

# CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

## 1. INTRODUÇÃO

O trabalho visou avaliar a aplicabilidade da técnica de difração de raios-X utilizando o método de Rietveld no estudo quantitativo dos compostos do clínquer, tendo sido previamente realizada uma caracterização qualitativa dos mesmos por difração, para os quais os dados cristalográficos já são amplamente conhecidos na literatura.

Para aferição dos resultados foram também utilizadas técnicas tradicionais no controle de qualidade do clínquer portland pela indústria brasileira, a microscopia óptica e o cálculo potencial pelo método de Bogue. A análise quantitativa através de técnicas de difração de raios-X é ainda pouco difundida na indústria do cimento, porém presente nos centros de pesquisa há duas décadas, constituindo-se este trabalho o primeiro a abordá-la no âmbito nacional.

Com uma produção de 39 milhões de toneladas distribuídas em 79 fornos, o Brasil foi considerado em 2001 como o oitavo maior produtor mundial de cimento Portland (Giusti, 2002).

No estudo foram utilizadas 40 amostras de clínqueres provenientes de cinco diferentes fornos, com características diferentes quanto às matérias-primas e processo de fabricação, representando características diversificadas de clínqueres nacionais.

Sendo o produto gerado nos fornos, 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, empregados de modo a garantir a composição química da mistura dentro de limites específicos da unidade fabril. Os compostos sintéticos do clínquer portland podem ser subdivididos em três grupos distintos: os silicatos cálcicos, a fase intersticial, e o grupo dos componentes menos freqüentes como o periclásio (MgO), cal livre (CaO) e sulfatos.

Introduzido por Hugo Rietveld em 1969, o método que leva seu nome 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.

Para atingir os objetivos do projeto foram utilizadas técnicas analíticas auxiliares, como a microscopia eletrônica de varredura com micro-análises (MEV-EDS) e a dissolução seletiva.

## 2. OBJETIVO

O projeto visou a aplicação de difração de raios-X, método do pó, com refinamento pelo método de Rietveld para quantificação das fases cristalinas do clínquer Portland, a partir de amostras de clínqueres industriais de diferentes fábricas fazendo uma comparação sistematizada com os métodos tradicionais de Bogue e análise modal por microscopia óptica.

O desenvolvimento de uma sistematização otimizada para o refinamento partindo de amostras de clínquer constitui-se de uma parte do objetivo do trabalho.

O tema englobou investigações sobre a influência na quantificação por DRX-Rietveld da preparação de amostras (pulverização) e o estabelecimento de parâmetros de quantificação incluindo condições operacionais do difratômetro bem como a definição, a partir da literatura e banco de dados de referência (ICSD), de estruturas cristalinas e parâmetros cristalográficos adequados para o refinamento.

## 3. JUSTIFICATIVAS

Para a caracterização e controle de qualidade dos compostos do clínquer Portland nas fábricas de cimento brasileiras, utiliza-se normalmente métodos de análises quantitativas tradicionais, sendo mais usual a caracterização química por via úmida, visando à determinação dos teores de cal livre presentes e também o método de Bogue, que permite através de cálculo estequiométrico a obtenção dos teores das fases do clínquer.

A caracterização através da microscopia óptica de luz refletida permite não só quantificar os compostos presentes no clínquer, mas também qualificar etapas do processo produtivo, como as condições de preparação da farinha, como moagem e homogeneização das matérias-primas, e também as condições de queima e de resfriamento do clínquer. É freqüentemente aplicada na indústria brasileira para análises qualitativas.

A alternativa de métodos de quantificação através da difratometria de raios-X, apresenta-se como solução mais veloz e de alta reprodutibilidade. Sua aplicação atual nas indústrias cimenteiras é pouco freqüente e vinculada a procedimentos baseados em curvas de calibração, metodologia que enfrenta a dificuldade de obtenção de amostras padrão para cada linha produtiva industrial. A metodologia de refinamento por Rietveld, que vem sendo aplicada para quantificação de fases de clínqueres em centros de pesquisa e fábricas de cimento no âmbito internacional, é uma interessante alternativa para o controle de processo, que supera a

restrição da necessidade de amostras padrão, bem como permite determinar todos compostos presentes.

No estudo cuidou-se de utilizar um conjunto diversificado de amostras, tendo sido introduzidos clínqueres com teores variados de álcalis e MgO. A escolha das amostras de clínquer aluminoso visou verificar o desempenho do método DRX-Rietveld na determinação dos polimorfos do  $C_3A$  em clínqueres industriais. Paralelamente pôde ser abordado o composto  $C_{12}A_7$ , componente da fase intersticial de clínqueres de cimento branco.

A dissolução seletiva foi inserida no estudo como técnica que permite concentrar compostos da fase intersticial para aferir a quantificação dos polimorfos de  $C_3A$  obtida por DRX-Rietveld. Além da microscopia, técnica de maior importância utilizada na aferição dos resultados, a microscopia eletrônica de varredura conjugada com o EDS para análises químicas pontuais foi utilizada para correlação com as estruturas cristalinas identificadas pela difração de raios-X bem como para compostos não visualizados por microscopia.