

## CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido propiciou a elaboração de uma metodologia para a quantificação dos compostos do clínquer através do método de Rietveld aplicado à difração de raios-X, abrangendo aspectos de preparação de amostras e condições operacionais da difração, mas sobretudo voltada à estratégia de refinamento. Foi estabelecida uma sistemática de etapas de refinamento específica para clínqueres, otimizada a partir de um conjunto diversificado de amostras provenientes de cinco fornos industriais distintos, que incluiu clínqueres aluminosos, mineralizados e co-processados. Os dados das estruturas dos compostos, posições atômicas e parâmetros de cela, fundamentais para o bom desempenho do método, foram criteriosamente selecionados a partir de extensa pesquisa bibliográfica, considerando-se a ampla disponibilidade de informações sobre o tema.

O refinamento pelo método de Rietveld apresentou-se como uma técnica de alta reprodutibilidade com vantagens de cunho técnico e logístico. As técnicas correntes de quantificação de fases utilizadas para clínqueres contemplam controle de processos produtivos e apresentam limitações quanto à exatidão de resultados e agilidade de resposta.

Paralelamente, técnicas analíticas de quantificação de clínquer portland tradicionalmente utilizadas pela indústria de cimento, como o cálculo potencial de Bogue e microscopia óptica por luz refletida, foram desenvolvidas. A análise comparativa mostrou coerência de resultados dessas técnicas com DRX-Rietveld, considerando-se as peculiaridades de cada uma delas. O cálculo de Bogue se baseia em uma série de premissas e aproximações que tornam seus valores apenas indicativos. A microscopia, ferramenta importante para o controle do processo produtivo, envolve considerável subjetividade do analista, de cuja experiência e grau de conhecimento depende a qualidade e reprodutibilidade dos resultados. A assembléia de compostos quantificados se restringe aos quatro principais,  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  e  $C_4AF$ , em Bogue, e, na microscopia, além desses, ainda se obtém as proporções de cal livre e periclásio.

A possibilidade da quantificação de um número adicional de compostos do clínquer, bem como a obtenção de resultados quantitativos entre polimorfos de uma mesma fase, são características que distinguiram o método DRX-Rietveld.

A redução da subjetividade na análise quantitativa representa uma grande vantagem técnica em relação aos demais métodos quantitativos conhecidos. Ressaltam-se também aspectos relativos ao ganho de representatividade da amostra submetida à análise quantitativa na difração de raios-X, que é obtida por cominuição integral do clínquer.

Também por utilizar todo o perfil difratométrico nos cálculos, o método de Rietveld supera a problemática de sobreposição de picos dos diversos compostos e possibilita a obtenção de resultados de todas as fases cristalinas simultaneamente, sem a necessidade de amostras padrões e curvas de calibração, o que significa expressivo ganho em relação a outras técnicas por difração de raios-X. A preparação da superfície da amostra para a coleta do difratograma representa uma etapa crítica para o desempenho da análise cujos efeitos podem ser minimizados através do refinamento de Rietveld.

Através da difração de raios-X foi possível verificar o grau de cristalização da fase intersticial, bem como identificar e, utilizando o refinamento de Rietveld, quantificar os polimorfos de  $C_3A$ . Destaca-se ainda a importância do método na detecção e quantificação do  $C_{12}A_7$  e dos sulfatos alcalinos, arcanita e langbeinita cálcica, os quais são de difícil identificação por outros métodos. Também puderam ser verificadas mudanças na estrutura cristalina da alita decorrentes de processos de mineralização do clínquer.

A técnica da microscopia óptica, utilizada como a principal ferramenta para a comparação e aferição de resultados quantitativos obtidos por DRX-Rietveld, foi de fundamental importância para a análise qualitativa do clínquer na averiguação de compostos identificados por difração através da observação de feições morfológicas, texturais e microestruturais. Não tendo sido possível quantificar os polimorfos de  $C_3A$ , o  $C_{12}A_7$  e os sulfatos alcalinos através da microscopia óptica, foram utilizadas técnicas adicionais que resultaram na ampliação dos resultados do trabalho.

A microscopia eletrônica de varredura associada a micro-análises (MEV-EDS) permitiu o conhecimento do comportamento químico da belita, dos polimorfos de  $C_3A$  e da identificação do  $C_{12}A_7$ . A técnica possibilitou correlacionar as diferentes fontes de enxofre do processo de fabricação com os teores de sulfatos alcalinos e também com teores de enxofre nos cristais de belita. O  $C_{12}A_7$  foi identificado através das micro-análises e diferenciado da fase intersticial.

A dissolução seletiva dos compostos do clínquer mostrou-se de grande importância para aferição de resultados quantitativos dos polimorfos de  $C_3A$ . Permitindo concentrar compostos seja da fase intersticial seja de silicatos, a técnica foi utilizada não só para aferir os resultados quantitativos por DRX-Rietveld, mas também para o refinamento de estrutura cristalina de fases isoladas ou concentradas.

As comparações dos resultados por DRX-Rietveld com as quantificações por microscopia e Bogue levaram a conclusões específicas para cada fase estudada. A correlação da alita por microscopia e DRX-Rietveld mostrou-se muito boa ( $R^2=0,85$ ), diferente do observado com o método de Bogue; o idiomorfismo dos cristais de alita pode ser correlacionado com a intensidade dos picos obtidos nos difratogramas. Para a belita a correlação foi boa ( $R^2=0,74$ ),

porém os resultados quantitativos apresentaram-se superiores pelo método de Rietveld; muitas vezes ocorrem subestimações na análise microscópica devido à presença de pequenas inclusões de belita nos cristais de alita, ou até mesmo à presença de franjas de belita nas bordas dos cristais de alita.

A fraca correlação dos resultados obtidos entre todos os métodos para o  $C_4AF$  se deve à pequena variação entre os valores. Para o  $C_3A$  a correlação entre microscopia e Rietveld foi considerada boa ( $R^2=0,67$ ), sendo que aquela entre microscopia e Bogue foi superior ( $R^2=0,86$ ), tendo sido os valores obtidos por Bogue sensivelmente superiores em relação aos demais devido aos critérios de cálculo nele utilizados. A grande vantagem da DRX-Rietveld para quantificação do  $C_3A$  se deveu à possibilidade de diferenciação de seus polimorfos, o que não é possível por Bogue e pela microscopia, além da possibilidade de quantificação mesmo que a fase intersticial apresente baixa cristalinidade. Essa quantificação foi aferida através de misturas artificiais dos polimorfos obtidos por dissolução seletiva, para as quais se obteve elevado índice de correlação ( $R^2=0,98$ ). Simultaneamente pôde ser feita a quantificação do  $C_{12}A_7$ , verificando-se também elevada correlação ( $R^2=0,98$ ).

Teores de cal livre apresentaram fraca correlação entre todos os métodos analisados. A baixa cristalinidade e a pequena variação nos teores nas amostras estudadas desfavoreceu as correlações, bem como a pouca confiabilidade dos teores obtidos por microscopia, como reconhecido na literatura. Para o periclásio as correlações foram consideradas adequadas entre DRX-Rietveld e o teor de MgO do clínquer ( $R^2=0,66$ ) e também entre DRX-Rietveld e microscopia ( $R^2=0,64$ ). A correlação é satisfatória se considerada a existência de periclásio em número reduzido de amostras e também devido à pequena dimensão dos cristais, o que aumenta os desvios na quantificação por microscopia.

O conhecimento detalhado de cada amostra favoreceu a aferição da presença de sulfatos alcalinos. Estes foram encontrados em amostras provenientes de processo de fabricação em que houve aporte de enxofre, que foram aqueles cuja combustão foi realizada com coque de petróleo com elevado teor de enxofre, bem como os mineralizantes com utilização de sulfato de cálcio.

Iniciado na década de 60, o método de Rietveld ainda se encontra em franco desenvolvimento. A técnica associada à difração de raios-X para quantificação de compostos do clínquer teve seu maior progresso nos últimos cinco anos, sendo que atualmente busca-se a evolução na redução do tempo de obtenção de resultados, seja acelerando a coleta dos difratogramas através de novos equipamentos seja por utilização de programas computacionais automatizados.

Outras técnicas têm sido desenvolvidas como alternativas para obtenção de resultados quantitativos, como o caso da análise de imagens aplicada à análise modal por microscopia óptica, que permitiria a diminuição do tempo e maior reprodutibilidade. Sistemas analíticos mais sofisticados envolvendo microscopia eletrônica de varredura com micro-análise acoplada (MEV-EDS) monitorados por programas de computação de análise de imagem foram recentemente desenvolvidos em centros de pesquisa especializados, sendo sua aplicação atualmente restrita a tais centros.

Estudos complementares futuros devem se voltar para um maior detalhamento dos compostos do clínquer por DRX-Rietveld, com a utilização de amostras de resíduos de dissolução seletiva para o estudo das fases isoladamente e aferição do método em misturas artificiais. O refinamento de estrutura cristalina aplicada a cristais de alita provenientes do processo de mineralização permitiria verificar as alterações nos parâmetros de cela decorrentes das transformações. O mesmo seria possível para os cristais de belita, em que seria verificada a alteração na cela unitária decorrente do aporte de  $\text{SO}_3$  na estrutura cristalina.

A quantificação do cimento portland é de grande interesse para a indústria do cimento. Considerando-se que a maior parte do cimento brasileiro apresenta adição seja de escória, cinza volante ou pozolana, vê-se a necessidade da incorporação destes compostos nos estudos por DRX-Rietveld visando à quantificação dos cimentos compostos.