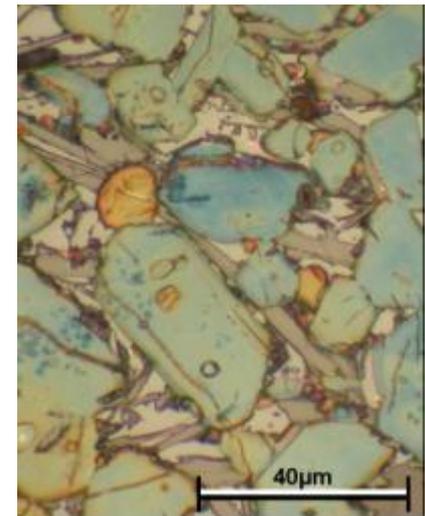
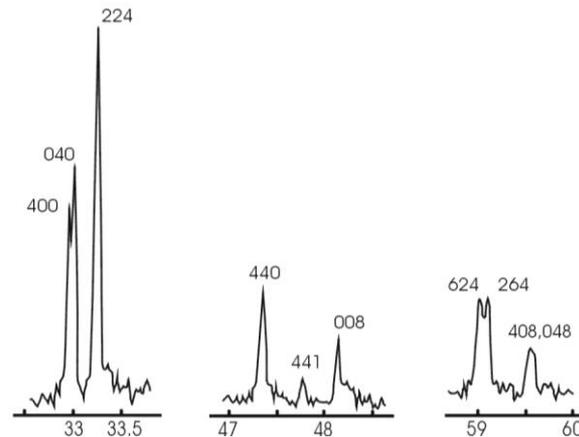


# Difração de raios X na fabricação de cimento Portland

Luciano Gobbo

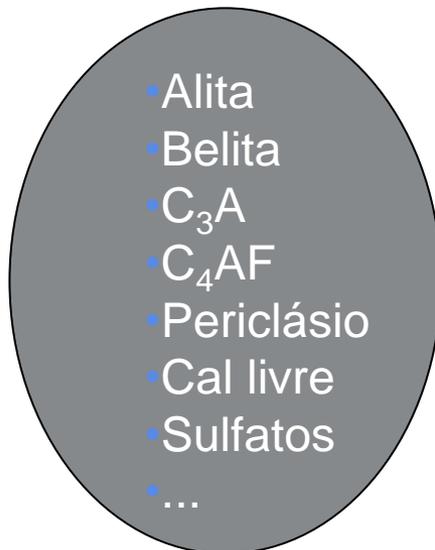
Especialista de Aplicação em DRX para Cimento - AMEC



## Necessidade de análise quantitativa de fases

1. Propriedades mecânicas e características de performances de clínquer e cimentos são primariamente determinados por:

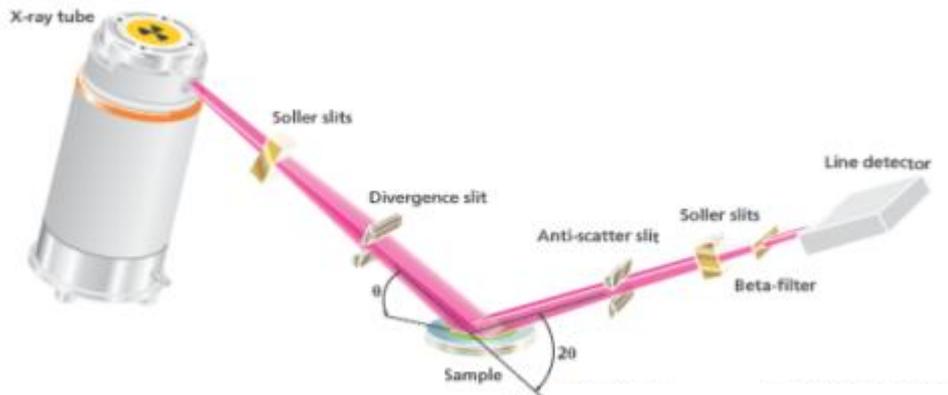
- *Estrutura,*
- *Composição, e*
- *Distribuição das fases cristalinas...*



...e não pela concentração dos elementos

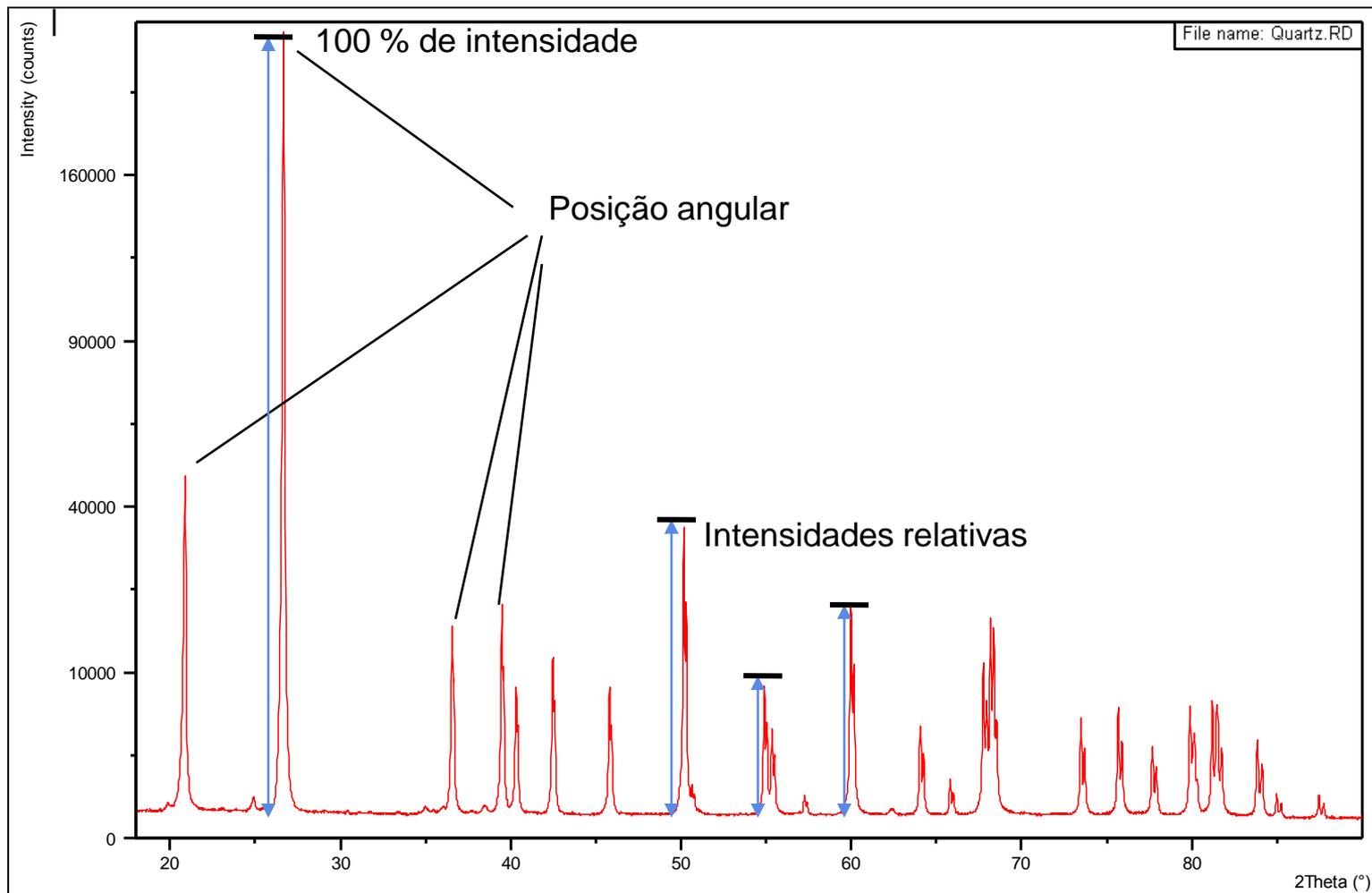
# Difração de raios X

Uma das principais técnicas de caracterização microestructural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos -> geociências, engenharia e ciência dos materiais, metalurgia, química, entre outros.



Técnica analítica versátil, não destrutiva, permite identificação e determinação quantitativa de compostos cristalinos em amostras sólidas ou em pó

# Técnica de difração de raios X



# Difração de Raios X

Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico



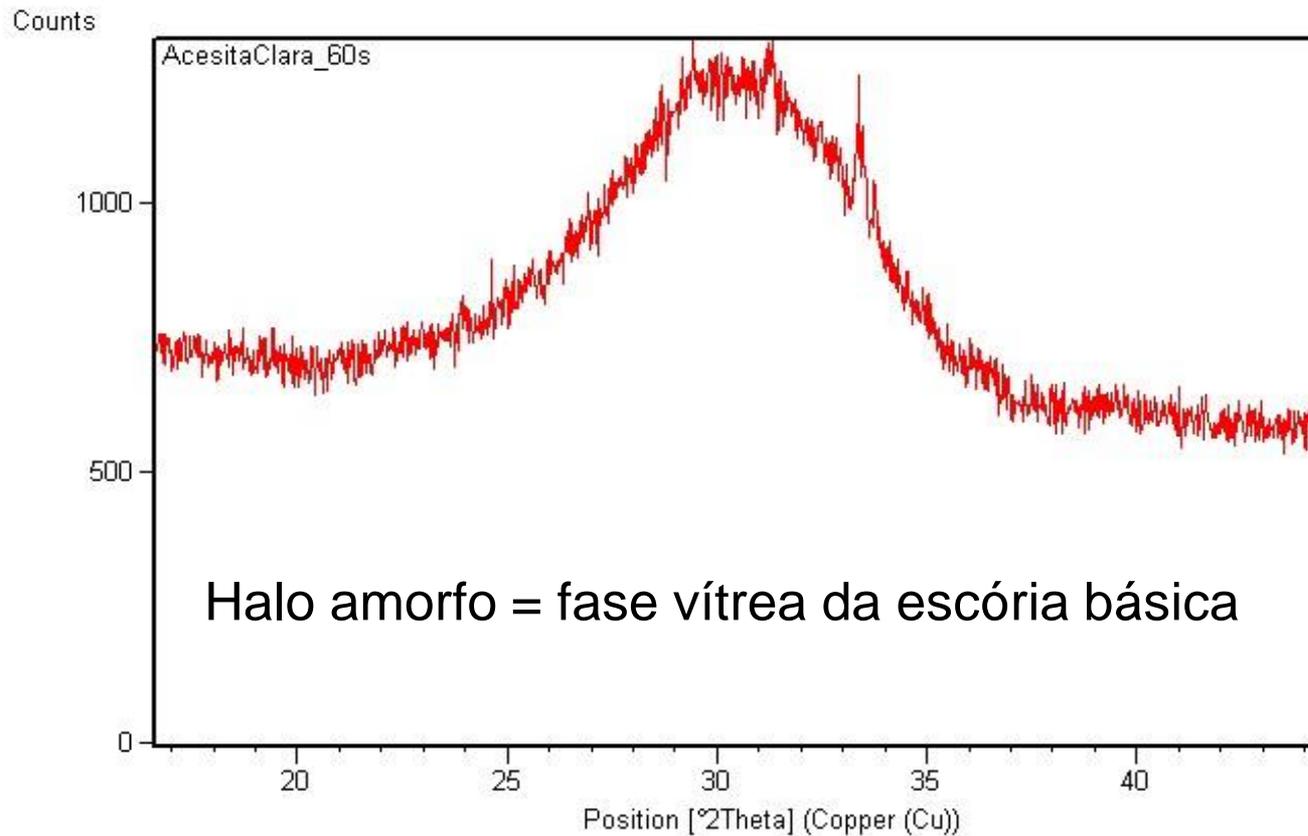
Análise qualitativa

Intensidades de picos refletem as proporções de compostos na amostra



Análise quantitativa

# Material amorfo – “sem estrutura = sem picos”



- Pozolanas
- Escórias
- Cinza volante
- Sílica ativa

# Compostos na fabricação do cimento

**1 – compostos da farinha: calcita, quartzo, micas e feldspatos**

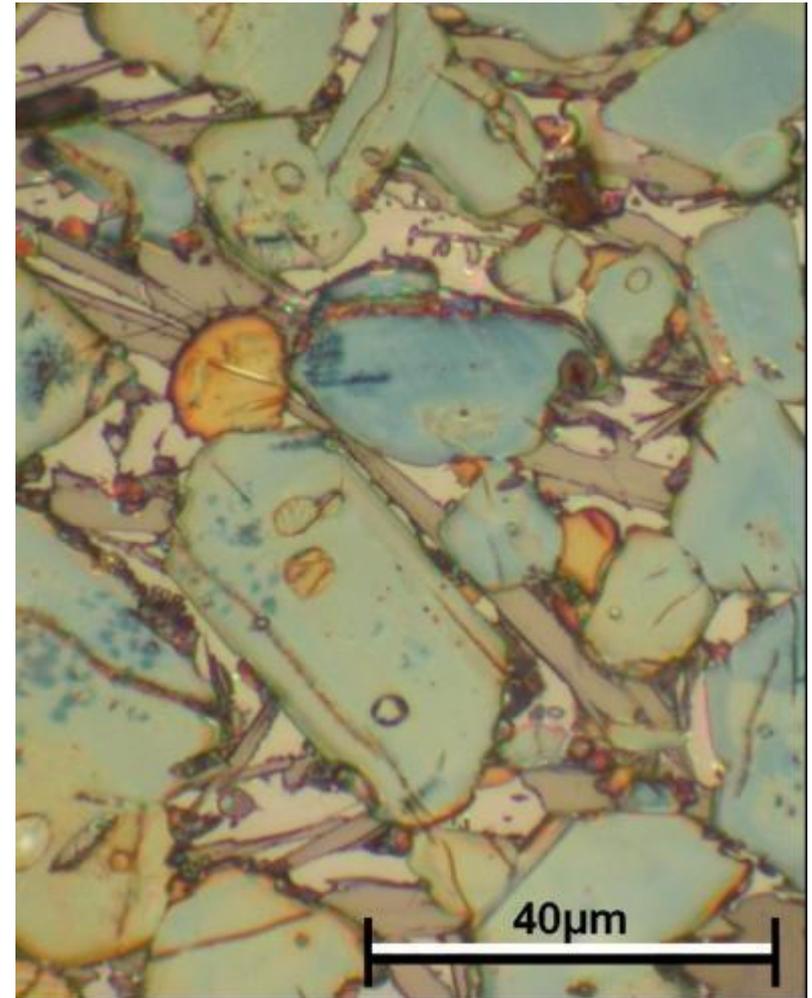
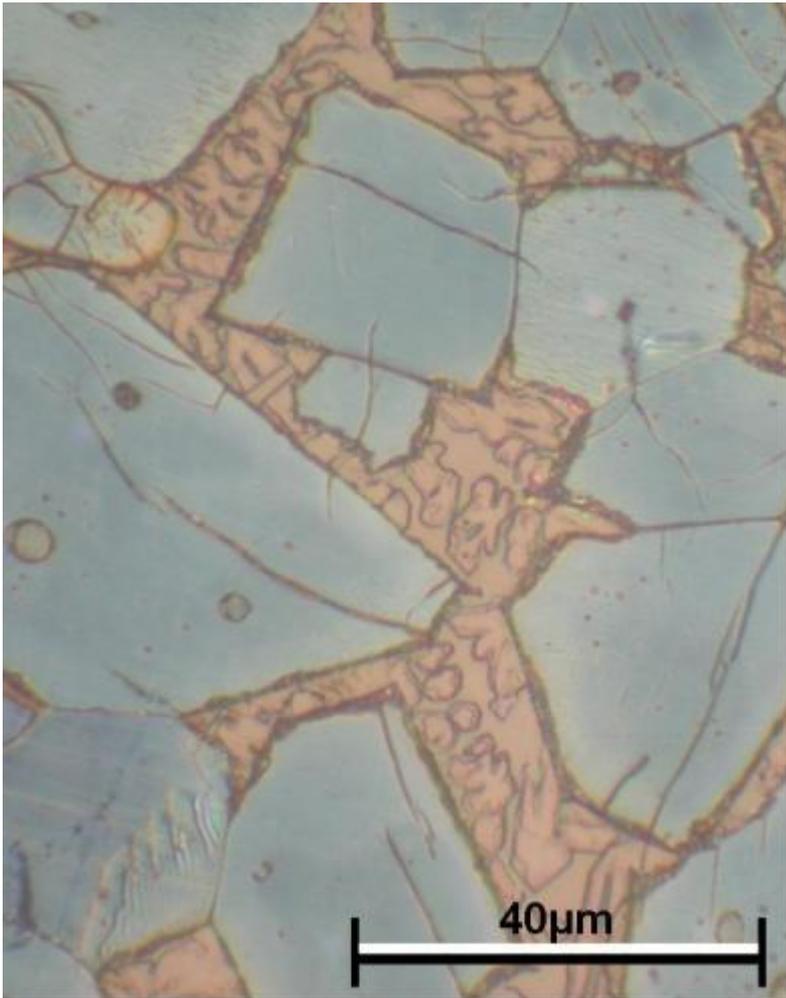
**2 – produtos iniciais: cal livre, periclásio, belita pouco cristalina ( $\beta$ - $C_2S$ ), ferrita,  $C_{12}A_7$  e espurrita**

**3 – Voláteis: arcanita ( $K_2SO_4$ ), silvita (KCl), afititalita (raro), NaCl, anidrita (para elevado  $SO_3$ /álcalis), tenardita, langbeinita cálcica, carbonatos alcalinos, entre outros.**

**4 – Fases do clínquer e adições**

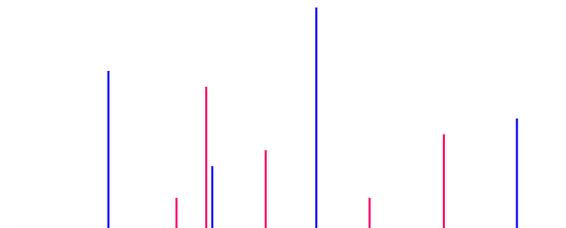
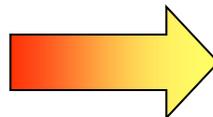
**5 – Produtos secundários formados no estocamento ou tratamento: hidróxido de cálcio, hemi-hidratos.**

# $C_3A$ – microscopia óptica



# Difração de Raios-X – análise qualitativa

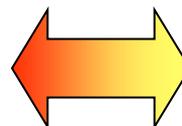
Coleta o difratograma da amostra desconhecida



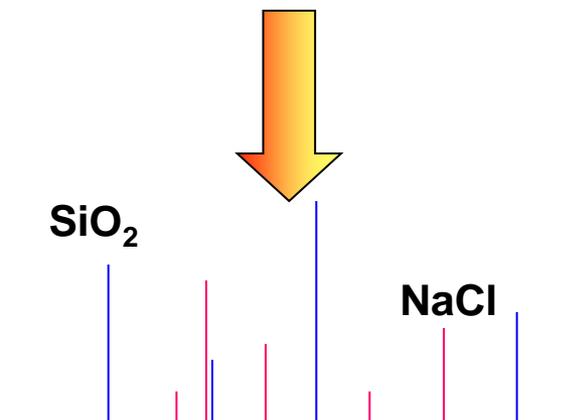
Comparação com um banco de dados de compostos puros

ICDD - International Center for  
Diffraction data - USA –

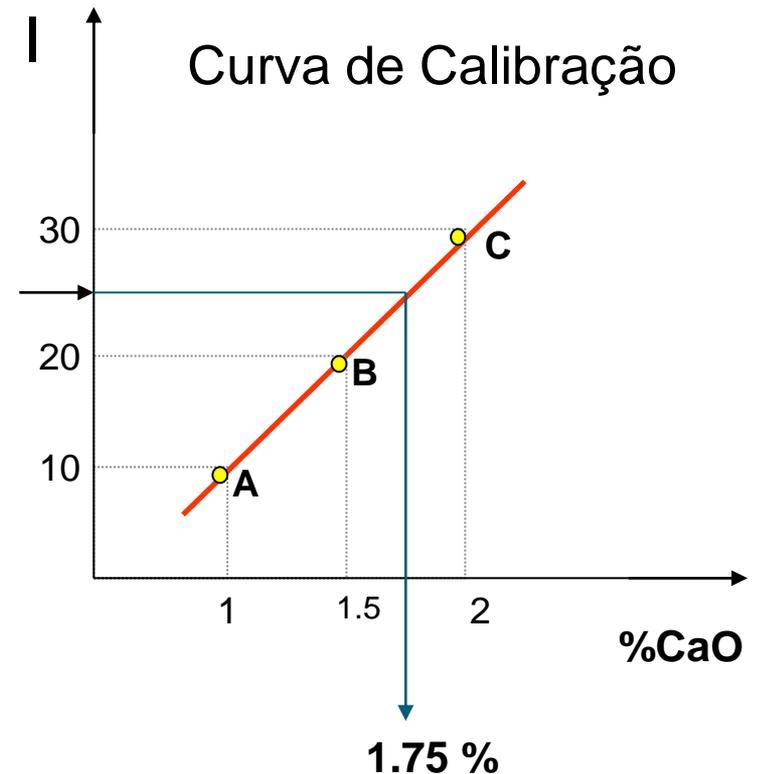
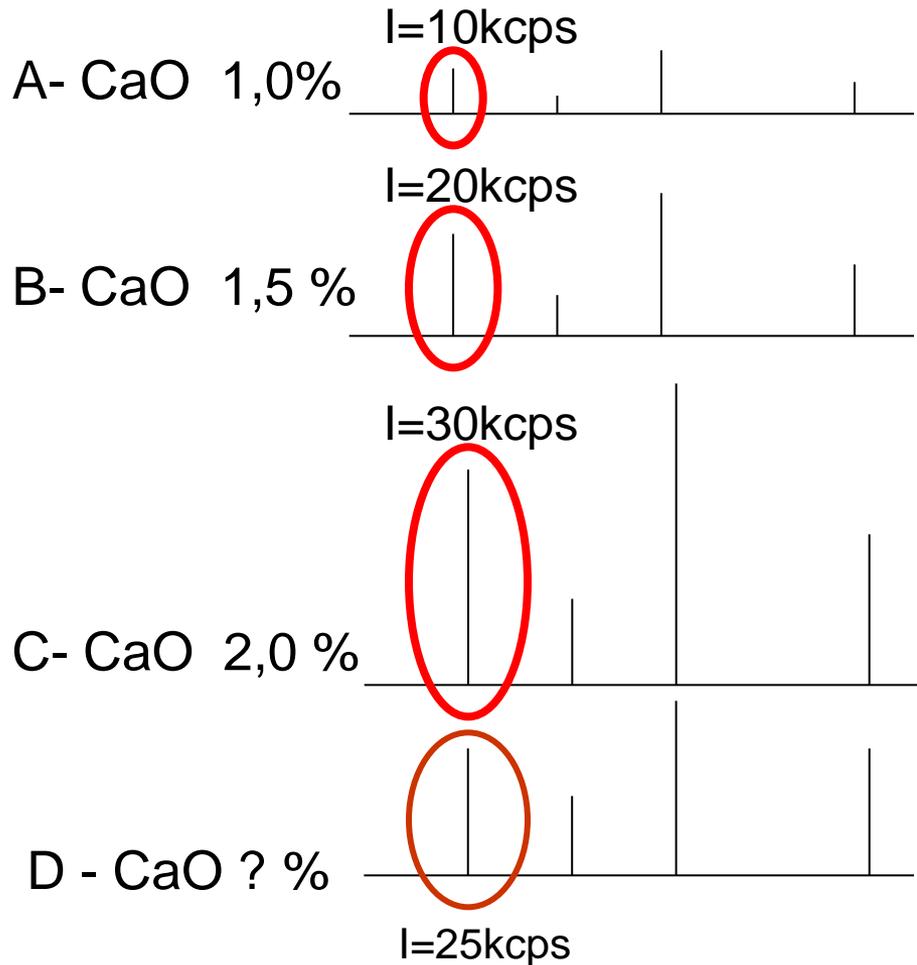
Mais de 250.000 compostos



Determinação de picos,  
intensidades, posições

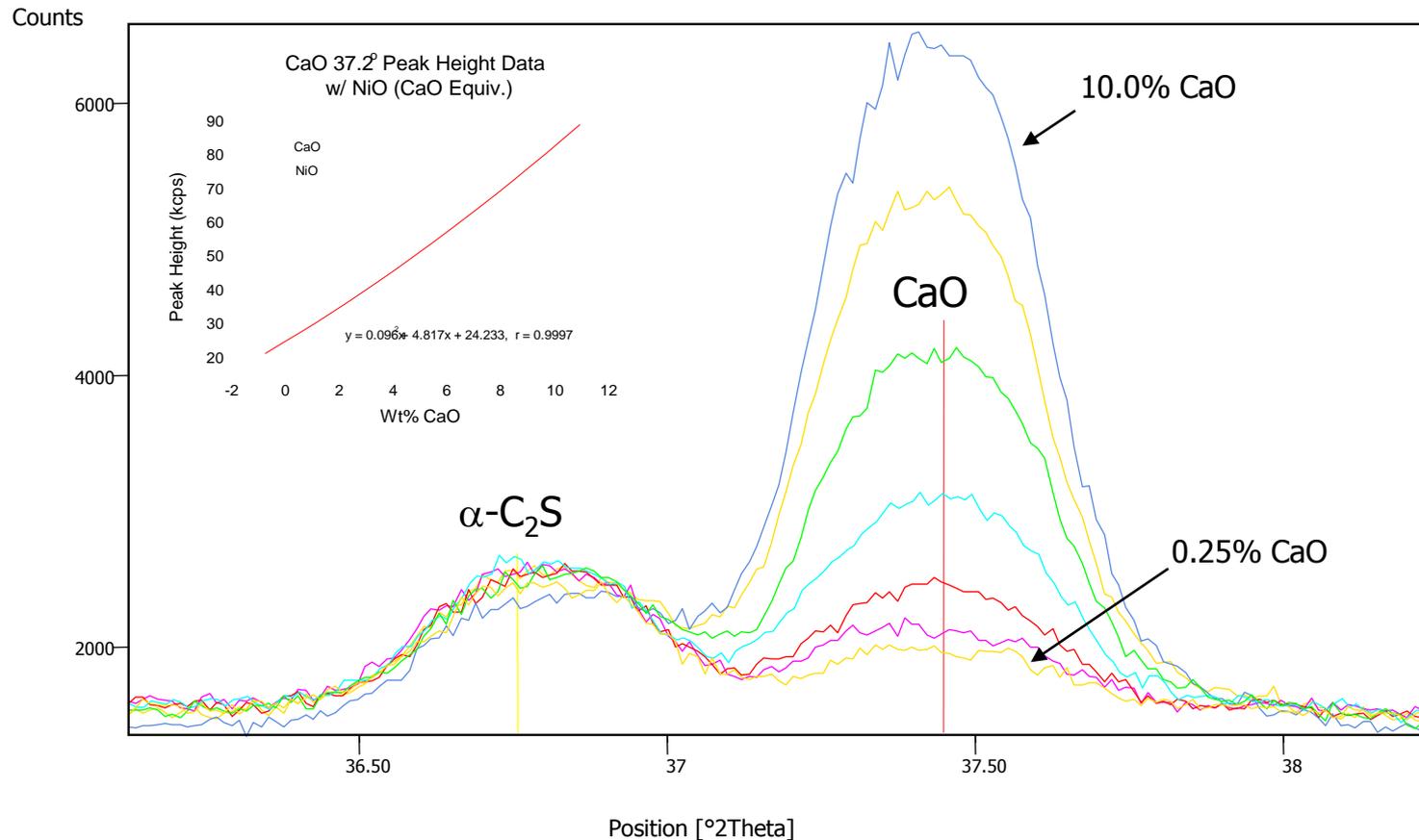


# Difração de Raios-X – análise quantitativa



# Difração de Raios-X – análise qualitativa

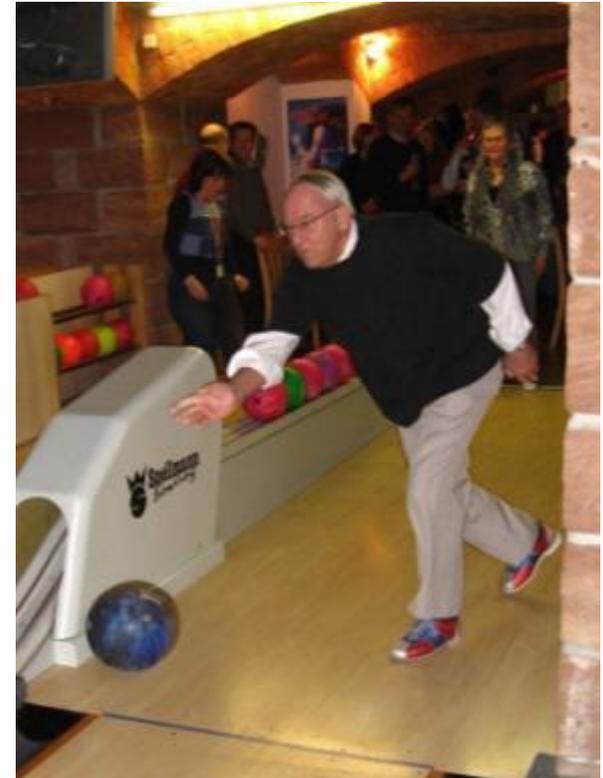
## Análise Clássica com pico de CaO isolado



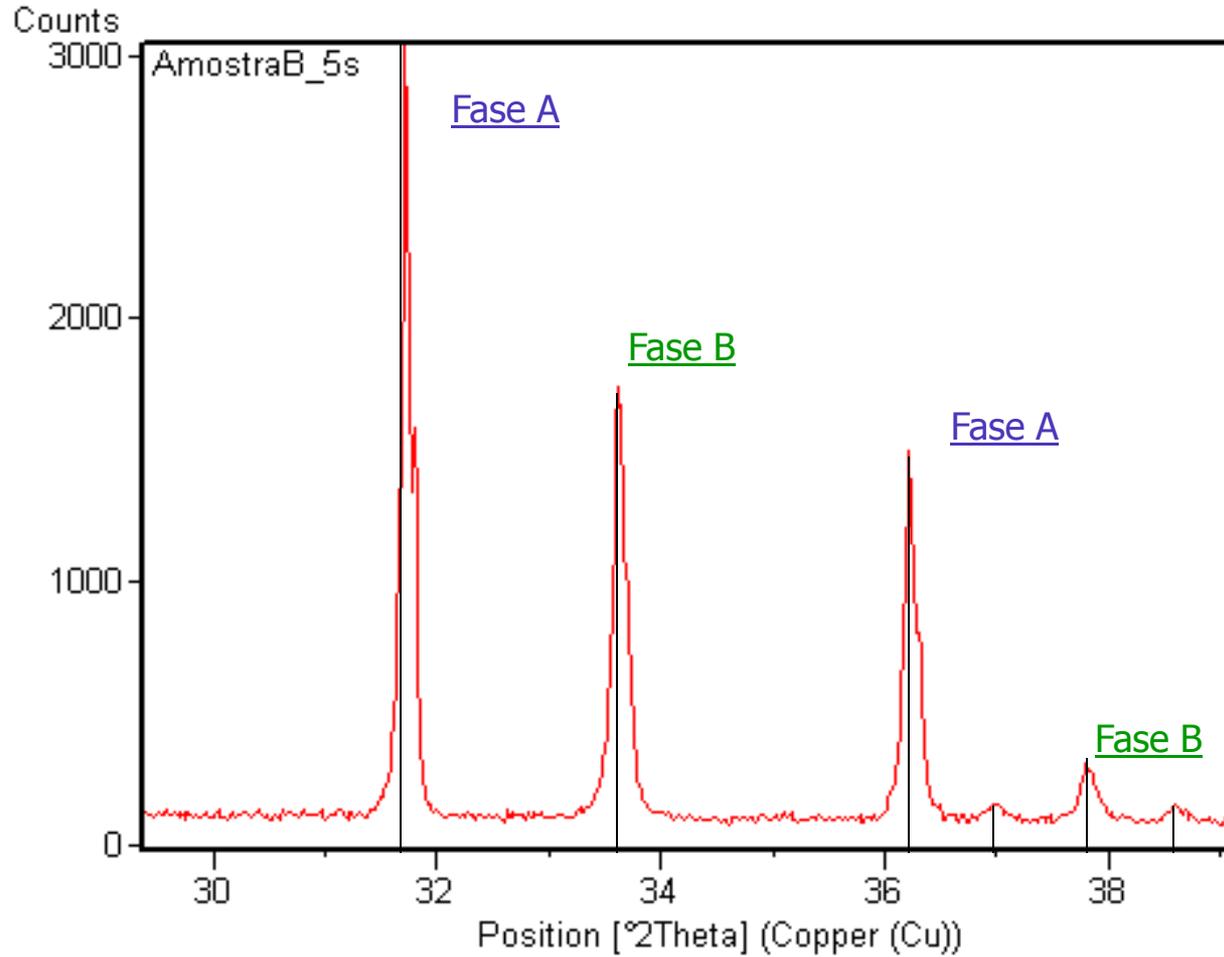
## O método de Rietveld

## Método de Rietveld

- baseado na comparação de um diagrama observado e outro calculado a partir de estruturas cristalinas conhecidas de cada fase



# Método de Rietveld

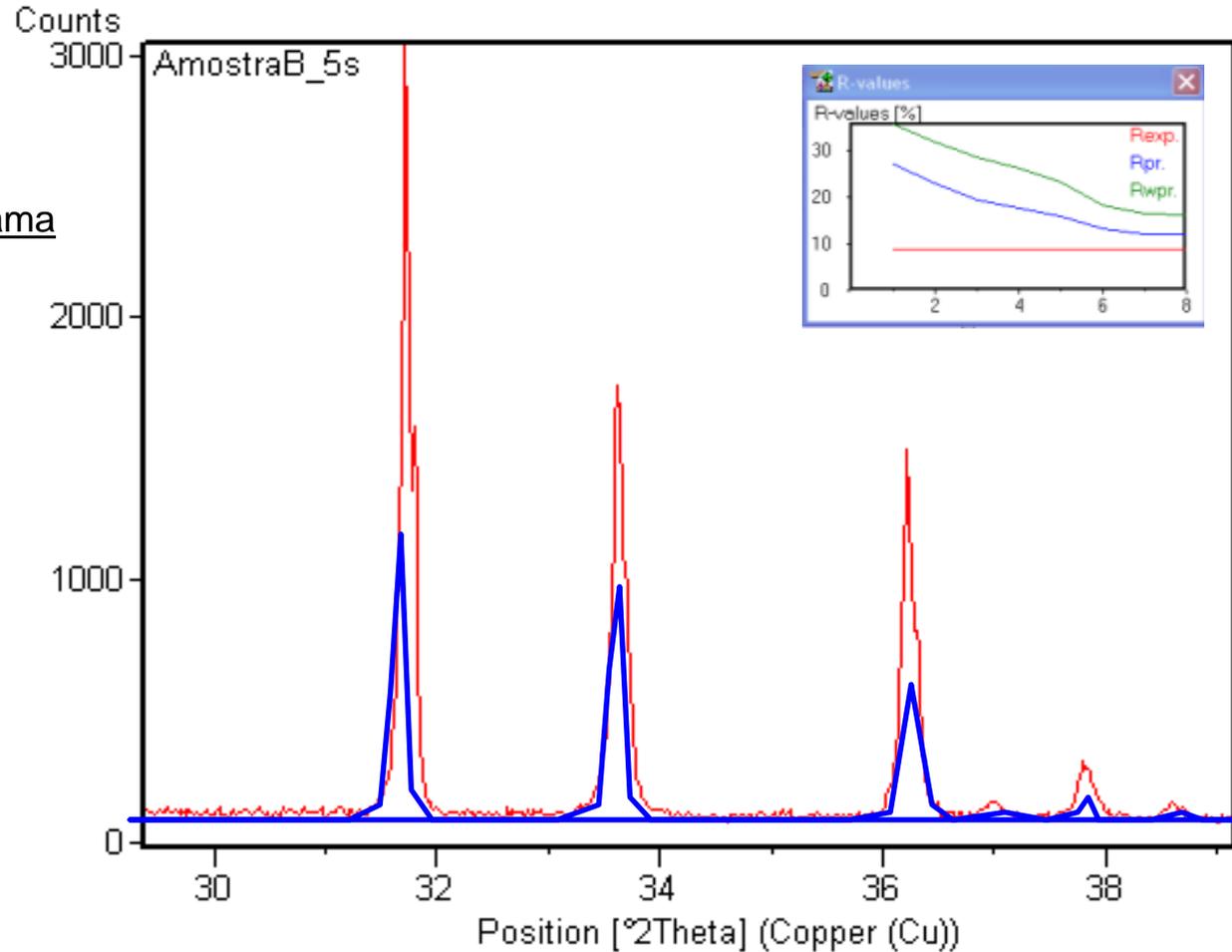


# Método de Rietveld

1º Paso - Difratoograma

2º Paso - Inserção do difratograma calculado

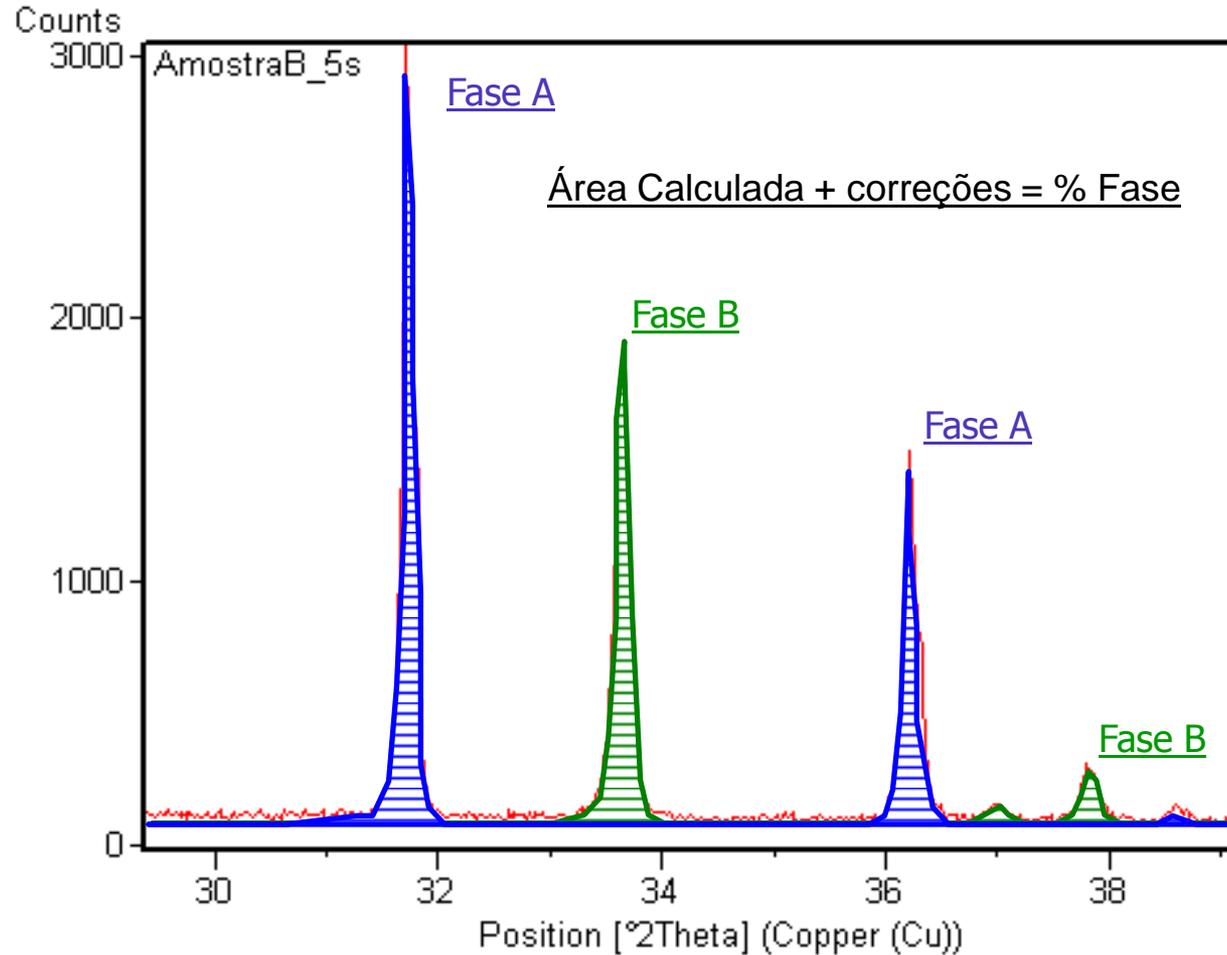
3º Paso - Início do Refinamento



# Método de Rietveld

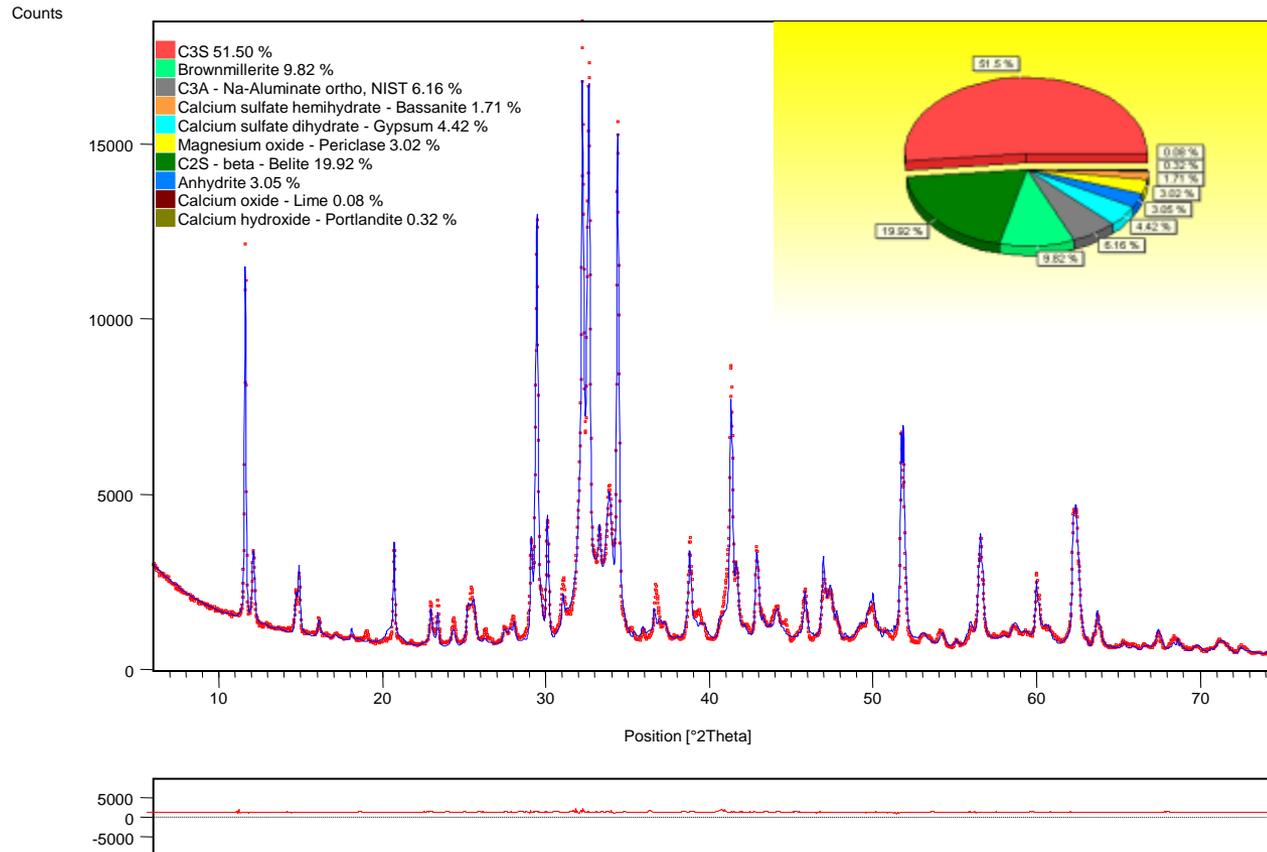
Fase A = 64%

Fase B = 36%



# Difração de Raios-X – Rietveld - Exemplos

Uma amostra de cimento refinado com dados quantitativos apresentados



# Difração de Raios-X – Rietveld - Exemplos

## Refinamento Rietveld da amostra NIST 8488:

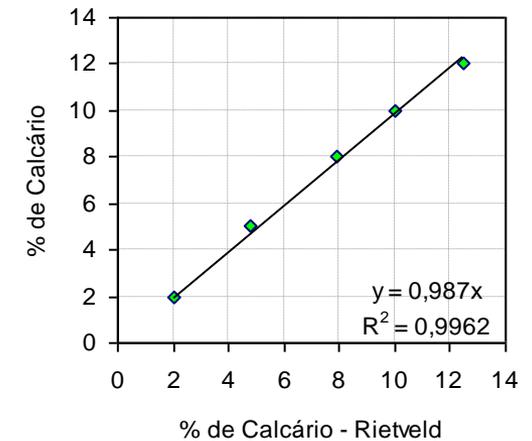
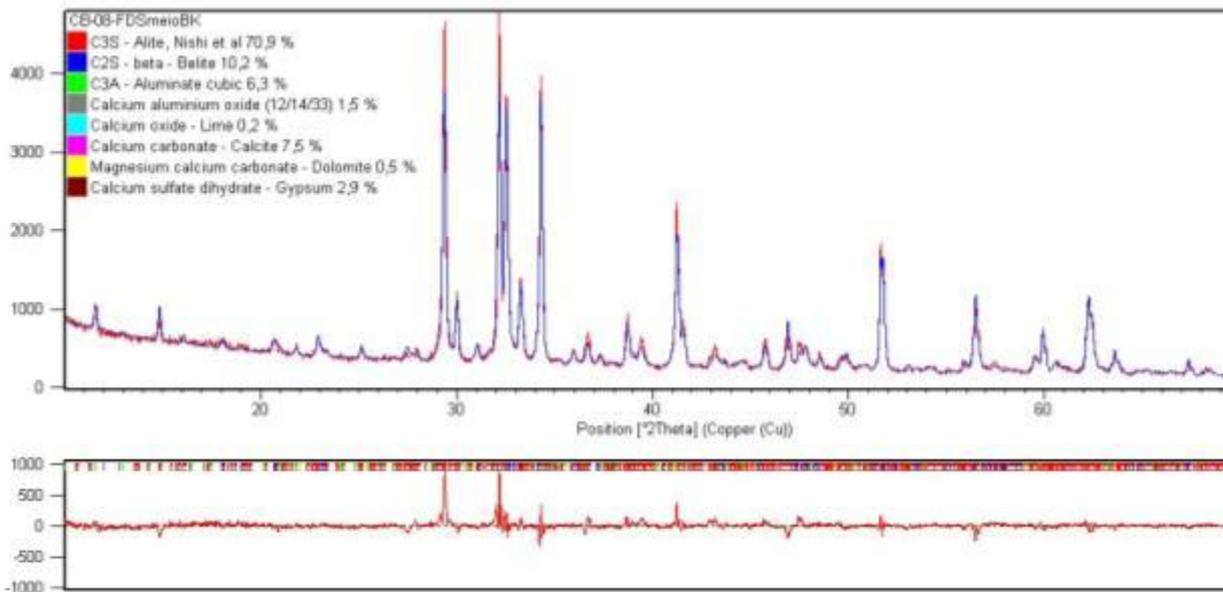
Fase	NIST	Cubix <sup>3</sup>	Bogue
Alita (C <sub>3</sub> S)	64.97 (0.56)	65.2 (0.2)	57
Belita (C <sub>2</sub> S)	18.51 (0.58)	18.2 (0.8)	22
Aluminato (C <sub>3</sub> A)	4.34 (1.35)	4.7 (0.2)	7
Ferrita (C <sub>4</sub> AF)	12.12 (1.50)	11.9 (0.7)	12

 Coleta de 2 min

**NIST são certificados ( $\sigma$  em %)**

# Difração de Raios-X – Rietveld - Exemplos

## Cimento com 3% de fosfogesso + % variada de calcário



# CUBIX<sup>3</sup>

Como aplicar a técnica?



## CubiX<sup>3</sup> - O difratômetro industrial mais rápido do mercado

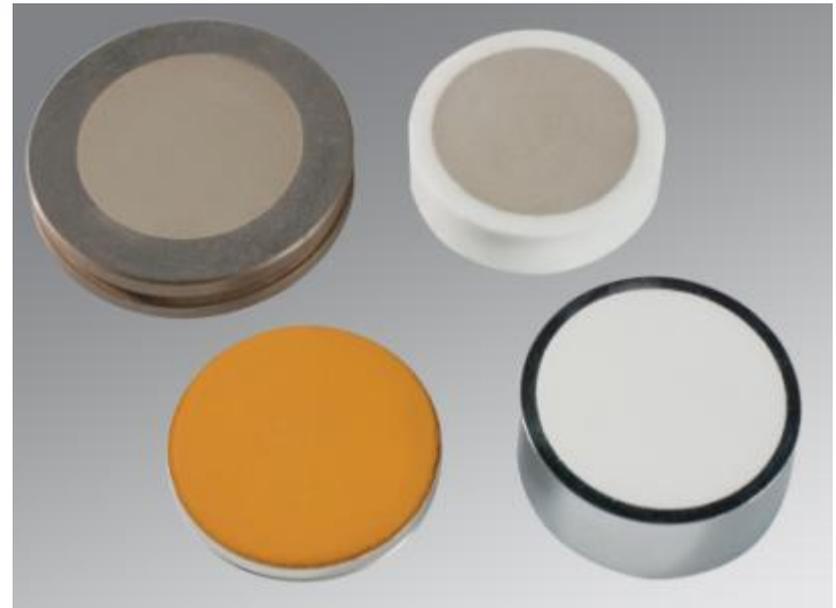
- Dentro dos padrões internacionais de segurança mais modernos
- O detector Pixcel configura o Cubix como o difratômetro mais rápido do mercado
- Suporta todos suportes de amostras mais comuns
  - 40 mm e 51.5 mm de diâmetro, por exemplo Polysius, Herzog, FLS
- Capacidade de automatização otimizada



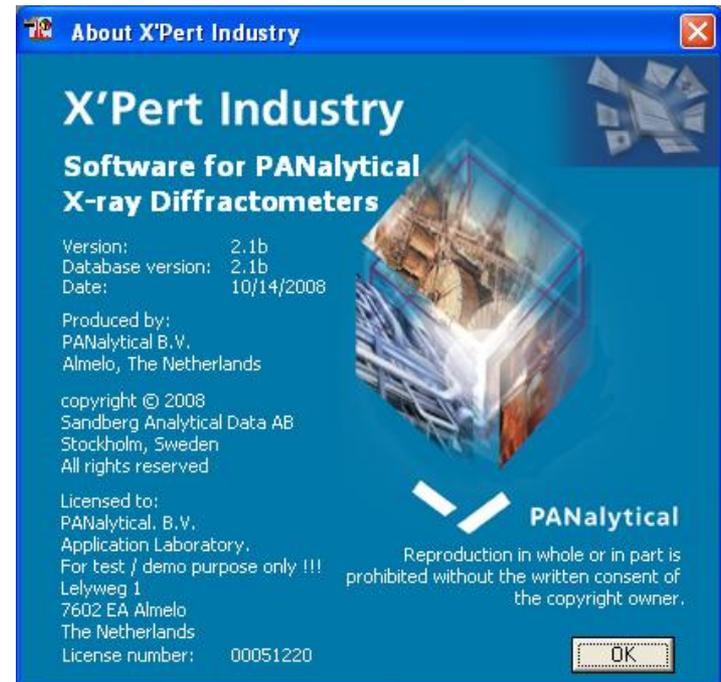
3 minutos

## CubiX<sup>3</sup> – Automação

- **Combinação automática (TWIN automation)** com Axios ou CubiX XRF



# Software - X'Pert Industry

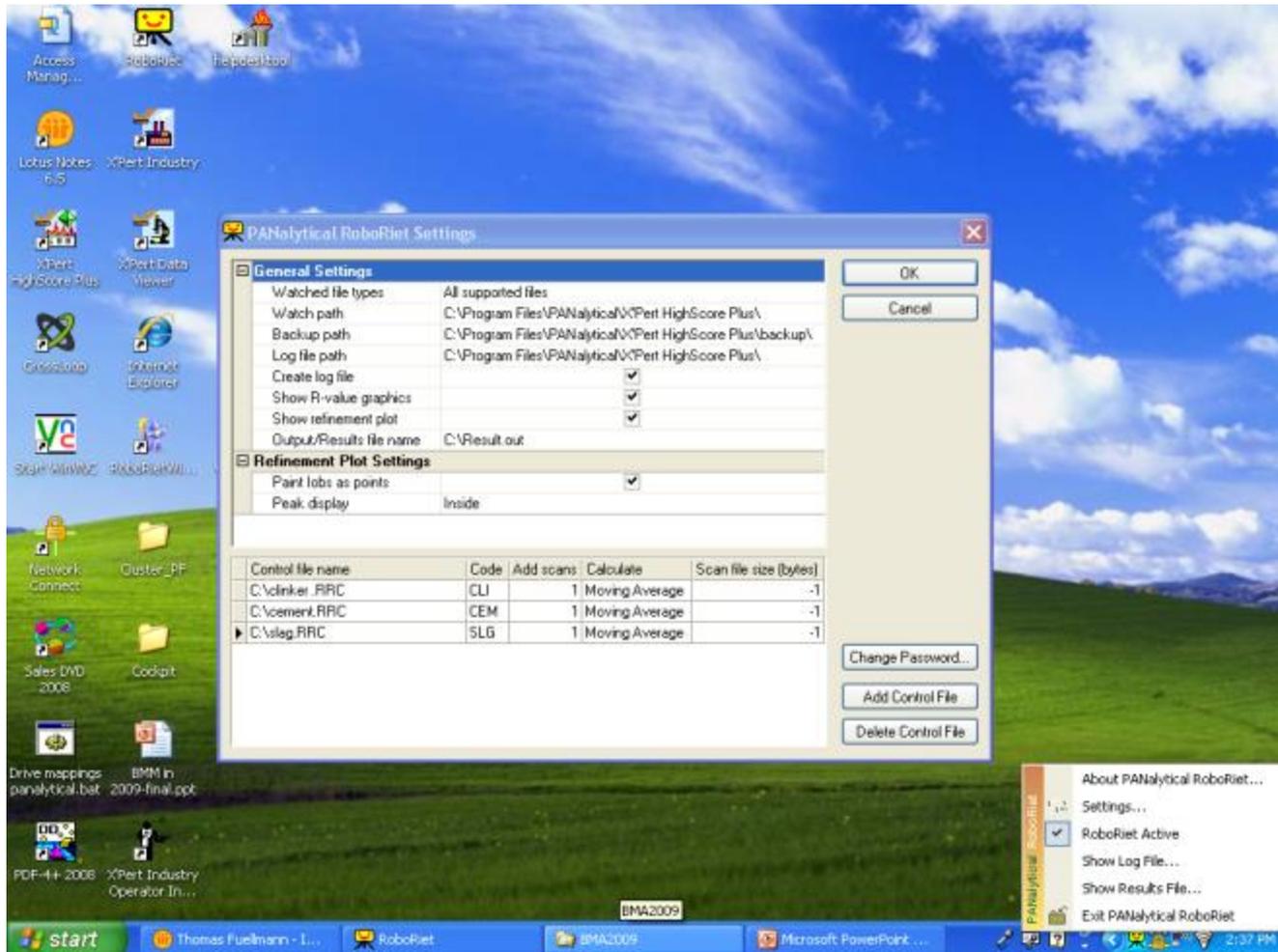


**ROBORIET**

## RoboRiet

- RoboRiet da *PANalytical* é uma implementação do método de Rietveld para projetos de automação
- Este software é utilizado para desenvolver análises por Rietveld de forma automática desde um centro técnico para um ou mais laboratórios sem mostrar estruturas e estratégias de Refinamento.

# X'Pert RoboRiet



**PANalytical RoboRiet Settings**

**General Settings**

- Watched file types: All supported files
- Watch path: C:\Program Files\PANalytical\X'Pert HighScore Plus\
- Backup path: C:\Program Files\PANalytical\X'Pert HighScore Plus\backup\
- Log file path: C:\Program Files\PANalytical\X'Pert HighScore Plus\
- Create log file:
- Show R-value graphics:
- Show refinement plot:
- Output/Results file name: C:\Result.out

**Refinement Plot Settings**

- Paint lobes as points:
- Peak display: Inside

Control file name	Code	Add scans	Calculate	Scan file size (bytes)
C:\vlinker.RRC	CLI	1	Moving Average	-1
C:\cement.RRC	CEM	1	Moving Average	-1
C:\vileg.RRC	SLG	1	Moving Average	-1

Buttons: OK, Cancel, Change Password..., Add Control File, Delete Control File

Taskbar: Thomas Fuellmann - 1..., RoboRiet, BMA2009, Microsoft PowerPoint...

System tray: 2:37 PM

Start menu context menu: About PANalytical RoboRiet..., Settings...,  RoboRiet Active, Show Log File..., Show Results File..., Exit PANalytical RoboRiet

## Aplicações

Quantificação de:

- Matéria prima para gipsita, calcário, cinza volante, escória de alto forno
- Clinker Portland, cimento Portland (CEM I), cimento aluminoso
- Cimentos com adições (CEM II, CEM III, CEM IV e CEM V)
- Cinética de reações de hidratação
- Cimentos hidratados e materiais cementícios em geral

## Benefícios da DRX em uma planta média

- Conteúdo de quartzo \$ 460 mil
- CI (prevenção de 1 parada/ano) \$ 160-480 mil
- Melhoria na qualidade do clínquer \$ 65-95 mil
- Economia com combustíveis alternativos \$ 1.3 milhões
- Uso extendido dos refratários max. \$ 1.3 milhões
- Otimização da moagem
  - Energia \$ 530 mil
  - Economia de adições \$ 135 mil

- Potencial total de economia

**\$4 milhões / ano**

# Considerações sobre DRX em Cimento

- Detecta fases que não podem ser identificadas por Bogue (especialmente quando existe variação nos combustíveis)
- Possibilidade de quantificação de diferentes tipos de  $C_3A$ ,  $C_3S$  (M1 e M3) e  $C_2S$ , além dos sulfatos alcalinos
- Maior correlação com as propriedades do cimento (Resistências, Pega do cimento, Cor...)
- Pode ser completamente automatizado; menor intervenção do usuário
- Possibilidade de trabalhar em conjunto com a FRX utilizando a mesma preparação de amostra
- Rápido e reprodutível

## A PANalytical no Brasil



- São Paulo – Vendas, Assistência técnica e Laboratório de Aplicação
- Bases de assistência técnica em Belo Horizonte, RJ, Sul de Minas e Belém
- Suporte a vendas em Minas Gerais, Rio de Janeiro e Pará

# PANalytical em São Paulo



Obrigado!



The Analytical X-ray Company