

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**OS COMPOSTOS DO CLÍNQUER PORTLAND: SUA CARACTERIZAÇÃO  
POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E QUANTIFICAÇÃO POR REFINAMENTO  
DE RIETVELD**

Luciano de Andrade Gobbo

Orientadora: Profa. Dra. Lília Mascarenhas Sant'Agostino

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

SÃO PAULO  
2003

Ficha catalográfica preparada pelo Serviço de Biblioteca e Documentação do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

Gobbo, Luciano de Andrade

Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld / Luciano de Andrade Gobbo. - São Paulo, 2003.

157p.

Dissertação (Mestrado): IG/USP - 2003

Orient.: Sant'Agostino, Lília Mascarenhas

1. Clínquer Portland. 2. Método de Rietveld. 3. Difração de raios-X. 4. Refinamento de Rietveld. 5. Análise quantitativa I. Título

À meus grandes amigos:  
José Carlos e Irani (meus pais),  
Beto e Junior, (meus irmãos),  
e ao meu avô Sebastião.

## Agradecimentos

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

À dedicação, confiança e incentivo da orientadora Profa. Dra Lília Mascarenhas Sant'Agostino durante o trabalho;

À CAPES pela bolsa de estudo concedida para o mestrado;

Ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica (LCT-EPUSP) pelo suporte laboratorial, aos seus pesquisadores, em especial ao Prof. Dr Henrique Kahn, ao Antônio Joaquim e à Gabriela Fronzaglia.

Ao Prof. Dr Gilberto Artioli da Universidade de Milão, pelo estágio com o programa GSAS, e ao Dr Mattia Dugnani, pela amizade e incansável ajuda com o método de Rietveld;

Ao colega Flávio Carvalho, da difração de raios-X deste Instituto, pelas discussões e sugestões em relação à difração de raios-X e método de Rietveld;

Ao graduando em geologia e amigo Leonardo Locoselli Garcez pelo apoio na quantificação do clínquer por microscopia;

Ao Prof. Dr Herbert Pölmann e aos amigos Uwe König e Nicole Winkler, da Universidade de Halle, por viabilizarem a participação no *workshop* sobre o método de Rietveld e pelo apoio durante as pesquisas;

Ao Prof. Dr Yushiro Kihara pelo incentivo profissional e sugestões valorosas ao trabalho;

Aos colegas geólogos da ABCP, em especial ao Dr Vagner Maríngolo pelas críticas construtivas para o amadurecimento do trabalho;

Ao Isaac Sayeg pelo apoio no Laboratório de Petrologia Sedimentar e aos estagiários Douglas Vivona e Gabriella Carrer;

Ao amigo geólogo, Dr Chico Motta, pelo incentivo desde o início do trabalho;

A todos os funcionários do Instituto de Geociências, que diretamente ou indiretamente ajudaram no andamento das pesquisas, em especial à dedicação da Ana Paula Cabanal e Magaly Rizzo, da Seção de Pós-graduação;

Ao amigo Márcio Tavorari e ao primo André Gobbo, amigos que estiveram ao meu lado, literalmente, durante todo o mestrado;

À amiga Cristiane Oliveira pelo apoio na etapa final do trabalho;

Aos amigos que de alguma forma me ajudaram em alguma etapa do trabalho, em especial à Gláucia Cuchierato, Márcia Saito, George de Barros e Lucelene Martins.

Por fim, agradeço a minha grande família pela amizade e apoio em todos os momentos.

## Sumário

Lista de Figuras .....	I
Lista de Pranchas .....	III
Lista de Tabelas.....	IV
Lista de Siglas.....	IV
Resumo.....	V
Abstract.....	VI

### **CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....1**

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVO .....	2
3. JUSTIFICATIVAS.....	2

### **CAPÍTULO II - COMPOSTOS DO CLÍNQUER PORTLAND .....4**

1. INTRODUÇÃO .....	4
2. COMPOSTOS DO CLÍNQUER PORTLAND .....	7
2.1 Silicato Tricálcico .....	7
2.2 Silicato Bicálcico .....	9
2.3 Aluminato Cálcico .....	12
2.4 Ferroaluminato .....	13
2.5 Cal livre .....	15
2.6 Periclásio.....	15
2.7 Sulfatos Alcalinos.....	15

### **CAPÍTULO III - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....17**

1. PRINCÍPIOS .....	17
1.1 Fatores que interferem na medida de intensidade, posição e perfil de pico .....	19
2. ANÁLISE QUANTITATIVA .....	20
2.1 Curva de calibração .....	21
2.2 Método de Rietveld .....	22
2.2.1 Princípios do método.....	22
2.2.2 Principais parâmetros de Refinamento.....	24
2.2.3 Programas computacionais.....	24
2.2.4 Metodologia de Refinamento .....	25
2.2.5 Indicadores estatísticos.....	27
2.2.6 Trabalhos anteriores .....	27

<b>CAPÍTULO IV - MÉTODOS TRADICIONAIS DE QUANTIFICAÇÃO .....</b>	<b>30</b>
1. CÁLCULO POTENCIAL DE BOGUE .....	30
2. MICROSCOPIA ÓPTICA .....	31
2.1 Análise modal por microscopia .....	32
2.2 Análise de imagens aplicada à quantificação .....	33
2.3 Comparação entre cálculos potenciais e microscopia .....	33
3. DISSOLUÇÃO SELETIVA.....	34
<b>CAPÍTULO V - METODOLOGIA.....</b>	<b>35</b>
1. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO .....	35
2. SELEÇÃO DE AMOSTRAS.....	35
3. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E POTENCIAL .....	36
4. ANÁLISES POR MICROSCOPIA ÓPTICA .....	37
5. ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV-EDS) .....	38
6. CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA .....	38
7. DISSOLUÇÃO SELETIVA.....	38
8. ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	38
8.1 Condições de preparação das amostras e coleta dos difratogramas .....	39
8.2 Identificação dos compostos .....	40
8.3 Refinamento pelo método de Rietveld .....	41
8.3.1 Seleção dos dados estruturais .....	41
8.3.2 Seleção do programa computacional.....	45
8.3.3 Refinamento .....	46
9. DESENVOLVIMENTO METODOLÓGICO PARA A DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	47
9.1 Preparação das amostras .....	47
9.2 Condições de coleta dos difratogramas.....	50
9.3 Etapas de refinamento .....	51
<b>CAPÍTULO VI - RESULTADOS OBTIDOS.....</b>	<b>59</b>
1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA .....	59
2. MICROSCOPIA ÓPTICA .....	61
2.1 Análise qualitativa .....	62
2.2 Análise quantitativa .....	67
3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	69
3.1 Imagens de MEV.....	69
3.2 Micro-análises (MEV-EDS) .....	71

4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	<b>75</b>
4.1 Silicatos cálcicos .....	76
4.1.1 Alita.....	76
4.1.2 Belita.....	79
4.2 Fase intersticial .....	79
4.2.1 C <sub>4</sub> AF .....	79
4.2.2 C <sub>3</sub> A .....	80
4.2.3 C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> .....	88
4.3 Compostos menos freqüentes.....	88
4.3.1 Cal livre .....	88
4.3.2 Periclásio.....	89
4.3.3 Sulfatos Alcalinos .....	91
5. CORRELAÇÕES ENTRE OS RESULTADOS QUANTITATIVOS.....	<b>93</b>
5.1 Alita .....	93
5.2 Belita .....	96
5.3 C <sub>4</sub> AF .....	99
5.4 C <sub>3</sub> A .....	100
5.5 Cal livre .....	104
5.6 Periclásio.....	105

## **CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES.....108**

Referências Bibliográficas .....	112
----------------------------------	-----

Anexo 1 - Dados de estruturas cristalinas dos principais compostos do clínquer .....	120
Anexo 2 – Resultados de granulometria das amostras A, B e C .....	128
Anexo 3 – Representação gráfica dos refinamentos pelo método de Rietveld .....	138
Anexo 4 – Resultados das contagens de pontos por microscopia óptica .....	149
Anexo 5 – Resultados de micro-análises por MEV-EDS .....	155

## Lista de Figuras

Figura 2.1: Esquema simplificado da fabricação do clínquer portland, modificado de Kihara e Marciano (1995).....	4
Figura 2.2: Desenvolvimento dos compostos do clínquer nas cinco zonas principais de um forno com sistema de pré-aquecedores e sem pré-calcinador (Wolter, 1985) .....	6
Figura 2.3: À esquerda, partes de padrões difratométricos de: (A) modificação $T_1$ de $C_3S$ a $605^\circ C$ ; (B), (C) e (D) clínqueres contendo respectivamente, alitas $M_3$ , $(M_3+M_1)$ e $M_1$ (Maki, 1982); à direita, hábito cristalino tabular de um $C_3S$ (Maki e Chromý, 1978).....	9
Figura 2.4: Padrões difratométricos de (A) $C_2S-\alpha$ , (B) $C_2S-\alpha'L$ a $1.000^\circ C$ e (C) $C_2S-\beta$ (Adaptado de Regourd, 1975).....	11
Figura 2.5: Grupos de picos característicos em difratogramas de diferentes formas de soluções sólidas $C_3A + Na_2O$ . Regourd e Guinier, 1975. ....	13
Figura 3.1: Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X (Lei de Bragg).....	17
Figura 3.2: Geometria parafocal Bragg-Brentano (Jenkins, 1989).....	18
Figura 3.3: Exemplos de características dos espectros refinados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação de amostra, segundo McCusker et al. (1999), nos quais se observa a diferença entre os padrões calculados e observados. ....	26
Figura 5.1: Fluxograma adotado para preparação das amostras.....	36
Figura 5.2: Fluxograma da etapa experimental para escolha das condições de preparação da amostra e coleta do difratograma adequadas para aplicação do método de Rietveld. ....	40
Figura 5.3: Esquema da estrutura cristalina da alita apresentada por Nishi (1985) - (A) e a estrutura derivada da mesma, utilizada por Viani (1998) - (B).....	42
Figura 5.4: Difratogramas calculados das estruturas da cal livre (G) e do periclásio (H) utilizados para o refinamento. ....	45
Figura 5.5: Difratogramas calculados das estruturas da langbeinita cálcica (I) e da arcanita (J) utilizadas para o refinamento. ....	45
Figura 5.6: Fluxograma esquemático das etapas de refinamento de uma amostra de clínquer Portland.....	47
Figura 5.7: Gráficos ilustrativos da variação do $d_{50}$ obtido por granulômetro laser em função do tempo de pulverização, (A) - $d_{50}$ por amostra, (B) - $d_{50}$ por tempo de moagem.....	49
Figura 5.8: Variação do $R_{wp}$ (indicador de refinamento) e teor de alita em função dos diferentes tempos de moagem. ....	49
Figura 5.9: Valores de $R_{wp}$ levemente superiores para amostras com passo de $0,02^\circ 2\theta$ e teores de alita muito próximos para os dois valores de passo angular utilizados. ....	50
Figura 5.10: Valores de $R_{wp}$ e teores de alita em função dos tempos por passo angular.....	51
Figura 5.11: Evolução do perfil difratométrico após a primeira etapa de refinamento; A - após o refinamento da linha de base ( <i>background</i> ) juntamente com o fator escala; B - após o refinamento da função de deslocamento ( <i>zero</i> ). ....	52
Figura 5.12: C - Evolução do perfil difratométrico após o refinamento da estrutura da alita; D - difratograma obtido após o refinamento do perfil de pico da alita. ....	53
Figura 5.13: Evolução do difratograma após o refinamento da cela unitária da belita.....	53
Figura 5.14: Evolução do perfil difratométrico após refinamento da cela unitária do $C_3A$ (F), $C_4AF$ (G), cal livre (H), arcanita (I) e langbeinita (J).....	54
Figura 5.15: Perfil difratométrico final obtido após o refinamento da orientação preferencial da alita. ....	55
Figura 5.16: Variação do indicador estatístico ( $R_{wp}$ ) durante cada etapa de refinamento. ....	55
Figura 5.17: A - Variação do indicador estatístico ( $R_{wp}$ ) durante as principais etapas de refinamento para amostras dos fornos A, C e E; B - ampliação gráfica para melhor visualização da redução dos valores do indicador estatístico para as últimas etapas do refinamento. ....	56



Figura 5.1: Fluxograma adotado para preparação das amostras.....	36
Figura 5.2: Fluxograma da etapa experimental para escolha das condições de preparação da amostra e coleta do difratograma adequadas para aplicação do método de Rietveld.....	40
Figura 5.3: Esquema da estrutura cristalina da alita apresentada por Nishi (1985) - (A) e a estrutura derivada da mesma, utilizada por Viani (1998) - (B).....	42
Figura 5.4: Difratogramas calculados das estruturas da cal livre (G) e do periclásio (H) utilizados para o refinamento.....	45
Figura 5.5: Difratogramas calculados das estruturas da langbeinita cálcica (I) e da arcanita (J) utilizadas para o refinamento.....	45
Figura 5.6: Fluxograma esquemático das etapas de refinamento de uma amostra de clínquer Portland.....	47
Figura 5.7: Gráficos ilustrativos da variação do $d_{50}$ obtido por granulômetro laser em função do tempo de pulverização, (A) - $d_{50}$ por amostra, (B) - $d_{50}$ por tempo de moagem.....	49
Figura 5.8: Variação do $R_{wp}$ (indicador de refinamento) e teor de alita em função dos diferentes tempos de moagem.....	49
Figura 5.9: Valores de $R_{wp}$ levemente superiores para amostras com passo de $0,02^\circ 2\theta$ e teores de alita muito próximos para os dois valores de passo angular utilizados.....	50
Figura 5.10: Valores de $R_{wp}$ e teores de alita em função dos tempos por passo angular.....	51
Figura 5.11: Evolução do perfil difratométrico após a primeira etapa de refinamento; A - após o refinamento da linha de base ( <i>background</i> ) juntamente com o fator escala; B - após o refinamento da função de deslocamento ( <i>zero</i> ).....	52
Figura 5.12: C - Evolução do perfil difratométrico após o refinamento da estrutura da alita; D - difratograma obtido após o refinamento do perfil de pico da alita.....	53
Figura 5.13: Evolução do difratograma após o refinamento da cela unitária da belita.....	53
Figura 5.14: Evolução do perfil difratométrico após refinamento da cela unitária do $C_3A$ (F), $C_4AF$ (G), cal livre (H), arcanita (I) e langbeinita (J).....	54
Figura 5.15: Perfil difratométrico final obtido após o refinamento da orientação preferencial da alita.....	55
Figura 5.16: Variação do indicador estatístico ( $R_{wp}$ ) durante cada etapa de refinamento.....	55
Figura 5.17: A - Variação do indicador estatístico ( $R_{wp}$ ) durante as principais etapas de refinamento para amostras dos fornos A, C e E; B - ampliação gráfica para melhor visualização da redução dos valores do indicador estatístico para as últimas etapas do refinamento.....	56
Figura 5.18: Evolução do perfil difratométrico no refinamento após a inserção da estrutura da alita (A), do fator de escala (B) da linha de base (C). Nota: a linha contínua representa o difratograma calculado e a linha em cruz o observado; a linha abaixo de cada difratograma representa a diferença entre os difratogramas calculados e os difratogramas observados.....	57
Figura 5.19: Perfil difratométrico mostrando um pico isolado após o refinamento do deslocamento ( <i>Zero</i> ). Nota: a linha contínua representa o difratograma calculado e a linha em cruz o observado; a linha abaixo de cada difratograma representa a diferença entre os difratogramas calculados e os difratogramas observados.....	57
Figura 5.20: Perfis difratométricos de algumas fases isentas da sobreposição de picos, antes e após o refinamento da cela unitária de cada uma das fases apresentadas. Nota: a linha contínua representa o difratograma calculado e a linha em cruz o observado; a linha abaixo de cada difratograma representa a diferença entre os difratogramas calculados e os difratogramas observados.....	58
Figura 6.1: Variação dos teores de $Na_2O$ e $K_2O$ obtidos por MEV-EDS nos cristais de $C_3A$ .....	61
Figura 6.2: Variação dos teores de $Na_2O$ e $K_2O$ obtidos por MEV-EDS nos cristais de $C_3A$ .....	72
Figura 6.3: Correlação de teores obtidos por MEV-EDS nos cristais de belita.....	73
Figura 6.4: Teores de $SO_3$ obtidos por MEV-EDS nos cristais de belita com indicação das prováveis fontes de enxofre para cada amostra.....	74
Figura 6.5: Picos difratométricos típicos de alita em amostras de clínquer mineralizado (amostras C) e não mineralizado (amostras D).....	78

## Lista de Pranchas

Prancha 5.1: Esquemas tridimensionais das celas unitárias para a belita-β (A), C <sub>4</sub> AF (B), C <sub>3</sub> A cúbico (C), C <sub>3</sub> A ortorrômbico (D), cal livre (E) e periclásio (F); obtidas no programa <i>Atoms</i> .	43
Prancha 5.2: Difratogramas calculados a partir de dados estruturais da alita (A) modificada de Nishi (1985) belita-β (B), C <sub>4</sub> AF (C), C <sub>3</sub> A cúbico (D), C <sub>3</sub> A ortorrômbico (E), e C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> (F) utilizados para o refinamento.	44
Prancha 6.1: Fotomicrografias de amostras mais representativas das características de cada forno estudado. Ataque químico: HNO <sub>3</sub> para observação dos silicatos e KOH + sacarose para visualizar a fase intersticial.	64
Prancha 6.2: Fotomicrografias de amostras mais representativas das características de cada forno estudado. Ataque químico: HNO <sub>3</sub> para observação dos silicatos e KOH + sacarose para visualizar a fase intersticial.	65
Prancha 6.3: Fotomicrografias de amostras mais representativas das características de cada forno estudado. Ataque químico: água para observação da cal livre; nenhum ataque foi realizado para a verificação do periclásio.	66
Prancha 6.4: Imagens (MEV) de amostras do forno D ilustrativa dos polimorfos de C <sub>3</sub> A.	69
Prancha 6.5: Imagens (MEV) das amostras do forno E ilustrativa dos polimorfos de C <sub>3</sub> A.	70
Prancha 6.6: Imagens (MEV) das amostras do forno E ilustrativa dos polimorfos de C <sub>3</sub> A.	71
Prancha 6.7: Difratogramas de raios características da alita por forno estudado (à esquerda mesma escala).	77
Prancha 6.8: Difratogramas de amostras com diferentes proporções de belita com teores pelos métodos de DRX-Rietveld, Microscopia e Bogue, além de fotomicrografias ilustrativas.	79
Prancha 6.9: Difratogramas de amostras com diferentes proporções de C <sub>4</sub> AF com teores pelos métodos de DRX-Rietveld, Microscopia e método de Bogue e fotomicrografias ilustrativas.	80
Prancha 6.10: Difratogramas mostrando intervalo angular de picos típicos do C <sub>3</sub> A, com fotomicrografias características de algumas amostras.	82
Prancha 6.11: Difratogramas de amostras com diferentes teores de C <sub>3</sub> A obtidos por DRX-Rietveld.	83
Prancha 6.12: Correlação entre quantidade dos polimorfos de C <sub>3</sub> A e a razão SO <sub>3</sub> /álcalis no clínquer, com fotomicrografias ilustrativas.	84
Prancha 6.13: Correlação da quantidade dos polimorfos de C <sub>3</sub> A e os teores de Na <sub>2</sub> O no clínquer.	85
Prancha 6.14: Difratograma entre 53,7 e 54,6° 2θ para visualização de raia característica da cal livre.	89
Prancha 6.15: Difratogramas das amostras estudadas destacando a raia característica do periclásio.	90
Prancha 6.16: Difratogramas de amostras com teores diversificados de periclásio obtidos pelos métodos de Rietveld e microscopia e fotomicrografias ilustrativas.	91
Prancha 6.17: Teores de sulfatos alcalinos langbeinita e arcanita observados em amostras dos fornos A, B e C.	92
Prancha 6.18: Teores de alita obtidos pelo método de Rietveld, microscopia e Bogue (% em peso).	94
Prancha 6.19: Teores de belita obtidos pelo método de Rietveld, microscopia e Bogue (% em peso).	97
Prancha 6.20: Teores de C <sub>4</sub> AF obtidos pelo método de Rietveld, microscopia e Bogue (% em peso).	99
Prancha 6.21: Teores de C <sub>3</sub> A obtidos pelo método de Rietveld, microscopia e Bogue (% em peso).	101
Prancha 6.22: Teores de cal livre obtidos por método de Rietveld, microscopia e análises químicas.	104
Prancha 6.23: Teores de periclásio obtidos pelo método de Rietveld, microscopia e potencial (teor = %MgO no clínquer - 2,0).	106

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Principais parâmetros químicos utilizados na indústria brasileira e intervalos entre os valores mínimos e máximos citados (Kihara e Marciano, 1995).....	5
Tabela 2.2: Principais reações que ocorrem durante o processo de sinterização do clínquer. ....	5
Tabela 2.3: Composições típicas de fases de clínqueres industriais. ....	6
Tabela 2.4: Dados cristalográficos de polimorfos dos cristais de $C_3S$ . ....	8
Tabela 2.5: Modificações da estrutura do $C_3A$ , de fórmula geral $Na_{2x}Ca_{3-x}Al_2O_6$ pela variação de $Na_2O$ (Regourd, 1975). ....	12
Tabela 2.6: Dados cristalográficos de $Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$ ; $x=0,57$ e $0,72$ (Colville e Geller, 1972). ....	14
Tabela 2.7: Características cristalográficas dos principais sulfatos alcalinos (ICSD). ....	16
Tabela 3.1: Programas mais utilizados em universidades para o refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld (Young, 1995). ....	25
Tabela 3.2: Indicadores estatísticos mais freqüentemente utilizados nos refinamentos através do método de Rietveld (Post e Bish, 1989; Young, 1995). ....	27
Tabela 4.1: Densidades das principais fases do clínquer em $g/cm^3$ (ASTM C 1356M - 1996). ....	32
Tabela 5.1: Características principais de fabricação das amostras estudadas. ....	35
Tabela 5.2: Condições instrumentais de coleta dos difratogramas. ....	39
Tabela 5.3: Nomenclatura das amostras estudadas. ....	40
Tabela 5.4: Características gerais das estruturas das fases utilizadas no estudo. ....	41
Tabela 6.1: Composição química das amostras de clínquer (% em peso). ....	60
Tabela 6.2: Características microscópicas gerais da alita, belita, fase intersticial, cal livre e periclásio. ....	62
Tabela 6.3: Proporções dos compostos clínquer obtidos por microscopia óptica e por cálculo potencial de Bogue (% em peso). ....	67
Tabela 6.4: Teores de $Na_2O$ , $K_2O$ e $CaO$ nos cristais de $C_3A$ obtidos por MEV-EDS. ....	72
Tabela 6.5: Composição química do $C_{12}A_7$ obtida por micro-análise (MEV-EDS). ....	72
Tabela 6.6: Composição química da belita obtida por micro-análise (MEV-EDS). ....	73
Tabela 6.7: Quantificação de compostos do clínquer obtida por difração de raios-X através do método de Rietveld (% em peso). ....	75

## Lista de Siglas

ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

DRX – Difração de Raios-X

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 enfocou a aplicação da difração de raios-X (DRX) na caracterização e quantificação dos compostos cristalinos do clínquer de cimento Portland, através do método de Rietveld, constituindo-se em contribuição pioneira sobre o tema em âmbito nacional. Foram utilizadas 40 amostras de clínquer provenientes de cinco diferentes unidades fabris, visando ampla representatividade do material de estudo.

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. Os compostos metaestáveis do clínquer Portland podem ser subdivididos em três grupos distintos: os silicatos cálcicos ( $C_3S$  e  $C_2S$ ), a fase intersticial ( $C_4AF$ ,  $C_3A$ ,  $C_{12}A_7$ ), e o grupo dos componentes menos freqüentes como o periclásio, a cal livre e os sulfatos. As proporções destes compostos são parâmetros importantes no controle de processo industrial de clinquerização.

O método de Rietveld tem por 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. DRX-Rietveld apresentou-se como uma técnica de quantificação de elevada reprodutibilidade com vantagens de cunho técnico e logístico com relação aos dois métodos correntemente utilizados no Brasil (microscopia e cálculo potencial de Bogue).

Técnicas analíticas adicionais permitiram comparar resultados quantitativos obtidos por DRX-Rietveld e também correlacionar características dos compostos com o seu perfil difratométrico. A microscopia óptica foi a técnica de maior importância para comparações tanto qualitativas como quantitativas. A microscopia eletrônica (MEV-EDS) permitiu a aferição de fases não identificadas por microscopia óptica, como o  $C_{12}A_7$  e sulfatos. A técnica de dissolução seletiva, aplicada para a concentração da fase intersticial, deu suporte para a aferição quantitativa de teores de polimorfos do  $C_3A$ .

A técnica mostrou resultados coerentes com a microscopia e o cálculo potencial de Bogue, sendo que constituintes não quantificados nestes puderam ser introduzidos ( $C_{12}A_7$  e sulfatos), bem como possibilitou a distinção entre polimorfos de um mesmo composto ( $C_3A$ ). A redução no tempo de análise e a diminuição da subjetividade das análises, face às metodologias usuais, constituem fatores importantes da técnica visando atender os interesses da indústria do cimento.

## Abstract

The project has focused on the application of X-ray diffraction (XRD) on the characterization and quantification of the Portland cement clinker crystalline compounds using the Rietveld method. The present research represents a pioneer scientific contribution on the theme in Brazil. Overall forty clinker samples from five distinct kiln lines were collected for analysis aiming to get a broad representativeness of various cement process parameters.

Portland cement clinker is the sintered and pelletized product from calcination of an adequate mix of limestone and clay and minor corrective materials. The metastable Portland clinker compounds are subdivided into three main groups: calcium silicates ( $C_3S$  and  $C_2S$ ), matrix ( $C_4AF$ ,  $C_3A$ ,  $C_{12}A_7$ ) and minor components as periclase, free lime and sulfates. The proportioning of these phases are important parameters to the industry clinkering process.

The Rietveld XRD method is based on the simulation of the whole diffraction spectrum from the components structural data, allowing for refining instrumental and crystallographic parameters. By comparing the calculated and actual diffractograms and minimizing differences mathematically through a least squares method quantitative values are obtained. The Rietveld XRD has shown to be a high reproducible quantification technique, with technical and logistics advantages in comparison to the more usual microscopy and Bogue potential calculation.

Additional analytical techniques have given reference data to compare quantitative results obtained from Rietveld XRD and to correlate characteristics of the compounds with their diffractogram profile. Optical microscopy was the most relevant technique for comparison both qualitative and quantitatively. Scanning electronic microscopy - energy dispersive system has allowed recognition of phases that could not otherwise be identified by optical microscopy, like  $C_{12}A_7$  and sulfates. Selective dissolution of silicates carried out in order to concentrate matrix compounds sustained the quantitative results of  $C_3A$  polymorphs found by Rietveld XRD.

Rietveld has shown coherent results with both microscopy and Bogue potential calculation, but additionally made it possible quantifying other compounds like  $C_{12}A_7$  and sulfates, as well as distinguishing  $C_3A$  polymorphs. The significant time saving and subjectivity minimization it provides makes up key-factors for the cement industry needs.