XXI ENTAC – Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído
14 a 16 de outubro de 2026 | Goiânia-Brasil
DOI: https://doi.org/10.46421/entac.v21i1.8625

# Equações de Bogue versus modelo empírico de regressão linear: avaliação estatística da estimativa da composição mineralógica de 40 clínqueres Portland industriais

## Bogue equations versus empirical linear regression model: statistical assessment of the estimation of the mineralogical composition of 40 industrial Portland clinkers

**José da Silva Andrade Neto**
Universidade do Estado de Santa Catarina | Laguna | Brasil | jose.neto@udesc.br
**Ivo de Castro Carvalho**
Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre | Brasil | ivodecastro1@gmail.com
**Paulo Matos**
Universidade do Estado de Santa Catarina | Laguna | Brasil | paulo.matos@udesc.br
**Ana Paula Kirchheim**
Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre | Brasil | anapaula.k@gmail.com

### Resumo

As equações de Bogue continuam a ser amplamente empregadas para estimar a composição mineralógica do clínquer Portland a partir da análise química elementar, apesar de suas limitações reconhecidas. Este trabalho avaliou estatisticamente o desempenho das equações de Bogue clássicas, sua variante ajustada para cal livre e um modelo empírico de regressão linear múltipla na estimativa das fases de 40 clínqueres industriais brasileiros, tendo a quantificação por DRX-Rietveld como referência. As métricas adotadas foram viés, erro médio absoluto (MAE), raiz do erro quadrático médio (RMSE), coeficiente de determinação ($R^2$) e coeficiente contra a reta 1:1, complementadas por validação cruzada leave-one-out. O modelo empírico apresentou desempenho preditivo substancialmente superior ao Bogue, com reduções de RMSE entre 14% e 66% mesmo em validação fora-da-amostra demonstrando o potencial de modelos químico-empíricos como alternativa de baixo custo ao DRX para estimativa de fases em rotinas industriais.

Palavras-chave: Clínquer Portland. Equações de Bogue. Difração de raios X. Análise estatística.

### Abstract

*Bogue equations remain widely used to estimate the mineralogical composition of Portland clinker from chemical analysis, despite their well-known limitations. This work statistically assessed the performance of classical Bogue equations, their free-lime adjusted variant, and an empirical multiple linear regression model in estimating the phase composition of 40 industrial Brazilian clinkers, using XRD-Rietveld quantification as reference. Metrics included bias, mean absolute error (MAE), root mean square error (RMSE), coefficient of determination ($R^2$), and the coefficient against the 1:1 line, complemented by leave-one-out cross-validation. The empirical model substantially outperformed Bogue, with RMSE reductions between 14% and 66% even under out-of-sample validation, demonstrating the potential of chemical-empirical models as a low-cost alternative to XRD for routine industrial phase estimation.*

*Keywords: Portland clinker. Bogue equations. X-ray diffraction. Statistical analysis.*

Como citar:
ANDRADE NETO, J.S; CARVALHO, I.C.; MATOS, P.; KIRCHHEIM, A.P. Equações de Bogue versus modelo empírico de regressão linear: avaliação estatística da estimativa da composição mineralógica de 40 clínqueres Portland industriais. In: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO, 21, 2026, Goiânia. **Anais**... Goiânia: ANTAC, 2026.

DOI: https://doi.org/10.46421/entac.v21i1.8625

## INTRODUÇÃO

A indústria cimenteira enfrenta o desafio de reduzir suas emissões de $CO_2$ para atingir metas climáticas globais, o que motiva esforços de descarbonização que incluem o uso de combustíveis alternativos, materiais cimentícios suplementares e otimização do processo de clinquerização [1][2]. Entre essas estratégias, o coprocessamento de combustíveis e resíduos alternativos tem crescido de forma acentuada e introduz no clínquer quantidades variáveis de elementos menores (P, Zn, Cr, Ti, álcalis e S), que se incorporam às fases principais e podem estabilizar polimorfos, alterando a mineralogia dos clínqueres modernos [3]. Nesse contexto, a caracterização rigorosa do clínquer Portland, em particular sua composição mineralógica, assume papel estratégico, pois a reatividade e o desempenho do cimento dependem fortemente das proporções e das características das fases $C_3S$ (alita), $C_2S$ (belita), $C_3A$ (aluminato tricálcico) e $C_4AF$ (ferrita) [2].

Historicamente, a composição mineralógica de clínqueres Portland foi estimada a partir das equações de Bogue [4], que assumem fases puras e estequiometria fixa, distribuindo idealmente os óxidos majoritários (CaO, $SiO_2$, $Al_2O_3$ e $Fe_2O_3$) entre as quatro fases principais. Essas hipóteses, contudo, raramente se sustentam para clínqueres industriais reais, que exibem soluções sólidas, fases polimorfas e incorporação de íons menores ($Mg^{2+}$, $Na^{+}$, $K^{+}$, $S^{6+}$, $Ti^{4+}$, $P^{5+}$) nas fases majoritárias [5][6]. Como consequência, é amplamente reportado que o método de Bogue subestima o $C_3S$, superestima o $C_3A$ em até 7,5% absolutos e apresenta incertezas próximas de 10% em desvio-padrão para os silicatos [5-8].

Modificações ao método de Bogue foram propostas para mitigar essas limitações, incluindo a versão de Taylor, que incorpora substituições de elementos menores [5], a correção de Bogue por cal livre, que subtrai o CaO não combinado antes do balanço conforme já previsto no procedimento original [4], e abordagens baseadas em microanálise por SEM-EDS para determinar a composição real das fases [3][9]. Mais recentemente, modelos de composição de fases modificados propuseram recalibrar as constantes de Bogue a partir de dados experimentais, com ganhos modestos de acurácia [10]. Tais variantes melhoram a acurácia, mas continuam dependentes de hipóteses estequiométricas. A quantificação direta por DRX-Rietveld é hoje considerada o padrão analítico mais confiável [11][12], embora envolva custo instrumental e expertise técnica que podem ser inviáveis em rotina industrial.

Frente a essa lacuna, modelos empíricos calibrados por regressão multivariada sobre conjuntos representativos de clínqueres oferecem uma alternativa promissora: utilizam apenas dados de fluorescência de raios X (FRX), normalmente disponíveis em qualquer fábrica, e capturam empiricamente os desvios sistemáticos que o Bogue não acomoda [10]. O presente trabalho avalia estatisticamente o desempenho das equações de Bogue clássicas, sua variante ajustada por cal livre e um modelo de regressão linear múltipla na estimativa de sete fases ($C_3S$, $C_2S$, $C_3A$, $C_4AF$, periclásio, arcanita e aftitalita) em 40 clínqueres industriais brasileiros caracterizados em estudo prévio [2].

DOI: https://doi.org/10.46421/entac.v21i1.8625

# MATERIAIS E MÉTODOS

## CONJUNTO DE CLÍNQUERES E CARACTERIZAÇÃO

Foram analisados os dados de 40 clínqueres Portland industriais provenientes de 16 plantas cimenteiras brasileiras, conforme detalhado em Andrade Neto *et al.* [2]. A composição química elementar foi determinada por fluorescência de raios X (FRX) em espectrômetro Malvern Panalytical (modelo Zetium), a partir de pastilhas fundidas (*fused beads*). A composição mineralógica foi quantificada por DRX em difratômetro X'Pert PRO MPD-DY1805 (Malvern Panalytical), em modo de reflexão, com radiação Cu-Kα1,2 (λ1 = 1,5406 Å; λ2 = 1,5444 Å). O tubo operou a 45 kV e 40 mA, e as amostras foram medidas de 5° a 90° 2θ, com passo de 0,0167° 2θ, tempo total de medida de 60 minutos e porta-amostra rotativo (16 rpm) para melhorar a estatística de partículas. O refinamento pelo método de Rietveld foi conduzido no software HighScore; os modelos estruturais das fases e o procedimento de quantificação seguiram o detalhado em [2][12]. O teor de cal livre foi determinado por solução de etilenoglicol conforme a NBR 17086-10.

## MODELOS DE ESTIMATIVA DE COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA AVALIADOS

Três abordagens foram comparadas. A primeira, denominada *Bogue clássico*, aplica as equações originais (Equações 1 a 4) [3] aos teores de óxidos obtidos por FRX. A segunda, *Bogue ajustado por cal livre*, subtrai o teor de CaO livre do CaO total antes do balanço - procedimento já contemplado na formulação original [4] e recomendado para reduzir o viés dos silicatos [8] -, afetando apenas a estimativa de $C_3S$ e $C_2S$; os teores de $C_3A$ e $C_4AF$ permanecem idênticos ao Bogue clássico.

$$C_3S = 4{,}0710 \cdot CaO - 7{,}6024 \cdot SiO_2 - 6{,}7187 \cdot Al_2O_3 - 1{,}4297 \cdot Fe_2O_3 \quad (1)$$

$$C_2S = 8{,}6024 \cdot SiO_2 + 5{,}0683 \cdot Al_2O_3 + 1{,}0785 \cdot Fe_2O_3 - 3{,}0710 \cdot CaO \quad (2)$$

$$C_3A = 2{,}6504 \cdot Al_2O_3 - 1{,}6920 \cdot Fe_2O_3 \quad (3)$$

$$C_4AF = 3{,}0432 \cdot Fe_2O_3 \quad (4)$$

A terceira abordagem é um *modelo empírico de regressão linear múltipla*, calibrado por mínimos quadrados ordinários sobre os 40 clínqueres, que estima cada fase como combinação linear de oito preditores químicos: CaO* (CaO − CaO livre), que representa o CaO combinado (reativo), isto é, o teor total descontado o CaO livre não incorporado às fases; $SiO_2$, $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, MgO, $SO_3$, $Na_2O$ e $K_2O$. As Equações 5 a 8 expressam as fases principais ($C_3S$, $C_2S$, $C_3A$ e $C_4AF$) segundo essa formulação, ao passo que as Equações 9 a 11 descrevem, respectivamente, as fases secundárias periclásio, arcanita e aftitalita, modeladas a partir de subconjuntos reduzidos de óxidos coerentes com sua natureza mineralógica.

$$C_3S = -15{,}07 + 3{,}027\cdot CaO^* - 3{,}52\cdot SiO_2 - 5{,}966\cdot Al_2O_3 - 2{,}784\cdot Fe_2O_3 + 0{,}58\cdot MgO - 1{,}8\cdot SO_3 - 2{,}43\cdot Na_2O + 3{,}488\cdot K_2O \quad (5)$$

$$C_2S = 37{,}84 - 2{,}259\cdot CaO^* + 4{,}891\cdot SiO_2 + 3{,}241\cdot Al_2O_3 + 1{,}007\cdot Fe_2O_3 - 0{,}799\cdot MgO + 3{,}644\cdot SO_3 - 4{,}107\cdot Na_2O - 4{,}191\cdot K_2O \quad (6)$$

$$C_3A = 17{,}04 - 0{,}427\cdot CaO^* - 0{,}038\cdot SiO_2 + 3{,}936\cdot Al_2O_3 - 1{,}162\cdot Fe_2O_3 - 0{,}114\cdot MgO - 2{,}705\cdot SO_3 + 6{,}941\cdot Na_2O + 2{,}364\cdot K_2O \quad (7)$$

$$C_4AF = -5{,}38 + 0{,}279\cdot CaO^* - 0{,}277\cdot SiO_2 - 1{,}012\cdot Al_2O_3 + 3{,}177\cdot Fe_2O_3 - 0{,}04\cdot MgO + 1{,}255\cdot SO_3 - 3{,}853\cdot Na_2O - 1{,}484\cdot K_2O \quad (8)$$

$$\text{Periclásio} = -1{,}309 + 0{,}955\cdot MgO \quad (9)$$

$$\text{Arcanita} = 0{,}133 + 0{,}221\cdot K_2O - 0{,}083\cdot SO_3 - 0{,}08\cdot Na_2O \quad (10)$$

$$\text{Aftitalita} = -0{,}441 + 0{,}627\cdot K_2O + 2{,}303\cdot Na_2O + 0{,}229\cdot SO_3 \quad (11)$$

Os modelos foram ajustados por mínimos quadrados ordinários no Microsoft Excel. A inspeção dos fatores de inflação de variância (VIF ≤ 10) indica multicolinearidade moderada entre os preditores; por isso, os coeficientes individuais não devem ser interpretados isoladamente em termos mecanísticos, sendo a capacidade preditiva, aferida por validação cruzada, o critério pertinente [8].

## ANÁLISE ESTATÍSTICA

A qualidade da estimativa de cada modelo foi avaliada contra os valores de DRX-Rietveld por meio de cinco métricas: bias (média do erro com sinal, indicando viés sistemático), erro médio absoluto (MAE), raiz do erro quadrático médio (RMSE), coeficiente de determinação de Pearson ($R^2$ Pearson) e coeficiente de determinação contra a reta 1:1, que penaliza simultaneamente dispersão e viés, seguindo a lógica de análise de erro adotada em estudos de incerteza do Bogue [8]. Adicionalmente, os parâmetros (slope e intercepto) da regressão DRX vs. estimado e o p-valor do teste t pareado foram computados. O modelo empírico foi adicionalmente submetido à validação cruzada *leave-one-out* (LOO-CV), em que para cada clínquer *i* o modelo é reajustado com base nos 39 demais e o valor de *i* é predito como observação fora-da-amostra.

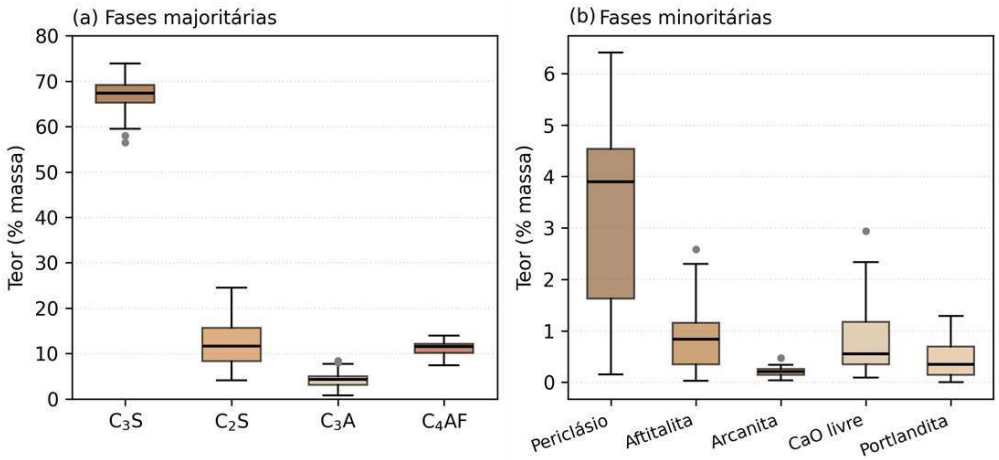
DOI: https://doi.org/10.46421/entac.v21i1.8625

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DOS CLÍNQUERES

A composição química dos 40 clínqueres reflete a prática industrial brasileira convencional, com FSC entre 93,9 e 103,6 (mediana 98,5), MS entre 2,32 e 3,03 e MA entre 1,17 e 1,77. A Figura 1 sintetiza a distribuição mineralógica obtida por DRX–Rietveld. O $C_3S$ variou de 56,5 a 73,9% (mediana 67,3%), o $C_2S$ de 4,1 a 24,5% (mediana 11,6%), o $C_3A$ de 0,8 a 8,4% (mediana 4,2%) e o $C_4AF$ de 7,4 a 13,9% (mediana 11,5%). O periclásio, presente em todos os clínqueres, atingiu 6,4% (mediana 3,9%). Os sulfatos alcalinos distribuem-se preferencialmente como aftitalita ($K_3Na(SO_4)_2$; 0,03–2,58%; mediana 0,83%), com arcanita ($K_2SO_4$) ocorrendo em teores menores (0,04–0,47%; mediana 0,21%); essa partição é controlada pela razão álcali/sulfato (RSA), que excede a unidade em 32 dos 40 clínqueres, indicando excesso de álcalis sobre o $SO_3$ disponível.

**Figura 1: Distribuição da composição mineralógica dos 40 clínqueres industriais determinada por DRX–Rietveld: (a) fases majoritárias; (b) fases minoritárias.**




Fonte: Adaptado de Andrade Neto *et al.* [2].

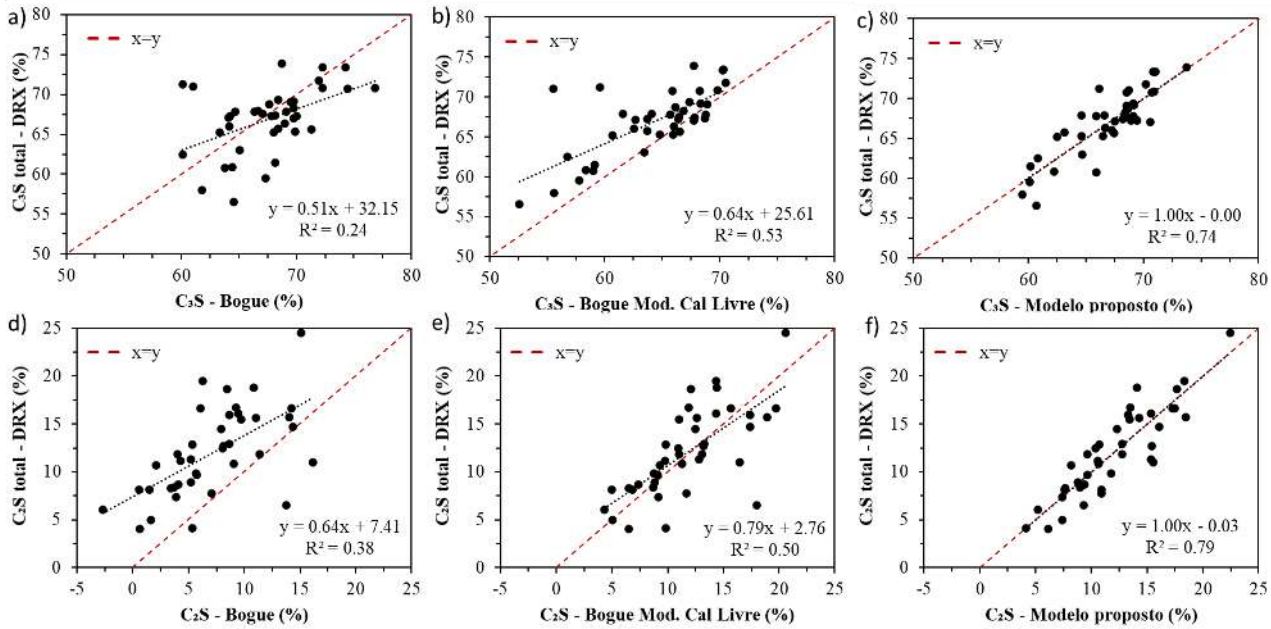
### DESEMPENHO PREDITIVO DOS MODELOS PARA AS FASES MAJORITÁRIAS

A Figura 2 apresenta a comparação entre os teores de $C_3S$ e $C_2S$ obtidos por DRX–Rietveld e aqueles estimados pelos três modelos avaliados, para o conjunto dos 40 clínqueres.

Para o $C_3S$, observa-se progressiva melhoria da concordância à medida que se avança do Bogue clássico (Figura 1a; $R^2 = 0,24$) para o Bogue ajustado por cal livre (Figura 1b; $R^2 = 0,53$) e, finalmente, para o modelo proposto (Figura 1c; $R^2 = 0,74$). O coeficiente angular do ajuste linear, que parte de 0,51 no Bogue clássico, evolui para 0,64 com a correção pela cal livre e atinge 1,00 no modelo proposto, com intercepto praticamente nulo — indicando ausência de viés sistemático e proporcionalidade direta entre estimativa e medida. Esse padrão é coerente com a literatura: Shim et al. [10] reportam subestimativa da alita de ~7-8% pelo Bogue, e Stutzman et al. [8] estimam incerteza de ~9,6% (1σ) para os silicatos, atribuída principalmente à imprecisão das próprias constantes de Bogue, o que explica a baixa correlação e a forte dispersão aqui

observadas. Comportamento análogo é observado para o $C_2S$ (Figuras 1d–f), com $R^2$ crescendo de 0,38 (Bogue clássico) para 0,50 (Bogue corrigido) e 0,79 (modelo proposto), e coeficiente angular convergindo de 0,64 para 1,00. Vale notar que Shim et al. [10] e Crumbie et al. [3] reportam, ao contrário, superestimativa da belita pelo Bogue; a divergência de sinal decorre do tratamento da cal livre: nos clínqueres industriais aqui avaliados, o CaO livre não descontado no Bogue clássico desloca o balanço em favor do $C_3S$ e rebaixa o $C_2S$ residual, hipótese confirmada pela correção por cal livre, que praticamente anula o viés (−0,25%).

**Figura 2: Comparação entre os teores de $C_3S$ (a–c) e $C_2S$ (d–f) determinados por DRX–Rietveld e os estimados pelos três modelos avaliados, para os 40 clínqueres analisados: (a, d) Bogue clássico; (b, e) Bogue ajustado por cal livre; (c, f) modelo proposto.**

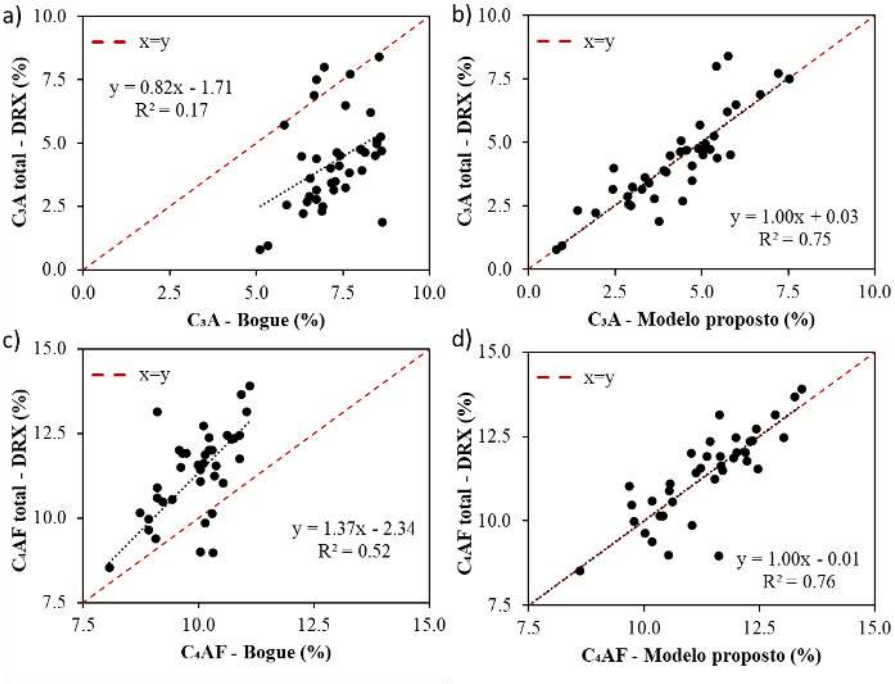



Fonte: os autores.

A Figura 3 estende a comparação às fases aluminato e ferroaluminato. Em razão de o ajuste pela cal livre não afetar as estimativas de $C_3A$ e $C_4AF$, uma vez que essas fases não dependem do CaO no balanço de Bogue, omite-se a versão "Bogue ajustado por cal livre", contrastando-se diretamente o Bogue clássico (Figuras 2a e 2c) com o modelo proposto (Figuras 2b e 2d). Para o $C_3A$, o Bogue clássico fornece estimativas com baixa correlação com os dados de Rietveld ($R^2$ = 0,17), enquanto o modelo proposto eleva esse valor para 0,75, com coeficiente angular unitário e intercepto desprezível. A superestimativa sistemática do $C_3A$ concorda quantitativamente com Shim et al. [10] (~+2,1%) e situa-se dentro da incerteza de ~2,2% (1σ) reportada por Stutzman et al. [8], confirmando tratar-se de viés robusto entre estudos independentes. Para o $C_4AF$, o Bogue clássico apresenta tendência sistemática à subestimativa, evidenciada pelo coeficiente angular de 1,37 e intercepto de −2,34 ($R^2$ = 0,52); o modelo proposto corrige esse viés, estabilizando o ajuste em y = 1,00·x − 0,01 ($R^2$ = 0,76). A direção do viés da ferrita, contudo, é dependente do conjunto: Crumbie et al. [3] observaram o oposto: o Rietveld medindo até ~3% menos ferrita que o Bogue, com ausência de ferrita em clínqueres de baixo teor de ferro, em razão da

migração do $Fe_2O_3$ para alita, belita e aluminato. Nos clínqueres industriais aqui estudados, a ferrita não estequiométrica $Ca_2(Al,Fe)_2O_5$, de razão Al/Fe variável, faz o teor real superar o $C_4AF$ fixo do Bogue. Ambos os comportamentos são compatíveis com o baixo viés médio da ferrita reportado por Stutzman et al. [8] (1σ ≈ 1,4%), porém de sinal variável conforme a química do clínquer.

**Figura 3: Comparação entre os teores de $C_3A$ (a, b) e $C_4AF$ (c, d) determinados por DRX–Rietveld e os estimados pelos modelos: (a, c) Bogue clássico; (b, d) modelo proposto.**

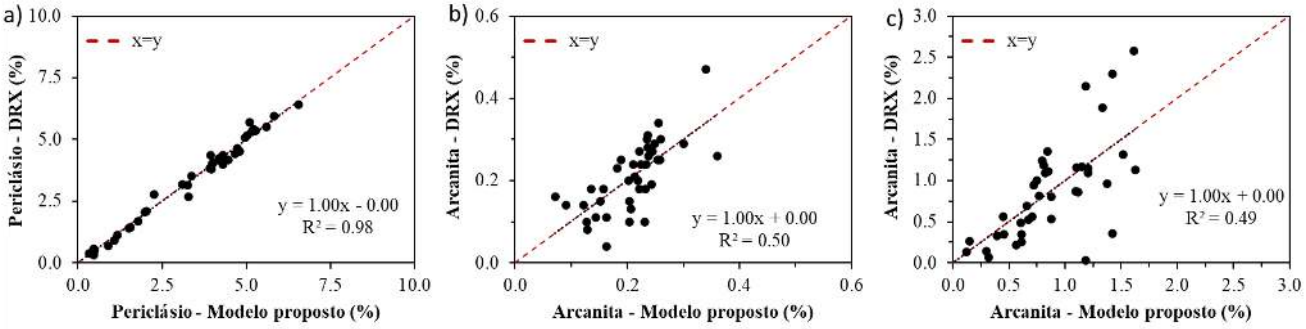



Fonte: os autores.

A Figura 4 reporta a capacidade preditiva do modelo proposto para as três fases secundárias incorporadas à formulação: periclásio (Figura 3a), arcanita (Figura 3b) e aftitalita (Figura 3c). Para o periclásio, observa-se excelente concordância com os dados de Rietveld ($R^2$ = 0,98; y = 1,00·x − 0,00), refletindo a relação direta entre o teor da fase e o MgO total disponível, uma vez consumida a fração incorporada às fases principais. Para a arcanita ($R^2$ = 0,50) e a aftitalita ($R^2$ = 0,49), os ajustes lineares também apresentam coeficiente angular unitário e intercepto desprezível, embora com maior dispersão — coerente com a baixa magnitude absoluta dos teores envolvidos (inferiores a 0,5 % para arcanita e 3 para aftitalita), na qual a sensibilidade da quantificação por Rietveld e a variabilidade composicional dos sulfatos alcalinos exercem papel mais expressivo. Soma-se a isso a menor exatidão da FRX na determinação do Na, que propaga incerteza adicional às fases sulfáticas alcalinas dependentes do $Na_2O$.

DOI: https://doi.org/10.46421/entac.v21i1.8625

**Figura 4: Comparação entre os teores das fases secundárias determinados por DRX–Rietveld e os estimados pelo modelo proposto: (a) periclásio; (b) arcanita; (c) aftitalita.**




Fonte: os autores.

A Tabela 1 consolida as métricas estatísticas para as quatro fases majoritárias e para as três fases minoritárias estimadas exclusivamente pelo modelo empírico.

**Tabela 1: Desempenho estatístico das três abordagens contra DRX-Rietveld (n = 40)**

| Fase | Método | Bias (%) | RMSE (%) | $R^2$ Pearson | $R^2$ (1:1) |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_3S$ | Bogue | +0,71 | 4,06 | 0,236 | −0,006 |
| | Bogue (CaO livre) | −2,60 | 4,14 | 0,530 | −0,047 |
| | Modelo (in-sample) | 0,00 | 2,08 | 0,737 | 0,737 |
| | Modelo (LOO-CV) | +0,07 | 2,93 | 0,501 | 0,475 |
| $C_2S$ | Bogue | −4,81 | 6,21 | 0,378 | −0,860 |
| | Bogue (CaO livre) | −0,25 | 3,36 | 0,497 | 0,457 |
| | Modelo (in-sample) | 0,00 | 2,08 | 0,790 | 0,790 |
| | Modelo (LOO-CV) | −0,07 | 2,89 | 0,611 | 0,597 |
| $C_3A$ | Bogue | +2,99 | 3,41 | 0,175 | −2,592 |
| | Modelo (in-sample) | 0,00 | 0,90 | 0,748 | 0,748 |
| | Modelo (LOO-CV) | −0,02 | 1,17 | 0,589 | 0,578 |
| $C_4AF$ | Bogue | −1,28 | 1,69 | 0,516 | −0,230 |
| | Modelo (in-sample) | 0,00 | 0,74 | 0,762 | 0,762 |
| | Modelo (LOO-CV) | 0,00 | 1,01 | 0,581 | 0,565 |
| Periclásio | Modelo (in-sample) | 0,00 | 0,21 | 0,986 | 0,986 |
| | Modelo (LOO-CV) | 0,00 | 0,27 | 0,978 | 0,977 |
| Arcanita | Modelo (in-sample) | 0,00 | 0,05 | 0,635 | 0,635 |
| | Modelo (LOO-CV) | 0,00 | 0,07 | 0,352 | 0,286 |
| Aftitalita | Modelo (in-sample) | 0,00 | 0,37 | 0,620 | 0,620 |
| | Modelo (LOO-CV) | +0,02 | 0,51 | 0,352 | 0,281 |

Fonte: os autores.

Para o $C_3S$, o Bogue clássico apresenta correlação fraca ($R^2$ = 0,24) e RMSE de 4,06%, com slope de 0,51, indicando forte compressão da faixa estimada. A correção por cal livre eleva o $R^2$ a 0,53, mas introduz um viés sistemático significativo de −2,60% ($p < 0,001$). O $R^2$ contra a reta 1:1 permanece negativo nas duas variantes Bogue, indicando que a média dos dados observados seria um estimador melhor que o próprio Bogue. O modelo empírico *in-sample* reduz o RMSE em aproximadamente 50% (2,08%), e mesmo sob LOO-CV mantém RMSE de 2,93%, ainda 28% inferior ao Bogue.

Para o $C_2S$, o Bogue clássico apresenta o pior desempenho relativo, com bias de −4,81% ($p < 0,001$) e RMSE de 6,21% — superior ao próprio desvio-padrão dos dados observados (4,61%), refletido no $R^2$ (1:1) fortemente negativo (−0,86). Este comportamento é coerente com a estequiometria do Bogue, que ao assumir conversão completa de CaO em $C_3S$ deixa o $C_2S$ como resíduo subestimado quando há cal livre. O ajuste por CaO livre corrige eficazmente o viés (bias = −0,25%, não significativo) e reduz o RMSE para 3,36%. O modelo empírico LOO-CV alcança RMSE de 2,89%, com $R^2$ Pearson de 0,61.

Para o $C_3A$, o Bogue superestima sistematicamente em quase 3% absolutos (bias = +2,99%, $p < 0,001$), comportamento documentado em diversos estudos [4][5] e atribuído a hipóteses de soluções sólidas: o Bogue assume que todo o $Al_2O_3$ não consumido pelo $C_4AF$ cristaliza como $C_3A$ puro, ignorando a partição Al/Fe variável da ferrita real e a presença de álcalis nos aluminatos. O $R^2$ (1:1) extremamente negativo (−2,59) demonstra a inadequação do método. O modelo empírico reduz o RMSE de 3,41% para 1,17% sob LOO-CV — o ganho relativo mais expressivo (−66%) entre todas as fases avaliadas.

Para o $C_4AF$, o Bogue subestima em ~1,3% absolutos ($p < 0,001$), e o slope da regressão DRX vs. Bogue é 1,37, indicando que o erro cresce com o teor da fase. Este comportamento é atribuível à composição não-estequiométrica da ferrita industrial, frequentemente $Ca_2(Al,Fe)_2O_5$ com razão Al/Fe variável, enquanto o Bogue assume razão fixa. O modelo empírico corrige tanto o viés quanto a inclinação, com RMSE de 1,01% sob LOO-CV (redução de 40% relativa ao Bogue).

### FASES MINORITÁRIAS ESTIMADAS PELO MODELO EMPÍRICO

O periclásio destaca-se como o caso mais robusto ($R^2$ LOO-CV = 0,977; RMSE = 0,27%), confirmando a relação quase 1:1 entre MgO total acima do limite de solubilidade nos silicatos e periclásio cristalino — relação fundamentalmente determinística que dispensa hipóteses estequiométricas fictícias [2]. A arcanita ($K_2SO_4$) e a aftitalita ($K_3Na(SO_4)_2$) apresentaram a maior degradação relativa em validação ($R^2$ caindo de ~0,62 para ~0,29–0,35), comportamento esperado dado os teores muito baixos (próximos ao limite de detecção do Rietveld) e a sensibilidade ao particionamento álcali-sulfato, que depende de equilíbrios não-lineares envolvendo o excesso de $SO_3$ frente aos álcalis. Em termos absolutos, contudo, os erros LOO-CV permanecem operacionalmente úteis (RMSE de 0,07% para arcanita e 0,51% para aftitalita).

### SÍNTESE DA REDUÇÃO DE ERRO RELATIVO

A Tabela 2 sintetiza a redução de RMSE proporcionada pelo modelo empírico em validação fora-da-amostra, frente à melhor variante Bogue para cada fase majoritária. As reduções variam de 14% ($C_2S$, comparado ao Bogue ajustado) a 66% ($C_3A$, comparado ao Bogue clássico).

**Tabela 2: Redução relativa de RMSE — modelo empírico (LOO-CV) versus melhor variante Bogue**

| Fase | RMSE Bogue (%) | RMSE LOO-CV (%) | Redução |
|---|---|---|---|
| $C_3S$ | 4,06 | 2,93 | −27,8% |
| $C_2S$ | 3,36 | 2,89 | −13,8% |
| $C_3A$ | 3,41 | 1,17 | −65,7% |
| $C_4AF$ | 1,69 | 1,01 | −40,5% |

Fonte: os autores.

### CONSIDERAÇÕES SOBRE VALIDAÇÃO E LIMITES DE APLICABILIDADE

Como o modelo empírico foi calibrado sobre o mesmo conjunto de 40 clínqueres aqui avaliado, as métricas in-sample apresentam por construção bias = 0, slope = 1 e intercepto = 0 — propriedades matemáticas dos mínimos quadrados ordinários, não evidências independentes de qualidade. As métricas que efetivamente discriminam capacidade preditiva entre os modelos são $R^2$, RMSE e MAE, e estas demonstram superioridade substancial do modelo empírico mesmo em validação fora-da-amostra.

## CONCLUSÃO

A análise estatística aqui apresentada demonstra que as equações de Bogue, em suas formas clássica e ajustada por cal livre, apresentam limitações severas para a estimativa quantitativa da composição mineralógica de clínqueres Portland industriais modernos. O Bogue clássico exibe vieses sistemáticos significativos (subestimativa de $C_2S$ em ~5%, superestimativa de $C_3A$ em ~3% e subestimativa de $C_4AF$ em ~1,3%) e RMSE entre 1,7% e 6,2%. A correção por cal livre melhora apenas a estimativa de $C_2S$ de forma significativa.

O modelo empírico de regressão linear múltipla, calibrado sobre os mesmos 40 clínqueres, supera substancialmente as duas variantes Bogue em todas as métricas avaliadas. Mesmo em validação cruzada *leave-one-out* — uma medida de capacidade preditiva fora-da-amostra — o modelo apresenta reduções de RMSE entre 14% e 66% relativas à melhor variante Bogue para cada fase. O periclásio é predito com precisão quase determinística ($R^2$ = 0,98), confirmando a relação direta entre MgO total e periclásio cristalino, enquanto fases minoritárias sulfatadas (arcanita, aftitalita) apresentam degradação esperada em validação dada sua sensibilidade aos equilíbrios álcali-sulfato.

Os resultados sustentam a viabilidade de modelos químico-empíricos como ferramenta de baixo custo para estimativa rotineira da composição mineralógica de clínqueres a partir exclusivamente de FRX, dispensando o DRX-Rietveld em controles industriais frequentes. Recomenda-se, contudo, validação externa do modelo em clínqueres independentes antes de extrapolação para conjuntos com perfis químicos distintos do aqui avaliado.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), da Fundação de Amparo à Pesquisa de Santa Catarina (FAPESC) e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Rio Grande do Sul (FAPERGS), bem como à Votorantim Cimentos pelo fornecimento dos dados utilizados neste estudo.

## DECLARAÇÃO

Durante a preparação deste artigo, o primeiro autor utilizou o Claude (Anthropic, modelo Opus 4.8) para revisão e melhoria de coesão do texto. Após a utilização da ferramenta, os autores revisaram e editaram o conteúdo conforme necessário e assumem total responsabilidade pelo conteúdo do artigo publicado.

## REFERÊNCIAS

[1] MARSH, A. T. M.; DILLON, T.; BERNAL, S. A. Cement and concrete decarbonisation roadmaps – a meta-analysis within the context of the United Kingdom. RILEM Technical Letters, p. 94-105, 2023.

[2] ANDRADE NETO, J. S.; CARVALHO, I. C.; MONTEIRO, P. J. M.; DE MATOS, P. R.; KIRCHHEIM, A. P. Unveiling the key factors for clinker reactivity and cement performance: a physic-chemical and performance investigation of 40 industrial clinkers. Cement and Concrete Research, v. 187, 107717, 2025. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2024.107717

[3] CRUMBIE, A.; WALENTA, G.; FÜLLMANN, T. Where is the iron? Clinker microanalysis with XRD Rietveld, optical microscopy/point counting, Bogue and SEM-EDS techniques. Cement and Concrete Research, v. 36, n. 8, p. 1542-1547, 2006. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.05.031

[4] BOGUE, R. H. Calculation of the compounds in Portland cement. Industrial and Engineering Chemistry: Analytical Edition, v. 1, n. 4, p. 192-197, 1929.

[5] TAYLOR, H. F. W. Cement Chemistry. 2. ed. London: Thomas Telford, 1997.

[6] LUDWIG, H. M.; ZHANG, W. Research review of cement clinker chemistry. Cement and Concrete Research, v. 78, p. 24-37, 2015. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.018

[7] HERFORT, D.; MOIR, G. K.; JOHANSEN, V.; SORRENTINO, F.; BOLIO ARCEO, H. The chemistry of Portland cement clinker. Advances in Cement Research, v. 22, n. 4, p. 187-194, 2010. DOI: https://doi.org/10.1680/adcr.2010.22.4.187

[8] STUTZMAN, P.; HECKERT, A.; TEBBE, A.; LEIGH, S. Uncertainty in Bogue-calculated phase composition of hydraulic cements. Cement and Concrete Research, v. 61-62, p. 40-48, 2014. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.03.007

[9] STUTZMAN, P. E.; FENG, P.; BULLARD, J. W. Phase analysis of Portland cement by combined quantitative X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, v. 121, p. 47-107, 2016.

[10] SHIM, S.-H.; LEE, T.-H.; YANG, S.-J.; NOOR, N. B. M.; KIM, J.-H.-J. Calculation of cement composition using a new model compared to the Bogue model. Materials, v. 14, n. 16, 4663, 2021. DOI: https://doi.org/10.3390/ma14164663

[11] DE LA TORRE, A. G.; ARANDA, M. A. G. Accuracy in Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements. Journal of Applied Crystallography, v. 36, n. 5, p. 1169-1176, 2003.

[12] DE MATOS, P. R.; ANDRADE NETO, J. S.; CAMPOS, C. E. M.; SNELLINGS, R.; DINNEBIER, R. E.; KIRCHHEIM, A. P. Polymorph and minor phase quantification in Portland clinker by X-ray powder diffraction analysis: addressing challenges and foreign ion effects. Cement and Concrete Research, v. 190, 107801, 2025. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2025.107801