

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DISCIPLINA INTERDEPARTAMENTAL
044-500 - TRABALHO DE FORMATURA
ANO LETIVO DE 2006

Estudo comparativo entre métodos de análise quantitativa
de fases em clínquer portland: métodos de Bogue,
contagem modal e DRX-Rietveld
(TF/06-21)

Monografia de Trabalho de Formatura

Fabrizio Prior Caltabeloti

Orientador: Fábio Ramos de Dias Andrade, GMG

Co-orientador: Sylvio Gomes Dutra

São Paulo
2006

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**Estudo comparativo entre métodos de análise
quantitativa de fases em clínquer portland: métodos
de Bogue, contagem modal e DRX-Rietveld**

Fabrizzio Prior Caltabeloti

Monografia de Trabalho de Formatura



Banca Examinadora

Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade

Prof. Dr. Luciano Gobbo de Andrade

Prof. Dr. Lilia Mascarenhas Sant'Agostino

São Paulo

2006

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DISCIPLINA INTERDEPARTAMENTAL
044-500 - TRABALHO DE FORMATURA
ANO LETIVO DE 2006

Estudo comparativo entre métodos de análise quantitativa
de fases em clínquer portland: métodos de Bogue,
contagem modal e DRX-Rietveld
(TF/06-21)



Monografia de Trabalho de Formatura

Fabrizio Prior Caltabeloti

DEDALUS - Acervo - IGC



30900024177

Orientador: Fábio Ramos de Dias Andrade, GMG

Co-orientador: Sylvio Gomes Dutra

**São Paulo
2006**

Instituto de Geociências – USP

Trabalho de Formatura 2006

Estudo comparativo entre métodos de análise quantitativa
de fases em clínquer portland: métodos de Bogue,
contagem modal e DRX-Rietveld

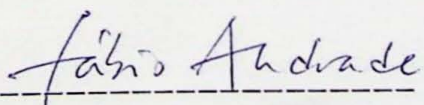
TF/06-21

Aluno: Fabrizio Prior Caltabeloti

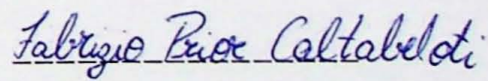
Orientador: Fábio Ramos Dias de Andrade, GMG

Co-orientador: Sylvio Gomes Dutra

De acordo,



Assinatura do orientador



Assinatura do Aluno

São Paulo, novembro de 2006.

Agradecimentos

Ao orientador Dr. Fábio Ramos de Dias Andrade por todo incentivo, aprendizado e discussões que possibilitaram a realização deste trabalho.

Aos colegas da ABCP, geólogos Marcelo Pecchio e Wagner Maringolo, que colaboraram diretamente para o enriquecimento deste trabalho. Aos químicos Patrícia e Douglas por toda colaboração e ajuda nos ensaios.

Ao professor Dr. Yushiro Kihara pelo incentivo profissional e por ser uma companhia simpática durante todas as refeições.

Ao professor Dr. Marcelo Monteiro da Rocha pela paciência diante as minhas duvidas de estatística.

Aos grandes amigos, companheiros de todos os campos, a “famosa” turma de geologia de 2002. Alfinete, KLB, Rasgadinho, Nenê Zorzi, Caiçara, Retardado, Xovinista, Calhau, Pandão, Taturana, Cascatinha, Suíno, Rabo d’Galo, Bitoca, Apertado, Despregado, Rã, Poli, Nulo, Rafa, Oni, Boça e claro os hippies.

Ao grande grupo “Cloritóides Intrusos”, companheiros em várias disciplinas.

A toda minha família, minha mãe Eloisa, meu pai Odair, meus irmãos Fabio e Fabiola, minha tia Márcia e minha avó Ana Maria.

Especialmente à minha namorada Renata, espero que nosso amor dure para sempre.

Estudo comparativo entre métodos de análise quantitativa de fases em clínquer Portland: métodos de Bogue, contagem modal e DRX-

Rietveld

(TF-06/21)

Aluno: Fabrizio Prior Caltabeloti

Orientador: Fábio Ramos Dias de Andrade

Co-Orientador: Sylvio Gomes Dutra

Resumo

A quantificação de fases cristalinas de clínquer Portland é importante no controle de qualidade das matérias-primas e dos processos industriais, principalmente visando o desempenho do cimento. Normalmente, esta quantificação de fases utiliza contagem modal, cálculo potencial de Bogue e difração de raios-X pelo método do padrão interno. A partir da década de 1990, a análise quantitativa de fases passou a ser feita também pelo método de Rietveld, que se baseia em dados de difração de raios-X, onde se compara difratogramas observados com difratogramas teóricos calculados a partir das estruturas cristalinas e grupos espaciais das fases presentes.

Neste projeto foram comparados dados quantitativos obtidos pelos métodos acima, para avaliar suas vantagens e desvantagens, levando em consideração variáveis como tempo, custo/benefício e qualidade dos dados. Foram analisados cinco clínqueres de composição mineralógica contrastantes: dois ricos em alita, dois ricos em belita, um rico em MgO. Dados de análise modal com diferentes malhas de contagem (500, 750, 1000 pontos) indicam que um maior número de pontos diminui o intervalo de confiabilidade. Contagens com números reduzidos de pontos tendem a subestimar as fases maiores e mais abundantes (alita, belita).

Os dados de difração de raios X usados no método de Rietveld foram obtidos com duas configurações instrumentais. Foram constatadas diferenças nos parâmetros estatísticos, porém ambas as configurações produziram resultados consistentes entre si e correlacionáveis aos dados de contagem modal com alto número de pontos.

Comparative study between methods of quantitative phase analysis of Portland clinker: methods of Bogue, point counting and DRX-Rietveld

Abstract

The quantification of crystalline phases of Portland clinker is important in the quality control of raw materials and the industrial processes, mainly aiming at the performance of the cement. Normally, this quantification of phases uses point counting, potential calculation of Bogue and X-ray diffraction by the method of the internal standard. Since the 1990's, the quantitative phase analysis passed also to be made by the method of Rietveld, which it's based on X-ray diffraction data and compares observed powder pattern with theoretical calculation powder pattern from the crystalline structures and space groups of the present phases.

In this project, the samples had been compared by the methods described above. We evaluated advantages and disadvantages, leading in consideration time, cost/benefit and quality of the data. Five clinkers of distinct mineralogical composition had been analyzed: two of them rich in alite, another two rich in belite and one in MgO. Data of modal analysis with different meshes of counting (500, 750, 1000 points) indicate that a bigger number of points reduces the trust interval. The reduced numbers of points tends to underestimate the biggest and more abundant phases like alite and belite.

The X-ray diffraction data used in the method of Rietveld had been achieved with two instrumental configurations. Differences in the statistical parameters had been evidenced, however both the configurations had produced consistent resulted among themselves and correlated to the point count data with high number of points.

Índice

1. INTRODUÇÃO	5
2. OBJETIVOS	6
3. TRABALHOS PRÉVIOS	6
4. COMPONENTES DO CLÍNQUER PORTLAND	8
5. MATERIAIS E MÉTODOS	14
5.1. CONFECÇÃO DAS SEÇÕES POLIDAS	14
5.2. ATAQUE QUÍMICO	16
5.3. MICROSCOPIA ÓPTICA	17
5.4. MÉTODO DE BOGUE	18
5.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	19
5.5.1. <i>Fatores que interferem na medida de intensidade da difração</i>	21
5.5.2. <i>Preparação das amostras</i>	22
5.5.3. <i>Condições instrumentais</i>	22
5.5.4. <i>Calibração do equipamento</i>	23
6. MÉTODO DE RIETVELD	24
6.1. PRINCIPAIS PARÂMETROS DE REFINAMENTO	25
6.2. PARÂMETROS ESTATÍSTICOS	26
6.3. SELEÇÃO DO PROGRAMA COMPUTACIONAL	27
6.4. SELEÇÃO DO PADRÃO DE ESTRUTURAS	28
6.5. ESTRATÉGIA DE REFINAMENTO	32
7. DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO	36
8. RESULTADOS OBTIDOS	37
9. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	45
10. CONCLUSÃO	48
11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

Anexos

ANEXO 1 - PARÂMETROS ESTRUTURAIS	53
ANEXO 2 - PADRÕES DIFRATOMÉTRICOS	62
ANEXO 3 - DADOS QUÍMICOS	67
ANEXO 4 - ESTRATÉGIA DE REFINAMENTO PELO SOFTWARE GSAS	73
ANEXO 5 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS REFINAMENTOS PELO MÉTODO DE RIETVELD	79

Lista de Tabelas

TABELA 1: COMPOSIÇÃO QUÍMICA, NOMES INFORMAIS E ABREVIATURAS PARA OS COMPONENTES DO CLÍNQUER PORTLAND.	8
TABELA 2: DADOS CRISTALOGRAFICOS DOS POLIMORFOS DO C_3S (TAYLOR, 1997)....	10
TABELA 3: MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS DO C_3A PERANTE A COMPOSIÇÃO DO Na_2O (REGOURD E GUINIER, 1975 IN TAYLOR, 1997).	12
TABELA 4: AMOSTRAS DE CLÍNQUERES A SEREM ESTUDADOS.	14
TABELA 5: DENSIDADE DAS PRINCIPAIS FASES CONSTITUINTES DO CLÍNQUER.	18
TABELA 6: CONDIÇÕES INSTRUMENTAIS DA AQUISIÇÃO DE DADOS DO DIFRATÔMETRO.	23
TABELA 7: PARÂMETROS ESTATÍSTICOS MAIS UTILIZADOS NOS REFINAMENTOS PELO MÉTODO DE RIETVELD (SAKTHIVEL & YOUNG ,1991 IN GOBBO, 2003).	26
TABELA 8: ESTRUTURAS CRISTALINAS UTILIZADAS.	28
TABELA 9: RESULTADOS DAS ANÁLISES MODAIS COM AS RESPECTIVAS CONTAGENS PARA CADA MALHA DE AMOSTRAGEM.....	37
TABELA 10: RESULTADOS QUANTITATIVOS REFERENTES AO CÁLCULO POTENCIAL DE BOGUE, MÉDIAS DAS 3 MALHAS DE AMOSTRAGEM E REFINAMENTO DE RIETVELD COM A TÉCNICA DRX NAS CONFIGURAÇÕES DRX – I E DRX – II. (-) ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO RAIOS-X, EM TORNO DE 2,0 %.	38
TABELA 11: PARÂMETROS ESTATÍSTICOS R_{WP} (RESÍDUO DO PERFIL PONDERADO), R_F (RESÍDUO DO FATOR DE ESTRUTURA) E S (GOODNESS OF FIT) PARA TODAS AS AMOSTRAS NAS DUAS CONFIGURAÇÕES DO DRX.	46

Lista de Figuras

FIGURA 1 - ASPECTO TRIDIMENSIONAL DO CRISTAL DE ALITA.	9
FIGURA 2: AMOSTRA A DO PROJETO, ALTO TEOR DE ALITA. CRISTAIS DE ALITA (A) SUB-IDIOMÓRFICOS A IDIOMÓRFICOS EM GRANDE QUANTIDADE, COM ALGUNS CRISTAIS DE CAL LIVRE (K) DISPERSO.	9
FIGURA 3: POLIMORFOS DO C_3S	10
FIGURA 4: AMOSTRA C DO PROJETO, CLÍNQUER COM ALTO TEOR DE BELITA.	11
ASPECTO DAS ZONAS REGULARES DE BELITA (B).	11
FIGURA 5: POLIMORFOS DO C_2S	12
FIGURA 6: ESQUEMA DE PREPARAÇÃO DA AMOSTRA MÉDIA PARA A ANÁLISE MODAL POR CONTAGEM DE PONTOS (FONTE EM CENTURIONE, 1993).	15
FIGURA 7: ESQUEMA ILUSTRATIVO DO FENÔMENO DA DIFRAÇÃO.	20
FIGURA 8: GEOMETRIA PARAFOCAL BRAGG-BRENTANO (JENKINS & SNYDER, 1996). ...	20
FIGURA 9: EXEMPLO DE UM PERFIL DIFRATOMÉTRICO UTILIZANDO O MÉTODO DE RIETVELD.	27
FIGURA 10: ESQUEMA TRIDIMENSIONAL DA CELA UNITÁRIA DO C_3S MONOCLÍNICO (NISHI, 1985).	28
FIGURA 11: ESQUEMA TRIDIMENSIONAL DA CELA UNITÁRIA DO C_3S TRICLÍNICO (GOLOVASTIKOV, 1975).	29
FIGURA 12: ESQUEMA TRIDIMENSIONAL DA CELA UNITÁRIA DO C_2S MONOCLÍNICO (MUMME, 1995).	29
FIGURA 13: ESQUEMA TRIDIMENSIONAL DA CELA UNITÁRIA DO C_3A CÚBICO (MONDAL & JEFFERY, 1975).	30
FIGURA 14: ESQUEMA TRIDIMENSIONAL DA CELA UNITÁRIA DO C_4AF ORTORRÔMBICO (COLVILLE & GELLER, 1971).	30
FIGURA 15: ESQUEMA TRIDIMENSIONAL DA CELA UNITÁRIA DA CAL LIVRE COM SISTEMA CRISTALINO CÚBICO (NATTA & PASSERINI, 1929).	31
FIGURA 16: ESQUEMA TRIDIMENSIONAL DA CELA UNITÁRIA DO PERICLÁSIO COM SISTEMA CRISTALINO CÚBICO (SASAKI, 1979).	31
FIGURA 17: EVOLUÇÃO DO PERFIL DIFRATOMÉTRICO APÓS O REFINAMENTO DA LINHA DE BASE. O AJUSTE DESTA FUNÇÃO É DADO PELA LINHA VERDE. RWP = 54,49 %.	32
FIGURA 18: EVOLUÇÃO DO PERFIL DIFRATOMÉTRICO APÓS A PRIMEIRA ETAPA DE REFINAMENTO. RWP = 47,21%.	33
FIGURA 19: EVOLUÇÃO DO PERFIL DIFRATOMÉTRICO APÓS OS PARÂMETROS DE CÉLULA E FUNÇÃO SHIFT.	33
DO PERFIL. RWP = 14,74 % E $S^2 = 9,85$	33
FIGURA 20: EVOLUÇÃO DO PERFIL DIFRATOMÉTRICO APÓS O REFINAMENTO DA ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL. RWP = 10,9 % E $S^2 = 5,42$	34
FIGURA 21: EVOLUÇÃO DO PERFIL DIFRATOMÉTRICO ANTERIOR AO REFINAMENTO DA FUNÇÃO DE PERFIL.	35
FIGURA 22: EVOLUÇÃO DO PERFIL DIFRATOMÉTRICO COM O REFINAMENTO DA FUNÇÃO DE PERFIL. APÓS O AJUSTE DESTA ETAPA PARA TODAS AS FASES, RWP = 8,29 %, $S^2 = 3,14$ E R-F = 2,54 %.	35
FIGURA 23: INTERVALOS DE CONFIANÇA EM 95% PARA OS DIFERENTES MÉTODOS NA FASE CRISTALINA ALITA, AMOSTRA A.	39

FIGURA 24: INTERVALOS DE CONFIANÇA EM 95% PARA OS DIFERENTES MÉTODOS NAS FASES CRISTALINAS: BELITA, ALUMINATO TRICÁLCICO, FERROALUMINATO TETRACÁLCICO, PERICLÁSIO E CAL LIVRE, AMOSTRA A.	40
FIGURA 25: INTERVALOS DE CONFIANÇA EM 95% PARA OS DIFERENTES MÉTODOS NA FASE CRISTALINA ALITA, AMOSTRA B.	40
FIGURA 26: INTERVALOS DE CONFIANÇA EM 95% PARA OS DIFERENTES MÉTODOS NAS FASES CRISTALINAS: BELITA, ALUMINATO TRICÁLCICO, FERROALUMINATO TETRACÁLCICO, PERICLÁSIO E CAL LIVRE, AMOSTRA B.	41
FIGURA 27: INTERVALOS DE CONFIANÇA EM 95% PARA OS DIFERENTES MÉTODOS NA FASE CRISTALINA ALITA, AMOSTRA C.	41
FIGURA 28: INTERVALOS DE CONFIANÇA EM 95% PARA OS DIFERENTES MÉTODOS NAS FASES CRISTALINAS: BELITA, ALUMINATO TRICÁLCICO, FERROALUMINATO TETRACÁLCICO, PERICLÁSIO E CAL LIVRE, AMOSTRA C.	42
FIGURA 29: INTERVALOS DE CONFIANÇA EM 95% PARA OS DIFERENTES MÉTODOS NA FASE CRISTALINA ALITA, AMOSTRA D.	42
FIGURA 30: INTERVALOS DE CONFIANÇA EM 95% PARA OS DIFERENTES MÉTODOS NAS FASES CRISTALINAS: BELITA, ALUMINATO TRICÁLCICO, FERROALUMINATO TETRACÁLCICO, PERICLÁSIO E CAL LIVRE, AMOSTRA D.	43
FIGURA 31: INTERVALOS DE CONFIANÇA EM 95% PARA OS DIFERENTES MÉTODOS NA FASE CRISTALINA ALITA, AMOSTRA E.	43
FIGURA 32: INTERVALOS DE CONFIANÇA EM 95% PARA OS DIFERENTES MÉTODOS NAS FASES CRISTALINAS: BELITA, ALUMINATO TRICÁLCICO, FERROALUMINATO TETRACÁLCICO, PERICLÁSIO E CAL LIVRE.	44
FIGURA 33: PERFIL DIFRATOMÉTRICO DA AMOSTRA C COM A AQUISIÇÃO DE DADOS DO DRX-I.	45
FIGURA 34: PERFIL DIFRATOMÉTRICO DA AMOSTRA C COM A AQUISIÇÃO DE DADOS DO DRX-II.	45
FIGURA 35: CORRELAÇÃO ENTRE A MICROSCOPIA E O CÁLCULO POTENCIAL DE BOGUE.	47
FIGURA 36: CORRELAÇÃO ENTRE A MICROSCOPIA E O MÉTODO DE RIETVELD COM DRX-I.	47
FIGURA 37: CORRELAÇÃO ENTRE O CÁLCULO POTENCIAL DE BOGUE E O MÉTODO DE RIETVELD COM DRX-I.	47
FIGURA 38: CORRELAÇÃO ENTRE AS CONFIGURAÇÕES DRX-I E DRX-II.	48

Lista de Siglas

ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland

DRX – Difração de raios-X

GSAS – General Structure Analysis System

1. Introdução

Em 1924, no Brasil inaugura-se a indústria do cimento com a Companhia Brasileira de Cimento Portland, em Perus no Estado de São Paulo. Nas décadas seguintes, observa-se o aumento gradativo dessa produção nacional e o declínio das importações do cimento.

De acordo com o Sumário Mineral de 2005 do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 2006), o Brasil ocupa a décima posição mundial na produção de cimento e é o segundo produtor da América Latina atrás apenas do México. Possui uma produção aproximada de 34,5 milhões de toneladas por ano, sendo que 50% dessa produção é destinada ao consumo da região sudeste.

Durante a fabricação do cimento, o principal produto gerado é o clínquer Portland. Este material é obtido pela sinterização, calcinação e peletização das matérias-primas em fornos rotatórios numa temperatura aproximada de 1450°C. A matéria-prima do clínquer Portland é basicamente constituída de uma mistura de calcário e argila, além de compostos de natureza sílico-aluminosa e ferrífera, de acordo com as especificações do fabricante para garantir a composição química da mistura. Entre os principais constituintes do clínquer destacam-se três grupos: os silicatos cálcicos (Ca_2SiO_4 e Ca_3SiO_5), aluminato ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) e ferroaluminato ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$) cálcicos e por fases menos abundantes como o análogo sintético do periclásio (MgO), cal livre (CaO) e sulfatos.

A quantificação de fases cristalinas dos compostos do clínquer Portland tornou-se uma necessidade, principalmente visando o desempenho do cimento. Esta quantificação de fases é realizada pelos métodos tradicionais como o cálculo estequiométrico no método de Bogue, contagem modal por microscopia óptica e a difração de raios-X pelo método padrão interno.

No final da década de 90, o desenvolvimento dos computadores e *softwares* permitiu a utilização do método criado por Hugo Rietveld (1969), tornando possível o refinamento dos parâmetros de natureza instrumental e cristalográfica através de uma simulação do perfil difratométrico. Estes procedimentos, conhecidos como método de Rietveld, permitem tanto a quantificação de fases cristalinas como o refinamento dos parâmetros de cela unitária de materiais cristalinos.

No presente trabalho foi feita quantificação de fases de 5 amostras de clínquer Portland com composição contrastante pelos métodos da contagem modal, cálculo potencial de Bogue e método de Rietveld com difração de raios-X. Em anexo segue a

estratégia de refinamento pelo *software* GSAS passo a passo, além das posições atômicas das estruturas utilizadas, padrões difratométricos e dados químicos.

2. Objetivos

Este projeto de Trabalho de Formatura visou avaliar as vantagens e desvantagens presentes nas análises quantitativas de fases em amostras do clínquer Portland. A quantificação de fases cristalinas foi realizada pelos métodos tradicionais, comparando-os com resultados obtidos pela difração de raios-X utilizando o método de Rietveld.

Em relação ao método de Rietveld, foi elaborada e desenvolvida uma estratégia de refinamento, visando demonstrar a influência dos principais parâmetros de correção nos perfis difratométricos.

Foi buscada uma otimização das análises quantitativas de fase, levando em consideração características como tempo de duração das análises, custo dos procedimentos e qualidade dos dados, em termos de confiabilidade e margens de erro.

3. Trabalhos Prévios

Segundo a Norma Européia (*European Prestandard For Common Cements ENV197-1:1992*; apud Jackson, 1998), o clínquer do cimento Portland é um aglutinante cuja massa consiste de pelo menos dois terços de silicatos de cálcio ($(\text{CaO})_3\text{SiO}_2$ e $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$), sendo o restante formado por óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3) e outros óxidos. Este material é o produto da queima, pelo menos até sua sinterização, a uma temperatura próxima a 1450°C , de uma mistura crua contendo proporções específicas de calcário e argila e de outros compostos em menores quantidades, misturada e homogeneizada antes da queima em forno.

Ao longo deste texto é utilizada a nomenclatura tradicional para os compostos de clínquer Portland: C = CaO; S = SiO_2 ; A = Al_2O_3 ; F = Fe_2O_3 , por exemplo, C_3S : $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

A quantificação de fases, como já mencionado, tem sido comumente feita pelos métodos de Bogue, contagem modal e difração de raios X, comentados brevemente a seguir.

Bogue (1947) demonstra a técnica amplamente utilizada e difundida na indústria, em que se torna possível determinar a composição mineralógica através do cálculo estequiométrico nas equações envolvendo os principais óxidos do clínquer Portland. Entretanto este método desconsidera a formação de cal livre, convertendo todo o teor de cálcio em silicatos, aluminatos e ferroaluminatos.

Em relação à análise modal por contagem de pontos, Van der Plas & Tobi (1965) construíram um gráfico baseado no desvio padrão para pré-determinar a confiabilidade do método. Os autores abordam o problema da representatividade de uma seção polida em relação à amostra de rocha, e também consideram o problema da análise modal basear-se apenas em duas dimensões, convertendo diretamente área em volume das fases.

Meyer et. al. (1997) compararam os métodos tradicionais como cálculo estequiométrico de Bogue, análise modal por microscopia óptica e método de Rietveld por difração de raios-X em clínqueres industriais de duas linhas de produção. Após esta comparação, os autores chegaram à conclusão de que o refinamento pelo método de Rietveld pode ser introduzido como instrumento de automação do controle de qualidade na fabricação do cimento Portland.

Nos últimos anos, diversos autores têm apresentado resultados de quantificação de fases pelo método de Rietveld. Gobbo (2003) aplicou este método para quantificar fases cristalinas em 40 amostras de clínqueres industriais provenientes de cinco fornos distintos. Posteriormente ele comparou os resultados obtidos com resultados de análises por métodos tradicionais como cálculo estequiométrico de Bogue e análise modal por microscopia óptica. Fronzaglia (1999) enfatizou os problemas de análises quantitativas de fases obtidas por difração de raios-X com a utilização dos métodos de padrão interno e de Rietveld em misturas de minerais como quartzo, calcita, hematita, dolomita, magnetita e barita. A comparação destes métodos demonstrou as diferenças entre as metodologias de análise quantitativa, assim como os erros envolvidos e confiabilidade das técnicas.

De La Torre (2003) realizou a quantificação de fases cristalinas em clínqueres de cimento branco e comum usando o método de Rietveld com difração de raios-X. A autora também realizou um estudo minucioso sobre os parâmetros de refinamento como orientação preferencial e a microabsorção e suas relações com o resultado final.

4. Componentes do Clínquer Portland

Segundo Taylor (1997), as quatro principais fases cristalinas na composição do clínquer são conhecidas como alita, belita, fase aluminato e fase ferrífera. A alita é o constituinte mais importante do clínquer, no qual representa de 50 a 70% de sua composição; este composto sintético é um silicato tricálcico (Ca_3SiO_5), cuja nomenclatura técnica de C_3S . A belita constitui entre 15 e 30% da composição do clínquer; esta fase é um silicato bicálcico (Ca_2SiO_4) conhecido como C_2S . A fase aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) perfaz de 5 a 10% do clínquer e é também conhecida como C_3A . Já a fase ferroaluminato tetracálcico ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$) representa 5 a 15% da composição do clínquer, sendo conhecida como C_4AF .

Os componentes mencionados acima e outras fases podem ser divididos em três grupos distintos:

- **Silicatos Cálcicos:** este grupo constitui a maior porcentagem da composição do clínquer. Frequentemente os cristais são bem desenvolvidos e gerados nas últimas etapas de clinquerização.
- **Fases Intersticiais:** É representada pelas fases aluminato cálcico e ferroaluminato cálcico. Trata-se da fase fundida na temperatura de clinquerização, correspondente à temperatura de cristalização dos silicatos.
- **Outras fases:** referente a compostos de pouca representação como periclásio, a cal livre, sulfatos alcalinos, entre outros.

Os dois primeiros grupos são conhecidos como os principais compostos do clínquer Portland. Devido à sua ampla utilização na indústria cimenteira, acabaram sendo identificados por abreviaturas, conforme tabela 1:

Tabela 1: Composição química, nomes informais e abreviaturas para os componentes do clínquer Portland.

Composição Química	Nome informal	Abreviatura
Ca_3SiO_5	alita	C_3S
Ca_2SiO_4	belita	C_2S
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	aluminato	C_3A
$\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$	ferrita	C_4AF
CaO	Cal livre	CaO
MgO	Periclásio	MgO

Silicato Tricálcico

O C_3S possui uma estrutura complexa, porém apresenta diversos polimorfos. Outro fator marcante é a sua grande importância no tempo de pega e na resistência mecânica do concreto nas idades iniciais.

A alita é constituída por tetraedros de SiO_4 independentes, unidos por cátions intersticiais de cálcio. Os cristais são tabulares, compactos e possuem forma prismática hexagonal (*Figura 1*) quando bem formados.

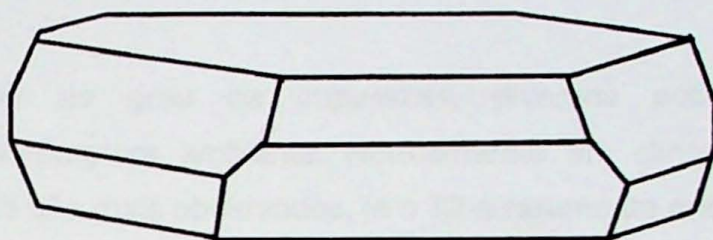


Figura 1 - Aspecto tridimensional do cristal de alita (Centurione, 1993).

Na maioria dos clínqueres analisados, os cristais são denominados idiomórficos (*Figura 2*) e apresentam inclusões de outras fases. A dimensão média dos cristais de alita varia entre 20 a 60 μm .

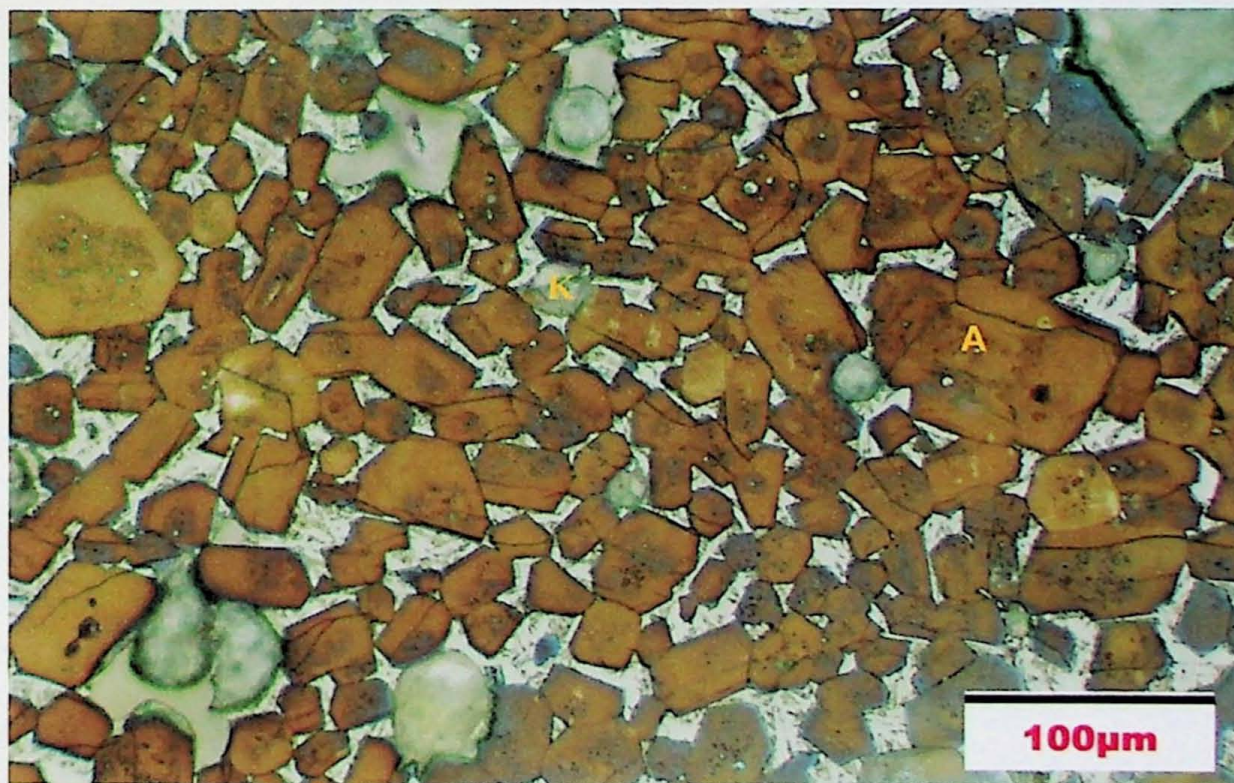
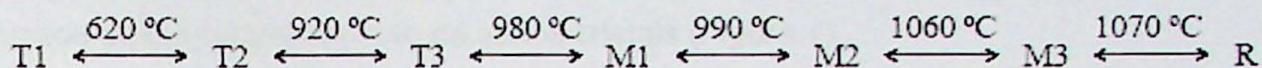


Figura 2: Amostra A do projeto, alto teor de alita. Cristais de alita (A) sub-idiomórficos a idiomórficos em grande quantidade, com alguns cristais de cal livre (K) dispersos.

Quando aquecido, o C_3S puro sofre uma série de transformações polimórficas, as quais são identificadas pela combinação de análises termo-diferenciais, difração de raios-X em alta temperatura e microscopia óptica (TAYLOR, 1997). Os sete polimorfos identificados são exibidos na *figura 3*:



T= triclínico; R= Romboédrico; M= monoclínico.

Figura 3: Polimorfos do C_3S (Taylor, 1997).

Dependendo do grau de impurezas, diversos polimorfos podem ser metaestáveis à temperatura ambiente. Normalmente em clínqueres industriais, os polimorfos M1 e M3 são mais observados, já o T2 é raramente encontrado.

A primeira estrutura cristalina do C_3S foi determinada por Jeffery em 1952. Ele demonstrou que as estruturas R, T e M são muito similares, e também determinou uma pseudo-estrutura comum a estas três. A tabela 2 apresenta os dados cristalográficos, parâmetros de cela, íons de estabilização e os autores referenciados para os polimorfos.

Tabela 2: Dados cristalográficos dos polimorfos do C_3S (Taylor, 1997).

Polimorfo	Grupo Espacial	Parâmetros de cela (em nm)						Z	Referência
		a	b	c	α	β	γ		
Pseudo-estrutura	R3m	0,70	-	2,5	-	-	120°	9	Jeffery (1952)
R (at 1200°C)	R3m	0,7135	-	2,5586	-	-	120°	9	Nishi & Takeuchi (1984)
R (estabilizado com Sr)	R3m	0,70567	-	2,4974	-	-	120°	9	Il's Inets (1985)
M3 (estabilizado com Mg)	Cm	3,3083	0,7027	1,8499	-	94,12°		36	Nishi et al. (1985)
T1	P-1	1,167	1,424	1,372	105,5°	94,3°	90°	18	Golovastikov et al. (1975)

Silicato Bicálcico

O C_2S também é conhecido com o nome informal de belita e possui cinco polimorfos distintos. Este composto apresenta impurezas por óxidos menores como: SO_3 , Al_2O_3 , MgO , Mn_2O_3 , TiO_3 , K_2O , Fe_2O_3 , entre outros. Apesar de o C_2S não reagir

rapidamente com água, sua presença é significativa para a resistência mecânica em idades tardias.

Os cristais de belita apresentam uma dimensão média de 20 a 40 μm e com uma distribuição dispersa, ou frequentemente como zonas regulares e/ou irregulares. Normalmente formam agregados arredondados e com estrutura digitada entre si, causada pelo intercrescimento de vários cristais (*Figura 4*).

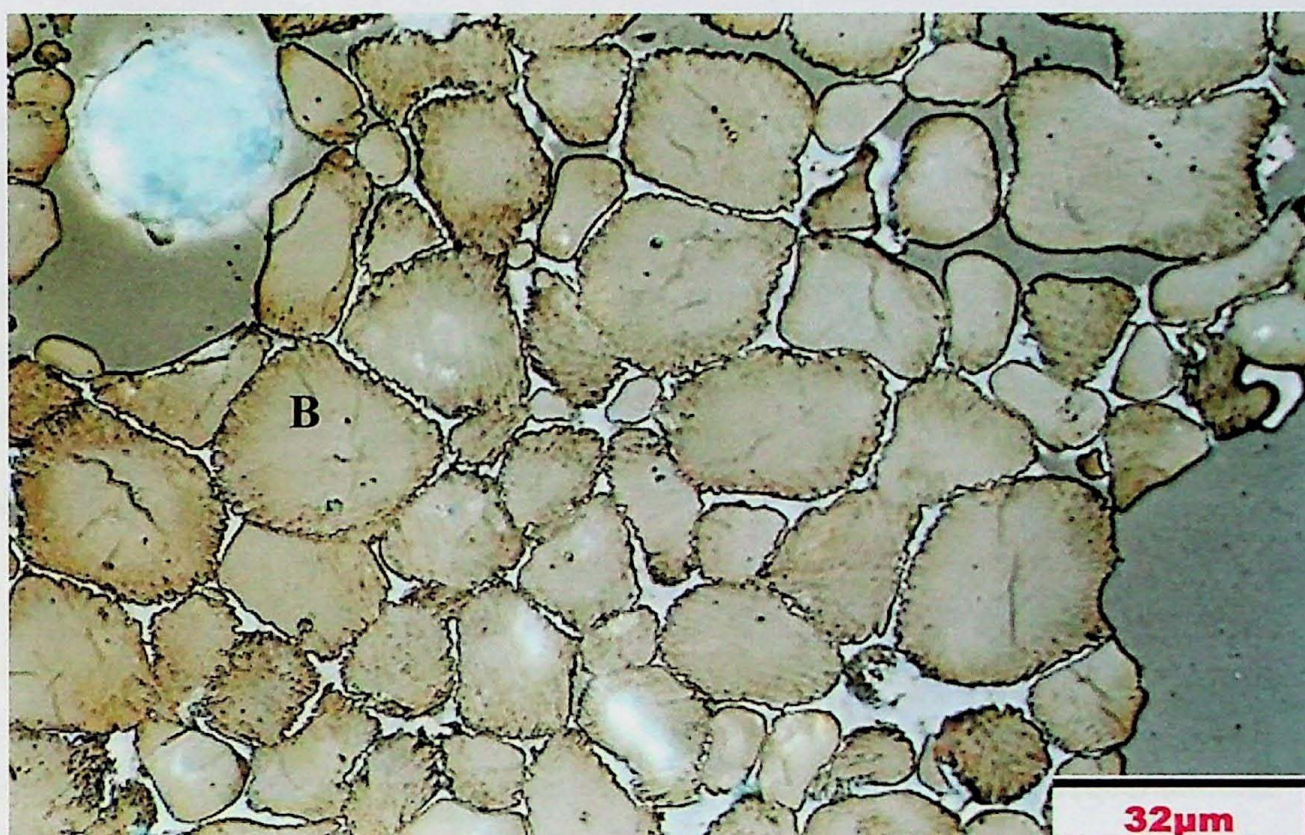
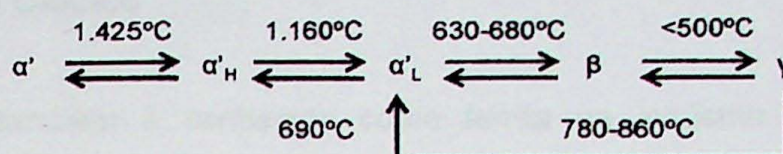


Figura 4: Amostra C do projeto, detalhe de uma zona de belita (B) na qual se observam cristais em início de digitação.

O C_2S possui uma estrutura cristalina formada por tetraedros independentes de SiO_4 ligados entre si pelo intermédio de cátions de cálcio. Muitas vezes apresenta um teor entre 4 a 6% de impurezas, tendo como principais óxidos substituintes: Al_2O_3 e Fe_2O_3 .

Através de estudos termais e difrações de raios-X é possível caracterizar cinco polimorfos, ao contrário da alita, eles possuem estruturas cristalinas nitidamente distintas (*Figura 5*):



H=alta temperatura; L=Baixa temperatura

Figura 5: Polimorfos do C_2S (Taylor, 1997).

Quando aquecido, o polimorfo β - C_2S sofre uma série de reações polimórficas entre 693°C a 1450°C, respectivamente ocorrem transições de $\beta \rightarrow \alpha'_L$ e $\alpha_H \rightarrow \alpha$. Já o γ - C_2S apresenta uma temperatura de início ao redor de 748°C e com uma transição direta para o polimorfo α'_L . A curva de resfriamento para o polimorfo α - C_2S inicia-se a 1500°C, demonstrando reações exotérmicas em 1456°C, 682°C e 530°C, com as respectivas transições $\alpha \rightarrow \alpha'_H$, $\alpha'_L \rightarrow \beta$ e $\beta \rightarrow \gamma$ (REGOURD e GUINIER, 1975 in TAYLOR, 1997).

Aluminato Cálcico

Ao contrário dos silicatos, o C_3A puro não exibe polimorfismo, sua célula unitária é cúbica e sua estrutura formada por seis anéis tetraédricos de AlO_4 e íons de Ca^{2+} . Entretanto, a presença de pequenas quantidades como Fe_2O_3 , MgO , SiO_2 , TiO_2 , entre outros, pode causar variação em sua composição química e conseqüentemente alterar sua simetria.

Entre as modificações composicionais destaca-se a troca iônica entre Na^+ substituindo o íon Ca^{2+} e a inclusão de um segundo íon em um sítio vazio, resultando na fórmula geral $Na_{2x}Ca_{3-x}Al_2O_3$ (REGOURD e GUINIER, 1975 in TAYLOR, 1997). A estrutura somente será alterada, se a composição de Na_2O for superior a 1%. A tabela 3 demonstra os limites de Na_2O para a variação dos sistemas cristalinos:

Tabela 3: Modificações estruturais do C_3A perante a composição do Na_2O (REGOURD e GUINIER, 1975 in Taylor, 1997).

Na_2O (%)	Variação Composicional	Designação	Sistema Cristalino	Grupo Espacial
0 - 1,0	0 - 0,04	C_I	Cúbico	Pa3
1,0 - 2,4	0,04 - 0,10	C_{II}	Cúbico	$P2_13$
2,4 - 3,7	0,10 - 0,16	$C_{II} + O$	-	-
3,7 - 4,6	0,16 - 0,20	O	Ortorrômbico	Pbca
4,6 - 5,7	0,20 - 0,25	M	Monoclínico	$P2_1/a$

Ferroaluminato Cálcico

O C_4AF também é conhecido como ferrita na indústria cimenteira. Sua composição é modificada pela razão entre alumínio e ferro, e também com a incorporação de outros íons.

A ferrita possui simetria ortorrômbica, sendo que cada íon de Ca^{2+} apresenta ligação com sete átomos de oxigênio, no caso do alumínio e ferro, os átomos são distribuídos entre os sítios tetraédricos e octaédricos. O C_4AF é considerado um composto de baixa reatividade hidráulica e apresenta um papel significativo na resistência à corrosão química do cimento.

Cal Livre

Este composto é formado pelo resíduo da calcinação dos carbonatos cálcicos, normalmente esta fase deveria reagir completamente com a belita para formar a alita, porém devido a algumas condições inadequadas do processo de clínquerização, a cal livre pode apresentar efeitos negativos para o clínquer Portland em quantidades superiores a 2%. O CaO apresenta sistema cristalino cúbico, grupo espacial $Fm3m$, com distância interplanar de 4,802Å.

Em alguns casos pode ocorrer a hidratação da cal livre, transformando este composto em portlandita [$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$] que é acompanhada por um aumento de volume na ordem de 98% (KIHARA et al., 1990 in CENTURIONE, 1999).

Periclásio

O MgO é um componente secundário que entra em solução sólida nos quatro constituintes principais do clínquer Portland, principalmente na alita, em que substitui o óxido de cálcio. Este composto é conhecido pelo nome informal de periclásio.

O periclásio é um componente do clínquer de baixa atividade hidráulica, sendo uma fase praticamente inerte no processo de hidratação do cimento (MEHTA, 1978 in Centurione, 1999) e, por este fato, sua presença em excesso torna-se indesejável.

Os cristais de periclásio, normalmente são pequenos, variando de 1 a 10 μm , de cor rosa e forma quadrangular, hexagonal ou dendrítica. O MgO pertence ao sistema cristalino cúbico, grupo espacial $Fm3m$, com distância interplanar de 4,211Å.

5. Materiais e Métodos

Neste projeto foram utilizadas cinco amostras de clínqueres industriais de composições distintas (*Tabela 4*). As amostras foram respectivamente preparadas em seções polidas e analisadas pelas técnicas de microscopia óptica, visando a determinação das características mineralógicas e quantificação de fases cristalinas pela contagem modal do clínquer Portland.

Tabela 4: Amostras de clínqueres a serem estudados.

Amostra	Composição dos clínqueres
A	Alto teor de alita (Ca_3SiO_5)
B	Alto teor de alita (Ca_3SiO_5)
C	Alto teor de belita (Ca_2SiO_4)
D	Alto teor de belita (Ca_2SiO_4)
E	Alto teor de MgO

Os tópicos a seguir se referem aos procedimentos de preparação das amostras e às técnicas de microscopia óptica utilizadas nos laboratórios da ABCP durante a elaboração do projeto. Todas as seções polidas utilizadas neste projeto foram gentilmente cedidas pela ABCP.

5.1. Confecção das Seções Polidas

O material coletado destinado à confecção da seção polida deve ser analisado granulometricamente com a finalidade de ser obtida uma amostra representativa da produção do forno no momento da coleta. A amostra deve ter uma massa aproximada de 2 kg, e caso seja superior, torna-se necessário o quarteamento sucessivo até esta determinada quantidade. Posteriormente, desenvolvem-se as seguintes etapas:

- A amostra é peneirada nas seguintes aberturas de malhas: 19 mm, 9,5 mm, 4,8 mm e 2,4 mm;
- As frações obtidas são coletadas em sacos plásticos e devidamente identificadas com o número da amostra e a respectiva fração granulométrica,

comumente designada pelas letras F1 (>19 mm), F2 (9,5 – 19 mm), F3 (9,5 – 4,8 mm), F4 (4,8 – 2,4 mm) e F5 (<2,4 mm);

- Pesa-se cada fração granulométrica separadamente e depois se somam todos os resultados de massa obtidos;
- Estes valores para cada fração granulométrica são transformados em valores percentuais.

No caso do estudo quantitativo, realiza-se a composição de uma amostra média com 50 gramas, de acordo com a relação obtida anteriormente de cada fração. Os nódulos das frações F1, F2, F3 e F4 são britados com a finalidade de se obter um intervalo granulométrico homogêneo entre 2,4 – 0,6 mm. Já a fração F5 é submetida a uma peneira de abertura 0,3 mm, sendo retirado o material pulverulento. Todas as etapas descritas acima podem ser visualizadas na *figura 6*:

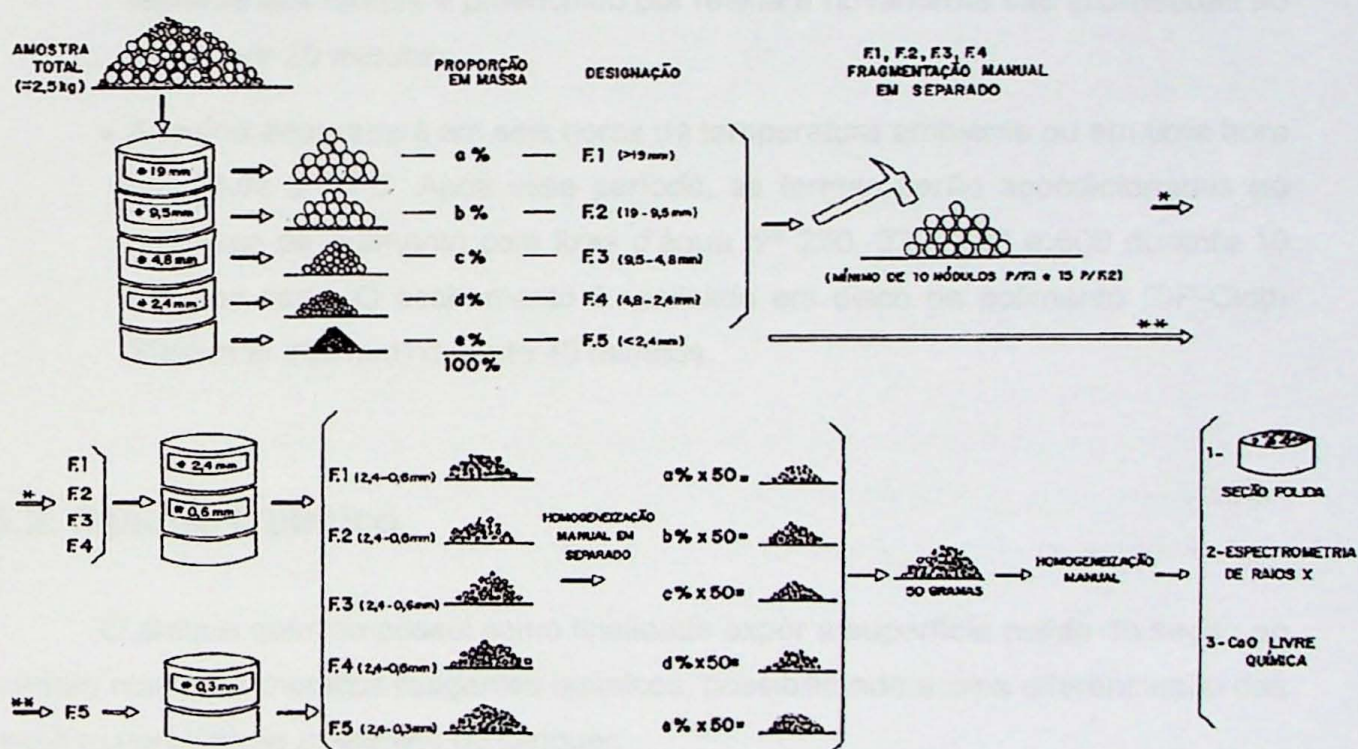


Figura 6: Esquema de preparação da amostra média para a análise modal por contagem de pontos (Fonte em Centurione, 1993).

Para o estudo qualitativo é necessário escolher as três frações mais representativas. No caso das frações F1, F2 e F3, os grãos são escolhidos aleatoriamente e cortados ao meio. Após o corte, uma das metades é lixada com lixa d'água 220 para se obter uma superfície plana. Entretanto a fração F5 dispensa o corte e o lixamento. Em seguida os grãos são secados em estufa a 100°C por 15 minutos.

As seções polidas são confeccionadas com a utilização de formas plásticas ou formas com tubos PVC como molde, em que deverão ser fixadas a uma base de vidro com álcool polivinílico para evitar a aderência da resina no molde e no vidro. Logo abaixo são descritas as etapas para a preparação destas seções:

- Os grãos de cada fração (F1, F2 e F3) são colocados com a face plana voltada para cima. Enquanto que nas frações F4, F5 e média, a quantidade de material deve apenas ser suficiente para preencher o fundo da seção polida. Todas as formas são preenchidas com resina até todos os grãos serem cobertos;
- As formas são levadas ao secador e submetidas ao vácuo por 15 minutos para eliminar bolhas de ar e preencher os poros;
- Em seguida os grãos das frações F1, F2 e F3 são colocados com a face plana voltada para baixo e as seções são identificadas com uma etiqueta. O restante das formas é preenchido por resina e novamente são submetidas ao vácuo por 20 minutos.
- A resina endurecerá em seis horas na temperatura ambiente ou em uma hora na estufa à 50°C. Após esse período, as formas serão acondicionadas ao processo de lixamento com lixas d'água n^{os} 220, 320, 400 e 600 durante 10 minutos cada. O acabamento é realizado em disco de polimento (DP-Cloth Struers Ø 200 mm) durante 40 minutos.

5.2. Ataque Químico

O ataque químico possui como finalidade expor a superfície polida da seção ao contato com determinados reagentes químicos, possibilitando a uma diferenciação das fases mineralógicas presentes no clínquer.

Existem diversos reagentes químicos, e cabe ao operador da contagem de pontos estabelecer qual dos reagentes possibilita uma melhor distinção das presentes fases mineralógicas. Neste projeto foi determinado o uso do ácido nítrico (HNO_3) com 1% de concentração para diferenciar os cristais de alita e belita e o uso do hidróxido de potássio (KOH) e sacarose para distinguir a fase intersticial.

O ataque com ácido nítrico (HNO_3) é um ataque estrutural que realça os contornos dos cristais de alita e belita, portanto é muito indicado para verificar o grau de formação dos silicatos. Este reagente químico é colocado num vidro de relógio e diluído com água destilada, para se obter uma melhor diferenciação dos silicatos. O

processo de ataque é realizado com o mergulho da superfície exposta do clínquer com o determinado ácido, sendo que apenas álcool é utilizado na lavagem. O tempo de ataque é de aproximadamente 1s.

Para a diferenciação das fases intersticiais, a superfície anteriormente atacada por ácido é removida com o polimento da seção por 2 minutos e sua limpeza com álcool. A solução KOH + sacarose com concentração 10% em água é colocada no vidro relógio e a superfície polida é novamente atacada, porém por um tempo de aproximadamente dois segundos. Transcorrido este tempo, os cristais do aluminato cálcico adquirem uma coloração variada entre marrom-claro a tons azulados, permitindo a distinção destes cristais do ferroaluminato cálcico.

5.3. Microscopia Óptica

As técnicas de microscopia óptica podem ser divididas em duas fases. A primeira fase, qualitativa, consta da caracterização e identificação dos componentes constituintes do clínquer Portland, assim como as feições texturais. Esta fase foi descrita anteriormente no tópico Componentes do Clínquer Portland.

Já a segunda fase, quantitativa, é caracterizada pela análise modal por contagem de pontos, cuja finalidade é determinar a porcentagem em volume de cada fase mineralógica do clínquer Portland.

Para a realização das contagens utilizou-se de um microscópio Zeiss Modelo II de luz refletida, com aumento definido em 400 x (padrão da ABCP) e de um contador manual. Este microscópio possui platina com *charriot*, que possibilita a movimentação horizontal e vertical para a completa varredura da amostra média.

A análise modal por contagem de pontos numa superfície de seção polida, consiste na determinação da proporção em área das fases, que é extrapolada para proporção volumétrica e posteriormente em teor em massa, considerando-se as densidades conhecidas (*Tabela 5*) das fases cristalinas do clínquer.

posteriormente descontar esse valor do CaO total obtido nos dados químicos. Já no caso do periclásio desconta-se 2% do MgO total. Os dados químicos das amostras utilizadas neste projeto encontram-se no anexo 3.

Todas as amostras haviam sido analisadas pelo espectrômetro de fluorescência de raios-X visando os doze principais óxidos. Os dados químicos foram gentilmente cedidos pela ABCP, tendo sido utilizados para o cálculo potencial de Bogue.

5.5. Difração de raios-X

O fenômeno da difração de raios-X em um cristal resulta de um processo de espalhamento coerente. Este espalhamento pode ser interpretado como uma perfeita colisão elástica entre um fóton e um elétron proveniente do átomo que sofreu incidência da radiação. O fóton difratado adquire uma nova direção, porém com a mesma fase e energia antes desse choque. Assim os feixes de fótons difratados podem interagir entre si criando interferências construtivas e destrutivas.

Supondo que um material apresente um arranjo periódico de átomos no espaço, caso das estruturas cristalinas, a incidência de raios-X neste material pode apresentar interferências construtivas em ângulos específicos causando o fenômeno da difração (Jenkins & Snyder, 1996).

Em 1913, William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg desenvolveram uma equação para descrever o fenômeno da difração em um cristal. O fenômeno da difração de raios-X é obtido quando esta lei é satisfeita, conforme a equação da lei abaixo.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{Lei de Bragg})$$

Nesta equação se admite um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) incidente sobre um cristal a um ângulo θ , conhecido como ângulo de Bragg.

A variável θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, “d” é a distância interplanar e “n” a ordem de difração. A figura 7 demonstra a lei de Bragg.

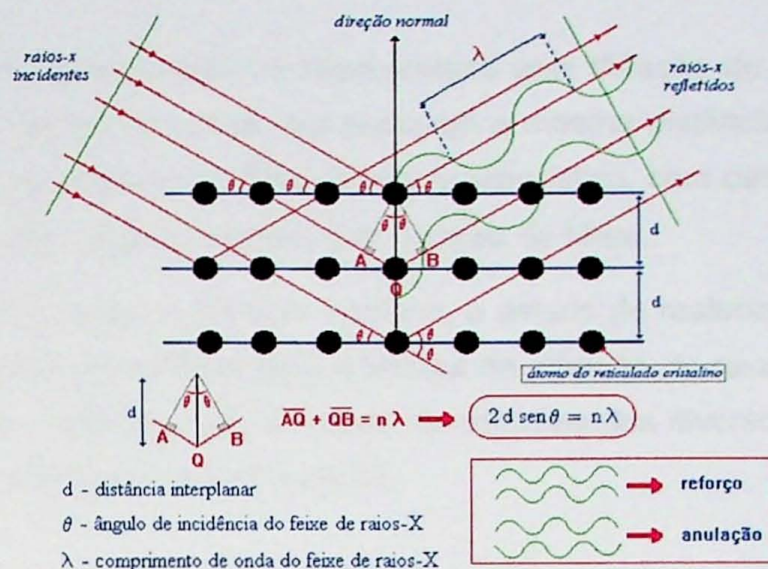


Figura 7: Esquema ilustrativo do fenômeno da difração.

Na parte instrumental destaca-se o difratômetro pelo método de pó e a câmara de monocristais, esta com uso restrito em situações específicas para a determinação de parâmetros cristalográficos. O difratômetro segue o arranjo geométrico Bragg-Brentano (figura 8) captando o eixo da difração através de um detector circulando na ordem angular de 2θ .

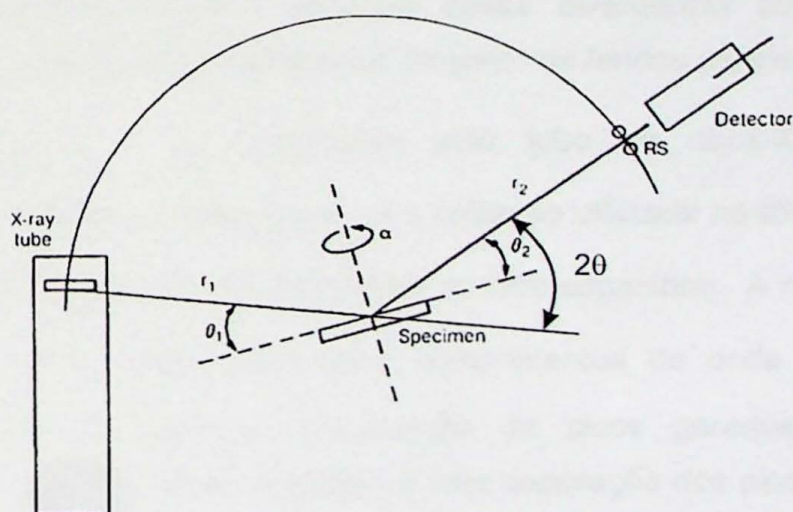


Figura 8: Geometria parafocal Bragg-Brentano (Jenkins & Snyder, 1996).

O difratômetro pode estar disposto tanto na vertical como na horizontal. O feixe difratado é expresso através de picos que se destacam da linha de base (*background*), registrando suas respectivas intensidades e o ângulo 2θ durante a

detecção. Essas informações em conjunto produzem o padrão difratométrico ou difratograma.

O padrão difratométrico é representado pela difração do feixe incidente por um conjunto de planos do cristal que possuem a mesma distância interplanar. Cada composto cristalino possui um difratograma característico, com dados de intensidade, posição angular (2θ), distância interplanar, índices de Miller.

Como no caso do clínquer Portland, o estudo de materiais policristalinos se apresenta com certa dificuldade para a técnica da difração de raios-X. Este problema está relacionado à sobreposição de picos de reflexões dos diversos componentes do material, dificultando a análise do material.

5.5.1. Fatores que interferem na medida de intensidade da difração

Além da sobreposição de picos de difração, a medida de intensidade pode também ser afetada por efeitos físicos, instrumentais e problemas na preparação da amostra. Todos estes fatores são bem detalhados e discutidos em Cullity (1967) e Klug e Alexander (1974).

O fator de polarização e o fator de Lorentz são baseados na falta de paralelismo dos feixes difratados, ou seja, estes feixes apresentam mais de uma direção privilegiada. Portanto para a correção dessa divergência utiliza-se um colimador, que é basicamente constituído por um conjunto de fendas paralelas.

As radiações K_{α} e K_{β} produzidas pelo tubo de raios-X possuem comprimento de onda definidos, sendo que K_{α} é a radiação utilizada na difração e K_{β} deve ser eliminada pelo uso de um monocromador ou filtro específico. A radiação K_{α} é composta por $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$, sendo que seus comprimentos de onda são muito próximos. Portanto há uma grande sobreposição de picos gerados por esta composição, especialmente em baixos ângulos, e uma separação dos picos em altos ângulos.

A preparação de amostras é considerada a maior fonte de erro para as três informações fundamentais de cada reflexão, como posição angular, intensidade e perfil de pico. Um dos principais problemas é a orientação preferencial, em que os cristalitos tendem a se apresentar em planos paralelos a superfície do porta-amostra, efeito comum para compostos tabulares, fibrosos e laminados.

5.5.2. Preparação das amostras

Durante a preparação, é essencial para o alcance de resultados satisfatórios que o número de cristalitos contribuintes para cada difração seja suficientemente grande na reprodução dos sinais das intensidades e que a orientação preferencial seja mínima (Klug & Alexander, 1974). Outros fatores que também podem ser destacados são: a espessura saliente e a rugosidade do material no porta-amostra.

Todas as amostras foram pulverizadas em um almofariz de ágata e posteriormente submetidas a uma peneira ABNT de abertura 325 mesh, de modo que suas partículas atingissem um tamanho inferior a 45 μm . Seguidamente cada material foi prensado em um porta-amostra com o auxílio de uma prensa manual e levado para a análise no difratômetro.

A preparação manual das amostras ajuda a minimizar os defeitos de tamanho de cristalito e orientação preferencial.

5.5.3. Condições instrumentais

Os ensaios de difração de raios-X foram realizados em difratômetro Rigaku® RINT2000, parafocal Bragg-Brentano com configuração horizontal $\theta:2\theta$ e varredura por passo angular. Os dados foram analisados em dois tempos distintos (10 horas e uma hora e meia) para avaliar a sua influência diante a interferência de ruídos na linha de base (*background*), conforme a tabela 6.

Tabela 6: Condições instrumentais da aquisição de dados do difratômetro.

Configuração	DRX-I	DRX-II
Radiação	CuK α ($\lambda=1,54186\text{\AA}$)	CuK α ($\lambda=1,54186\text{\AA}$)
Voltagem do tubo	40kV	40kV
Corrente do tubo	30mA	40mA
Fenda de divergência	1°	0,5°
Fenda de recepção	0,6mm	0,2mm
Fenda de espalhamento	1°	0,5°
Ângulo inicial	18°	10°
Ângulo final	90°	70°
Tempo/passo angular	5s	2s
Passo angular	0,01°	0,02°
Tempo de aquisição	10 horas	$\pm 1\text{h e } 30\text{min}$
N° de pontos observados	7200	3000

5.5.4. Calibração do equipamento

A calibração do equipamento é necessária para a correção do alargamento instrumental nos perfis de pico de reflexão. No presente trabalho foi utilizado dióxido de cério (CeO_2), livre de microdeformação e com cristalitos suficientemente grandes para não causar em alargamento de picos.

Este composto foi submetido às duas condições instrumentais anteriormente descritas (DRX-I e DRX-II) e refinado pelo método de Le Bail para a obtenção dos coeficientes que descrevem o alargamento instrumental.

O método de Le Bail é similar ao método de Rietveld, porém não necessita de informações estruturais, exceto o grupo espacial e os parâmetros de cela. Basicamente esta técnica corrige os parâmetros relacionados ao zero do detector, forma dos picos de reflexão e assimetria instrumental.

6. Método de Rietveld

O método de Rietveld é um refinamento de um modelo teórico criado a partir das estruturas cristalinas obtidas pela difração de raios-X. O modelo é refinado de maneira que o difratograma calculado se aproxime “o melhor possível” do difratograma observado. Esse “melhor possível” é demonstrado quando os valores obtidos pelos parâmetros refinados representam a melhor solução para o refinamento.

Nos últimos anos, o método de Rietveld está sendo amplamente utilizado na quantificação de fases cristalinas. Os resultados quantitativos possuem grande confiabilidade quando o ajuste do modelo teórico é alcançado.

A aplicação desse método é baseada na teoria dos mínimos quadrados, em que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e calculada deve atingir um valor mínimo, conforme a equação abaixo.

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

Sendo que:

$w_i = 1/y_i$ = intensidade observada no i ésimo passo.

y_{ci} = intensidade calculada no i ésimo passo.

i é a soma sobre todos os pontos.

6.1. Principais parâmetros de refinamento

O conjunto de parâmetros e variáveis utilizados em todas as etapas do refinamento foi descrito por Carvalho (1996) e Paiva-Santos (2001) como demonstrado abaixo:

- a) Fator de escala: correção quanto à proporção em massa de fases cristalinas na amostra refinada.
- b) Linha de base (*background*): é importante a correção desse parâmetro para ajustar a interferência de ruídos presentes, especialmente em baixos ângulos. Outro fator é que a linha base fornece informações sobre fases amorfas na amostra.
- c) Parâmetros de cela: estes parâmetros podem ser corrigidos pela equação de Bragg, em que a distancia interplanar está relacionada aos índices de Miller, portanto aos parâmetros de cela ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$). Neste parâmetro é possível indexar os picos do difratograma calculado na correta posição do difratograma observado.
- d) Orientação preferencial: a correção deste parâmetro é limitada em termos computacionais, devido a este parâmetro apresentar forte ligação com a preparação da amostra.
- e) Perfil de pico: este parâmetro corrige a função pseudo-Voigt, que é obtida pela convolução da função Gaussiana com a Lorentziana. Este problema tem origem tanto física como instrumental.

Existem outros parâmetros que também podem ser refinados, principalmente ligados ao fator de estrutura. Neste projeto tentou-se refinar o deslocamento de posição atômica, conhecido como "U" no *software* GSAS, porém não se obteve sucesso. O ajuste desse fator é significativo, pois a posição de um átomo não é simplesmente um ponto no espaço. Entretanto o resultado do refinamento deste fator apresentou valores negativos, ou seja, uma vibração negativa irreal do átomo que representaria uma inconsistência física dos dados. Portanto optou-se por refinar apenas parâmetros com consistência física, como os mencionados acima.

6.2. Parâmetros estatísticos

Os parâmetros estatísticos são considerados uma boa maneira de se analisar a qualidade do refinamento, tanto durante o processo iterativo como em seu término. A tabela 7 apresenta os parâmetros estatísticos mais utilizados e suas respectivas funções.

Tabela 7: Parâmetros estatísticos mais utilizados nos refinamentos pelo método de Rietveld (Sakthivel & Young, 1991 in Gobbo, 2003).

Indicador	Equação
R-perfil ponderado	$R_{wp} = \{ \sum w_i (y_i (\text{obs}) - y_i (\text{calc}))^2 / \sum w_i (y_i (\text{obs}))^2 \}^{1/2}$
R-esperado	$R_{exp} = [(N - P) / \sum w_i y_i^2]^{1/2}$
R-Bragg	$R_B = \sum I_k ("obs") - I_k (calc) / \sum I_k ("obs")$
Goodness of Fit = GOF = S	$S = [S_y / (N - P)]^{1/2} = R_{wp} / R_{exp}$
R - fator estrutura	$R_F = \sum (I_k ("obs"))^{1/2} - (I_k (calc))^{1/2} \sum ("obs")^{1/2}$

- (1) I_k é a intensidade da reflexão de Bragg no final de cada ciclo de refinamento. Nas expressões R_F e R_B , o 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.

Segundo De La Torre (2003) o R_{wp} é o indicador mais significativo, pois demonstra com maior clareza a aproximação dos pontos calculados em relação aos pontos observados. Porém devem ser levados em consideração os valores de R_F (fator de estrutura) e S (*goodness of Fit*).

Os valores de R_F inferiores a 5 % indicam que o modelo estrutural está adequado e os valores de S mais próximos de 1 resultam em uma boa qualidade de ajuste. Outro parâmetro seria o R_B , também conhecido como R - Bragg ou R_F^2 , este parâmetro reconhece toda informação estrutural do difratograma.

A autora também mostra que o tempo de aquisição possui uma grande influência sobre os parâmetros estatísticos. Quando uma amostra é coletada em um tempo excessivo e com passo angular pequeno, os erros não estarão dominados pela estatística dos dados, porque o R_{exp} é muito pequeno e o S bem superior a 1. Por outro lado, se a amostra é coletada em um tempo pequeno e um passo grande, o R_{exp} será alto e o S menor do que 1, isto representaria uma baixa resolução dos dados.

6.3. Seleção do programa computacional

Um dos *softwares* mais utilizados para o refinamento de dados de difração é o GSAS (*General Structure Analysis System*; Larson & Von Dreele, 2000), que oferece as principais funções matemáticas e parâmetros a serem refinados. Neste projeto foi usado o *software* GSAS combinado com o EXPGUI (*Editor Graphical User Interface for GSAS*; Toby B. H., 2001). Os parâmetros considerados nos refinamentos foram: fator de escala, linha de base (*background*), cela unitária, orientação preferencial e perfil do pico.

A figura 9 ilustra o método de Rietveld com a utilização dos *softwares* acima mencionados.

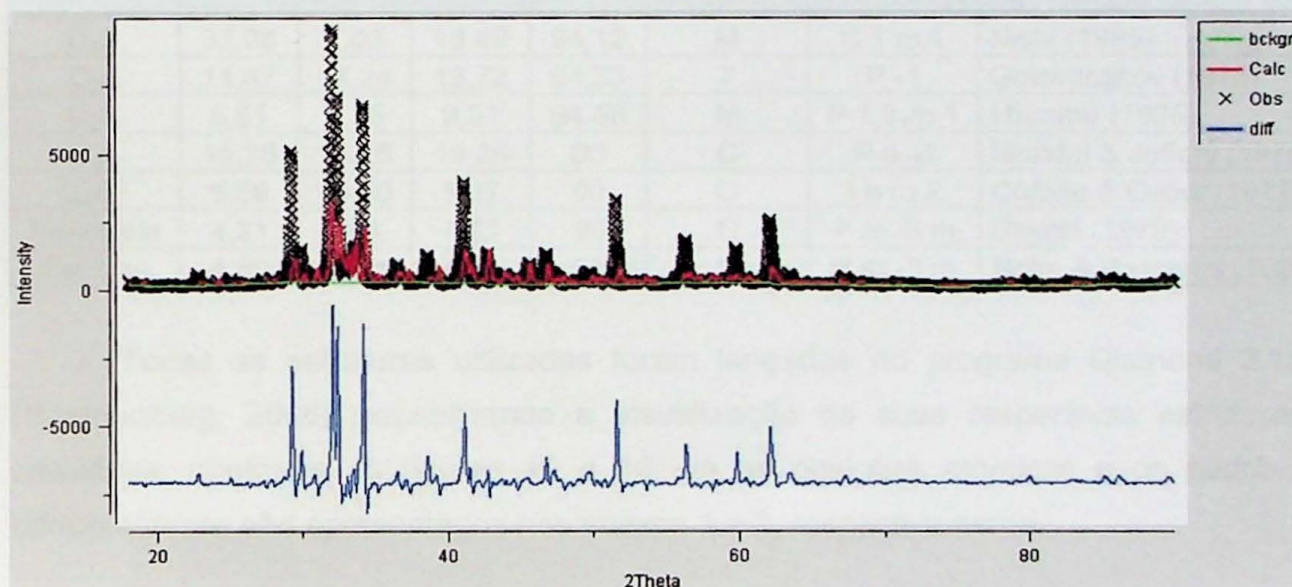


Figura 9: Exemplo de um perfil difratométrico utilizando o método de Rietveld.

A linha verde representa o ajuste da linha base (*background*), o difratograma calculado é representado pela linha vermelha e os sinais de cruz indicam o difratograma observado, ou seja, obtido pela difração de raios-X. Já a linha azul ilustra a diferença entre o difratograma calculado e o difratograma observado. Quanto mais retilínea, menor será a diferença e como consequência melhor a qualidade do refinamento.

6.4. Seleção do padrão de estruturas

A seleção das estruturas é fundamental para a reprodutibilidade da análise quantitativa de fases cristalinas. Um dos grandes problemas é que os compostos alita, belita e aluminato tricálcico apresentam diversos polimorfos como descrito anteriormente.

De La Torre (2003) utilizou a radiação synchrotron para determinar quais polimorfos obtiveram um melhor ajuste em suas amostras de clínqueres industriais. Baseado nestes estudos e com o auxílio da análise qualitativa com o *software* EVA no Laboratório de Difração de raios-X do IGc, obteve-se as seguintes estruturas como mostra a tabela 8.

Tabela 8: Estruturas cristalinas utilizadas.

Composto	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta(^{\circ})$	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Referência
C ₃ S	33,08	7,03	18,49	94,12	M	C 1 m 1	Nishi (1985)
C ₃ S	11,67	14,24	13,72	94,33	T	P -1	Golovastikov (1975)
C ₂ S	5,51	6,75	9,31	94,58	M	P 1 2 ₁ /n 1	Mumme (1995)
C ₃ A	15,26	15,26	15,26	90	C	P a -3	Mondal & Jeffery (1975)
C ₄ AF	5,58	14,60	5,37	90	O	I b m 2	Colville & Geller (1971)
Periclásio	4,21	4,21	4,21	90	C	F m -3 m	Sasaki (1979)
Cal livre	4,80	4,80	4,80	90	C	F m -3 m	Natta & Passerini (1929)

Todas as estruturas utilizadas foram lançadas no programa Diamond 3.1d (Brandenburg, 2006) possibilitando a visualização de suas respectivas estruturas cristalinas, conforme as figuras 10 a 16. Já as posições atômicas e os padrões difratométricos são apresentados nos anexos 1 e 2, respectivamente.

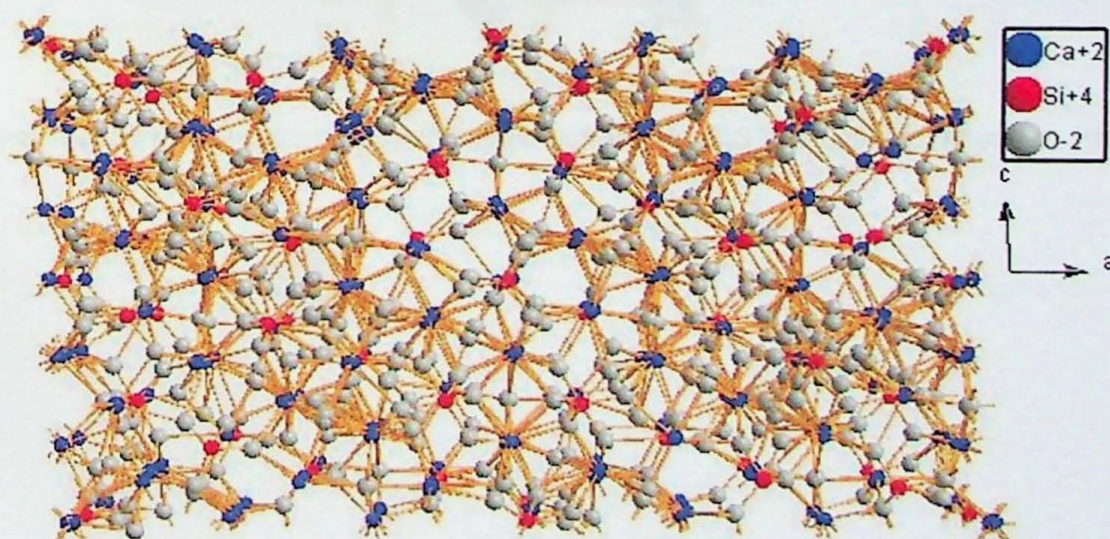


Figura 10: Esquema tridimensional da cela unitária do C₃S monoclinico (Nishi, 1985).

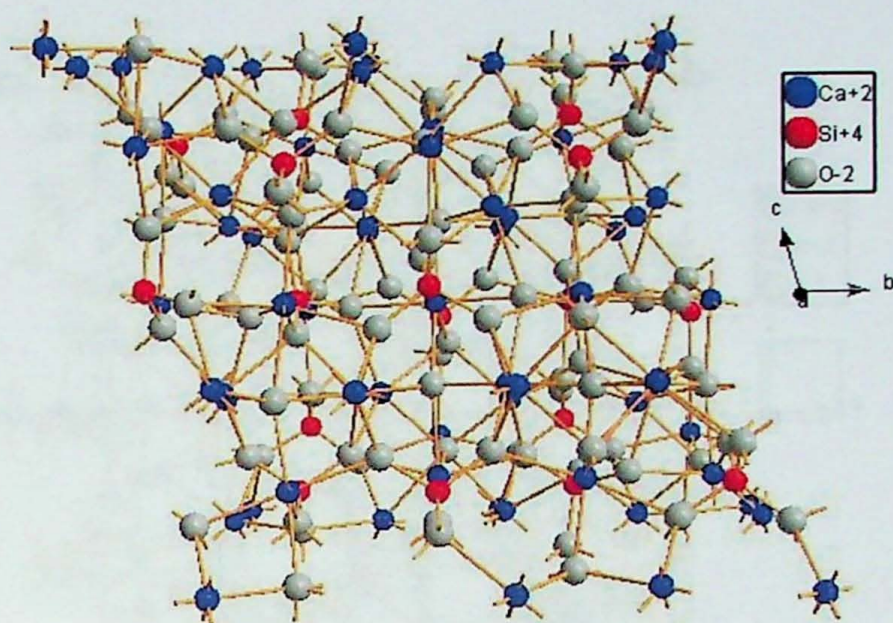


Figura 11: Esquema tridimensional da cela unitária do C_3S triclínico (Golovastikov, 1975).

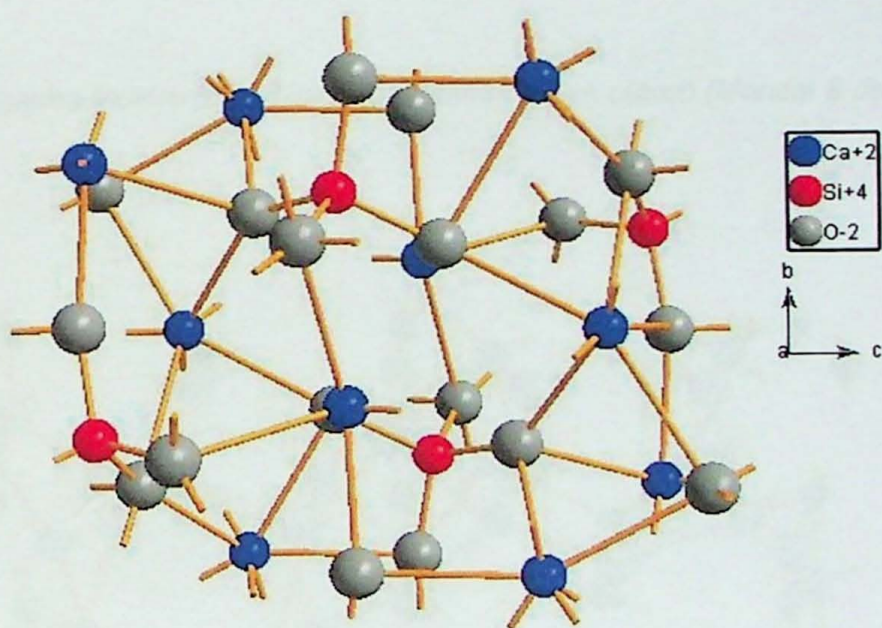


Figura 12: Esquema tridimensional da cela unitária do C_2S monoclínico (Mumme, 1995).

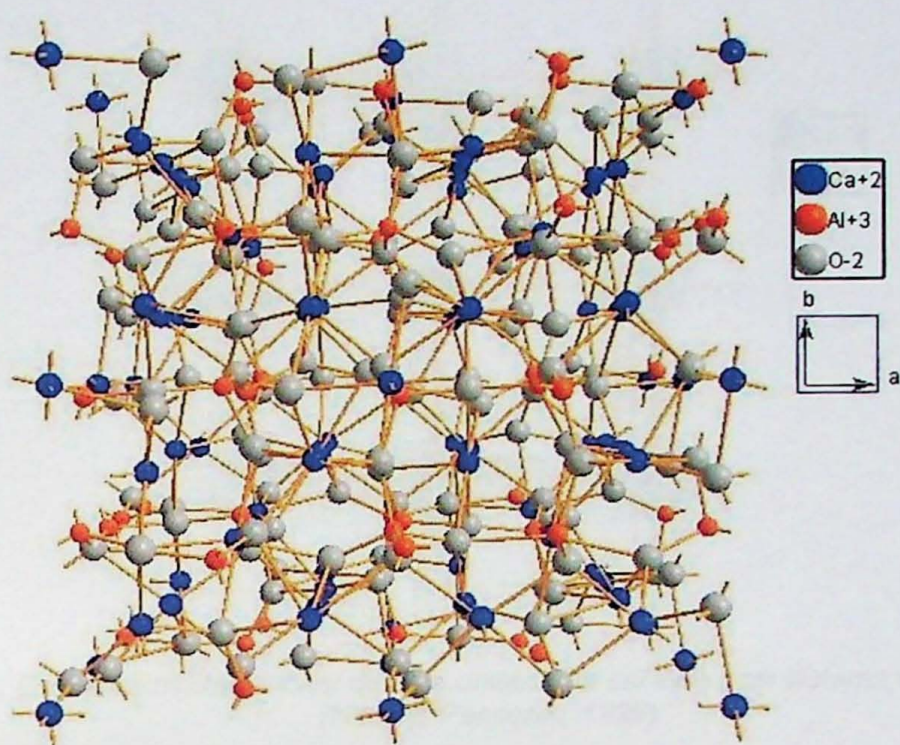


Figura 13: Esquema tridimensional da cela unitária do C_3A cúbico (Mondal & Jeffery, 1975).

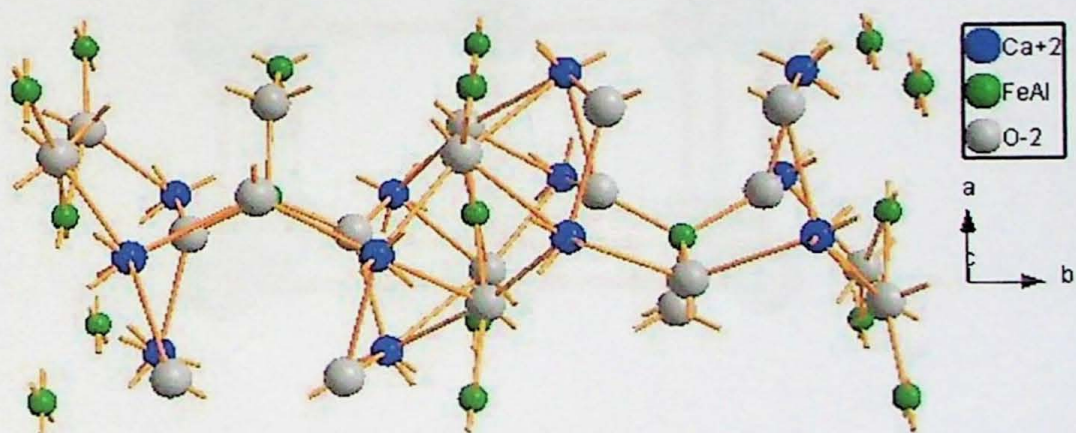


Figura 14: Esquema tridimensional da cela unitária do C_4AF ortorrômbico (Colville & Geller, 1971).

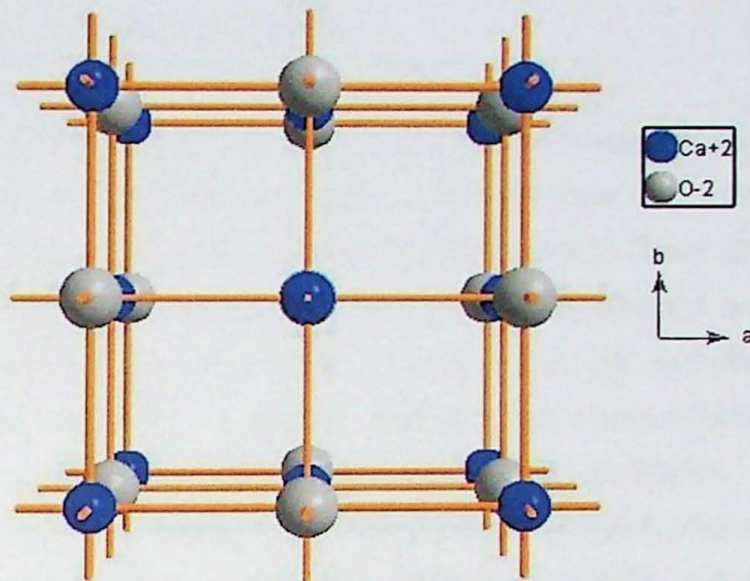


Figura 15: Esquema tridimensional da cela unitária da cal livre com sistema cristalino cúbico (Natta & Passerini, 1929).

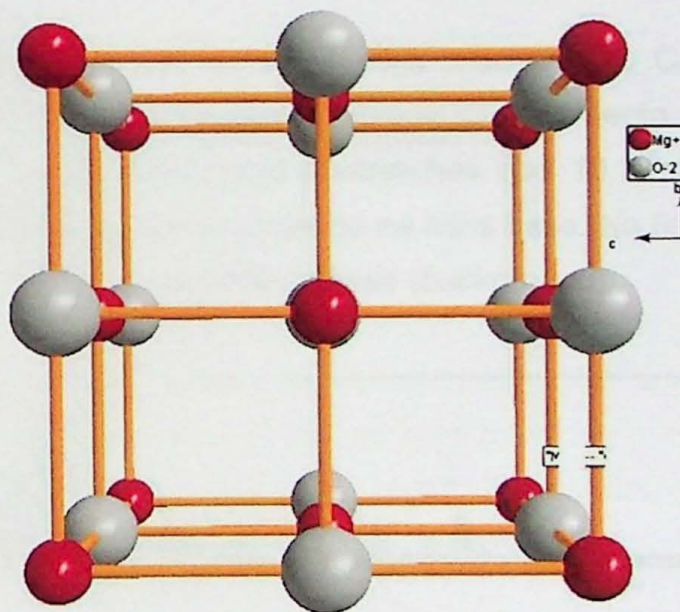


Figura 16: Esquema tridimensional da cela unitária do periclásio com sistema cristalino cúbico (Sasaki, 1979).

6.5. Estratégia de Refinamento

Foi escolhida a amostra C para um melhor visualização do processo de refinamento pelo método de Rietveld. Todos os parâmetros refinados foram baseados na literatura em trabalhos como Paiva-Santos (2001) e de la Torre (2003).

Esta amostra com as configurações do padrão de coleta 1 obteve os melhores índices estatísticos e por isso apresenta um maior nível de confiabilidade em termos de ajuste e modelo estrutural. As etapas a seguir têm como objetivo representar as funções refinadas no *software* GSAS e seus respectivos resultados.

Todas as etapas realizadas no *software* GSAS também podem ser visualizadas no anexo 4 e a representação gráfica dos refinamentos pelo método de Rietveld no anexo 5.

Primeira etapa – Linha de Base (background).

Após a adição de todas as fases (C_3S Monoclínico, C_2S Monoclínico, C_3A cúbico, C_4AF ortorrômbico e periclásio), inicia-se o refinamento com o parâmetro do background, através da função Shifted Chebyshev com 10 termos, com a finalidade de reduzir a interferência de ruídos presente na linha base. Na figura 17, a linha verde representa o ajuste da função da linha de base (*background*).

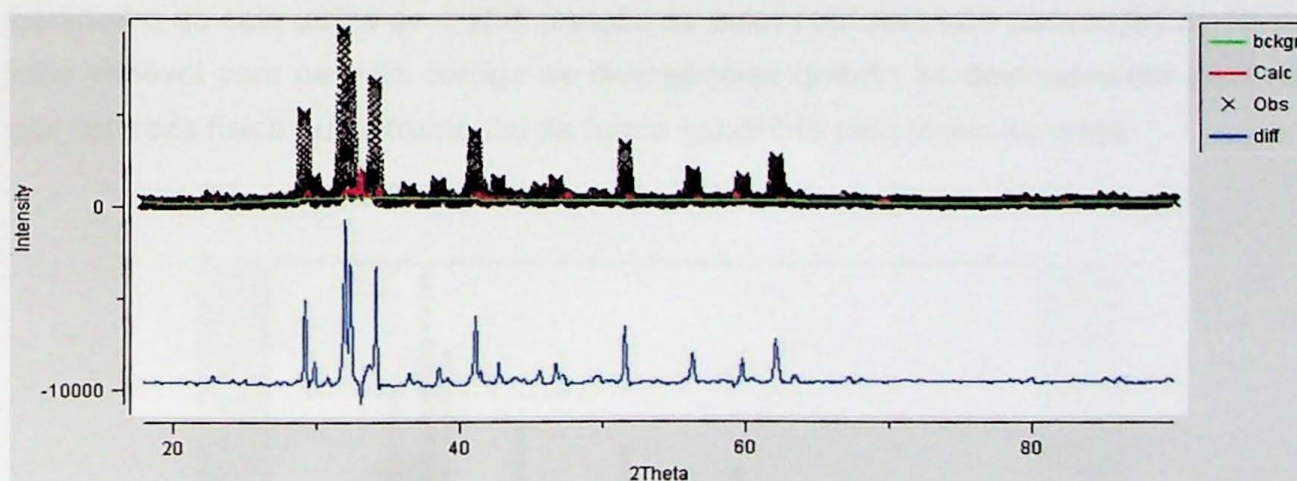


Figura 17: Evolução do perfil difratométrico após o refinamento da linha de base. O ajuste desta função é dado pela linha verde. $Rwp = 54,49\%$.

Segunda Etapa – Fator de escala

O fator de escala é refinado para todas as fases ao mesmo tempo, esta correção corresponde à proporção do difratograma calculado em relação ao padrão observado (figura 18).

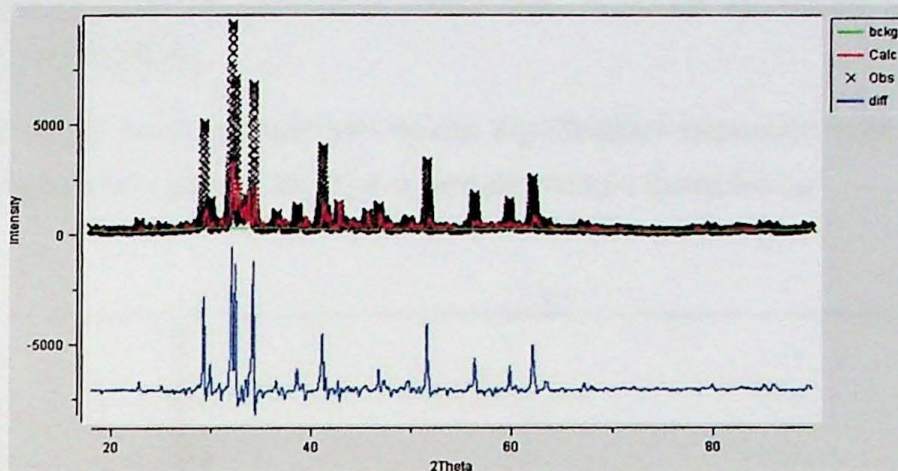


Figura 18: Evolução do perfil difratométrico após a primeira etapa de refinamento.
 $R_{wp} = 47,21\%$.

Terceira Etapa – Parâmetros de cela

Esta etapa consiste em um dos ajustes mais significativos, em que os picos de reflexão do calculado serão indexados ao padrão observado (figura 19). Aliado ao parâmetro de cela utiliza-se o *shift* (função de pico) com restrição para todas as fases, esta variável com permite corrigir as divergências quanto ao deslocamento causado por natureza física ou instrumental de forma igualitária para todas as fases.

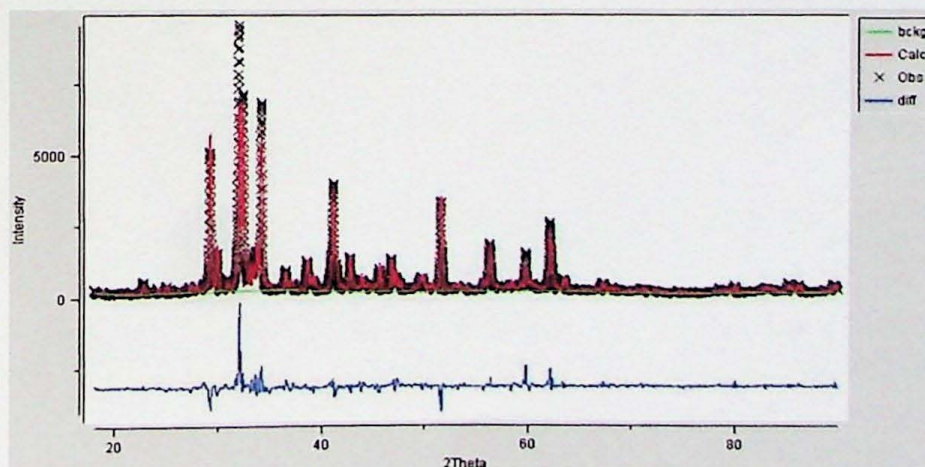


Figura 19: Evolução do perfil difratométrico após os parâmetros de célula e função shift do perfil. $R_{wp} = 14,74\%$ e $S^2 = 9,85$.

Quarta Etapa – Orientação Preferencial

A correção deste parâmetro foi realizada pela teoria dos harmônicos esféricos, basicamente esta teoria utiliza o grupo espacial do determinado composto e cria suas diversas probabilidades de planos preferenciais. A figura 20 ilustra o ajuste desta função no *software* GSAS.

Nesta etapa foi observado um ajuste significativo especialmente para a alita e com menor intensidade para a belita e o ferroaluminato tetracálcico.

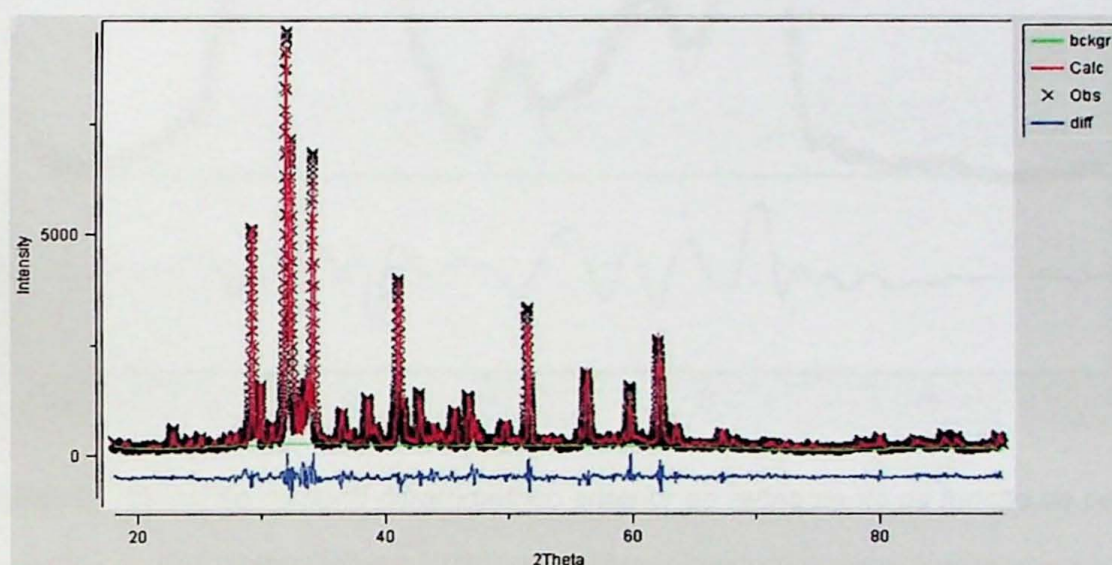


Figura 20: Evolução do perfil difratométrico após o refinamento da orientação preferencial.
 $R_{wp} = 10,9 \%$ e $S^2 = 5,42$.

Quinta Etapa – Função de perfil

A última etapa da estratégia consistiu no refinamento da função de pico através do ajuste nas equações: gaussiana e lorentziana; como demonstrado anteriormente a convolução destas equações é conhecida como pseudo-Voigt. Primeiramente refinaram-se as fases cristalinas: aluminato tricálcico e ferroaluminato tetracálcico, posteriormente ajustou as fases com maior proporção, alita e belita. As figuras 21 e 22 demonstram o ajuste das fases cristalinas C_3A e o C_4AF em detalhe.

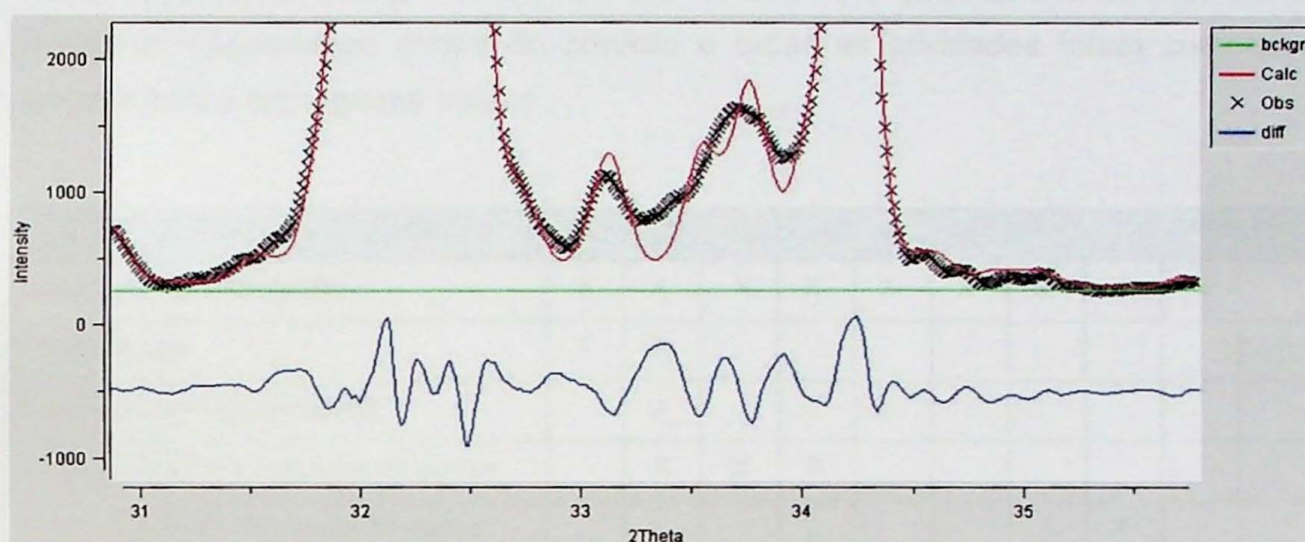


Figura 21: Evolução do perfil difratométrico anterior ao refinamento da função de perfil.

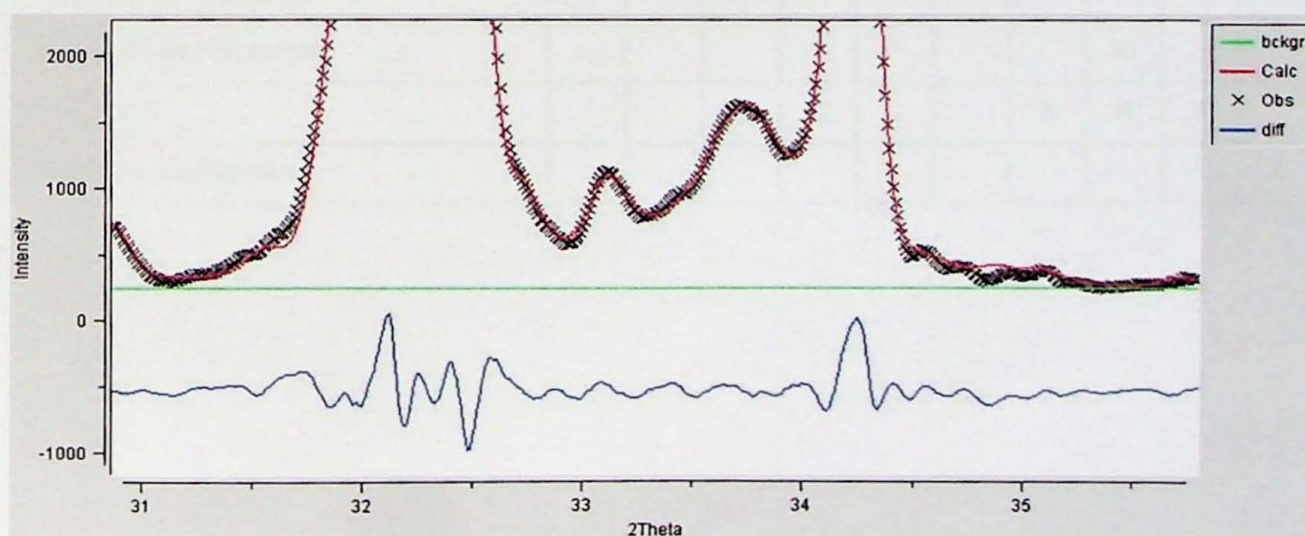


Figura 22: Evolução do perfil difratométrico com o refinamento da função de perfil. Após o ajuste desta etapa para todas as fases, $R_{wp} = 8,29\%$, $S_2 = 3,14$ e $R-F = 2,54\%$.

7. Desenvolvimento do trabalho

Durante o primeiro semestre, o presente trabalho de formatura concentrou-se nas técnicas de microscopia óptica, tanto em termos quantitativos como qualitativos. Para tal desenvolvimento foram confeccionadas seções polidas das amostras cedidas pela ABCP e posteriormente estas seções foram submetidas ao ataque químico.

No segundo semestre, o foco do trabalho foi direcionado para a difração de raios-X, tanto sua aquisição com o refinamento estrutural pelo método de Rietveld. O projeto se desenvolveu dentro do previsto e todas as atividades foram cumpridas como mostra o cronograma abaixo.

	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Levantamento Bibliográfico	X	X	X	X	X	X	X	X		
Projeto Inicial	X	X								
Petrografia e Fotomicrografia		X								
Análise Modal por contagem de pontos		X	X	X						
DRX – Rietveld – Aquisição de dados							X	X		
DRX – Rietveld – Integração de dados							X	X		
Relatório de Progresso					X	X				
Discussão de resultados								X		
Monografia							X	X	X	
Defesa da Monografia										X

8. Resultados Obtidos

A tabela 9 apresenta a comparação dos resultados quantitativos realizados na análise modal por microscopia óptica. Os dados referentes à contagem modal (ctg) estão em porcentagem em peso.

Tabela 9: Resultados das análises modais com as respectivas contagens para cada malha de amostragem.

Microscopia óptica		500 pontos				750 pontos				1000 pontos			
		1 ctg	2 ctg	3 ctg	média	1 ctg	2 ctg	3 ctg	média	1 ctg	2 ctg	3 ctg	média
Amostra A	C ₃ S	59,5	64,1	61,0	61,5	62,4	63,5	61,8	62,6	72,8	73,1	73,1	73,0
	C ₂ S	3,4	4,2	4,4	4,0	4,1	5,4	4,1	4,6	2,8	4,3	4,2	3,8
	C ₃ A	7,3	5,7	6,8	6,6	6,6	5,8	6,7	6,4	5,4	4,7	4,8	5,0
	C ₄ AF	23,2	18,3	21,9	21,1	21,2	18,5	21,3	20,3	17,9	15,9	16,1	16,6
	CaO	6,4	7,4	6,0	6,6	5,6	6,5	5,9	6,0	0,6	1,0	1,0	0,9
	MgO	0,2	0,2	0,0	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2	0,5	1,0	0,8	0,8
Amostra B	C ₃ S	65,6	66,6	62,1	64,7	65,1	65,8	63,3	64,7	73,3	71,2	73,6	72,7
	C ₂ S	2,0	1,8	1,2	1,7	2,1	1,6	1,6	1,8	1,4	2,3	1,0	1,6
	C ₃ A	8,3	8,5	10,0	9,0	9,0	9,3	10,0	9,4	8,1	8,0	7,5	7,9
	C ₄ AF	17,0	17,2	19,9	18,1	18,1	18,7	20,2	19,0	16,5	16,2	15,1	16,0
	CaO	6,6	5,6	6,8	6,4	5,2	4,4	4,9	4,9	0,7	1,8	2,1	1,5
	MgO	0,4	0,2	0,0	0,2	0,4	0,3	0,0	0,2	0,0	0,4	0,7	0,4
Amostra C	C ₃ S	55,4	57,6	57,0	56,7	61,1	64,1	66,9	64,0	66,4	62,8	61,9	63,7
	C ₂ S	22,2	21,5	19,2	21,0	18,7	16,1	15,3	16,7	17,9	23,5	21,9	21,1
	C ₃ A	5,0	4,1	5,4	4,8	4,2	3,9	3,7	3,9	4,0	3,3	3,5	3,6
	C ₄ AF	12,0	10,2	12,9	11,7	10,3	9,2	8,9	9,5	9,6	7,7	8,7	8,7
	CaO	3,4	6,1	4,0	4,5	4,3	5,5	2,8	4,2	1,0	0,4	1,7	1,1
	MgO	2,0	0,7	1,5	1,4	1,3	1,2	2,3	1,6	1,1	2,2	2,3	1,9
Amostra D	C ₃ S	55,8	58,5	57,1	57,1	58,2	58,4	59,3	58,6	64,1	69,3	60,1	64,5
	C ₂ S	19,7	17,1	16,5	17,8	18,5	14,3	15,7	16,2	15,8	11,8	17,2	14,9
	C ₃ A	2,2	2,4	2,4	2,3	2,2	2,7	2,2	2,4	2,2	2,3	2,4	2,3
	C ₄ AF	14,2	15,6	16,0	15,3	14,2	17,8	14,1	15,4	14,8	14,5	15,5	14,9
	CaO	8,0	6,4	8,0	7,5	6,7	6,7	8,6	7,3	2,9	2,2	4,5	3,2
	MgO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,3	0,2
Amostra E	C ₃ S	57,5	57,0	59,3	57,9	55,7	61,7	62,7	60,0	71,0	70,8	69,7	70,5
	C ₂ S	14,3	14,3	12,9	13,8	19,2	14,0	11,8	15,0	13,8	10,7	11,3	11,9
	C ₃ A	9,7	9,7	12,0	10,5	8,9	7,4	7,0	7,8	5,0	7,1	6,1	6,1
	C ₄ AF	5,5	5,6	3,4	4,8	5,2	4,3	4,2	4,6	3,0	4,1	3,6	3,6
	CaO	2,4	4,5	3,8	3,6	3,5	5,0	5,3	4,6	0,0	0,0	0,2	0,1
	MgO	10,5	9,0	8,7	9,4	7,5	7,6	9,1	8,1	7,2	7,3	9,1	7,9

A tabela 10 apresenta os resultados quantitativos referentes ao refinamento pelo método de Rietveld com os dados das configurações DRX-I e DRX-II, as médias das 3 malhas de amostragem e as frações obtidas pelo cálculo potencial de Bogue utilizando as análises químicas cedidas pela ABCP das respectivas amostras deste projeto. Os dados referentes ao Bogue, contagem modal e o DRX apresentam peso em % como unidade.

Tabela 10: Resultados quantitativos referentes ao cálculo potencial de Bogue, médias das 3 malhas de amostragem e refinamento de Rietveld com a técnica DRX nas configurações DRX – I e DRX – II. (-) abaixo do limite de detecção do raios-X, em torno de 2,0 %.

	Fases cristalinas	Microscopia óptica			Bogue	DRX - I	DRX - II
		500 pontos	750 pontos	1000 pontos			
		média	média	média			
Amostra A	C ₃ S	61,5	62,6	73,0	63,9	76,8	75,8
	C ₂ S	4,0	4,6	3,8	10,1	3,7	4,8
	C ₃ A	6,6	6,4	5,0	6,9	5,6	4,5
	C ₄ AF	21,1	20,3	16,6	12,4	16,0	14,8
	CaO	6,6	6,0	0,9	0,8	-	-
	MgO	0,1	0,2	0,8	0,5	-	-
Amostra B	C ₃ S	64,7	64,7	72,7	66,8	76,5	78,2
	C ₂ S	1,7	1,8	1,6	7,5	4,0	4,2
	C ₃ A	9,0	9,4	7,9	6,2	5,0	4,3
	C ₄ AF	18,1	19,0	16,0	11,8	14,4	13,2
	CaO	6,4	4,9	1,5	1,4	-	-
	MgO	0,2	0,2	0,4	0,4	-	-
Amostra C	C ₃ S	56,7	64,0	63,7	60,9	64,3	65,2
	C ₂ S	21,0	16,7	21,1	14,3	17,5	17,5
	C ₃ A	4,8	3,9	3,6	4,9	3,6	3,2
	C ₄ AF	11,7	9,5	8,7	9,3	9,5	10,2
	CaO	4,5	4,2	1,1	1,1	-	-
	MgO	1,4	1,6	1,9	1,8	5,1	3,6
Amostra D	C ₃ S	57,1	58,6	64,5	56,6	69,3	67,1
	C ₂ S	17,8	16,2	14,9	17,8	13,1	14,4
	C ₃ A	2,3	2,4	2,3	7,5	2,1	2,2
	C ₄ AF	15,3	15,4	14,9	10,6	15,5	16,2
	CaO	7,5	7,3	3,2	2,8	-	-
	MgO	0,0	0,1	0,2	0,0	-	-
Amostra E	C ₃ S	57,9	60,0	70,5	64,3	60,1	61,9
	C ₂ S	13,8	15,0	11,9	8,3	16,1	15,4
	C ₃ A	10,5	7,8	6,1	8,1	6,9	7,3
	C ₄ AF	4,8	4,6	3,6	6,9	6,8	7,4
	CaO	3,6	4,6	0,1	0,8	-	-
	MgO	9,4	8,1	7,9	4,9	9,8	11,0

Devido ao número amostral ser muito pequeno, dados estatísticos como desvio padrão e média aritmética representam valores de pouca significância. Assim, os gráficos a seguir foram baseados em um intervalo de confiança com 95% de confiabilidade. Ao contrário da estimativa pontual, este intervalo também conhecido como *estimativa intervalar*, consiste na interpretação através de uma faixa de valores para estimar o verdadeiro parâmetro (TRIOLA, 2005). Por exemplo, se fosse realizada uma nova contagem na malha de 500 pontos seguindo os mesmos critérios, a chance dessa contagem estar dentro do intervalo de confiança é de 95%. Todos os intervalos de confiança foram criados pelo *software* MINITAB.

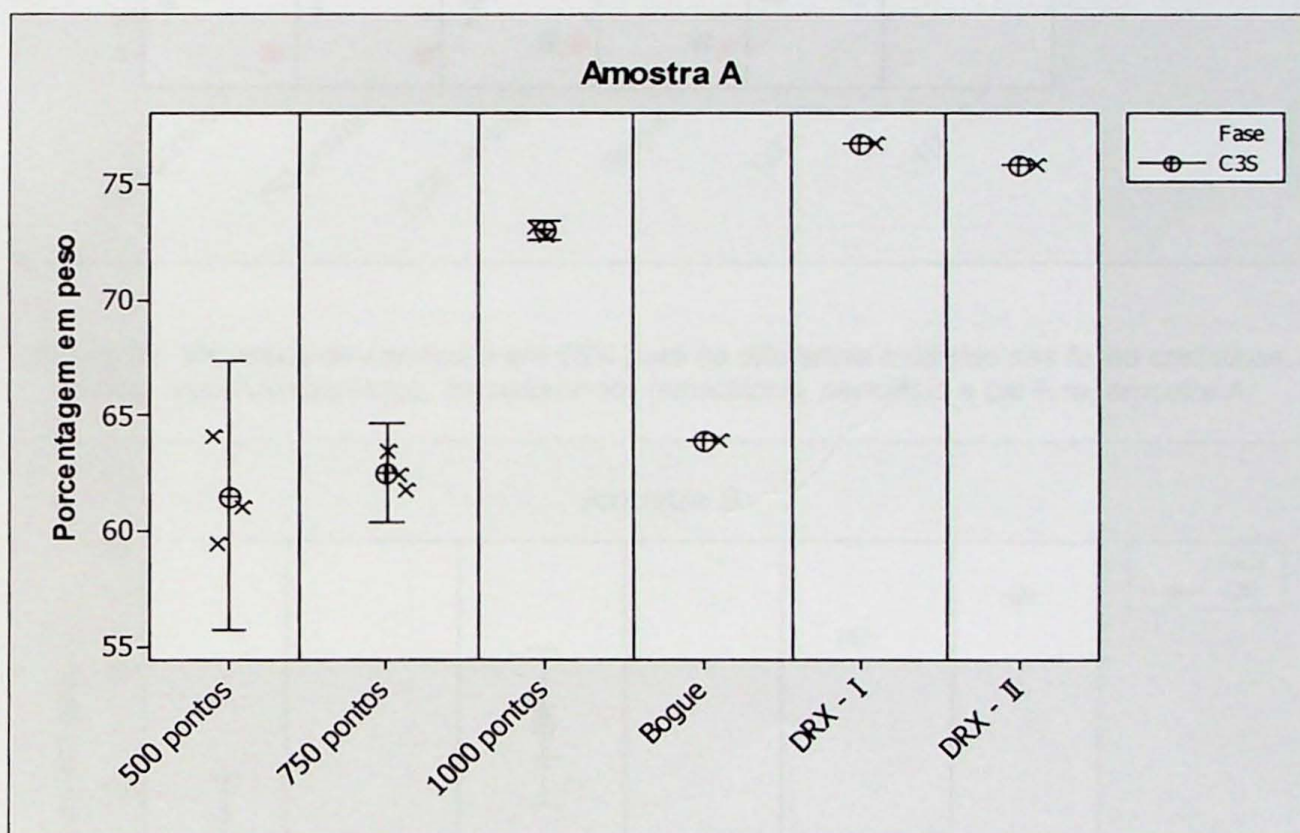


Figura 23: Intervalos de confiança em 95% para os diferentes métodos na fase cristalina alita, amostra A.

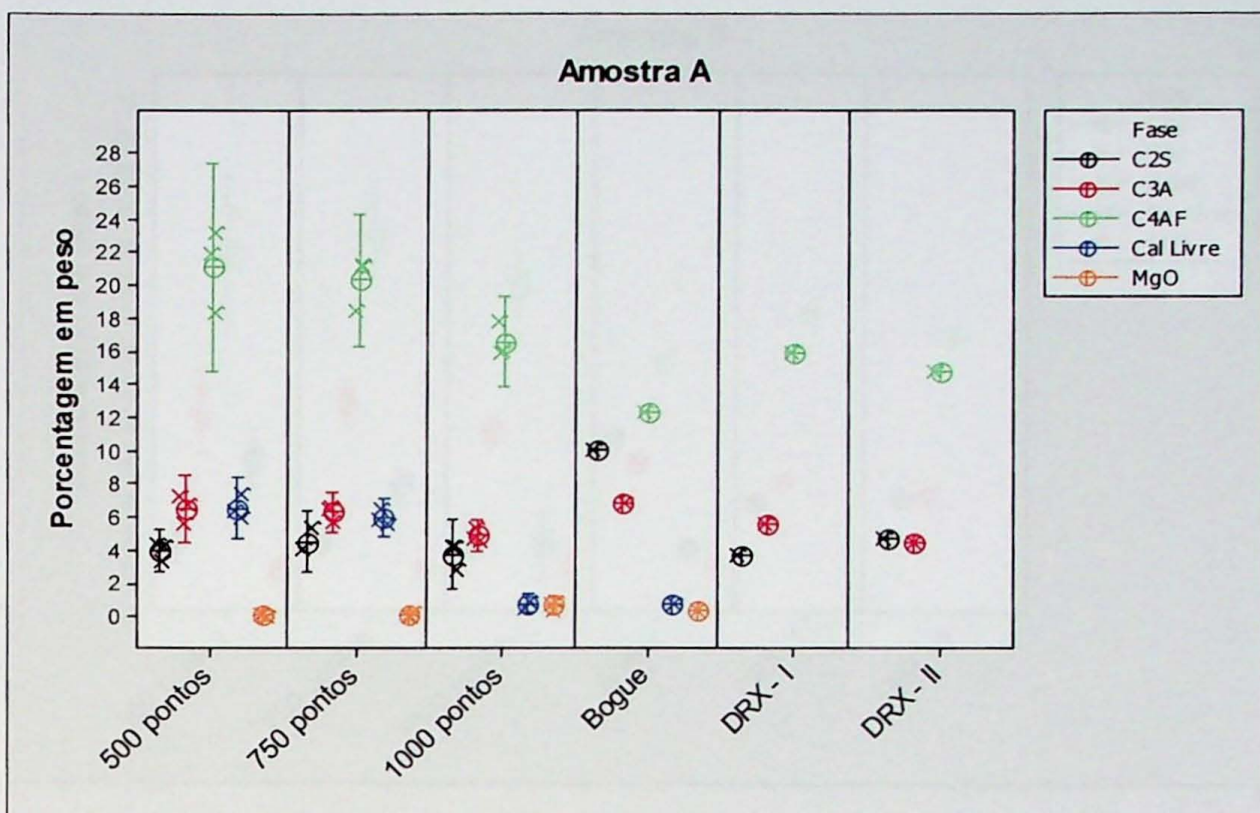


Figura 24: Intervalos de confiança em 95% para os diferentes métodos nas fases cristalinas: belita, aluminato tricálcico, ferroaluminato tetracálcico, periclásio e cal livre, amostra A.

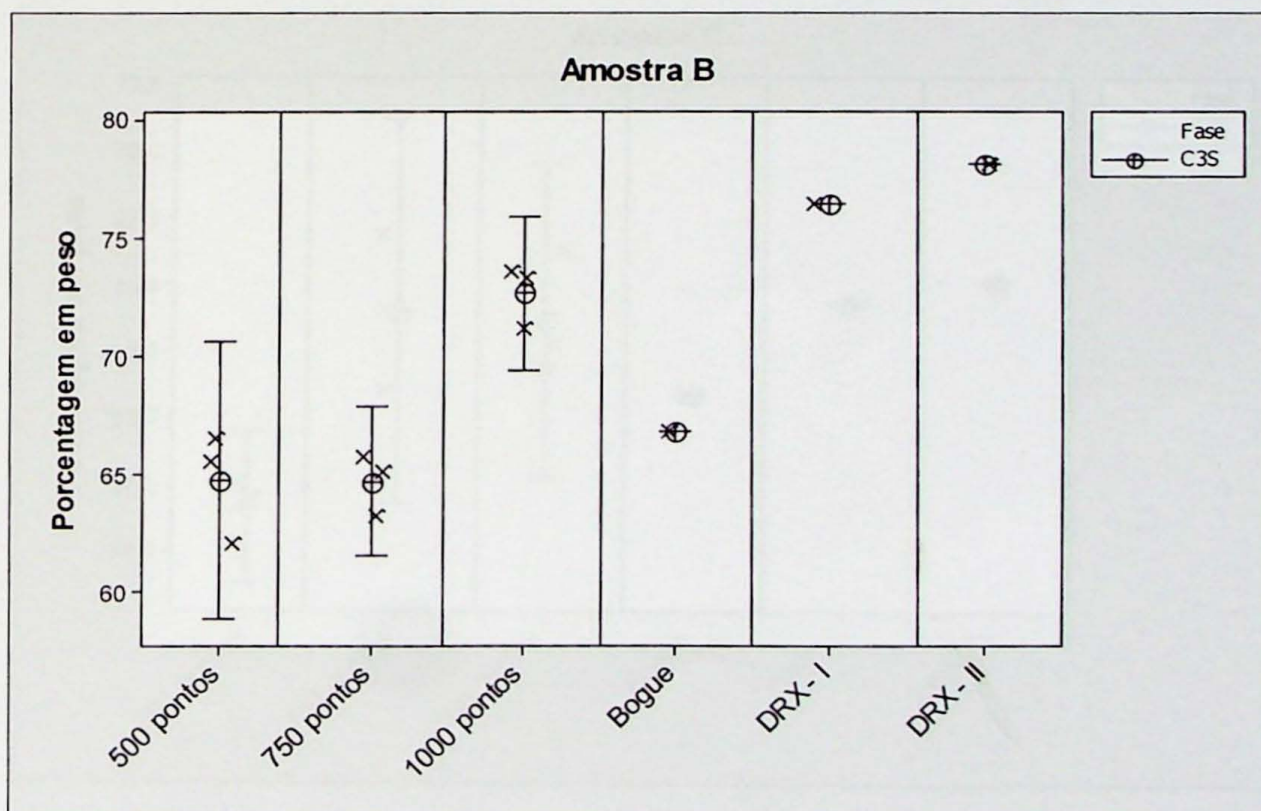


Figura 25: Intervalos de confiança em 95% para os diferentes métodos na fase cristalina alita, amostra B.

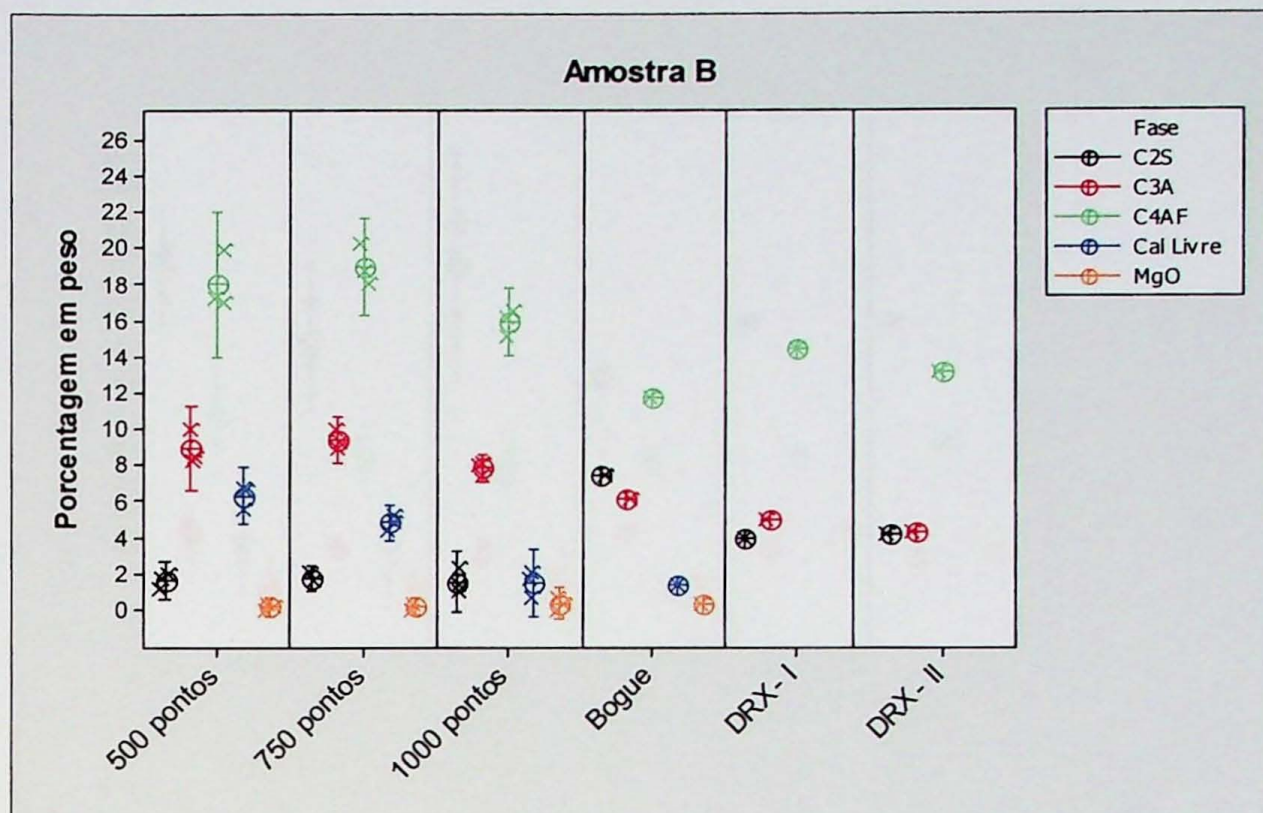


Figura 26: Intervalos de confiança em 95% para os diferentes métodos nas fases cristalinas: belita, aluminato tricálcico, ferroaluminato tetracálcico, periclásio e cal livre, amostra B.

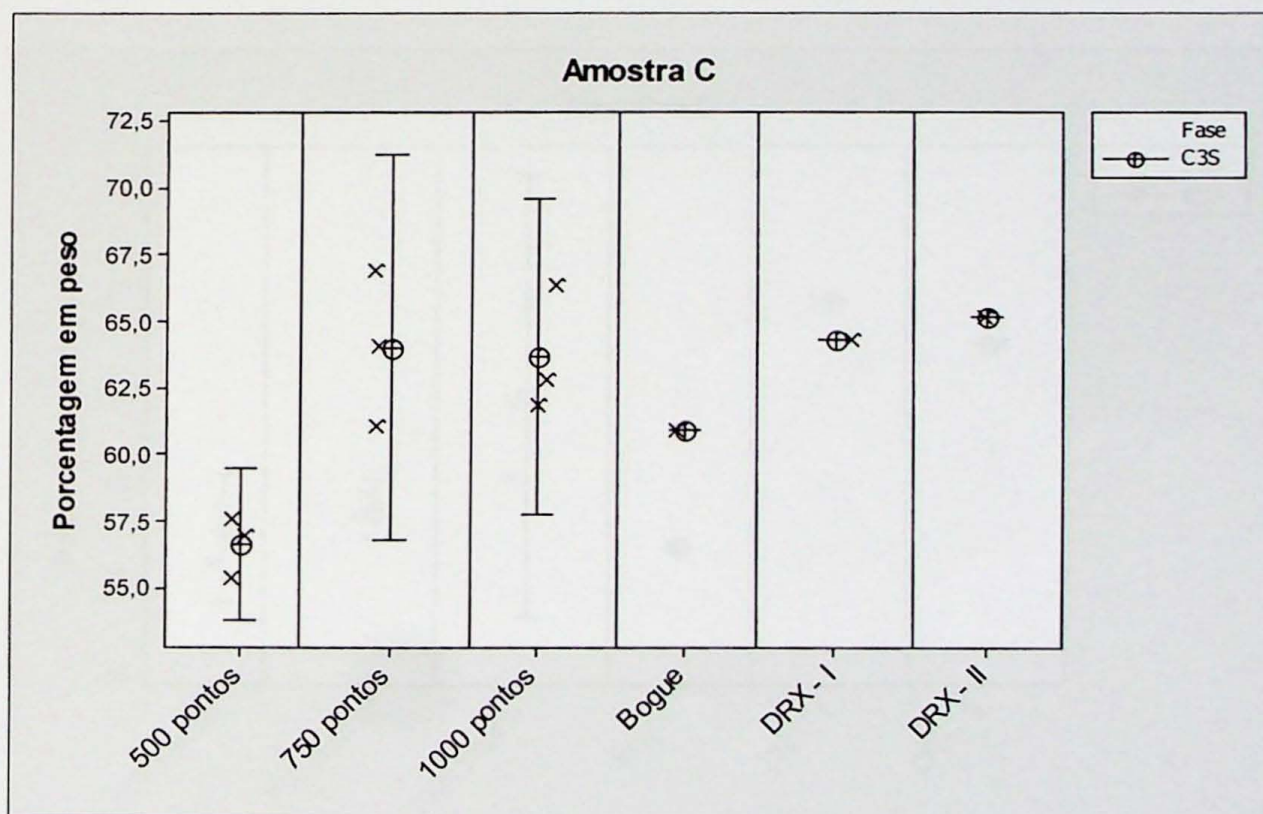


Figura 27: Intervalos de confiança em 95% para os diferentes métodos na fase cristalina alita, amostra C.

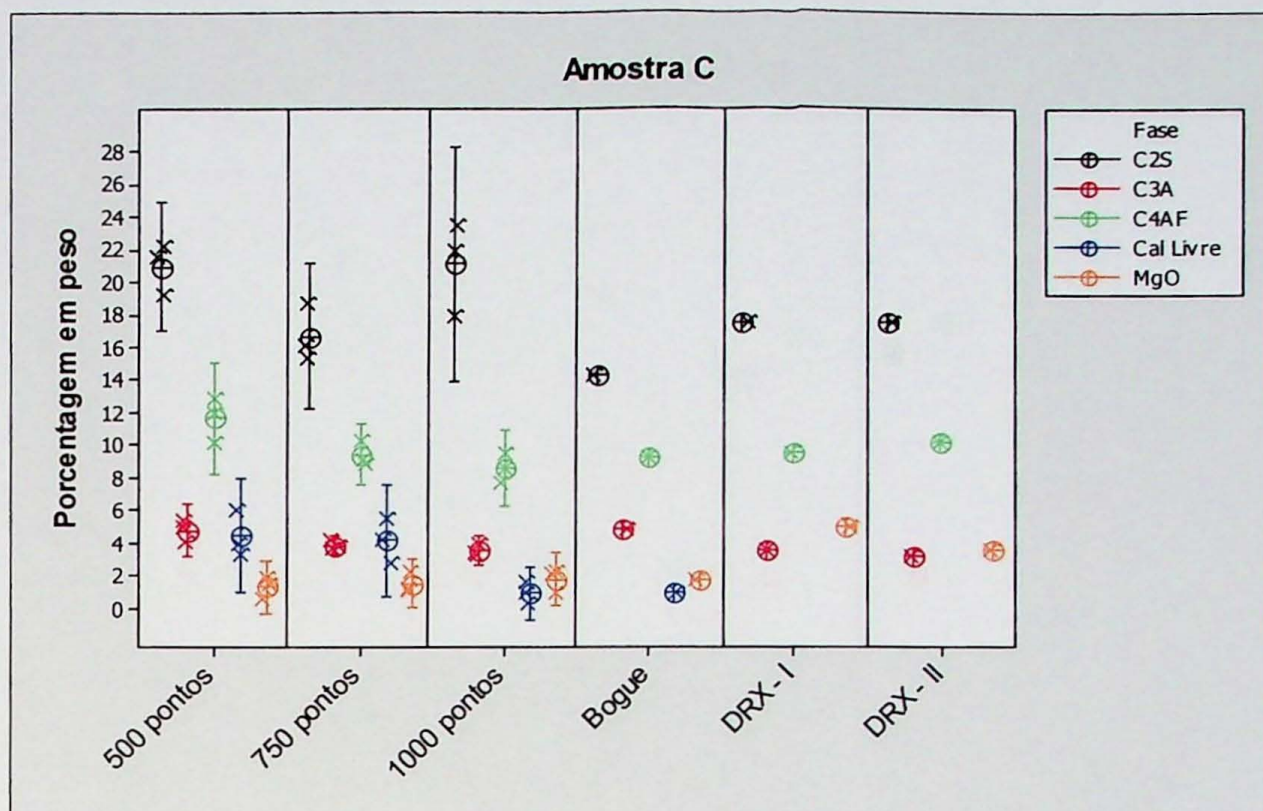


Figura 28: Intervalos de confiança em 95% para os diferentes métodos nas fases cristalinas: belita, aluminato tricálcico, ferroaluminato tetracálcico, periclásio e cal livre, amostra C.

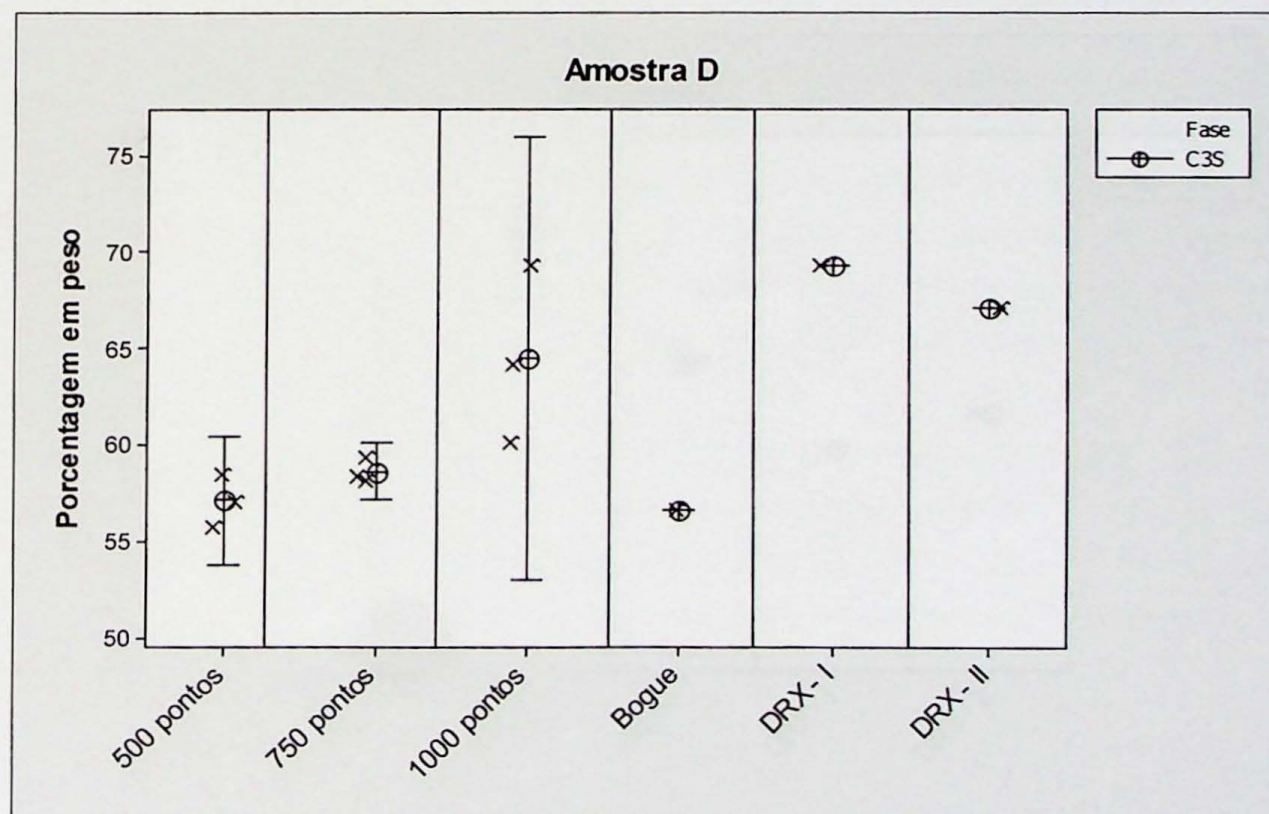


Figura 29: Intervalos de confiança em 95% para os diferentes métodos na fase cristalina alita, amostra D.

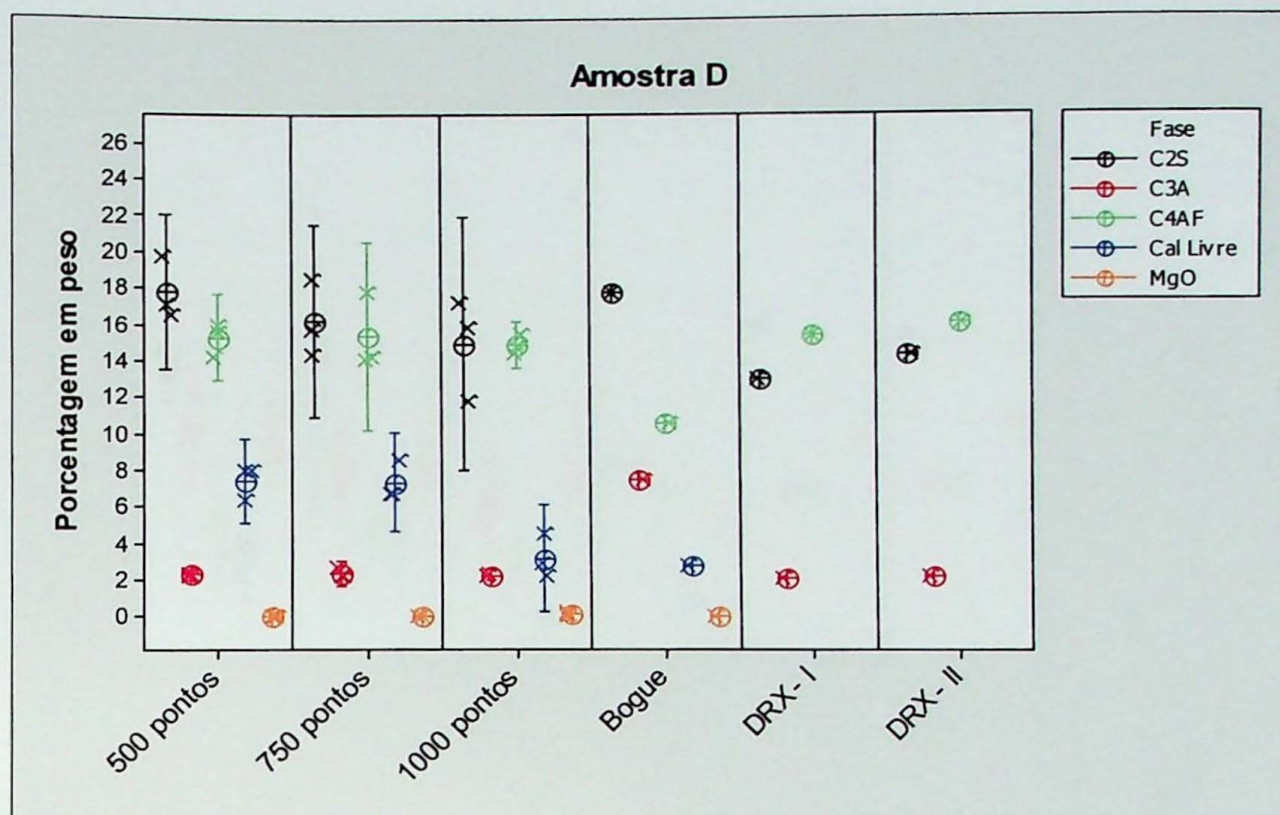


Figura 30: Intervalos de confiança em 95% para os diferentes métodos nas fases cristalinas: belita, aluminato tricálcico, ferroaluminato tetracálcico, periclásio e cal livre, amostra D.

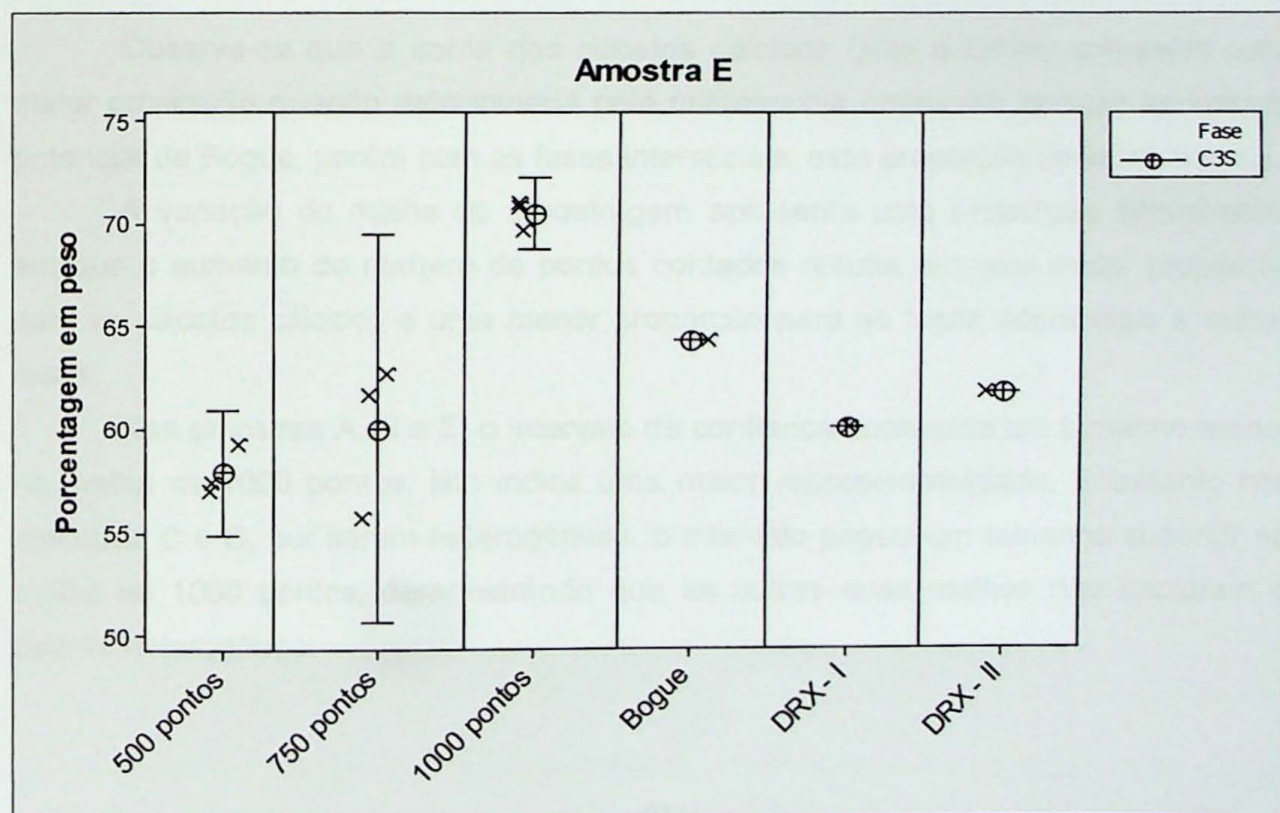


Figura 31: Intervalos de confiança em 95% para os diferentes métodos na fase cristalina alita, amostra E.

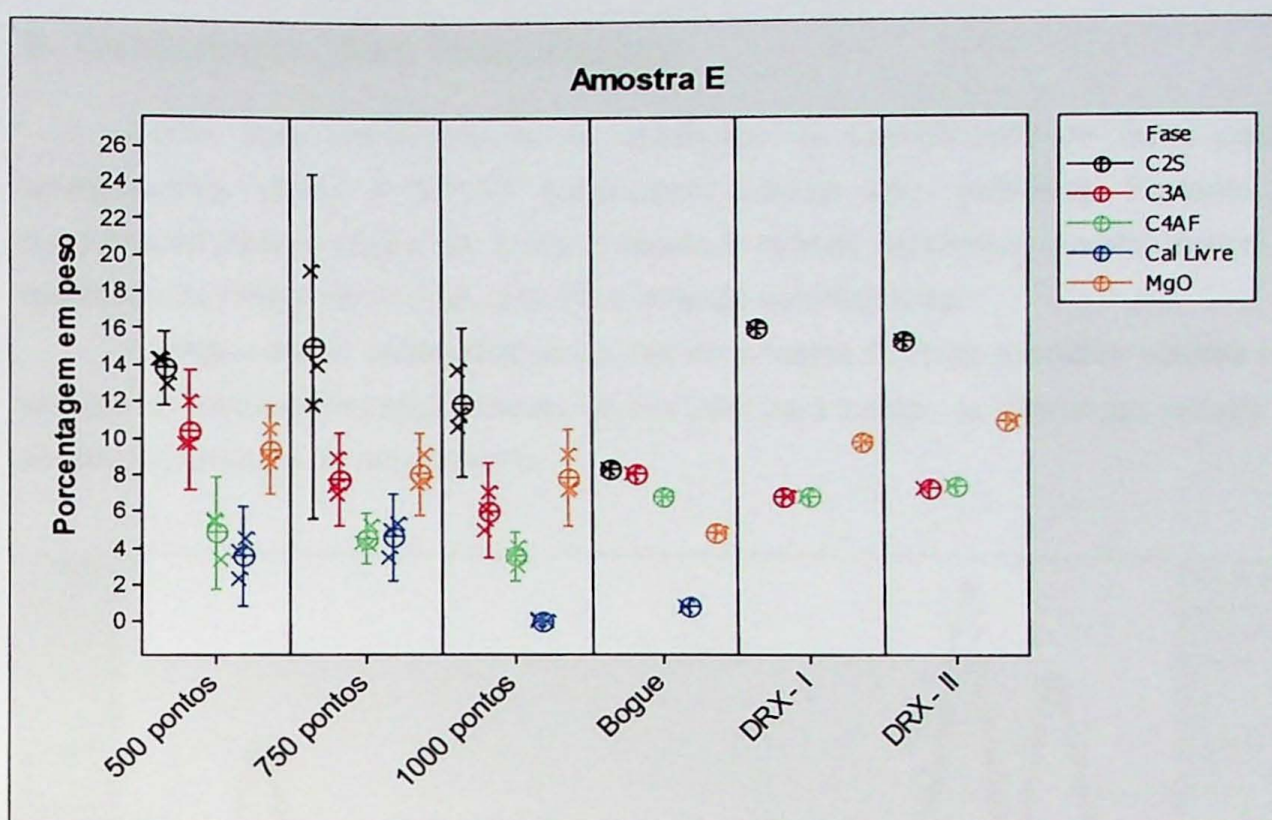


Figura 32: Intervalos de confiança em 95% para os diferentes métodos nas fases cristalinas: belita, aluminato tricálcico, ferroaluminato tetracálcico, periclásio e cal livre.

Observa-se que a soma dos silicatos cálcicos (alita e belita) apresenta uma maior proporção quando determinada pela microscopia óptica em relação ao cálculo potencial de Bogue, porém com as fases intersticiais, esta proporção se torna inversa.

A variação da malha de amostragem apresenta uma proporção semelhante, em que o aumento do número de pontos contados resulta em uma maior proporção para os silicatos cálcicos e uma menor proporção para as fases intersticiais e outras fases.

Nas amostras A, B e E, o intervalo de confiança apresenta um tamanho menor na malha de 1000 pontos, isto indica uma maior representatividade. Entretanto nas amostras C e D, por serem heterogêneas, o intervalo possui um tamanho superior na malha de 1000 pontos, demonstrando que as outras duas malhas não captaram o padrão heterogêneo.

9. Discussão dos Resultados

Como visto anteriormente, os resultados da quantificação de fases pelas configurações DRX-I e DRX-II apresentam valores bem próximos. Portanto a comparação destes dados em termos visuais e índices estatísticos podem avaliar a qualidade do refinamento e se possível o alcance da otimização.

A seguir serão apresentadas figuras da amostra C como exemplo, obtidas no término do refinamento pelo método de Rietveld para ilustrar as diferenças visuais e avaliar a qualidade do refinamento.

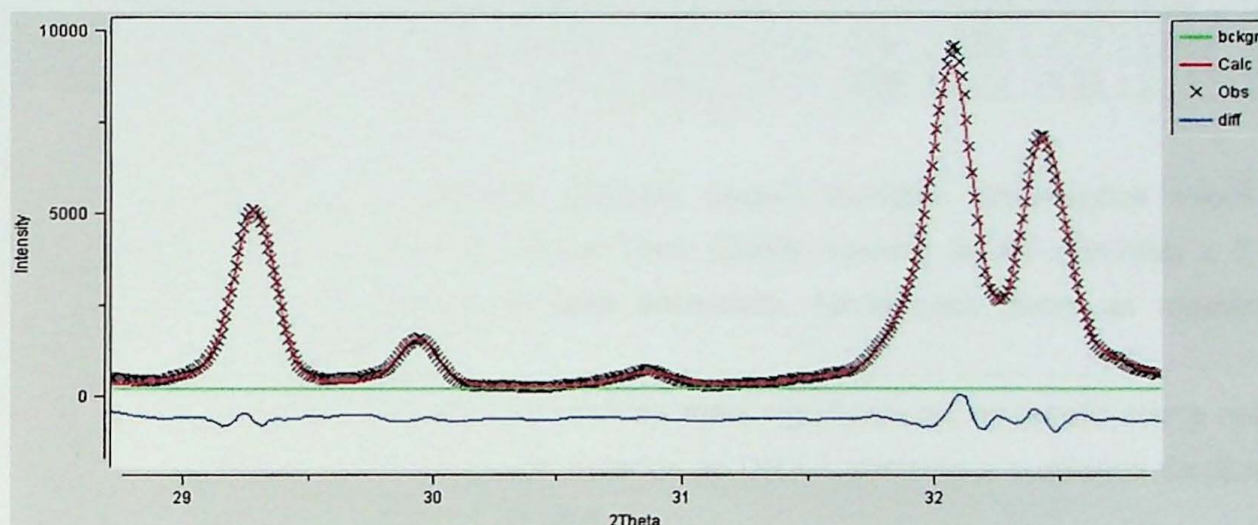


Figura 33: Perfil difratométrico da amostra C com a aquisição de dados do DRX-I.

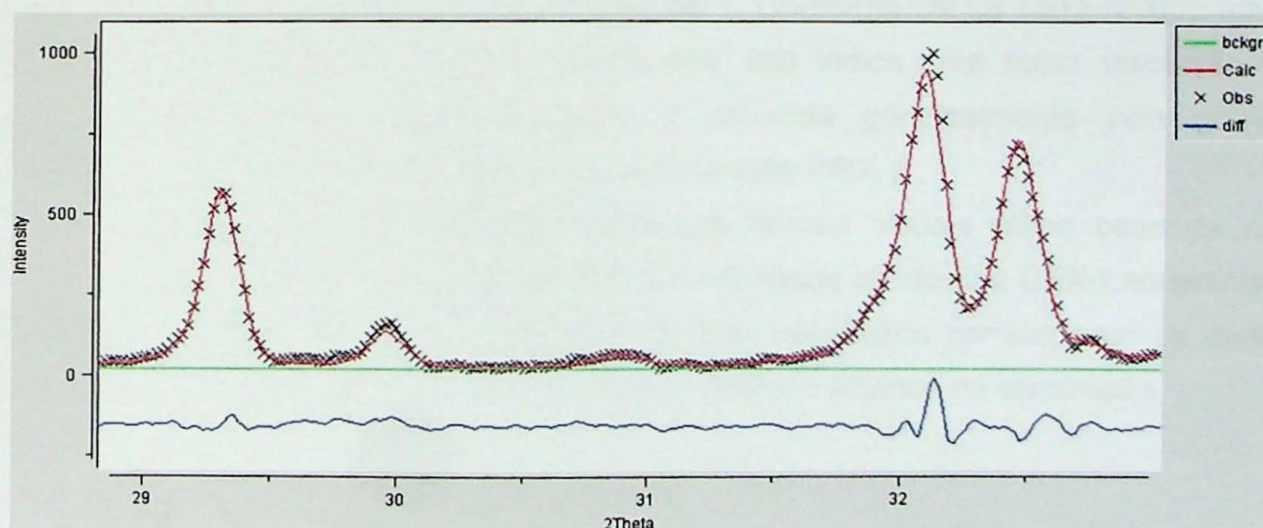


Figura 34: Perfil difratométrico da amostra C com a aquisição de dados do DRX-II.

No DRX-II pode se observar que a linha azul possui contornos serrilhados durante toda sua extensão, isto indica uma baixa resolução na aquisição dos dados.

Outro fator para a avaliação da qualidade de refinamento é através dos parâmetros estatísticos. A tabela 11 apresenta estes parâmetros para todas as amostras analisadas.

Tabela 11: Parâmetros Estatísticos R_{wp} (resíduo do perfil ponderado), R_F (resíduo do fator de estrutura) e S (goodness of fit) para todas as amostras nas duas configurações do DRX.

Configuração do DRX	Amostra A		Amostra B		Amostra C		Amostra D		Amostra E	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
R_{wp} (%)	9,44	12,01	10,34	13,19	8,29	14,58	10,03	13,04	9,82	10,99
R_F (%)	4,01	3,40	3,90	3,83	2,53	2,95	2,92	2,71	2,83	2,94
S	1,97	0,82	2,19	0,92	1,70	0,98	2,13	0,91	2,14	0,78

Os parâmetros estatísticos também podem fornecer informações sobre a qualidade dos dados. Segundo De La Torre (2003), valores de R_F inferiores a 5 % indicam que o modelo estrutural está adequado, neste caso todas as amostras possuem modelo adequado.

O R_{wp} é considerado um dos índices mais significativos, na tabela acima nota-se que os menores índices estão associados ao DRX-I, portanto a qualidade do ajuste é superior do que em relação ao DRX-II.

O S representa a razão entre R_{wp}/R_{exp} , ou seja, a razão entre o resíduo ponderado (R_{wp}) e o resíduo teórico mínimo esperado para o difratograma (R_{exp}). Em casos ideais este valor deve estar próximo de 1. Conforme De La Torre (2003), um S menor que 1 indica que o R_{exp} é muito alto, isto indica uma baixa resolução na aquisição dos dados. Esta afirmação é causada principalmente pela grande interferência de ruídos na linha base da configuração DRX-II.

Após analisar as diferenças tanto em termos visuais como baseada nos parâmetros estatísticos, pode-se concluir que os dados obtidos no DRX-I apresentam uma maior reprodutibilidade. Entretanto torna-se necessário correlacionar os dados quantitativos obtidos por DRX-I e DRX-II para avaliar o alcance da otimização.

Correlação entre os métodos quantitativos

Através dos dados quantitativos obtidos pela microscopia óptica, cálculo potencial de Bogue e o refinamento de Rietveld criaram-se gráficos de correlação entre os diferentes métodos (*Figuras 35, 36 e 37*). Na contagem modal por microscopia óptica foi utilizada a malha de 1000 pontos e no refinamento pelo método

Rietveld foi utilizada a configuração DRX-I. Em ambos os casos, estas configurações apresentaram uma maior confiabilidade.

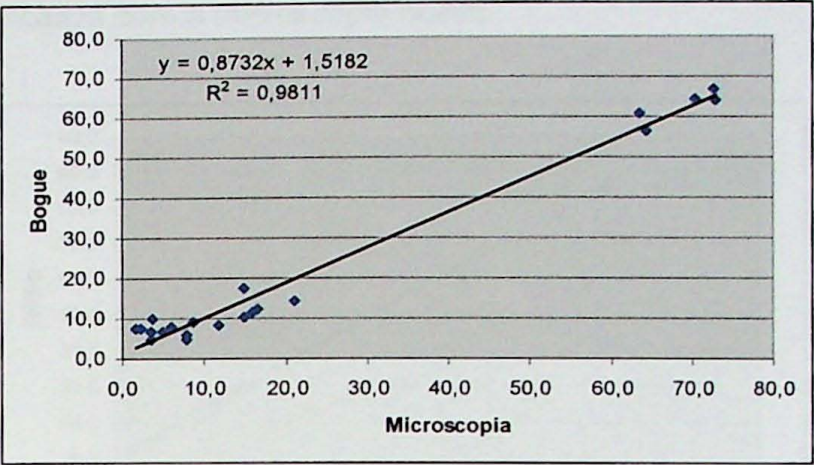


Figura 35: Correlação entre a microscopia e o cálculo potencial de Bogue.

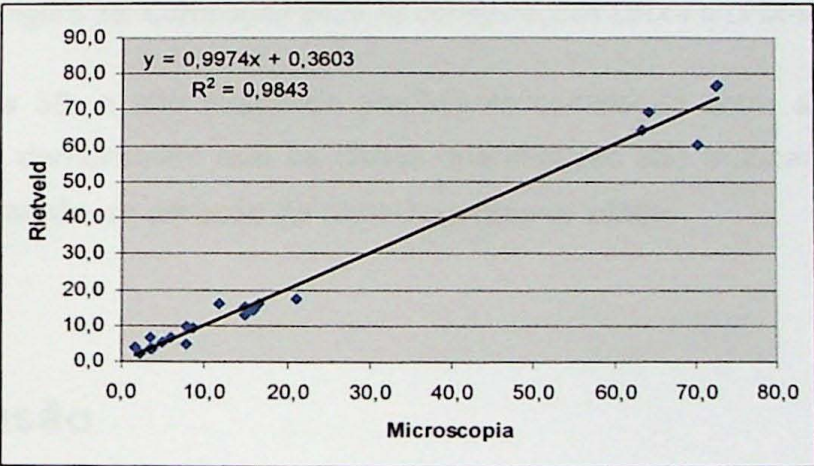


Figura 36: Correlação entre a microscopia e o método de Rietveld com DRX-I.

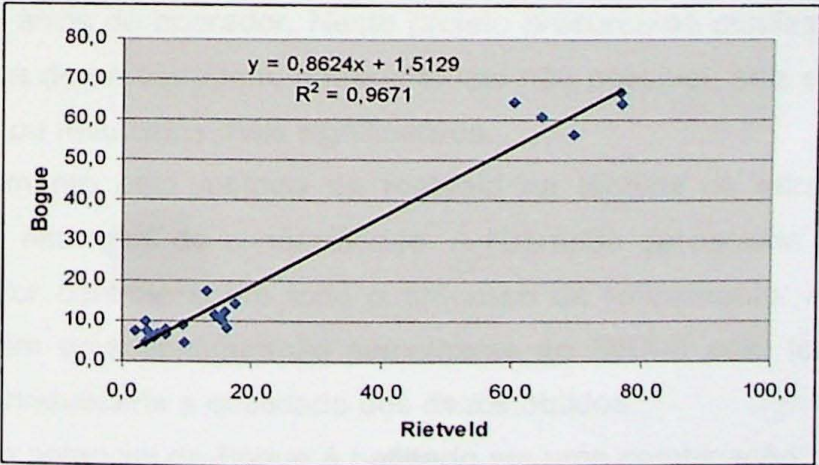


Figura 37: Correlação entre o cálculo potencial de Bogue e o método de Rietveld com DRX-I.

A partir destes gráficos e observando o coeficiente de correlação (R^2), pode-se dizer que o método de Rietveld possui uma maior correlação com a contagem modal por microscopia óptica. O cálculo potencial de Bogue também apresenta uma correlação significativa com a microscopia óptica.

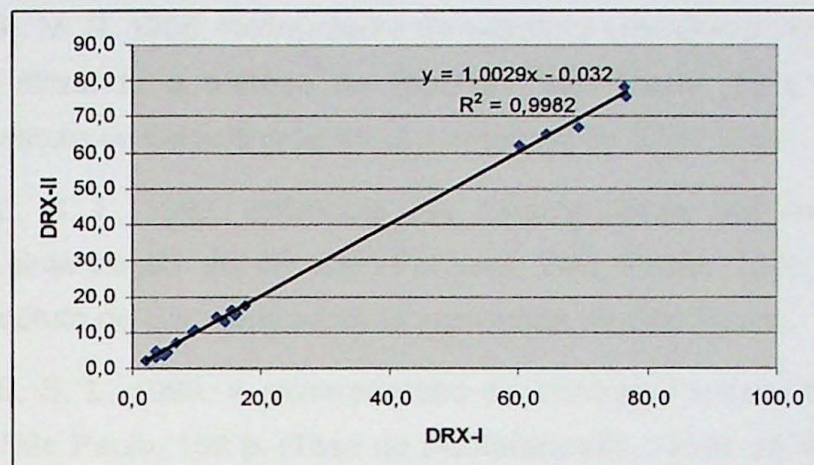


Figura 38: Correlação entre as configurações DRX-I e DRX-II.

Na figura 38, o alto índice do coeficiente correlação entre as configurações DRX-I e DRX-II demonstram que os dados quantitativos são praticamente análogos. Portanto a otimização da difração de raios-X tornou-se válida.

10. Conclusão

A análise modal por microscopia óptica é considerada uma das técnicas mais tradicionais e representativas, porém o uso desse método leva um tempo considerável e está sujeito a erros do operador. Neste projeto procurou-se otimizar o tempo gasto variando a malha de amostragem, entretanto isto não possível, pois a malha de 1000 pontos apresentou resultados mais significativos.

O refinamento pelo método de Rietveld na técnica de difração de raios-X demonstrou um alto nível de confiabilidade. A liberdade de escolha dos parâmetros permite um maior controle sobre todo o processo de refinamento. A otimização foi alcançada, porém uma configuração semelhante ao DRX-II com tempo de 5s por passo angular enriqueceria a qualidade dos dados obtidos.

O cálculo potencial de Bogue é baseado em uma combinação perfeita entre os óxidos e uma temperatura irreal de clínquerização, apesar de os dados quantitativos, principalmente nas fases intersticiais serem próximos dos outros métodos, este cálculo estequiométrico apresenta a maior margem de erro em relação aos outros métodos.

11. Referências bibliográficas

BOGUE, R. H. 1947. *The Chemistry of portland cement*. New York: Reinhold Publishing, 572p.

CARVALHO, F. M. S. 1996. Refinamento da estrutura cristalina de quartzo, coríndon e criptomelana utilizando o método de Rietveld. São Paulo, 73 p. (Dissertação de Mestrado – 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).

CENTURIONE, S. L. 1999. A mineralização do clínquer Portland e seus benefícios tecnológicos. São Paulo, 156 p. (Tese de Doutorado – Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo).

COLVILLE, A. A.; GELLER, S. 1971. The crystal structure of brownmillerite $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_6$. *Acta Crystallogr., Section B*, V.27, p. 2311-2315.

CULLITY, B. D. 1967. *Elements X-ray diffraction*. 3.ed. Addison Wesley Publishing Co., Inc., New York, 555 p.

De La Torre, M. de los A. G. 2003. Estúdio de cimentos y materiales relacionados por el método de Rietveld. Málaga, Espanha, 285 p. (Tese de Doutorado – Faculdade de Ciências da Universidade de Málaga).

DNPM, 2006. Departamento Nacional de Produção Mineral. *Sumário Mineral de 2005*. Disponível em: <www.dnpm.gov.br> Acessado em: 30 mar. 2006.

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, 152 p. (Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica da USP).

GOBBO, L. A. 2003. Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld. São Paulo, 157 p. (Dissertação de Mestrado – Instituto de Geociências da USP).

GOLOVASTIKOV, R.; MATVEEVA, R. G.; BELOV, N. V. 1975. Crystal structure of the tricalcium silicate $3\text{Ca} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$. *Sov. Phys. Crystallogr.*, V.20, p. 441-445.

IL'INETS, A. M.; MALINOVSKII, Y.; NEVSKII, N. N. 1985. Crystal Structure of Rhombohedral Modification of Tricalcium Silicate, Ca_3SiO_5 . *Sov. Phys. Dokl.*, V. 30, p. 191-192.

- JACKSON, P. J. 1998. Portland Cement: Classification and Manufacture. In: HEWLETT, P. C. 4ed. *Lea's chemistry of cement and concrete.*, Oxford: Butterworth-Heinemann, p. 25-94.
- JEFFERY, J. W. 1952. The crystal structure of tricalcium silicate. *Acta Crystallographica*. V. 5, p. 26-35.
- JENKINS, R.; SNYDER, R. L. 1996. Introduction to X-ray Powder Diffractometry. A Wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons, Inc. V. 138, 400 p.
- KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. 1974. X-ray diffraction procedure for polycrystalline and amorphous materials. 2.ed. John Wiley & Sons, 996p.
- LARSON, A. J.; VON DREELE, R. B. 2000 General Structure Analysis System (GSAS). Disponível em: <<http://www.ncnr.nist.gov/xtal/software/gsas.html>> Acessado em: 7 abr. 2006.
- MONDAL, P.; JEFFERY, J. W. 1975. The Crystal Structure of Tricalcium Aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. *Acta Crystallogr., Section B*, V. 31, p. 689-697.
- MUMME, W. G.; HILL, R. J.; BUSHNELL, G. W.; SEGNET, E. R. 1995. Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases. *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie*, V.168, p. 35-68.
- NATTA, G.; PASSERINI, L. 1929. Soluzioni solide, isomorfismo e simmorfismo tra gli ossidi dei metalli bivalenti. - 1. Sistemi: CaO-CdO , CaO-MnO , CaO-CoO , CaO-NiO , CaO-MgO . *Gazzetta Chimica Italiana*, V. 29, p. 129-154.
- NEUBAUER, J.; MEYER, H. W.; PÖLLMANN, H. 1997. Quantitative X-ray analysis of OPC clínquer by Rietveld refinement. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 10, Proceedings...p.569-580.
- NISHI, F.; TAKEUCHI, Y. 1984. The Rhombohedral structure of tricalcium silicate at 1200°C. *Z. Kristallographie*, N. 168, p. 197-212.
- NISHI, F.; TAKEUCHI, Y.; MAKI, I. 1985. Tricalcium silicate, $\text{Ca}_3\text{O}(\text{SiO}_4)$: The monoclinic superstructure. *Z. Kristallographie*, N. 172, p. 297-314.
- PAIVA-SANTOS, C. de O. 2001. Apostila: Aplicações do método de Rietveld. Instituto de Química da UNESP. 50 p.
- RIETVELD, H. M. 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures refinement. *Acta Crystallographica*. V.22, p.151-152.

SASAKI, S.; FUJINO, K.; TAKEUCHI, Y. 1979. X-ray determination of electron-density distributions in oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and atomic scattering factors of their constituent atoms. *Proceedings of the Japan Academy*, V.55, p. 43-48.

TAYLOR, H. F. W. 1997. *Cement Chemistry*. 2ed. London, Academic Press Limited. 470 p.

TOBY B. H. 2001. Editor Graphical User Interface for GSAS (EXPGUI). Disponível em: <http://www.ncnr.nist.gov/xtal/software/gsas.html> , Acessado em: 7 abr. 2006.

TRIOLA, M. 2005. *Introdução a Estatística*. Nona edição, LTC EDITORA. 650 p.

VAN DER PLAS, L.; TOBI, A. C. 1965. A chart for judging the reliability of point counting results. *American Journal of Science*, v.263, January 1965, p. 87-90.

ANEXOS

ANEXOS

Anexo 1

Parâmetros estruturais

Parâmetros estruturais do C_3S monoclinico (Nishi, 1985)

Número	Elemento	Nome	Valência	X	Y	Z	Fator de Ocupação
1	Ca	Ca1	+2	0.0075(8)	0.00000	0.0090(12)	0.50000
2	Ca	Ca2	+2	0.0024(8)	0.00000	0.0056(12)	0.50000
3	Ca	Ca3	+2	0.6672(3)	0.00000	0.1751(6)	0.50000
4	Ca	Ca4	+2	0.6673(3)	0.00000	0.1741(6)	0.50000
5	Ca	Ca5	+2	0.3240(4)	0.00000	0.3330(7)	0.50000
6	Ca	Ca6	+2	0.3193(4)	0.00000	0.3307(7)	0.50000
7	Ca	Ca7	+2	0.0020(3)	0.00000	0.5044(6)	0.50000
8	Ca	Ca8	+2	-0.0133(4)	0.00000	0.4971(6)	0.50000
9	Ca	Ca9	+2	0.6640(5)	0.00000	0.6714(8)	0.50000
10	Ca	Ca10	+2	0.6632(4)	0.00000	0.6697(8)	0.50000
11	Ca	Ca11	+2	0.3428(5)	0.00000	0.8352(7)	0.50000
12	Ca	Ca12	+2	0.3301(5)	0.00000	0.8217(7)	0.50000
13	Ca	Ca13	+2	0.5973(3)	0.00000	-0.0611(6)	0.50000
14	Ca	Ca14	+2	0.5911(3)	0.00000	-0.0691(6)	0.50000
15	Ca	Ca15	+2	0.2611(6)	0.00000	0.0952(10)	0.50000
16	Ca	Ca16	+2	0.2568(5)	0.00000	0.0864(9)	0.50000
17	Ca	Ca17	+2	-0.0801(4)	0.00000	0.2667(8)	0.50000
18	Ca	Ca18	+2	-0.0810(4)	0.00000	0.2644(8)	0.50000
19	Ca	Ca19	+2	0.5874(4)	0.00000	0.4390(7)	0.50000
20	Ca	Ca20	+2	0.5856(4)	0.00000	0.4369(7)	0.50000
21	Ca	Ca21	+2	0.2575(4)	0.00000	0.5989(6)	0.50000
22	Ca	Ca22	+2	0.2561(3)	0.00000	0.5976(6)	0.50000
23	Ca	Ca23	+2	-0.0742(4)	0.00000	0.7698(7)	0.50000
24	Ca	Ca24	+2	-0.0743(4)	0.00000	0.7689(7)	0.50000
25	Ca	Ca25	+2	0.7356(3)	0.00000	-0.1037(6)	0.50000
26	Ca	Ca26	+2	0.7413(3)	0.00000	-0.0957(6)	0.50000
27	Ca	Ca27	+2	0.4000(7)	0.00000	0.0792(13)	0.50000
28	Ca	Ca28	+2	0.3982(7)	0.00000	0.0706(13)	0.50000
29	Ca	Ca29	+2	0.0651(4)	0.00000	0.2486(7)	0.50000
30	Ca	Ca30	+2	0.0628(4)	0.00000	0.2445(7)	0.50000
31	Ca	Ca31	+2	0.7286(5)	0.00000	0.401(1)	0.50000
32	Ca	Ca32	+2	0.7272(5)	0.00000	0.4042(9)	0.50000
33	Ca	Ca33	+2	0.4004(4)	0.00000	0.5711(9)	0.50000
34	Ca	Ca34	+2	0.3984(4)	0.00000	0.5675(9)	0.50000
35	Ca	Ca35	+2	0.0694(4)	0.00000	0.7491(9)	0.50000
36	Ca	Ca36	+2	0.0647(4)	0.00000	0.7349(9)	0.50000
37	Ca	Ca37	+2	-0.0846(3)	0.2988(14)	-0.0926(5)	0.50000
38	Ca	Ca38	+2	-0.0793(3)	0.2677(14)	-0.0789(5)	0.50000
39	Ca	Ca39	+2	0.5799(4)	0.3018(15)	0.0844(6)	0.50000
40	Ca	Ca40	+2	0.5850(3)	0.2058(15)	0.1013(5)	0.50000
41	Ca	Ca41	+2	0.2411(2)	0.2447(12)	0.2470(4)	0.50000
42	Ca	Ca42	+2	0.2459(3)	0.2559(13)	0.2501(4)	0.50000
43	Ca	Ca43	+2	-0.0941(2)	0.2566(11)	0.4130(4)	0.50000
44	Ca	Ca44	+2	-0.0885(2)	0.2550(12)	0.4273(4)	0.50000
45	Ca	Ca45	+2	0.5744(2)	0.2726(13)	0.5851(5)	0.50000
46	Ca	Ca46	+2	0.5784(3)	0.2399(14)	0.5943(5)	0.50000
47	Ca	Ca47	+2	0.2435(3)	0.2491(14)	0.7443(4)	0.50000
48	Ca	Ca48	+2	0.2468(3)	0.2347(13)	0.7554(4)	0.50000
49	Ca	Ca49	+2	0.0052(2)	0.2343(11)	-0.1598(4)	0.50000
50	Ca	Ca50	+2	0.0051(2)	0.2338(11)	-0.1501(4)	0.50000

Número	Elemento	Nome	Valência	X	Y	Z	Fator de Ocupação
51	Ca	Ca51	+2	0.6704(2)	0.2318(11)	0.0073(4)	0.50000
52	Ca	Ca52	+2	0.6771(2)	0.2306(11)	0.0144(4)	0.50000
53	Ca	Ca53	+2	0.3354(2)	0.2257(11)	0.1731(4)	0.50000
54	Ca	Ca54	+2	0.3365(2)	0.2385(12)	0.1853(4)	0.50000
55	Ca	Ca55	+2	-0.0047(2)	0.2281(11)	0.3417(4)	0.50000
56	Ca	Ca56	+2	0.0018(2)	0.2540(12)	0.3490(4)	0.50000
57	Ca	Ca57	+2	0.6630(3)	0.2288(14)	0.5097(5)	0.50000
58	Ca	Ca58	+2	0.6688(3)	0.2292(14)	0.5147(5)	0.50000
59	Ca	Ca59	+2	0.3350(3)	0.2592(12)	0.6750(5)	0.50000
60	Ca	Ca60	+2	0.3360(3)	0.2165(12)	0.6827(5)	0.50000
61	Ca	Ca61	+2	0.8294(3)	0.2577(15)	-0.0192(5)	0.50000
62	Ca	Ca62	+2	0.8306(3)	0.2893(14)	-0.00260	0.50000
63	Ca	Ca63	+2	0.4840(3)	0.2722(15)	0.1583(7)	0.50000
64	Ca	Ca64	+2	0.4905(3)	0.2303(15)	0.1584(7)	0.50000
65	Ca	Ca65	+2	0.1468(3)	0.2503(16)	0.3304(5)	0.50000
66	Ca	Ca66	+2	0.1562(3)	0.2900(14)	0.3320(5)	0.50000
67	Ca	Ca67	+2	0.8167(3)	0.2762(12)	0.4875(4)	0.50000
68	Ca	Ca68	+2	0.8224(3)	0.2520(14)	0.4918(5)	0.50000
69	Ca	Ca69	+2	0.4941(3)	0.2854(13)	0.6505(4)	0.50000
70	Ca	Ca70	+2	0.4893(3)	0.2759(14)	0.6649(4)	0.50000
71	Ca	Ca71	+2	0.1569(2)	0.2749(10)	0.8198(4)	0.50000
72	Ca	Ca72	+2	0.1643(2)	0.2675(19)	0.8283(4)	0.50000
73	Si	Si1	+4	0.0833(4)	0.00000	0.4288(7)	1.00000
74	Si	Si2	+4	0.2384(2)	0.00000	-0.0838(4)	1.00000
75	Si	Si3	+4	0.4292(3)	0.00000	0.7460(6)	1.00000
76	Si	Si4	+4	0.5699(2)	0.00000	0.7506(4)	1.00000
77	Si	Si5	+4	-0.0943(2)	0.00000	0.0741(4)	1.00000
78	Si	Si6	+4	-0.1015(3)	0.00000	0.5918(6)	1.00000
79	Si	Si7	+4	0.0966(2)	0.00000	-0.0851(4)	1.00000
80	Si	Si8	+4	0.1637(3)	0.00000	0.1591(5)	1.00000
81	Si	Si9	+4	0.1628(2)	0.00000	0.6629(4)	1.00000
82	Si	Si10	+4	0.2340(4)	0.00000	0.4118(8)	1.00000
83	Si	Si11	+4	0.4214(3)	0.00000	0.2509(5)	1.00000
84	Si	Si12	+4	0.5008(3)	0.00000	0.0039(5)	1.00000
85	Si	Si13	+4	0.4975(4)	0.00000	0.5004(7)	1.00000
86	Si	Si14	+4	0.5682(2)	0.00000	0.2442(4)	1.00000
87	Si	Si15	+4	0.7600(2)	0.00000	0.0882(4)	1.00000
88	Si	Si16	+4	0.7563(2)	0.00000	0.5803(4)	1.00000
89	Si	Si17	+4	-0.1748(3)	0.00000	0.3338(4)	1.00000
90	Si	Si18	+4	-0.1693(3)	0.00000	-0.1575(4)	1.00000
91	O	O1	-2	0.990(3)	0.00000	0.245(5)	0.50000
92	O	O2	-2	0.988(3)	0.00000	0.245(5)	0.50000
93	O	O3	-2	0.038(3)	0.00000	0.119(4)	0.50000
94	O	O4	-2	0.052(3)	0.00000	0.124(5)	0.50000
95	O	O5	-2	0.030(2)	0.00000	0.599(3)	0.50000
96	O	O6	-2	0.038(2)	0.00000	0.610(4)	0.50000
97	O	O7	-2	-0.004(2)	0.00000	0.753(3)	0.50000
98	O	O8	-2	-0.005(2)	0.00000	0.754(3)	0.50000
99	O	O9	-2	0.372(2)	0.00000	-0.077(3)	0.50000
100	O	O10	-2	0.373(2)	0.00000	-0.047(4)	0.50000
101	O	O11	-2	0.329(3)	0.00000	0.075(4)	0.50000
102	O	O12	-2	0.331(3)	0.00000	0.077(5)	0.50000

Número	Elemento	Nome	Valência	X	Y	Z	Fator de Ocupação
103	O	O13	-2	0.289(2)	0.00000	0.211(4)	0.50000
104	O	O14	-2	0.289(2)	0.00000	0.223(4)	0.50000
105	O	O15	-2	0.362(1)	0.00000	0.441(2)	0.50000
106	O	O16	-2	0.362(1)	0.00000	0.442(2)	0.50000
107	O	O17	-2	0.325(1)	0.00000	0.583(2)	0.50000
108	O	O18	-2	0.334(1)	0.00000	0.595(2)	0.50000
109	O	O19	-2	0.282(1)	0.00000	0.724(3)	0.50000
110	O	O20	-2	0.293(2)	0.00000	0.732(3)	0.50000
111	O	O21	-2	0.666(1)	0.00000	-0.093(2)	0.50000
112	O	O22	-2	0.675(1)	0.00000	-0.081(2)	0.50000
113	O	O23	-2	0.627(2)	0.00000	0.049(3)	0.50000
114	O	O24	-2	0.634(2)	0.00000	0.067(3)	0.50000
115	O	O25	-2	0.706(2)	0.00000	0.285(4)	0.50000
116	O	O26	-2	0.704(2)	0.00000	0.290(4)	0.50000
117	O	O27	-2	0.648(2)	0.00000	0.421(3)	0.50000
118	O	O28	-2	0.655(2)	0.00000	0.414(3)	0.50000
119	O	O29	-2	0.608(1)	0.00000	0.554(3)	0.50000
120	O	O30	-2	0.622(2)	0.00000	0.567(3)	0.50000
121	O	O31	-2	0.705(1)	0.00000	0.763(3)	0.50000
122	O	O32	-2	0.709(2)	0.00000	0.771(3)	0.50000
123	O	O33	-2	0.949(2)	0.00000	0.376(3)	0.50000
124	O	O34	-2	0.957(2)	0.00000	0.401(3)	0.50000
125	O	O35	-2	0.960(1)	0.00000	0.897(2)	0.50000
126	O	O36	-2	0.965(1)	0.00000	0.907(2)	0.50000
127	O	O37	-2	0.111(2)	0.00000	0.357(3)	1.00000
128	O	O38	-2	0.035(2)	0.00000	0.408(3)	1.00000
129	O	O39	-2	0.096(1)	0.187(5)	0.474(2)	1.00000
130	O	O40	-2	0.215(1)	0.00000	-0.011(2)	1.00000
131	O	O41	-2	0.286(1)	0.00000	-0.063(2)	1.00000
132	O	O42	-2	0.226(1)	0.184(4)	-0.133(1)	1.00000
133	O	O43	-2	0.450(1)	0.00000	0.668(2)	1.00000
134	O	O44	-2	0.379(1)	0.00000	0.730(2)	1.00000
135	O	O45	-2	0.443(1)	0.183(3)	0.791(1)	1.00000
136	O	O46	-2	0.549(1)	0.00000	0.830(2)	1.00000
137	O	O47	-2	0.616(1)	0.00000	0.767(2)	1.00000
138	O	O48	-2	0.555(1)	0.188(3)	0.704(1)	1.00000
139	O	O49	-2	-0.118(1)	0.00000	0.149(2)	1.00000
140	O	O50	-2	-0.044(1)	0.00000	0.093(2)	1.00000
141	O	O51	-2	-0.107(1)	0.187(3)	0.027(1)	1.00000
142	O	O52	-2	-0.123(1)	0.00000	0.669(2)	1.00000
143	O	O53	-2	-0.054(1)	0.00000	0.608(2)	1.00000
144	O	O54	-2	-0.117(1)	0.186(4)	0.542(2)	1.00000
145	O	O55	-2	0.11900	0.00000	-0.16100	0.68000
146	O	O56	-2	0.04800	0.00000	-0.10300	0.68000
147	O	O57	-2	0.11000	0.18900	-0.03800	0.68000
148	O	O58	-2	0.07400	0.00000	-0.00900	0.32000
149	O	O59	-2	0.05500	0.00000	-0.13800	0.32000
150	O	O60	-2	0.12500	0.18900	-0.07300	0.32000
151	O	O61	-2	0.14100	0.05000	0.08000	0.50000
152	O	O62	-2	0.13400	-0.12300	0.20800	0.50000
153	O	O63	-2	0.20500	-0.12300	0.15100	0.50000
154	O	O64	-2	0.17600	0.19700	0.20200	0.50000

Número	Elemento	Nome	Valência	X	Y	Z	Fator de Ocupação
155	O	O65	-2	0.18500	0.00000	0.58700	0.59000
156	O	O66	-2	0.11400	0.00000	0.64500	0.59000
157	O	O67	-2	0.17600	0.18900	0.71000	0.59000
158	O	O68	-2	0.14000	0.00000	0.73900	0.32000
159	O	O69	-2	0.21200	0.00000	0.68100	0.32000
160	O	O70	-2	0.14100	0.18900	0.62700	0.32000
161	O	O71	-2	0.14000	0.05000	0.58400	0.04500
162	O	O72	-2	0.13300	-0.12300	0.71200	0.04500
163	O	O73	-2	0.20400	-0.12300	0.65500	0.04500
164	O	O74	-2	0.17500	0.19700	0.70600	0.04500
165	O	O75	-2	0.25500	0.00000	0.33500	0.59000
166	O	O76	-2	0.26800	0.00000	0.48000	0.59000
167	O	O77	-2	0.20600	0.18900	0.41500	0.59000
168	O	O78	-2	0.21200	0.00000	0.48700	0.41000
169	O	O79	-2	0.28300	0.00000	0.43000	0.41000
170	O	O80	-2	0.22100	0.18900	0.36500	0.41000
171	O	O81	-2	0.44400	0.00000	0.17500	0.57000
172	O	O82	-2	0.37200	0.00000	0.23300	0.57000
173	O	O83	-2	0.43500	0.18900	0.29800	0.57000
174	O	O84	-2	0.39900	0.00000	0.32700	0.43000
175	O	O85	-2	0.38200	0.00000	0.19300	0.43000
176	O	O86	-2	0.45000	0.18900	0.25700	0.43000
177	O	O87	-2	0.47800	0.00000	0.08000	0.43000
178	O	O88	-2	0.55000	0.00000	0.02200	0.43000
179	O	O89	-2	0.48700	0.18900	-0.04300	0.43000
180	O	O90	-2	0.47800	0.05000	-0.07500	0.28500
181	O	O91	-2	0.46600	-0.12300	0.04000	0.28500
182	O	O92	-2	0.54200	-0.12300	-0.00400	0.28500
183	O	O93	-2	0.51300	0.19700	0.04700	0.28500
184	O	O94	-2	0.52000	0.00000	0.42500	0.37000
185	O	O95	-2	0.44800	0.00000	0.48300	0.37000
186	O	O96	-2	0.51100	0.18900	0.54700	0.37000
187	O	O97	-2	0.52000	0.05000	0.58000	0.31500
188	O	O98	-2	0.52600	-0.12800	0.45100	0.31500
189	O	O99	-2	0.45600	-0.12300	0.50800	0.31500
190	O	O100	-2	0.19700	0.46300	0.31500	0.00000
191	O	O101	-2	0.00000	0.16900	0.37000	0.00000
192	O	O102	-2	0.00000	0.31200	0.37000	0.00000
193	O	O103	-2	0.18900	0.24800	0.37000	0.00000
194	O	O104	-2	0.00000	0.32000	0.63000	0.00000
195	O	O105	-2	0.00000	0.26200	0.63000	0.00000
196	O	O106	-2	0.18900	0.19700	0.63000	0.00000
197	O	O107	-2	0.00000	0.16900	0.22000	0.00000
198	O	O108	-2	0.00000	0.31200	0.22000	0.00000
199	O	O109	-2	0.18900	0.24800	0.22000	0.00000
200	O	O110	-2	0.00000	0.16400	0.78000	0.00000
201	O	O111	-2	0.00000	0.02000	0.78000	0.00000
202	O	O112	-2	0.18900	0.08500	0.78000	0.00000
203	O	O113	-2	0.00000	0.505(1)	0.93000	0.00000
204	O	O114	-2	0.00000	0.565(1)	0.93000	0.00000
205	O	O115	-2	0.191(3)	0.626(1)	0.93000	0.00000
206	O	O116	-2	0.00000	0.65600	0.07000	0.00000

Número	Elemento	Nome	Valência	X	Y	Z	Fator de Ocupação
207	O	O117	-2	0.00000	0.52200	0.07000	0.00000
208	O	O118	-2	0.18000	0.59400	0.07000	0.00000
209	O	O119	-2	0.00000	0.40900	0.07000	0.00000
210	O	O120	-2	0.00000	0.35200	0.07000	0.00000
211	O	O121	-2	0.18900	0.28700	0.07000	0.00000
212	O	O122	-2	0.05000	0.25500	0.23250	0.00000
213	O	O123	-2	-0.12300	0.38300	0.23250	0.00000
214	O	O124	-2	-0.12300	0.32600	0.23250	0.00000
215	O	O125	-2	0.19700	0.37700	0.23250	0.00000
216	O	O126	-2	0.05000	0.41300	0.23250	0.00000
217	O	O127	-2	-0.12300	0.28500	0.23250	0.00000
218	O	O128	-2	-0.12300	0.34200	0.23250	0.00000
219	O	O129	-2	0.19700	0.29100	0.23250	0.00000
220	O	O130	-2	0.00000	-0.08200	0.78000	0.00000
221	O	O131	-2	0.00000	-0.14000	0.78000	0.00000
222	O	O132	-2	0.18900	-0.20400	0.78000	0.00000
223	O	O133	-2	0.05000	-0.23700	0.11000	0.00000
224	O	O134	-2	-0.12300	-0.10800	0.11000	0.00000
225	O	O135	-2	-0.12300	-0.16500	0.11000	0.00000
226	O	O136	-2	0.21000	-0.12500	0.11000	0.00000

Parâmetros estruturais do C₃S triclínico (Golovastikov et al., 1975)

Número	Elemento	Nome	Valência	X	Y	Z	Fator de Ocupação
1	Ca	Ca1	+2	0.71020	0.00390	0.97500	1.00000
2	Ca	Ca2	+2	0.35410	0.15250	0.65270	1.00000
3	Ca	Ca3	+2	0.67510	0.32070	0.33510	1.00000
4	Ca	Ca4	+2	0.84540	0.16670	0.16970	1.00000
5	Ca	Ca5	+2	0.19080	0.32840	0.81520	1.00000
6	Ca	Ca6	+2	0.33280	0.41070	0.64830	1.00000
7	Ca	Ca7	+2	0.64760	0.08170	0.33400	1.00000
8	Ca	Ca8	+2	0.05360	0.16630	0.61760	1.00000
9	Ca	Ca9	+2	0.64380	0.18080	0.72260	1.00000
10	Ca	Ca10	+2	0.38300	0.34740	0.30330	1.00000
11	Ca	Ca11	+2	0.96500	0.33390	0.36780	1.00000
12	Ca	Ca12	+2	0.04980	0.39770	0.62440	1.00000
13	Ca	Ca13	+2	0.36040	0.05470	0.28880	1.00000
14	Ca	Ca14	+2	0.62200	0.41450	0.71170	1.00000
15	Ca	Ca15	+2	0.96820	0.10480	0.37620	1.00000
16	Ca	Ca16	+2	0.46510	0.09130	0.85060	1.00000
17	Ca	Ca17	+2	0.21410	0.24190	0.46580	1.00000
18	Ca	Ca18	+2	0.80400	0.24720	0.51750	1.00000
19	Ca	Ca19	+2	0.53630	0.41480	0.15080	1.00000
20	Ca	Ca20	+2	0.70120	0.48800	0.95890	1.00000
21	Ca	Ca21	+2	0.72410	0.23780	0.97000	1.00000
22	Ca	Ca22	+2	0.30390	0.27660	0.02510	1.00000
23	Ca	Ca23	+2	0.87290	0.08240	0.81730	1.00000
24	Ca	Ca24	+2	0.13710	0.42620	0.18480	1.00000
25	Ca	Ca25	+2	0.02050	0.26040	0.98970	1.00000

Número	Elemento	Nome	Valência	X	Y	Z	Fator de Ocupação
26	Ca	Ca26	+2	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000
27	Ca	Ca27	+2	0.00000	0.50000	0.00000	1.00000
28	Ca	Ca28	+2	0.50000	0.00000	0.50000	1.00000
29	Ca	Ca29	+2	0.50000	0.50000	0.50000	1.00000
30	Si	Si1	+4	0.83220	0.41650	0.16460	1.00000
31	Si	Si2	+4	0.47480	0.34400	0.87100	1.00000
32	Si	Si3	+4	0.16160	0.08000	0.81920	1.00000
33	Si	Si4	+4	0.80020	0.01830	0.54670	1.00000
34	Si	Si5	+4	0.19220	0.49720	0.44860	1.00000
35	Si	Si6	+4	0.52210	0.15530	0.12220	1.00000
36	Si	Si7	+4	0.14920	0.18060	0.20570	1.00000
37	Si	Si8	+4	0.87090	0.32070	0.78420	1.00000
38	Si	Si9	+4	0.49770	0.24860	0.50430	1.00000
39	O	O1	-2	0.03390	0.19430	0.26190	1.00000
40	O	O2	-2	0.51270	0.26550	0.19250	1.00000
41	O	O3	-2	0.65280	0.14860	0.08070	1.00000
42	O	O4	-2	0.15840	0.06850	0.14270	1.00000
43	O	O5	-2	0.22040	0.26850	0.64270	1.00000
44	O	O6	-2	0.50370	0.05410	0.67430	1.00000
45	O	O7	-2	0.42110	0.12970	0.02540	1.00000
46	O	O8	-2	0.26250	0.20600	0.29030	1.00000
47	O	O9	-2	0.66730	0.09230	0.85320	1.00000
48	O	O10	-2	0.01050	0.25840	0.49440	1.00000
49	O	O11	-2	0.51330	0.08060	0.19100	1.00000
50	O	O12	-2	0.15920	0.25530	0.12910	1.00000
51	O	O13	-2	0.82790	0.39500	0.47290	1.00000
52	O	O14	-2	0.31240	0.49780	0.40180	1.00000
53	O	O15	-2	0.18250	0.41370	0.51050	1.00000
54	O	O16	-2	0.33790	0.43530	0.17710	1.00000
55	O	O17	-2	0.16100	0.39310	0.98600	1.00000
56	O	O18	-2	0.08800	0.47290	0.35600	1.00000
57	O	O19	-2	0.27770	0.05820	0.76170	1.00000
58	O	O20	-2	0.94920	0.40260	0.10700	1.00000
59	O	O21	-2	0.16100	0.19190	0.88570	1.00000
60	O	O22	-2	0.14680	0.00640	0.89280	1.00000
61	O	O23	-2	0.80310	0.18190	0.33370	1.00000
62	O	O24	-2	0.89550	0.14020	0.99950	1.00000
63	O	O25	-2	0.55830	0.45180	0.33800	1.00000
64	O	O26	-2	0.04870	0.05870	0.73210	1.00000
65	O	O27	-2	0.61230	0.23970	0.44600	1.00000
66	O	O28	-2	0.76830	0.05090	0.66450	1.00000
67	O	O29	-2	0.44460	0.39030	0.98790	1.00000
68	O	O30	-2	0.61090	0.32540	0.86300	1.00000
69	O	O31	-2	0.99810	0.30750	0.73610	1.00000
70	O	O32	-2	0.68690	0.01690	0.46820	1.00000
71	O	O33	-2	0.86040	0.24490	0.85210	1.00000
72	O	O34	-2	0.71890	0.39520	0.08600	1.00000
73	O	O35	-2	0.77410	0.30280	0.68750	1.00000
74	O	O36	-2	0.89150	0.09630	0.52670	1.00000
75	O	O37	-2	0.86390	0.42920	0.85750	1.00000
76	O	O38	-2	0.41440	0.14760	0.46530	1.00000
77	O	O39	-2	0.14590	0.08870	0.47370	1.00000

Número	Elemento	Nome	Valência	X	Y	Z	Fator de Ocupação
78	O	O40	-2	0.82700	0.33510	0.23020	1.00000
79	O	O41	-2	0.39640	0.24400	0.83270	1.00000
80	O	O42	-2	0.51930	0.26540	0.62640	1.00000
81	O	O43	-2	0.41780	0.33790	0.48400	1.00000
82	O	O44	-2	0.18200	0.47330	0.75960	1.00000
83	O	O45	-2	0.44000	0.41920	0.80470	1.00000

Parâmetros estruturais do C₂S monoclinico (Mumme, 1995)

Número	Elemento	Nome	Valência	X	Y	Z	Fator de Ocupação
1	Ca	Ca1	+2	0.2276(5)	0.3435(4)	0.4304(3)	1.00000
2	Ca	Ca2	+2	0.2203(5)	0.9979(4)	0.7018(3)	1.00000
3	Si	Si1	+4	0.2680(7)	0.7806(5)	0.4193(4)	1.00000
4	O	O1	-2	0.2195(13)	0.0077(12)	0.4424(7)	1.00000
5	O	O2	-2	0.4753(15)	0.7496(12)	0.3083(8)	1.00000
6	O	O3	-2	0.0158(14)	0.6728(11)	0.3619(8)	1.00000
7	O	O4	-2	0.3431(13)	0.6757(12)	0.5718(8)	1.00000

Parâmetros estruturais do C₃A cúbico (Mondal & Jeffery, 1975)

Número	Elemento	Nome	Valência	X	Y	Z	Fator de Ocupação
1	Ca	Ca1	+2	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000
2	Ca	Ca2	+2	0.50000	0.00000	0.00000	1.00000
3	Ca	Ca3	+2	0.2561(1)	0.2561(1)	0.2561(1)	1.00000
4	Ca	Ca4	+2	0.3750(1)	0.3750(1)	0.3750(1)	1.00000
5	Ca	Ca5	+2	0.1386(1)	0.3763(1)	0.1272(1)	1.00000
6	Ca	Ca6	+2	0.3800(1)	0.3838(1)	0.1209(1)	1.00000
7	Al	Al1	+3	0.2526(1)	0.0133(1)	0.0197(1)	1.00000
8	Al	Al2	+3	0.2444(1)	0.2335(1)	0.0046(1)	1.00000
9	O	O1	-2	0.2777(2)	0.1241(2)	0.0103(2)	1.00000
10	O	O2	-2	0.4835(2)	0.1315(2)	0.2536(2)	1.00000
11	O	O3	-2	0.2664(2)	0.2841(2)	0.1049(2)	1.00000
12	O	O4	-2	0.2350(2)	0.4047(2)	0.2921(2)	1.00000
13	O	O5	-2	0.3491(2)	-0.0385(2)	-0.0174(2)	1.00000
14	O	O6	-2	0.1509(2)	-0.0104(2)	-0.0242(2)	1.00000

Parâmetros estruturais do C_4AF ortorrômbico (Colville & Geller, 1971)

Número	Elemento	Nome	Valência	X	Y	Z	Fator de Ocupação
1	Ca	Ca1	+2	0.0273(2)	0.1087(1)	0.4920(3)	1.00000
2	Fe	Fe1	+3	0.00000	0.00000	0.00000	0.76000
3	Fe	Fe2	+3	0.92830	0.25000	0.95330	0.24000
4	Al	Al1	+3	0.00000	0.00000	0.00000	0.24000
5	Al	Al2	+3	0.92830	0.25000	0.95330	0.76000
6	O	O1	-2	0.2523(10)	0.9861(2)	0.2491(10)	1.00000
7	O	O2	-2	0.0680(7)	0.1493(3)	0.0246(9)	1.00000
8	O	O3	-2	0.8607(10)	0.25000	0.6193(11)	1.00000

Parâmetros estruturais do CaO cúbico (Natta & Passerini, 1929)

Número	Elemento	Nome	Valência	X	Y	Z	Fator de Ocupação
1	Ca	Ca1	+2	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000
2	O	O1	-2	0.50000	0.50000	0.50000	1.00000

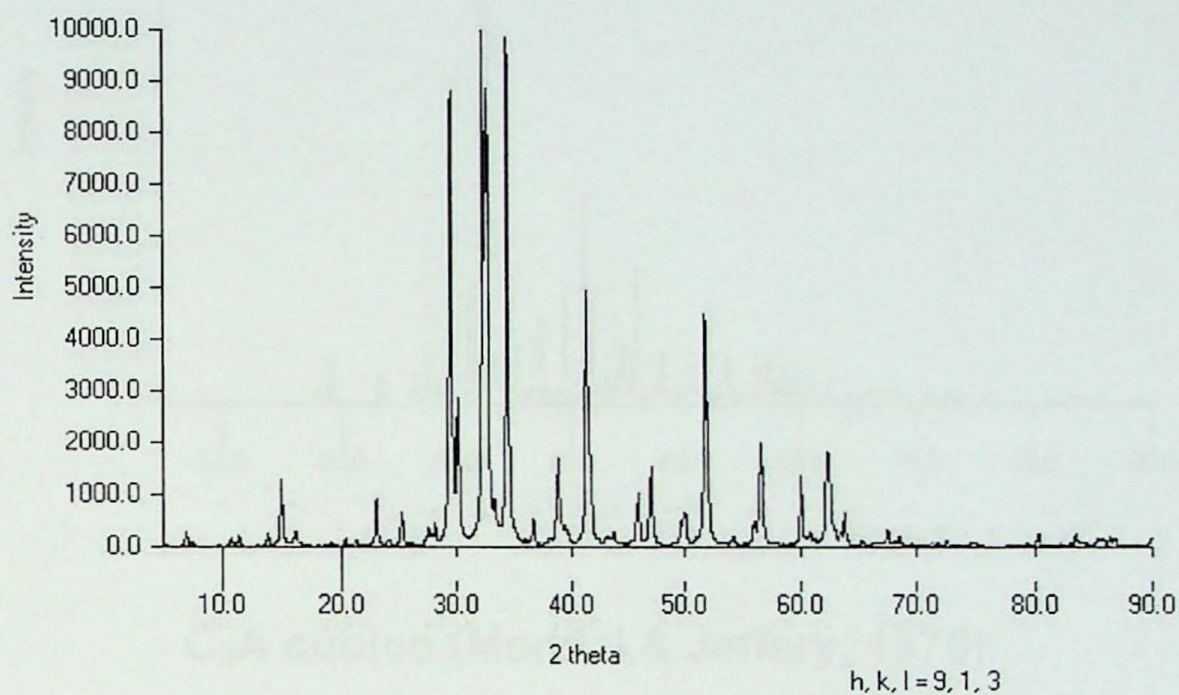
Parâmetros estruturais do MgO cúbico (Sasaki, 1979)

Número	Elemento	Nome	Valência	X	Y	Z	Fator de Ocupação
1	Mg	Mg1	+2	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000
2	O	O1	-2	0.50000	0.50000	0.50000	1.00000

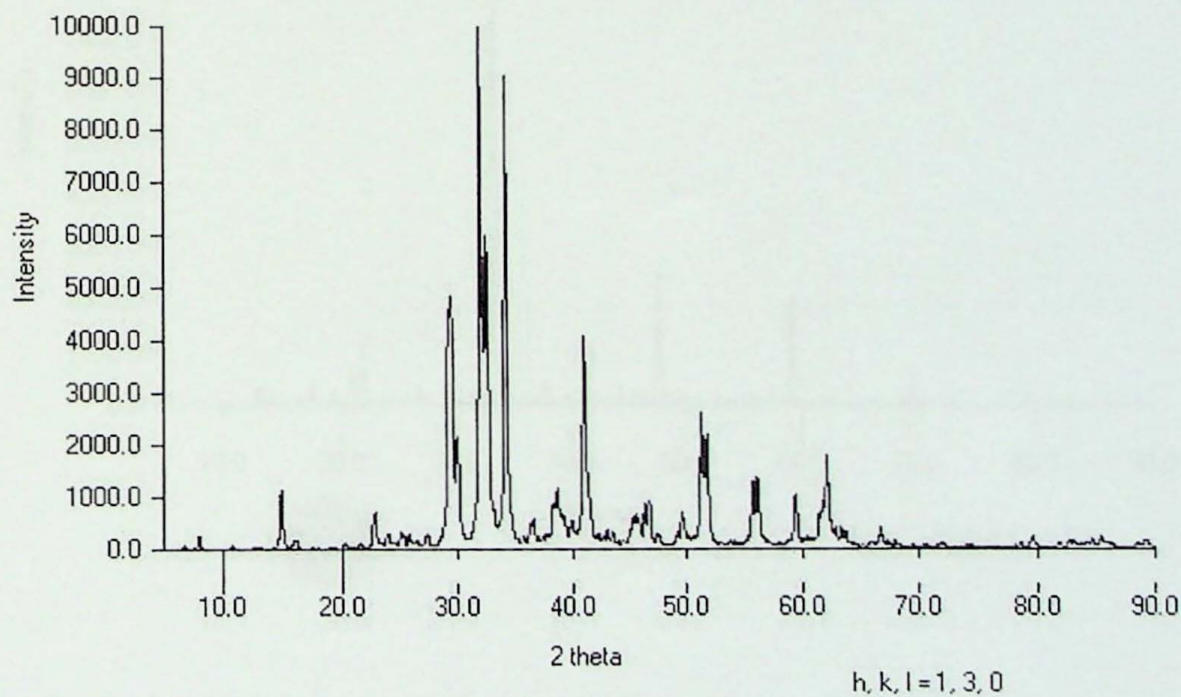
Anexo 2

Padrões difratométricos

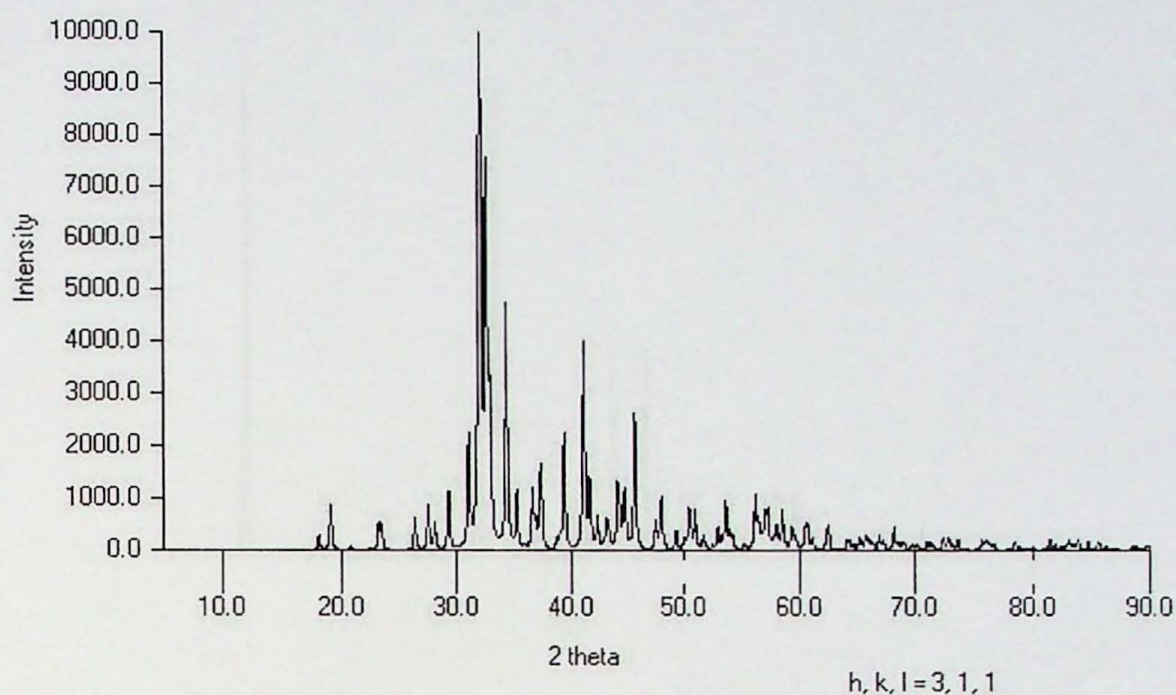
C₃S monoclinico (Nishi, 1985)



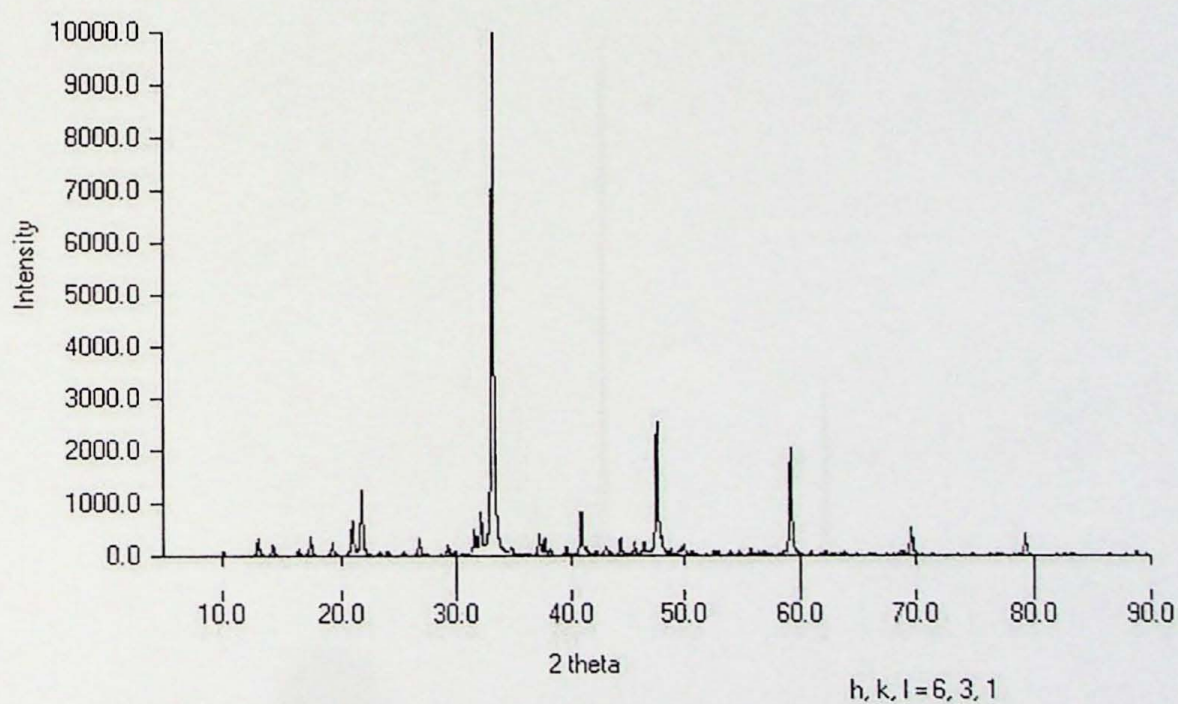
C₃S triclínico (Golovastikov et al., 1975)



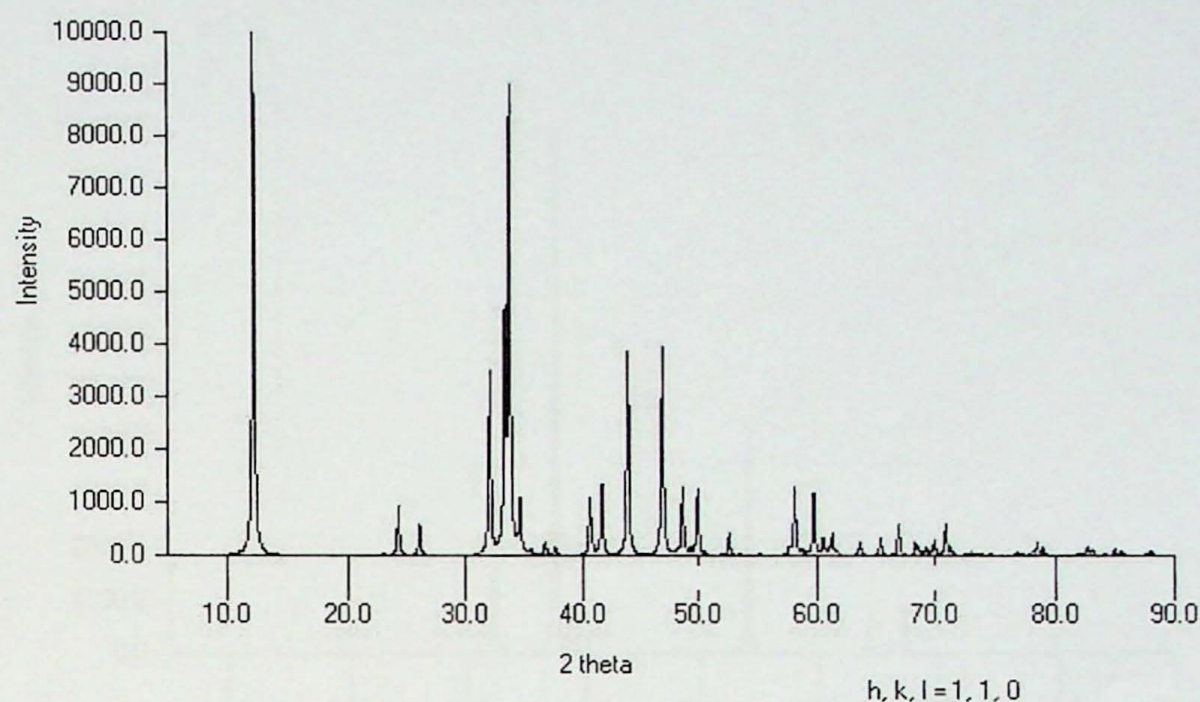
C₂S monoclinico (Mumme, 1995)



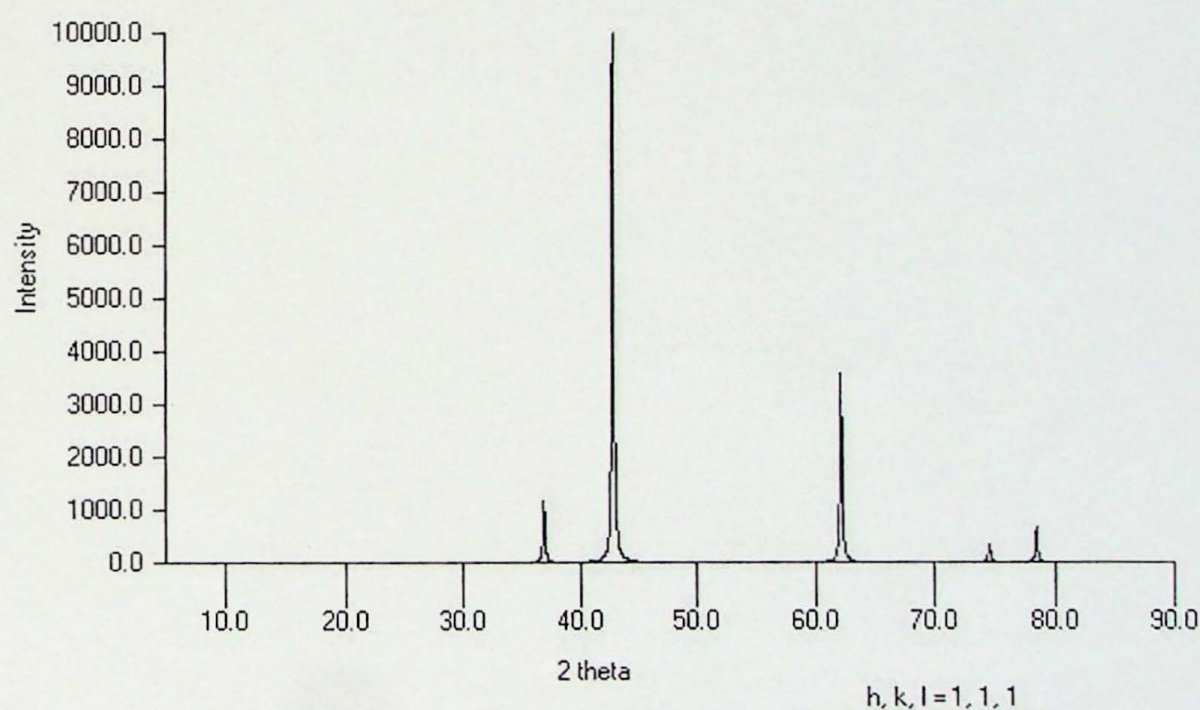
C₃A cúbico (Mondal & Jeffery, 1975)



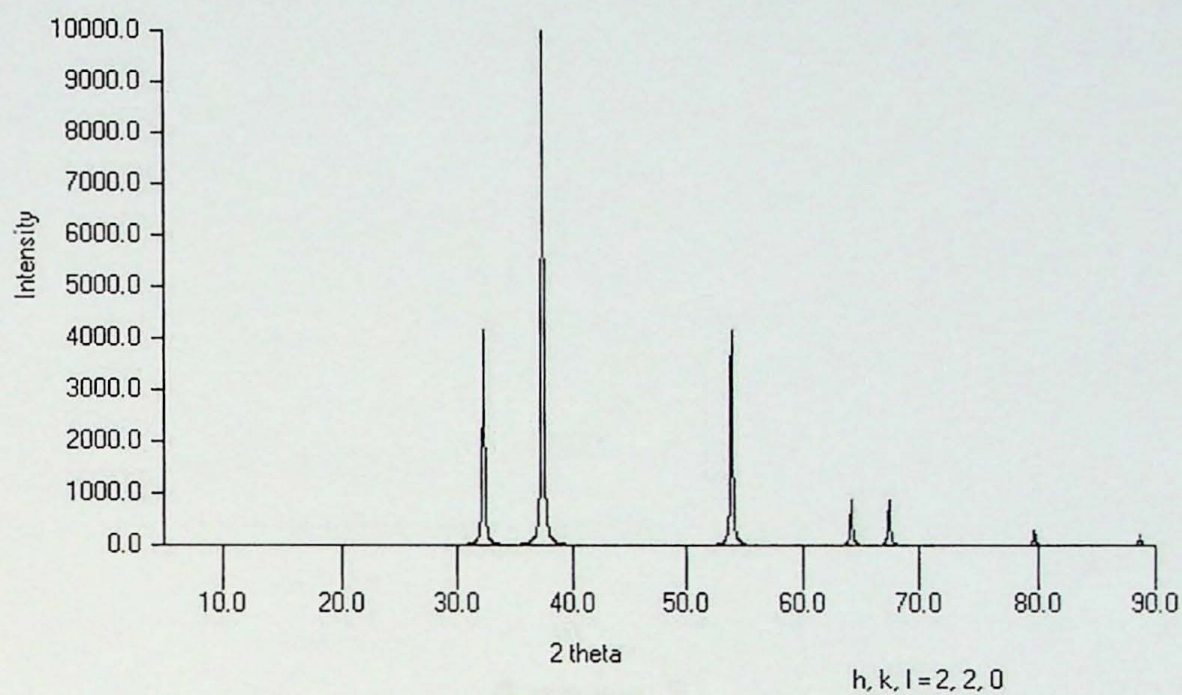
C₄AF ortorrômbico (Colville & Geller, 1971)



MgO cúbico (Sasaki, 1979)



CaO cúbico (Natta & Passerini, 1929)



Anexo 3

Dados químicos

Amostra A

Composição Química		Teor em massa (%)
Óxido de cálcio	CaO	64,59
Dióxido de silício	SiO ₂	20,33
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	5,22
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	4,09
Anidrido sulfúrico	SO ₃	0,47
Óxido de magnésio	MgO	2,50
Óxido de potássio	K ₂ O	0,71
Óxido de titânio	TiO ₂	0,27
Óxido de sódio	Na ₂ O	0,00
Óxido de estrôncio	SrO	0,20
Anidrido fosfórico	P ₂ O ₅	0,01
Óxido de manganês	MnO	0,07
Perda ao fogo	PF	0,23
Total		98,69

Amostra B

Composição Química		Teor em massa (%)
Óxido de cálcio	CaO	65,15
Dióxido de silício	SiO ₂	20,17
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	5,02
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	3,89
Anidrido sulfúrico	SO ₃	0,56
Óxido de magnésio	MgO	2,47
Óxido de potássio	K ₂ O	0,82
Óxido de titânio	TiO ₂	0,26
Óxido de sódio	Na ₂ O	0,00
Óxido de estrôncio	SrO	0,20
Anidrido fosfórico	P ₂ O ₅	0,02
Óxido de manganês	MnO	0,07
Perda ao fogo	PF	0,21
Total		98,84

Amostra C

Composição Química		Teor em massa (%)
Óxido de cálcio	CaO	62,67
Dióxido de silício	SiO ₂	21,01
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	3,81
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	3,06
Anidrido sulfúrico	SO ₃	2,25
Óxido de magnésio	MgO	3,80
Óxido de potássio	K ₂ O	1,42
Óxido de titânio	TiO ₂	0,20
Óxido de sódio	Na ₂ O	0,04
Óxido de estrôncio	SrO	0,36
Anidrido fosfórico	P ₂ O ₅	0,13
Óxido de manganês	MnO	0,06
Perda ao fogo	PF	0,43
Total		99,24

Amostra D

Composição Química		Teor em massa (%)
Óxido de cálcio	CaO	65,61
Dióxido de silício	SiO ₂	21,08
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	5,04
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	3,47
Anidrido sulfúrico	SO ₃	0,41
Óxido de magnésio	MgO	1,59
Óxido de potássio	K ₂ O	0,41
Óxido de titânio	TiO ₂	0,24
Óxido de sódio	Na ₂ O	0,04
Óxido de estrôncio	SrO	0,04
Anidrido fosfórico	P ₂ O ₅	0,13
Óxido de manganês	MnO	0,49
Perda ao fogo	PF	0,41
Total		98,96

Amostra E

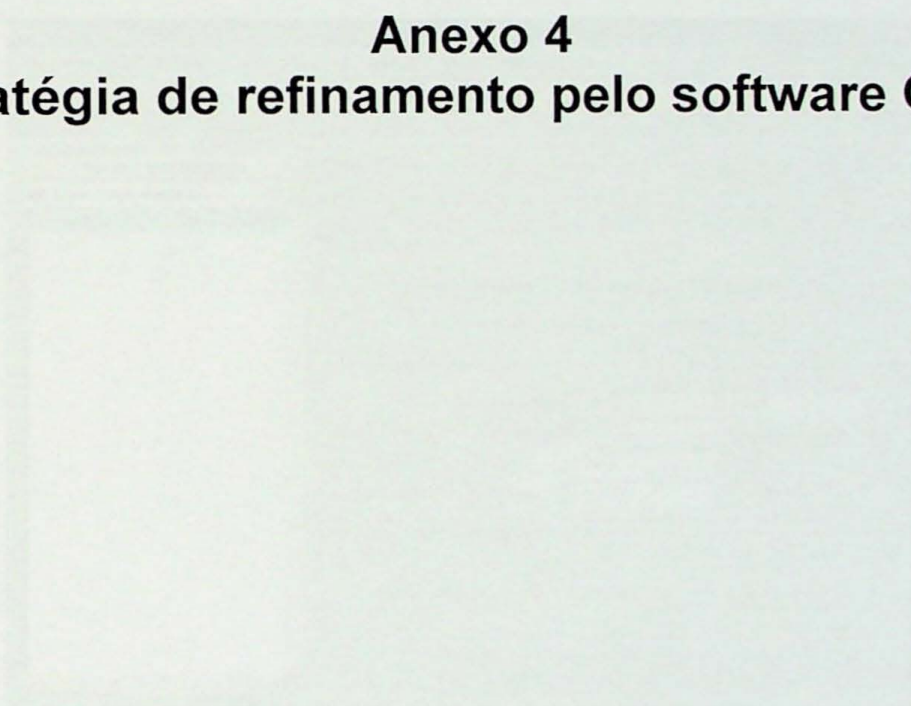
Composição Química		Teor em massa (%)
Óxido de cálcio	CaO	61,80
Dióxido de silício	SiO ₂	19,80
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	4,50
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	2,28
Anidrido sulfúrico	SO ₃	1,90
Óxido de magnésio	MgO	6,93
Óxido de potássio	K ₂ O	0,89
Óxido de titânio	TiO ₂	0,25
Óxido de sódio	Na ₂ O	0,06
Óxido de estrôncio	SrO	0,14
Anidrido fosfórico	P ₂ O ₅	0,01
Óxido de manganês	MnO	0,06
Perda ao fogo	PF	0,20
Total		98,81

Principais Etapas - Background



Anexo 4

Estratégia de refinamento pelo software GSAS



Primeira Etapa - *background*

EXPGUI interface to GSAS: C:/gsas/MyWork/TUTO.EXP (modified)

File Options Powder Xtal Graphs Results Calc Import/Export Help

expnam expedt genes powpref powplot Istview liveplot

LS Controls Phase Histogram Scaling Profile Constraints MD Pref Orient SH Pref Orient

Select a histogram

h#	type	bank	ang/wave	
1	XCR	1	1.54060	D1

Last History: EXPTOOL Win32 Nov 06 09:49:10 2006 P H

Title: tutorial

Number of Cycles 100

Print Options (0)

Convergence Criterion 0.01

Marquardt Damping 1.00

LS matrix bandwidth 0

Reflection Intensity Extraction

Extraction Method LeBail damping 0 Extract Fobs ☒

	1	2	3	4	5	
Rietveld	☒	☒	☒	☒	☒	(Phase #)
F(calc) Weighted	☒	☒	☒	☒	☒	(Model biased)
Equally Weighted	☒	☒	☒	☒	☒	(Le Bail method)

EXPGUI interface to GSAS: C:/gsas/MyWork/TUTO.EXP (modified)

File Options Powder Xtal Graphs Results Calc Import/Export Help

expnam expedt genes powpref powplot Istview liveplot

LS Controls Phase Histogram Scaling Profile Constraints MD Pref Orient SH Pref Orient

Select a histogram

h#	type	bank	ang/wave	tit
1	XCR	1	1.54060	DivSlt

Phase Flags

☒ 1 ☒ 2 ☒ 3 ☒ 4 ☒ 5

Background

Function type 1 (10 terms) Edit Background

Refine background ☒ Damping 0

Diffractometer Constants

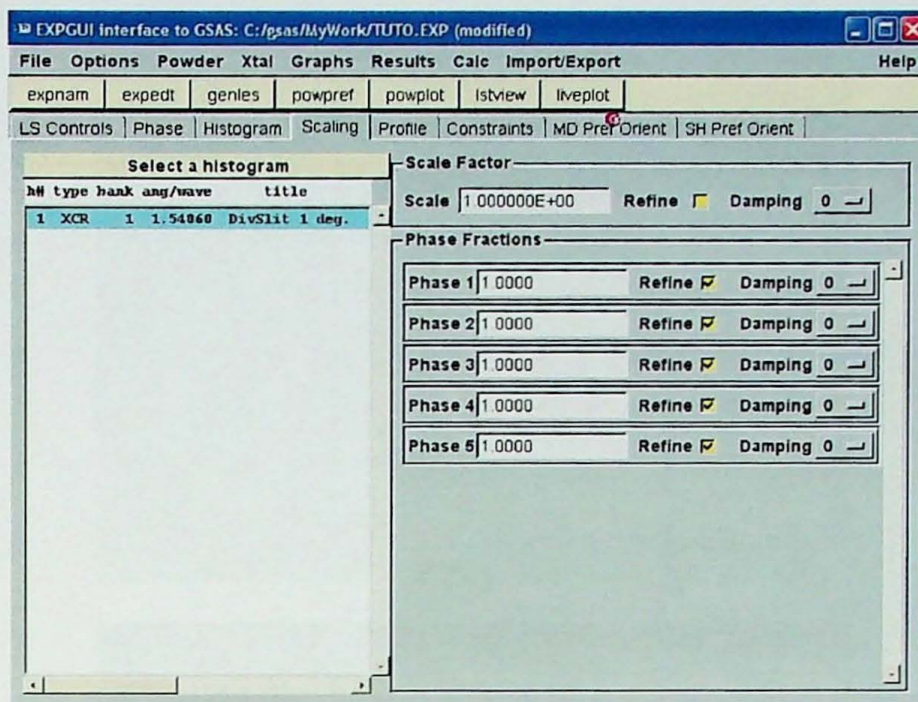
	wavelengths		
Refine ratio ☐	Ratio	0.50000	Damping 0
Refine zero ☐	Zero	0.0000	
Refine POLA ☐	POLA	0.50000	IPOLA 0

Absorption/Reflectivity Correction

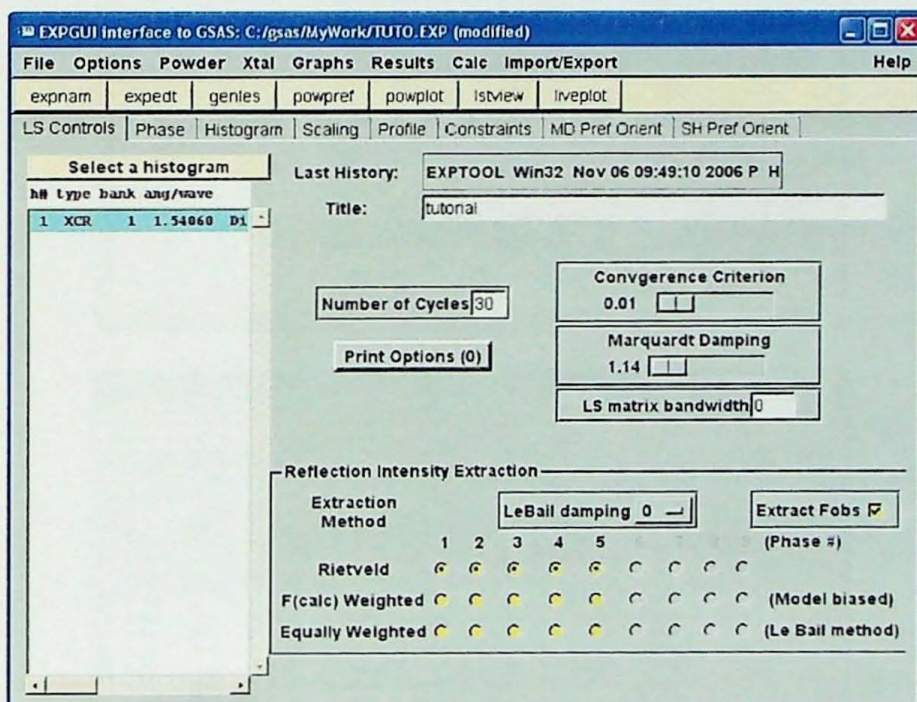
Refine Abs./Refl. ☐ Damping 0 Edit Abs./Refl.

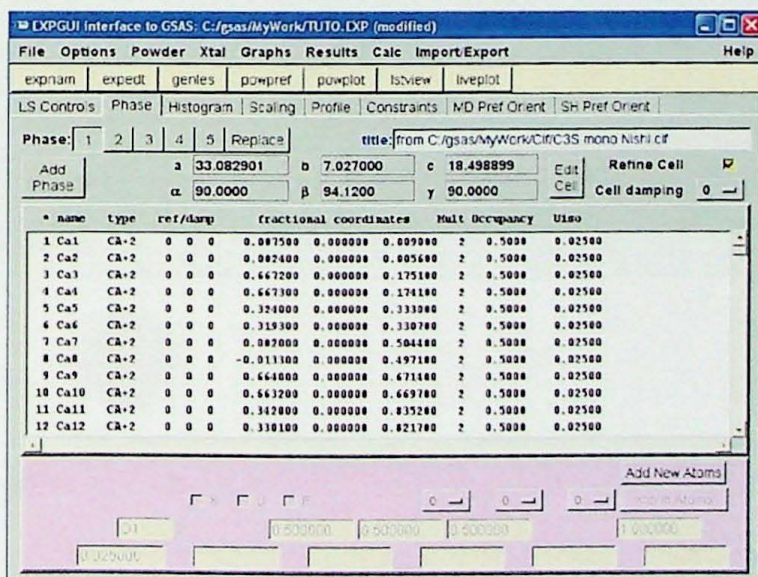
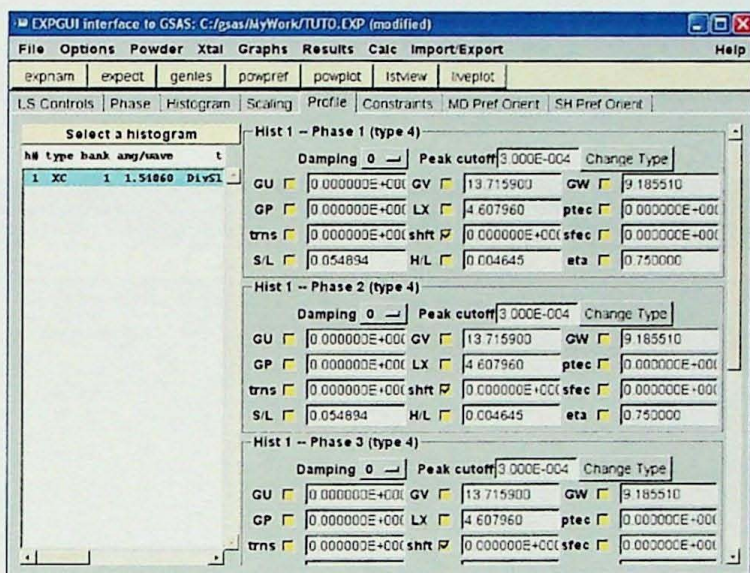
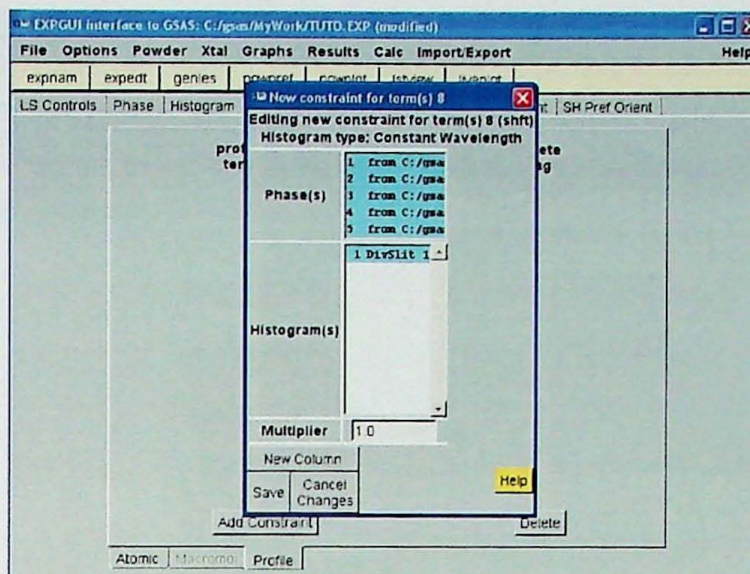
Add New Histogram Set Data Limits & Excluded Regions Set Histogram Use Flags

Segunda Etapa – Fator de escala

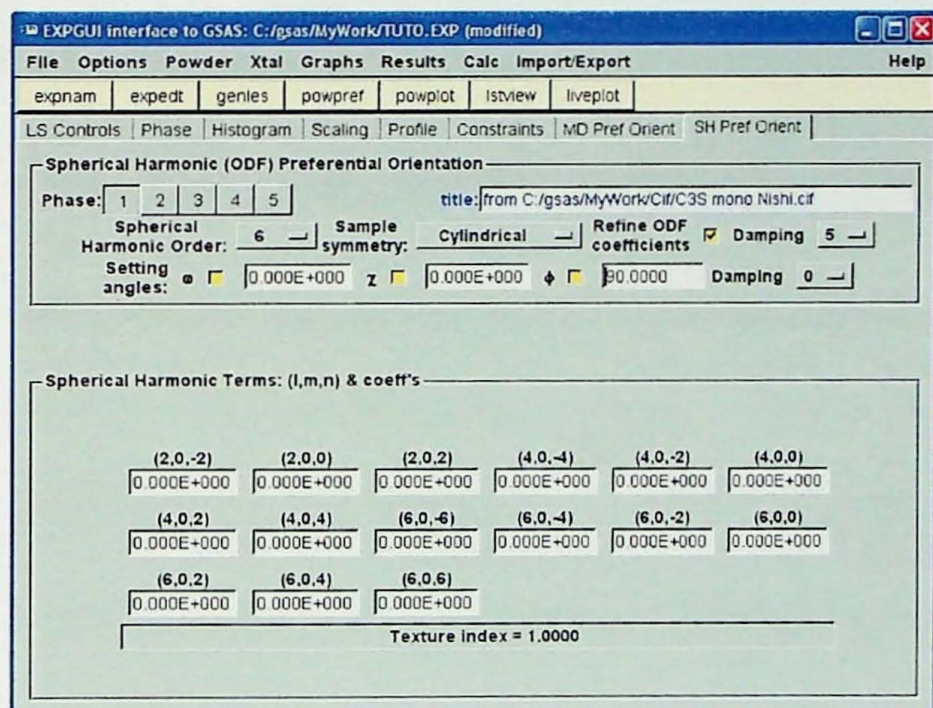
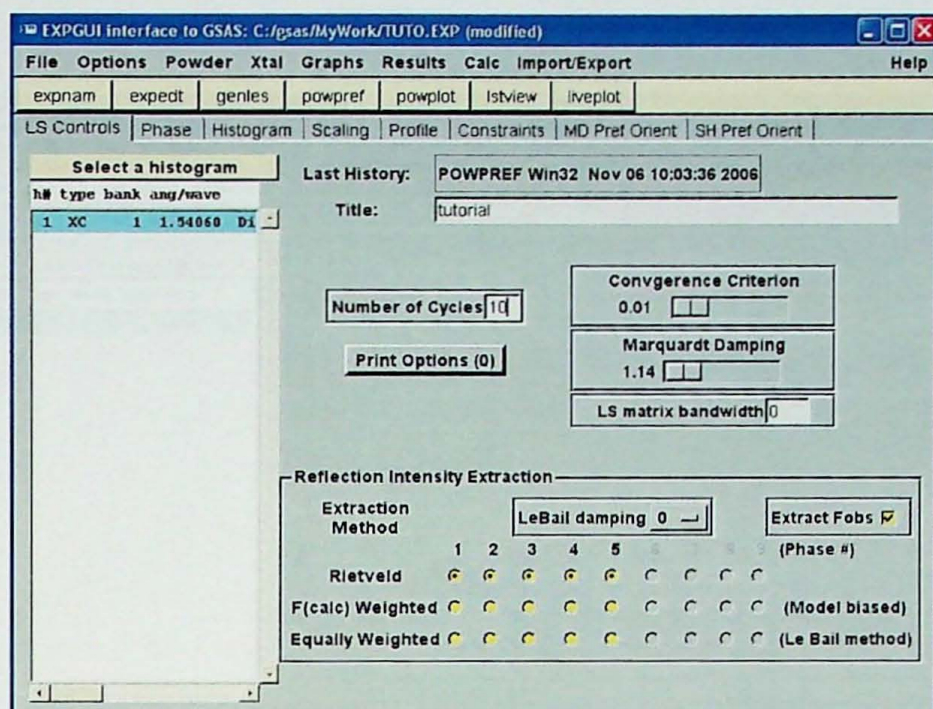


Terceira Etapa – Parâmetros de cela e *shift* (função perfil)



Terceira Etapa – Parâmetros de cela e *shift* (função perfil) – continuando

Quarta Etapa – Orientação preferencial (harmônicos esféricos)



Quinta Etapa – Função de perfil

EXPGUI interface to GSAS: C:/gsas/MyWork/TUTORIAL.EXP (modified)

File Options Powder Xtal Graphs Results Calc Import/Export Help

expnam expdet genes powpref powplot lview liveplot

LS Controls Phase Histogram Scaling Profile Constraints MD Pref Orient SH Pref Orient

Select a histogram

hM type bank ang/wave

hM	type	bank	ang/wave
1	XC	1	1.54060 Div

GU ☒ 0.464501E+03 GV ☐ 0.137159E+02 GW ☐ 0.918551E+01

GP ☐ 0.000000E+00 LX ☒ 0.339390E+02 ptec ☐ 0.000000E+00

trns ☐ 0.000000E+00 shft ☒ 0.576813E+01 sfec ☐ 0.000000E+00

S/L ☐ 0.548940E-01 H/L ☐ 0.464500E-02 eta ☐ 0.750000E+00

S400 ☐ 0.000000E+00 S220 ☐ 0.000000E+00

Hist 1 -- Phase 4 (type 4)

Damping 0 Peak cutoff 3.000E-004 Change Type

GU ☒ 0.223042E+04 GV ☐ 0.137159E+02 GW ☐ 0.918551E+01

GP ☐ 0.000000E+00 LX ☒ 0.000000E+00 ptec ☐ 0.000000E+00

trns ☐ 0.000000E+00 shft ☒ 0.576813E+01 sfec ☐ 0.000000E+00

S/L ☐ 0.548940E-01 H/L ☐ 0.464500E-02 eta ☐ 0.750000E+00

S400 ☐ 0.000000E+00 S040 ☐ 0.000000E+00 S004 ☐ 0.000000E+00

S220 ☐ 0.000000E+00 S202 ☐ 0.000000E+00 S022 ☐ 0.000000E+00

Hist 1 -- Phase 5 (type 4)

Damping 0 Peak cutoff 3.000E-004 Change Type

GU ☒ 0.000000E+00 GV ☐ 0.137159E+02 GW ☐ 0.918551E+01

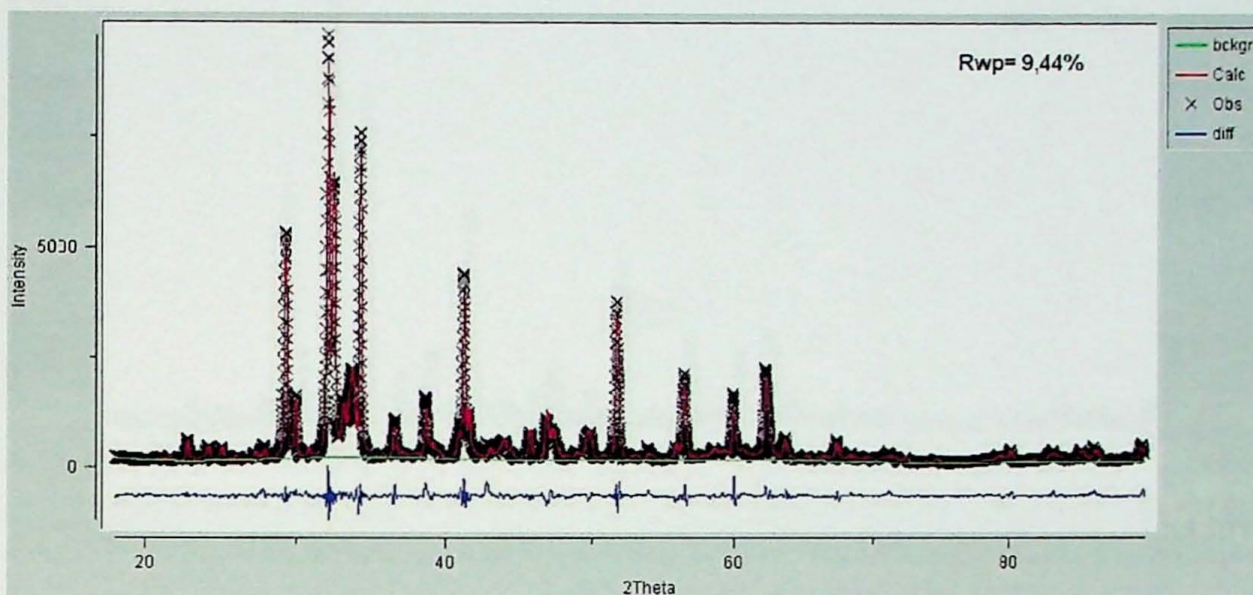
GP ☐ 0.000000E+00 LX ☒ 0.460796E+01 ptec ☐ 0.000000E+00

Anexo 5

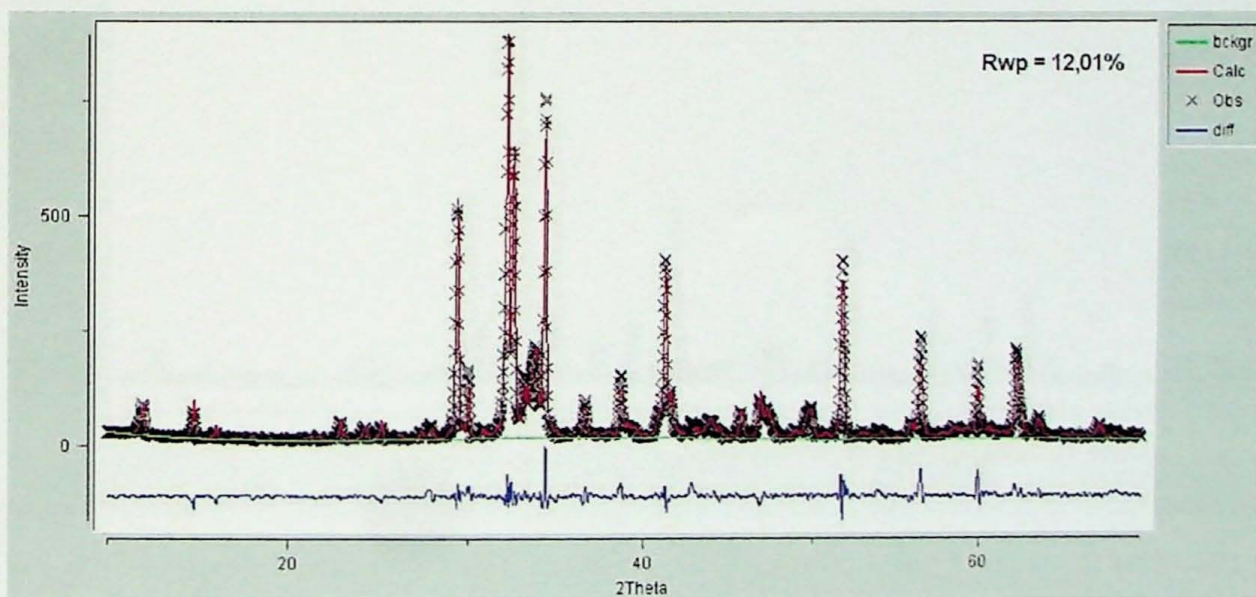
Representação gráfica dos refinamentos pelo método de Rietveld

Amostra A

DRX – I

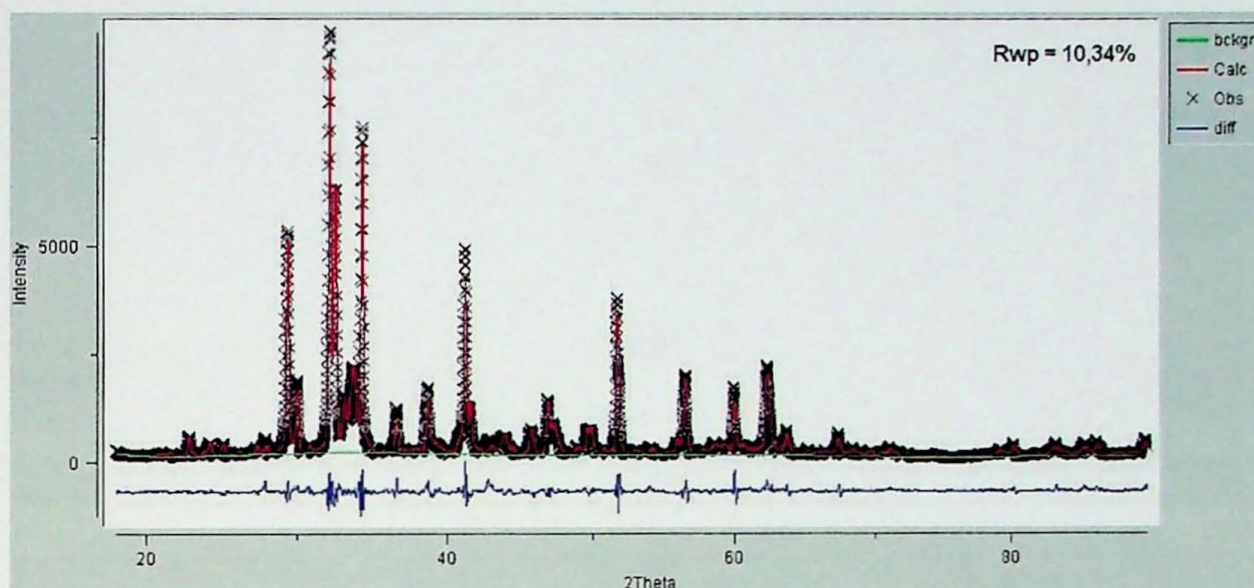


DRX – II

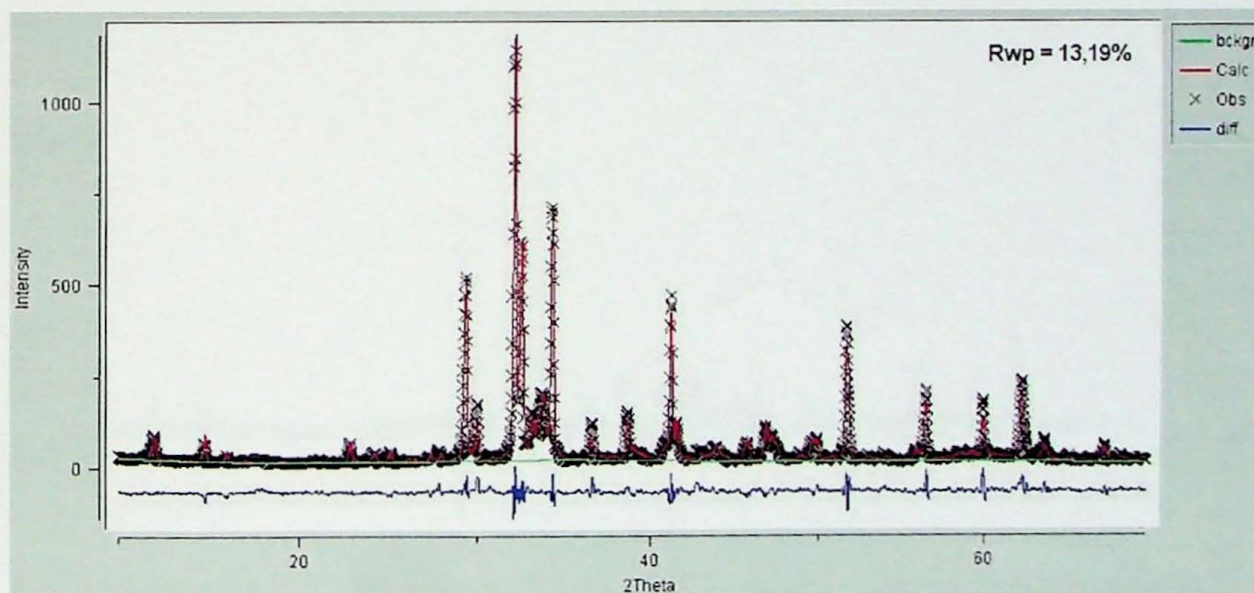


Amostra B

DRX – I

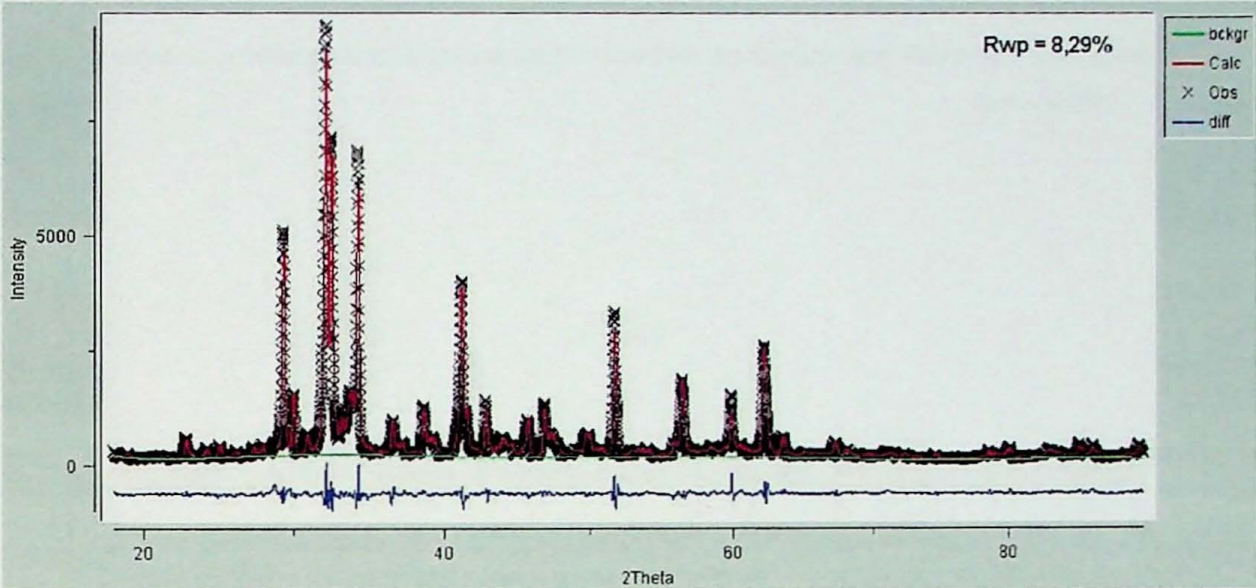


DRX – II

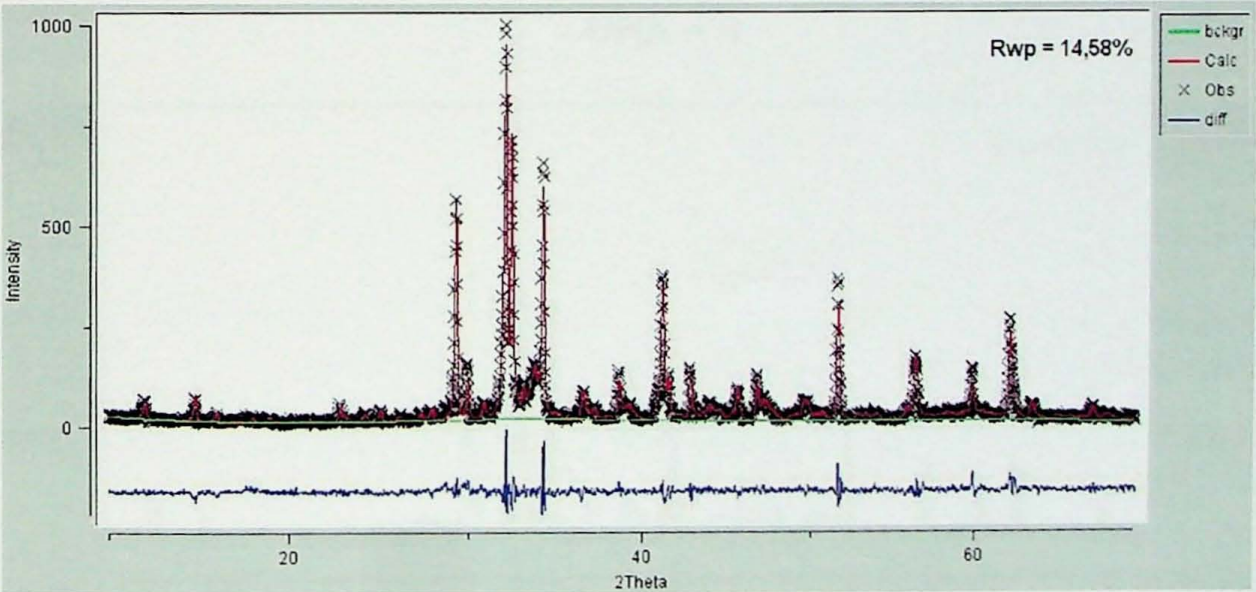


Amostra C

DRX – I

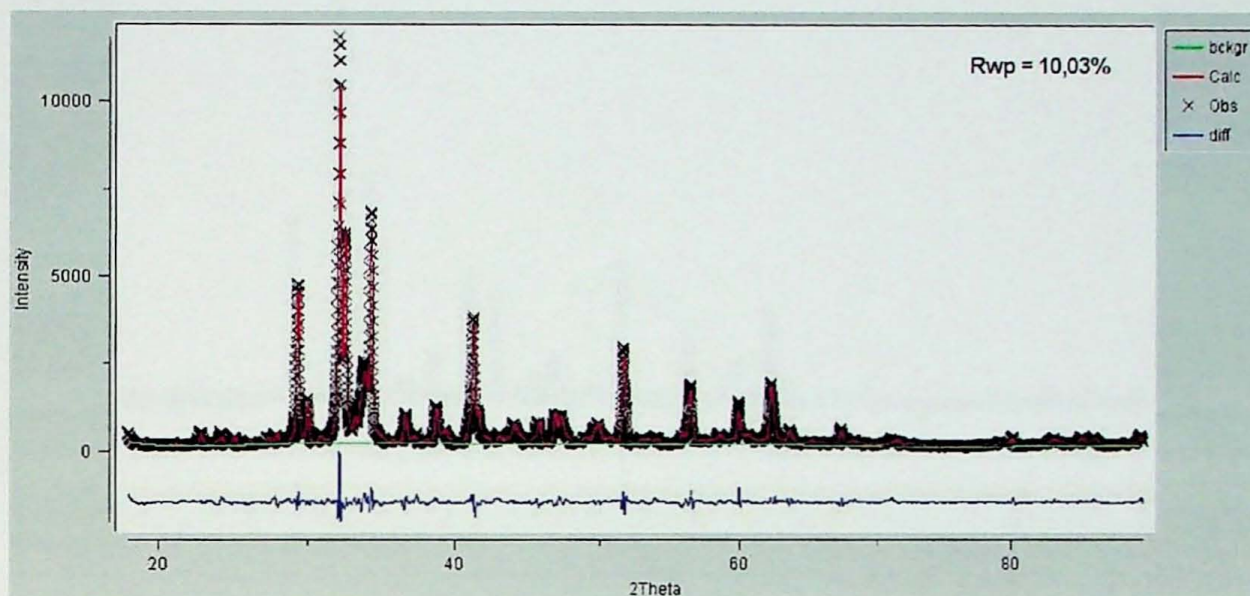


DRX – II

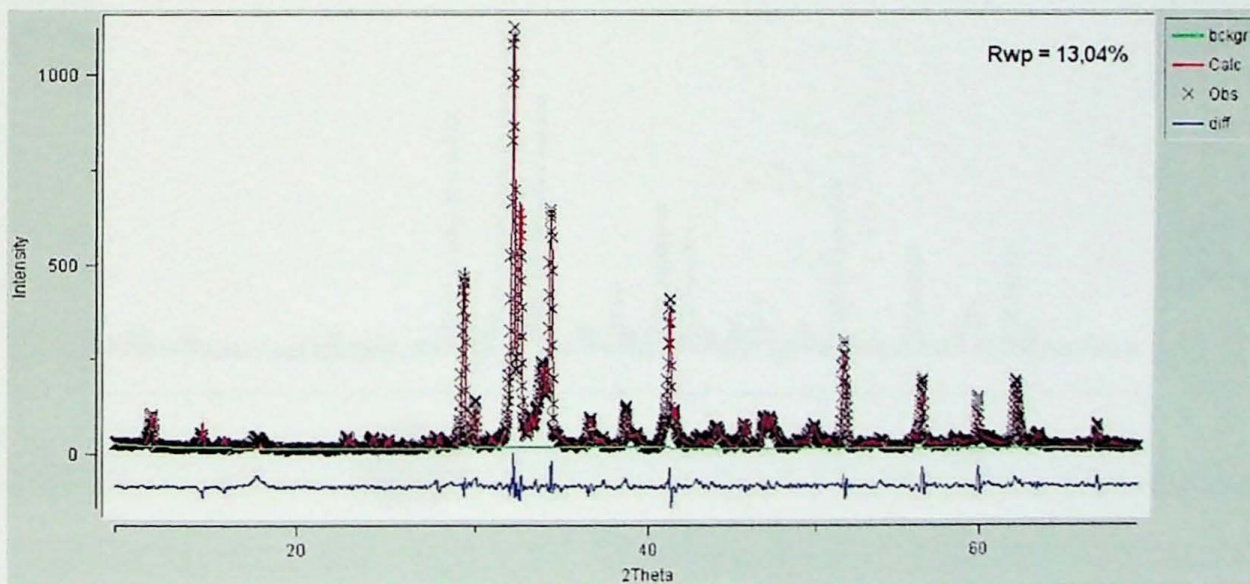


Amostra D

DRX – I

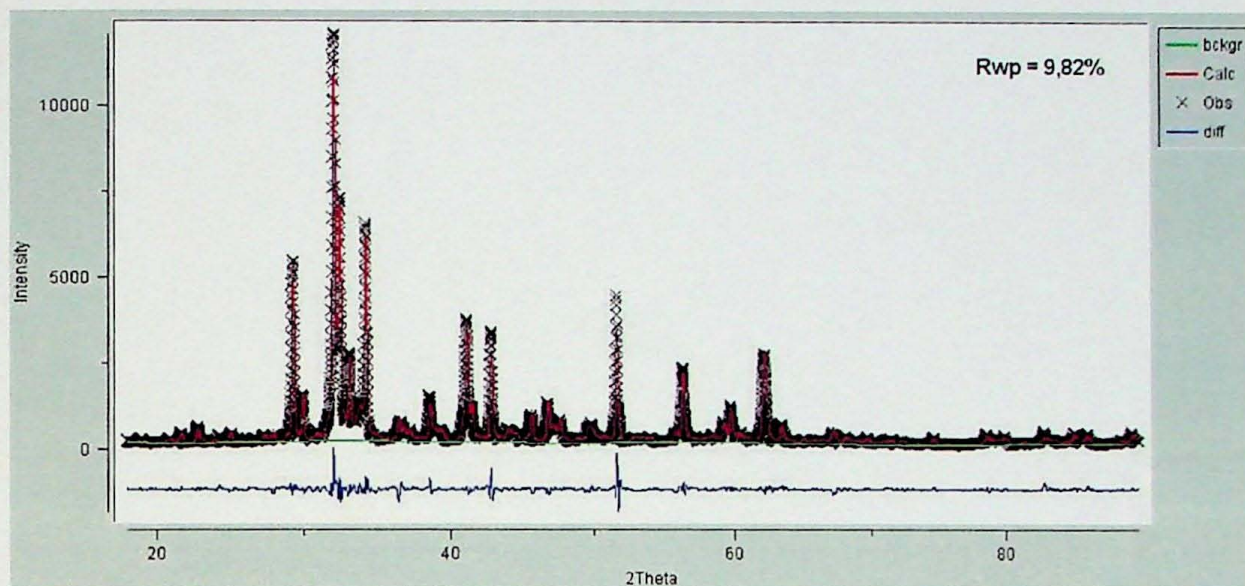


DRX – II

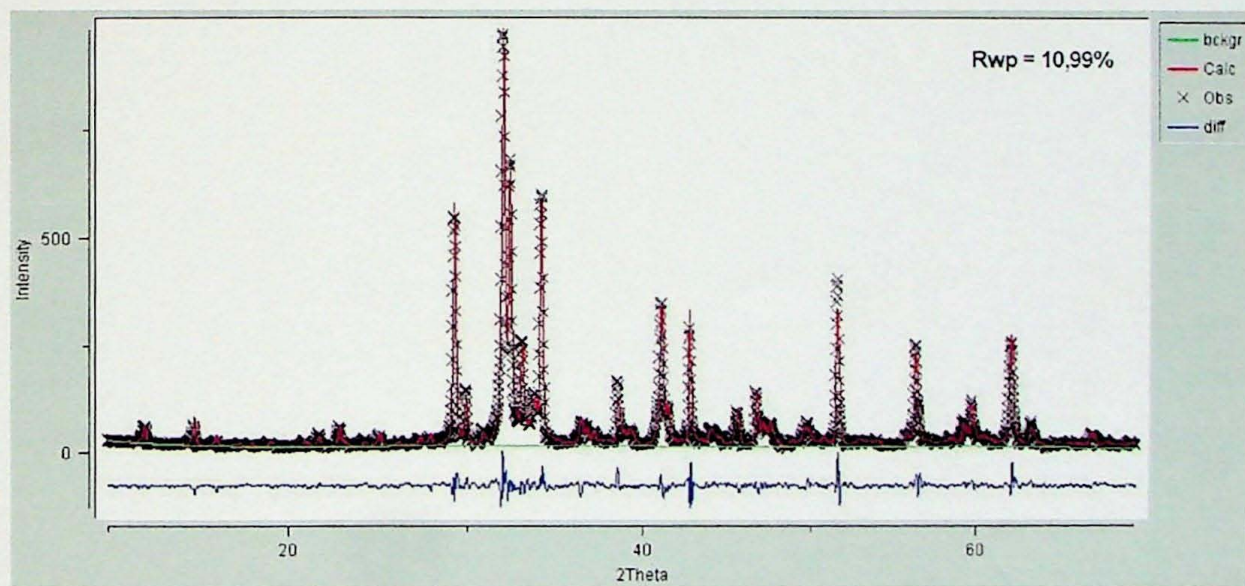


Amostra E

DRX – I



DRX – II



DOACAO
<i>ZGC-USP</i>
Data: <i>02/05/08</i>

