A IMPORTÂNCIA DOS POLIMORFOS DO C_3S NA ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES DE CLÍNQUERES PORTLAND: UM ESTUDO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X SÍNCROTRON E REFINAMENTO RIETVELD

The importance of C_3S polymorphs in the quantitative phase analysis of Portland clinkers: A synchrotron X-ray diffraction and Rietveld refinement study

Paulo Ricardo de Matos
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) | Joinville, Santa Catarina | paulo.matos@udesc.br

José da Silva Andrade Neto
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) | Laguna, Santa Catarina | jose.neto@udesc.br

Rafael Dors Sakata
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) | Seropédica, Rio de Janeiro| rafaelsakata@ufrrj.br

Erich David Rodríguez
Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) | Santa Maria, Rio Grande do Sul | erich.rodriguez@ufsm.br

Ana Paula Kirchheim
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) | Porto Alegre, Rio Grande do Sul | anapaula.k@gmail.com

Resumo

A análise quantitativa de fases Rietveld (AQFR) através da difração de raios X (DRX) de clínqueres/cimentos Portland (CPs) é de grande importância, tanto para pesquisas científicas quanto para o controle de produção da indústria. A presença de diversas fases (algumas delas apresentando polimorfismo) e a significativa sobreposição dos picos no padrão de difração tornam a AQFR de CPs uma tarefa complexa. Este trabalho investigou a importância de considerar diferentes polimorfos do C_3S na AQFR de quatro CPs, sendo três cinza e um branco através de DRX síncrotron. Os resultados mostraram que os clínqueres cinza apresentaram os polimorfos M1 e M3, enquanto o clinquer branco apresentou os polimorfos M1 e T3. A acurácia da AQFR foi significativamente afetada ao usar apenas um ou ambos polimorfos apenas quando as quantidades dos polimorfos do C_3S foi semelhante, levando a diferenças de até 5,8 m% no teor total de C_3S e 4,8% no teor total de C_2S. Do contrário, quando um dos polimorfos do C_3S foi predominante (aqui, >73% do total de C_3S), a inclusão de ambos na análise não levou a diferenças significativas nos resultados quantitativos.

Palavras-chave: Clínquer Portland; DRX; C_3S; Polimorfos, Síncrotron.

ABSTRACT

Rietveld quantitative phase analysis (RQPA) through X-ray diffraction (XRD) of clinkers/Portland cements (PCs) is of great importance, both for scientific research and for industrial production control. The presence of several phases (some of them showing polymorphism) and the significant overlapping of the peaks in the diffraction pattern make the RQPA of PCs a complex task. This work investigated the importance of considering different C_3S polymorphs in the RQPA of four PCs, three gray and one white, through synchrotron XRD. The results showed that the gray clinkers presented the M1 and M3 polymorphs, while the white clinker presented the M1 and T3 polymorphs. The accuracy of the RQPA was significantly affected when using just one or both polymorphs only when the amounts of the C_3S polymorphs were similar, leading to differences of up to 5.8 wt% in total C_3S content and 4.8% in total C_2S content. On the contrary, when one of the C_3S polymorphs was predominant (here, >73% of total C_3S), the inclusion of both in the analysis did not lead to significant differences in the quantitative results.

Keywords: Portland clinker; XRD; C_3S; Polymorphs, Synchrotron.

1 INTRODUÇÃO

A difração de raios X (DRX) é uma técnica que permite avaliar a mineralogia da amostra qualitativamente e – muitas vezes – quantitativamente. Diferentes métodos de análise podem ser usados para esse fim, mas a abordagem mais popular para análise quantitativa é o método de refinamento Rietveld (1967). Este é um método de mínimos quadrados que, dentro das restrições impostas, gera uma proposta de padrão de difração que ajusta os dados experimentais/medidos com base em modelos estruturais de cada fase (BISH; HOWARD, 1988). A escolha dos modelos estruturais adequados pode afetar diretamente os resultados da AQFR, especialmente em sistemas complexos como o cimento Portland.

Diversos fatores durante a produção do clínquer Portland podem afetar a sua composição final de fases, relacionadas às matérias primas (ex.: proporcionamento dos constituintes e presença de íons "contaminantes"), ao combustível utilizado (ex: composição química do combustível) e às condições de produção (ex.: temperatura, tempo de permanência no forno e taxa de resfriamento). Ainda, uma fase pode se apresentar na forma de diferentes estruturas cristalinas, isso é, polimorfos. O silicato tricálcico (C_3S), principal fase do clínquer Portland, pode se apresentar na forma de sete polimorfos (três monoclínicos, três triclínicos e um romboédrico), dependendo da temperatura de produção e do tipo e quantidade de íons disponíveis (TAYLOR, 1997). Existe uma discussão sobre a reatividade dos diferentes polimorfos do C_3S: enquanto alguns autores acreditam que a estrutura cristalina está diretamente relacionada à reatividade da fase (STANĚK; SULOVSKÝ, 2002), outros reportaram que a presença dos íons "contaminantes" pode ter um impacto na reatividade das fases maior do que o próprio polimorfismo (ANDRADE NETO *et al.*, 2022). De qualquer forma, é de interesse prático – tanto em pesquisas científicas quanto para controle da indústria – identificar e quantificar a presença destes polimorfos do C_3S. Neste contexto, o presente trabalho avaliou o efeito da inclusão de diferentes polimorfos no refinamento Rietveld de quatro clínqueres Portland através de DRX síncrotron.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Quatro clínqueres Portland foram avaliados, sendo três cinza (CP-A, CP-B e CP-C) e um branco (BRA). Os clínqueres foram fornecidos na forma de pelotas (1- 20 mm) e posteriormente moídos em laboratório utilizando um moinho de panela até atingir uma distribuição de tamanho de partículas compatível com a de um cimento Portland comercial, com Dv_{10} = 2-3 µm, Dv_{50} 11-15 µm, e Dv_{90} 24-31 µm (determinado por difração à laser). A análise de fluorescência de raios X indicou a presença de CaO (60,2-69,9 m%), SiO_2 (19,4-24,5 m%) Al_2O_3 (4,0-4,9 m%) e Fe_2O_3 (3,1-4,1 m% para CPs e 0,2 m% para BRA), além de MgO (CP-A = 6,6 m%; CP-B = 7,5 m%, CP-C = 0,5 m%; BRA = 0,4 m%), SO_3 (CP-A = 1,6 m%; CP-B = 1,2 m%, CP-C = 1,4 m%; BRA = 0,1 m%), Na_2O_{eq} (CP-A = 0,3 m%; CP-B = 1,1 m%, CP-C = 0,6 m%; BRA = <0,1 m%), e perda ao fogo à 950°C (CP-A = 1,3 m%; CP-B = 1,5 m%, CP-C = 2,5 m%; BRA = 0,4 m%).

2.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISE DOS DADOS

As medidas de difração de raios X síncrotron foram realizadas na linha de luz EMA do Sirius, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-CNPEM) no modo de transmissão. A radiação monocromática de 20 keV (λ = 0,6218 Å) foi obtida usando um monocromador de cristal duplo e uma fonte de luz de quarta geração. As amostras de pó foram carregadas em capilares de Kapton de 1,0 mm de diâmetro. Os dados foram adquiridos usando um detector de área PILATUS 300K (Dectris). Os padrões 2D foram registrados na faixa de 0-30° 2θ. Um padrão 2D foi registrado a cada 0,15 s; um total de 10.000 padrões 2D foram registrados para cada amostra (totalizando 25 minutos por medição) e integrados em padrões 1D com um passo de 0,003°.

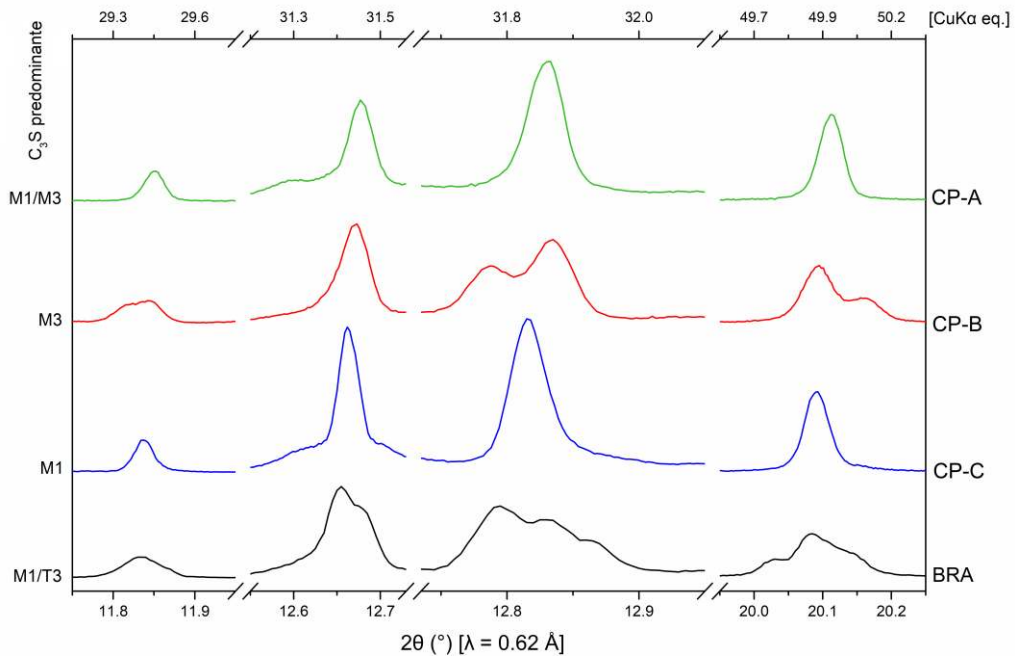
A análise quantitativa de fases foi realizada através do método de Rietveld (1967) usando o software TOPAS v5 (Bruker) e a base de dados ICSD. O perfil de linha foi modelado através do *fundamental parameters approach* (CHEARY; COELHO, 1992) Para contabilizar a contribuição instrumental, as seguintes convoluções foram utilizadas: Lorentziana (1/cos(θ)); Gaussiana (tan(θ)); hat (constante); e círculo (-tan(θ)). Essas convoluções foram definidas pela modelagem do padrão NIST SRM 660 (LaB_6) medido nas mesmas condições das amostras de clínquer. O único parâmetro global refinado foi a linha base (Chebyshev de 6ª ordem); como as leituras foram feitas em capilares e modo transmissão, o deslocamento da amostra não foi refinado, enquanto o "erro zero" foi refinado para a amostra padrão (LaB_6) e fixado para as amostras de clínquer. Para cada fase, os parâmetros refinados foram o fator de escala, os parâmetros de rede (permitindo uma variação de ±1% do valor original) e o tamanho do cristalito (função Lorentziana). A contribuição da

microdeformação (função Gaussiana, restringida em 0-0,3) foi refinada no C_4AF para levar em conta a solução sólida.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta intervalos selecionados dos clínqueres avaliados; a escala horizontal equivalente em CuKα (usualmente empregada para DRX de cimento) também é apresentada para facilitar a compreensão. A predominância dos polimorfos do C_3S, conforme indicada na Figura 1, foi estabelecida com base na AQFR, apresentada posteriormente. A análise visual dos difratogramas (Figura 1) demonstra diferenças evidentes nos intervalos de 11.75-11.95, 12.75-12.95 e 19.95-20.25° 2θ (λ = 0.62 λ): o clínquer com C_3S majoritariamente M3 (CP-B) apresentou dois picos nas três janelas angulares mencionadas, enquanto os clínqueres CP-A (quantidades de C_3S M1 e M3 semelhantes) e CP-C (C_3S M1 predominante) apresentaram um único pico em cada uma nos intervalos angulares mencionados. Já o clínquer BRA (quantidades de C_3S M1 e T3 semelhantes) apresentou um pico alargado na primeira janela angular, dois picos em 12.60-12.70° 2θ, três picos nos intervalos 12.75-12-90 e 20.00-20.20° 2θ. Vale salientar que foi utilizada radiação síncrotron monocromática, e que a presença de picos adicionais não pode ser atribuída à comprimentos de onda "residuais", como $K\alpha_2$ e K_β ou mesmo os "satélites" da radiação Kα, como aferido na amostra de LaB_6.

Figura 1: Intervalos selecionados dos difratogramas dos clínqueres. Nota: escala horizontal em CuKα equivalente para facilitar a compreensão.



Quadro 1: Análise quantitativa de fases dos clínqueres CP-C e CP-F (em m%). Valores em parênteses representam o erro estimado.

CLÍNQUER	CP-B				CP-C			
FASE	AMBOS		PREDOMINANTE (M3)		AMBOS		PREDOMINANTE (M1)	
C_3S M1	17,4	(0,3)	-	-	44,2	(0,4)	60,8	(0,3)
C_3S M3	54,0	(0,3)	71,5	(0,3)	16,1	(0,4)	-	-
Total C_3S	**71,4**	**(0,3)**	**71,5**	**(0,3)**	**60,3**	**(0,4)**	**60,8**	**(0,3)**
β-C_2S	5,6	(0,2)	6,1	(0,2)	22,6	(0,3)	22,4	(0,3)
α'$_H$ C_2S	-	-	-	-	0,3	(0,2)	0,2	(0,2)
Total C_2S	**5,6**	**(0,2)**	**6,1**	**(0,2)**	**22,9**	**(0,3)**	**22,6**	**(0,3)**
C_3A cúbico	1,5	(0,2)	1,2	(0,2)	3,0	(0,1)	3,1	(0,1)
C_3A ortorrômbico	2,0	(0,2)	2,1	(0,2)	0,6	(0,1)	0,6	(0,2)
Total C_3A	**3,4**	**(0,2)**	**3,4**	**(0,2)**	**3,7**	**(0,1)**	**3,7**	**(0,1)**
C_4AF	8,1	(0,2)	7,9	(0,2)	10,1	(0,2)	10,0	(0,2)
Periclásio	6,4	(0,1)	6,4	(0,1)	-	-	0,1	(0,0)
Outras[(a)]	5,1	(0,2)	4,7	(0,2)	3,0	(0,2)	2,8	(0,2)
Rwp (%)	11,5	-	12,6	-	11,5	-	12,3	-
C_3S (M1/total)	0,24	-	-	-	0,73	-	-	-

[(a)]portlandita, aftitalita, goergeyita, singenita, katoita, arcanite.

Os Quadros 1 e 2 apresentam o resultado da AQFR dos clínqueres, incluindo apenas os polimorfos do C_3S predominante ou ambos. Como a proporção dos polimorfos nas amostras CP-A e BRA foram semelhantes, realizou-se a análise com cada polimorfo do C_3S individualmente, apresentada no Quadro 3. No Quadro 1, pode-se observar que a utilização exclusiva do polimorfo predominante do C_3S ou a inclusão de ambos polimorfos não resultou em diferenças significativas no resultado da AQFR considerando o erro associado à análise. A diferença foi de apenas 0,1-0,5 m% para o C_3S total e 0,5-0,7 m% no total de C_2S. Entretanto, ressalta-se que a inclusão de ambos os polimorfos resultaram em um melhor ajuste do refinamento (redução do R_{wp} em 0,8-0,9%). Em contrapartida, no Quadro 3, nota-se que a escolha de utilizar apenas um dos polimorfos ou ambos tiveram um impacto significativo nos resultados da AQFR. Foram observadas variações de 5,6-5,8 m% no teor total de C_3S e 4,7-4,8 m% no teor total de C_2S, e reduções no R_{wp} em 2,1-4,8%. Adicionalmente, pôde-se observar que dentre os polimorfos do C_2S, o teor de α'_H-C_2S não variou significativamente com a alteração do uso polimorfo do C_3S, enquanto o teor de β-C_2S foi significativamente afetado por tal alteração. Por fim, em relação às demais fases do clínquer (C_3A, C_4AF e fases minoritárias), não foram identificadas variações significativas decorrentes da escolha do(s) polimorfo(s) do C_3S considerando a variabilidade da análise.

Quadro 2: Análise quantitativa de fases dos clínqueres CP-B e BRA (em m%). Valores em parênteses representam o erro estimado.

CLÍNQUER	**CP-A**						**BRA**					
Fase	**Ambos**		**Predominante (M1)**		**Predominante (M3)**		**Ambos**		**Predominante (M1)**		**Predominante (M3)**	
C_3S M1	27,7	(0,4)	55,5	(0,3)	-	-	33,2	(0,3)	-	-	74,1	(0,5)
C_3S M3*	25,1	(0,3)	-	-	49,7	(0,3)	38,1	(0,3)	68,5	(0,5)	-	-
Total C_3S	**52,8**	**(0,3)**	**55,5**	**(0,3)**	**49,7**	**(0,3)**	**71,3**	**(0,3)**	**68,5**	**(0,5)**	**74,1**	**(0,5)**
β-C_2S	19,8	(0,3)	18,8	(0,3)	21,8	(0,3)	17,8	(0,2)	19,1	(0,4)	14,8	(0,4)
α'_H C_2S	3,0	(0,3)	1,7	(0,3)	3,4	(0,3)	1,0	(0,3)	1,4	(0,3)	1,0	(0,3)
Total C_2S	**22,8**	**(0,3)**	**20,5**	**(0,3)**	**25,2**	**(0,3)**	**18,7**	**(0,3)**	**20,6**	**(0,3)**	**15,8**	**(0,4)**
C_3A cúbico	1,0	(0,1)	1,4	(0,2)	1,1	(0,1)	7,2	(0,1)	7,2	(0,2)	6,8	(0,2)
C_3A ortorrômibico	0,8	(0,2)	0,6	(0,2)	0,8	(0,2)	0,3	(0,1)	0,4	(0,2)	0,2	(0,2)
Total C_3A	**1,8**	**(0,1)**	**2,0**	**(0,2)**	**1,9**	**(0,1)**	**7,5**	**(0,1)**	**7,6**	**(0,2)**	**7,0**	**(0,2)**
C_4AF	14,8	(0,2)	14,3	(0,3)	15,2	(0,3)	-	-	-	-	-	-
Periclásio	6,4	(0,1)	6,6	(0,1)	6,5	(0,1)	-	-	-	-	-	-
Outras[(a)]	1,4	(0,1)	1,1	(0,1)	1,5	(0,1)	2,5	(0,2)	3,3	(0,2)	3,1	(0,2)
Rwp (%)	9,2	-	11,3	-	11,0	-	11,2	-	14,3	-	16,0	-
C_3S (M1/total)	0,52	-	-	-	-	-	0,47	-	-	-	-	-

*T3 para BRA; [(a)] portlandita, aftitalita, goergeyita, singenita, katoita, arcanite.

4 CONCLUSÃO

Este trabalho avaliou o efeito da inclusão de diferentes polimorfos do C_3S na análise quantitativa de fases de clínqueres Portland por difração de raios X síncrotron e refinamento Rietveld. Os clínqueres cinza apresentaram os polimorfos M1 e M3, enquanto o clinquer branco apresentou os polimorfos M1 e T3. A acurácia da análise quantitativa foi significativamente afetada ao usar apenas um ou ambos os polimorfos apenas quando as quantidades dos polimorfos do C_3S foram semelhantes. Nesses casos, foram observadas variações de até 5,8 m% no teor total de C_3S e 4,8% no teor total de C_2S. Do contrário, quando um dos polimorfos do C_3S foi predominante (aqui, >73% do total de C_3S), a inclusão de ambos os polimorfos na análise não levaram a diferenças significativas nos resultados quantitativos, apesar de levar à melhoras na qualidade do ajuste (redução do R_{wp}).

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a equipe da linha EMA do Sirius (LNLS-CNPEM) pelas medidas de difração de raios X (Proposal 20221983).

REFERÊNCIAS

ANDRADE NETO, José S. *et al.* Hydration of C3S and Al-doped C3S in the presence of gypsum. **Cement and Concrete Research**, v. 152, p. 106686, 2022.

BISH, D. L.; HOWARD, S. A. Quantitative phase analysis using the Rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 21, n. 2, p. 86–91, 1988.

CHEARY, Robert W.; COELHO, Alan. Fundamental parameters approach to x-ray line-profile fitting. **Journal of Applied Crystallography**, v. 25, n. pt 2, p. 109–121, 1992.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p. 151–152, 1967.

STANĚK, T.; SULOVSKÝ, P. The influence of the alite polymorphism on the strength of the Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 7, p. 1169–1175, 2002.

TAYLOR, H.F.W. Cement chemistry. **Thomas Telford Publishing**, v. 20, n. 4, p. 335, 1997.