico da alita e C_4AF e orientação preferencial da alita, calcita, gipsita, portlandita e etringita.

Figura 5.75: Detalhes dos difratogramas mostrando picos das principais fases avaliadas separadamente.

Avaliando os resultados quantitativos obtidos, verificou-se a presença de etringita desde o tempo inicial, com proporções crescentes de 1,8 a 11,4% até o tempo de 15 horas; o desaparecimento total da gipsita se deu após 4 horas de ensaio, enquanto a formação da portlandita se iniciou após 3 horas de ensaios, com 1% (em 4h), e após 15 horas a proporção obtida foi de 14,2%. Foi possível notar o consumo da alita desde o início; no entanto, para fases como a calcita, periclásio e belita, os teores foram crescentes durante as 15 horas. Como a calcita não é consumida nas primeiras 15 horas de reação, a proporção crescente da mesma

sugeriu a presença de uma fase amorfa em proporções crescentes durante todo o ensaio, única possibilidade para justificar o aumento de sua proporção que deveria ser fixa.

Como o C-S-H é formado durante as reações de hidratação de uma pasta de cimento e trata-se de um composto não cristalino, foi considerada sua presença no ensaio, sendo assim, a calcita foi utilizada no estudo como sendo um padrão interno, sendo fixada sua proporção calculada na amostra. Os valores foram recalculados fixando o valor de proporção da calcita em 10,1% (F1-3G), sendo apresentados na Tabela 5.43.

Os refinamentos tiveram excelente ajuste gráfico e reduzidos indicadores estatísticos, que variaram de 1,9 a 2,5 (GOF), dando confiabilidade aos resultados, podendo ser observados na Figura 5.76 que ilustra 2 gráficos correspondentes aos tempos extremos, 0h e 15h, sendo os demais apresentados no Anexo 4.

Figura 5.76: Gráficos de refinamento das amostras F1-3G-0h e F1-3G-15h.

O gráfico apresentado na Figura 5.77 ilustra bem o “aparecimento” do C-S-H durante as reações de hidratação da pasta de cimento, bem como a redução nas proporções de alita, principal responsável pelas resistências iniciais do cimento. O gráfico da Figura 5.78 ilustra um detalhe do gráfico anterior, onde se verifica o aparecimento da portlandita após 4 horas de ensaio, o consumo de toda a gipsita após 5 horas, o consumo de C_3A substancialmente após 6 horas e a imediata formação de ettringita, com proporções crescentes até o final do ensaio.

Tabela 5.42: Resultados por DRX-Rievelde dos difratogramas da pasta de cimento F1-3G.

Tempo (h)	Composto (% em peso)								
	Alita	Belita	C ₄ AF	C ₃ A	MgO	Calcita	Gipsita	Etringita	Portlandita
0	67,9	3,6	3,1	2,6	6,3	11,8	2,9	1,8	-
0,5	68,1	3,5	3,4	2,8	5,7	11,8	2,7	2,1	-
1	68,5	3,9	3,6	2,7	6,1	11,3	2,0	2,0	-
2	68,1	3,5	2,8	2,5	6,1	11,9	2,1	3,0	-
3	66,1	4,0	3,3	2,7	6,1	12,1	2,1	3,6	-
4	64,5	4,5	3,8	2,4	6,6	12,5	1,5	4,3	-
5	62,0	5,1	3,7	3,0	7,0	13,1	-	5,1	1,0
6	57,3	4,8	4,0	3,3	7,1	13,7	-	7,1	2,7
7	50,7	7,2	4,6	2,6	7,6	14,2	-	9,1	4,0
8	49,0	6,6	4,0	2,5	7,7	15,0	-	9,2	6,1
10	43,6	7,1	4,0	1,8	7,9	16,7	-	9,7	9,1
12	40,0	8,4	3,2	1,3	8,1	16,7	-	10,2	12,2
15	35,7	9,3	3,5	1,1	8,4	16,4	-	11,4	14,2

Tabela 5.43: Resultados por DRX-Rievelde dos difratogramas da pasta de cimento F1-3G, com a inserção do C-S-H.

Tempo (h)	Compostos (% em peso)									
	Alita	Belita	C ₄ AF	C ₃ A	MgO	C-S-H	Gipsita	Etringita	Portl.	GOF
0	64,5	3,4	3,0	2,5	6,0	16,2	2,7	1,7	-	1,9
0,5	65,1	3,4	3,3	2,6	5,4	15,6	2,6	2,0	-	2,1
1	68,0	3,9	3,6	2,7	6,1	12,0	1,8	1,9	-	2,3
2	64,3	3,3	2,7	2,3	5,7	16,8	2,0	2,9	-	2,3
3	61,1	3,7	3,1	2,5	5,6	18,7	1,9	3,3	-	2,3
4	58,0	4,0	3,4	2,1	5,9	21,3	1,4	3,8	-	2,4
5	53,0	4,4	3,2	2,5	6,0	25,8	-	4,4	0,8	2,3
6	46,9	3,9	3,2	2,7	5,8	29,4	-	5,8	2,2	2,2
7	40,2	5,7	3,7	2,1	6,0	31,9	-	7,2	3,1	2,4
8	36,4	4,9	3,0	1,8	5,7	36,8	-	6,8	4,5	2,4
10	29,3	4,8	2,7	1,2	5,3	44,0	-	6,5	6,2	2,5
12	26,9	5,7	2,1	0,9	5,5	43,9	-	6,8	8,2	2,5
15	24,5	6,4	2,4	0,8	5,8	42,7	-	7,8	9,7	2,5

Figura 5.77: Proporções das principais fases da pasta de cimento ao longo das 15 horas evidenciando as reações de hidratação.

Figura 5.78: Evolução das proporções C₃A, gipsita, etringita e portlandita na da pasta de cimento ao longo das 15 horas.

Comparando os resultados obtidos apresentados no gráfico da Figura 5.78 com o gráfico de calor de hidratação apresentado na Figura 5.72, notou-se que o aparecimento da portlandita verificado no resultado de DRX-Rietveld da amostra coletada em 4 horas é coincidente com o início de uma maior inclinação do gráfico de calor de hidratação, que se dá entre 3 e 4 horas, onde ocorre maior liberação de calor pela formação da portlandita. A inclinação verificada no início da curva, em 1,4 horas, é coincidente com o aumento significativo nas proporções de etringita, verificados no gráfico da Figura 5.78.

Os ensaios realizados foram de grande importância para elaboração de uma metodologia de estudo de hidratação através da difração de raios-X, podendo ser aplicada em variados tipos de cimentos com diferentes fases anidras e variações nas proporções de gipsita, calcário, pozolanas e escórias.

A técnica DRX-Rietveld mostrou-se adequada para o estudo de cimentos hidratados, possibilitando bons ajustes de refinamento para fases tais como a etringita e portlandita, bem como possibilitando a determinação do C-S-H, a partir do uso de um padrão interno que faz parte da amostra.

CAPÍTULO VI – CONSIDERAÇÕES GERAIS E CONCLUSÕES

O estudo realizado foi desenvolvido numa crescente: materiais de adição, clínquer, cimento, cimento com adição de cinza volante e cimento com escória, com o objetivo de avaliar o impacto do grau de complexidade das fases da mistura, considerando as peculiaridades das mesmas, no desempenho de DRX-Rietveld para determinação das proporções de fases. Os dados gerados possibilitaram, também, aferir a sensibilidade analítica esperada na quantificação das fases em cimentos com adições.

1. Desenvolvimento Metodológico

Numa etapa preliminar foi feito um desenvolvimento metodológico dirigido para a quantificação de fases amorfas por DRX-Rietveld que pressupõe o uso de padrões internos. Nesta etapa, foram verificadas condições de coleta dos difratogramas e tipos de padrões internos mais adequados.

Dentre as condições de coleta dos difratogramas, foram avaliados os tipos de fendas divergentes, sendo uma fixa e outra automática, bem como o uso do *beam knife* (placa para corte de feixe) e também os tempos de coleta (20s/passos e 60s/passos). Esta avaliação foi desenvolvida em misturas de clínquer com calcário tendo sido verificado que o tipo de fenda divergente utilizada não levou a diferenças significativas nos resultados obtidos; as correlações entre as proporções de calcário dosadas e os valores obtidos foram praticamente iguais ($R^2=0,99-1,00$ para amostras F1; $R^2=0,97-0,99$ para amostras F2 e $R^2=0,96-0,97$ para amostras CB). A vantagem de utilização da fenda automática, no entanto, se deve à possibilidade de controlar a área iluminada que deverá incidir na amostra, o que possibilita a obtenção de intensidades otimizadas.

Da mesma forma, os tempos de coleta utilizados levaram a resultados muito próximos, com mesmas correlações e erros relativos muito similares. No entanto, os indicadores estatísticos de refinamento foram sensivelmente inferiores para amostras coletadas em menor tempo, podendo-se recomendar a utilização de menor tempo por passo (20s/passos), o que leva a uma coleta de um difratograma em tempo reduzido (10 min), trazendo benefícios em casos de aplicações de controle de qualidade industriais.

O uso da *beam knife* mostrou resultados divergentes, onde o uso da mesma posicionada próximo da amostra (0,5 cm) foi prejudicial para a qualidade do difratograma, pois reduziu em

até 40% a intensidade do pico mais intenso de alita na amostra de cimento branco avaliada. Já com a *beam knife* posicionada à 1 cm de distância da amostra, se manteve a mesma intensidade do pico principal da alita e houve uma redução no *background* inicial do difratograma, devido à redução do feixe direto, que normalmente atinge o detector.

Os resultados quantitativos por DRX-Rietveld obtidos para análises de escórias e cinzas volantes utilizando-se diferentes padrões internos (griceíta, rutilo e coríndon) apresentaram valores muito próximos, o que levou a utilização do LiF (griceíta) como padrão interno principal, conforme apresentado por Gobbo et al (2007).

2. Materiais de Adição – escórias e pozolanas

Inicialmente foi realizado o estudo dos materiais de adições mais comumente utilizados na indústria brasileira de cimento, que visou avaliar a DRX-Rietveld para determinação da proporção de amorfos principalmente. Os resultados foram aferidos com quantificação obtida por métodos tradicionais específicos para cada tipo de material, tendo mostrado excelentes correlações.

As cinzas volantes mostraram granulometria com 50% abaixo de 25 μm , sendo formadas por cenosferas nanométricas isoladas nas cinzas leves e cenosferas mais aglutinadas nas cinzas pesadas, o que condiz com seu processo de formação. Apresentaram teores de Al_2O_3 variando de 17,5 a 26,6% e SiO_2 variando de 59,9 a 70,6%, o que é coerente com os resultados quantitativos obtidos por DRX-Rietveld, onde as proporções de mulita, principal fonte de Al_2O_3 , variaram de 10,6 a 23,2%. Os teores de amorfo, principal foco de estudo quantitativo deste material, variou entre 49,9 e 69,9%, condizendo com os resultados apresentados por Kihara et al (1984) e Andrade (1985), onde foram estimados por microscopia óptica e DRX valores entre 50 e 75%. Deve-se considerar que apesar das amostras de ambos os estudos terem a mesma proveniência, foram coletadas com aproximadamente 25 anos de diferença. A análise por agrupamento (*cluster*) apoiada nos difratogramas permitiu a distinção das cinzas leves e pesadas no universo das amostras estudadas. Verificou-se uma elevada correlação entre o teor de Al_2O_3 e as proporções de mulita por DRX-Rietveld ($R^2=0,95$), o que valida a quantificação realizada por DRX-Rietveld.

As escórias, tanto ácidas como básicas, mostraram teores de sílica variando de 31,1 e 47,4%, inversamente proporcional à quantidade de amorfos determinada por DRX-Rietveld entre 76,1 e 99,4%, com uma elevada correlação ($R^2=0,85$). Uma boa correlação também foi verificada entre as proporções de fase amorfa obtidas por DRX-Rietveld e microscopia óptica ($R^2=0,91$), o que imprimiu confiabilidade aos resultados obtidos pela técnica em estudo. A análise por

agrupamento aplicada aos difratogramas possibilitou a distinção das amostras de escórias básicas e ácidas, o que foi confirmado pela determinação de grau de basicidade, constituindo-se este, portanto, em recurso analítico interessante para determinação do tipo de escória.

Outros 3 tipos de materiais pozolânicos artificiais usados no Brasil, dois essencialmente silicosos, a sílica ativa e a cinza de casca de arroz, e um alumino-silicoso, a metacaulinita, apesar do reduzido número de amostras estudadas, evidenciaram a eficiência da técnica na análise de materiais com diferentes proporções de fases amorfas.

As sílicas ativas estudadas, geradas na produção de silício metálico em Tucuruí, PA, apresentaram 50% de suas partículas com diâmetro médio abaixo de $85\mu\text{m}$, sendo formadas por esferas nanométricas a micrométricas mostraram teores de SiO_2 entre 95 e 97% e proporções de fase amorfa acima de 99,5%, constituído-se o material estudado com maior proporção de fase vítrea essencialmente silicosa. Os indicadores de refinamento evidenciaram bom ajuste, dando confiabilidade na aplicação da técnica.

As cascas de arroz, coletadas no município de Viamão, RS e queimadas em laboratório (500 a 1100°C), mostraram-se na forma de carapaças esqueléticas correspondendo a 20% em peso do material coletado, constituindo-se de materiais essencialmente silicosos, com presença de pequenas proporções de K_2O e P_2O_5 , o que é característico de origem vegetal. Por DRX-Rietveld determinou-se 83,4 (950°C) a 97,8 % (500°C) de amorfos, sendo que na amostra de temperatura mais elevada (1.100°C) não foi determinado a presença de amorfos, somente dos minerais cristobalita e tridmita). Notou-se que menores indicadores estatísticos de refinamento foram obtidos para amostras com maiores teores de fase vítrea, o que se deve ao menor número de fases envolvidas na estratégia de refinamento.

O metacaulim, proveniente da queima de argila caulínica realizada a 800°C em laboratório, corresponde ao material pozolânico estudado com maior teor de Al_2O_3 (41,2%), tendo sido observada elevada proporção de fase amorfa, neste caso uma fase silico-aluminosa. As proporções de rutilo e anatásio verificadas por DRX-Rietveld foram equivalentes ao teor de TiO_2 obtido quimicamente, o que ajudou na aferição da técnica para este material, onde a proporção de amorfo verificada foi de 96,5%, obtido num refinamento com GOF de 1,3.

Complementarmente foram estudadas algumas amostras de pozolanas naturais correspondendo a diatomita (SP), e um vidro vulcânico proveniente de uma fácies de resfriamento rápido dos derrames basálticos da formação Serra Geral. A diatomita, essencialmente silicosa (91%), apresentou 74,6% de fase amorfa, 20% de quartzo e caulinita residual em menor proporção (4,6%), o que era esperado pela matéria-prima utilizada. O vidro

vulcânico analisado apresentou 69,4% de fase amorfa por DRX-Rietveld, além de teor de plagioclásio de 22% e diopsídio de 8%, coincidente com as informações obtidas por análise microscópica. Apesar da maior complexidade em refinar fases correspondentes a soluções sólidas, como o caso dos minerais albita e labradorita presentes no vidro vulcânico estudado, foi possível obter um refinamento com indicador estatístico reduzido ($GOF=4,3$), bem como foram verificados poucos resíduos no gráfico de diferença entre os padrões observados e calculados.

3. Materiais de adição aos cimentos artificiais elaborados

Para composição de cimentos artificiais foram utilizados clínqueres industriais, sendo 3 de cimento cinza e 1 de cimento branco. A DRX-Rietveld na quantificação das fases do clínquer apresentou melhor correlação para as proporções de alita com os resultados por microscopia ($R^2=0,95$), sendo que a correlação com Bogue foi mais evidente na amostra de clínquer branco, corroborando com os resultados obtidos no estudo de mestrado.

As proporções de minerais dos calcários por DRX-Rietveld apresentaram valores coincidentes com o esperado a partir da composição química dos mesmos. Foi estudado um calcário essencialmente calcítico (C1) (calcita =98,4%), com reduzido teor de dolomita (1,3%) e traços de quartzo; e um calcário com dolomita (C2), (18,4%), com traços de quartzo, anortita e rutilo em menores proporções. Em ambas as amostras os resíduos verificados no gráfico de diferença entre padrões calculado e observado foram correspondentes a menos de 10% da intensidade máxima dos difratogramas observados, o que juntamente com os indicadores estatísticos possibilitam uma avaliação positiva do refinamento realizado.

O fosfogesso analisado não teve o refinamento por DRX-Rietveld, pois em sua identificação foi verificado somente a presença do mineral gipsita e o quartzo como traço. No entanto a quantificação da mistura de fosfogesso e calcário C1 na proporção de 3:5 apresentou teores obtidos muito próximos do esperado, com erro relativo de 5,6% para o fosfogesso e 3,4% para a calcita.

A cinza volante quantificada por DRX-Rietveld utilizando os padrões internos Al_2O_3 e LiF apresentaram resultados muito próximos. No entanto, utilizando-se coríndon, não foi possível quantificar o mineral grafite, possivelmente por apresentar orientação preferencial muito proeminente e pico principal próximo ao pico do quartzo e mulita, causando grande sobreposição de picos. O refinamento das amostras de cinza volante apresentou um resíduo gráfico de refinamento de 10% e indicador estatístico próximo a 7, o que resulta numa

quantificação confiável. As cinzas analisadas apresentaram proporções de fase amorfa de 66,8 e 61,1% respectivamente, para as amostras CV1 e CV2.

Na quantificação da escória E1, também com os padrões internos LiF e Al_2O_3 por DRX-Rietveld os resultados foram muito próximos, 99,3 e 98,9% respectivamente, e a escória E2 apresentou-se praticamente como um vidro, com proporção de fase amorfa de 99,8%, o que dá valor agregado ao subproduto industrial por fazê-lo mais reativo. O refinamento das amostras de escória apresentou um resíduo gráfico de refinamento de 15% e indicador estatístico reduzido ($\text{GOF}=3,0$), dando confiabilidade à análise.

4. Cimentos artificiais

No estudo de cimentos com adição de calcário em diferentes proporções, verificou-se elevada correlação (R^2 superior a 0,96) entre os teores teóricos de perda ao fogo e a perda ao fogo dosada em laboratório, para os três cimentos estudados. Comparando-se os resultados obtidos por DRX-Rietveld para as 3 amostras de cimentos com 2, 5, 8, 10 e 12% de calcário, também foram observadas elevadas correlações (R^2 superior a 0,96); as melhores correlações foram verificadas para a amostra de cimento F1 ($R^2=0,97-0,99$). Os refinamentos das amostras de cimento com adição de calcário apresentaram elevados resíduos gráficos, mesmo com indicadores estatísticos reduzidos (GOF abaixo de 10 para amostras com 20s/passos e abaixo de 15 para amostras com 60s/passos). Ressalta-se que as proporções das principais fases do clínquer apresentaram valores decrescentes com o aumento das proporções de calcário, bem como proporções de gipsita aproximadamente constantes.

Ainda no estudo dos cimentos com adição de calcário, mas com a finalidade de avaliar a quantificação da gipsita ou fosfogesso, amostras de cimento foram quantificadas por DRX-Rietveld com diferentes teores fosfogesso (3, 6 e 9%), onde se verificou que para os teores de 3% os resultados por DRX-Rietveld foram coerentes com os esperados, enquanto para amostras com proporções superiores de fosfogesso, os teores observados foram menores. Desta forma buscou-se suporte nos resultados de perda ao fogo para avaliar a possibilidade de erros na dosagem das proporções de fosfogesso, verificando-se então uma correlação perfeita ($R^2=1$) entre PF e DRX-Rietveld. Sugere-se desta forma que durante a preparação da amostra, possivelmente na etapa de moagem, alguma mudança tenha ocorrido na estrutura cristalina do fosfogesso, levando à alteração nas suas proporções, que quimicamente se daria com a perda de H_2O da estrutura da gipsita, levando a uma redução na PF e na proporção da mesma.

O calcário e o fosfogesso foram de grande importância na avaliação da técnica DRX-Rietveld por terem proporções dosadas conhecidas em todas as amostras de cimentos laboratoriais. No

caso dos cimentos com adição de calcário, onde o fosfogesso foi dosado em 3%, o erro relativo médio das proporções do mesmo foi equivalente a 9,1%, sendo que para as amostras com 2% de calcário o erro relativo médio foi de 15%. Já para o calcário, os erros relativos médios foram decrescentes entre as amostras com adição de 2% de calcário (52,5%) e 12% de calcário (5,6%); verificou-se neste estudo que quanto menores as proporções do material (calcário ou fosfogesso), maiores serão os erros analíticos.

A aferição da técnica utilizando cimentos compostos em laboratório com adição de cinza volante e escória de alto forno nas proporções de 10, 20, 30, 40, 50 e 60% foi de grande importância para representar os cimentos produzidos com estas adições em diferentes proporções no âmbito nacional. No caso das cinzas volantes, o intervalo de estudo abrangeu todas as proporções de adições sugeridas para o Cimento Portland Pozolânico segundo as normas nacionais (15-50%) e para quase todas as proporções no caso do Cimento Portland com Pozolana (6-14%). Já para as escórias de alto forno, o intervalo estudado foi um pouco superior ao que corresponde ao Cimento Portland composto com escória (6-34%) e um pouco inferior ao Cimento Portland de alto forno (35-70%).

A DRX-Rietveld se apresentou como uma técnica eficiente para análise quantitativa de cimento com adição de cinza volante, onde até 12 fases puderam ser quantificadas simultaneamente e com pouca diferença entre os padrões observados e calculados e baixo indicador estatístico ($GOF < 5,0$). Foram verificadas para todas as amostras de compostas com cinza volante proporções de calcário e gipsita constantes, próximas às dosadas na montagem das amostras, (5 e 3%), com erros relativos médios de 7,6 e 7,0% respectivamente. Os valores das proporções de fosfogesso e calcário, próximos aos esperados, ajudaram na aferição da técnica, assim como os teores decrescentes das principais fases do clínquer (alita e belita) com o aumento nas proporções de cinza volante.

A escória se apresentou somente como fase amorfa, por ser praticamente vítrea, fazendo com que no refinamento dos cimentos com adição de escória fosse considerado somente as fases do clínquer, fosfogesso, calcário e o padrão interno. Os refinamentos foram considerados como bons, com reduzido indicador estatístico ($GOF < 4,0$), porém não foram atingidos bons ajustes para o principal pico do LiF ($38^{\circ}2\theta$). Para todas as amostras compostas com escória também foram verificadas proporções de calcário e gipsita constantes, próximas às dosadas na montagem das amostras, com erros relativos médios de 8,2 e 13,0% respectivamente. Foram verificados teores decrescentes da alita em função do aumento nas proporções de escória, o que também ajudou na aferição da técnica DRX-Rietveld.

A quantificação da cinza volante no cimento apresentou erro relativo médio de 15,0 para a amostra com menor proporção de cinza CV1 e 49,0% para a amostra com menor proporção de cinza CV2. No caso das amostras com maiores proporções de cinza adicionada, o erro relativo médio foi de 1,5 e 11%, respectivamente. No caso das escórias no cimento, o erro relativo para as amostras com menores proporções das escórias E1 e E2 foram de 15,4% e 12,7%, respectivamente, enquanto os erros relativos das amostras com maiores proporções das mesmas foram de 5,9 e 3,0% respectivamente.

Os erros relativos observados para as proporções das cinzas volantes e escórias de alto forno obtidos por DRX-Rietveld tiveram uma tendência decrescente em função do aumento nas proporções dosadas das mesmas. No geral, as amostras com reduzido teor de fase amorfa apresentaram maiores oscilações entre os resultados obtidos e os resultados esperados, o que se deve possivelmente ao fato de que o clínquer, principal componente do cimento Portland, também apresenta pequena fração de fase amorfa, a qual, porém não foi possível quantificar.

5. Ensaio de Hidratação

Os ensaios realizados foram de grande valia para a elaboração de uma metodologia de estudo de hidratação através da difratometria de raios-X, podendo ser aplicada em vários tipos de materiais cimentícios para a avaliação das características dos produtos formados. O acompanhamento da hidratação do cimento na DRX-Rietveld pode fornecer informações relativas às características físico-mecânicas do cimento.

No estudo realizado, foi possível avaliar a viabilidade da técnica de DRX-Rietveld para quantificação de compostos com presença de fases hidratadas, tais como portlandita e etringita e também avaliar a proporção de C-S-H (considerada predominantemente amorfa) presente numa pasta de cimento, através de um método de padrão interno presente na própria amostra, usado para determinação de proporção de amorfos.

A quantificação realizada por DRX-Rietveld foi bem correlacionada com os resultados obtidos por calor de hidratação, onde os picos de liberação de calor em 1h15min e 4h foram coincidentes respectivamente com o horário do aparecimento e aumento nas proporções de etringita e portlandita, quando avaliados quantitativamente pelo método de Rietveld.

No entanto, sugere-se que a metodologia apresentada nesta tese seja aplicada a diferentes tipos de cimento, com variações nas proporções de suas fases componentes como escória, cinza volante, calcário e gipsita, para a avaliação do método em diferentes materiais e validação com utilização de ensaios termogravimétricos e de calor de hidratação. Recomenda-se também que as coletas difratométricas sejam realizadas em difratômetros com acessórios

de transmissão de raios-X, onde o feixe de raios-X atravessa a amostra, possibilitando a obtenção de difratogramas com elevada resolução dos picos.

6. Conclusões

A DRX associada ao método de Rietveld é de grande relevância para otimização de controles de processos industriais no setor cimenteiro. A técnica possibilitou a qualificação dos diferentes tipos de cimento Portland em laboratório correspondente aos produzidos em âmbito nacional, seja com adição de calcário, pozolanas ou escórias, bem como das matérias-primas utilizadas em sua composição, sendo também possível sua aplicação em estudos de cimentos hidratados.

Com a quantificação de diversas fases presentes no cimento simultaneamente, a técnica de DRX-Rietveld torna possível a correlação das proporções dos compostos com as características físico-mecânicas, tais como resistências iniciais, finais e tempos de pega, que são responsáveis por agregar valor e identidade ao produto. Através da quantificação dos cimentos torna-se possível prever várias características relacionadas à hidratação do cimento.

Iniciado nos anos 60, o método de Rietveld ainda se encontra em desenvolvimento, sendo conhecido não só no meio acadêmico, mas também na indústria. Atualmente busca-se a qualificação de diversos materiais através da técnica bem como redução do tempo de obtenção de resultados, o que é possibilitado com o avanço na tecnologia dos difratômetros.

A relevância do estudo se deu pela sistematização da metodologia, não somente para aplicação do método de Rietveld, como também pela avaliação das condições instrumentais testadas para a aplicabilidade da técnica, considerando fatores como qualidade e tempo. A técnica estudada apresentou reprodutibilidade, com vantagens técnicas e econômicas, podendo ser aplicada tanto em âmbito acadêmico como no controle de processos industriais.

Tratando-se de um tema em constante evolução, sugere-se a DRX-Rietveld seja aplicada futuramente no estudo de cimentos com adições de diferentes materiais, tais como cinzas de casca de arroz, sílica ativa, pozolanas naturais ou artificiais. O estudo da hidratação de cimento nas primeiras idades com DRX-Rietveld é um tema de interesse acadêmico crescente. Sugere-se também que a difratometria de raios-X com o método de Rietveld seja aplicado na quantificação de cimentos e correlacionado com resultados físico-mecânicos tradicionalmente utilizados no setor cimenteiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEXANDRE, J., SEBILEAU, J.L. (1988), Le Laitier de Haut Fourneau: Elaboration - Traitement - Propriétés - Emplois, Centre Technique et de Promotion des Laitiers.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1985) Standard specification for fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in Portland cement concrete; C 618. In: American Society for Testing and Materials (ASTM) 1985. Annual book of ASTM standards. Philadelphia, v. 04.02, p. 382-385.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (1988) Contribuição ao conhecimento das propriedades do cimento Portland de alto-forno, 123p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1991) Cimento Portland de alta resistência inicial - NBR - 5733/91. Rio de Janeiro, ABNT.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1991) Cimento Portland composto - NBR - 11578/91. Rio de Janeiro, ABNT.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1991) Cimento Portland de alto-forno - NBR -5735/91. Rio de Janeiro, ABNT.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1991) Cimento Portland comum - NBR- 5732/91. Rio de Janeiro, ABNT.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1992) Materiais pozolânicos - NBR12653. Rio de Janeiro, ABNT.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 1996. Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão – NBR7215. Rio de Janeiro, ABNT.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 1998. Cimento Portland – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método Blaine) – NBR NM76. Rio de Janeiro. ABNT.

- BATTAGIN, (1987) Características das escórias e pozolanas adicionadas aos cimentos Portland brasileiros. Publicação ABCP, 55p.
- BOGUE, R. H. (1947) The chemistry of portland cement. New York: Reinhold Publishing, 572p.
- CALTABELOTTI, F. P. (2006) Estudo comparativo entre métodos de análise quantitativa de fases em clínquer portland: métodos de Bogue, contagem modal e DRX-Rietveld. Trabalho de Formatura, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- CAMPBELL, D. H. (1999) Microscopical examination and interpretation of portland cement and clinker. 2.ed. Stokie: Portland Cement Association, 202p.
- CARVALHO, F. M. S. (1996) Refinamento da estrutura cristalina de quartzo, coríndon e criptomelana utilizando o método de Rietveld. São Paulo, 73p. (Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo).
- CELLA, F., ARTIOLI, G., GOBBO, L. A. (1999) Characterization of blastfurnace slag used in composite cements by X-ray diffraction and fluorescence analysis. In: BRAZILIAN CONFERENCE ON PORTLAND CEMENT, 5, Anais...1999. 10p.
- CENTURIONE S. L. (1999) Mineralização do clínquer Portland e seus benefícios tecnológicos. São Paulo, 168p (Tese de Doutorado - Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo).
- CENTURIONE, S. L. (1993) Influência das características das matérias-primas no processo de sinterização do clínquer portland. São Paulo, 155p (Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo).
- CHUNG, F. H. (1974) Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-fluxing method for quantitative multicomponent analysis. Journal of Applied Crystallography. V.7, p.519-525.
- COLVILLE, A. A.; GELLER, S. (1971) The crystal structure of brownmillerite $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_6$. Acta Crystallogr. B27, 2311.
- CULLITY, B. D. (1978) Elements of X-ray diffraction. 2.ed. Addison Wesley Publishing Co., Inc., New York, 555p.

- FANCIO, E. (1999) Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios-X. São Paulo, 157p (Dissertação de Mestrado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- FELDMAN, S. B.; SANDBERG, P.; BROWN, D.; SERAFIN, F. (2007) Phase composition and reaction kinetics of OPC hydration by in situ transmission XRD using a focusing elliptical mirror. 12o ICCG, Montreal, Canada.
- FERET, B.; FERET, C. F. (1999) CemQUANT® software Mathematical modeling in quantitative phase analysis of portland cement. Cement and Concrete Research, v.29, p.1627-1633.
- FRONZAGLIA, G. C. (1999) Análises quantitativas por difração de raios-X em engenharia mineral - aplicação dos métodos de Rietveld e do padrão interno. São Paulo, 152p (Dissertação de Mestrado - Escola Politécnica da USP).
- GALIANI, B. (1758) L'Architettura di M. Vitruvio Pollione. Nápoles, Itália.
- GOBBO, L. A., Motta, J. F. M., Tanno, L. C. (2000) Cement Industry in Brazil: Geological and Economical Aspects. XXXII International Congress of Geology. Rio de Janeiro, RJ.
- GOBBO, L. A. (2003) Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld, Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo, 157 p.
- GOBBO, L. A.; SANT'AGOSTINO, L.M.; D'AGOSTINO, L. (2007a) XRD-Rietveld Quantitative Analysis of Glass-containing By-products used in the Brazilian Cement Industry. 12o ICCG, Montreal, Canada.
- GOBBO, L. A.; CINCOTTO, M. A.; QUARCIONI, V. A. (2007b) Comparison between wet Chemical Analysis and Rietveld Method Quantification in White Cement Samples. 12o ICCG, Montreal, Canada.
- GOMES DE LA TORRE, M. (2003) Estudio de cementos y materiales relacionados por el método de Rietveld, Tese de Doutorado - Universidad de Málaga, Espanha, 361p.
- GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. (1997) Crystal structure refinement of Na-substituted C_3A by Rietveld analysis and quantification in OPC. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 10, Anais... p.389-396.
- GOUDA, G. (1977), Cement raw materials: Their effect on fuel consumption, Rock Products, October, 60-64.

- GSAS (1999) General Structure Analysis System. Site: <http://public.lanl.gov/gsas/>, acessado em 10 de janeiro de 2003.
- GUTTERIDGE, W. A. (1979) On the Dissolution of the Interstitial Phases in the Portland Cement. *Cement and Concrete Research*, v.9, p.319-24.
- HILL, R. J.; HOWARD, C. J. (1986): A computer program for Rietveld analysis of fixed wavelength X-ray and neutron powder diffraction patterns. Aust. Atomic Energy Comission Report, Lucas Heights Res. Labs, NSW, Australia, n.M112.
- JENKINS, R. (1989) Instrumentation. In: *Modern Powder Diffraction*. Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 1989, Cap.2, p.19-43. (Reviews in Mineralogy, v.20).
- JONS, E. S. (1981) Continuous Measurement of Mortar Strenth at Early Ages. *Il Cemento*, N, 2, p. 3-11.
- JOST, K. H.; ZIEMER, B.; SEYDEL, R. (1977) Redetermination of the Structure of β -dicalcium silicate. *Acta Cryst.* v. B33, p.1696-1700.
- KATINSKY, J. R. (1999) *Da Arquitetura*. São Paulo, Editora Hucitec, Fundação para a Pesquisa Ambiental.
- KIHARA, Y. (1973) *Estudo mineralógico de clínquer de cimento portland*. São Paulo, 72p. (Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo).
- KIHARA, Y (1983) *O Estudo Mineralógico das Cinzas Volantes Brasileiras: Origem, Características e Qualidade*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, SP.
- KIHARA, Y. (1986) O Estudo das Cinzas Volantes Brasileiras. *Cerâmica*, v. 32, n. 193, p. 31-38, 1986.
- KIHARA, Y. ; SHUKUZAWA, J. K. ; ZAMPIERI, W. A. (1984) Estudo Mineralógico de Pozolanas de Cinzas Volantes por Difractometria de Raios X.. *Cerâmica*, v. 30, n. 171, p. 87-93.
- KIHARA, Y.; BATTAGIN, A.F.; ZAMPIERI, V.A.; CENTURIONI, S.L. & PECCHIO, M. (1990) A microscopia do clínquer Portland e seus benefícios tecnológicos. In: ABCP, Congresso Brasileiro de Cimento, 2, São Paulo.
- KIHARA, Y., SCANDIUZZI, L. (1992) Use of ash from coal combustion in the Brazilian cement industry. São Paulo, Brasil: Associação Brasileira de Cimento Portland.

- KIHARA, Y.; MARCIANO JR, E. (1995) Qualidade e Produtividade na Indústria de Cimento, Informativo ABESC, Outubro, p.14-20.
- KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. (1974) X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. 2.ed. John Wiley & Sons, 996p.
- LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. (1988) GSAS - General Structure Analysis System. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545. Site: <http://public.lanl.gov/gsas/>, acessado em 10 de janeiro de 2003.
- MALHOTRA, V. M.; Mehta, P. K. (1996) Pozzolanitic and Cementitious Materials, Advances in Concrete Technology, Vol. 1.
- MARCIANO JR.; E.; ZAMPIERI, V. A.; CENTURIONE, S. L. (1987) Considerations about the quantitative study of the Portland cement clinker through reflected light microscopy. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CEMENT MICROSCOPY, 9, Reno, 1987. Proceedings... p.175-182.
- MARÍNGOLO, V. (2001) Clínter coprocessado: produto de tecnologia integrada para sustentabilidade e competitividade da indústria de cimento. São Paulo, 177p. (Tese de Doutorado - Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo).
- MARTEN, A.; STRUNGE, J.; KNÖFEL, D. (1994) Quantitative Structure Analysis of Portland Cement Clinker Via Image Analysis - A suitable Tool For Quality Control? In: ICMA, 16, Richmond, 1997. Proceedings...p.44-51.
- MASSAZZA, F. 2001. Pozzolana and pozzolanic cements. In: LEA'S Chemistry of Cement and Concrete. Forth Edition. Peter C. Hewlett (ed.). Editora Butterworth Heinemann. p.471-636.
- MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUËR, D.; SCARDI, P. (1999) Rietveld Refinement Guidelines. J. Appl. Cryst., v.32, p.36-50.
- MEIER, R. (2006) Informações verbais obtidas pelo Pesquisador Dr. Roger Meier.
- MEYER, H. W.; NEUBAUER, J.; MALOVRH, S. (1998) New Quality Control with Standardless Clinker Phase Determination Using the Rietveld Refinement. ZKG International, 51(3), p.152-162.
- MIGDLEY, H. G. (1971) Compound calculation of the phases in portland cement clinker - 2. Cement Technology, London 2(4): 113-116.

- MÖLLER, H. (1995) Standardless quantitative phase analysis of Portland cement clinkers. *World Cement.*, p.75-84.
- NEUBAUER, J.; PÖLMANN, H. (1997) Rietveld calculation – A high performance instrument in automatic quality control systems of clinker – and cement production. In: ICMA, Cincinnati, 1997. *Proceedings...* p.195-204.
- NEUBAUER, J.; PÖLLMANN, H.; MEYER, H. W. (1997) Quantitative X-ray analysis of OPC clinker by Rietveld refinement. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 10, *Proceedings...* p.569-580.
- NEWKIRK, T. F. (1952) The alkali phases in Portland cement clinker. In: International Symposium on the chemistry of cement, 3, *Proceedings*, 1952, London, P.151-171.
- NISHI, F.; TAKEUCHI, Y.; MAKI, I. (1985) Tricalcium silicate, $\text{Ca}_3\text{O}(\text{SiO}_4)$: The monoclinic superstructure. *Z. Kristallogr.* n.172, p.297-314.
- PIRES, M.; QUEROL, X. (2004) Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-product. *INTERNATIONAL Journal of Coal Geology*, Elsevier, 60, p. 57-72.
- PLÖTZE, M. (2000) Quantitative phase analysis of Portland cement clinker with the Rietveld Method. In: *APPLIED MINERALOGY*, Rotterdam, 2000. *Proceedings....*p.879-882.
- PÖLLMANN, H.; NEUBAUER, J.; KÖNIG, U.; MOTZET, H. (1997) Clinker quality control using combined methods: a study using microscopy and X-ray techniques – especially Rietveld Method. In: ICMA, 19, Cincinnati, 1987. *Proceedings...* p.195-221.
- POST, J. E.; BISH, D. L. (1989) Rietveld Refinement of Crystal Structures Using Powder X-ray Diffraction Data. *Modern Powder Diffraction*, Mineralogical Society of America, v.20, p.277-308.
- REGOURD, M. (1986) *Slags and Slags Cement; Cement Replacement Materials*, V. 3, Surrey University Press, Reino Unido, p. 73-99.
- RIETVELD, H. M. (1967) Line profile of neutron powder diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica.* v.22, p.151-2.
- RIETVELD, H. M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography.* v.2, p. 65-71.

- SCRIVENER, K. L.; LE SAOÛT, G.; FÜLLMANN, T.; KOCABA, V. (2007) Quantitative study of cementitious materials by X-ray diffraction Rietveld analysis using an external standard. 12^o ICCC, Montreal, Canada.
- SARKAR, S. (1989): Microstructural Investigation of Strength Loss in a Type 10 Cement. Proceedings do 11o International Conference on Cement Microscopy, International Cement Microscopy Association, New Orleans, Louisiana, p. 101-114.
- SCHMIDT, R.; KERN, A. (2001) Quantitative XRD Phase Analysis. World Cement, fevereiro, p.35-42.
- SCOTT, P. W., CRITCHLEY, S. R., WILKINSON, F. C. F. 1986, The chemistry and mineralogy of some granulated and pelletized blastfurnace slags, Mineralogical Magazine, 50, 141-147.
- SINDICATO NACIONAL DAS INDÚSTRIAS DE CIMENTO. 2009. *Anuário de 2008*. [www document] URL <http://www.sindicatodocimento.com.br>.
- TAKASHIMA, S. (1958) Systematic Dissolution of Calcium Silicate In Commercial Portland Cement by Organic Acid Solution. Review of the twelfth general meeting, Japan Cement Engineering Association, p.12-13.
- TAYLOR, H.F.W. (1997) The Chemistry of Cements, Academic Press, London.
- TAYLOR, J. C.; ALDRIDGE, L. P. (1993) Full-profile Rietveld quantitative XRD analysis of Portland cement: Standard XRD profiles for the major phase tricalcium silicate (C_3S : $3CaO.SiO_2$). Powder Diffraction, v.8, p.138-144.
- TAYLOR, J. C.; ALDRIDGE, L. P. (1994) Phase Analysis of Portland Cement by Full Profile Standardless Quantitative X-Ray Diffraction – Accuracy and Precision. Advances in X-Ray Analysis, v.36, p.309-314.
- THEISEN, K. (1997) Quatitative Determination of Clinker Phases and Pore Structure Using Image Analysis. World Cement, August, p.71-76.
- WARD, C. R.; FRENCH, D. (2006) Determination of glass content and estimation of glass composition in fly ash using quantitative X-ray diffractometry. Fuel.
- WARPECHOWSKI DA SILVA, N. I. ; CALARGE, L. M. ; CHIES, F. ; MALLMANN, J. E. C. ; ZWONOK, O. (1999) Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. Cerâmica, São Paulo, v. 45, n. 296, p. 184-187.

WILES, D. B.; YOUNG, R. A. (1981) DBWS. J. Appl. Crystallogr. v.16, p.611-622.

WOLTER, A. (1985) Influence of the kiln system on the clinker properties. Zement-Kalk-Gyps, Wiesbaden, v. 38, n. 12, p. 327-329, Dez. 1985.

YAMAMOTO, J. K., KIHARA, Y., COIMBRA, A. M., MONTANHEIRO, T. J. (1997) Environmental Impact Reduction on the Production of Blended Portland Cement in Brazil, Environmental Geosciences, 4, 192-206.

YOUNG, R. A. (1995) Introduction to the Rietveld method. The Rietveld Method. International Union of Crystallography, Cap.1, p.1-38. (IUCr Monographs on Crystallography, V.5).

Anexo 1

Eturam, nec solidescent, nec eam poterunt continere: cum vero coniecta in fornacem, ignis vehementi fervore correpta, amiserint pristinae soliditatis virtutem, tunc exustis, atque exhaustis eorum viribus, relinquuntur patentibus foraminibus, & inanibus: ergo liquor, qui est in ejus lapidis corpore, & aer cum exhaustus, & ereptus fuerit, habueritque in se residuum calorem latentem, intinctus in aqua prius, quam exeat ignis, vim recipit, & humore penetrante in foraminum raritates confervescit, & ita refrigeratus rejicit ex calcis corpore fervorem. Ideo autem quo pondere saxa conjiciuntur in fornacem, cum eximuntur, non possunt ad id respondere, sed cum expenduntur, eadem magnitudine permanente, excocto liquore circiter tertia parte ponderis imminuta esse inveniuntur. Igitur cum patent foramina eorum, & raritates, arena mixtionem in se corripunt, & ita cohaerescunt, siccescendoque cum cementis coeunt, & efficiunt structurarum soliditatem.

C A P U T VI.

De Pulvere Puteolano.

EST etiam genus pulveris¹, quod efficit naturaliter res admirandas. Nas-
citur in regionibus Bajanis, & in agris municipiorum, quae sunt cir-
ca Vesuvium montem², quod commixtum cum calce, & cemento non
modo ceteris aedificiis praestat firmitates, sed etiam moles, quae construuntur in
mari, sub aqua solidescent³. Hoc autem fieri hac ratione videtur, quod sub
his montibus⁴ & terra: ferventes sunt fontes crebri, qui non essent, si non
in imo haberent aut de sulfure, aut alumine, aut bitumine ardentis maximos
ignes: igitur penitus ignis, & flammæ vapor per intervenia permanens, &
ardens, efficit levem eam terram, & ibi, qui nascitur topus, exugens est, &
sine liquore. Ergo cum tres⁴ res consimili ratione, ignis vehementia formatae
in unam pervenerint mixtionem, repente recepto liquore una cohaerescunt, &
celeriter humore duratae solidantur, neque eas fluctus, neque vis aquae potest
dissolvere.

Ar-

(a) ex Joc. & terrae ferventes sunt; & fontes cc. VV. & Phil.

(1) Questa polvere, che si trova chiamata Puteolana nel titolo del presente capitolo non è mai così nominata da Vitruvio, il quale parlandone di nuovo al cap. 12. del lib. V. pure

è già perchè si trovi, come crede il Filandro, cavando de' pozzi, ma perchè per lo più, o per dir meglio, la prima cava fu nelle vicinanze di Pozzuoli: ond'è, che Sidonio Apollina-

Figura 1.1. Reprodução da capa do tratado de arquitetura por Galiani (1758), e detalhe do capítulo VI, onde a pozzolana é citada.

Anexo 2

Gráficos de Refinamento das Cinzas volantes e Escórias

Amostra F1

Amostra F2

Amostra F3

Amostra F4

Amostra F5

Amostra F6

Amostra F7

Amostra F8

Amostra F9

Amostra F10

Amostra F11

Amostra F12

Amostra S1

Amostra S2

Amostra S3

Amostra S4

Amostra S5

Amostra S6

Amostra S7

Amostra S8

Amostra S9

Amostra S10

Amostra S11

Amostra S12

Amostra S13

Amostra S14

Amostra S15

Amostra S16

Anexo 3

Gráficos de Refinamento dos cimentos com adições de calcário,
cinza volante e escória

Prancha 1: Gráficos de refinamento das amostras F1.

Prancha 2: Gráficos de refinamento das amostras F1.

Prancha 3: Gráficos de refinamento das amostras F1.

Prancha 4: Gráficos de refinamento das amostras F1.

Prancha 5: Gráficos de refinamento das amostras F1.

Prancha 6: Gráficos de refinamento das amostras F1.

Prancha 7: Gráficos de refinamento das amostras F1.

Prancha 8: Gráficos de refinamento das amostras F2.

Prancha 9: Gráficos de refinamento das amostras F2.

Prancha 10: Gráficos de refinamento das amostras F2.

Prancha 11: Gráficos de refinamento das amostras F2.

Prancha 12: Gráficos de refinamento das amostras F2.

Prancha 13: Gráfico Gráficos de refinamento das amostras F2.

Prancha 14: Gráficos de refinamento das amostras F2.

Prancha 15: Gráficos de refinamento das amostras CB.

Prancha 16: Gráficos de refinamento das amostras CB.

Prancha 17: Gráficos de refinamento das amostras CB.

Prancha 18: Gráficos de refinamento das amostras CB.

Prancha 19: Gráficos de refinamento das amostras CB.

Prancha 20: Gráficos de refinamento das amostras F3.

Prancha 21: Gráficos de refinamento das amostras F3.

Prancha 22: Gráficos de refinamento das amostras de cimento com adição de cinza volante.

Prancha 23: Gráficos de refinamento das amostras de cimento com adição de cinza volante.

Prancha 24: Gráficos de refinamento das amostras de cimento com adição de cinza volante.

Prancha 25: Gráficos de refinamento das amostras de cimento com adição de cinza volante.

Prancha 25: Gráficos de refinamento das amostras de cimento com adição de escória.

Prancha 26 : Gráficos de refinamento das amostras de cimento com adição de escória.

Prancha 27: Gráficos de refinamento das amostras de cimento com adição de escória.

Anexo 4

Gráficos de Refinamento dos cimentos hidratados

Amostra F1-3G – tempo zero

Amostra F1-3G – 30 min

Amostra F1-3G – 1h

Amostra F1-3G – 2h

Amostra F1-3G – 3h

Amostra F1-3G – 4h

Amostra F1-3G – 5h

Amostra F1-3G – 6h

Amostra F1-3G – 7h

Amostra F1-3G – 8h

Amostra F1-3G – 10h

Amostra F1-3G – 12h