

5. CORRELAÇÕES ENTRE OS RESULTADOS QUANTITATIVOS

A partir dos resultados quantitativos obtidos pelo método de Bogue, microscopia e método de Rietveld foram produzidos gráficos ilustrativos que serviram de base para correlações entre os métodos possibilitando as considerações e conclusões sobre a eficiência da técnica da difração para cada composto.

5.1 Alita

A Prancha 6.18 apresenta gráficos com resultados quantitativos obtidos por difração de raios-X, microscopia e método de Bogue, por forno.

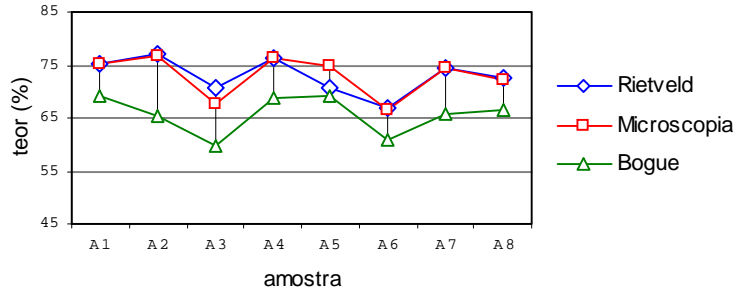
De um modo geral verifica-se maior proximidade entre os pontos vermelhos, que representam a microscopia, e os pontos azuis, que representam os resultados por Rietveld.

Observa-se um distanciamento os pontos citados e os pontos verdes, que representam o método de Bogue. Como já verificado na literatura, o método de Bogue apresenta em geral resultados quantitativos de alita inferiores aos demais métodos. Maior diferença entre os resultados por Bogue e os demais é observado para amostras dos fornos A e D, e as primeiras amostras do forno E. Maior convergência entre os resultados foi observada em amostras do forno C, nas quais se verificam maior presença de óxidos menores que não fazem parte do cálculo potencial.

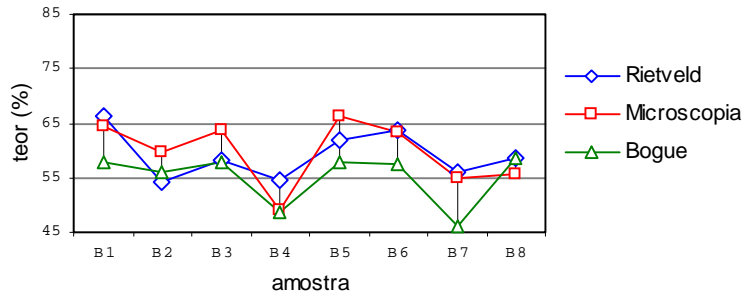
Os gráficos possibilitam a visualização de patamares mais elevados para os valores das amostras do forno A, e patamares inferiores para amostras do forno B, bem como maior heterogeneidade entre os valores do forno D.

As correlações entre os resultados pelo método de Rietveld e os outros métodos podem ser observadas na Figura 6.12. A correlação é baixa entre os valores obtidos por Rietveld e Bogue e também entre os valores obtidos por microscopia e Bogue. No entanto, observa-se uma correlação muito boa ($R^2=0,85$) entre os resultados microscópicos e os obtidos pelo método de Rietveld, considerando-se o conjunto de todas as amostras estudadas.

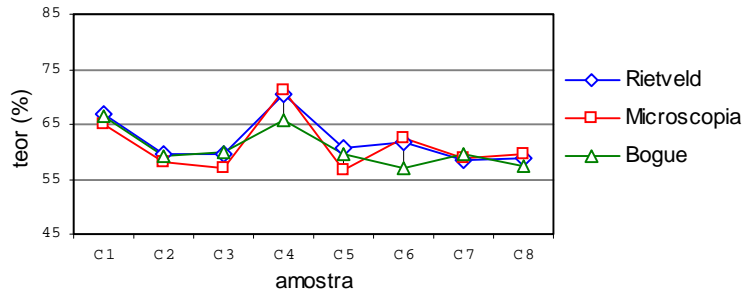
	Rietveld	Micro	Bogue
A1	75,3	75,1	69,3
A2	76,9	76,6	65,3
A3	70,6	67,6	59,5
A4	76,2	76,3	68,9
A5	70,5	74,8	69,2
A6	66,7	66,7	61,0
A7	74,3	74,3	65,9
A8	72,6	72,1	66,5



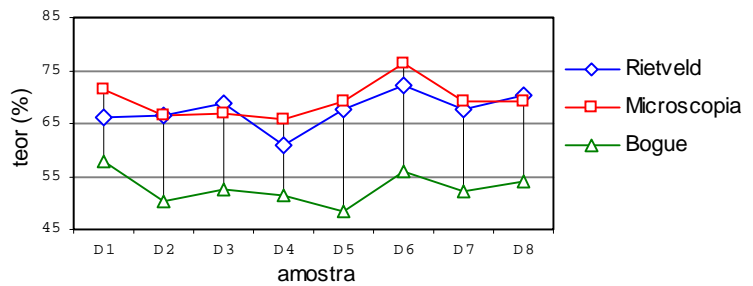
	Rietveld	Micro	Bogue
B1	66,1	64,5	57,7
B2	54,1	59,8	56,1
B3	58,0	63,6	57,8
B4	54,6	48,9	48,5
B5	62,0	66,3	57,9
B6	63,7	63,2	57,7
B7	55,9	55,0	45,9
B8	58,7	55,6	58,7



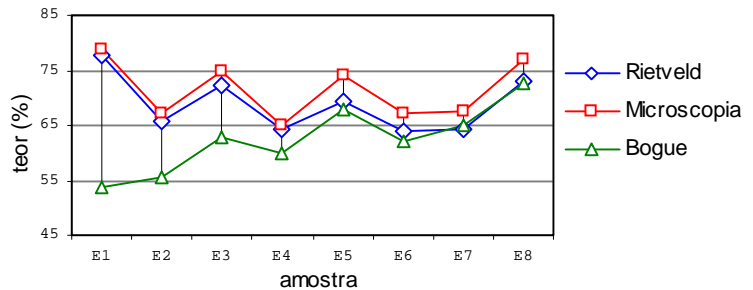
	Rietveld	Micro	Bogue
C1	67,0	64,9	66,3
C2	59,7	57,9	59,1
C3	59,7	57,1	59,7
C4	70,5	71,1	65,6
C5	60,6	56,7	59,6
C6	61,6	62,4	57,1
C7	58,6	58,7	59,7
C8	58,9	59,4	57,4



	Rietveld	Micro	Bogue
D1	66,1	71,3	57,7
D2	66,6	66,7	50,4
D3	68,8	66,9	52,6
D4	61,0	65,7	51,5
D5	67,5	69,0	48,3
D6	72,1	76,5	56,0
D7	67,7	69,2	52,2
D8	70,2	69,1	54,1



	Rietveld	Micro	Bogue
E1	77,7	78,8	53,7
E2	65,8	67,2	55,5
E3	72,1	74,8	62,7
E4	64,2	64,9	59,9
E5	69,5	74,0	68,0
E6	63,9	67,3	62,2
E7	64,5	67,4	64,9
E8	73,0	77,1	72,6



Prancha 6.18: Teores de alita obtidos pelo método de Rietveld, microscopia e Bogue (% em peso).

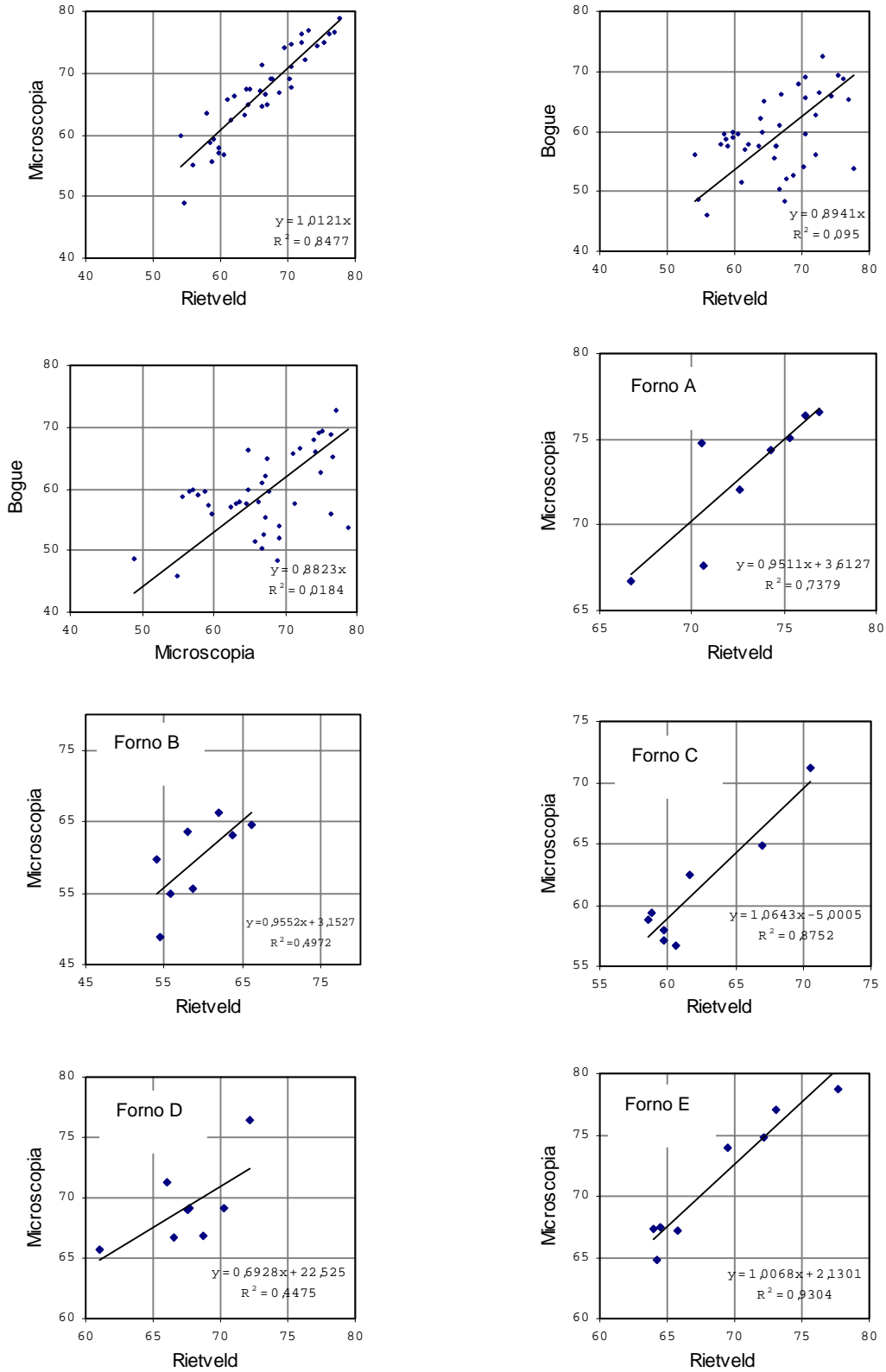


Figura 6.12: Correlações de teores de alita obtidos pelo método de Rietveld e outros métodos (% em peso).

Analisando isoladamente cada forno, observa-se melhor correlação no forno E ($R^2=0,93$) e também maior distanciamento entre amostras com maior e menor teor, e, em seguida, os fornos C ($R^2=0,88$) e A ($R^2=0,74$). As amostras com menor correlação são aquelas em que as proporções de alita tem menor variação, como no caso dos fornos B ($R^2=0,50$) e D ($R^2=0,45$).

Maiores correlações com amostras do forno E se explicam devido ao menor número de fases, uma vez que não contêm C_4AF e periclásio nas mesmas, possibilitando a contagem de pontos ao microscópio através de um único aumento, o que minimiza desvios na quantificação por microscopia.

5.2 Belita

A Prancha 6.19 apresenta gráficos com resultados quantitativos obtidos por difração de raios-X, microscopia e método de Bogue, por forno.

Exceto em amostras do forno C, os teores de belita obtidos por microscopia se apresentaram inferiores em relação aos obtidos por Rietveld e por Bogue. Verifica-se uma ampla diferença entre os resultados microscópicos e os obtidos por Rietveld para o forno A, apresentando-se esses últimos superiores embora reproduzam as variações obtidas na microscopia.

Teores inferiores de belita obtidos pela microscopia se devem à dificuldade na contagem de pontos para cristais que se apresentam com dimensão muito reduzida, pequenas inclusões, e até mesmo sob a forma de franjas nos cristais de alita, como identificado pela microscopia eletrônica.

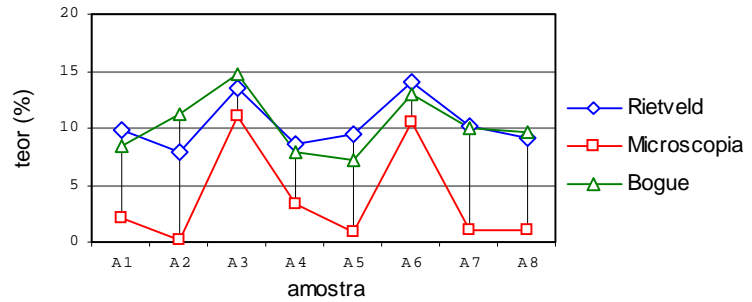
Os gráficos também permitem observar a presença de menores patamares para os teores de belita do forno A, em que foram verificados cristais de belita de dimensão reduzida em relação aos demais fornos.

As correlações entre os resultados quantitativos por Bogue e microscopia com os obtidos pelo método de Rietveld podem ser observados na Figura 6.13. A correlação entre resultados obtidos por Bogue e microscopia foi muito baixa. Já para o conjunto total das amostras estudadas observa-se uma boa correlação entre os resultados obtidos por Rietveld e microscopia para a belita ($R^2=0,74$), apesar dos valores por Rietveld serem sensivelmente superiores.

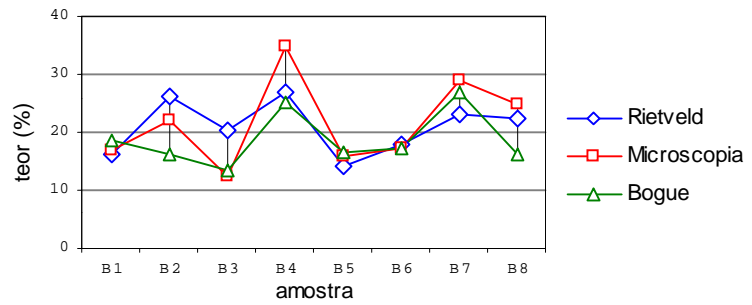
Particularizando a avaliação por forno, verificou-se elevada correlação entre resultados microscópicos e por Rietveld para os fornos A ($R^2=0,86$), C ($R^2=0,95$) e E ($R^2=0,95$), sempre

com os valores microscópicos inferiores aos obtidos por Rietveld. Já para o forno B a correlação foi inferior ($R^2=0,53$), e para o forno D, inexistente ($R^2=0,17$).

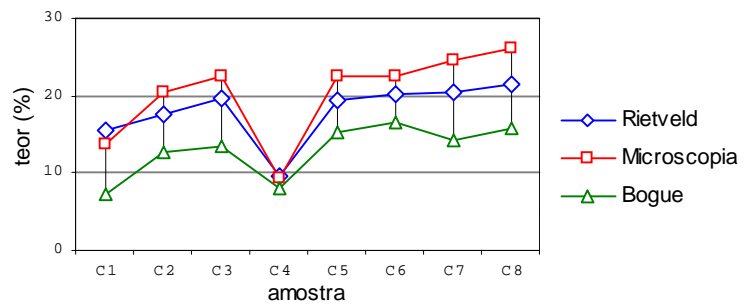
	Rietveld	Micro	Bogue
A1	9,7	2,1	8,5
A2	8,0	0,1	11,2
A3	13,5	11,0	14,8
A4	8,6	3,4	7,8
A5	9,5	0,9	7,1
A6	14,0	10,5	13,0
A7	10,1	1,0	10,0
A8	9,1	1,0	9,6



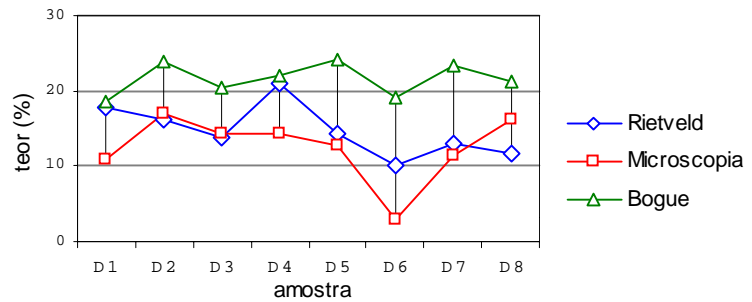
	Rietveld	Micro	Bogue
B1	16,3	16,9	18,7
B2	26,3	22,0	16,3
B3	20,5	12,2	13,6
B4	26,9	34,8	25,3
B5	14,2	16,0	16,6
B6	18,0	17,4	17,3
B7	23,0	29,0	27,0
B8	22,3	25,0	16,2



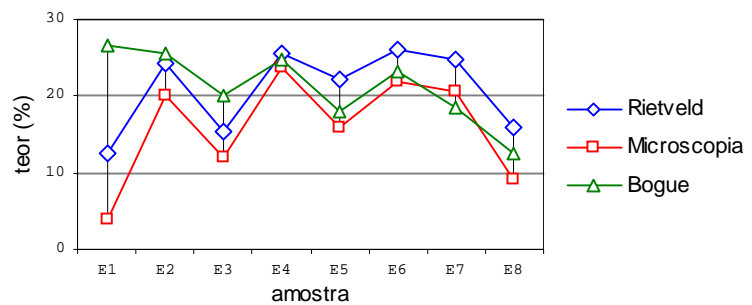
	Rietveld	Micro	Bogue
C1	15,5	13,8	7,3
C2	17,5	20,3	12,7
C3	19,6	22,4	13,6
C4	9,5	9,3	7,9
C5	19,5	22,6	15,4
C6	20,3	22,5	16,6
C7	20,6	24,5	14,2
C8	21,5	26,2	15,9



	Rietveld	Micro	Bogue
D1	17,9	10,9	18,6
D2	16,1	17,0	24,0
D3	13,7	14,4	20,4
D4	21,0	14,3	22,1
D5	14,2	12,8	24,1
D6	10,0	3,1	19,2
D7	13,0	11,5	23,4
D8	11,6	16,2	21,3



	Rietveld	Micro	Bogue
E1	12,4	4,0	26,5
E2	24,4	20,1	25,5
E3	15,4	12,1	20,2
E4	25,6	23,7	24,7
E5	22,1	15,9	18,1
E6	26,1	22,0	23,3
E7	24,9	20,6	18,4
E8	15,8	9,0	12,5



Prancha 6.19: Teores de belita obtidos pelo método de Rietveld, microscopia e Bogue (% em peso).

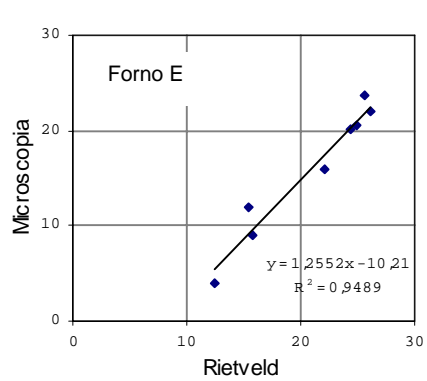
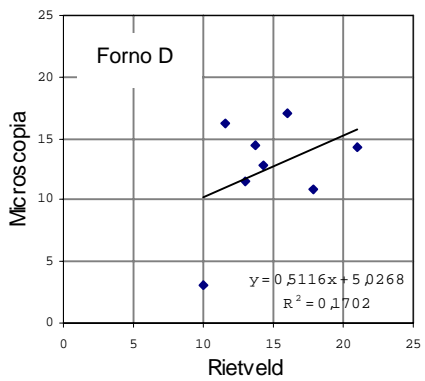
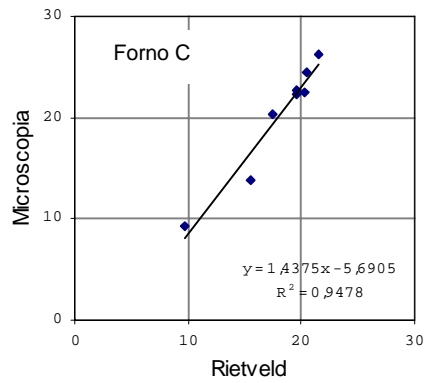
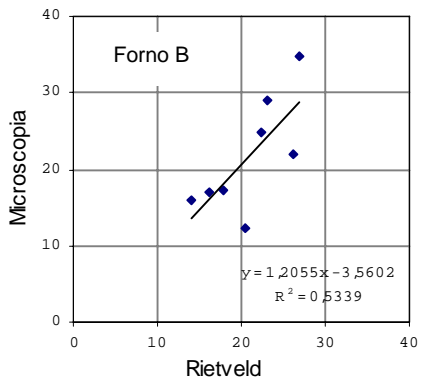
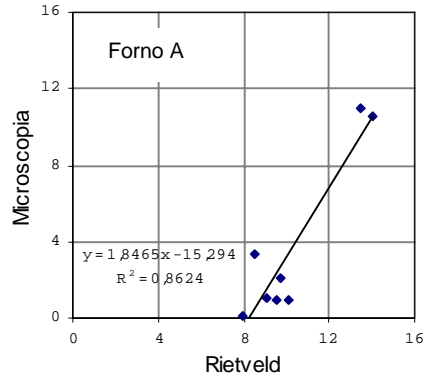
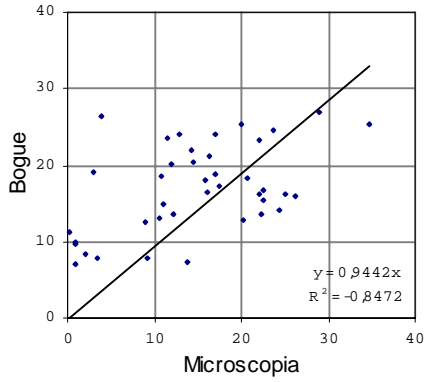
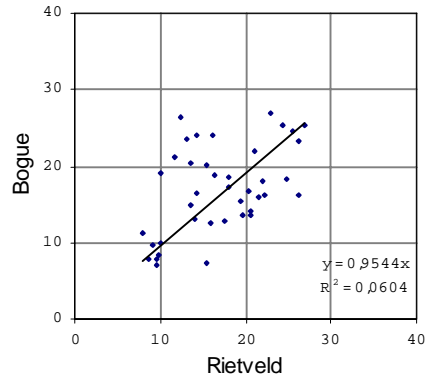
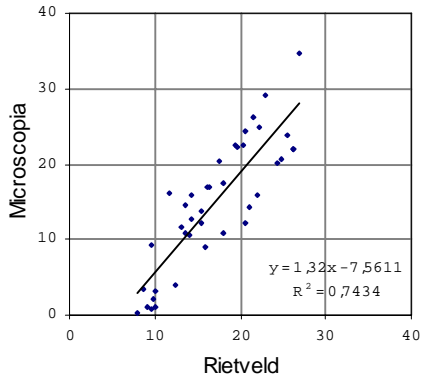


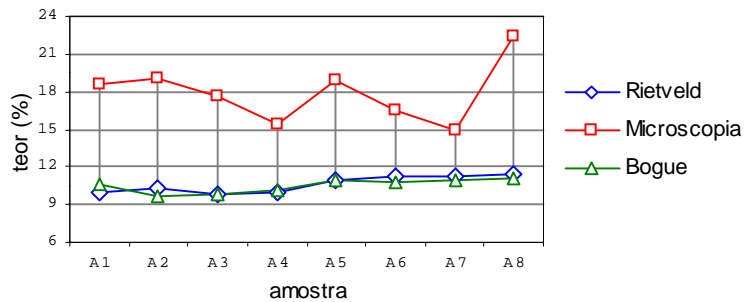
Figura 6.13: Correlações de teores de belita obtidos pelo método de Rietveld e outros métodos (% em peso).

5.3 C₄AF

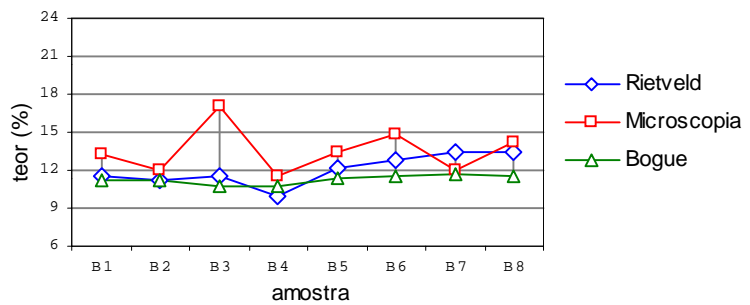
A Prancha 6.20 apresenta gráficos com resultados quantitativos do C₄AF obtidos por difração de raios-X, microscopia e método de Bogue, por forno.

De um modo geral foi verificado maior proximidade entre os resultados por Rietveld e Bogue, exceto para amostras do forno C. Teores obtidos por microscopia foram superiores aos obtidos pelos demais métodos. Devido à ausência de C₄AF, não consta o gráfico das amostras do forno E.

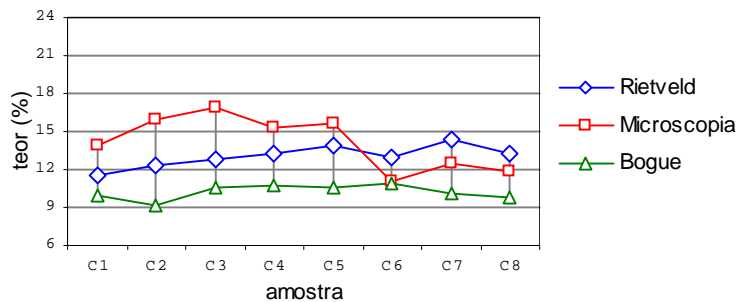
	Rietveld	Micro	Bogue
A1	10,0	18,6	10,6
A2	10,3	19,0	9,7
A3	9,9	17,6	9,8
A4	9,9	15,3	10,2
A5	10,9	18,9	10,9
A6	11,3	16,6	10,7
A7	11,2	14,8	10,9
A8	11,4	22,5	11,1



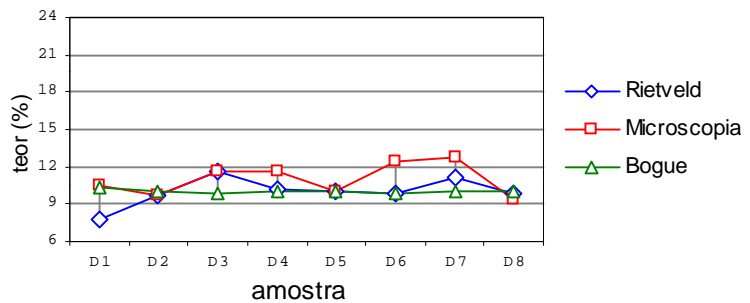
	Rietveld	Micro	Bogue
B1	11,5	13,3	11,3
B2	11,2	12,0	11,2
B3	11,5	17,1	10,8
B4	9,9	11,5	10,7
B5	12,2	13,4	11,3
B6	12,8	14,8	11,6
B7	13,4	12,0	11,7
B8	13,5	14,2	11,6



	Rietveld	Micro	Bogue
C1	11,5	13,8	9,9
C2	12,3	15,9	9,2
C3	12,7	16,9	10,5
C4	13,3	15,3	10,7
C5	13,8	15,6	10,5
C6	12,9	11,1	10,9
C7	14,3	12,4	10,1
C8	13,3	11,9	9,8



	Rietveld	Micro	Bogue
D1	7,8	10,6	10,4
D2	9,6	9,7	10,0
D3	11,6	11,6	9,8
D4	10,1	11,7	10,0
D5	10,0	10,1	9,9
D6	9,9	12,4	9,8
D7	11,2	12,8	10,0
D8	9,9	9,4	9,9



Prancha 6.20: Teores de C₄AF obtidos pelo método de Rietveld, microscopia e Bogue (% em peso).

Uma observação de grande importância e relevante para as correlações e futuras considerações é a pequena variabilidade entre os teores observados em um mesmo forno. Um exemplo pode ser citado pelas amostras do forno A, cuja diferença entre o maior e menor teor é pequena, próximo a 3%.

Não existe correlação entre os resultados pelo método de Rietveld e os outros métodos para o conjunto das amostras, como pode ser observado na Figura 6.14, embora haja correlação significativa entre amostras de um mesmo forno tratadas isoladamente. No primeiro gráfico da Figura 6.14, a correlação entre o método de Bogue e o método de Rietveld foram utilizadas amostras do forno E, as quais embora não contenham C_4AF , apresentarem resultados quantitativos por Bogue, causando a falsa impressão de uma excelente correlação.

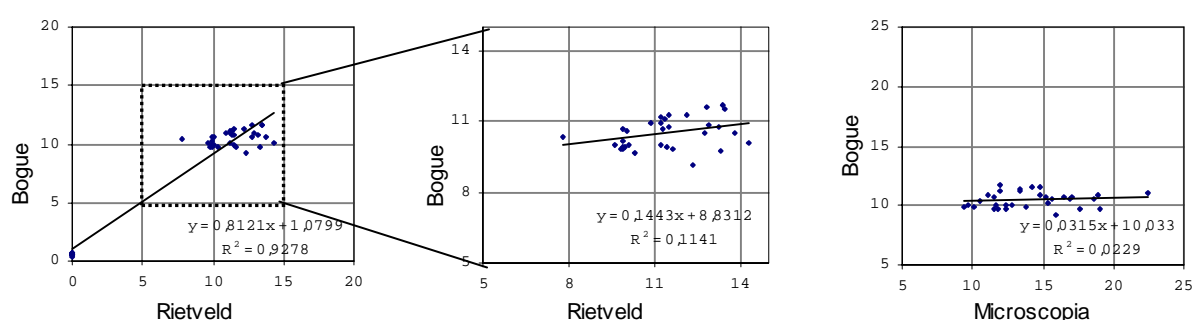


Figura 6.14: Correlações de teores de C_4AF obtidos pelo método de Rietveld e outros métodos (% em peso).

5.4 C_3A

A Prancha 6.21 apresenta gráficos com resultados do C_3A obtidos pelos três métodos quantitativos, por forno.

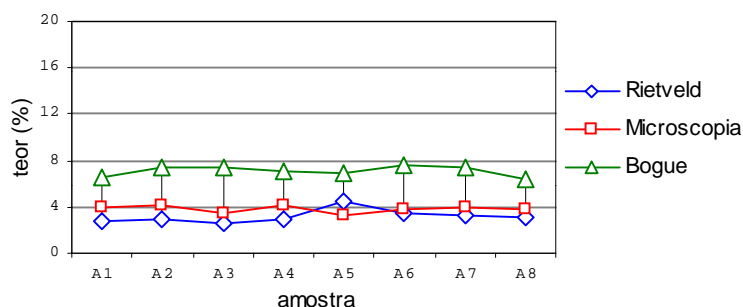
Para amostras de todos os fornos foram observados maiores teores de C_3A pelo método de Bogue, em relação aos demais. De modo geral, verificou-se uma grande proximidade entre os resultados obtidos por microscopia e por Rietveld. Entretanto, amostras de um mesmo forno têm pequena variação no teor, o que pode comprometer a correlação entre métodos.

Observa-se um comportamento muito semelhante para as amostras dos fornos A, B e C, cujos teores de C_3A se encontram no mesmo patamar. Amostras do forno D apresentam patamar superior, tendo como característica a proximidade dos valores obtidos pelo método de Bogue com os demais valores.

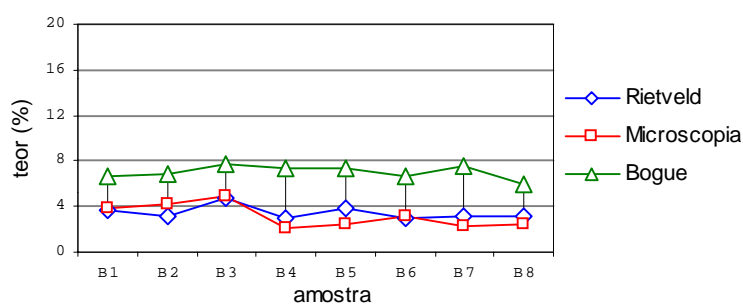
Já para amostras do forno E, observam-se teores de C_3A bastante superiores em relação aos praticados para os demais fornos, porém, os valores pelo Método de Rietveld são inferiores aos

obtidos tanto por Bogue como por microscopia. Durante a contagem microscópica, considerou-se toda a fase intersticial como sendo C_3A , sendo desconsiderado o $C_{12}A_7$.

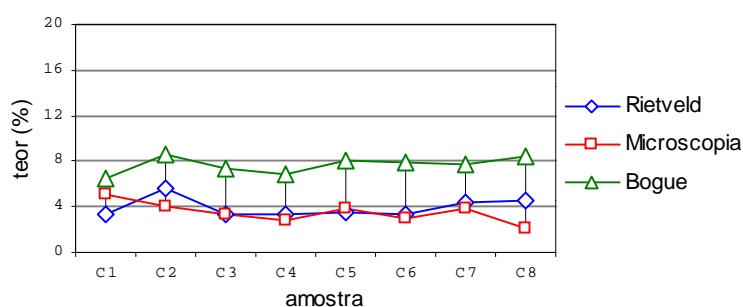
	Rietveld	Micro	Bogue
A1	2,8	3,9	6,6
A2	2,9	4,1	7,5
A3	2,5	3,4	7,4
A4	3,0	4,1	7,1
A5	4,4	3,3	6,8
A6	3,4	3,8	7,6
A7	3,3	4,0	7,4
A8	3,0	3,8	6,4



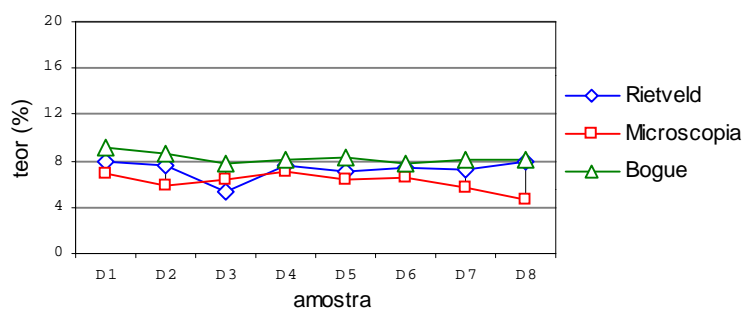
	Rietveld	Micro	Bogue
B1	3,7	3,9	6,7
B2	3,2	4,2	6,9
B3	4,7	4,9	7,7
B4	3,1	2,1	7,4
B5	3,9	2,4	7,3
B6	3,0	3,2	6,7
B7	3,2	2,3	7,5
B8	3,1	2,4	6,0



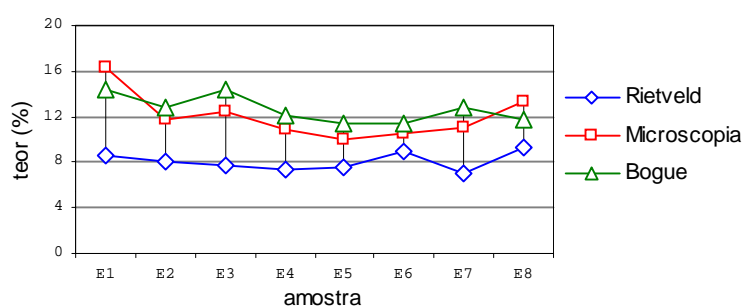
	Rietveld	Micro	Bogue
C1	3,4	5,1	6,5
C2	5,7	4,1	8,5
C3	3,4	3,3	7,3
C4	3,4	2,8	6,9
C5	3,4	3,8	8,0
C6	3,3	3,0	7,9
C7	4,4	3,8	7,8
C8	4,5	2,1	8,4



	Rietveld	Micro	Bogue
D1	8,0	6,9	9,2
D2	7,6	5,9	8,6
D3	5,4	6,3	7,8
D4	7,6	7,0	8,1
D5	7,1	6,3	8,3
D6	7,5	6,5	7,8
D7	7,2	5,7	8,0
D8	7,9	4,6	8,1



	Rietveld	Micro	Bogue
E1	8,5	16,3	14,3
E2	8,1	11,7	12,8
E3	7,8	12,5	14,3
E4	7,4	10,8	12,2
E5	7,5	10,0	11,4
E6	8,9	10,5	11,4
E7	7,1	11,1	12,9
E8	9,3	13,3	11,8



Prancha 6.21: Teores de C_3A obtidos pelo método de Rietveld, microscopia e Bogue (% em peso).

As correlações entre os resultados pelo método de Rietveld e os outros métodos podem ser observados na Figura 6.15.

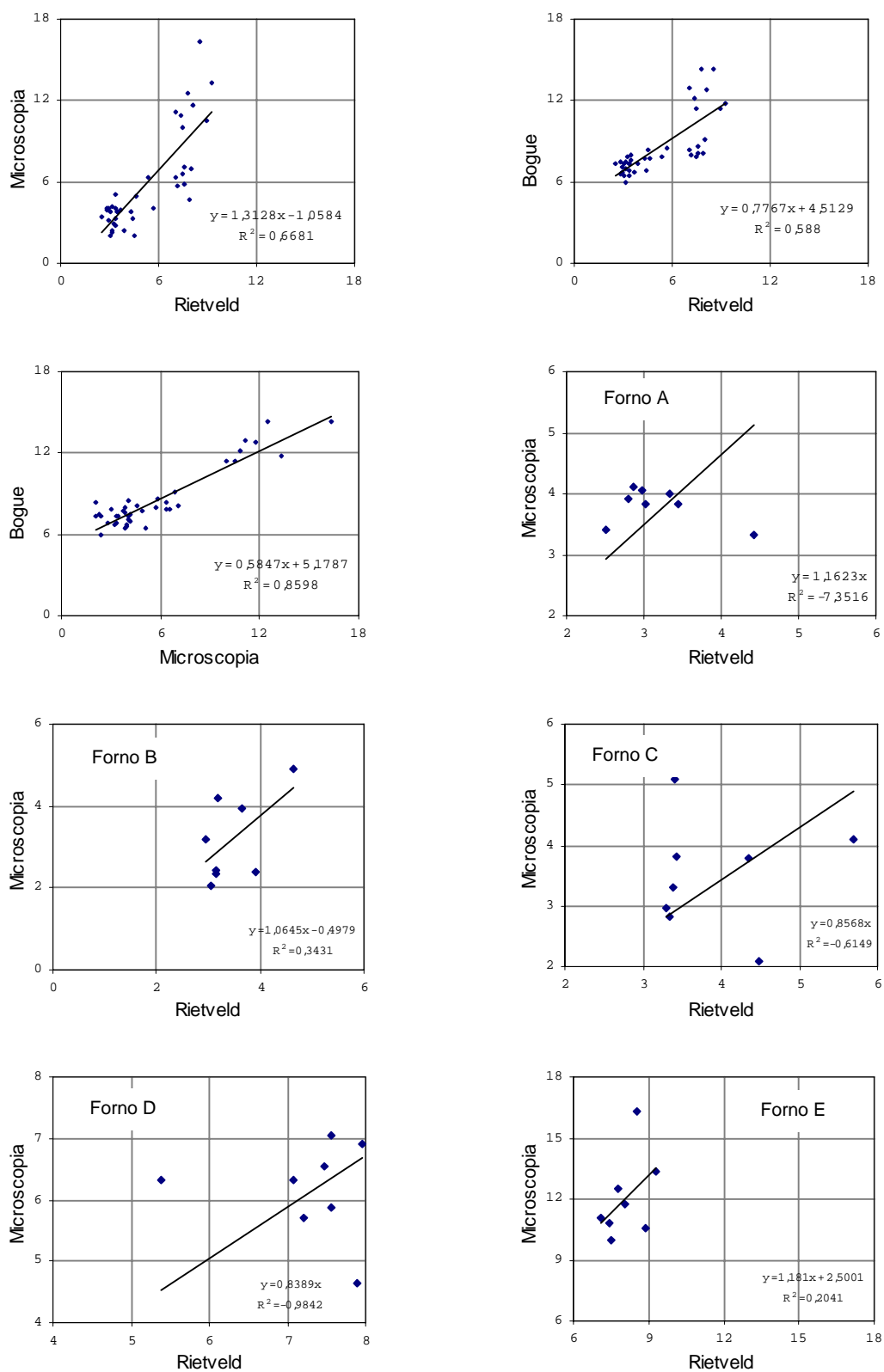


Figura 6.15: Correlações de teores de C₃A obtidos pelo método de Rietveld e outros métodos (% em peso).

Observa-se razoável correlação entre resultados por microscopia e método de Rietveld ($R^2=0,67$), porém há maior coerência entre os métodos de Bogue e microscopia ($R^2=0,86$). A correlação entre os métodos de Rietveld e Bogue foi a menor ($R^2=0,59$).

A correlação entre os resultados para cada forno isoladamente é muito baixa ou praticamente inexistente, possivelmente devido à pequena variação entre os teores, como verificado para amostras dos fornos A, B e C.

O gráfico da Figura 6.16 apresenta os teores de C_3A somados aos teores de $C_{12}A_7$ obtidos pelo método de Rietveld, na linha azul contínua, soma que mostra maior proximidade aos valores obtidos pela microscopia.

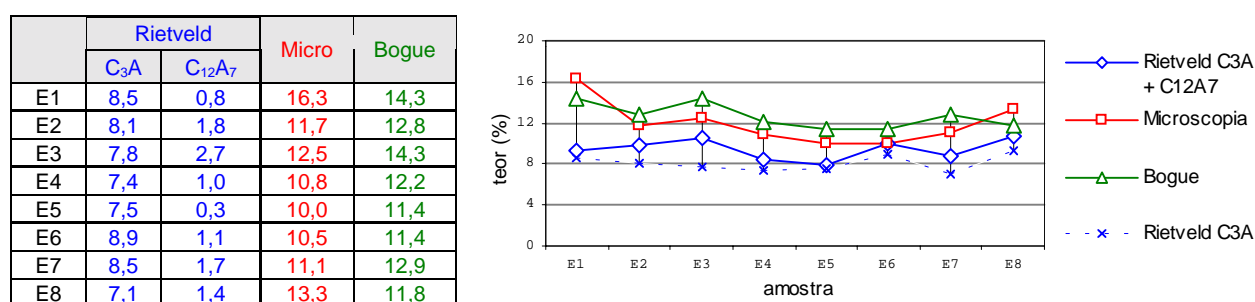


Figura 6.16: Teores de C_3A obtidos pelo método de Rietveld, microscopia e Bogue, junto aos teores de $C_3A+C_{12}A_7$ por Rietveld, para o forno E (% em peso).

Na Figura 6.17, nota-se elevada correlação entre os valores obtidos por microscopia e o somatório da quantificação de $C_{12}A_7$ e C_3A por Rietveld ($R^2=0,94$), quando excluídas duas amostras marcadamente dispersas (em vermelho) no gráfico A.

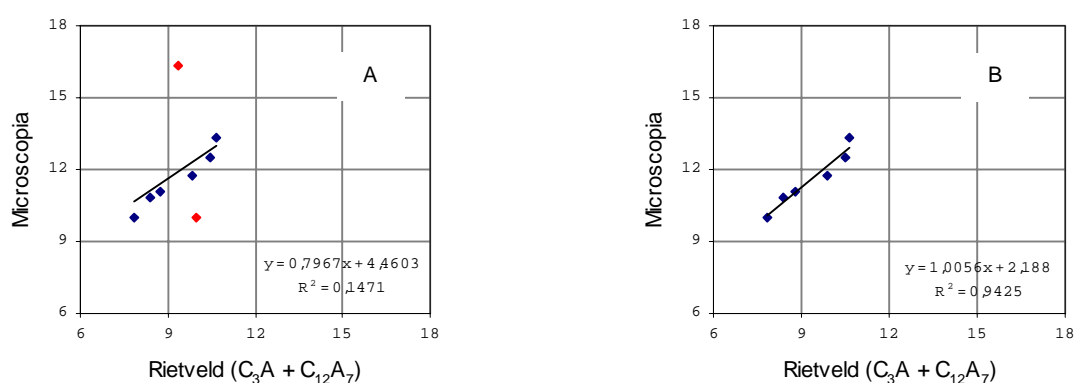


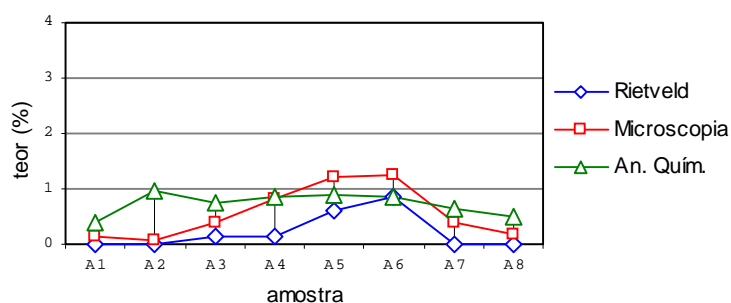
Figura 6.17: Correlações de teores de $C_3A+C_{12}A_7$ obtidos pelo método de Rietveld e teores de C_3A por microscopia (% em peso); em B são excluídas as duas amostras em vermelho do gráfico A.

A elevada correlação observada se deve ao fato do método microscópico considerar toda a fase intersticial como C_3A , significando o somatório dos aluminatos ($C_{12}A_7$ e C_3A).

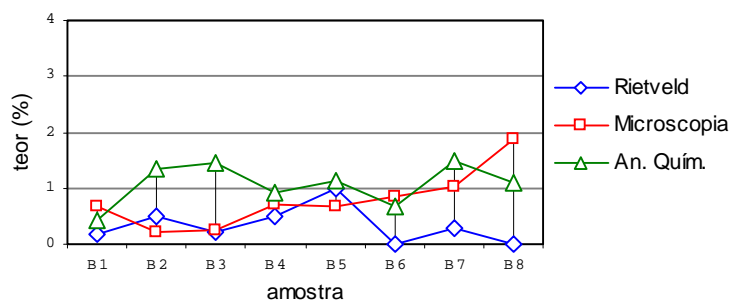
5.5 Cal livre

Resultados quantitativos da cal livre obtidos por Rietveld, microscopia e análises químicas, são apresentados graficamente por forno (Prancha 6.22).

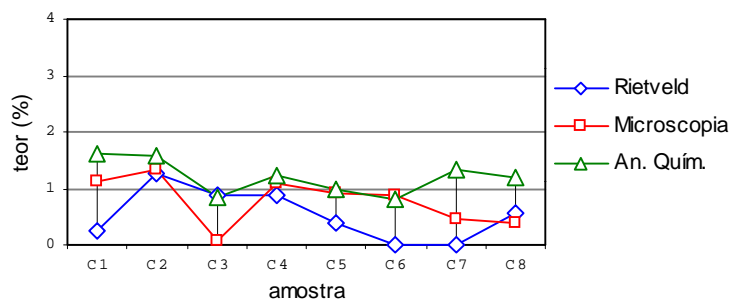
	Rietveld	Micro	An.Quím.
A1	0,0	0,1	0,4
A2	0,0	0,1	1,0
A3	0,2	0,4	0,8
A4	0,2	0,8	0,9
A5	0,6	1,2	0,9
A6	0,9	1,3	0,9
A7	0,0	0,4	0,6
A8	0,0	0,2	0,5



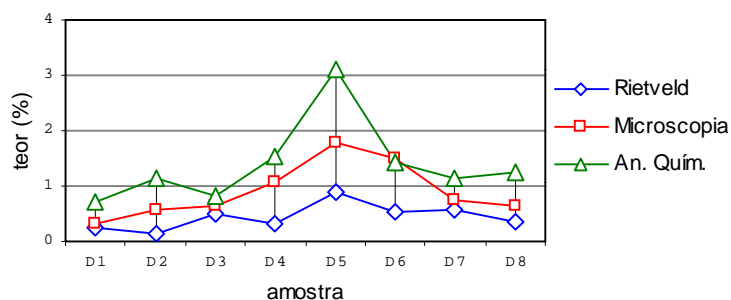
	Rietveld	Micro	An.Quím.
B1	0,2	0,7	0,4
B2	0,5	0,2	1,4
B3	0,2	0,3	1,5
B4	0,5	0,7	0,9
B5	1,0	0,7	1,2
B6	0,0	0,9	0,7
B7	0,3	1,0	1,5
B8	0,0	1,9	1,1



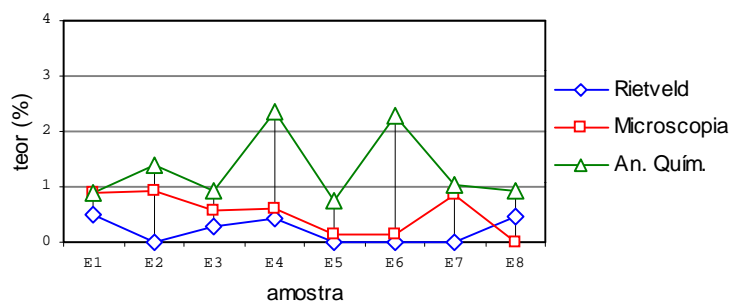
	Rietveld	Micro	An.Quím.
C1	0,3	1,1	1,6
C2	1,3	1,3	1,6
C3	0,9	0,1	0,8
C4	0,9	1,1	1,2
C5	0,4	0,9	1,0
C6	0,0	0,9	0,8
C7	0,0	0,5	1,3
C8	0,6	0,4	1,2



	Rietveld	Micro	An.Quím.
D1	0,2	0,3	0,7
D2	0,2	0,6	1,1
D3	0,5	0,6	0,8
D4	0,3	1,1	1,5
D5	0,9	1,8	3,1
D6	0,5	1,5	1,4
D7	0,6	0,8	1,1
D8	0,4	0,7	1,3



	Rietveld	Micro	An.Quím.
E1	0,5	0,9	0,9
E2	0,0	1,0	1,4
E3	0,3	0,6	0,9
E4	0,4	0,6	2,3
E5	0,0	0,2	0,7
E6	0,0	0,2	2,3
E7	0,0	0,9	1,0
E8	0,5	0,0	0,9



Prancha 6.22: Teores de cal livre obtidos por método de Rietveld, microscopia e análises químicas.

Em quase todas as amostras os teores de cal livre obtidos pelo método de Rietveld foram inferiores aos obtidos pelos demais métodos. Os resultados obtidos pelos diferentes métodos não mostraram correlação, sendo apresentados pelo conjunto de todas as amostras, na Figura 6.18.

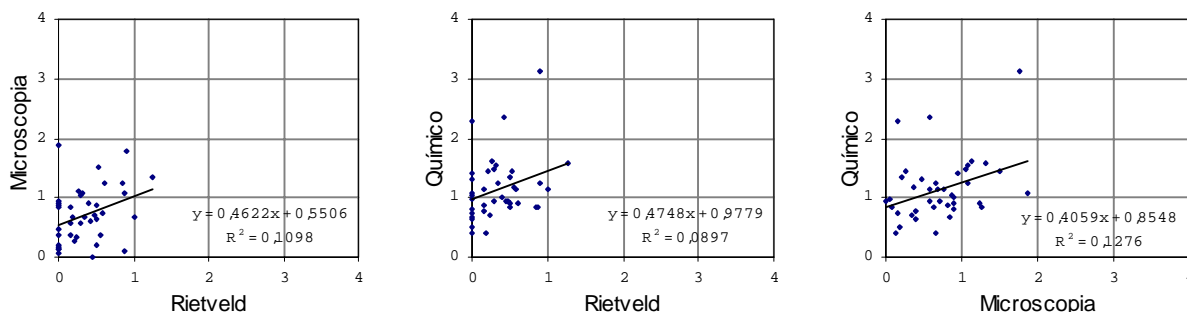


Figura 6.18: Correlações de teores de cal livre obtidos pelo método de Rietveld e outros métodos (% em peso), para o conjunto de amostras.

A baixa correlação observada para a cal livre se deve possivelmente ao acúmulo de vários fatores, como a baixa cristalinidade da fase estudada, o que interfere na análise do perfil difratométrico pelo método de Rietveld, a baixa confiabilidade da contagem microscópica especificamente para esta fase, e também ao reduzido teor observado para a maior parte das amostras.

5.6 Periclásio

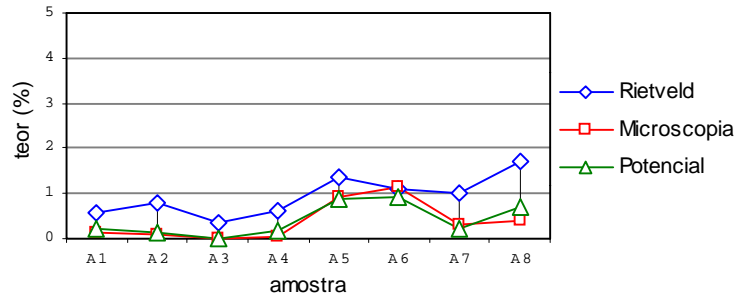
A Prancha 6.23 apresenta resultados quantitativos obtidos por método de Rietveld, microscopia e cálculo potencial, sendo representados graficamente por forno.

Os teores de periclásio obtidos pelo método de Rietveld são superiores em relação aos teores obtidos pelos demais métodos. Observou-se maior proximidade entre os valores obtidos pelos métodos microscópicos e método de Rietveld para os fornos A, B e C.

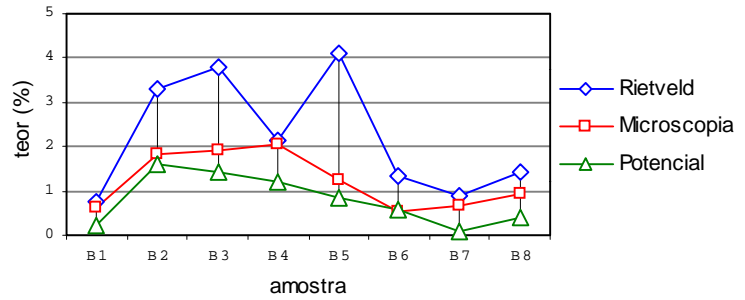
As correlações entre os resultados pelo método de Rietveld e os outros métodos podem ser observadas na Figura 6.19.

Foram observadas baixas correlações entre a microscopia e o método de Rietveld ($R^2=0,64$) e entre os valores de Bogue e o método de Rietveld ($R^2=0,66$), entretanto a correlação obtida entre a microscopia e os teores de MgO no clínquer foi superior ($R^2=0,74$).

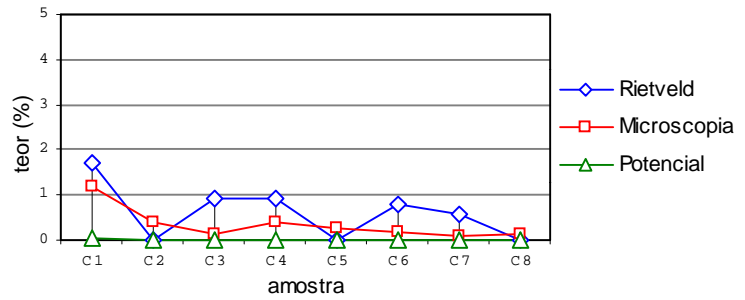
	Rietveld	Micro	Potencial
A1	0,6	0,1	0,2
A2	0,8	0,1	0,1
A3	0,4	0,0	0,0
A4	0,6	0,1	0,2
A5	1,4	1,0	0,9
A6	1,1	1,1	0,9
A7	1,0	0,3	0,2
A8	1,7	0,4	0,7



	Rietveld	Micro	Potencial
B1	0,8	0,6	0,2
B2	3,3	1,8	1,6
B3	3,8	1,9	1,4
B4	2,2	2,1	1,2
B5	4,1	1,2	0,9
B6	1,3	0,5	0,5
B7	0,9	0,7	0,1
B8	1,4	0,9	0,4



	Rietveld	Micro	Potencial
C1	1,7	1,2	0,1
C2	0,0	0,4	0,0
C3	0,9	0,2	0,0
C4	0,9	0,4	0,0
C5	0,0	0,3	0,0
C6	0,8	0,2	0,0
C7	0,6	0,1	0,0
C8	0,0	0,1	0,0



Prancha 6.23: Teores de periclásio obtidos pelo método de Rietveld, microscopia e potencial (teor=%MgO no clínquer - 2,0).

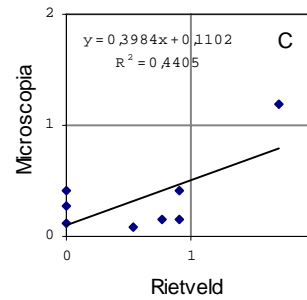
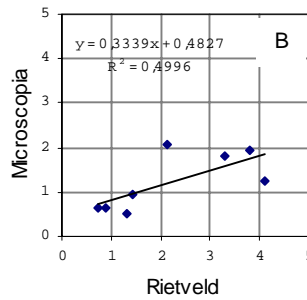
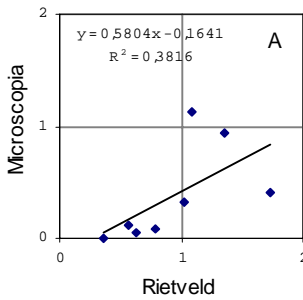
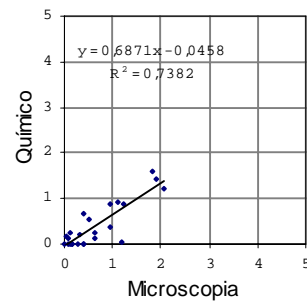
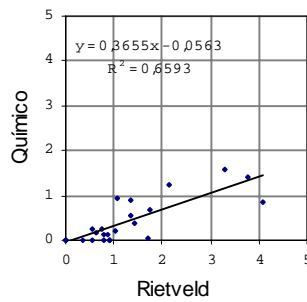
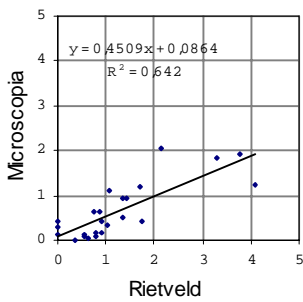


Figura 6.19: Correlações de teores de periclásio obtidos pelo método de Rietveld e outros métodos e correlações entre Rietveld e microscopia para os fornos A, B e C (% em peso).

Devido à pequena dimensão dos cristais e também reduzido teor, os valores obtidos por microscopia são inferiores em relação ao método de Rietveld, possivelmente necessitando um aumento na estatística de contagem para que os valores se aproximem. Os cristais também podem se apresentar sob a forma de inclusões na alita normalmente desconsiderada na análise modal por microscopia.