



Ana Sofia Igreja Faria

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Cimentos e seus Constituintes - Caracterização Mineralógica por XRD

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Diana Correia, Engenheira, LQLO
Secil, Outão

Co-orientador: Mário Eusébio, Professor Auxiliar,
FCT-UNL, Lisboa

Júri:

Presidente: Doutora Susana Filipe Barreiros, Professora Associada com Agregação da
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Arguente: Engenheira Célia Santos, LQLC, Secil, Maceira-Pataias

Vogais: Engenheira Diana Correia, LQLO, Secil, Outão



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Outubro 2015



Universidade Nova de Lisboa
Faculdade de Ciências e Tecnologias
Departamento de Engenharia Química



Cimentos e seus Constituintes – Caracterização Mineralógica por XRD

Ana Sofia Igreja Faria

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Engenheira Diana Correia,
LQLO, Secil-Outão

Co-orientador: Professor Auxiliar FCT/UNL
Mário Fernando José Eusébio

Outubro 2015

Cimentos e seus Constituintes - Caracterização Mineralógica por XRD

Copyright © 2015

Ana Sofia Igreja Faria

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Secil pela oportunidade de realização da dissertação no meio empresarial. Especialmente à Engenheira Diana Correia pela orientação, pelo apoio, pelo carinho e por toda a entrega ao meu trabalho.

À Engenheira Bernardina Pós de Mina por todo o envolvimento ao longo deste trabalho e por toda a disponibilidade demonstrada mesmo em alturas menos propícias.

Ao Engenheiro David Portugal por toda a boa vontade demonstrada para a concretização da dissertação.

Em segundo lugar, não menos importante, à Andreia Miguel, à Catarina Ferreira, à Elisabete Paias, ao Sérgio Rosário, ao Bernardo Oliveira, à Raquel Silva, à Mara Martins, à Inês Casaca, ao Carlos Inácio, ao Manuel Serra e a todas as pessoas que se demonstraram sempre prontas a ajudar em qualquer altura, até em situações de maior *stress* no dia-a-dia.

Seguidamente gostaria de agradecer ao professor Mário Eusébio por toda a orientação e pelas sugestões ao meu trabalho, o que tornou possível a elaboração de um bom trabalho.

Queria também agradecer à instituição, FCT-UNL que permitiu a elaboração deste projeto através dos protocolos empresariais estabelecidos.

Além disso, gostaria também de agradecer a toda a minha família por todo o apoio e por aquelas palavras mais doces nos piores momentos, especialmente aos meus pais e ao meu irmão que são o pilar da minha vida.

Ao João Aguiar por me transmitir sempre motivação, compreensão e carinho ao longo desta caminhada. Mesmo em situações ausentes, mostrou-se sempre presente nos momentos mais fulcrais da minha vida.

A todos os meus amigos, especialmente à Joana Matos, à Barbara Costa, à Joana Boiça, à Filipa Água-mel, por me terem acompanhado nesta caminhada até aqui.

Muito Obrigada.

Resumo

O cimento, um material hidráulico, apresenta múltiplas aplicações, maioritariamente no setor da construção civil. A caracterização da sua composição deverá ser o mais rigorosa possível, é neste sentido que a presente dissertação se insere, sendo realizada na Secil.

A presente dissertação visa a melhoria da quantificação dos constituintes integrados no cimento, sendo que o foco apresenta-se no controlo das incorporações dos constituintes no cimento por Difração de Raio-X (XRD).

Para tal, realizaram-se estudos de modo a seleccionar os ensaios mais adequados em cada situação, paralelamente pretende-se caracterizar os constituintes do cimento individualmente de modo a verificar a sua variabilidade.

Realizaram-se ajustes na preparação das amostras para análise por XRD de modo a perceber a influência da curva granulométrica na análise dos resultados. Deste ajuste resulta que o tempo de moagem de 90 segundos no moinho Herzog é equivalente ao método de referência.

Verifica-se a repetibilidade e a precisão intermédia do equipamento XRD com recurso a uma amostra de clínquer.

Da análise dos resultados conclui-se que as misturas laboratoriais que apresentam um maior erro são as que incluem na sua composição uma maior percentagem de calcário, misturas de 37 a 52. Com base na análise anterior prepararam-se novas misturas em que calcário foi substituído por filler.

Recomenda-se a verificação da homogeneidade e da curva granulométrica das amostras a analisar de modo a garantir a quantificação correta dos materiais.

A análise por XRD dos constituintes do cimento demonstrou ser robusta, podendo ser utilizada em controlo de produção e em alternativa ao método normalizado (DNP CEN TR 196-4 2011).

Palavras-Chave: Cimento, Constituintes, Homogeneidade, Moagem e XRD.

Abstract

The cement, an hydraulic material, has multiple applications, mainly in the construction sector. The characterization of its composition ought to be the most accurate as possible and for Secil this is the main focus and is also the main theme of this dissertation.

The main goal of this dissertation is to improve the quantification of the constituents of the cement, more precisely in the control of the constituents in the cement by X-ray Diffraction (XRD). For this, studies were performed in order to select the most appropriate tests also it is intended to characterize each individual constituents of cement in order to verify its variability.

Adjustments are held in the preparation of samples for analysis by XRD to perceive the influence of the granulometric curve in the results. It follows that the adjustment for the grinding time is 90 seconds in the Herzog mill and this time is equivalent to the reference method.

Repeatability and intermediate precision of the XRD equipment is checked by using a known clinker sample.

From the results one can conclude that the laboratory mixtures having a higher error are the ones that in their composition have a greater percentage of lime (mixtures 37-52). Based on the above analysis new mixtures were prepared where limestone was replaced by filler.

It is recommended to check for homogeneity and granulometric curves of the samples to be analyzed to ensure the correct quantification of .constituents.

XRD analysis of the cement constituents are robust and can be used for production control and it presents itself has a suitable alternative to the standard method (DNP CEN 196-4 TR 2011).

Keywords: Cement, Constituents, homogeneity, Grinding and XRD.

Índice

1.	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Motivação do Projeto	1
1.2	Estrutura do Trabalho.....	2
2.	Contextualização da Empresa	3
2.1	A Secil.....	3
2.2	Secil Outão e Atividade	3
2.3	Processo de Fabrico.....	4
2.4	Controlo da Qualidade do Processo Fabril.....	8
3.	Revisão Bibliográfica.....	9
3.1	Planos de controlo da Qualidade.....	9
3.2	Composição do Clinquer Portland	10
3.3	Principais Constituintes do Cimento Portland	14
3.3.1	Cinzas Volantes.....	14
3.3.2	Gesso/ Sulfogesso (EDP)	15
3.3.3	Calcário/Filler	15
3.4	Cimento Portland	16
3.5	Métodos de Quantificação das fases mineralógicas do clinquer	17
3.6	XRD – Difração de raio X	17
3.7	Lei de Bragg.....	18
3.8	Método de Rietveld.....	18
3.9	Validação de métodos internos de ensaio	21
3.10	Quantificação da Incerteza associada aos Ensaios Químicos	28
3.10.1	Incerteza associada a uma pesagem	28
3.10.2	Quantificação da incerteza associada à precisão.....	28
3.10.3	Precisão intermédia estimada a partir de replicados de uma amostra	28
3.10.4	Precisão da média de replicados.....	29
4.	Metodologia: Materiais, Métodos e Equipamentos.....	31
i)	Acompanhamento da Variabilidade das matérias-primas e produto intermédio	31
ii)	Caracterização de misturas laboratoriais de cimentos por XRD	31
iii)	Avaliação do uso da análise por XRD em substituição da DNP CEN/TR 196-4 2011.	32
4.1	Caraterização de materiais por XRD.....	32
a)	Determinação do resíduo de peneiração com classificador alpine (IT L 04 15 02).....	32
b)	Preparação de amostras para análise por raio-X (IT L 04 11 01)	33
c)	Determinação Quantitativa de fases mineralógicas, método de Rietveld (IT L 04 73 05)	

4.2 Diretiva - DNP CEN/TR 196-4 2011	36
4.3 Métodos Complementares.....	36
a) Determinação do teor em carbonatos no cru, Método Volumétrico Determinação dos Carbonatos Totais (calcários) (IT L 04 42 03)	36
b) Análise Elementar: Carbono e Enxofre (ou sob forma de CO ₂ e SO ₃) (IT L 04 45 03) 37	
c) XRF	39
d) Malvern	39
4.4 Plano de Ensaio para validação da quantificação por XRD	39
5. Discussão dos resultados obtidos	41
5.1 Acompanhamento da Variabilidade das matérias-primas e produto intermédio.....	41
5.2 Otimização da preparação das amostras para análise por XRD no acompanhamento dos constituintes do cimento.....	51
5.2.1 Repetibilidade do equipamento XRD	51
5.2.2 Precisão Intermédia do equipamento XRD	53
5.2.3 Comparação da Repetibilidade vs Precisão Intermédia	54
5.2.4 Avaliação da preparação para XRD	54
5.2.5 Incerteza associada à pesagem	57
5.2.6 Incerteza associada à Precisão.....	58
1. Precisão intermédia estimada a partir de replicados de uma amostra	58
2. Precisão da média de replicados.....	58
5.3 Caracterização de misturas laboratoriais de cimentos por XRD	59
5.4 Avaliação do uso da análise por XRD em substituição da DNP CEN/TR 196-4 2011	68
5.5 Análise de Vantagens e Desvantagens de Métodos de Controlo de Produção.....	72
6. Conclusões e Propostas de Trabalhos Futuros	75
Bibliografia	77
ANEXOS.....	0
A.	A1
B.	A2
B1 - Determinação dos Constituintes do Cimento (Misturas) (IT L 04 39 03).....	A2
B2 – Determinação dos Carbonatos	A4
C.	A6
D.	A9
E.	A12
F.	A15
G.	A21

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Estrutura do projeto.	2
Figura 2.1 - Adaptado do Fluxograma do processo de fabrico da fábrica do Outão [3].	4
Figura 2.2 - Sequência das reacções e combinações ao longo do forno [3].	6
Figura 2.3 - Esquema de Processo de Produção de Cimento [8].	8
Figura 3.1 - Legenda: 1-Perfuradra; 2-Pás carregadoras; 3-Camiões basculantes; 4- Britador; 5-Tremonhas; 6-Moinhos; 7-Silos Homo e Armazenamento; 8-Forno; 9- Arrefecedor; 10-Silos para carvão (não representados).	10
Figura 3.2 - Legenda: 11-Armazém para clínquer; 12-Moagem de clínquer; 13-Silos para cimento; 14-Expedição a Granel; 15-Ensacadoras Rotativas; 16-Paletizadora; 17-Expedição em saco.	10
Figura 3.3 – Adaptado de Diagrama de fase do sistema binário CaO-SiO ₂ [10].	11
Figura 3.4 – Adaptado de Maki & Goto 1982 [11].	12
Figura 3.5 – Adaptado de Sistema Binário CaO-Al ₂ O ₃ [10].	12
Figura 3.6 – Adaptado de Parte de sistema CaO-Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ [10].	13
Figura 3.7 - Composições típicas dos compostos de clínqueres industriais [17].	13
Figura 3.8 – Adaptado de Variação da resistência à compressão em função do tempo de hidratação dos compostos do clínquer[18].	14
Figura 3.9 - Representação das famílias de planos cristalográficos [29].	18
Figura 3.10 – Adaptado de Ângulo de Bragg em função do fator de polarização de Lorentz [33].	20
Figura 3.11 – Adaptado de Posicionamento dos átomos e fatores de estrutura no método de Rietveld [33].	20
Figura 3.12 – Adaptado de Contraste de absorção na geometria Debye-Scherrer [33].	21
Figura 3.13 - Ciclo de Parafocus (Bragg-Brentano) [35].	21
Figura 4.1 - Etapas para a realização do resíduo de peneiração.	32
Figura 4.2 – Equipamento de Peneiração Alpine.	33
Figura 4.3 - Características dos peneiros utilizados.	33
Figura 4.4 - Preparação de amostras para análise no XRD.	34
Figura 4.5 – Prensa aberta e fechada.	34
Figura 4.6 – Pastilha obtida após prensagem.	34
Figura 4.7 - Informação relativa aos equipamentos de XRD.	35
Figura 4.8 - Etapas para a determinação Quantitativa do método de Rietveld.	35
Figura 4.9 – Tabuleiro de amostras do D4.	35
Figura 4.10 – Equipamento Leco CS200.	37
Figura 4.11 – Visualização da janela de inserção de amostras para análise.	37
Figura 4.12 – Cadinho inserido no pistão do analisador.	38
Figura 4.13 - Informação relativa aos equipamentos para obtenção da análise elementar (CS200).	38
Figura 5.1 - Variabilidade do Clínquer do Forno 8 por XRD.	41
Figura 5.2 - Variabilidade do Clínquer do Forno 9 por XRD.	42
Figura 5.3 - Variabilidade do Clínquer médio por XRD.	43
Figura 5.4 - Variabilidade da % de SO ₃ no Gesso natural.	44
Figura 5.5 - Variabilidade do Gesso natural por XRD.	45
Figura 5.6 - Variação da % de SO ₃ em função da variação da % de Gesso natural.	45
Figura 5.7 - Caracterização do Gesso natural por IQ+.	46
Figura 5.8 - Comparação da % de SO ₃ obtida em 2 métodos.	46
Figura 5.9 - Variabilidade da % de CO ₂ no Filler.	47
Figura 5.10 - Quantificação do CaCO ₃ por vários métodos no Filler.	49
Figura 5.11 - Variabilidade da % de CO ₂ no Calcário.	49
Figura 5.12 - Quantificação do CaCO ₃ por vários métodos no Calcário.	50
Figura 5.13 - Análise do Resíduo de Calcário no peneiro de 75 µm.	50
Figura 5.14 - Análise do CaCO ₃ antes e após a moagem em Calcários.	51
Figura 5.15 - Clínquer com preparação do ROBOLAB (Rwp 3.63)	55

Figura 5.16 – Clinquer após Moagem de 90 segundos (Rwp 2.23)	55
Figura 5.17 - Clinquer após Moagem de 20 segundos (Rwp 8.20).	56
Figura 5.18 - Representação circular da % de Cal Livre presente na amostra de clinquer em função do tempo de moagem.	56
Figura 5.19 - Representação dos minerais presentes na amostra de clinquer analisada.	59
Figura 5.20 -Espetro referente a uma análise de clinquer [40].	59
Figura 5.21 - Representação dos minerais presentes na amostra de clinquer analisada, com quantificação completa.	60
Figura 5.22 - Quantificação do Calcário previsto e obtido por XRD.	63
Figura 5.23 - Análises dos resíduos das misturas com Calcário/ Filler.	63
Figura 5.24 – Curva de Distribuição granulométrica do clinquer.	64
Figura 5.25 - Curva de Distribuição granulométrica do calcário.	64
Figura 5.26 - Curva de Distribuição granulométrica do Filler.	64
Figura 5.27 – Curva de Distribuição granulométrica da mistura nº 39 com calcário.	65
Figura 5.28 - Curva de Distribuição granulométrica da mistura nº 39 com filler.	65
Figura 5.29 - Quantificação do Clinquer previsto e obtido.	66
Figura 5.30 - Quantificação do Filler previsto e obtido.	66
Figura 5.31 - Quantificação do Gesso previsto e obtido.	67
Figura D.1 – Clinquer após Moagem de 10 segundos (Rwp 3.39).	A9
Figura D.2 - Clinquer após Moagem de 20 segundos (Rwp 8.20).	A9
Figura D.3 - Clinquer após Moagem de 30 segundos (Rwp 5.05).	A9
Figura D.4 - Clinquer após Moagem de 40 segundos (Rwp 4.20).	A10
Figura D.5 - Clinquer Após Moagem de 50 segundos (Rwp 2.45).	A10
Figura D.6 - Clinquer após Moagem de 60 segundos (Rwp 7.66).	A10
Figura D.7 – Clinquer após Moagem de 90 segundos (Rwp 2.23).	A10
Figura D.8 - Clinquer após Moagem de 120 segundos (Rwp 4.26).	A11
Figura E.1 - Clinquer após Moagem de 10 segundos (Rwp 7.05).	A12
Figura E.2 - Clinquer após Moagem de 20 segundos (Rwp 8.39).	A12
Figura E.3 - Clinquer após Moagem de 30 segundos (Rwp 6.80).	A12
Figura E.4 - Clinquer após Moagem de 40 segundos (Rwp 9.64).	A13
Figura E.5 - Clinquer após Moagem de 50 segundos (Rwp 5.80).	A13
Figura E.6 - Clinquer após Moagem de 60 segundos (Rwp 8.33).	A13
Figura E.7 - Clinquer após Moagem de 90 segundos (Rwp 3.16).	A14
Figura E.8 – Clinquer após Moagem de 120 segundos (Rwp 4.42).	A14
Figura H.1 - Clinquer no CEM I 42,5 R.	A33
Figura H.2 - Adições calcárias no Clinquer no CEM I 42,5 R	A33
Figura H.3 - % de erro obtida entre XRD-Constituintes no CEM I 42,5 R.	A34
Figura H.4 - Clinquer no CEM I 52,5 R.	A34
Figura H.5 - Adições Calcárias no CEM I 52,5 R.	A35
Figura H.6 - % de erro obtida entre XRD-Constituintes no CEM I 52,5 R.	A35
Figura H.7 - Clinquer no CEM II A-L 42,5 R.	A36
Figura H.8 - Adições Calcárias na CEM II A-L 42,5 R.	A36
Figura H.9 - % de erro obtida entre XRD-Constituintes no CEM II A-L 42,5 R.	A37
Figura H.10 - Clinquer no CEM II B-L 32,5 N.	A37
Figura H.11 - Adições Calcárias no CEM II B-L 32,5 N.	A38
Figura H.12 - % de erro obtida entre XRD-Constituintes no CEM II B-L 32,5 N.	A38
Figura H.13 - Clinquer no CEM II B-L 42,5 R.	A39
Figura H.14 - Adições Calcárias no CEM II B-L 42,5 R.	A39
Figura H.15 - % de erro obtida entre XRD-Constituintes no CEM II B-L 42,5 R.	A40

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Adaptado de Teores químicos por sector de aplicação [5].	5
Tabela 3.1 – Adaptado de Percentagens das fases e sistemas cristalinos correspondentes aos clínqueres [17].	14
Tabela 3.2 – Adaptado de Composições típicas e propriedades físicas dos Cimentos Portland [24].	17
Tabela 4.1 – Massa associada para cada tipo de amostra.	38
Tabela 4.2 – Limites de deteção para cada detetor.	38
Tabela 4.3 – Plano de ensaios das misturas laboratoriais.	40
Tabela 5.1 – Número de amostras recolhidas e respetivo período de análise.	41
Tabela 5.2 - Resultados obtidos nas amostras recolhidas do forno 8.	43
Tabela 5.3 - Resultados obtidos nas amostras recolhidas do forno 9.	44
Tabela 5.4 – Variabilidade de Sulfogessos por XRD.	47
Tabela 5.5 – Variabilidade de Filler por XRD.	48
Tabela 5.6 – Cálculos de apoio para a determinação dos carbonatos totais.	48
Tabela 5.7 - Variabilidade de Calcários por XRD.	49
Tabela 5.8 – Variabilidade das Cinzas Volantes por XRD.	51
Tabela 5.9 – Repetibilidade Global.	52
Tabela 5.10 – Mínimo e Máximo das preparações de A e E (Repetibilidade).	52
Tabela 5.11 - Precisão intermédia global.	53
Tabela 5.12 - Mínimo e Máximo das preparações de A e E (Precisão Intermédia).	54
Tabela 5.13 – Relação entre a Repetibilidade e a Precisão Intermédia.	54
Tabela 5.14 - Ensaios realizados sob influência do tempo de moagem.	55
Tabela 5.15 -Cálculo da incerteza padrão associada à precisão do método.	58
Tabela 5.16 -Cálculo da incerteza associada à precisão da média dos replicados.	58
Tabela 5.17 – Quantificação por XRD do Clínquer utilizado nas misturas.	60
Tabela 5.18 –Quantificação por XRD do Gesso Natural utilizado nas misturas.	60
Tabela 5.19– Quantificação por XRD do Calcário/Filler utilizado nas misturas.	60
Tabela 5.20 –Resíduo dos constituintes no peneiro 45 µm.	61
Tabela 5.21 –Resultados obtidos no CS200 para as matérias-primas.	61
Tabela 5.22 – Quantificação dos constituintes do cimento utilizado nas misturas laboratoriais por XRD.	62
Tabela 5.23 – Comparação do XRD com a análises dos constituintes na análise do CEM I 42,5 R.	68
Tabela 5.24 - Comparação do XRD com a análises dos constituintes na análise do CEM I 52,5 R.	69
Tabela 5.25 - Comparação do XRD com a análises dos constituintes na análise do CEM II B-L 32,5 N.	70
Tabela 5.26 - Comparação do XRD com a análises dos constituintes na análise do CEM II A-L 42,5 R.	71
Tabela 5.27 - Comparação do XRD com a análises dos constituintes na análise do CEM II B-L 42,5 R.	72
Tabela 5.28 - Comparação entre equipamentos tendo em conta as vantagens e as desvantagens de cada.	73
Tabela A.1 - Os 27 produtos da família dos cimentos correntes.	A1
Tabela B.1 -Parâmetros para a preparação de pastilhas prensadas.	A2
Tabela C.1 – Tabela resumo da amostra A analisada até à A10 por XRD.	A6
Tabela C.2 - Tabela resumo da amostra B analisada até à B10 por XRD.	A6
Tabela C.3 - Tabela resumo da amostra C analisada até à C10 por XRD.	A7
Tabela C.4 - Tabela resumo da amostra D analisada até à D10 por XRD.	A7
Tabela C.5 - Tabela resumo da amostra E analisada até à E10 por XRD.	A8
Tabela D.1 –Quantificação mineralógica dos elementos principais presentes na amostra de clínquer analisada em função do tempo de moagem.	A11

Tabela E.1 -Quantificação mineralógica dos elementos principais presentes na amostra de clínquer analisada XRD por M1 e M3 em função do tempo de moagem.	A14
Tabela F.1 -Tabela resumo da amostra A analisada até à A10 por XRD.	A15
Tabela F.2 - Tabela resumo da amostra B analisada até à B10 por XRD.	A15
Tabela F.3 - Tabela resumo da amostra C analisada até à C10 por XRD.	A16
Tabela F.4 - Tabela resumo da amostra D analisada até à D10 por XRD.	A16
Tabela F.5 - Tabela resumo da amostra E analisada até à E10 por XRD.	A17
Tabela F.6 - Tabela resumo da amostra A analisada até à A10 por XRD com moagem automática.	A17
Tabela F.7 - Tabela resumo da amostra B analisada até à B10 por XRD com moagem automática.	A18
Tabela F.8 - Tabela resumo da amostra C analisada até à C10 por XRD com moagem automática.	A18
Tabela F.9 - Tabela resumo da amostra D analisada até à D10 por XRD com moagem automática.	A19
Tabela F.10 - Tabela resumo da amostra E analisada até à E10 por XRD com moagem automática.	A19
Tabela F.11 -Tabela resumo dos testes de repetibilidade para outro clínquer estudado com moagem automática.	A19
Tabela F.12 - Visualização do Comportamento na Moagem Automática do Clínquer.	A20
Tabela G.1 -Massa de cada constituinte relativo a cada mistura.	A21
Tabela G.2 – Fórmulas usadas na quantificação por XRD das misturas e cimentos.	A22
Tabela G.3 – Quantificação por XRD das misturas efetuadas.	A23
Tabela G.4 –Resultados obtidos no CS 200 das misturas.	A24
Tabela G.5 – Comparação da % de clínquer por XRD previsto pela % obtida nos contituíntes (K+P).	A25
Tabela G.6 – Comparação da % de clínquer por XRD e os constituintes.	A26
Tabela G.7 - Quantificação por XRD das misturas após moagem de 2,5 minutos.	A27
Tabela G.8 – Quantificação por XRD das misturas realizadas com filler.	A27
Tabela H.1 - Comparação dos cimentos analisados através dos constituintes de 2014/2015 no CEM I 42,5 R.	A28
Tabela H.2 – Análise de XRD de um cimento do tipo I 42,5 R.	A28
Tabela H.3 - Comparação dos cimentos analisados através dos constituintes de 2014/2015 no CEM I 52,5 R.	A29
Tabela H.4 - Análise de XRD de um cimento do tipo I 52,5 R.	A29
Tabela H.5 - Comparação dos cimentos analisados através dos constituintes de 2014/2015 no CEM II B-L 32,5 N.	A30
Tabela H.6 - Análise de XRD de um cimento do tipo II B-L32,5 N.	A30
Tabela H.7 - Comparação dos cimentos analisados através dos constituintes de 2014/2015 no CEM II A-L 42,5 R.	A31
Tabela H.8 - Análise de XRD de um cimento do tipo II A-L42,5 R.	A31
Tabela H.9 - Comparação dos cimentos analisados através dos constituintes de 2014/2015 no CEM II B-L 42,5 R.	A32
Tabela H.10 - Análise de XRD de um cimento do tipo II B-L42,5 R.	A32

Lista de Sigla:

C₂S – Belite;
C₃A – Aluminato Tricálcico;
C₃S – Alite;
C₄AF – Ferroaluminato Tetracálcico;
CDR – Combustível derivado de resíduos;
EDTA – Ácido Etilenoamino Tetra-Acético (C₁₀H₁₆N₂O₈);
LQLC – Laboratório de Controlo da Qualidade Maceira-Pataias;
LQLO – Laboratório de Qualidade do Outão;
P.F – Perda ao Fogo;
PTFE – Politetrafluoroetileno;
XRD - Difração de raio-X;
XRF – Fluorescência de Raio-X;

Lista de Acrónimos:

CEM I – Cimento Portland;
CEM II – Cimento Portland de calcário;
CEM III – Cimento de alto-forno;
CEM IV – Cimento pozolânico;
CS200 – Análise elementar do carbono e enxofre;
D4 – Endeavor Bruker AXS;
IQ⁺ - Software do método de determinação da composição química a partir de análise XRF;
ROBOLAB – Sistema automatizado de preparação e análise de amostras;
S4 – Pioneer Bruker AXS;

Lista de Compostos - Fórmulas:

Anidrite - CaSO₄;
Arcanite - K₂SO₄;
Bassanite - CaSO₄.1/2H₂O; 2CaSO₄. H₂O;
Carbonato de Cálcio (Calcite) - CaCO₃;
Caulinite - Si₂Al₂O₅(OH)₄;
Chlorite - (Mg, Fe)₃(Si, Al)₄O₁₀(OH)₂. (Mg, Fe)₃(OH)₆;
Dolomite - CaMg(CO₃)₂;
Filler - Calcário finamente moído;
Gesso - CaSO₄. 2H₂O;
Moscovite - KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH, F)₂;
Periclase - MgO;
Quartzo - SiO₂.

1. Introdução

1.1 Enquadramento e Motivação do Projeto

Esta dissertação realiza-se no Laboratório da Qualidade do Outão (LQLO), neste trabalho efetuam-se vários métodos de quantificação das incorporações no cimento.

A temática estudada neste trabalho apresenta como principal motivação a otimização da quantificação dos constituintes integrados no cimento. O objetivo primordial incide na implementação do controlo das incorporações dos constituintes ao cimento por Difração de Raios X (XRD).

A comparação de vários métodos de análise permite selecionar os que mais se adequam com o objetivo estabelecido em cada situação.

Atualmente a quantificação do gesso e do calcário é realizada através da determinação elementar de carbono e enxofre com recurso ao equipamento CS200, que quantifica estas variáveis de forma indireta. Este trabalho visa a quantificação através do XRD-D4, método direto, destas duas variáveis com maior rigor.

Pretende-se avaliar a possibilidade de alterar o método de quantificação atual (CS200), utilizado para o controlo de incorporações, pelo método de XRD, tendo em vista uma poupança económica que advém da eliminação do ensaio da análise elementar de carbono e enxofre (CS200).

A caracterização dos cimentos por XRD permite otimizar o controlo da produção através de atuações de correções eficazes na composição do produto.

Pretende-se com este trabalho a melhoria do controlo da produção de cimentos, através da análise XRD de forma a obter uma melhor caracterização de cada um dos seus constituintes, calcário, gesso e clínquer. Uma melhor caracterização dos constituintes permitiria uma melhor caracterização dos cimentos.

Neste trabalho é apresentado um estudo comparativo entre o atual método de análise utilizado para quantificação dos constituintes pela DNP CEN/TR 196-4 2011 e o método de XRD. Com a validação do método de XRD será possível ao LQLO inclui-lo nos planos de controlo de qualidade em substituição do método normalizado.

Com este trabalho pretende-se atingir os seguintes objetivos:

- Acompanhamento da Variabilidade das matérias-primas (calcário/filler; cinzas volantes; gesso/sulfogesso) e produto intermédio (clínquer) por XRD;
- Otimização da preparação das amostras para análise por XRD (efeito da granulometria da amostra; verificação da precisão (repetibilidade e precisão intermédia));

- Caracterização de misturas laboratoriais de cimentos por XRD (tendo por base a Norma Portuguesa 197-1; CEM I, CEM II A-L, CEM I (c/calcário), CEM II B-L);
- Avaliação do uso da análise por XRD (método direto) para o controlo de produção de cimentos (alternativa ao CS200 (método indireto));
- Avaliação do uso da análise por XRD para a caracterização dos constituintes do cimento em substituição do método de química clássica.

1.2 Estrutura do Trabalho

O trabalho divide-se em cinco etapas principais:

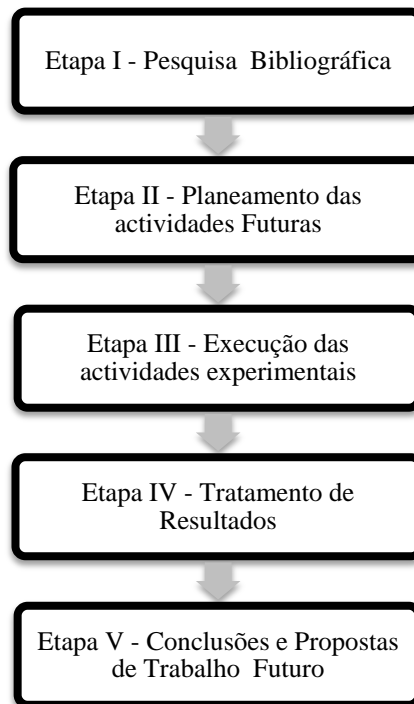


Figura 1.1 – Estrutura do projeto.

2. Contextualização da Empresa

2.1 A Secil

A Secil está intrinsecamente ligada à história e aos primórdios da indústria de cimento em Portugal.

Para além da produção de cimento, a Secil detém um conjunto de cerca de 40 empresas que atuam nos setores do betão pronto, prefabricação pesada e ligeira, cal hidráulica, argamassas, rebocos e outros materiais de construção à base de cimento.

O Grupo Secil tem como missão o fornecimento de soluções e serviços de elevada qualidade na área do cimento e dos materiais de construção, de modo compatível com um desenvolvimento sustentado, de forma a gerar valor para acionistas, clientes, colaboradores e todos os restantes parceiros.

Enquanto grupo empresarial, considera a responsabilidade, a qualidade e a inovação como os valores mais importantes na conduta entre colaboradores, comunidades locais e as demais partes interessadas.

O Grupo Secil apresenta o valor da transparência nas suas atividades, através da sua política de comunicação e diálogo, promovendo junto dos seus fornecedores e clientes a adoção de práticas coerentes com a política de negócio, ambiente e segurança.

2.2 Secil Outão e Atividade

A fábrica Secil-Outão, em Setúbal, é um dos maiores complexos fabris de cimento em Portugal e tem uma capacidade de produção anual instalada de 2,17 milhões de toneladas [1].

No ano de 1930 nasceu a fábrica do Outão a atual Secil – Companhia Geral de Cal e Cimento, SA, resultante da fusão da Secil com a Companhia Geral de Cal e Cimento e da participação das firmas dinamarquesas F.L.Smidth & Co. E Hoigaard & Schultz A/S [2].

A Secil-Outão tem investido na modernização de equipamentos que diminuem os impactos ambientais inerentes ao processo de fabrico do cimento. Como exemplo, os filtros de mangas, os electrofiltros e os equipamentos de controlo de emissões.

O plano de recuperação paisagística da pedreira do Outão, implementado deste 1982 e ainda hoje em vigor, abrange a recuperação da fauna e flora das zonas envolventes.

De modo a que a exploração da pedreira tenha o mínimo impacto possível, esta é reflorestada constantemente, sendo que, no plano de exploração são definidos patamares de cerca de 20 metros de largura e 10 de altura.

2.3 Processo de Fabrico

A fábrica do Outão dedica-se à produção de clínquer e cimento cinzento das respetivas tipologias CEM I, II e IV.

Apresenta-se na Figura 2.1 o diagrama de fabrico.

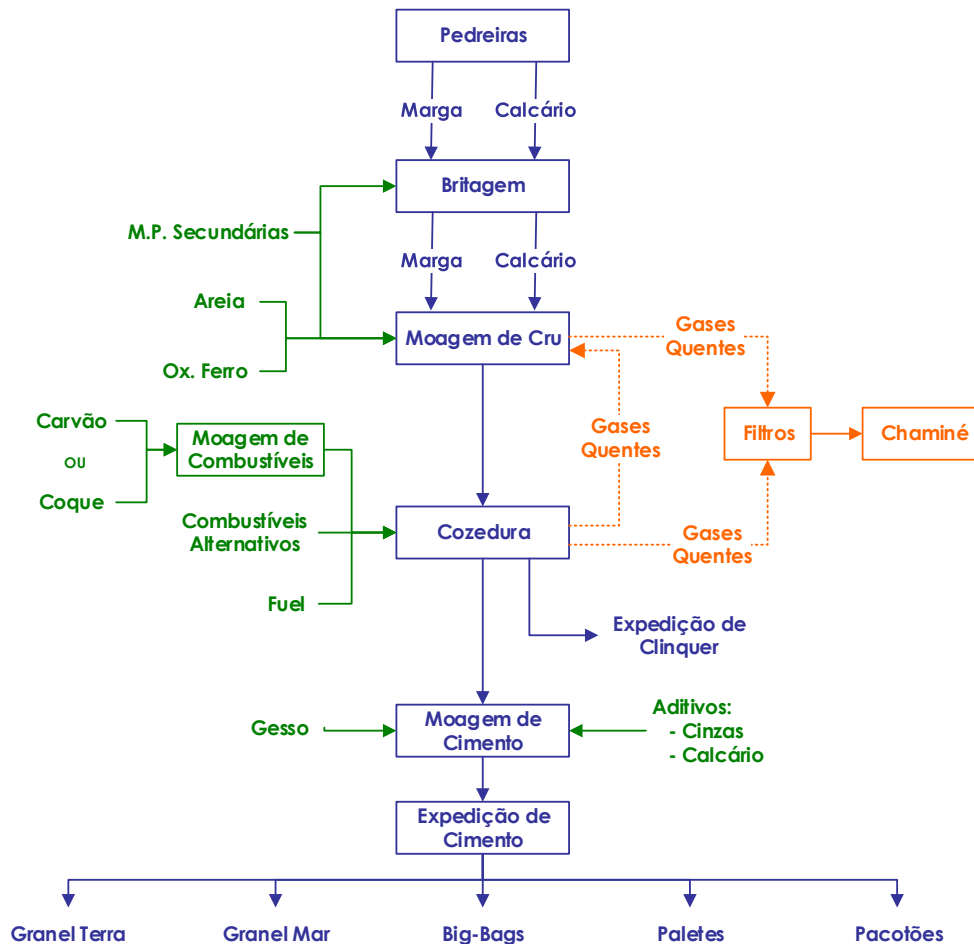


Figura 2.1 - Adaptado do Fluxograma do processo de fabrico da fábrica do Outão [3].

O processo utilizado na fábrica do Outão segue um procedimento por via seca¹, que possui duas linhas de produção para o fabrico de clínquer, a linha 8 que corresponde à utilização do forno 8 e a respetiva linha 9 relativa ao forno 9.

Relativamente à utilização de matérias-primas, este processo recorre maioritariamente a duas, o calcário e a marga que são extraídas de pedreiras próprias, situadas na serra da Arrábida.

¹ Via no qual a farinha é pré-aquecida numa torre de ciclones em contracorrente com os gases quentes provenientes do forno, iniciando-se o processo de decarbonatação e antes de ser alimentada ao forno de cozedura, a farinha é homogeneizada e misturada com os aditivos, tudo isto, sem a adição de água na fase de homogeneização das matérias-primas[4] J.A.M. Reis, Engenharia Química, Biotecnologia e Sociedade, Módulo 18: As Principais Industrias Químicas Inorgânicas., IST, 2006.

Em menores quantidades são necessárias matérias-primas de correção da composição do cru, recorre-se a areias terrestres, óxidos de ferro e matérias-primas secundárias.

O cimento obtido é produzido em duas moagens que correspondem a três moinhos de bolas em circuito contínuo.

O processo de fabrico divide-se nas seguintes etapas:

- **Extração de matérias-primas**

Na pedreira existem duas zonas distintas: uma correspondente ao calcário e outra relativamente à marga.

A pedreira de calcário constitui-se maioritariamente por uma única camada de matéria de cor variável e muito resistente que por vezes surge cristalizado, relativamente ao seu teor em $CaCO_3$ este varia entre 70-100 %.

A pedreira de marga apresenta um material menos resistente do que o calcário apresentando esporadicamente bolsas de argila, o teor de $CaCO_3$ oscila entre 30-70 %.

O produto resultante do rebentamento é carregado e posteriormente transportado até a secção de britagem, onde é devidamente moído.

Segundo o panorama das dolomites e calcários dolomíticos portugueses, esta é considerada uma das zonas mais industrializadas, sendo as dolomites considerados como os melhores do país, a pedreira do Outão apresenta normalmente um máximo de 10% para o teor de MgO.

Estas dolomites da idade do bajociano abastecem quase a totalidade das grandes indústrias consumidoras desta matéria-prima, entre as quais o vidro e a siderurgia, como se pode ver na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Adaptado de Teores químicos por sector de aplicação [5].

Setor / Teor	SiO ₂ (%)	R ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	P.F (%)
Siderúrgico	0,13	1,24	55,37	0,57	43,76
Químico	1,00-1,35	0,20-0,26	52,20-54,50	<2,00	42,00-43,50

- **Preparação e Armazenagem das Matérias-Primas**

No seguimento do ponto anterior, as matérias-primas principais são posteriormente armazenadas, sendo o calcário armazenado em dois silos de 10.000 ton cada e a marga num armazém polar² de 60.000 ton. A marga é depositada no armazém em deposição do tipo 'chevron'.

² Este armazém funciona simultaneamente com pré-homogeneização de marga, com um fator de homogeneização superior a 8. [3] Manual de Gestão da Qualidade, Ambiente e Segurança., GQAS, SECIL, Portugal, 2010.

Este tipo de deposição tem como objetivo a formação de sucessivas camadas de marga sobrepostas, que formam uma espécie de prisma de marga de diversas zonas da pedreira. O contínuo enchimento do armazém realiza-se em fatias verticais. Deste modo, a problemática deste tipo de deposição ocorre devido à forma como o armazenamento é feito, pois as partículas mais grossas podem ser arrastadas para a base [6].

- **Moagem do Cru**

Esta etapa é controlada automaticamente por um *software* que define e ajusta as proporções de acordo com as especificações estabelecidas para o produto intermédio (cru). As matérias-primas são transportadas para os moinhos de cru através de telas transportadoras. Nesta fase existem duas linhas de produção sendo independentes até ao final do processo produtivo.

Esta instalação de moagem é constituída por dois moinhos verticais, nesta fase é obtido o cru com a composição e a granulometria especificadas.

- **Homogeneização e Armazenagem do Cru**

Após a etapa de moagem, o cru é transportado para os silos de homogeneização e armazenagem tanto para a linha 8 como para a linha 9.

Na linha 9 existe um silo que funciona simultaneamente para armazenagem e para sistema de homogeneização. Este silo contém um sistema com seis secções de fluidização, desta forma, é possível extrair de 42 áreas de extração que permitem o controlo computadorizado.

Além disso, o calcário utilizado para a produção do filler usado para a incorporação do cimento é moído nestes moinhos.

- **Cozedura**

Esta etapa é denominada como clínquerização, nesta fase ocorrem as reações com o cru, apresenta-se a Figura 2.2 com a sequência das reações e combinações que ocorrem no forno.

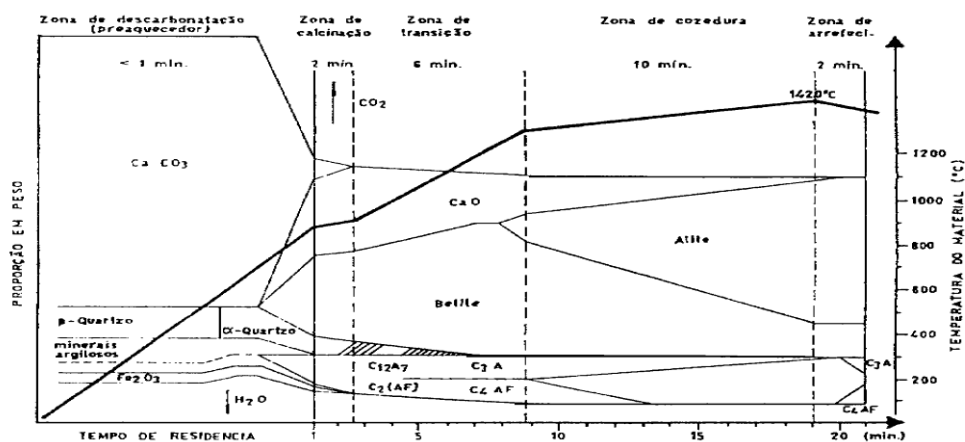


Figura 2.2 - Sequência das reacções e combinações ao longo do forno [3].

Desta etapa resulta o clínquer, nesta fase existe um forno, arrefecedores e torre de ciclones, para cada linha 8 e 9.

O cru é alimentado na parte superior das torres de pré-aquecimento, sendo que o material é transportado pelo forno através da sua rotatividade e inclinação.

A unidade fabril no Outão possui um sistema de condução dos fornos que permite o controlo automatizado da produção, este denomina-se de *Fuzzy Control*. A produção é acompanhada na sala de comando que por sua vez é controlada através de um sistema de monitorização e correção, com base em valores de referência dos diferentes parâmetros do processo.

Esta unidade possui três silos de clínquer num total de 76.000 ton e ainda um hangar coberto de capacidade 30.000 ton [1].

- **Equipamento de Queima, Moagem e Armazenagem de Combustível**

A fábrica do Outão tem capacidade de armazenagem de fuel de 3.000 ton e possui duas caldeiras de fluido térmico para manter o forno nas condições de temperatura e viscosidade adequadas à queima [1].

Nos fornos são queimados combustíveis como por exemplo carvão, e/ou coque de petróleo e eventualmente fuel e por vezes uma mistura das três.

O combustível sólido moído é alimentado aos fornos a partir de silos intermédios, cada linha possui dois silos intermédios, um para a alimentação do queimador principal e outro para alimentação dos queimadores instalados na torre de pré-aquecimento. O hangar de carvão tem capacidade de armazenagem de 6.000 ton.

São também usados combustíveis alternativos, tais como farinhas animais, CDR, pó de cortiça, chips de pneu, fluff e outros tecidos vegetais, sendo que estes são armazenados em locais específicos

- **Produção de Cimento – Moagem e Armazenagem de Cimento**

Para a produção de cimento realiza-se uma moagem³ conjunta do clínquer com um regulador de presa (gesso/sulfogesso) e eventualmente alguns aditivos, todo este processo é devidamente acompanhado com ensaios que garantam o cumprimento das especificações da norma portuguesa 197-1 [7].

- **Embalagem e Expedição**

A embalagem pode efetuar-se em big bags de uma alça até 2000 kg cada e /ou em sacos de 25, 40 e 50 kg [1].

O cimento pode ainda ser expedido a granel, através do recurso a camiões cisterna e navios graneleiros.

³ A moagem realiza-se com um moinho de bolas de ligas de ferrocrómio.

Quanto à expedição no caso da fábrica do Outão utilizam-se duas vias a rodoviária e a marítima.

Na Figura 2.3 visualiza-se de um modo espacial a disposição da produção de cimento.

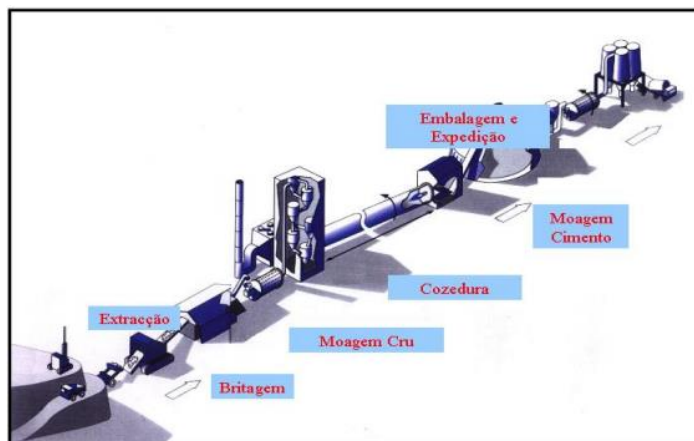


Figura 2.3 - Esquema de Processo de Produção de Cimento [8].

2.4 Controlo da Qualidade do Processo Fabril

A NP EN 197-1 contém informação relativa à composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes cuja definição abrange 27 cimentos correntes diferenciados apresentando as especificações e os constituintes dos mesmos. A presente norma envolve ainda os requisitos mecânicos, físicos e químicos o que permite estabelecer os critérios de conformidade e até mesmo regras [7].

Os tipos de cimentos produzidos na Secil-Outão são o CEM I que se refere ao cimento Portland cuja composição tem na base o clínquer e a adição de um máximo de 5% de constituintes adicionais minoritários; o CEM II refere-se ao Cimento Portland Composto, este tipo de cimento é apresentado como A-L (6-20% calcário) e ou B-L (21-35% calcário), na sua composição apresenta-se de igual forma o clínquer, e os constituintes adicionais minoritários; o CEM IV denomina-se de cimento pozolânico [7].

Quanto aos critérios de conformidade, os métodos de ensaio de avaliação de conformidade de produto estão definidos por norma, é apenas no controlo de produção que se pode recorrer a métodos alternativos, quer por uma questão de tempo, económica ou em prol da melhoria da qualidade da análise.

No anexo A na Tabela A.1 encontra-se a norma com a respetiva composição de cada tipo de cimento.

3. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo pretende-se clarificar os conceitos fundamentais que permitam a compreensão desta dissertação.

Esta prática de análise por difração de raios X utiliza-se em estudos para estruturas de materiais de construção, como é o caso do cimento, salienta-se como meio de resolução de problemas concretos nesta temática.

Neste contexto a qualidade de um material advém da composição química e mineralógica, da estrutura interna e de características físicas e tecnológicas.

A difração de raio x apresenta-se como um método específico e expedito quando se trata da caracterização de um material. Através das potencialidades desta técnica, esta tornou-se nos últimos anos, uma ferramenta fundamental no controlo de processos, quer a nível da qualidade, quer a nível de durabilidade do material e ainda em investigação [9].

3.1 Planos de controlo da Qualidade

Na Secil os planos da Qualidade estabelecem uma estratégia de produção e controlo por forma a garantir o cumprimento dos requisitos estabelecidos para o produto. Estes planos permitem otimizar os custos de produção com garantia da uniformização da produção e do produto.

Os planos deverão abranger o controlo do processo; o controlo de receção das matérias-primas e combustíveis e ainda o controlo do produto final.

Desde a pedreira até à moagem de cimento utilizam-se planos da qualidade de modo a garantir o bom controlo do processo.

O XRD é utilizado em várias etapas do controlo de processo, desde as matérias-primas, às incrustações, os materiais dos ciclones, finalizando com o clínquer, e o cimento.

Na Figura 3.1 e na Figura 3.2 visualiza-se o diagrama de fabrico de cimento onde o controlo de processo se realiza.

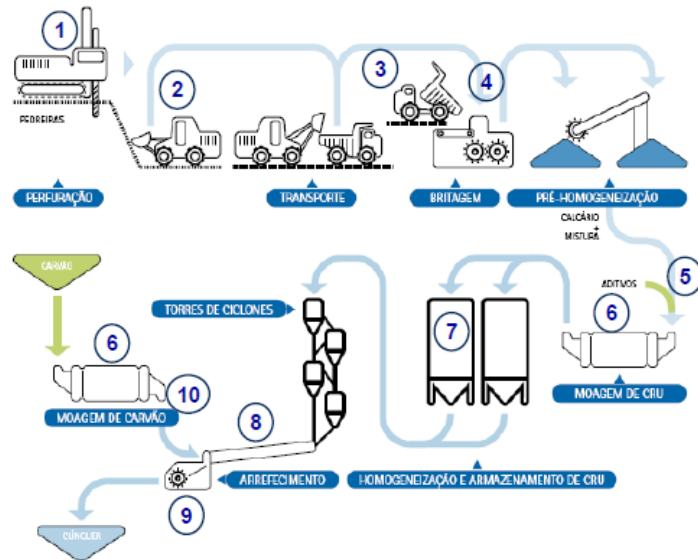


Figura 3.1 - Legenda: 1-Perfuradora; 2-Pás carregadoras; 3-Camiões basculantes; 4- Britador; 5- Tremonhas; 6-Moinhos; 7-Silos Homo e Armazenamento; 8-Forno; 9- Arrefecedor; 10-Silos para carvão (não representados).

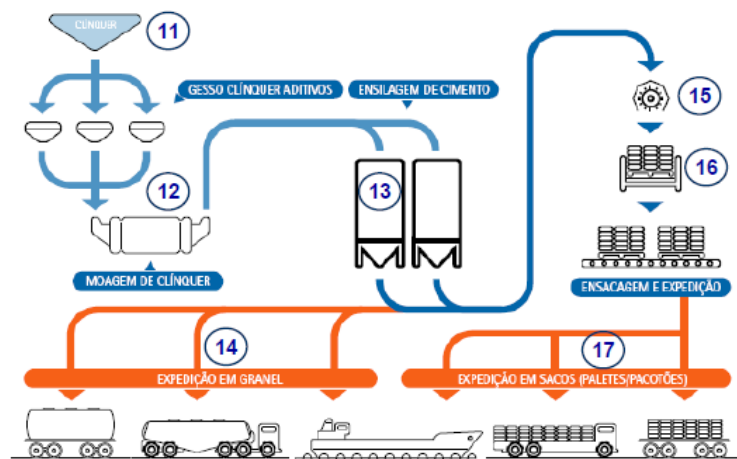


Figura 3.2 - Legenda: 11-Armazém para clínquer; 12-Moagem de clínquer; 13-Silos para cimento; 14-Expedição a Granel; 15-Ensacadoras Rotativas; 16-Paletizadora; 17-Expedição em saco.

O acompanhamento por XRD na Secil é aplicado na torre de ciclones, no clínquer e no cimento.

3.2 Composição do Clínquer Portland

O clínquer Portland é maioritariamente formado por quatro constituintes fundamentais:

- Alite – C_3S

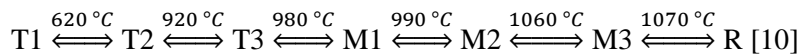
O C_3S é o composto principal do clínquer, deste modo, este composto é o maior responsável pelas propriedades mecânicas do cimento após hidratação e cura, a formação do C_3S inicia-se a 1400-1500 °C. A fase mais estável do C_3S ocorre aos 1400 °C, pois a temperaturas mais baixas esta fase tende a decompor-se em CaO e em C_2S , desta forma, o

arrefecimento do clínquer deve ser rápido de modo a que não ocorram decomposições. Existem outros compostos que interferem na estabilidade do C_3S , nomeadamente compostos alcalis.

A fase de C_3S à temperatura ambiente apresenta-se como meta estável e de alta reatividade, estes parâmetros permitem que ocorra a hidratação do cimento [10].

O aumento da temperatura provoca uma estrutura monocíclica e posteriormente romboédrica. São identificados minerais substituintes de iões tais como o Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} e P^{5+} . Sendo que a quantidade de iões encontrada neste tipo de clínquer é de 3-4 %, estes iões são facilmente incorporados na estrutura do C_3S , deste modo, o agente estabilizante influencia até a reatividade relativa às fases do clínquer.

Esta fase possui 7 modificações polimórficas:



Esta fase pertence ao sistema $CaO-SiO_2$ como se vê na Figura 3.3 [10].

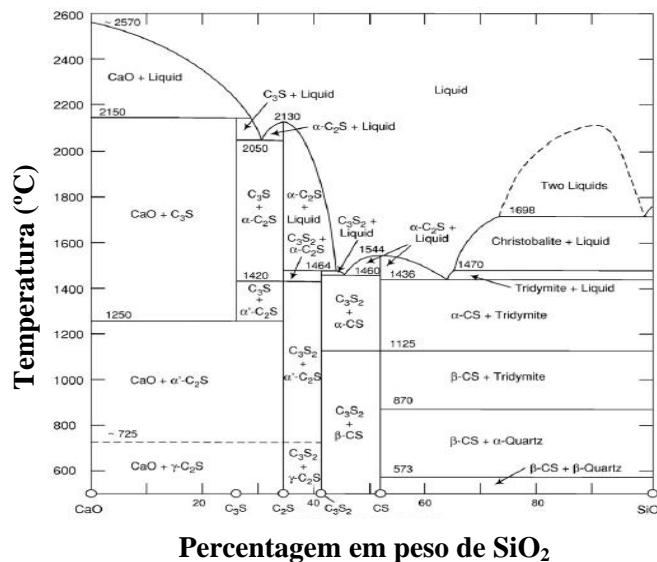


Figura 3.3 – Adaptado de Diagrama de fase do sistema binário $CaO-SiO_2$ [10].

Em clínqueres industriais são habitualmente identificadas as formas C_3S M1 e C_3S M3. A forma do C_3S M1 predomina o clínquer rico em SO_3 , por sua vez, o clínquer rico em MgO dá origem a C_3S M3. Pela Figura 3.4 verifica-se que para elevadas concentrações de MgO e de SO_3 favorecem a formação de pequenos cristais de M3, já para baixas concentrações favorece a formação de M1 sob a forma de grandes cristais de formas irregulares [11].

A presença de impurezas na alite tende a aumentar com o aumento do SO_3 . Quando MgO e SO_3 se apresentam constantes, o aumento ou diminuição do M1 e M3 deve-se à concentração de Fe e Al. Sendo que o M1 se transforma em M3 quando a concentração de Fe e Al diminui ou quando a temperatura aumenta [12].

A forma M1 apresenta uma resistência superior em 10% relativamente às resistências iniciais do M3 [13].

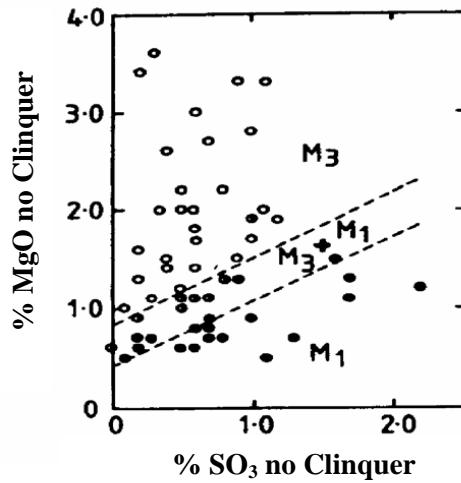


Figura 3.4 – Adaptado de Maki & Goto 1982 [11].

- Belite – C_2S

O C_2S é o primeiro complexo de cal, no qual, toda a sílica combinada está na forma de $2CaO.SiO_2$, sendo que, a formação do C_2S ocorre entre 1100-1200 °C [14].

O C_2S possui uma incorporação de 4-6 % de íões em clínqueres industrial. Como principais substituintes apresentam-se o Al^{3+} e o Fe^{3+} , além destes, o S^{6+} , Mg^{2+} e K^+ . P_2O_5 e B_2O_3 apresentam uma boa miscibilidade. Têm vindo a ser estudados, especialmente o boro que se revelou um grande sucesso ao nível da estabilidade [10].

- Aluminato Tricálcico – C_3A

Este composto apresenta-se no clínquer Portland formado a partir da cristalização do material após a fusão na clínquerização, apresenta normalmente estrutura cristalina cúbica, a sua estrutura pode conter óxidos como Fe_2O_3 , MgO , SiO_2 , TiO_2 , Na_2O e K_2O , entre outros [15].

No clínquer industrial o C_3A apresenta-se como 2% de SiO_2 e 3-4% de Fe_2O_3 . Esta fase pertence ao sistema binário $CaO-Al_2O_3$, como se pode ver na Figura 3.5 [16].

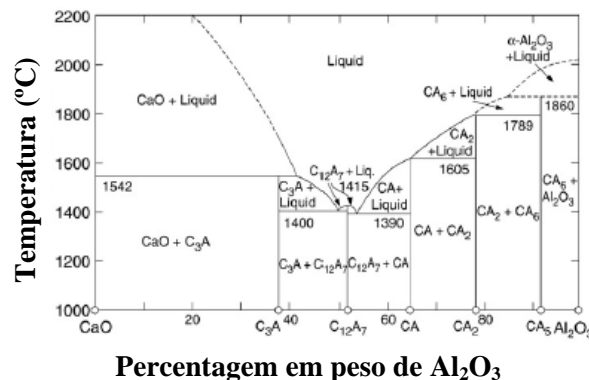


Figura 3.5 – Adaptado de Sistema Binário $CaO-Al_2O_3$ [10].

- Ferroaluminato tetracálcico – C_4AF

Este composto denomina-se por ferrite e corresponde a uma solução sólida intermédia entre o C_2F e o C_2A que corresponde a $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ como se pode ver na Figura 3.6 [10].

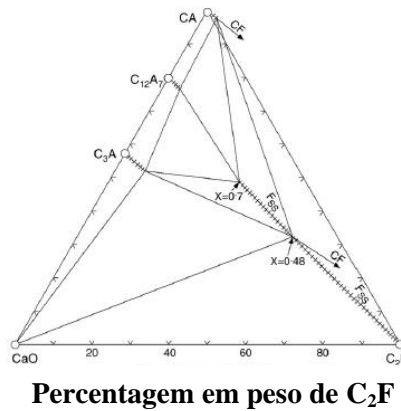


Figura 3.6 – Adaptado de Parte de sistema $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ [10].

Esta solução designa-se como a solução mais estável para representar a solução sólida. No clínquer o C_4AF está presente em proporções entre os 10-12%. Sendo que, o C_4AF puro compõe-se em 46.1% CaO , 21% Al_2O_3 e 32.9% de Fe_2O_3 [16].

Este composto confere o tom acinzentado ao cimento, desta forma, os clínqueres de cimento branco não possuem este composto. Este composto apresenta-se como forma de garantir resistência à corrosão química do cimento e com baixa reatividade hidráulica [16].

A sua estrutura cristalina inclui iões do tipo Mg^{2+} , Si^{4+} , Ti^{4+} e Mn^{3+} [10].

Na Figura 3.7, apresentam-se as composições relativas aos compostos do clínquer industrial.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Alita*	0,1	1,1	1,0	25,2	0,1	0,1	0,1	71,6	0,0	0,0	0,7
Belita*	0,1	0,5	2,1	31,5	0,1	0,2	0,9	63,5	0,2	0,0	0,9
Aluminato (C_3A cúbico)*	1,0	1,4	31,3	3,7	0,0	0,0	0,7	56,6	0,2	0,0	5,1
Aluminato (C_3A ortorrômbico)* ^o	0,6	1,2	28,9	4,3	0,0	0,0	4,0	53,9	0,5	0,0	6,6
Ferroaluminato*	0,1	3,0	21,9	3,6	0,0	0,0	0,2	47,5	1,6	0,7	21,4
Maienita ($C_{12}A_7$)	0,0	0,0	51,5	0,0	0,0	0,0	0,0	48,5	0,0	0,0	0,0
Cal livre (CaO)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
Periclásio (MgO)	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Langbeinita [$K_2Ca_2(SO_4)_3$]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	53,8	21,1	25,1	0,0	0,0	0,0
Arcanita (K_2SO_4)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	45,9	54,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Aphthalita [$K_3Na(SO_4)_2$]	9,3	0,0	0,0	0,0	0,0	48,2	42,5	0,0	0,0	0,0	0,0

*Composições segundo Taylor (1997).

^oForma ortorrômbica, presente em alguns clínqueres com elevado teor de álcalis.

Figura 3.7 - Composições típicas dos compostos de clínqueres industriais [17].

Na Tabela 3.1 apresenta-se o sistema cristalino a que corresponde cada componente e a percentagem a que cada componente corresponde. Sendo o C_3S o mais abundante, seguido do C_2S , o C_4AF e por fim o C_3A .

Tabela 3.1 – Adaptado de Percentagens das fases e sistemas cristalinos correspondentes aos clínques [17].

Fase	% Constituinte	Sistema cristalino
C3S	50-70 %	Mono clínico
C2S	15-30 %	Mono clínico
C3A	5-10 %	Ortorrômico/Cúbico
C4AF	5-15 %	Ortorrômico

Os compostos do clínquer sofrem alterações de estado físico à medida que são hidratados em função da resistência, sendo referenciados pela Figura 3.8 onde se verifica a forma apresentada do mineral e a sua inserção na gama de valores apresentada.

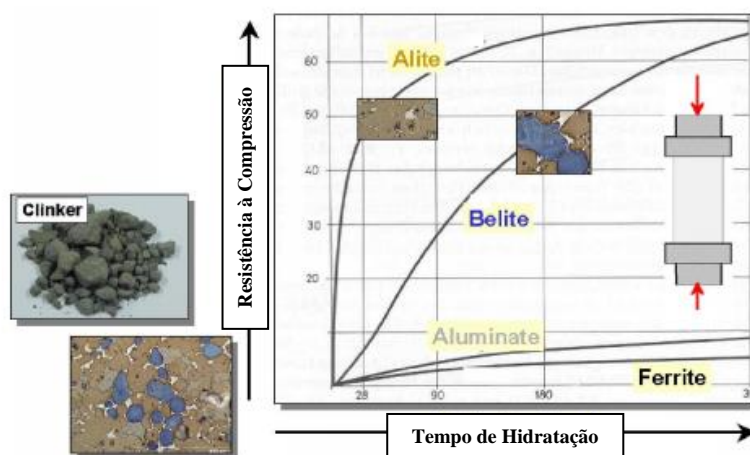


Figura 3.8 – Adaptado de Variação da resistência à compressão em função do tempo de hidratação dos compostos do clínquer[18].

3.3 Principais Constituintes do Cimento Portland

Em estudo estão presentes dois tipos de cimentos, tipo I e II. Sendo eles CEM I e CEM com adição de calcário, CEM II A-L e CEM II B-L. Como principais constituintes apresentam-se o clínquer como componente maioritário referido acima, o gesso que garante o tempo de presa ao cimento e pequenas adições de compostos minoritários.

Aquando da análise dos constituintes de incorporação dos cimentos, realiza-se testes às cinzas volantes, ao gesso e/ou sulfogesso, e ao calcário e/ou filler.

3.3.1 Cinzas Volantes

Segundo a NP 197-1 a cinza volante é obtida através de precipitação eletrostática ou por separação mecânica das poeiras dos gases de combustão que advém das fornalhas alimentadas com carvão. Deste modo, as cinzas advém de centrais termoelétricas e são adquiridas pela Secil à EDP, sendo incorporadas no CEM I, II e IV. Estas cinzas podem ser de natureza siliciosa ou calcária.

A de natureza siliciosa é formada por partículas esféricas com propriedades pozolânicas, tem como base de constituição o dióxido de silício reativo (SiO_2) e o óxido de alumínio (Al_2O_3).

A de natureza calcária revela propriedades hidráulicas e constitui-se essencialmente por óxido de cálcio reativo (CaO), por dióxido de silício reativo (SiO_2) e por óxido de alumínio (Al_2O_3). Segundo a norma 197-1, este tipo de cinza volante quando contem mais de 15% em massa de óxido de cálcio reativo deve possuir uma resistência aos 28 dias de pelo menos 10 MPa.

3.3.2 Gesso/ Sulfogesso (EDP)

O gesso é um mineral composto principalmente por sulfato de cálcio hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e pelo hemidrato, Bassanite, obtido pela calcinação do sulfato de cálcio hidratado [19]. Os derivados do gesso são a Anidrite cuja fórmula é CaSO_4 e a Bassanite cuja fórmula é $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

O gesso é considerado um dos materiais mais usados no mundo, em 2014 foram extraídas 246 milhões de toneladas em todo o mundo [20].

Adicionalmente mais de 200 milhões de toneladas de subproduto de gesso são usadas para outros processos, como exemplo, ácido fosfórico, ácido cítrico ou na produção de fluor hidrogénio ou até para a dessulfurização de gases de combustão. O gesso é usado para diversas aplicações, no entanto, a principal aplicação é a indústria cimenteira [19].

O gesso tem sido reconhecido como um elemento essencial no cimento Portland, a principal utilização do gesso prende-se no retardamento do tempo de presa do cimento para que o seu manuseamento seja adequado, esta aplicabilidade foi descoberta numa mistura de gesso em Paris [21].

3.3.3 Calcário/Filler

Os calcários são genericamente rochas sedimentares que possuem elementos clásticos envolvidos por um cimento carbonatado, sendo que os calcários portugueses podem ser agrupados em grupos com base na sua cor e nas suas características físicas mecânicas. Já do ponto de vista mineralógico químico apresentam uma elevada pureza [22].

Na zona de Setúbal, relativamente às pedreiras do Outão o calcário presente é do tipo mesozoico. Este tipo de calcários constitui uma grande reserva de matéria-prima no território nacional. Quanto à sua litoestratigrafia pode-se classificar como calcários pelágicos, da plataforma e os de água doce que se dispõem em séries espessas e com um elevado grau de pureza [5].

O filler calcário é constituído por calcário finamente moído. O fundamento deste composto consiste no preenchimento dos espaços vazios que numa mistura se situam entre as

partículas de menores dimensões, as areias o que permite aumentar a capacidade de compactação.

Como o composto base é o CaCO_3 e este não possui propriedades hidráulicas, este apresenta-se quimicamente inerte o que mostra a inatividade referente às reações químicas que este composto abrange. No entanto, este reage com outros composto como o C3A e o C4AF o que leva à formação de outro composto o que garante um pequeno contributo no processo de hidratação do cimento [23].

Neste caso, essas partículas também permitem uma melhoria do processo de hidratação do cimento, pois funcionam como núcleo de cristalização, desta forma, facilitam a formação da estrutura da pasta de cimento [23].

Esta matéria-prima resulta apenas de ações meramente físicas, pois as químicas não são relevantes, deste modo, a implementação de filler numa mistura apresenta diversas vantagens pois este permite um aumento na resistência do cimento pelo fato de este preencher os espaços vazios e este atinge granulometrias menores o que permite alcançar melhores resultados [23].

Segundo a NP EN 197-1:2012 esta considera dois tipos de filler calcário designados por L e LL, sendo o primeiro um teor de carbono orgânico inferior a 0,50 % e o segundo inferior a 0,20 % em massa [7].

3.4 Cimento Portland

O cimento Portland é um ligante hidráulico⁴, é designado por CEM segundo a norma portuguesa, este cimento confere um endurecimento hidráulico que é fundamental devido à hidratação dos silicatos de cálcio e também alguns aluminatos. Por norma, a soma dos óxidos de cálcio reativo (CaO) e do dióxido de silício reativo (SiO_2) deve ser pelo menos 50% em massa, segundo a norma 197-1.

Estes cimentos são constituídos por diferentes matérias de modo a irem ao encontro das necessidades procuradas pela comunidade e ou cultura, sendo que a norma 197-2 revela precisamente estas normas de conformidade do CEM.

Na Tabela 3.2, pode-se visualizar a composição de cada componente em função do tipo de cimento.

⁴ É um material inorgânico finamente moído que quando misturado com água forma uma pasta que realiza presa e endurece devido a reações e processos de hidratação e que após o endurecimento conserva a sua resistência mecânica e estabilidade mesmo debaixo de água.

Tabela 3.2 – Adaptado de Composições típicas e propriedades físicas dos Cimentos Portland [24].

Composição dos Componentes %	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV	Tipo V
C3S	58	49	60	25	40
C2S	15	25	15	50	40
C3A	8	6	10	5	4
C4AF	10	10	8	12	10
Gesso	5	5	5	4	4

3.5 Métodos de Quantificação das fases mineralógicas do clínquer

Existem três diferentes métodos para caracterizar o clínquer, são eles o Bogue, a Microscopia e Rietveld [25].

O Cálculo Potencial de Bogue advém dos resultados da análise química do clínquer em geral, é um método automático, indireto, rápido e não exato.

A microscopia optica apresenta uma contagem de pontos manuais, é um método direto, cristalinidade dependente, não é aplicado na rotina e requer tempo e um trabalho intensivo.

O método de Rietveld aplica-se aos resultados da análise por XRD, é um método rápido, direto, automático e exato.

Neste trabalho apenas é utilizada a metodologia de Rietveld. Este método deteta fases que não são calculados em Bogue, apresenta-se como um método de controlo regular e mostra uma melhor correlação de acordo com as suas propriedades. Ainda se apresenta como um método de quantificação Automático que pode ser realizado em apenas 5 minutos [26].

3.6 XRD – Difração de raio X

Neste trabalho o método principal é a Difração de Raio-X em que se quantificam as fases mineralógicas através do método de Rietveld.

O físico alemão W.K: Roentgen, descobriu os raios X em 1895, estes raios visualizam-se através de radiações invisíveis do espectro eletromagnético com comprimentos de onda muito pequenos numa gama de 0.01-10 nm estes apresentam-se muito penetrantes. Considera-se a importância de uma onda eletromagnética pelo fato destes raios conseguirem penetrar em objetos que outras ondas não têm alcance.

Esta descoberta conseguiu-se através de experiências com raios catódicos⁵ num tubo de Crookes envolvido por uma caixa coberta com um filme negro [27].

⁵ Raios catódicos são eletrões que passam por um tubo previamente construído para possibilitarem esse efeito. Esse tubo, chamado de tubo de Crookes, deveria apresentar uma diferença de

Os raios catódicos possuem as seguintes propriedades:

- Penetração em matéria opaca à luz visível;
- Ativação de emulsões fotográficas e alvos fluorescentes;
- Não são afetados por campos elétricos ou magnéticos;
- Têm ação de reflexão, difração, refração e polarização;
- Têm ação sobre as células vivas (mutações genéticas);
- Absorção diferente na matéria;
- Ionização com gases.

Surge então a Lei de Bragg aquando da formação dos raios-x.

3.7 Lei de Bragg

A lei de Bragg deriva dos físicos ingleses Sir W.H.Bragg e seu filho Sir W.L. Bragg, em 1913 e surgiu de encontro à explicação do motivo pela qual as faces clivadas de cristais refletem feixes de raios-X a certos ângulos de incidência (teta, θ) [28]. Esta lei define-se pela seguinte equação: $n\lambda = 2 d \sin \theta$.

Na Figura 3.9 observa-se os planos cristalográficos de uma família Na-Cl.

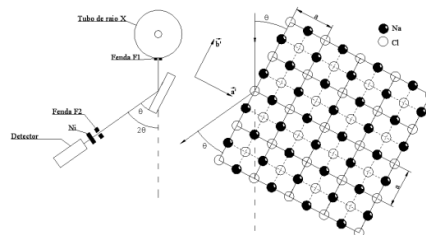


Figura 3.9 - Representação das famílias de planos cristalográficos [29].

3.8 Método de Rietveld

Este método apresenta-se como um processo de difração clássica que foi primeiramente reportado em 1966 em Moscovo no Sétimo congresso de I.U.Cr., no entanto até 1969 onde foi implementado a técnica esta não era utilizada até então. Após várias publicações sobre estes trabalhos, muitos autores têm contribuído para a melhoria deste método, tais como, Cheetham and Taylor 1977; Albinati and Willis 1982 [30].

Em 2013, o número de publicações por ano relativos ao método de Rietveld ascendem às 7000 publicações e as publicações relativas à análise quantitativa por Rietveld excedem as 350.

potencial entre dois polos de forma que um feixe de eletrões seguisse do polo negativo para polo positivo. Esse experimento foi descoberto por William Crookes, um físico inglês [27].

Este método baseia-se na comparação de forma iterativa do padrão experimental através de um padrão simulado com base em valores estipulados, parâmetros de cristal e parâmetros dos equipamentos de uma mistura de fases conhecidas [31] [32].

O espectro depende de vários fatores, tais como: fases (estrutura cristalina, microestrutura, volume da célula, textura, stress, química e quantificação); características do instrumento geométrico (feixe de intensidade; Polarização-Lorentz; Resolução; Radiação; *background* e Aberrações); Amostra (Posição; Orientação, Dimensão e forma).

O método clássico de Rietveld, define-se por:

$$I_i^{calc} = S_F \sum_{j=1}^{Nphases} \frac{f_j}{V_j^2} \sum_{k=1}^{Npeaks} L_k |F_{k,j}|^2 S_j (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j + bkg_i$$

O espectro determina-se através do valor *background*, tendo em conta algumas reflexões dos picos que são descritas por diferentes termos: Intensidade de difração (determinada pela altura do pico); Ampliação linear (determinada pela forma dos picos) e pelo número e posição do pico.

O background mais usado na refinação de Rietveld é a função polinomial 2Θ :

$$bkg(2\theta_i) = \sum_{n=0}^{N_b} a_n (2\theta_i)^n$$

N_b – Grau do polinomial;

a_n – Coeficiente polinomial.

Os fatores relativos às intensidades de difração são: o fator de escala de cada fase ; o fator de Polarização Lorentz; a multiplicidade, o fator de estrutura, o fator de temperatura, a absorção e a textura. Surgem problemas como o contraste de absorção, granulação, volume da amostra e tamanho do feixe, extinções, falta de homogeneidade, etc.

O fator de escala foi escrito através dos programas de Rietveld clássico:

$$S_j = S_F \frac{f_j}{V_j^2}$$

S_j – Fase do fator de escala;

S_F – Intensidade do feixe;

f_j – Volume da fração da fase;

V_j – Volume da célula.

O fator de polarização de Lorentz depende de instrumentos como a geometria, monocromato (ângulo α), detetor, tamanho do feixe e volume da amostra, posicionamento da amostra (angular) como se pode ver na Figura 3.10 [33] [34].

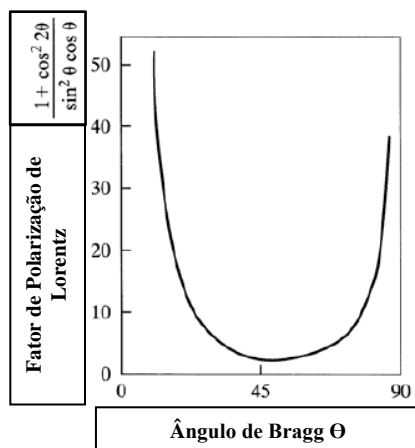


Figura 3.10 – Adaptado de Ângulo de Bragg em função do fator de polarização de Lorentz [33].

Na Figura 3.11 observa-se o posicionamento dos átomos e fatores de estrutura no método de Rietveld.

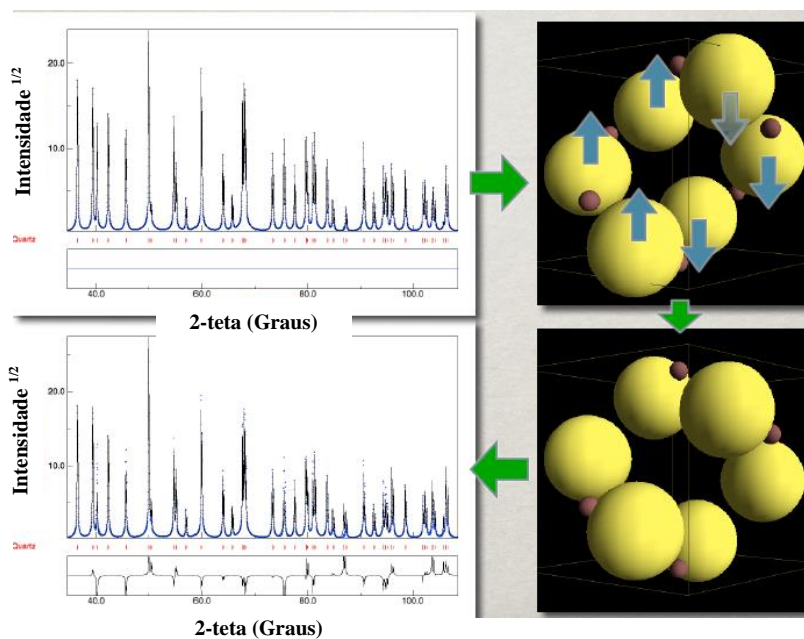


Figura 3.11 – Adaptado de Posicionamento dos átomos e fatores de estrutura no método de Rietveld [33].

O fator de absorção no caso de Bragg-Bentano (A_j):

$$A_j = \frac{1}{2\mu}$$

μ – Coeficiente de absorção linear.

Para a geometria Debey-Scherrer, a absorção não é constante como se pode ver na Figura 3.12.

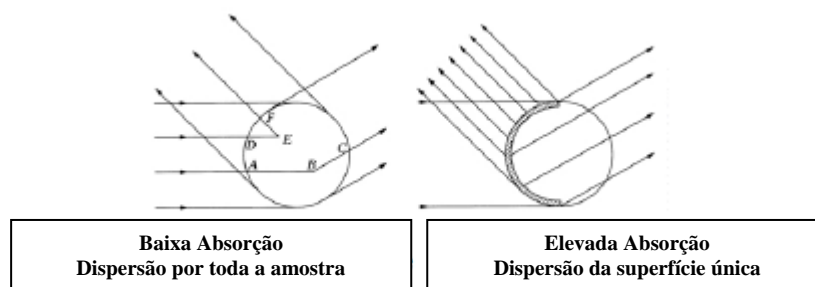


Figura 3.12 – Adaptado de Contraste de absorção na geometria Debye-Scherrer [33].

Na Figura 3.13 visualiza-se a geometria de Bragg-Brentano utilizada no difratômetro. Nesta ilustração observa-se o círculo de focagem para os ângulos Θ e 2Θ representados. A rotação da amostra e do detetor é efetuada de modo a que a superfície da amostra, a fonte e o detetor se encontrem sempre no círculo de focagem. Este método permite que a radiação difratada seja focada no diafragma que se apresenta à entrada do detetor.

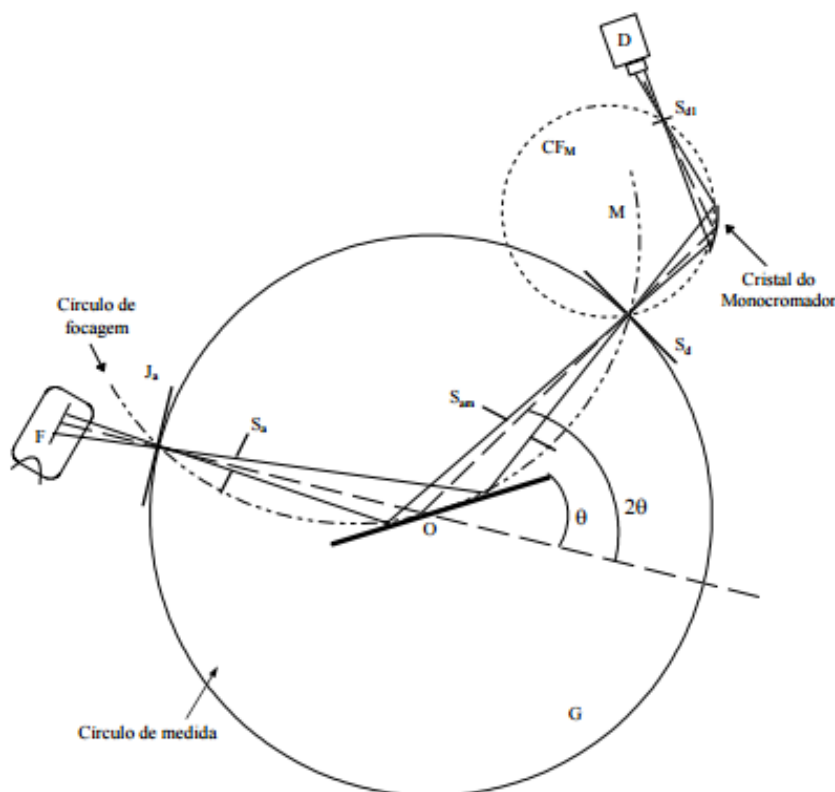


Figura 3.13 - Ciclo de Parafocus (Bragg-Brentano) [35].

3.9 Validação de métodos internos de ensaio

Os requisitos mínimos para a validação de métodos internos de ensaio, independentemente do laboratório, compreendem dois tipos de avaliação. A avaliação indireta e a avaliação direta [36].

A avaliação indireta compreende os seguintes parâmetros:

a. Especificidade/Seletividade

Um método é específico quando é possível descobrir o analito relativamente a outros componentes, isto é, quando o método oferece garantias de que a grandeza em estudo provém apenas do analito.

Já a seletividade surge da capacidade de identificar um analito particular numa mistura, ainda que este parâmetro dependa do tipo de compostos envolvidos na análise.

Um determinado método analítico pode ser considerado aplicável (específico e seletivo), isto é, quando após a realização de testes de recuperação se verifique que estas são próximas de 100%.

b. Quantificação

1. Curvas de calibração

Em análises quantitativas, a calibração é um processo que informa acerca da resposta de um sistema de medida relativamente à quantidade de componente conhecido ou concentração.

i. Gama de trabalho

Quando se recorre a uma metodologia que envolva a realização de uma curva de calibração, a gama de trabalho deverá ser avaliada através do teste de homogeneidade de variâncias.

Para métodos em que o traçado da curva de calibração não seja possível, a gama de trabalho é definida previamente com base em parâmetros como a quantidade de amostra disponível.

ii. Linearidade

A linearidade pode ser calculada através de um método estatístico com recurso à norma ISO 8466-1. Recorre-se a um conjunto de pares ordenados, sendo uma a função de calibração linear, outra a função de calibração não linear e ainda os respetivos desvios-padrões residuais.

Calcula-se o valor teste, PG, que corresponde à fração entre a diferença das variâncias e o desvio o desvio-padrão correspondente, isto é

$$PG = \frac{DS^2}{S^2_{Y2}}$$

De seguida compara-se este valor de PG com o valor tabelado da distribuição de Fisher:

- Se $PG \leq F$: a função de calibração é linear.
- Se $PG > F$: a função de calibração é não linear.

Nesta segunda hipótese deve-se avaliar a possibilidade de redução da gama de trabalho.

2. Limiares Analíticos do Método de ensaio

i. Limite de Detecção (LD)

O limite de detecção corresponde ao teor mínimo detetado de analito que surge numa amostra com uma estatística razoável. Este teor mínimo corresponde a menor quantidade possível que permite ser detetada numa amostra, não sendo por vezes quantificada como valor.

Para que o limite de detecção seja bem definido é necessário recorrer a dois conceitos de estatística: erro do tipo I e erro do tipo II.

O erro do tipo I ocorre quando se conclui a presença do composto em análise quando este não existe na amostra.

O erro do tipo II acontece no caso da conclusão da ausência do componente quando este está presente na amostra.

Devido a estas problemáticas, recorre-se então ao uso das recomendações IUPAC (I=II=5%).

Para o cálculo do LD no caso da presença de uma curva de calibração, utiliza-se a seguinte fórmula:

$$LD = \frac{3.3 * S_{y/x}}{m}$$

Sendo,

$S_{y/x}$ – Desvio-Padrão residual da curva (obtido pela regressão linear);

m – Declive da curva.

Quando o método não envolve a utilização da curva de calibração, recorre-se ao caso geral tendo por base uma série de brancos ensaiados.

$$LD = x_0 + K * \sigma_0$$

Onde,

x_0 – Média aritmética do teor medido de uma série de brancos preparados de forma independente;

K – Constante dependente do nível de confiança;

σ_0 – Desvio Padrão associado a x_0 .

ii. Limite de Quantificação (LQ)

Corresponde à menor concentração passível de ser medida a partir da qual é possível a quantificação do analito, tendo em conta a exatidão e a precisão que se apresentam associados à capacidade de resolução do sinal.

Segundo as recomendações da IUPAC o coeficiente de variação (fração entre o desvio padrão e as médias) não deve ultrapassar 10%.

Quando o método não envolve a utilização da curva de calibração, recorre-se ao caso geral tendo por base uma série de brancos ensaiados.

$$LQ = x_0 + 10 * \sigma_0$$

Para o cálculo do LQ no caso da presença de uma curva de calibração, utiliza-se a seguinte fórmula:

$$LQ = \frac{10 * S_{y/x}}{m}$$

Sensibilidade

Esta característica define-se como a derivada de primeira ordem da curva de calibração na zona de concentração e permite avaliar a capacidade de um método para distinguir pequenas diferenças de um analito. A sensibilidade pode definir-se como o quociente entre o acréscimo do valor lido ΔL e a variação da concentração ΔC correspondente ao acréscimo realizado.

$$Sensibilidade = \frac{\Delta L}{\Delta C}$$

Esta grandeza tem particular interesse quando se pretende averiguar a evolução ao longo do tempo; quando se compara a sensibilidade para vários analitos e ainda aquando da comparação entre vários métodos analíticos, com base em modelos lineares.

É ainda de salientar que a sensibilidade está inteiramente ligada à magnitude do sinal.

Precisão

1. Repetibilidade

A repetibilidade exprime a precisão de um método realizado sobre condições idênticas, isto é, o mesmo laboratório, o mesmo equipamento, o mesmo analista, o mesmo tipo de reagentes num curto intervalo de tempo.

Para a determinação da repetibilidade a partir de replicados da mesma amostra, efetua-se uma série de medições ($n \geq 10$) em condições de repetibilidade e depois é calculado o desvio-padrão de repetibilidade que é usado no cálculo do coeficiente de variação que é dado por:

$$CV_r (\%) = \frac{S_{ri}}{\bar{x}} * 100$$

\bar{x} – Média dos ensaios;

S_{ri} – Desvio Padrão da repetibilidade.

Segundo [37] estipula-se que o coeficiente de variação seja cumprido em 10%.

2. Precisão Intermédia

A precisão intermédia refere-se à precisão avaliada sobre a mesma amostra recorrendo ao mesmo método, alterando uma das condições de repetibilidade: analistas distintos, dias diferentes ou outro parâmetro passível de ser alterado.

Este parâmetro pode ser determinado de duas formas, no entanto, refere-se a forma utilizada, ou seja, a partir de replicados da mesma amostra. Para tal utiliza-se uma amostra única fazendo 15 medições em diferentes épocas. Surge então:

$$S_i = \sqrt{\frac{1}{n-1} * \sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2}$$

n – Número de amostras;

y_k – Resultado individual obtido;

\bar{y} - Média dos ensaios.

3. Reprodutibilidade

A reprodutibilidade refere-se à precisão de um método efetuado em condições distintas utilizando a mesma amostra e o mesmo método de ensaio. Este método obtém-se a partir de ensaios interlaboratoriais.

Para determinar a reprodutibilidade recorre-se ao cálculo da variância associada, denominada S_{Ri^2} .

Denomina-se como,

$$S_{Ri^2} = S_{Li^2} + S_{ri^2}$$

Sendo,

S_{Ri^2} – Variância da reprodutibilidade;

S_{Li^2} – Variância interlaboratorial (erros sistémicos);

S_{ri^2} – Variância da repetibilidade (erros aleatórios).

Para o cálculo do limite de reprodutibilidade, utiliza-se a seguinte equação:

$$R = 2.8 * \sqrt{S^2_{Rj}}$$

S^2_{Rj} – Variância da reprodutibilidade associada aos resultados considerados para cada Laboratório.

Tal como na repetibilidade neste método também é calculado o coeficiente de variação de reprodutibilidade pela mesma equação.

Robustez

A robustez deste método de ensaio mede a sensibilidade que apresenta face a pequenas variações. Para um método ser robusto este tem de se revelar praticamente insensível a pequenas variações que ocorram aquando da realização do ensaio.

Poderá recorrer-se ao teste de *YOUDEN*, este teste permite avaliar não só a robustez do método como também determina a influência de cada variação nos resultados finais. É de salientar que quanto maior a robustez do método maior será a confiança quanto à precisão.

Esta análise deverá ser realizada numa fase final de todo o processo de validação do método de ensaio.

A avaliação direta abrange:

1. Exatidão

Este tipo de avaliação visa essencialmente o domínio da exatidão dos métodos de ensaio, normalmente, os processos utilizados para este tipo de análises são os MRC's, os ensaios interlaboratoriais e ainda os testes comparativos.

2. Materiais de Referência Certificados (MRC)

Sempre que possível deve-se recorrer aos materiais de referência certificados, pois constituem uma excelente ferramenta do controlo externo da qualidade para uma análise química.

Um MRC possuiu um valor de concentração para cada parâmetro e uma incerteza associada, sendo que a aquisição deste deverá ser feita por um organismo fornecedor credível e reconhecido.

Deste modo, surgem alguns métodos que permitem validar os resultados obtidos da análise de um MRC:

1. Erro Relativo

Através do cálculo do erro relativo atribui-se a avaliação da exatidão do ensaio, segundo a seguinte fórmula:

$$Er = \frac{(X_{lab} - X_v)}{X_v} * 100$$

Em que:

X_{lab} – Valor experimental;

X_v – Valor certificado do MRC.

Segundo [37] o valor indicativo para o erro relativo, este deverá apresentar-se inferior a 5% para que seja considerado satisfatório.

2. Teste de Hipóteses

No caso de o laboratório necessitar de avaliar a existência de erros sistémicos associados à metodologia praticada, através do teste de hipóteses:

Teste t

$$t = \frac{(X_{lab} - X_v) * \sqrt{N}}{S_{X_{lab}}} * 100$$

N – Número de amostras ensaiadas;

$S_{X_{lab}}$ – Desvio Padrão associado à média dos valores do laboratório.

O valor obtido é comparado com o valor tabelado da *t student* (para um grau de confiança e um grau de liberdade N-1) o critério de aceitação é dado por:

- $|t| \leq t_{tabelado}$, Não ficou provado estatisticamente a existência de erros sistémicos sendo assim, o ensaio é satisfatório.

- $|t| > t_{\text{tabelado}}$, Ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistémicos logo o ensaio não é satisfatório.

3. Fator de Desempenho Z

Através do cálculo do fator de desempenho é possível avaliar o desempenho de um MRC:

$$Z = \frac{X_{\text{lab}} - X_v}{S}$$

Em que:

X_v – Valor certificado do MRC;

S – Unidade de desvio (pode-se considerar a incerteza do MRC).

A avaliação ao fator de desempenho pode ser feita da seguinte forma:

- $|Z| \leq 2$: Satisfatório;
- $2 < |Z| \leq 3$: Questionável;
- $|Z| > 3$: Incorrecto.

3. Ensaio Interlaboratoriais (EIL)

Existem diversos tipos de ensaios interlaboratoriais, de encontro ao objetivo estipulado, entre os quais se encontra o ensaio interlaboratorial de aptidão que tem por objetivo avaliar o desempenho de modo a evidenciar a exatidão dos seus resultados. Quanto ao ensaio laboratorial de normalização, este destina-se a estudar características, como a repetibilidade e a reprodutibilidade de modo a avaliar a precisão.

Os resultados obtidos pelo laboratório em ensaios interlaboratoriais em que participa devem ser objeto de uma análise cuidada e de uma posterior implementação de um plano de ações corretivas.

A par disso, neste sentido realiza-se a avaliação do desempenho com recurso à “Z-score” e ainda tem em conta o erro normalizado. Além disto ainda se realizam testes comparativos entre os diversos ensaios de forma a validar os ensaios.

Para proceder à validação da difração de raio-X não se conseguem cumprir todos os requisitos, pois este método não apresenta padrões comerciais para que seja realizada a curva de calibração e deste modo seja possível testar a precisão do método. Além disso, a avaliação direta nestes termos ainda não é possível também, pois este método não é acreditado pelo laboratório onde são realizados os ensaios.

No entanto o método alternativo (método indireto) possui padrões comerciais o que permite validar os ensaios realizados pelo método.

3.10 Quantificação da Incerteza associada aos Ensaio Químicos

Segundo o guia do IPAC o objetivo deste guia que aborda a quantificação da incerteza da medição surge como uma linha de orientação que os laboratórios de ensaios químicos acolhem [38].

Neste sentido, devem ser identificadas todas as fontes de incerteza, sendo então recomendado que se construa os diagramas de causa-efeito com vista a facilitar o processo de identificação e ajuste das diversas fontes de incerteza [39].

3.10.1 Incerteza associada a uma pesagem

A incerteza associada a uma pesagem unitária, $U_{m(u)}$, Estima-se considerando uma combinação linear das seguintes fontes de incerteza:

- a) Incerteza associada à calibração da balança, u_{Bal}^{Calib} ;
- b) Incerteza associada à repetibilidade da balança, u_{Bal}^{Rep} ;

$$U_{m(u)} = \sqrt{(u_{Bal}^{Calib})^2 + (u_{Bal}^{Rep})^2}$$

Existem outras incertezas como a Incerteza associada a outras medições físicas e a métodos de ensaio de leitura direta em equipamentos; Incerteza associada a resultados obtidos por métodos instrumentais de análise e Quantificação da incerteza associada à exatidão que não são tidas em conta, pois não se aplica a curva de calibração em XRD.

3.10.2 Quantificação da incerteza associada à precisão

Nos ensaios químicos a precisão é a componente de maior incerteza global pelo que toma elevada importância neste método.

Para que a incerteza seja o mais realista possível é recomendado que esta seja avaliada em condições de precisão intermédia, em vez de repetibilidade, pois a primeira reflete eventuais variações do desenvolvimento do método em função das alterações dos parâmetros experimentais que habitualmente são constantes no dia-a-dia.

Quando o método é aplicado numa gama de valores alargada deve-se estimar a incerteza padrão relativa associada à precisão, $u'_{precisão}$:

$$u'_{precisão} = \frac{S_{precisão}}{y}$$

Em que, $(S_{precisão}/y)$ representa o desvio padrão relativo.

3.10.3 Precisão intermédia estimada a partir de replicados de uma amostra

Este tipo de metodologia de análise da precisão do método consiste na seleção de uma amostra e efetuar n medições sob alteração de diversos fatores. Aplica-se este método em dias

diferentes para que o desempenho do método seja avaliado com as diversas oscilações de parâmetros.

$$S_{precisão} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2}{n - 1}}$$

n – Número de replicados;

y_k – Resultado do replicado de índice k ($k=1$ a n);

\bar{y} – Média aritmética de todos os resultados y_k .

3.10.4 Precisão da média de replicados

No caso em que o laboratório tem uma estimativa disponível da precisão dos ensaios, $S_{precisão}$, e reporta a média dos ensaios duplicados independentes, deve-se considerar que a média de vários duplicados é mais precisa do que os resultados individuais.

$$S_{precisão\ da\ média} = \frac{S_{precisão}}{\sqrt{n}}$$

$S_{precisão\ da\ média}$ – Desvio Padrão da média de n ensaios independentes.

4. Metodologia: Materiais, Métodos e Equipamentos

Neste capítulo são descritos todos os materiais, métodos e equipamentos utilizados na execução prática deste trabalho. São descritos os métodos para as três partes principais que constituem o trabalho.

Este trabalho é constituído por três partes:

i) Acompanhamento da Variabilidade das matérias-primas e produto intermédio

O acompanhamento da composição das matérias-primas e produtos intermédios é fundamental para um adequado controlo do processo produtivo.

Nesta parte do trabalho são tratadas as matérias-primas: calcário/filler, gesso natural/sulfogesso e cinzas volantes e o produto intermédio: clínquer.

Procede-se à compilação das análises efetuadas ao clínquer produzido nos fornos 8 e 9 com vista ao estudo da variabilidade semanal da % de SO_3 em cada forno e da variação em valor absoluto dos principais componentes que influenciam as resistências mecânicas.

Efetua-se a análise complementar relativa ao clínquer médio com quantificação do M1 e M3, para identificação dos polimorfismos do C_3S existente no clínquer.

Para os constituintes do gesso e do sulfogesso, realiza-se uma compilação da percentagem SO_3 mensal. No gesso, efetua-se análise XRD, CS200 e IQ+ com análise da média, máximo, mínimo e desvio-padrão. Para o sulfogesso realiza-se análise mineralógica por XRD.

Relativamente ao constituinte calcário e filler realiza-se uma compilação da percentagem CO_2 mensal. No calcário e no filler, efetuam-se análises XRD, CS200 e XRF com recorrência à média, máximo, mínimo e desvio-padrão e ainda a quantificação do $CaCO_3$ relativa aos carbonatos totais. No calcário realiza-se o estudo do efeito da moagem na análise por XRD.

No caso das cinzas volantes realiza-se análise mineralógica por XRD.

ii) Caracterização de misturas laboratoriais de cimentos por XRD

Nesta parte do trabalho pretende-se validar a utilização do XRD para controlo dos constituintes do cimento.

Realizam-se as misturas laboratoriais simulando as percentagens de constituintes de acordo com a NP 197-1, posteriormente efetua-se a análise mineralógica por XRD, bem como dos constituintes utilizados nas misturas.

Para a preparação das misturas no laboratório recolhem-se amostras em separado para posterior moagem e homogeneização recorrendo a equipamentos automáticos.

Para caracterização das misturas determina-se a percentagem de resíduo de dimensão acima de $45 \mu m$ e efetuam-se as respetivas pastilhas para análise por XRD. Ainda se realizam ensaios

por CS200 e determinação dos constituintes do cimento (IT L 04 39 03) de modo a comparar resultados.

iii) **Avaliação do uso da análise por XRD em substituição da DNP CEN/TR 196-4 2011**

Nesta parte do trabalho pretende-se validar a análise XRD como alternativa à determinação de constituintes pela DNP CEN/TR 196-4 2011.

Realiza-se análises a cimentos industriais (~16 amostras de cada tipo de cimento), por XRD e pela DNP CEN/TR 196-4 2011 dos constituintes, de modo a validar os resultados. De igual modo como se procede com as misturas laboratoriais.

Assim é possível comparar as quantificações de ambos, de modo a validar a análise por XRD.

4.1 Caracterização de materiais por XRD

Para garantir uma correta caracterização por XRD é necessário controlar a finura.

Para realizar esta caracterização recorre-se à técnica de peneiração em peneiro Alpine utilizando peneiros de malhas de 32 µm, 45 µm e 75 µm. Após quantificação do resíduo prepara-se a pastilha para posterior análise por XRD.

a) Determinação do resíduo de peneiração com classificador alpine (IT L 04 15 02)

Na Figura 4.1 apresentam-se as etapas para a medição do resíduo de peneiração, na Figura 4.2 visualiza-se o peneiro utilizado ao longo das medições.

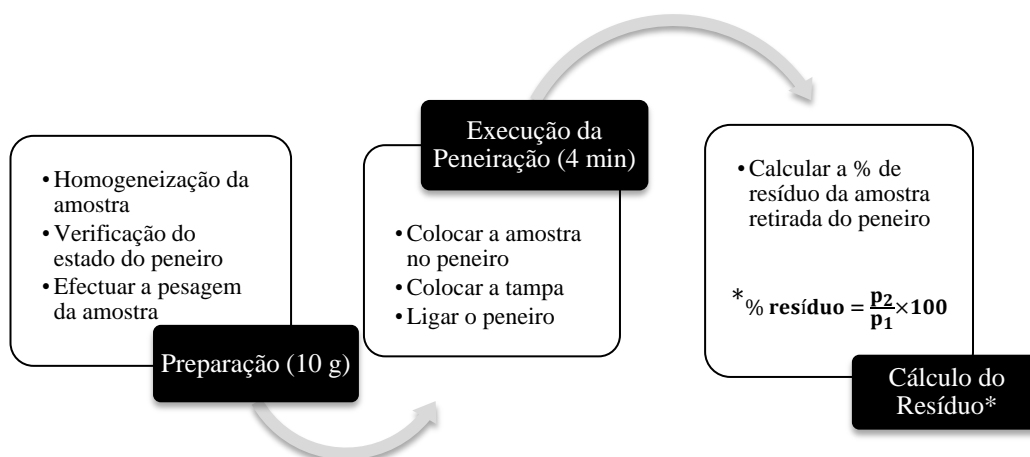


Figura 4.1 - Etapas para a realização do resíduo de peneiração.



Figura 4.2 – Equipamento de Peneiração Alpine.

O equipamento de peneiração Alpine permite a colocação de diferentes peneiros.

Na Figura 4.3 apresenta-se a caracterização dos peneiros utilizados para quantificação das amostras. Todos os peneiros utilizados no trabalho cumprem com a ISO-3310.1.

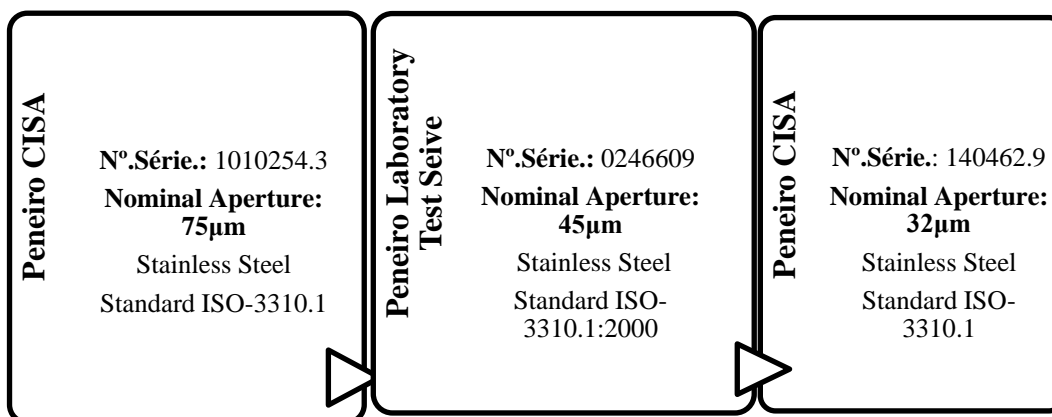


Figura 4.3 - Características dos peneiros utilizados.

b) Preparação de amostras para análise por raio-X (IT L 04 11 01)

Para efetuar a pesagem das 15g recorre-se à balança nº9 (BAL 09), sendo que o certificado de calibração é emitido pelo ISQ, acreditado pelo IPAC.

Apresentam-se na Figura 4.4 os parâmetros utilizados na preparação das amostras para análise, pastilhas prensadas.

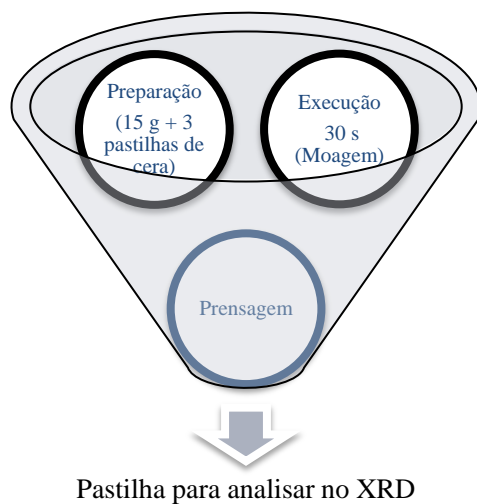


Figura 4.4 - Preparação de amostras para análise no XRD.

Na Tabela B.1 em anexo apresenta-se a metodologia de preparação dos materiais para análise por XRD.

Na Figura 4.5 visualiza-se a prensa utilizada para a preparação das pastilhas prensadas.



Figura 4.5 – Prensa aberta e fechada.

Para garantir a preparação correta da pastilha, superfície homogênea (Figura 4.6) é necessário garantir uma superfície plana no êmbolo de prensagem.

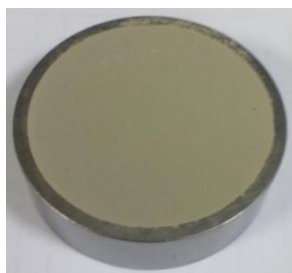


Figura 4.6 – Pastilha obtida após prensagem.

c) **Determinação Quantitativa de fases mineralógicas, método de Rietveld (IT L 04 73 05)**

Para realizar a determinação quantitativa das fases mineralógicas presentes em cada amostra, recorre-se ao equipamento XRD-D4 (Figura 4.7) com um *software* que permite a identificação e quantificação dos minerais presentes na amostra.

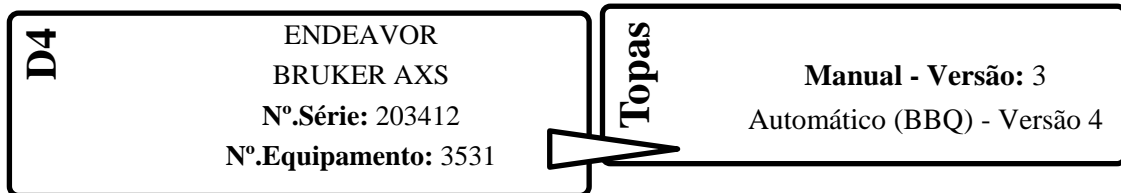


Figura 4.7 - Informação relativa aos equipamentos de XRD.

Apresentam-se as etapas necessárias à execução da quantificação das amostras por XRD, Figura 4.8.

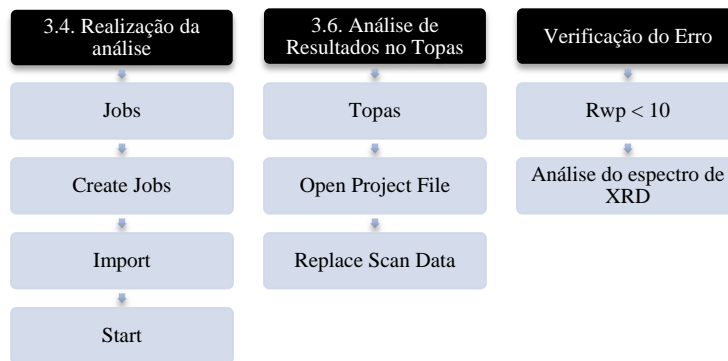


Figura 4.8 - Etapas para a determinação Quantitativa do método de Rietveld.

Na Figura 4.9 visualiza-se o tabuleiro onde se colocam as pastilhas prensadas para análise.



Figura 4.9 – Tabuleiro de amostras do D4.

4.2 Diretiva - DNP CEN/TR 196-4 2011

O método de química clássica apresenta-se descrito no anexo B de forma mais detalhada. Seguidamente apresenta-se os pontos que não constam na instrução interna, retirados da DNP CEN/TR 196-4 2011.

Fez-se uma análise comparativa entre o descrito na instrução interna IT L 04 39 03 e o DNR CEN/TR 196-4 2011 e verificaram-se as seguintes diferenças:

1. Aparelhos e utensílios

Agitador elétrico com haste de vidro em hélice;

Filtro em microfibra de vidro, com porosidade de 1 µm a 2 µm e um diâmetro máximo de 9 cm;

O filtro é inserido entre anéis de politetrafluoroetileno (PTFE) para melhorar a recolha de partículas no filtro;

Filtro que permita a retenção de partículas entre 4 µm e 12 µm, caso seja necessário utilizam-se dois filtros sobrepostos;

Exsicador com perclorato de magnésio anidro;

Peneiro com abertura de malha de 75 µm;

2. Preparação da amostra de ensaio

Realizar a preparação da recolha da amostra com o auxílio de um divisor de amostras;

Recorrer ao uso de um peneiro alpino de 75 µm de modo a que depois de moer a amostra no almofariz esta seja submetida à peneiração, este procedimento é feito até que o resíduo passe completamente na malha de 75 µm;

3. Preparação da solução de EDTA

Após a adição da amostra ao EDTA diluído com água, é necessário tapar o copo, para que sejam impedidos quaisquer riscos de inalação e evitar a perda dos constituintes voláteis que podem afetar a solução tampão de EDTA.

4.3 Métodos Complementares

a) **Determinação do teor em carbonatos no cru, Método Volumétrico Determinação dos Carbonatos Totais (calcários) (IT L 04 42 03)**

Esta metodologia permite a caracterização de calcários, esta é efetuado por titulação através da determinação dos carbonatos Totais e carbonatos de magnésio que se apresentam no anexo B correspondente ao B2.

Este método baseado na titulação com ponto de viragem identificado visualmente, pelo operador, que tem associados erros de sensibilidade visual.

b) Análise Elementar: Carbono e Enxofre (ou sob forma de CO₂ e SO₃) (IT L 04 45 03)

Esta instrução descreve a determinação do teor em carbono e enxofre, aplica-se a cimentos, seus constituintes, matérias-primas e combustíveis.

O analisador elementar é constituído por um forno de indução que permite volatilizar a amostra inserida e ainda possui células infravermelhas que detetam o carbono e o enxofre por absorção.

Antes de iniciar a análise é necessário preparar o equipamento. Neste caso, liga-se o computador e inicia-se o ícone LECO, Figura 4.10.



Figura 4.10 – Equipamento Leco CS200.

Por forma a surgir no ecrã a janela do programa de ensaio como se pode visualizar na Figura 4.11.



Figura 4.11 – Visualização da janela de inserção de amostras para análise.

De seguida, é fundamental a realização de brancos para assegurar a fiabilidade dos resultados e estes devem ser realizados sempre que: se inicie uma secção de trabalho; aquando da execução da limpeza ou substituição de filtros e enchimentos.

Para a realização dos brancos seleciona-se “Blank” na coluna “Name” e coloca-se 1g na coluna “Mass”. Após isto, coloca-se no cadinho, Figura 4.12 com o auxílio de um doseador metálico, uma medida de cada um dos aceleradores de combustão, ferro e tungstênio.



Figura 4.12 – Cadinho inserido no pistão do analisador.

Coloca-se o cadinho sob o pistão do analisador e dá-se início à análise pressionando no botão “Piston” do instrumento.

As amostras a analisar pesam-se nos cadinhos cerâmicos, de acordo com a Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Massa associada para cada tipo de amostra.

Amostras	Massa (g)
Clinker	0,5000
Calcário/ Marga	0,2000
Cimento	0,200
Gesso	0,020

Na análise dos resultados deve-se ter em atenção que nunca se ultrapassa, os limites de saturação dos detetores, apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Limites de deteção para cada detetor.

Detetor	Limite de Saturação em Valor Absoluto (mg)
Carbono	35
Enxofre	4

Na Figura 4.13 apresenta-se a informação relativa aos equipamentos utilizados para a quantificação da análise elementar, carbono e enxofre.

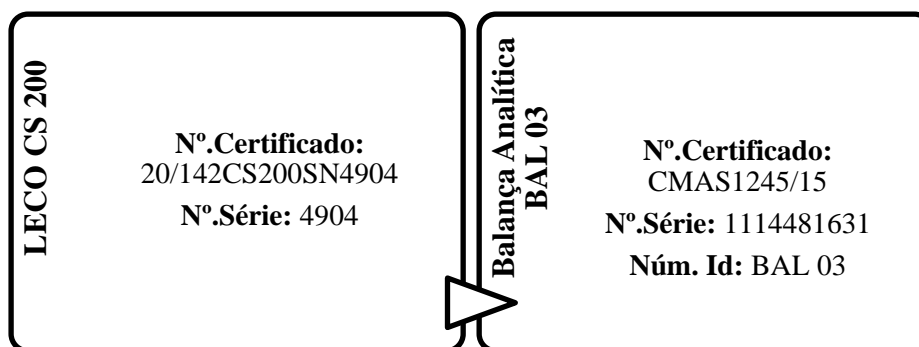


Figura 4.13 - Informação relativa aos equipamentos para obtenção da análise elementar (CS200).

O equipamento tem um plano de manutenção, sendo a periodicidade anual. E possui um plano de calibração com periodicidade semestral. É necessário ainda garantir que os enchimentos se substituem aquando do início da sua degradação de modo a garantir a eficácia do aparelho.

c) XRF

Para a preparação de amostras para análises por Raio-X mais precisamente por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (XRF) utiliza-se o fundente $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ do qual é incorporado 7,5g de fundente e a massa dos materiais, ainda se recorre ao valor da perda ao fogo a 950 °C para o calculo da massa de material incorporada.

Esta prática laboratorial não foi realizada, apenas se procede à análise dos resultados e tratamento de resultados.

Esta técnica recorre ao equipamento S4 PIONEER.

d) Malvern

O Malvern é um Analisador granulométrico que possui uma bancada ótica do granulómetro e uma unidade de dispersão de sólidos e recorre ao SOP – Programa de análise granulométrica das amostras.

Antes de se iniciar uma análise tem de se assegurar que o sistema se encontra completamente limpo. Verificar se a bandeja, o funil de entrada de material e o crivo não têm material. Quando necessário limpar com um pincel e aspiração.

A manutenção inclui a limpeza da unidade de dispersão de sólidos, a limpeza da célula de análise e a limpeza automática de todo o sistema.

Para a preparação da amostra deve verificar-se que a amostra se encontra seca e que possui partículas inferiores a 200 μm . Utiliza-se o *software* Mastersizer 2000.

Para a análise da amostra deve pressionar-se o botão SOP, escolher o programa que se pretende de acordo com o material que se pretende analisar e procede-se à análise da amostra.

Para a importação dos resultados exporta-se a análise pretendida através do separador Result Analysis e de seguida habitualmente assinala-se a forma de tratamento dos resultados In (%) e exporta-se os resultados.

4.4 Plano de Ensaios para validação da quantificação por XRD

Para a validação da quantificação dos constituintes do cimento por XRD define-se um plano de ensaios que permita avaliar diferentes percentagens.

Preparam-se misturas com diferentes percentagens de constituintes conhecidos para posterior comparação com os resultados obtidas por XRD.

O plano de ensaios apresenta-se na Tabela 4.3, referindo a composição para cada uma das misturas realizadas, tendo por base a NP 197-1.

Tabela 4.3 – Plano de ensaios das misturas laboratoriais.

Mistura	Clínquer (%)	Calcário (%)	Gesso (%)
1	94	0	6
2	95	0	5
3	96	0	4
4	97	0	3
5	87	10	3
6	82	15	3
7	77	20	3
8	84	10	6
9	79	15	6
10	74	20	6
11	86	10	4
12	81	15	4
13	76	20	4
14	85	10	5
15	80	15	5
16	75	20	5
17	96	1	3
18	95	2	3
19	94	3	3
20	93	4	3
21	92	5	3
22	93	1	6
23	92	2	6
24	91	3	6
25	90	4	6
26	89	5	6
27	95	1	4
28	94	2	4
29	93	3	4
30	92	4	4
31	91	5	4
32	94	1	5
33	93	2	5
34	92	3	5
35	91	4	5
36	90	5	5
37	76	21	3
38	72	25	3
39	67	30	3
40	62	35	3
41	73	21	6
42	69	25	6
43	64	30	6
44	59	35	6
45	75	21	4
46	71	25	4
47	66	30	4
48	61	35	4
49	74	21	5
50	70	25	5
51	65	30	5
52	60	35	5

5. Discussão dos resultados obtidos

5.1 Acompanhamento da Variabilidade das matérias-primas e produto intermédio

Neste capítulo pretende-se observar a variabilidade das matérias-primas, calcário/filler e gesso, e do produto intermédio, clínquer. Sendo estes materiais constituintes do cimento é importante conhecer a sua variabilidade. As variações que as matérias-primas e o clínquer sofrem manifestam-se no produto final, daí a importância do seu acompanhamento. Foram recolhidos dados desde janeiro de 2015 até Agosto de 2015, sendo que o número de amostras utilizadas se encontra na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 –Número de amostras recolhidas e respetivo período de análise.

Composto	Número de amostras		Período
	F8	F9	
Clinquer	196	212	Janeiro-Julho/Agosto 2015
Gesso	161		Janeiro-Julho 2015
Calcário	60		Janeiro-Julho 2015
Filler	57		Janeiro-Julho 2015

5.1.1 Clínquer

Nas amostras analisadas, efetua-se um tratamento de resultados de modo a obter a média, um desvio-padrão, um máximo e um mínimo, dos vários minerais presentes no clínquer de cada forno, no período de análise.

Na Figura 5.1 é apresentada a composição mineralógica, valores médios, mínimo e máximo, no período em análise.

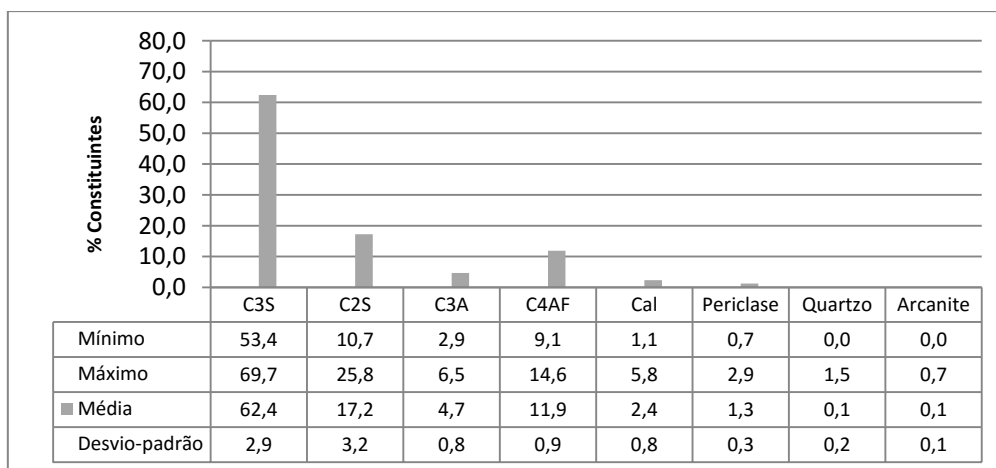


Figura 5.1 - Variabilidade do Clínquer do Forno 8 por XRD.

Como se pode observar pelos resultados apresentados o acompanhamento destes parâmetros é crítico uma vez que se obtém amplitudes em valor absoluto (Máximo-Mínimo) de

17,1 % no C₃S. O parâmetro C₂S, que é o segundo componente principal, apresenta uma amplitude absoluta de 16,2%. O C₃A apresenta uma amplitude de 3,6%.

Na Figura 5.2 encontra-se a variabilidade mineralógica relativa ao forno 9.

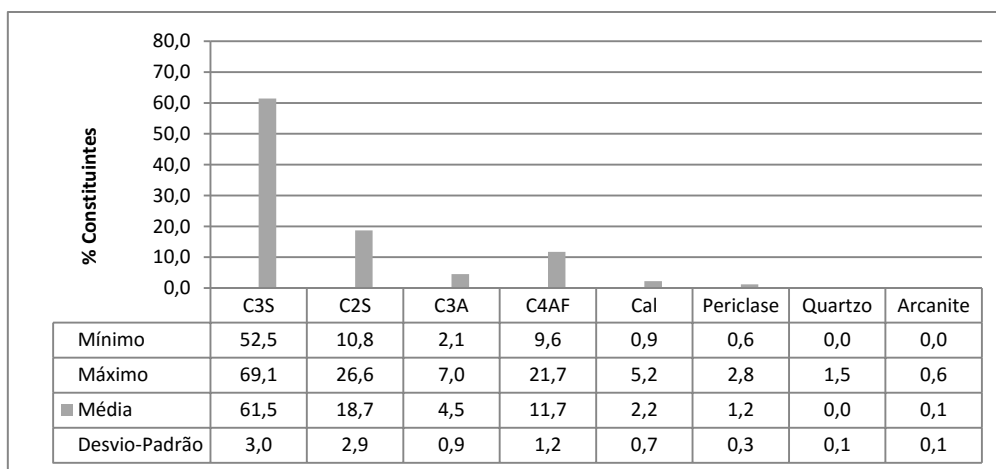


Figura 5.2 - Variabilidade do Clinquer do Forno 9 por XRD.

Como se pode observar pelos resultados o acompanhamento destes parâmetros é crítico uma vez que se observam variações em valor absoluto de 16,6% no C₃S. O parâmetro C₂S que se apresenta como o segundo componente principal apresenta uma amplitude em absoluto de 15,8%. O C₃A apresenta uma amplitude de 4,9%.

Os três minerais, C₃S, C₂S e C₃A, são os que mais influenciam a resistência mecânica, quando apresentam amplitudes significativas provocam alterações de crescimento nas resistências mecânicas, pelo que devem ser controlados.

As variações que se verificam tanto no forno 8 como no 9 requerem ajustes na produção.

O LQLO por rotina acompanha apenas a percentagem total de C₃S, não faz ao acompanhamento dos diferentes polimorfos. Contudo, neste estudo efetua-se esta análise complementar.

Na Figura 5.3 apresenta-se a variabilidade do clinquer médio analisado por XRD com C₃S M1 e C₃S M3. Estas amostras recolheram-se do dia-a-dia do LQLO, sendo esta outra forma de mostrar a variabilidade da mineralogia.

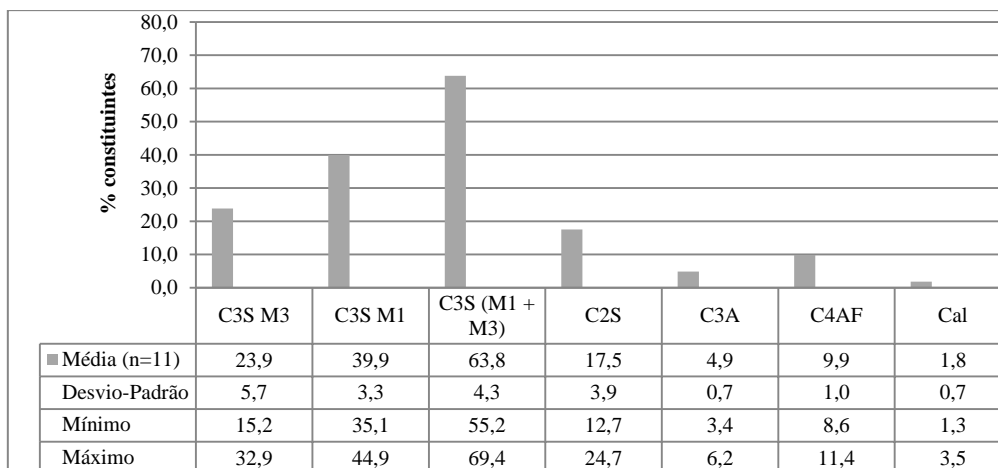


Figura 5.3 - Variabilidade do Clinquer médio por XRD.

Tendo em conta os resultados obtidos poderá fazer sentido o acompanhamento dos polimorfos do C_3S , uma vez que, o M1 segundo Stanek e Sulovsky influencia em mais de 10% que o M3 as resistências iniciais [13].

O conhecimento aquando da produção de cimento das percentagens de cada polimorfismo (M1 e M3) poderá levar a uma mais correta atuação aquando da produção de cimento.

Para controlo da adição do gesso no produto, cimento, é necessário fazer o acompanhamento do constituinte SO_3 , presente no clinquer.

É de salientar que o acompanhamento do máximo e do mínimo é muito importante, visto que estas situações acontecem no dia-a-dia na produção de cimento.

Na Tabela 5.2 encontra-se a compilação do tratamento de resultados do forno 8 apresentando uma amplitude mensal da % de SO_3 agrupado como máximo, mínimo e desvio-padrão.

Tabela 5.2 - Resultados obtidos nas amostras recolhidas do forno 8.

	Clinquer - Forno 8		
	Desvio-Padrão	Máximo	Mínimo
Data Amostragem	% SO_3	% SO_3	% SO_3
Janeiro	0,3	2,4	1,3
Fevereiro	0,2	2,3	1,6
Março	0,5	3,1	0,6
Abril	0,3	2,0	0,8
Maiο	0,4	2,6	0,6
Junho	0,2	2,4	1,6
Julho	0,3	2,3	1,1

Na Tabela 5.3 encontra-se a compilação do tratamento de resultados do forno 9 apresentando a amplitude mensal da percentagem de SO₃, agrupado como máximo, mínimo e desvio-padrão.

Tabela 5.3 - Resultados obtidos nas amostras recolhidas do forno 9.

	Clinker - Forno 9		
	Desvio-Padrão	Máximo	Mínimo
Data Amostragem	% SO3	% SO3	% SO3
Janeiro	0,4	3,2	1,2
Fevereiro	0,2	2,4	1,5
Março	0,5	2,6	0,7
Abril	0,3	2,1	0,9
Mai	0,6	4,2	1,0
Junho	0,2	2,3	1,8
Julho	0,3	2,3	1,0
Agosto	0,2	2,1	1,6

O acompanhamento do parâmetro SO₃ é fundamental uma vez que será importante para a regulação da percentagem de gesso, aquando da produção de cimento.

5.1.2 Gesso Natural e Sulfo gesso

Na Figura 5.4 apresenta-se a variação da percentagem de SO₃ no gesso natural, no período analisado.

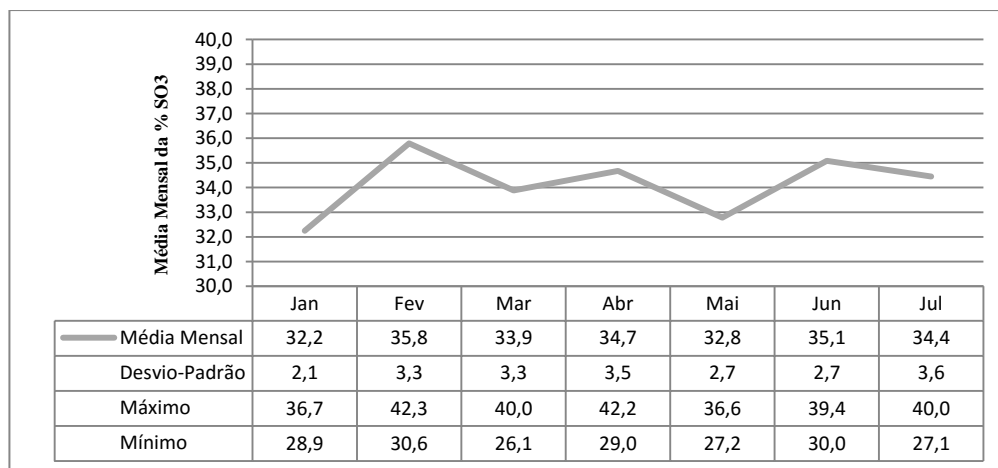


Figura 5.4 - Variabilidade da % de SO₃ no Gesso natural.

Como se pode observar as amplitudes do SO₃, no gesso natural, atingem os 13,9% em valor absoluto. Quando se usa um gesso com percentagem de SO₃ muito inferior ao objetivo são necessárias correções para atingir o valor objetivo de SO₃ no produto final.

Neste trabalho fez-se um estudo complementar analisando por XRD gessos recebidos no LQLO.

Na Figura 5.5 verifica-se a distribuição dos minerais do gesso natural, por XRD.

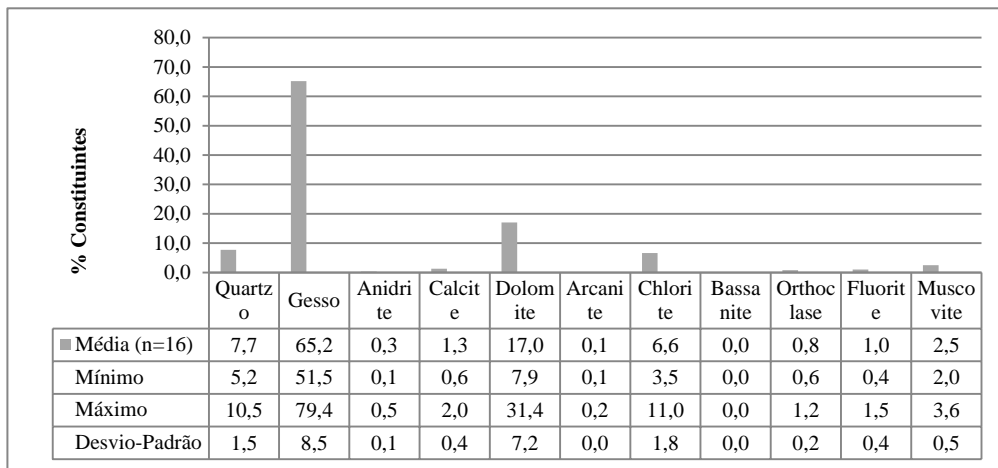


Figura 5.5 - Variabilidade do Gesso natural por XRD.

Verifica-se que apesar de em média o gesso natural acompanhado ter uma percentagem de gesso elevada, pontualmente esta tem presentes minerais como o dolomite, que chegam a apresentar valores de 31%.

Na Figura 5.6 apresenta-se resultados de gesso natural, analisados por XRD e CS200.

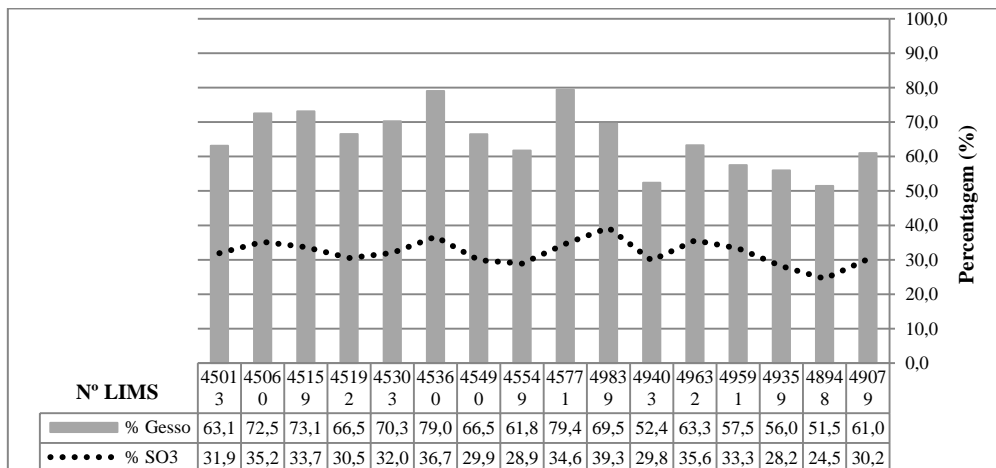


Figura 5.6 - Variação da % de SO3 em função da variação da % de Gesso natural.

Pela Figura 5.7 visualiza-se a quantificação do gesso natural, por IQ+.

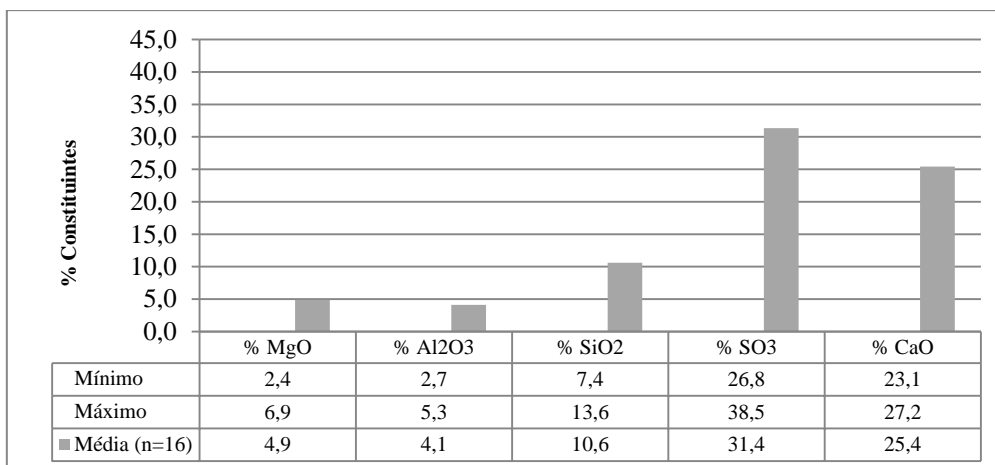


Figura 5.7 - Caracterização do Gesso natural por IQ+.

De forma a comparar a % de SO₃ quantificada por cada método, efetua-se a diferença entre métodos de modo a verificar qual a média atingida, visualiza-se no Figura 5.8 que este parâmetro não oscila muito, verifica-se uma média de 1%.

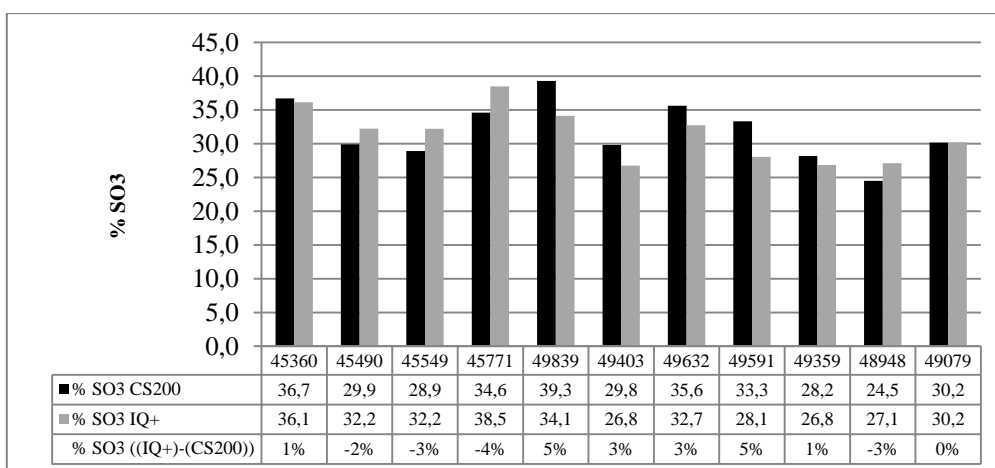


Figura 5.8 - Comparação da % de SO₃ obtida em 2 métodos.

Das várias amostras analisadas a que apresentou maior erro absoluto é a amostra n°49591. Sendo o método CS200 acreditado e acompanhado por ensaios interlaboratoriais, verifica-se que o IQ⁺ não é uma boa alternativa de análise. O método utilizado no LQLO é o CS200.

A caracterização do gesso natural por XRD pode ser utilizada como método complementar de acompanhamento deste. A análise de difração poderá ter como mais-valia na identificação de materiais contaminantes como a dolomite.

Uma alternativa ao gesso natural é o sulfogesso, na Tabela 5.4 mostra-se a distribuição dos minerais de sulfogessos por XRD.

Tabela 5.4 – Variabilidade de Sulfogessos por XRD.

Sulfogesso	Quartzo	Gesso	Dolomite	Chlorite	Calcite	Bassanite	Moscovite	Fluorite	Anidrite
Média (n=3)	1,5	93,2	0,3	3,1	1,5	0,02	1,3	0,3	0,0
Desvio-Padrão	0,9	2,9	0,2	0,5	1,0	-	0,1	0,1	0,0
Mínimo	0,7	91,0	0,2	2,8	0,5	0,02	1,2	0,2	0,0
Máximo	2,5	96,5	0,5	3,5	2,3	0,02	1,4	0,3	0,0

Esta matéria-prima apresenta valores de humidade de cerca de 4%, comparativamente com o gesso natural que se apresenta entre [1-3] %.

O sulfogesso pode substituir o gesso natural, total ou parcialmente, contudo a sua utilização na totalidade apresenta problemas de manuseamento, devido à humidade.

5.1.3 Calcário e Filler

O calcário e o filler são os aditivos principais dos cimentos tipo II. Estes constituintes são regulados por norma.

O controlo de produção na Secil do constituinte calcário, no cimento, é efetuado recorrendo ao parâmetro CO₂, determinado no equipamento CS200. Este é um método indireto, sendo assim, o acompanhamento do CO₂ do calcário é muito importante.

Na Figura 5.9 representa-se a variação mensal do CO₂ no filler, no período estudado.

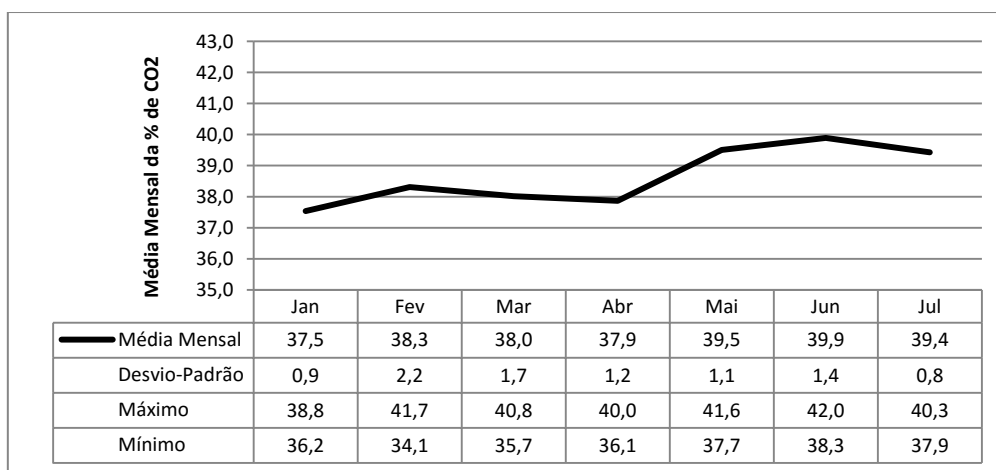


Figura 5.9 - Variabilidade da % de CO₂ no Filler.

Verifica-se que este parâmetro apresenta um valor médio constante, ao longo dos meses, pontualmente apresenta valores de amplitude consideráveis, 7,6% em fevereiro.

Para uma incorporação de 24% de calcário é definido um objetivo de CO₂. Assim, apresentam-se dois cenários utilizando um calcário com uma maior percentagem de CO₂ e outro com menor percentagem de CO₂. Por exemplo quando o calcário apresenta um valor de CO₂ de 39,9% e o objetivo de incorporação de calcário é 24%, o valor objetivo de CO₂ no cimento é 9,5%, já quando o valor de CO₂ do calcário é 37,5% o valor objetivo deve ser 9%.

Neste trabalho realiza-se um estudo complementar analisando por XRD amostras de filler recebidos no LQLO, na Tabela 5.5 apresenta-se a variabilidade do filler por XRD.

Tabela 5.5 – Variabilidade de Filler por XRD.

Filler	Quartzo	Calcite	Dolomite	Arcanite	Caulinite	Fluorite
Média (n=11)	2,6	94,4	0,1	0,1	2,3	0,4
Desvio-padrão	0,5	1,1	0,3	0,2	0,1	0,1
Mínimo	1,6	92,5	0,02	0,0	1,2	0,3
Máximo	3,4	97,1	1,1	0,3	2,4	0,6

A análise XRD permite completar a informação dos vários minerais e não apenas dos carbonatos.

De forma a comparar a quantificação do CaCO₃ entre três métodos, (XRF, XRD e CS200), efetuam-se os cálculos presentes na Tabela 5.6, que tem por base a reação de descarbonatação.

Tabela 5.6 – Cálculos de apoio para a determinação dos carbonatos totais.

$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$ $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	
Método de análise (original)	Cálculo do CaCO ₃
XRF	$CaCO_3 + MgCO_3 = \frac{CaO \times 100}{56} + \frac{MgO \times 84}{44}$
XRD	$CaCO_3 = \text{Calcite } (CaCO_3) + \text{Dolomite } (CaMg(CO_3)_2)$
CS200 ⁶	$CaCO_3 = \frac{CO_2}{44} \times 100$

Na Figura 5.10 apresenta-se a quantificação da percentagem de CaCO₃ associado às amostras de filler, para cada método.

⁶ No caso do CS200 considera-se que a totalidade do CO₂ é proveniente do CaCO₃.

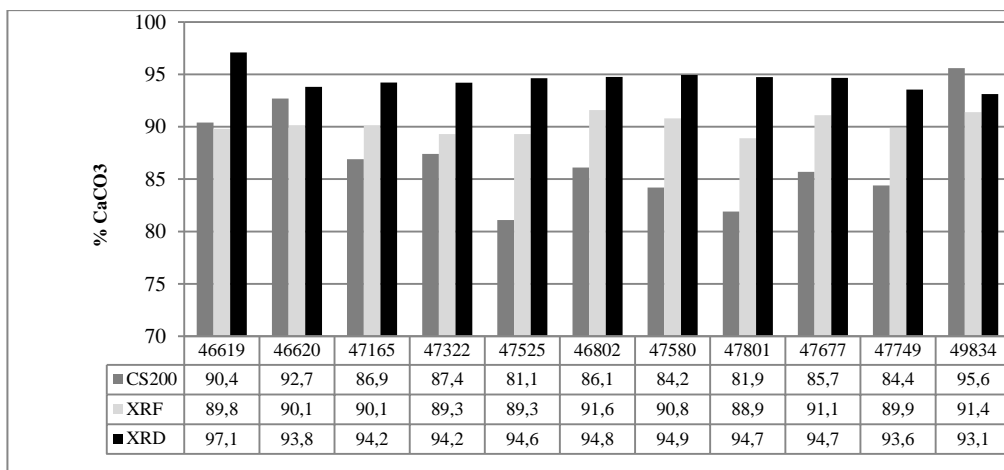


Figura 5.10 - Quantificação do CaCO₃ por vários métodos no Filler.

Tendo em conta que o CS200 é um método acreditado por ensaios interlaboratoriais, os restantes métodos não se apresentam como uma alternativa adequada.

Na Figura 5.11 visualiza-se a variação do CO₂ no Calcário.

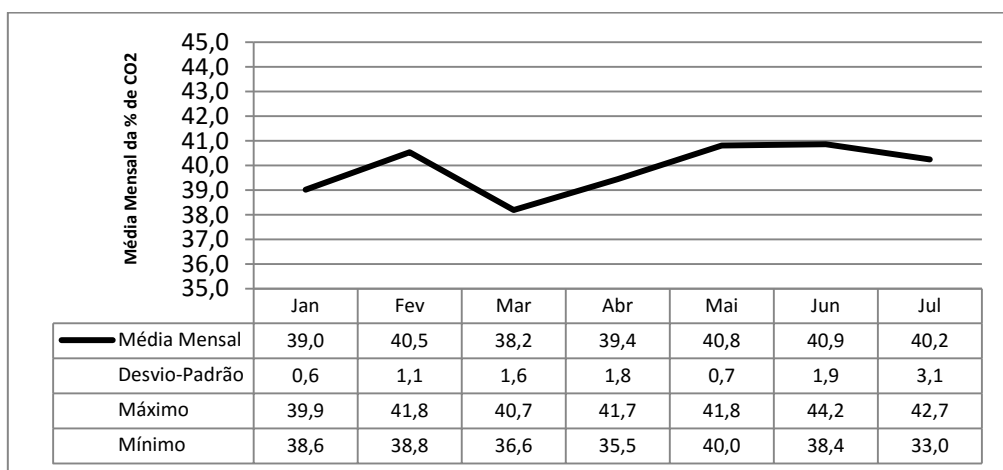


Figura 5.11 - Variabilidade da % de CO₂ no Calcário.

O acompanhamento do CO₂ é importante para o ajuste da percentagem de calcário adicionado na produção de cimento. A amplitude máxima para o CO₂ no calcário é de 11,2%.

Na Tabela 5.7 apresenta-se a distribuição dos minerais do calcário por XRD.

Tabela 5.7 - Variabilidade de Calcários por XRD.

Calcário	Calcite	Quartzo	Dolomite	Moscovite	Caulinite	Magnesite	Siderite	Fluorite
Média (n= 12)	92,5	1,8	1,1	1,6	1,8	0,7	0,5	0,3
Desvio-padrão	1,3	0,7	0,2	0,5	0,3	0,2	0,1	-
Mínimo	89,4	1,1	0,8	0,7	1,3	0,4	0,4	0,3
Máximo	93,9	3,5	1,4	2,7	2,4	1,1	0,7	0,3

Na Figura 5.12 visualiza-se a quantificação do CaCO_3 no calcário através da comparação dos métodos, sendo que se apresenta no gráfico a média das amostras analisadas e estas apresentam um desvio-padrão baixo.

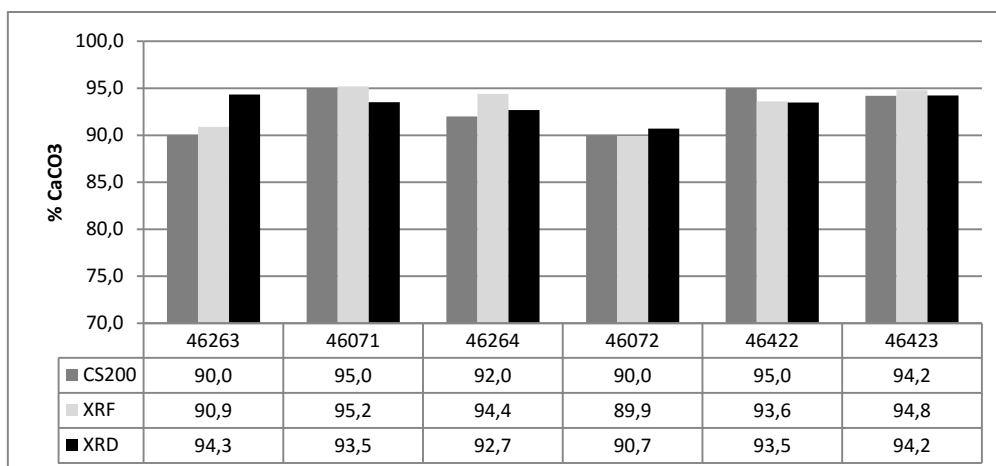


Figura 5.12 - Quantificação do CaCO_3 por vários métodos no Calcário.

Realiza-se uma análise complementar devido á presença do resíduo elevado [37-60] %.

Na Figura 5.13 apresenta-se os resultados do resíduo antes e após 2 minutos de moagem.

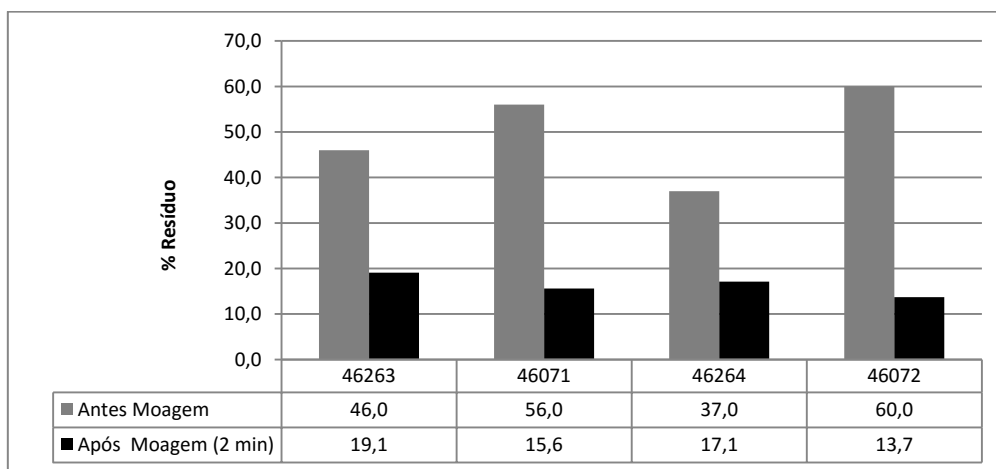


Figura 5.13 - Análise do Resíduo de Calcário no peneiro de 75 μm .

O resíduo diminui após a realização da moagem de 2 minutos, sendo que se caracteriza entre [14-19] %.

Essas amostras foram posteriormente analisadas. Na Figura 5.14 pretende-se observar o efeito da moagem na quantificação do CaCO_3 no D4.

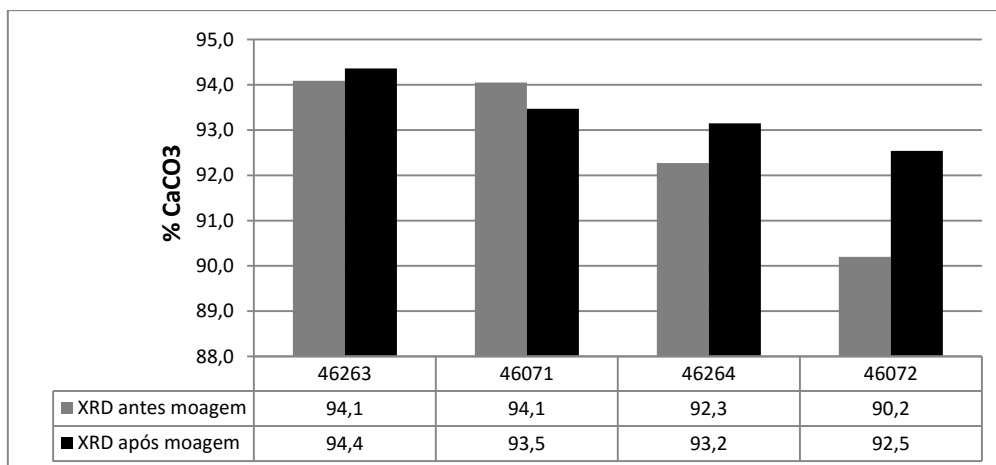


Figura 5.14 - Análise do CaCO_3 antes e após a moagem em Calcários.

Verifica-se que a moagem não é crítica para a determinação de CaCO_3 no calcário.

5.1.4 Cinzas Volantes

Na Tabela 5.8 apresenta-se a variabilidade das cinzas volantes, sendo que o resíduo obtido pelo peneiro de 75 μm apresenta-se entre [4-5] %.

Tabela 5.8 – Variabilidade das Cinzas Volantes por XRD.

Cinzas Volantes	Cinza	C3S Monolítico	Cal livre	Periclase	Quartzo	Mulite	Magnesite	Hermatite
Média (n=3)	78,6	0,3	0,5	0,3	12,7	5,5	1,3	0,9
Desvio-Padrão	0,9	0,01	0,1	0,1	0,3	0,5	0,1	0,1
Mínimo	77,8	0,3	0,4	0,3	12,4	4,9	1,3	0,8
Máximo	79,4	0,3	0,6	0,4	12,8	6,0	1,4	1,0

As cinzas volantes não apresentam uma variação significativa.

5.2 Otimização da preparação das amostras para análise por XRD no acompanhamento dos constituintes do cimento

Realizam-se testes de repetibilidade e precisão intermédia, o ajuste do tempo de moagem por comparação com o ROBOLAB, Sistema automatizado de preparação e análise de amostras, para o clínquer e ainda a comparação da distribuição dos minerais no *software* Topas.

5.2.1 Repetibilidade do equipamento XRD

Neste subcapítulo avalia-se a preparação de amostras, preparadas com moinho e prensa Herzog, utilizando a quantificação com o *software* TOPAS.

Recolheu-se uma amostra de clínquer e efetuou-se a moagem e prensagem manual de 5 pastilhas. Cada pastilha prensada é analisada 10 vezes no XRD e posteriormente quantificada no

software TOPAS. No anexo D encontram-se os dados retirados da análise dos espectros recolhidos de cada amostra.

Segundo o procedimento interno PT L 04 04 – Validação de métodos, no ponto 7.6.1 correspondente à repetibilidade, o coeficiente de variação corresponde à fração entre o desvio-padrão da repetibilidade e a média das determinações. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 5.9. Considera-se que o critério de aceitação máximo, Cv, é de 10% [37].

Tabela 5.9 – Repetibilidade Global.

Amostra (n=50)	C3S	C2S	C3A	C4AF	Cal	Periclase	Quartzo	Calcite
Média Global	63,4	17,0	3,3	11,9	1,4	0,8	0,3	1,8
Desvio-Padrão Global	0,7	0,6	0,2	0,3	0,1	0,1	0,3	0,4
Coefficiente de variação (Cv %)	1	4	5	3	9	10	75	23
Mínimo Global	61,6	15,5	3,0	11,3	1,1	0,6	0,0	1,3
Máximo Global	64,8	18,3	3,8	12,6	1,7	1,0	3,3	2,8

No anexo C, na Tabela C.1, Tabela C.2, Tabela C.3, Tabela C.4 e na Tabela C.5 apresentam-se os valores do qual se obtém esta média global.

Da análise aos resultados obtidos, Tabela 5.9, conclui-se que a amostra analisada apenas não cumpre o critério de aceitação para o critério de variação nos minerais quartzo e calcite.

Além disso, verifica-se ainda a variação do máximo e do mínimo em cada conjunto de 10 repetições, sendo depois comparados com o máximo e o mínimo global das 5 pastilhas prensadas.

Na Tabela 5.10 apresenta-se os resultados obtidos pela análise das pastilhas prensadas identificadas de A a E, de forma individual.

Tabela 5.10 – Mínimo e Máximo das preparações de A e E (Repetibilidade).

		C3S	C2S	C3A	C4AF	Cal	Periclase	Quartzo	Calcite
A	Mínimo	62,3	17,0	3,0	11,3	1,3	0,7	0,5	1,6
	Máximo	63,8	18,2	3,4	12,1	1,5	1,0	0,8	2,0
B	Mínimo	61,6	15,5	3,0	11,5	1,4	0,8	0,3	2,4
	Máximo	63,5	17,3	3,3	12,0	1,7	0,9	0,6	2,8
C	Mínimo	63,6	15,9	3,2	11,4	1,3	0,8	0,2	1,5
	Máximo	64,8	16,8	3,5	11,9	1,5	1,0	0,6	2,0
D	Mínimo	62,9	16,8	3,1	12,0	1,2	0,6	0,0	1,3
	Máximo	64,2	17,9	3,5	12,4	1,3	0,9	0,2	1,7
E	Mínimo	62,5	16,7	3,3	12,0	1,1	0,7	0,0	1,4
	Máximo	64,1	18,1	3,8	12,6	1,3	1,0	0,1	1,7

Pode concluir-se que o parâmetro com maior influência na variabilidade dos resultados é a preparação e não o equipamento.

Verifica-se que a diferença entre o mínimo e máximo global do C₃S foi de 3,2% enquanto para as preparações em separado o valor fica pelos 1,85% (Pastilha B).

Efetua-se ainda o estudo da repetibilidade realizando a preparação em automático no ROBOLAB, este encontra-se no anexo F na tabela [11-12].

Estas amostras foram analisadas por XRD de duas formas, a primeira apresentada quantifica os minerais principais (anexo C) e a segunda apresenta os polimorfos do C₃S, M1 e M3 (anexo E).

5.2.2 Precisão Intermédia do equipamento XRD

Para verificar a precisão intermédia analisam-se 5 pastilhas prensadas da mesma amostra de clínquer analisada por repetibilidade, sendo este o clínquer utilizado nas misturas laboratoriais. A análise repetiu-se com um mês de intervalo. Na Tabela 5.11 apresentam-se os resultados.

No anexo F na Tabela F.1, Tabela F.2, Tabela F.3, Tabela F.4 e na Tabela F.5 apresentam-se os resultados obtidos por XRD no Topas manual.

Tabela 5.11 - Precisão intermédia global.

Amostra (n=50)	C3S	C2S	C3A	C4AF	Cal	Periclase	Quartzo	Calcite
Média Global	63,7	17,1	3,6	12,5	0,6	0,6	0,2	1,8
Desvio-Padrão Global	1,2	1,0	0,2	0,3	0,1	0,1	0,2	0,3
Coefficiente de variação (Cv %)	2	6	5	2	14	21	104	15
Mínimo Global	61,6	14,5	3,2	11,8	0,4	0,3	0,0	1,3
Máximo Global	66,3	19,1	4,1	13,0	0,8	0,9	0,6	2,2

Na Tabela 5.12 pode ver-se a diferença entre o máximo e o mínimo relativo ao conjunto das 10 análises de cada amostra

Verifica-se ainda a variação do máximo e do mínimo em cada conjunto de 10 repetições, sendo depois comparados com o máximo e o mínimo global das 5 pastilhas prensadas.

Pode concluir-se que o parâmetro com maior influência na variabilidade dos resultados é a preparação e não o equipamento.

Tabela 5.12 - Mínimo e Máximo das preparações de A e E (Precisão Intermédia).

Precisão Intermédia		C3S	C2S	C3A	C4AF	Cal	Periclase	Quartzo	Calcite
A	Mínimo	64,9	14,5	3,3	11,8	0,6	0,3	0,3	1,3
	Máximo	66,3	16,1	3,9	12,4	0,8	0,7	0,6	1,9
B	Mínimo	61,6	17,6	3,4	12,3	0,4	0,6	0,0	1,6
	Máximo	62,9	19,1	3,8	13,0	0,7	0,9	0,1	2,2
C	Mínimo	62,8	15,9	3,3	12,3	0,4	0,5	0,2	1,8
	Máximo	64,3	17,7	4,1	12,8	0,6	0,8	0,4	2,1
D	Mínimo	63,5	16,7	3,3	12,1	0,5	0,4	0,0	1,3
	Máximo	64,5	17,9	3,6	13,0	0,7	0,6	0,1	1,6
E	Mínimo	62,7	17,1	3,1	12,3	0,6	0,4	0,0	1,7
	Máximo	64,3	18,1	3,7	13,0	0,7	0,6	0,1	2,0

5.2.3 Comparação da Repetibilidade vs Precisão Intermédia

Para comparar a caracterização mineralógica por XRD entre a Repetibilidade e a Precisão intermédia, realiza-se uma análise entre a média global e o desvio-padrão obtidos para os dois ensaios, como se pode visualizar na Tabela 5.13.

Tabela 5.13 – Relação entre a Repetibilidade e a Precisão Intermédia.

	C3S	C2S	C3A	C4AF	Cal	Periclase	Quartzo	Calcite
Média Global PI	63,7	17,1	3,6	12,5	0,6	0,6	0,2	1,8
Média Global R	63,4	17,0	3,3	11,9	1,4	0,8	0,4	1,8
Desvio-Padrão Global PI	1,2	1,0	0,2	0,3	0,1	0,1	0,2	0,3
Desvio-Padrão Global R	0,7	0,6	0,2	0,3	0,1	0,1	0,3	0,4

Na Tabela 5.13 observa-se que a média global entre a repetibilidade e a precisão intermédia apresentam valores próximos.

5.2.4 Avaliação da preparação para XRD

Após a verificação da repetibilidade e precisão intermédia da amostra de clínquer, realiza-se análises ao clínquer de modo a ajustar o tempo de moagem à representação do espectro tendo em conta a intensidade do pico. Desta forma, fez-se variar o tempo de moagem, sendo realizados 9 ensaios para diferentes tempos de moagem, dos quais 1 deles foi efetuado pelo ROBOLAB.

Para avaliação da preparação foram realizados diferentes tipos de moagem. Neste estudo foram utilizados dois moinhos, Herzog e um Pfaff aqs, que se encontra no ROBOLAB.

Efetuem-se testes de moagem, ao clínquer, em função do tempo, na Tabela 5.14 pode ver-se que a variação foi de [10-120] s.

Tabela 5.14 - Ensaios realizados sob influência do tempo de moagem.

Nº Ensaio	Tempo de Moagem
1	Robot
2	10 s
3	20 s
4	30 s
5	40 s
6	50 s
7	60 s
8	90 s
9	120 s

Na Figura 5.15 é apresentado o espectro obtido com a preparação utilizada pelo ROBOLAB que se utiliza como referência. Esta preparação foi concebida pelo fornecedor do equipamento.

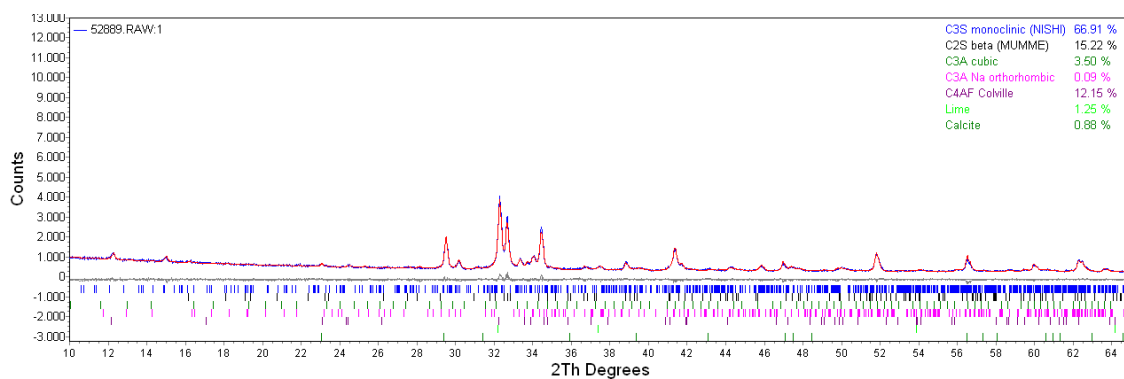


Figura 5.15 - Clinquer com preparação do ROBOLAB (Rwp 3.63)

Apresenta-se a Figura 5.16 o espectro obtido para a quantificação do ensaio nº8 (90 segundos). Este tempo de moagem é o que apresenta um espectro com picos de intensidade semelhante à obtida com a preparação de referência (ROBOLAB).

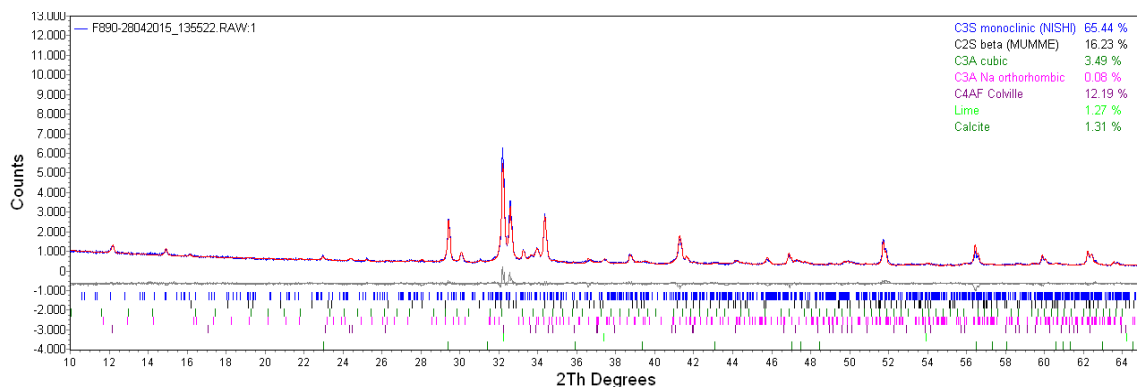


Figura 5.16 – Clinquer após Moagem de 90 segundos (Rwp 2.23)

Para visualizar o efeito da moagem, na Figura 5.17 apresenta-se o espectro com maior erro (Rwp 8,20).

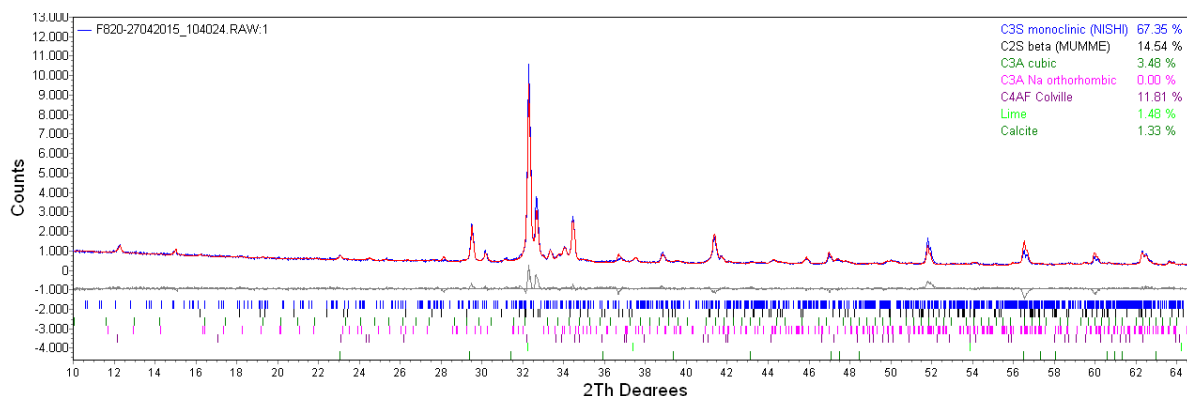


Figura 5.17 - Clinquer após Moagem de 20 segundos (Rwp 8.20).

Neste espectro pode ver-se que as intensidades com este tempo, 20 segundos, são superiores às dos restantes tempos.

Os restantes espectros encontram-se no anexo D e na Tabela D.1.

Realiza-se ainda o mesmo estudo para a quantificação com os polimorfismos do C₃S M1 e M3. Os espectros apresentam-se no anexo E na Tabela E.1.

A Figura 5.18 representa moagem manual com variações no tempo, a preto representa a moagem Herzog e a cinzento a moagem ROBOLAB.

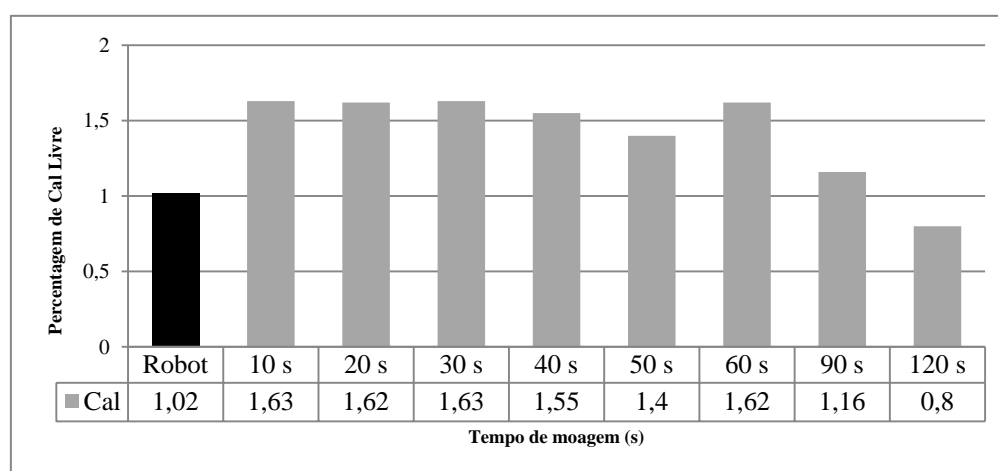


Figura 5.18 - Quantificação da percentagem de Cal Livre por XRD presente na amostra de clinquer em função do tempo de moagem.

Verifica-se que a moagem de 90s é a que apresenta uma quantificação mais próxima da de referência, ROBOLAB, no parâmetro cal livre.

Neste trabalho para as misturas laboratoriais utilizaram-se as seguintes condições: 15g de amostra e 3 pastilhas de cera; Tempo de moagem: 30s; Moinho Vibratório: Herzog.

5.2.5 Incerteza associada à pesagem

Para a preparação XRD (15g + 3 pastilhas de cera) utiliza-se a BAL 09. A calibração do equipamento foi feita pela entidade externa, ISQ, no ensaio de linearidade, verifica-se que para a massa pesada nesta balança, o erro máximo é de -0,01 e a incerteza associada ao padrão é de 0,0082. Relativamente ao ensaio de repetibilidade, o desvio-padrão é de 0,000.

$$U_{m(u)} = \sqrt{(u_{Bal}^{Calib})^2 + (u_{Bal}^{Rep})^2}$$

$$\text{Como } u_{Bal}^{Rep} = 0$$

$$U_{m(u)} = \sqrt{(u_{Bal}^{Calib})^2}$$

$$u_m = \sqrt{(U_{Balança}^{Calibração})^2 + (U_{Padrão}^{Calibração})^2}$$

$$u_m = \sqrt{(-0,01)^2 + (0,0082)^2}$$

$$u_m = 0,01$$

Ou seja,

$$M = 15,00 \pm 0,01$$

Para o ensaio do documento normativo DNP CEN/TR 196-4 2011 utiliza-se a BAL 13. A calibração do equipamento foi feita pela entidade externa ISQ, no ensaio de linearidade, verifica-se que para a massa pesada nesta balança, o erro máximo é de 0,01 e a incerteza associada ao padrão é de 0,0082. Relativamente ao ensaio de repetibilidade, o desvio-padrão é de 0,000.

$$U_{m(u)} = \sqrt{(u_{Bal}^{Calib})^2 + (u_{Bal}^{Rep})^2}$$

$$\text{Como } u_{Bal}^{Rep} = 0$$

$$U_{m(u)} = \sqrt{(u_{Bal}^{Calib})^2}$$

$$u_m = \sqrt{(U_{Balança}^{Calibração})^2 + (U_{Padrão}^{Calibração})^2}$$

$$u_m = \sqrt{(0,01)^2 + (0,0082)^2}$$

$$u_m = 0,01$$

Ou seja,

$$M = 0,50 \pm 0,01$$

5.2.6 Incerteza associada à Precisão

1. Precisão intermédia estimada a partir de replicados de uma amostra

Esta metodologia permite avaliar o impacto de alterações das condições de ensaio no desempenho do método analítico, neste caso, alterou-se a data de execução dos ensaios o que garante que grande parte dos parâmetros experimentais variam aleatoriamente o que implica que o desempenho do método seja alterado [21].

Na Tabela 5.15 apresentam-se os resultados associados à incerteza associada à precisão do método.

Tabela 5.15 -Cálculo da incerteza padrão associada à precisão do método.

Clinker (n=100)	
Composto	$S_{\text{precisão}}$
C3S	63,55 ± 0,99
C2S	17,07 ± 0,85
C3A	3,43 ± 0,22
C4AF	12,20 ± 0,42
Cal Livre	0,98 ± 0,39
Periclase	0,69 ± 0,17
Quartzo	0,28 ± 0,38
Calcite	1,79 ± 0,35

2. Precisão da média de replicados

Para a obtenção da precisão da média dos replicados, recorre-se ao desvio-padrão da média de n ensaios independentes [21].

Na Tabela 5.16 apresentam-se os resultados associados à incerteza associada à precisão da média dos replicados.

Tabela 5.16 -Cálculo da incerteza associada à precisão da média dos replicados.

Composto	$S_{\text{precisão da média}}$
C3S	0,99 ± 0,10
C2S	0,85 ± 0,08
C3A	0,22 ± 0,02
C4AF	0,42 ± 0,04
Cal Livre	0,39 ± 0,04
Periclase	0,17 ± 0,02
Quartzo	0,38 ± 0,04
Calcite	0,35 ± 0,03

5.3 Caracterização de misturas laboratoriais de cimentos por XRD

Neste subcapítulo pretende-se validar a quantificação dos constituintes do cimento por XRD. Nesse sentido utiliza-se o plano de ensaios descrito em 4.4.

Para a avaliação das misturas laboratoriais, é necessário caracterizar os constituintes que lhe deram origem, clínquer, calcário e gesso.

No caso do clínquer, numa primeira fase, utilizou-se a quantificação habitual que se encontra apresentada na Figura 5.19, onde se verifica a existência de um pico desconhecido na zona dos 12°.

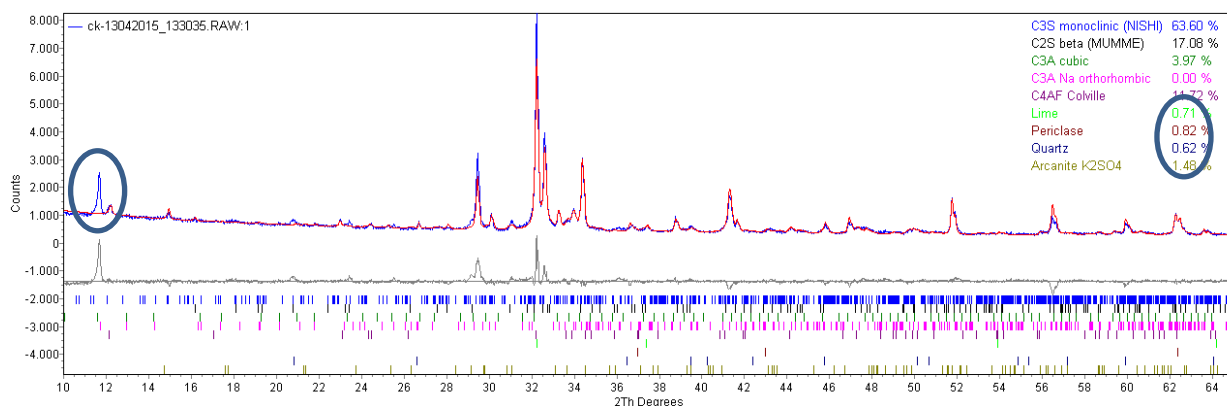


Figura 5.19 - Representação dos minerais presentes na amostra de clínquer analisada.

Pela Figura 5.20 visualiza-se um espectro referente a uma amostra de clínquer normal, não apresentando nenhum pico de calcite e de gesso [40].

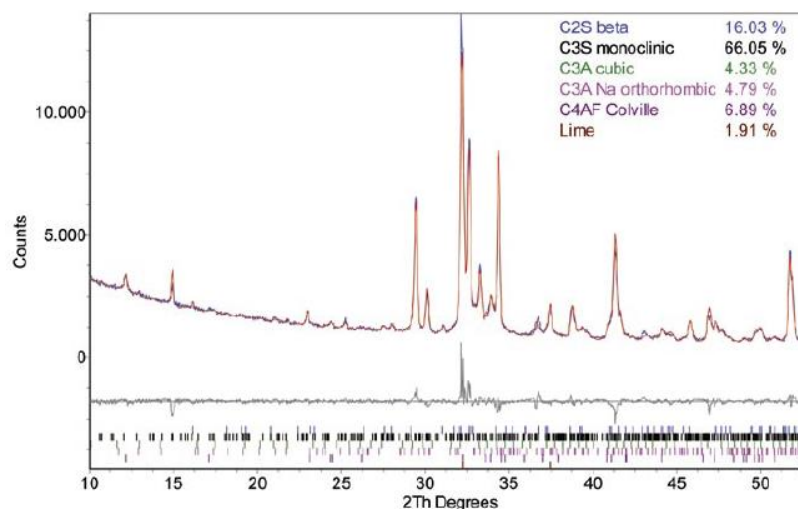


Figura 5.20 -Espectro referente a uma análise de clínquer [40].

Da análise do espectro de clínquer, pela Figura 5.19 verifica-se a existência de picos de gesso e calcite, o que não acontece no dia-a-dia com o clínquer. Neste caso, explica-se esta situação com base em problemas na recolha do clínquer no sector da produção. A amostra apresenta contaminação de calcário e gesso.

Como se vê na Figura 5.19 o pico do gesso e da calcite não foram identificados, pelo que provocou alterações na quantificação dos restantes minerais, posto isto, quando se suspeitou da presença de outros minerais, imediatamente se analisou este gráfico de modo a quantificar todos os minerais presentes na amostra de clínquer, como se pode ver na Figura 5.21.

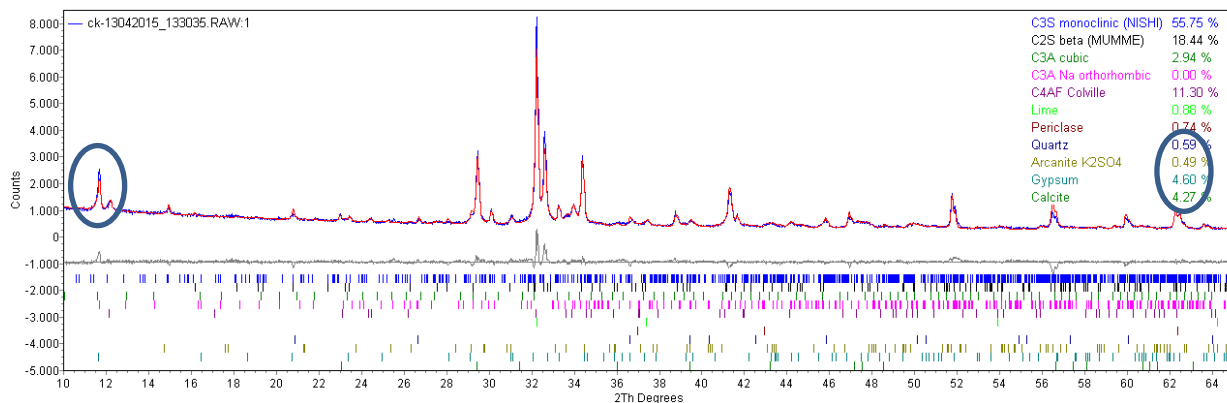


Figura 5.21 - Representação dos minerais presentes na amostra de clínquer analisada, com quantificação completa.

A presença de gesso e de calcite no clínquer consideram-se na determinação dos constituintes presentes nas misturas. As expressões de cálculo encontram-se no anexo G.

Minerais	C3S	C2S	C3A	C3A	C4AF	Cal	Periclase	Quartzo	Gesso	Calcite	Dolomite
Clinquer	55,10	18,70	2,84	0,00	11,18	0,85	1,11	0,29	4,85	4,89	0,18

Na Tabela 5.17 visualiza-se a caracterização por XRD do Clínquer usado nas misturas.

Tabela 5.17 – Quantificação por XRD do Clínquer utilizado nas misturas.

Visualiza-se na Tabela 5.18 a caracterização por XRD do gesso utilizado nas misturas.

Tabela 5.18 –Quantificação por XRD do Gesso Natural utilizado nas misturas.

Minerais	Gesso	Quartzo	Arcanite	Chlorite	Anidrite	Bassanite	Calcite	Dolomite
Gesso Natural	73,08	7,91	0,18	3,80	0,35	0,00	1,06	13,61

Verifica-se na Tabela 5.19 a caracterização por XRD do calcário/filler presente nas misturas laboratoriais.

Tabela 5.19– Quantificação por XRD do Calcário/Filler utilizado nas misturas.

Minerais	Muscovite	Caulinite	Siderite	Magnesite	Quartzo	Calcite	Dolomite
Calcário	1,95	1,60	0,65	0,94	2,25	91,68	0,94
Filler	1,70	1,16	0,84	1,13	1,59	92,5	1,10

Na Tabela 5.20 apresentam-se os resultados relativos aos resíduos obtidos nos vários constituintes das misturas.

Tabela 5.20 –Resíduo dos constituintes no peneiro 45 µm.

Constituinte	Resíduo 45 µm (%)
Filler	29,70
Calcário	33,00
Clinker	1,80
Gesso	40,30

A caracterização do CO₂ e SO₃ nos constituintes do cimento encontra-se na Tabela 5.21.

Tabela 5.21 –Resultados obtidos no CS200 para as matérias-primas.

Constituinte	CO ₂ (%)	SO ₃ (%)
Clinker	2,18	3,61
Calcário	34,60	0,42
Gesso	6,18	36,17
Filler	42,03	0,49

Para validação do método de análise por XRD compara-se o valor previsto com o resultado das análises.

Para realizar as misturas laboratoriais foram calculadas as massas correspondentes às percentagens exigidas em cada tipo de cimento, na Tabela G.1 apresenta-se as respectivas massas de cada constituintes adicionado à mistura.

No anexo G na Tabela G.2 apresentam-se as expressões utilizadas no trabalho.

As misturas são caracterizadas por XRD e apresenta-se na Tabela G.3 os resultados da quantificação dos minerais presentes em cada amostra.

Das 52 misturas efetuadas em laboratório apresenta-se na Tabela 5.22 os resultados das percentagens previstas e obtidas para calcário, gesso e clinker e percentagem no peneiro de malha 45 µm.

Ainda se quantifica o carbono e o enxofre (sob a forma de CO₂ e SO₃) no CS200, os resultados apresentam-se Tabela G.4, para todas as misturas.

Na Tabela G.5 compara-se a quantificação dos constituintes por XRD e pela DNP CEN/TR 196-4 2011, na Tabela G.6 é feita a mesma comparação com o regulador de presa.

Tabela 5.22 – Quantificação dos constituintes do cimento utilizado nas misturas laboratoriais por XRD.

Mistura	Clinker			Calcário			Gesso			R 45
	% Obtido	% Previsto	%(Obtido-Previsto)	% Obtido	% Previsto	%(Obtido-Previsto)	% Obtido	% Previsto	%(Obtido-Previsto)	
1	85	85	0	0	0	0	6	6	0	3,3
2	86	86	0	0	0	0	4	5	-1	2,4
3	87	86	1	0	0	0	3	4	-1	2,5
4	88	87	0	0	0	0	2	3	-1	2,4
5	80	78	2	8	10	-2	3	3	0	5,6
6	74	74	0	13	15	-2	4	3	1	7,1
7	71	69	2	17	20	-3	3	3	0	8,8
8	76	76	1	9	10	-1	5	6	-1	7,0
9	74	71	2	13	15	-2	5	6	-1	2,8
10	68	67	2	17	20	-3	6	6	0	9,6
11	78	77	1	9	10	-1	3	4	-1	6,0
12	74	73	1	13	15	-2	4	4	0	7,6
13	71	68	3	18	20	-2	3	4	-1	9,1
14	78	77	2	9	10	-1	4	5	-1	6,7
15	74	72	2	13	15	-2	4	5	-1	8,2
16	70	68	3	18	20	-2	4	5	-1	9,8
17	89	86	3	2	1	1	-1	3	-4	13,8
18	86	86	1	2	2	0	2	3	-1	4,3
19	89	85	4	3	3	0	-1	3	-4	14,5
20	84	84	0	4	4	0	2	3	-1	4,7
21	85	83	2	4	5	-1	1	3	-2	5,1
22	85	84	1	1	1	0	4	6	-2	5,1
23	84	83	1	2	2	0	4	6	-2	4,9
24	84	82	2	3	3	0	4	6	-2	5,6
25	83	81	2	3	4	-1	4	6	-2	6,0
26	82	80	2	4	5	-1	4	6	-2	6,0
27	86	86	0	1	1	0	3	4	-1	4,6
28	89	85	4	3	2	1	-1	4	-5	15,8
29	84	84	0	3	3	0	3	4	-1	4,9
30	86	83	3	4	4	0	0	4	-4	17,4
31	83	82	1	4	5	-1	3	4	-1	5,4
32	86	85	1	1	1	0	3	5	-2	4,9
33	84	84	1	2	2	0	3	5	-2	4,8
34	83	83	1	3	3	0	4	5	-1	5,2
35	83	82	1	4	4	0	4	5	-1	5,7
36	82	81	1	4	5	-1	4	5	-1	5,9
37	72	68	4	20	21	-1	0	3	-3	21,8
38	67	65	2	22	25	-3	4	3	1	11,5
39	64	60	4	27	30	-3	2	3	-1	26,4
40	59	56	3	31	35	-4	4	3	1	14,9
41	68	66	3	18	21	-3	6	6	0	11,3
42	65	62	3	22	25	-3	6	6	0	12,5
43	61	58	3	27	30	-3	6	6	0	13,7
44	56	53	3	32	35	-3	5	6	-1	15,8
45	69	68	2	19	21	-2	4	4	0	10,4
46	69	64	5	19	25	-6	4	4	0	26,5
47	67	59	8	24	30	-6	2	4	-2	14,1
48	61	55	6	28	35	-7	4	4	0	34,7
49	67	67	1	19	21	-2	5	5	0	10,4
50	68	63	5	20	25	-5	5	5	0	11,3
51	64	59	5	24	30	-6	5	5	0	28,9
52	61	54	7	31	35	-4	2	5	-3	14,9

Nas misturas de 1 a 36 exceto a amostra nº 17, 19, 28 e 30, os erros são menores que 3%.

Da análise dos resultados obtidos verifica-se que as misturas que apresentam um desvio médio relativamente ao objetivo de 3%, no clinker e no calcário, são as misturas com elevada incorporação de calcário correspondente às misturas de 37 a 52 e maior resíduo 45.

Na Figura 5.22 apresenta-se os resultados obtidos para o calcário obtido e o previsto nas misturas de 37 a 52.

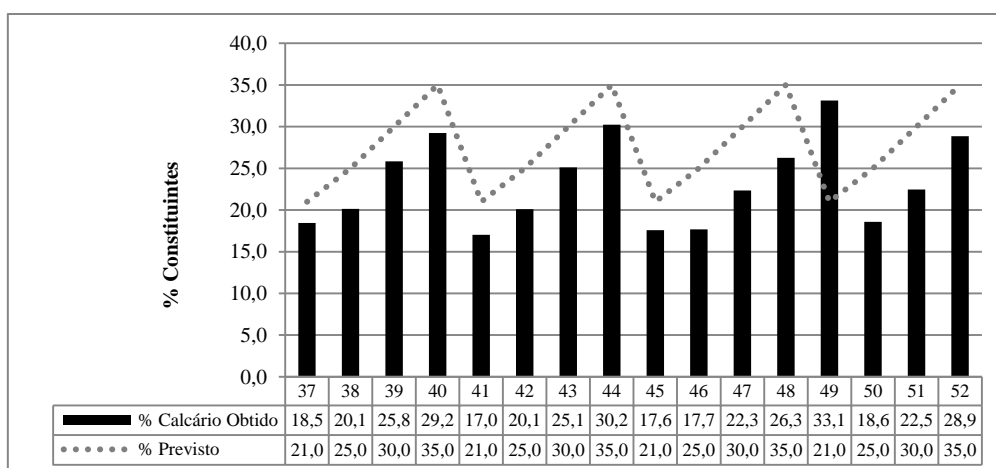


Figura 5.22 - Quantificação do Calcário previsto e obtido por XRD.

No caso das misturas com percentagens de incorporações de calcário entre [17-33] % os valores obtidos são muito diferentes do previsto [21-35] %. Com o objetivo de tornar a análise mais robusta realiza-se a análise por Malvern.

Os valores obtidos nas misturas de 37 a 52 desviam-se do previsto, surge a necessidade da substituição do constituinte calcário, com elevado resíduo. Substitui-se o calcário adicionado nas misturas, pelo filler.

Na Figura 5.23 apresenta-se a comparação do resíduo entre a incorporação do calcário e do filler.

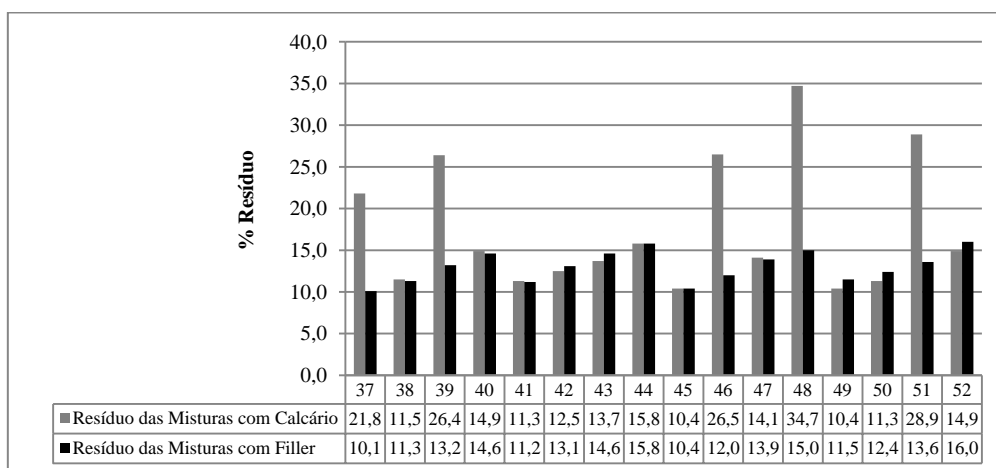


Figura 5.23 - Análises dos resíduos das misturas com Calcário/ Filler.

Sendo o resíduo um parâmetro importante na análise por XRD fica explicado as diferenças apresentadas na Figura 5.23.

Para uma melhor análise desta situação recorreu-se ao equipamento Malvern onde se identificaram os vários constituintes das misturas.

Apresenta-se a distribuição granulométrica do clínquer, na Figura 5.24.

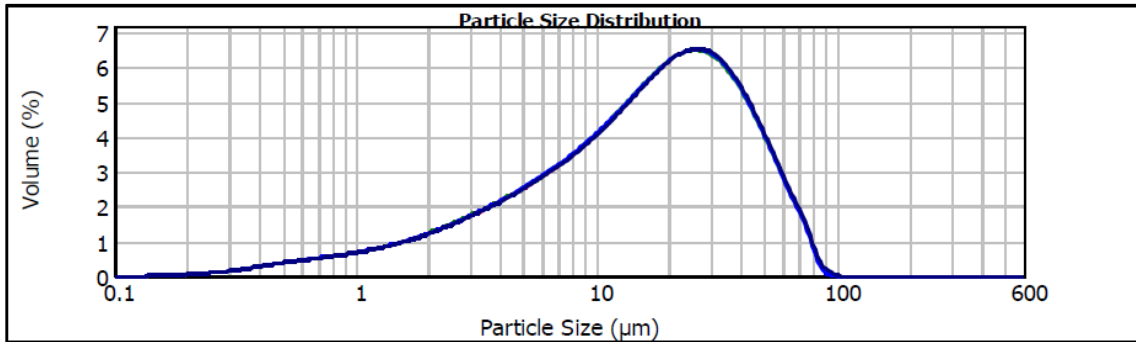


Figura 5.24 – Curva de Distribuição granulométrica do clínquer.

Apresenta-se a distribuição granulométrica do calcário, na Figura 5.25.

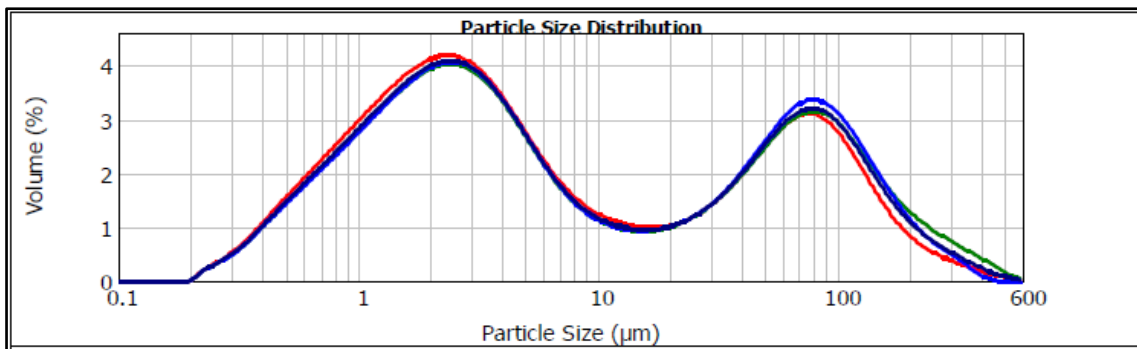


Figura 5.25 - Curva de Distribuição granulométrica do calcário.

Apresenta-se a distribuição granulométrica do filler, na Figura 5.26.

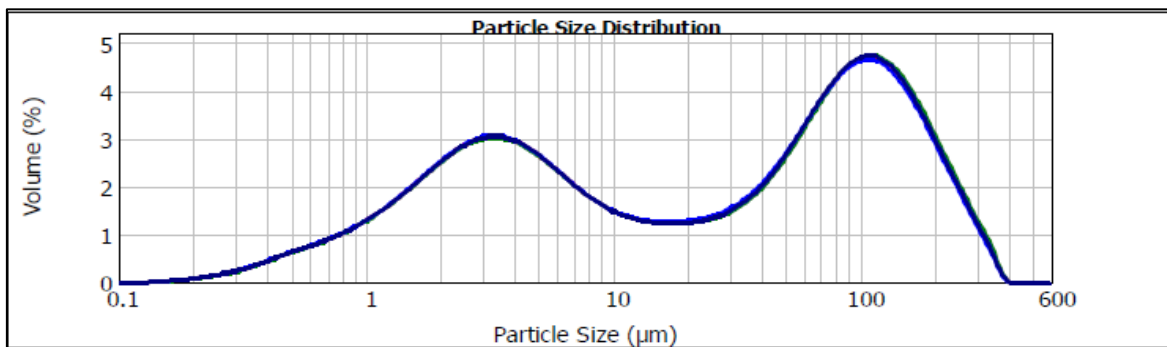


Figura 5.26 - Curva de Distribuição granulométrica do Filler.

A curva granulométrica do calcário e do filler apresentam distribuições diferentes, refletem as características inerentes ao produto.

Seleciona-se a mistura nº 39 que tem como constituição (67% de clínquer; 30% de calcário e 3% de gesso) para avaliar a distribuição granulométrica das misturas preparadas com adição de filler e preparadas com a adição de calcário.

Apresenta-se a distribuição granulométrica da mistura nº 39 com calcário, na Figura 5.27.

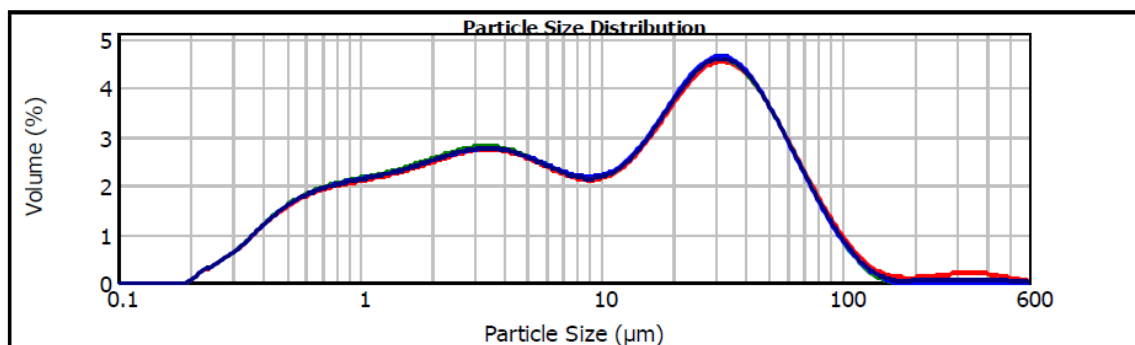


Figura 5.27 – Curva de Distribuição granulométrica da mistura nº 39 com calcário.

Apresenta-se a distribuição granulométrica da mistura nº 39 com filler, na Figura 5.28.

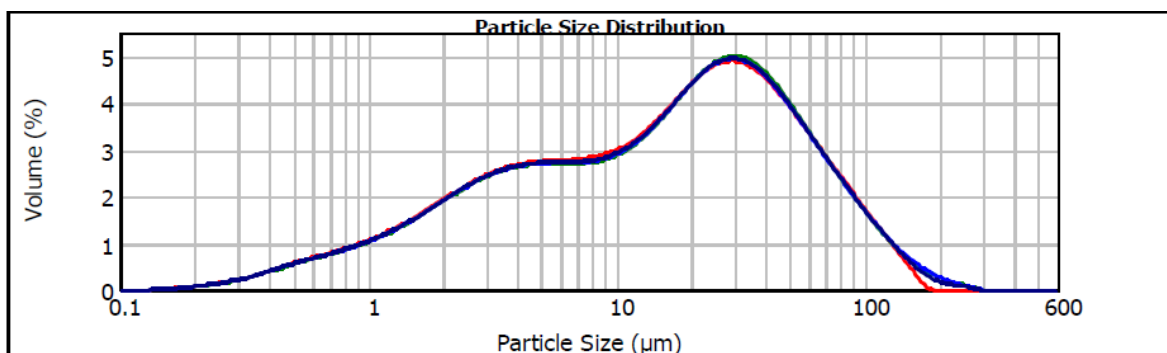


Figura 5.28 - Curva de Distribuição granulométrica da mistura nº 39 com filler.

As distribuições granulométricas apresentadas na Figura 5.27 e na Figura 5.28 são diferentes, o que interfere com as características do produto final.

Preparam-se misturas substituindo o calcário por filler nas misturas de 37 a 52.

Apresenta-se os resultados obtidos na análise por XRD das misturas realizadas com filler em anexo na Tabela G.8.

Na Figura 5.29 pode visualizar-se a percentagem de clínquer obtido e a percentagem de clínquer previsto nas misturas refeitas.

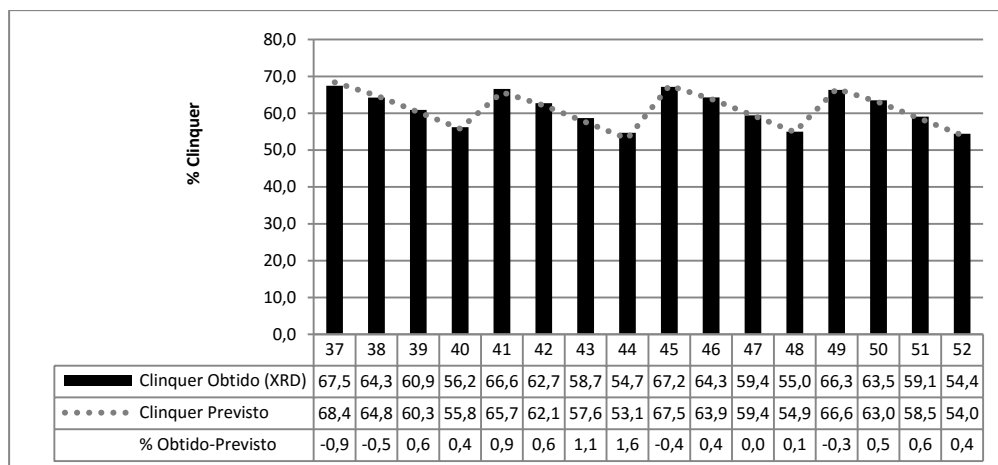


Figura 5.29 - Quantificação do Clinker previsto e obtido.

Através da comparação entre a percentagem obtida e prevista, verifica-se que estas misturas apresentam um erro máximo de 1,6%, na mistura nº44.

Desta análise verifica-se que a análise XRD é um método robusto para a determinação do constituinte clinker.

Obtém-se um erro relativo máximo de 3% na mistura nº44. Tendo em conta a dificuldade de homogeneização das amostras os valores obtidos são aceitáveis.

Na Figura 5.30 pode visualizar-se a percentagem de filler (calcite) quantificada pela análise XRD.

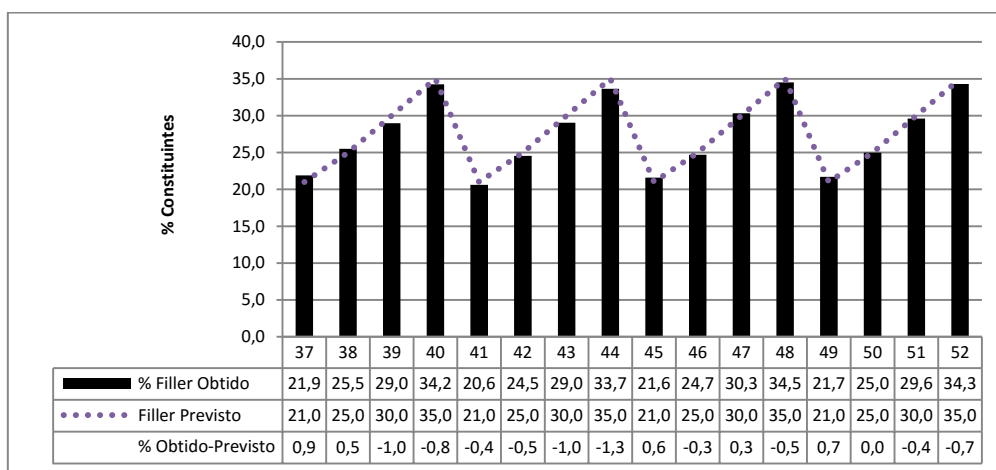


Figura 5.30 - Quantificação do Filler previsto e obtido.

No caso das misturas com filler a determinação por XRD apresenta diferenças menores, do que as obtidas para as mesmas misturas, 37 a 52, com o constituinte calcário.

O erro absoluto entre o filler (calcite) obtido e o previsto apresenta valores entre [0-1,3] %.

Obteve-se um erro máximo relativo de 4% na amostra, nº44.

Quanto à incorporação de gesso total, verifica-se que o erro é menor nas misturas em que é usado o filler em relação às misturas com calcário.

Na Figura 5.31 apresenta-se a quantificação do gesso total nas misturas incorporadas com filler.

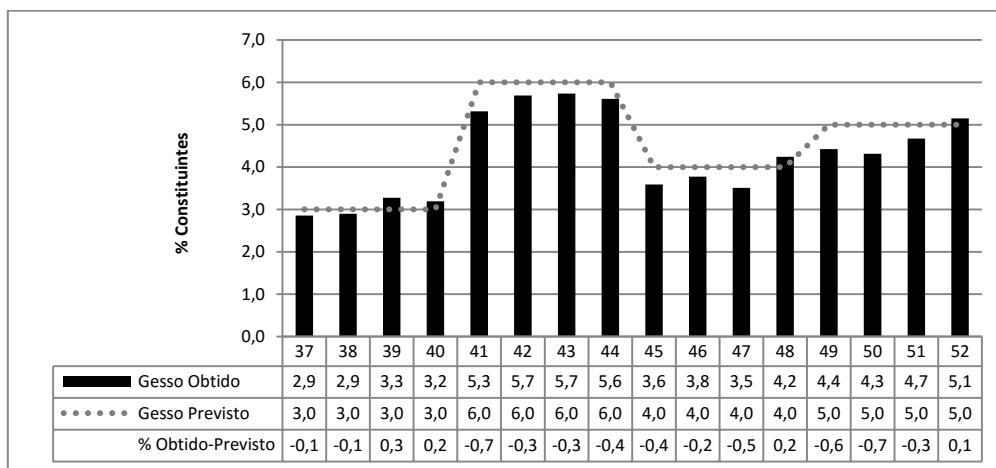


Figura 5.31 - Quantificação do Gesso previsto e obtido.

No caso do gesso total o erro absoluto apresenta-se entre [0,1-0,7] %. Já o erro relativo apresenta-se maior na amostra n°50 cujo valor é de 14%.

5.4 Avaliação do uso da análise por XRD em substituição da DNP CEN/TR 196-4 2011

Neste capítulo é feita uma comparação entre o atual método de análise utilizado para quantificação dos constituintes do cimento pela DNP CEN/TR 196-4 2011 e o método de análise por XRD.

Recolhem-se dados dos cinco tipos de cimentos produzidos na Secil e procede-se à análise dos dados obtidos por XRD e no ensaio efetuado de acordo com a DNP CEN/TR 196-4 2011 para avaliar se a quantificação por XRD é alternativa ao método normalizado.

Para o cálculo dos componentes do cimento, são considerados as expressões que constam no anexo G na tabela G.2.

Na Tabela 5.23 apresenta-se a comparação das análises de XRD e dos constituintes no CEM I 42,5 R, no anexo A, Tabela A.1 apresentam-se os valores de norma.

Tabela 5.23 – Comparação do XRD com a análises dos constituintes na análise do CEM I 42,5 R.

Nº LIMS	% Calcário			% Clinquer		
	Constituintes D	XRD	XRD-Constituintes D	Constituintes D	XRD	XRD-Constituintes D
36 782	5	5	0	95	95	0
37 179	4	4	0	96	96	0
38 108	5	6	1	95	94	-1
38 777	5	4	-1	95	96	1
39 021	4	3	-1	96	97	1
40 359	4	4	0	96	96	0
41 536	5	5	0	95	95	0
41 855	5	5	0	95	95	0
42 790	4	4	0	96	96	0
43 169	5	5	0	95	95	0
44 199	3	2	-1	97	98	1
44 460	5	4	-1	95	96	1
45 788	5	4	-1	95	96	1
46 100	5	5	0	95	95	0
46 774	4	5	1	96	95	-1
48 514	6	5	-1	94	95	1
49 605	6	4	-2	94	96	2
Mínimo	3	2	-2	94	94	-1
Máximo	6	6	1	97	98	2

Através da Tabela 5.23 verifica-se que as amostras do CEM I 42,5 R cumprem a norma, uma vez que não excedem os 95 ± 2 no clinquer e os 5 ± 2 no calcário.

Na Tabela 5.24 apresenta-se a comparação das análises de XRD e dos constituintes no CEM I 52,5 R, no anexo A, Tabela A.1 apresentam-se os valores de norma.

Tabela 5.24 - Comparação do XRD com a análises dos constituintes na análise do CEM I 52,5 R.

Nº LIMS	% Calcário			% Clinquer		
	Constituintes D	XRD	XRD-Constituintes D	Constituintes D	XRD	XRD-Constituintes D
37 178	4	2	-2	96	98	2
38 053	2	1	-1	98	99	1
38 601	3	2	-1	97	98	1
39 020	2	1	-1	98	99	1
40 358	0	1	1	100	99	-1
41 535	2	1	-1	98	99	1
41 854	5	1	-4	95	99	4
42 762	0	1	1	100	99	-1
43 168	3	1	-2	97	99	2
44 292	0	2	2	100	98	-2
44 459	0	1	1	100	99	-1
45 768	0	0	0	100	100	0
46 099	0	1	1	100	99	-1
47 569	0	1	1	100	99	-1
48 513	4	2	-2	96	98	2
49 604	0	1	1	100	99	-1
Mínimo	0	0	-4	96	98	-2
Máximo	5	2	2	100	100	4

Através da Tabela 5.24 verifica-se que as amostras do CEM I 52,5R cumprem a norma, uma vez que não excedem os 95±2 no clinquer e os 5±2 no calcário.

Comparando a análise de XRD e a DNP CEN/TR 196-4 2011, verifica-se que a amostra nº 41854 apresenta um erro de 4%, pelo que foi repetido o ensaio da difração onde se obteve um valor de clinquer de 97% e um valor de calcário de 3% ficando com um erro de 2%.

Na Tabela 5.25 apresenta-se a comparação das análises de XRD e dos constituintes no CEM II B-L 32,5 N, no anexo A, Tabela A.1 apresentam-se os valores de norma.

Tabela 5.25 - Comparação do XRD com a análises dos constituintes na análise do CEM II B-L 32,5 N.

Nº LIMS	% Calcário			% Clinquer		
	Constituintes D	XRD	XRD-Constituintes D	Constituintes D	XRD	XRD-Constituintes D
36 843	25	24	-1	75	76	1
37 183	31	32	1	69	68	-1
37 944	28	29	1	72	71	-1
38 903	30	32	2	70	68	-2
39 025	31	28	-3	69	72	3
40 363	29	30	1	71	70	-1
41 352	29	29	0	71	71	0
41 859	30	32	2	70	68	-2
42 871	30	33	3	70	67	-3
43 172	30	32	2	70	68	-2
44 296	30	33	3	70	67	-3
44 463	29	29	0	71	71	0
45 689	31	32	1	69	68	-1
46 103	30	31	1	70	69	-1
47 596	33	34	1	67	66	-1
48 517	33	35	2	67	65	-2
49 053	33	35	2	67	65	-2
Mínimo	25	24	-3	67	65	-3
Máximo	33	35	3	75	76	3

Através da Tabela 5.25 verifica-se que as amostras do CEM II B-L 32,5 N cumprem a norma.

Comparando a análise de XRD e DNP CEN/TR 196-4 2011, verifica-se que as amostras nº 39025 e 42871 apresentam um erro superior a 2%, pelo que foi repetido o ensaio da difração onde se obteve um valor de clinquer de 68% e 69%, respetivamente, e um valor de calcário de 32% e 31%, ficando com um erro de 1% em ambas.

Na Tabela 5.26 apresenta-se a comparação das análises de XRD e dos constituintes no CEM II A-L 42,5 R, no anexo A, Tabela A.1 apresentam-se os valores de norma.

Tabela 5.26 - Comparação do XRD com a análises dos constituintes na análise do CEM II A-L 42,5 R.

Nº LIMS	% Calcário			% Clinquer		
	Constituintes D	XRD	XRD-Constituintes D	Constituintes D	XRD	XRD-Constituintes D
36 785	14	17	3	86	83	-3
37 182	14	17	3	86	83	-3
38 110	19	17	-2	81	83	2
38 605	14	16	2	86	84	-2
39 022	18	15	-3	82	85	3
40 362	16	15	-1	84	85	1
41 537	18	16	-2	82	84	2
41 856	16	15	-1	84	85	1
42 870	16	15	-1	84	85	1
43 170	19	15	-4	81	85	4
44 294	18	16	-2	82	84	2
44 461	18	15	-3	82	85	3
45 769	17	15	-2	83	85	2
46 101	16	14	-2	84	86	2
47 570	16	17	1	84	83	-1
48 515	18	18	0	82	82	0
49 578	13	15	2	87	85	-2
Mínimo	13	14	-4	81	82	-3
Máximo	19	18	3	87	86	4

Através da Tabela 5.26 verifica-se que as amostras do CEM II A-L 42,5 R cumprem a norma.

Comparando a análise de XRD e DNP CEN/TR 196-4 2011, verifica-se que as amostras nº 39022 e 43170 apresentam um erro superior a 2%, pelo que foi repetido o ensaio da difração onde se obteve um valor de clínquer de 81% e 83%, respetivamente, e um valor de calcário de 19% e 17%, ficando com um erro de 1% e 2%. No caso das amostras 36785 3 37182 a repetição da análise XRD não se traduziu numa diminuição do erro.

Na Tabela 5.27 apresenta-se a comparação das análises de XRD e dos constituintes no CEM II B-L 42,5 R, no anexo A, Tabela A.1 apresentam-se os valores de norma.

Tabela 5.27 - Comparação do XRD com a análises dos constituintes na análise do CEM II B-L 42,5 R.

Nº LIMS	% Calcário			% Clinquer		
	Constituintes D	XRD	XRD-Constituintes D	Constituintes D	XRD	XRD-Constituintes D
36 783	24	22	-2	76	78	2
37 180	28	27	-1	72	73	1
38 056	24	23	-1	76	77	1
38 778	26	25	-1	74	75	1
39 023	25	22	-3	75	78	3
40 360	26	26	0	74	74	0
41 538	28	28	0	72	72	0
41 857	27	27	0	73	73	0
42 523	24	25	1	76	75	-1
43 385	25	24	-1	75	76	1
44 142	26	24	-2	74	76	2
44 462	25	21	-4	75	79	4
45 789	25	23	-2	75	77	2
46 102	26	26	0	74	74	0
47 571	28	28	0	72	72	0
48 516	28	27	-1	72	73	1
49 606	25	24	-1	75	76	1
Mínimo	24	21	-4	72	72	-1
Máximo	28	28	1	76	79	4

Através da Tabela 5.27 verifica-se que as amostras do CEM II B-L 42,5 R cumprem a norma.

Comparando a análise de XRD e DNP CEN/TR 196-4 2011, verifica-se que as amostras nº 39023 e 44462 apresentam um erro superior a 2%, pelo que foi repetido o ensaio da difração onde se obteve um valor de clínquer de 76% e 77%, respetivamente, e um valor de calcário de 24% e 23%, ficando com um erro de 1% e 2%.

No anexo H, Figura H.1 à Figura H.15, apresenta-se as análises completas de XRD e DNP CEN/TR 196-4 2011.

5.5 Análise de Vantagens e Desvantagens de Métodos de Controlo de Produção

Neste subcapítulo avaliam-se vantagens e desvantagens dos métodos de análises XRD, CS200 e DNP CEN/TR 196-4 2011.

Em controlo de produção as análises por CS200 (constituintes calcário e gesso totais) e por DNP CEN/TR 196-4 2011 podem ser substituídas pela análise por XRD.

Apresentam-se na Tabela 5.28 as vantagens e desvantagens associadas a cada método bem como os encargos financeiros relativos aos ensaios.

Tabela 5.28 - Comparação entre equipamentos tendo em conta as vantagens e as desvantagens de cada.

Equipamento:	Vantagens:	Desvantagens:	Preço:
XRD (D4)	Tempo de ensaio: \pm 5 minutos	Não possui padrões certificados Custos de manutenção e consumíveis elevados	Ensaio/Trimestre 648
			€/Ensaio 8,6
			€/Trimestre 5.573 €
CS200	Possui padrões certificados	Transposição manual de resultados (erros humanos) Custos de manutenção e consumíveis elevados	Ensaio/Trimestre 828
			€/Ensaio 5,62
			€/Trimestre 4.653 €
Constituintes (DNP CEN /TR 196-4 2011)	Normalizado	Moroso	Ensaio/Trimestre 18
			€/Ensaio 25,56
			€/Trimestre 460 €

6. Conclusões e Propostas de Trabalhos Futuros

Para acompanhar a variabilidade das matérias-primas e produto intermédio foram compiladas análises de 2015 do Outão. No clínquer relativamente ao C_3S obteve-se uma amplitude máxima no forno 9 de 9%. No caso do SO_3 uma amplitude máxima, no forno 9 de 3,5%.

Quanto à variabilidade das matérias-primas, no caso do calcário, este apresenta uma amplitude máxima de 11,2% no CO_2 , já o filler apresenta 7,9% no CO_2 . No caso do gesso verifica-se uma amplitude máxima para o SO_3 de 16,1%. Para estes materiais foi ainda realizada a análise por XRD, recomenda-se o uso desta como método complementar de análise.

Para se ajustar a preparação de amostras para análise por XRD foram testados vários tempos de moagem de onde se concluiu que o tempo de 90 segundos no moinho Herzog é equivalente ao método de referência, ROBOLAB. Tendo em conta os resultados obtidos recomenda-se a verificação da homogeneização e da curva granulométrica das amostras a analisar de modo a garantir a quantificação correta dos materiais.

Do estudo da repetibilidade e da precisão intermédia pode concluir-se que o parâmetro com maior influência na variabilidade dos resultados é a preparação da amostra e não o equipamento.

Para validação do equipamento XRD realizaram-se ainda misturas de composição conhecida, que foram analisadas no equipamento. Da análise dos resultados obtidos conclui-se que as misturas que apresentam uma amplitude (superior a 3%) são as misturas com maior incorporação de calcário, da 37 a 52.

Atualmente a quantificação do gesso e do calcário é realizada através da determinação elementar de carbono e enxofre com recurso ao equipamento CS200, que quantifica estes parâmetros de forma indireta. Dos resultados obtidos sugere-se a quantificação através do XRD-D4, método direto, seja utilizada para a determinação do calcário e gesso totais no controlo da produção de cimentos.

No LQLO, em controlo de produção do cimento a análise por XRD é efetuada apenas para quantificação do C_3S , não sendo usado para quantificação do calcário e do gesso totais. Utilizando a quantificação de calcário e gesso totais da análise por XRD eliminar-se-ia a análise CS200, o que representa uma poupança de 4.600 € trimestrais.

Do estudo comparativo entre o atual método de análise utilizado para quantificação dos constituintes pela DNP CEN/TR 196-4 2011 e o método de análise por XRD, conclui-se que o LQLO pode incluir o método de análise por XRD nos planos de controlo de qualidade em substituição do método normalizado.

Verificou-se que para os cinco tipos de cimentos estudados, o erro apresentado na comparação do XRD com os constituintes se apresenta na ordem dos 2%.

A análise por XRD dos constituintes do cimento apresenta-se mais robusta em alternativa ao método normalizado.

No LQLO, para a quantificação dos constituintes é utilizada a DNP CEN/TR 196-4 2011, substituindo este ensaio pela análise por XRD obtém-se uma poupança de 460 € trimestrais.

Utilizando o XRD quer para controlo de produção de cimentos, quer para quantificação dos constituintes em substituição do método normalizado obter-se-ia uma poupança 20 000€ anuais.

Para trabalhos futuros propõe-se a caracterização de cimentos com cinzas volantes de análise por XRD. Sugere-se ainda, um trabalho no âmbito do estudo da preparação de amostras para análise por XRD, em que sejam testadas cargas de diferentes forças de compressão.

Bibliografia

- [1] SECIL, Estudo de Impacte Ambiental de Co-Incinação de Resíduos Industriais Perigosos na Fábrica da SECIL-Outão.
- [2] Secil, Factos Históricos.
- [3] Manual de Gestão da Qualidade, Ambiente e Segurança., GQAS, SECIL, Portugal, 2010.
- [4] J.A.M. Reis, Engenharia Química, Biotecnologia e Sociedade, Módulo 18: As Principais Industrias Químicas Inorgânicas., IST, 2006.
- [5] J.C.B.M. Giuseppe Manuppella, Maria Luísa Romão, Calcários Portugueses e Sua Utilização Industrial, Out./Dez., Geólogos da Direcção-Geral de Geologia e Minas, 1981, pp. 271-283.
- [6] Scielo, Marga.
- [7] I.P.d. Qualidade, Cimento Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes., Norma Europeia 197-1, Novembro 2012, CEN, 2012, pp. 39.
- [8] SECIL, PROCESSO DE FABRICO DE CIMENTO.
- [9] M.O.B. Reis, Análise por difração de raios X. Aplicações no domínio dos materiais de construção., Laboratório Nacional De Engenharia Civil, Lisboa, 1986.
- [10] A. Wesselsky, and O. Jensen, Synthesis of pure Portland cement phases. Cement and Concrete Research 39 (2009) 973-980.
- [11] I.M.a.K. Goto, Factors Influencing the phase constitution of Alite in Portland Cement Clinker, Nagoya Institute of Technology
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya, 466 Japan, Cement and Concrete Research, 1982, pp. 301-308.
- [12] K.F. Iwao Maki, Hideto Yoshida and Junichi Kumaki, Effect of MgO and SO₃ on the Impurity Concentration in Alite in Portland Cement Clinker, Journal of the American Ceramic Society, 2005.
- [13] S.a. Sulovsky, The Influence of the Alite Polymorphism on the Strength of the Portland Cement, Cement and Concrete Research, 2002.

- [14] J.A.S. Tenório, S.S.R. Pereira, A.V. Ferreira, and D.C.R. Espinosa, Decomposição da fase majoritária do cimento Portland - Parte I: Alita Pura. in: M. Materiais, (Ed.), scielo, Metalurgia & Materiais 2003.
- [15] L.d.A. Gobbo, Os Compostos do clínquer Portland: Sua Caracterização por Difração de Raios-X e Quantificação por Refinamento de Rietveld, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- [16] V. Maringolo, Clínquer Co-Processado: Produto de Tecnologia Integrada para Sustentabilidade e Competitividade da Indústria de Cimento, Universidade de São Paulo Instituto de Geociências 2001, pp. 77-82.
- [17] H.F.W. Taylor, CHEMISTRY, Academic Press London 1990.
- [18] M.Paul, Application of the Rietveld method in the cement industry, 15-17 June 2005, Microstructure Analysis in Materials Science, Freiberg, 2005.
- [19] D.Y. Sakalli, D.C. Pritzel, and D.R. Trettin, Investigations of the hydration of calcium sulfate hemihydrate, ZKG International Cement Lime Gypsum, Institute for building and materials chemistry, University of Siegen - Germany, 2015.
- [20] M.C. 2015.
- [21] S.N.GHOSH, Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacture and Testing, Tech Books International, 2002.
- [22] G.M.e.A.C.M. Jorge Carvalho, Calcários Ornamentais Portugueses. in: B.d. Minas, (Ed.), 2001.
- [23] A. Gomes, and A.P.F. Pinto, Cimento Portland e Adições, Filer Calcário, 2013, pp. 41.
- [24] J.I. Bhatti, Role of Minor Elements in Cement Manufacture and Use, *Research and Development Bulletin RDI09T*, Portland cement Association, 1990.
- [25] M. Paul, and D. AG, International Symposium Quantitative and Elemental in Cement Industry, Facing rapidly changing conditions in cement production – new insights in process optimisation and quality control by using Rietveld analysis AXS CEM, Karlsruhe Germany, 13-15 september 2004.

- [26] Análisis mineralógico cuantitativo por el método Rietveld en la industria Cementera, Departamento de Química inorganica Cristalografia y mineralogia, Facultad de ciências Universidade de Málaga, 2006.
- [27] raio-x.info, Raio X.
- [28] XRD.us, Quantitative Phase Analysis.
- [29] A.C.P. Magalhaes, S. M. V. 4982894. Ximenes, R., Difração de raios X e elétrons. in: U.d.S.P.P.A.F.C. Instituto de Física, (Ed.), 2007.
- [30] H.M. Rietveld, The Rietveld method, 1 August 2014, Royal Swedish Academy of Sciences, 2014.
- [31] K.L.S.e. al., Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods, Cement and Concrete Research, 2004, pp. 1541-1547.
- [32] H.M. Rietveld, A Profile refinement method for nuclear and magnetic structure, J.Appl. Cyst, 1969, pp. 65-71.
- [33] L. Lutterotti, Introduction to diffraction and the Rietveld method, Laboratorio Scienza e Tecnologia dei Materiali.
- [34] H.H.-l.e. al., Quantitative XRD Analysis of Cement Clinker by the Multiphase Rietveld Method, Journal of Wuhan University of Technology, 2003, pp. 56-59.
- [35] R.U.d. Minho, capítulo 2 - Técnicas de caracterização estrutural das multicamadas de TiN/ZrN, pp. 17.
- [36] A.d.L.A.d.P. RELACRE, Guia RELACRE 13: VALIDAÇÃO DE MÉTODOS INTERNOS DE ENSAIO EM ANÁLISE QUÍMICA, 2000.
- [37] GQAE-SECIL, PT L 04 04 - VALIDAÇÃO DE MÉTODOS, 2013.
- [38] IPAC, GUIA PARA A QUANTIFICAÇÃO DE INCERTEZA EM ENSAIOS QUÍMICOS, 2007.
- [39] E.C. Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2000.
- [40] E.C.R. Academy, Newsletter 2006, Progress of X-Ray Diffraction and Rietveld Refinement - Application in the Cement Industry May 4, 2006.

ANEXOS

A.

Tabela A.1 - Os 27 produtos da família dos cimentos correntes.

Tipos principais	Notação dos 27 produtos (tipos de cimento corrente)		Composição (percentagem em massa ^{a)}										Constituintes adicionais minoritários		
			Constituintes principais									Xisto cozido T		Calcário	
			Clinker K	Escória de alto forno S	Sílica de fumo D ^{b)}	Pozolana		Cinza volante		L	LL				
natural P	natural calcinada Q	siliciosa V				calcária W									
CEM I	Cimento Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM II	Cimento Portland de escória	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Cimento Portland de sílica de fumo	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Cimento Portland de pozolana	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Cimento Portland de cinza volante	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5	
	Cimento Portland de xisto cozido	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5	
	Cimento Portland de calcário	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5	
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5	
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5	
CEM II/B-LL		65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5		
Cimento Portland composto ^{c)}	CEM II/A-M	80-88	<----- 12-20 ----->									0-5			
	CEM II/B-M	65-79	<----- 21-35 ----->												
CEM III	Cimento de alto-forno	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM IV	Cimento pozolânico ^{c)}	CEM IV/A	65-89	-	<----- 11-35 ----->					-	-	-	0-5		
		CEM IV/B	45-64	-	<----- 36-55 ----->					-	-	-	0-5		
CEM V	Cimento composto ^{c)}	CEM V/A	40-64	18-30	-	<----- 18-30 ----->			-	-	-	-	0-5		
		CEM V/B	20-38	31-49	-	<----- 31-49 ----->			-	-	-	-	0-5		

^{a)} Os valores do Quadro referem-se à soma dos constituintes principais e dos adicionais minoritários.

^{b)} A incorporação de sílica de fumo é limitada a 10 %.

^{c)} Nos cimentos Portland compostos CEM II/A-M e CEM II/B-M, nos cimentos pozolânicos CEM IV/A e CEM IV/B e nos cimentos compostos CEM V/A e CEM V/B os constituintes principais, além do clinker, devem ser declarados na designação do cimento (como exemplo, ver secção 8).

B.

Tabela B.1 -Parâmetros para a preparação de pastilhas prensadas.

Material	Quantidade de amostra (g)	Nº de pastilhas de cera	Moinho	Tempo de moagem (s)
MP, MPS, Produtos Intermédios	15,0	3	Vibratório (Herzog)	30
Cinzas de Pirite/ Granalha	15,0	6	Vibratório (Herzog)	30
Cimento	15,0	3	Vibratório (Herzog)	10
Carvão/ Coque	5,0	3	Vibratório (Herzog)	30
RDF	5,0	6	Centrífugo	-

B1 - Determinação dos Constituintes do Cimento (Misturas) (IT L 04 39 03)

O método descrito abaixo foi o utilizado no trabalho.

1. Preparação da amostra de cimento

Secou-se a amostra com cerca de 20g durante duas horas na estufa a (105 ± 5) °C e deixou-se arrefecer no exsiccador. Passou-se a amostra no almofariz.

2. Ataque com a solução de EDTA

Considerou-se que o cimento não possuiu escórias na sua composição, então não foi necessário efetuar o ataque com a solução de EDTA.

3. Ataque com Ácido Nítrico Diluído

Colocou-se um filtro sobre um vidro de relógio e lavou-se com água destilada e secou-se na estufa a (105) °C até massa constante. Arrefeceu-se no exsiccador até temperatura ambiente. Pesou-se o filtro e o vidro do relógio separadamente, utilizando a balança.

Colocou-se 120 ml de água num copo de 400 ml, agitou-se. Durante a agitação adicionou-se gradualmente $(1,0000 \pm 0,0200)$ g de cimento seco e pesou-se com uma precisão de 0,0001 g.

Parou-se a agitação após 5 min e dissolveu-se os possíveis grumos existentes com o auxílio de uma vareta de vidro.

Continuou-se a agitação, enquanto isso adicionou-se lentamente 80 ml de ácido nítrico diluído (1+9).

Continuou-se a agitação durante 30 min.

Colocou-se o filtro anteriormente tarado dentro do funil e molhou-se com água. Filtrou-se a solução sob vácuo.

Lavou-se o agitador e o copo com água, de seguida, lavou-se o resíduo 5 vezes com 10 ml de água, deixou-se que a água passasse completamente entre cada lavagem e finalmente lavou-se com etanol.

Cuidadosamente removeu-se o filtro com ajuda de uma pinça e colocou-se sobre o vidro de relógio já tarado. Secou-se o filtro na estufa durante 1 hora, por fim arrefeceu-se no exsiccador durante 15 min e de seguida pesou-se o filtro com o resíduo.

Este ensaio foi realizado nas misturas laboratoriais efetuadas, de modo a poder calcular a percentagem de cada constituinte presente em cada mistura e comparar com a percentagem incorporada.

1. Teor em resíduos insolúveis

- Ataque com a solução de EDTA

$$a = \frac{m_2 - m_1}{m} * 100$$

a – Teor em resíduo insolúvel no ataque de EDTA (%)

m – Massa de amostra de cimento (g)

m_1 – Massa do filtro (g)

m_2 – Massa do resíduo + filtro (g)

- Ataque com Ácido Nítrico Diluído

$$b = \frac{m_5 - m_4}{m_3} * 100$$

b – Teor em resíduo insolúvel no ataque do ácido nítrico (%)

m_3 – Massa de amostra de cimento (g)

m_4 – Massa do filtro (g)

m_5 – Massa do resíduo + filtro (g)

2. Teor em Gesso (R)

$$R = 1,6 * s$$

R – Teor em gesso no cimento (%)

s – Teor em sulfatos (%)

3. Teor em adições Calcárias (C)

$$C = 2 \times c \text{ se } c > 1$$

$$C = 0 \text{ se } c \leq 1$$

C – Teor em calcário no cimento (%)

c – Teor em dióxido de carbono no cimento (%)

4. Teor em adições Siliciosas (P)

$$P = 1,05 \times b \text{ se } b > 2$$

$$P = 0 \text{ se } b \leq 2$$

P – Teor em adições siliciosas no cimento (%)

b – Teor em resíduo insolúvel no ataque do ácido nítrico (%)

5. Teor em Escórias (L)

Como na produção não se utilizam escórias, este parâmetro não é calculado.

6. Teor em Clinquer

$$K = 100 - (R + C + P + L)$$

Adições calcárias XRD = Adições siliciosas + Adições calcárias

É necessário calcular-se o fator de modo a que seja possível calcular os teores dos vários constituintes expressos em relação ao cimento e isentos do regulador de presa. Sendo assim, obtêm-se a seguinte expressão:

$$f = \frac{100}{100 - R}$$

B2 – Determinação dos Carbonatos

a) Determinação dos Carbonatos Totais

- Pesagem de 1 g de amostra
- Colocar num erlenmeyer de 300 ml
- Lavagem das paredes com jacto de água
- Adicionar 20 ml HCL 1N
- Lavagem das paredes com jacto de água (até 75 ml-100 ml)
- Atacar a amostra durante 3 minutos (aquecimento na placa metálica)
- Arrefecer a amostra debaixo de água fria
- Lavagem das paredes com jacto de água
- Adicionar 5 gotas de Fenolfetaleína
- Determinar por titulação o excesso com NaOH 0.5N até viragem (rosa claro).

**Carbonatos
Totais**

b) Determinação dos Carbonatos de Magnésio

- Pesagem de 1 g de amostra
- Colocar num erlenmeyer de 300 ml
- Lavagem das paredes com jacto de água
- Adicionar 20 ml HCL 1N
- Lavagem das paredes com jacto de água (até 75 ml-100 ml)
- Atacar a amostra durante 3 minutos (aquecimento na placa metálica)
- Arrefecer a amostra debaixo de água fria
- Lavagem das paredes com jacto de água
- Adicionar 5 gotas de Timolfetaleína
- Determinar por titulação com NaOH 0.5N até viragem (Azul).
- Adicionar 3ml de NaOH 0.5N para garantir o excesso
- Atacar a amostra durante 3 minutos (aquecimento na placa metálica)
- Arrefecer a amostra debaixo de água fria
- Determinar por titulação com HCl 0.5N (fica incolor).

Carbonatos de Magnésio

C.

Tabela C.1 – Tabela resumo da amostra A analisada até à A10 por XRD.

Amostra	C3S	C2S	C3A	C4AF	Cal	PERICLASE	QUARTZO	CALCITE
A1	62,70	17,60	3,10	11,90	1,50	0,70	0,60	2,00
A2	63,20	17,50	3,20	11,30	1,40	0,80	0,60	1,90
A3	62,30	18,30	3,00	11,80	1,30	0,80	0,80	1,80
A4	62,90	17,40	3,20	12,10	1,40	0,80	0,70	1,70
A5	63,00	17,70	3,20	11,60	1,50	0,70	0,70	1,60
A6	63,10	17,60	3,00	12,00	1,40	0,80	0,50	1,60
A7	63,00	17,10	3,40	11,90	1,40	0,80	0,60	1,70
A8	62,90	17,50	3,10	11,80	1,50	0,90	0,50	1,80
A9	62,40	18,00	3,30	11,60	1,40	1,00	0,70	1,60
A10	63,80	17,00	3,40	11,50	1,40	0,80	0,50	1,60
Mínimo	62,30	17,00	3,00	11,30	1,30	0,70	0,50	1,60
Máximo	63,84	18,25	3,38	12,06	1,51	0,98	0,75	1,97
(Máximo-Mínimo)	1,54	1,26	0,41	0,75	0,18	0,32	0,25	0,40

Tabela C.2 - Tabela resumo da amostra B analisada até à B10 por XRD.

Amostra	C3S	C2S	C3A	C4AF	Cal	PERICLASE	QUARTZO	CALCITE
B1	62,74	16,79	3,18	11,75	1,39	0,85	0,63	2,68
B2	62,44	17,34	3,3	11,62	1,35	0,82	0,52	2,6
B3	62,97	16,97	3,13	11,78	1,43	0,85	0,48	2,38
B4	61,61	15,5	2,99	11,53	1,47	0,84	0,28	2,8
B5	63,46	16,77	3,25	11,5	1,47	0,81	0,38	2,37
B6	63,01	16,54	3,25	11,78	1,54	0,79	0,51	2,59
B7	62,25	17,31	3,11	11,86	1,47	0,82	0,63	2,55
B8	63,16	15,94	3,07	11,98	1,46	0,94	0,57	2,77
B9	62,76	16,72	3,25	11,72	1,68	0,84	0,53	2,49
B10	62,37	17,23	3,33	11,63	1,56	0,79	0,48	2,62
Mínimo	61,61	15,50	2,99	11,50	1,35	0,79	0,38	2,37
Máximo	63,46	17,34	3,33	11,98	1,68	0,94	3,28	2,80
(Máximo-Mínimo)	1,85	1,84	0,34	0,48	0,33	0,15	2,90	0,43

Tabela C.3 - Tabela resumo da amostra C analisada até à C10 por XRD.

Amostra	C3S	C2S	C3A	C4AF	Cal	PERICLASE	QUARTZO	CALCITE
C1	63,73	16,78	3,48	11,47	1,38	0,92	0,52	1,72
C2	64,33	15,87	3,34	11,81	1,44	0,94	0,58	1,69
C3	64,19	16,67	3,28	11,49	1,43	0,82	0,47	1,65
C4	63,63	16,62	3,27	11,63	1,42	0,89	0,56	2,00
C5	64,21	16,31	3,31	11,50	1,40	0,98	0,41	1,85
C6	64,59	16,11	3,38	11,50	1,47	0,94	0,41	1,60
C7	64,76	16,35	3,41	11,38	1,49	0,87	0,25	1,49
C8	64,46	15,88	3,31	11,90	1,48	0,92	0,38	1,68
C9	64,73	16,16	3,41	11,63	1,29	0,79	0,20	1,79
C10	64,31	16,28	3,22	11,84	1,45	0,83	0,25	1,64
Mínimo	63,63	15,87	3,22	11,38	1,29	0,79	0,20	1,49
Máximo	64,76	16,78	3,48	11,90	1,49	0,98	0,58	2,00
(Máximo-Mínimo)	1,13	0,91	0,26	0,52	0,20	0,19	0,38	0,51

Tabela C.4 - Tabela resumo da amostra D analisada até à D10 por XRD.

Amostra	C3S	C2S	C3A	C4AF	Cal	PERICLASE	QUARTZO	CALCITE
D1	64,24	16,75	3,19	12,13	1,33	0,70	0,14	1,51
D2	63,93	16,93	3,49	12,00	1,23	0,61	0,15	1,65
D3	63,39	17,75	3,10	12,17	1,26	0,67	0,08	1,58
D4	63,49	17,63	3,12	12,10	1,26	0,86	0,13	1,40
D5	63,89	16,84	3,37	12,2	1,26	0,91	0,08	1,36
D6	63,98	17,24	3,27	12,02	1,30	0,75	0,05	1,27
D7	62,87	17,86	3,11	12,17	1,30	0,85	0,10	1,74
D8	64,10	16,75	3,25	12,43	1,20	0,70	0,00	1,56
D9	63,42	17,47	3,28	12,31	1,16	0,81	0,05	1,52
D10	63,67	17,17	3,29	12,17	1,24	0,79	0,06	1,61
Mínimo	62,87	16,75	3,10	12,00	1,16	0,61	0,00	1,27
Máximo	64,24	17,86	3,49	12,43	1,33	0,91	0,15	1,74
(Máximo-Mínimo)	1,37	1,11	0,39	0,43	0,17	0,30	0,15	0,47

Tabela C.5 - Tabela resumo da amostra E analisada até à E10 por XRD.

Amostra	C3S	C2S	C3A	C4AF	Cal	PERICLASE	QUARTZO	CALCITE
E1	62,47	17,71	3,52	12,62	1,21	0,90	0,00	1,57
E2	63,30	17,10	3,75	12,04	1,22	0,92	0,04	1,63
E3	62,64	18,10	3,58	12,03	1,21	0,83	0,07	1,55
E4	63,41	17,42	3,48	12,16	1,26	0,78	0,02	1,47
E5	63,08	17,26	3,51	12,40	1,22	0,93	0,01	1,56
E6	63,12	17,71	3,47	12,35	1,13	0,68	0,00	1,53
E7	63,75	16,97	3,50	12,17	1,22	0,96	0,00	1,42
E8	64,06	16,68	3,26	12,35	1,15	0,74	0,08	1,67
E9	63,02	17,01	3,62	12,56	1,17	0,83	0,12	1,68
E10	62,93	17,71	3,58	12,16	1,13	0,88	0,09	1,52
Mínimo	62,47	16,68	3,26	12,03	1,13	0,68	0,00	1,42
Máximo	64,06	18,10	3,75	12,62	1,26	0,96	0,12	1,68
(Máximo-Mínimo)	1,59	1,42	0,49	0,59	0,13	0,28	0,12	0,26

D.

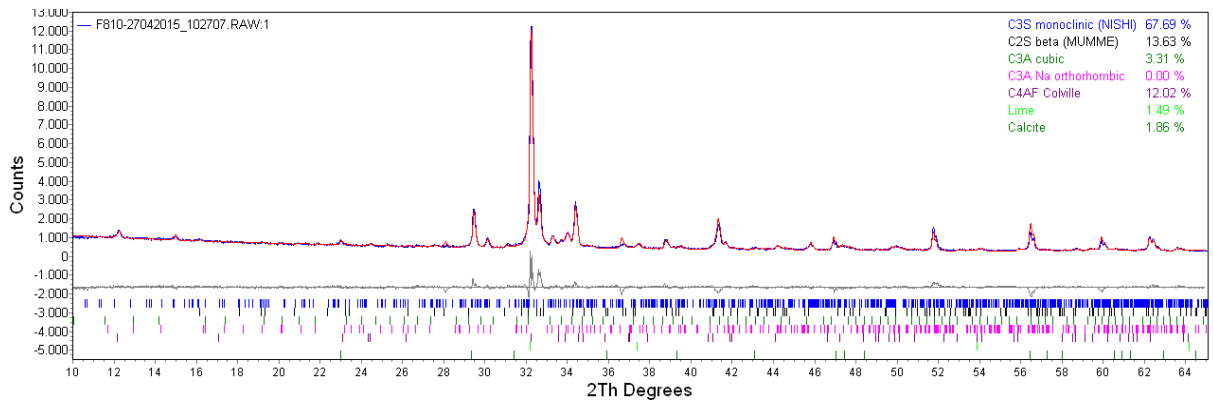


Figura D.1 – Clinquer após Moagem de 10 segundos (Rwp 3.39).

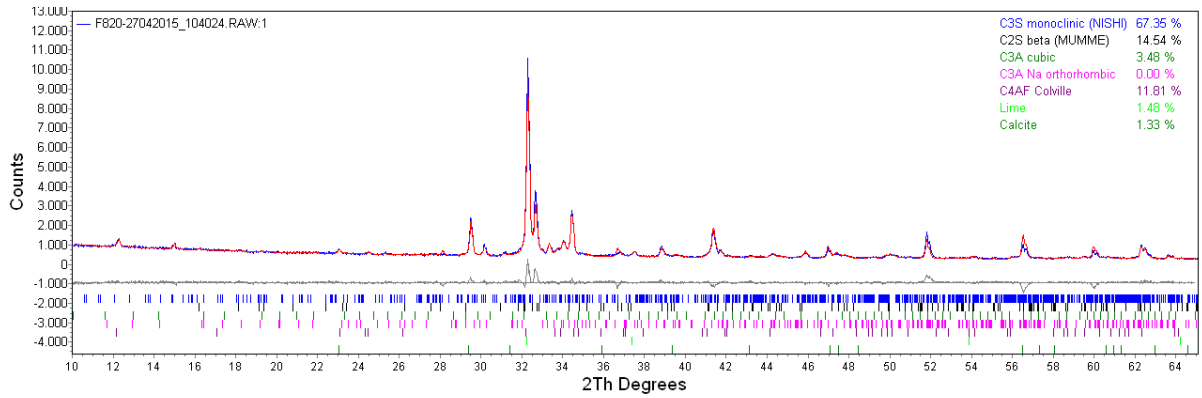


Figura D.2 - Clinquer após Moagem de 20 segundos (Rwp 8.20).

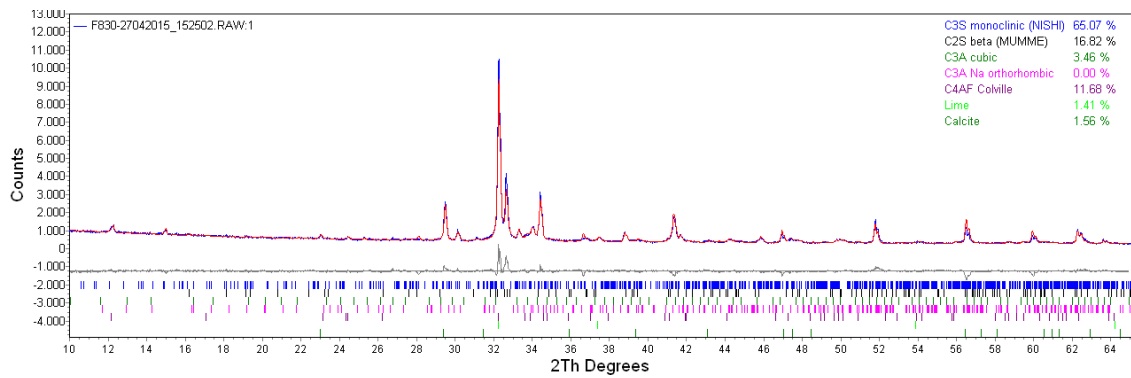


Figura D.3 - Clinquer após Moagem de 30 segundos (Rwp 5.05).

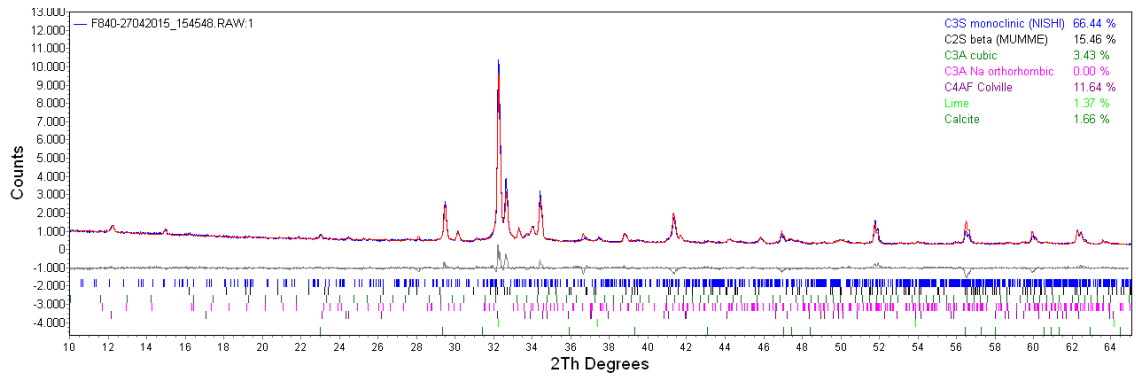


Figura D.4 - Clinquer após Moagem de 40 segundos (Rwp 4.20).

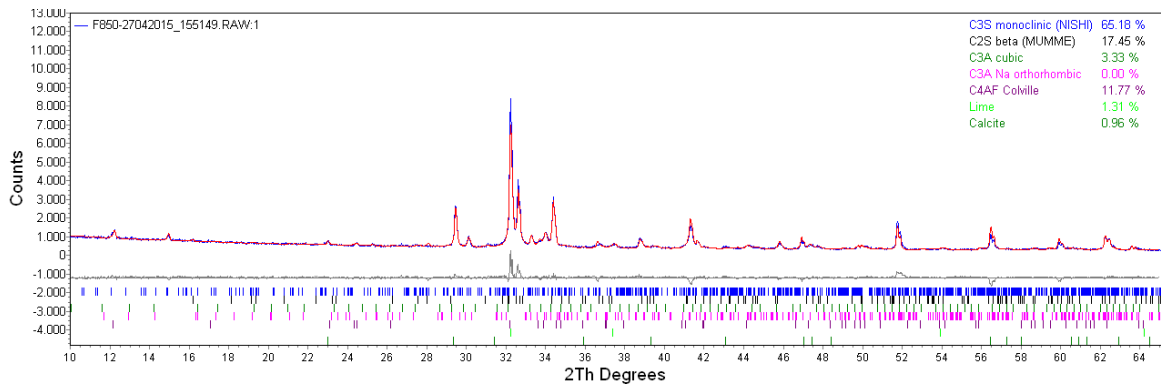


Figura D.5 - Clinquer Após Moagem de 50 segundos (Rwp 2.45).

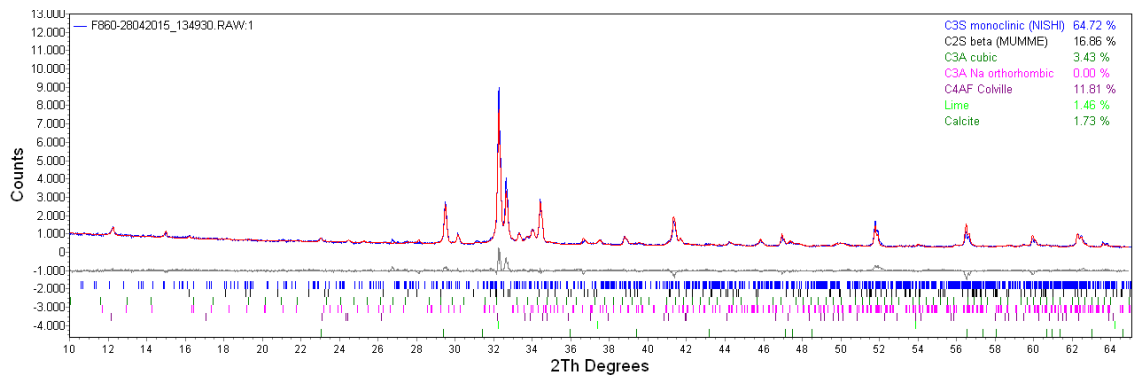


Figura D.6 - Clinquer após Moagem de 60 segundos (Rwp 7.66).

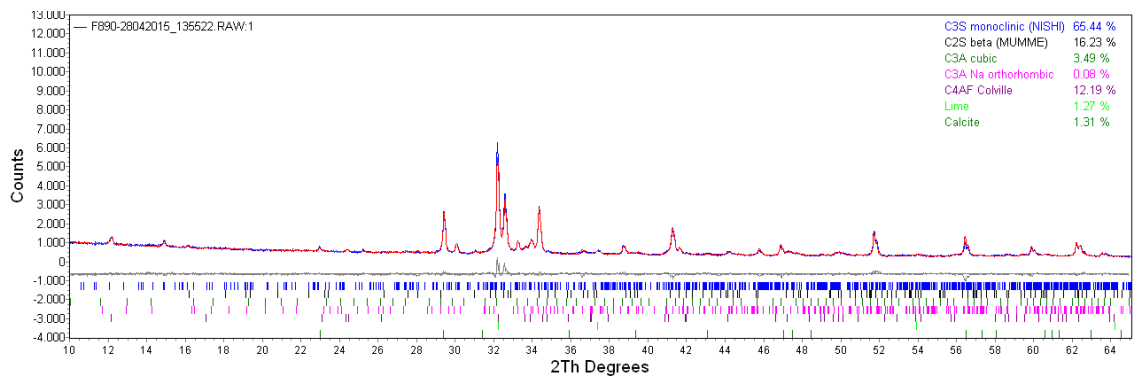


Figura D.7 – Clinquer após Moagem de 90 segundos (Rwp 2.23).

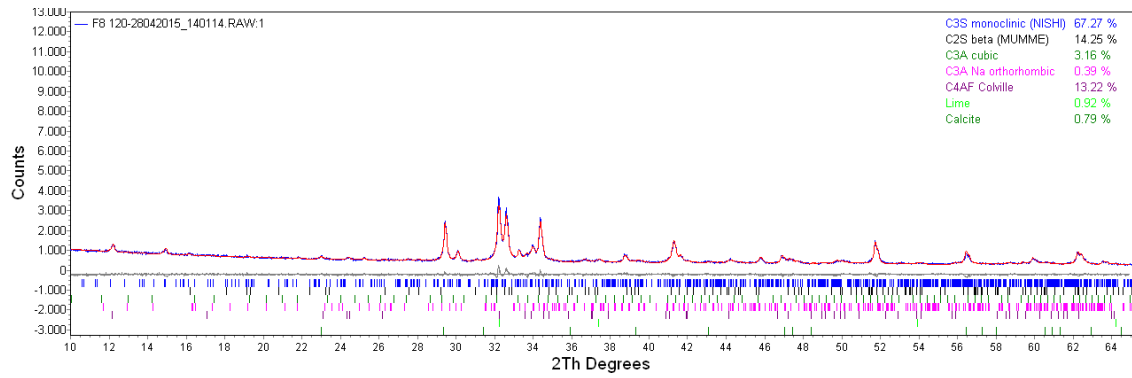


Figura D.8 - Clinquer após Moagem de 120 segundos (Rwp 4.26).

Tabela D.1 –Quantificação mineralógica dos elementos principais presentes na amostra de clinquer analisada em função do tempo de moagem.

Tempo de Moagem	C3S	C2S	C3A	C4AF	Cal
Robot	66,91	15,22	3,50	12,15	1,25
10 s	67,69	13,63	3,31	12,02	1,49
20 s	67,35	14,54	3,48	11,81	1,48
30 s	66,07	16,82	3,46	11,68	1,41
40 s	66,44	15,46	3,43	11,64	1,37
50 s	65,18	17,45	3,33	11,77	1,31
60 s	64,72	16,86	3,43	11,81	1,46
90 s	65,44	16,23	3,49	12,19	1,27
120 s	67,27	14,25	3,16	13,22	0,92

E.

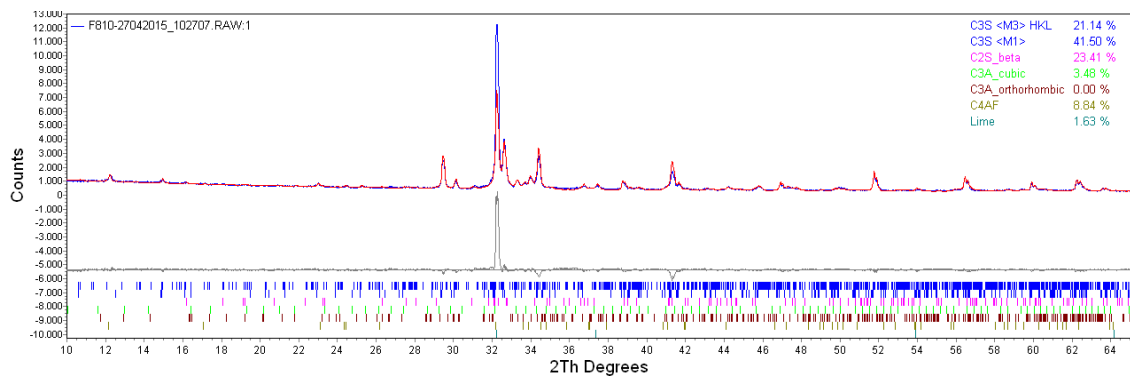


Figura E.1 - Clinquer após Moagem de 10 segundos (Rwp 7.05).

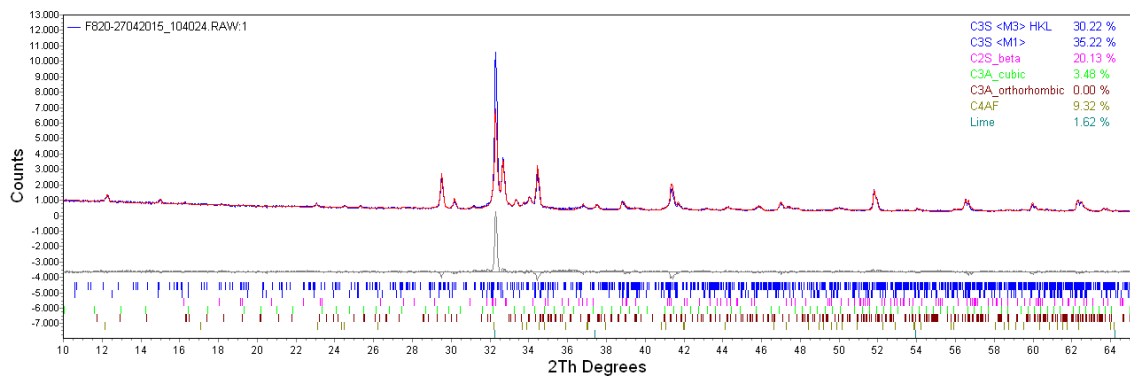


Figura E.2 - Clinquer após Moagem de 20 segundos (Rwp 8.39).

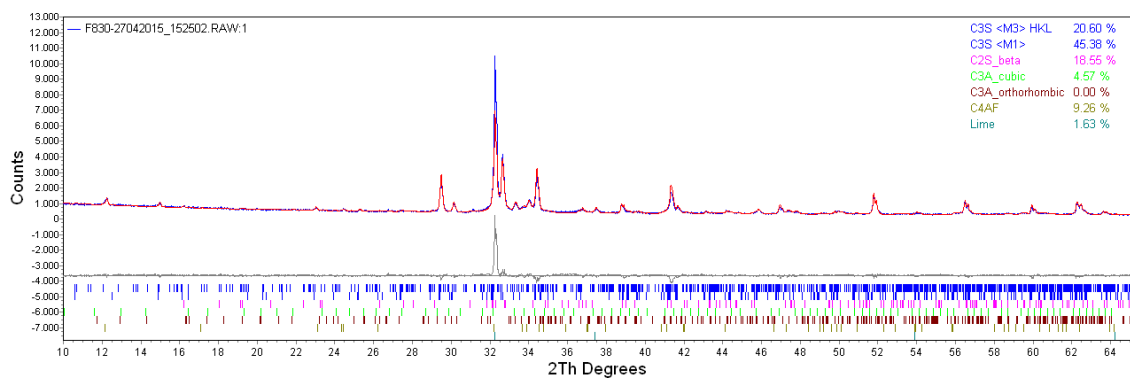


Figura E.3 - Clinquer após Moagem de 30 segundos (Rwp 6.80).

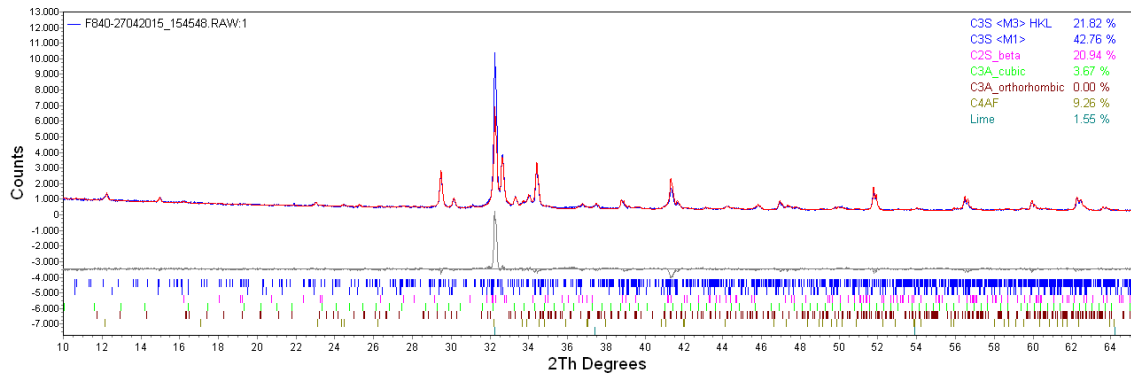


Figura E.4 - Clinquer após Moagem de 40 segundos (Rwp 9.64).

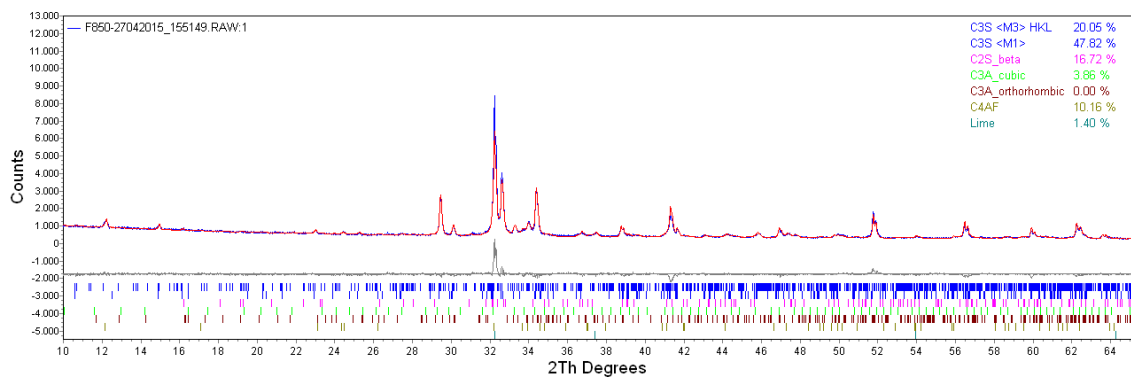


Figura E.5 - Clinquer após Moagem de 50 segundos (Rwp 5.80).

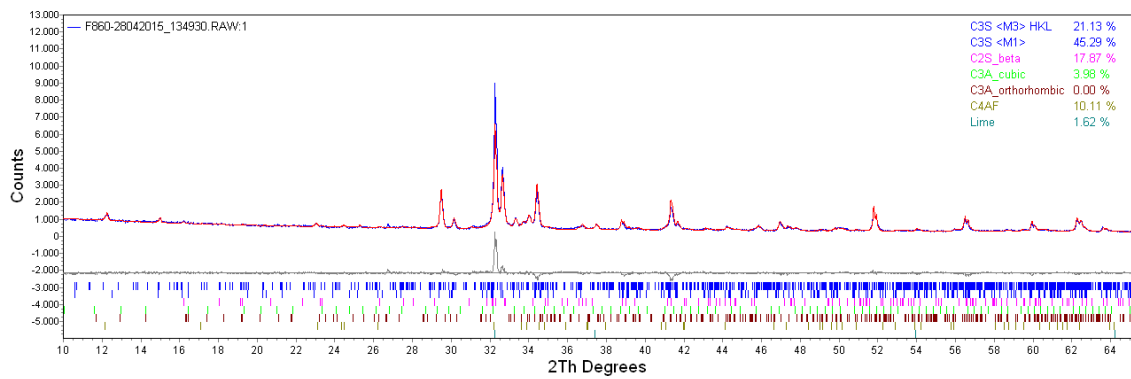


Figura E.6 - Clinquer após Moagem de 60 segundos (Rwp 8.33).

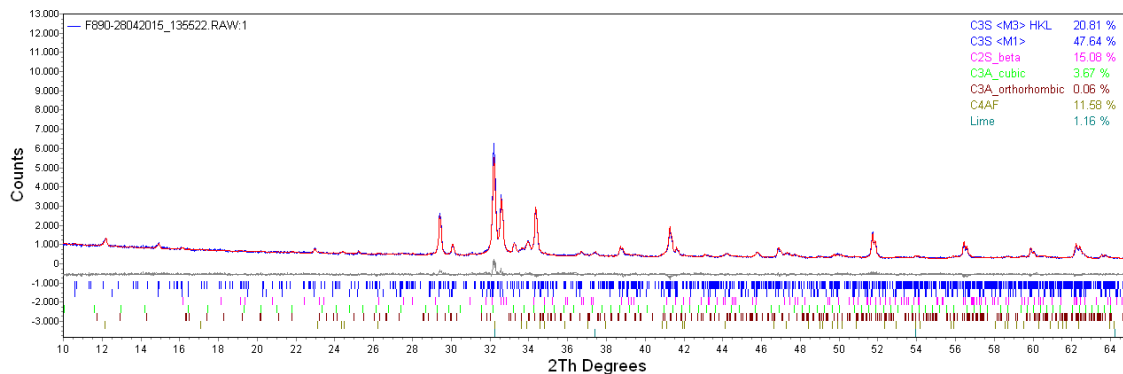


Figura E.7 - Clinquer após Moagem de 90 segundos (Rwp 3.16).

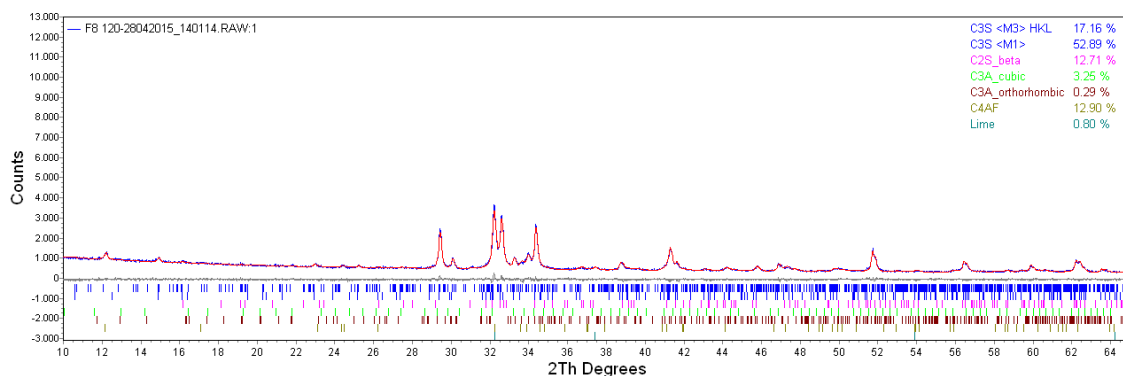


Figura E.8 – Clinquer após Moagem de 120 segundos (Rwp 4.42).

Tabela E.1 -Quantificação mineralógica dos elementos principais presentes na amostra de clinquer analisada XRD por M1 e M3 em função do tempo de moagem.

Tempo de Moagem	C3S M1	C3S M3	C2S	C3A	C4AF	Cal
Robot	24,71	45,60	13,33	3,60	11,68	1,02
10 s	21,14	41,50	23,41	3,48	8,84	1,63
20 s	30,22	35,22	20,13	3,48	9,32	1,62
30 s	20,60	45,38	18,55	4,57	9,26	1,63
40 s	21,82	42,76	20,94	3,67	9,26	1,55
50 s	20,05	47,82	16,72	3,86	10,16	1,40
60 s	21,13	45,29	17,87	3,98	10,11	1,62
90 s	20,81	47,64	15,08	3,67	11,58	1,16
120 s	17,16	52,89	12,71	3,25	12,90	0,80

F.

Tabela F.1 - Tabela resumo da amostra A analisada até à A10 por XRD.

Amostra	C3S	C2S	C3A	C4AF	LIME	PERICLASE	QUARTZO	CALCITE	RWP
A1	65,20	15,90	3,50	12,30	0,60	0,40	0,40	1,60	6,10
A2	65,20	15,60	3,70	12,20	0,60	0,50	0,50	1,60	2,60
A3	65,80	16,10	3,60	11,90	0,80	0,30	0,30	1,40	3,70
A4	65,50	15,60	3,70	12,20	0,60	0,50	0,50	1,30	6,80
A5	64,90	15,90	3,90	11,90	0,70	0,70	0,60	1,50	3,10
A6	65,50	15,40	3,60	12,10	0,70	0,60	0,40	1,50	3,10
A7	66,30	14,60	3,90	11,80	0,70	0,70	0,50	1,50	3,50
A8	65,00	15,70	3,30	12,20	0,70	0,50	0,50	1,90	5,50
A9	66,10	14,50	3,60	12,40	0,60	0,40	0,50	1,80	7,40
A10	66,10	15,30	3,80	12,00	0,70	0,40	0,40	1,50	2,40
Mínimo	64,90	14,50	3,30	11,80	0,60	0,30	0,30	1,30	2,40
Máximo	66,29	16,10	3,91	12,43	0,79	0,69	0,58	1,85	7,44
(Máximo-Mínimo)	1,36	1,60	0,61	0,64	0,21	0,44	0,24	0,55	5,08

Tabela F.2 - Tabela resumo da amostra B analisada até à B10 por XRD.

Amostra	C3S	C2S	C3A	C4AF	LIME	PERICLASE	QUARTZO	CALCITE	RWP
B1	62,44	18,34	3,39	12,33	0,56	0,76	0,07	2,11	5,70
B2	61,58	19,06	3,62	12,6	0,54	0,58	0,00	2,02	2,80
B3	62,43	17,84	3,64	12,96	0,58	0,85	0,12	1,58	2,83
B4	62,52	18,20	3,75	12,54	0,45	0,57	0,00	1,97	3,66
B5	61,91	18,41	3,67	12,93	0,52	0,58	0,11	1,88	3,95
B6	62,2	18,12	3,56	12,81	0,50	0,69	0,04	2,08	4,88
B7	62,2	18,13	3,44	12,71	0,55	0,80	0,00	2,14	3,75
B8	62,82	17,77	3,55	12,62	0,72	0,61	0,04	1,88	4,36
B9	62,92	17,58	3,59	12,65	0,54	0,56	0,03	2,14	4,67
B10	61,65	18,63	3,58	12,67	0,57	0,66	0,05	2,21	4,67
Mínimo	61,58	17,58	3,39	12,33	0,45	0,56	0,00	1,58	2,80
Máximo	62,92	19,06	3,75	12,96	0,72	0,85	0,12	2,21	5,70
(Máximo-Mínimo)	1,34	1,48	0,36	0,63	0,27	0,29	0,12	0,63	2,90

Tabela F.3 - Tabela resumo da amostra C analisada até à C10 por XRD.

Amostra	C3S	C2S	C3A	C4AF	LIME	PERICLASE	QUARTZO	CALCITE	RWP
C1	63,11	17,28	3,68	12,37	0,60	0,65	0,36	1,95	6,28
C2	63,02	17,52	3,32	12,43	0,62	0,79	0,32	1,98	2,20
C3	64,00	16,42	3,68	12,49	0,54	0,59	0,23	2,06	4,19
C4	63,21	17,07	3,49	12,46	0,57	0,64	0,43	2,13	5,44
C5	64,28	16,28	3,66	12,49	0,45	0,53	0,32	1,99	3,27
C6	63,89	15,94	4,14	12,44	0,48	0,68	0,31	2,13	4,16
C7	63,37	17,36	3,74	12,27	0,55	0,55	0,32	1,84	6,11
C8	62,78	17,66	3,40	12,77	0,42	0,60	0,26	2,11	6,61
C9	63,23	17,26	3,55	12,38	0,63	0,60	0,40	1,96	5,44
C10	63,94	16,56	3,77	12,55	0,40	0,57	0,30	1,91	6,14
Mínimo	62,78	15,94	3,32	12,27	0,40	0,53	0,23	1,84	2,20
Máximo	64,28	17,66	4,14	12,77	0,63	0,79	0,43	2,13	6,61
(Máximo-Mínimo)	1,50	1,72	0,82	0,50	0,23	0,26	0,20	0,29	4,41

Tabela F.4 - Tabela resumo da amostra D analisada até à D10 por XRD.

Amostra	C3S	C2S	C3A	C4AF	LIME	PERICLASE	QUARTZO	CALCITE	RWP
D1	63,66	17,66	3,39	12,74	0,52	0,47	0,06	1,48	4,81
D2	64,20	16,85	3,59	12,70	0,72	0,49	0,01	1,43	2,84
D3	63,53	17,91	3,42	12,53	0,64	0,47	0,06	1,44	2,14
D4	63,71	17,51	3,57	12,44	0,7	0,42	0,02	1,63	2,63
D5	64,26	16,97	3,28	12,73	0,65	0,53	0,02	1,55	2,25
D6	64,06	17,14	3,48	12,70	0,68	0,56	0,01	1,36	2,67
D7	64,23	17,26	3,64	12,34	0,65	0,41	0,00	1,44	1,99
D8	63,91	17,30	3,59	12,43	0,64	0,54	0,01	1,59	2,20
D9	64,07	17,73	3,54	12,06	0,72	0,35	0,01	1,52	2,91
D10	64,49	16,65	3,41	13,02	0,66	0,44	0,03	1,30	2,25
Mínimo	63,53	16,65	3,28	12,06	0,52	0,35	0,00	1,30	1,99
Máximo	64,49	17,91	3,64	13,02	0,72	0,56	0,06	1,63	4,81
(Máximo-Mínimo)	0,96	1,26	0,36	0,96	0,20	0,21	0,06	0,330	2,82

Tabela F.5 - Tabela resumo da amostra E analisada até à E10 por XRD.

Amostra	C3S	C2S	C3A	C4AF	LIME	PERICLASE	QUARTZO	CALCITE	RWP
E1	64,02	17,28	3,40	12,52	0,61	0,45	0,07	1,65	2,36
E2	64,26	17,12	3,44	12,26	0,69	0,50	0,01	1,72	2,39
E3	63,28	17,8	3,60	12,56	0,62	0,44	0,00	1,70	1,94
E4	63,48	17,38	3,15	13,04	0,59	0,59	0,02	1,75	3,09
E5	62,91	17,56	3,36	12,91	0,64	0,55	0,05	1,96	5,72
E6	63,40	17,45	3,55	12,59	0,59	0,57	0,07	1,78	2,55
E7	62,73	18,13	3,52	12,62	0,67	0,47	0,07	1,78	5,30
E8	63,19	17,56	3,49	12,78	0,68	0,58	0,06	1,66	4,41
E9	63,14	17,92	3,67	12,36	0,61	0,44	0,06	1,80	2,50
E10	63,68	17,41	3,38	12,64	0,56	0,50	0,01	1,81	2,20
Mínimo	62,73	17,12	3,15	12,26	0,56	0,44	0,00	1,65	1,94
Máximo	64,26	18,13	3,67	13,04	0,69	0,59	0,07	1,96	5,72
(Máximo-Mínimo)	1,53	1,01	0,52	0,78	0,13	0,15	0,07	0,31	3,78

Tabela F.6 - Tabela resumo da amostra A analisada até à A10 por XRD com moagem automática.

Amostra	C3S	C2S	C3A	C4AF	Cal	Periclase	Quartzo	Calcite	Gesso
A1	56,20	16,70	3,80	11,40	0,40	0,90	0,40	8,10	2,08
A2	56,10	16,80	3,50	11,60	0,60	0,70	0,40	8,20	2,19
A3	56,00	16,80	3,70	11,30	0,50	0,80	0,40	8,40	2,06
A4	56,60	16,10	3,50	11,70	0,30	0,70	0,40	8,50	2,22
A5	56,90	16,10	3,60	11,10	0,40	0,70	0,40	8,40	2,30
A6	55,80	17,00	4,00	11,60	0,40	0,70	0,40	8,10	2,06
A7	56,30	16,60	4,10	10,70	0,50	0,80	0,40	8,80	1,95
A8	55,70	16,80	3,90	11,40	0,30	1,10	0,30	8,40	2,15
A9	57,20	15,10	4,80	11,70	0,40	0,70	0,30	9,00	1,88
A10	56,30	16,00	3,70	11,60	0,50	0,90	0,40	8,70	1,98
Mínimo	55,67	15,10	3,46	10,67	0,29	0,65	0,34	8,09	1,88
Máximo	57,18	17,03	4,76	11,72	0,55	1,07	0,43	8,95	2,30
(Máximo-Mínimo)	1,51	1,93	1,30	1,05	0,26	0,42	0,09	0,86	0,42

Tabela F.7 - Tabela resumo da amostra B analisada até à B10 por XRD com moagem automática.

Amostra	C3S	C2S	C3A	C4AF	Cal	Periclase	Quartzo	Calcite	Gesso
B1	56,22	16,60	3,40	10,98	0,37	0,83	0,86	8,72	2,01
B2	55,57	16,94	3,57	11,00	0,18	0,74	0,95	9,04	2,02
B3	56,44	16,55	3,65	10,6	0,4	0,85	0,91	8,67	1,93
B4	56,65	16,15	3,69	10,81	0,38	0,87	0,89	8,44	2,12
B5	55,97	16,12	3,52	11,17	0,47	0,84	0,95	9,07	1,9
B6	57,13	16,71	3,50	10,77	0,45	0,67	0,74	8,14	1,89
B7	55,64	16,47	3,96	10,76	0,45	0,68	0,97	8,89	2,17
B8	56,27	15,98	3,67	10,77	0,44	0,79	0,83	8,92	2,34
B9	56,56	16,58	3,72	10,56	0,34	0,75	0,73	8,59	2,17
B10	56,25	16,14	3,55	10,69	0,33	0,95	0,82	9,14	2,14
Mínimo	55,57	15,98	3,40	10,56	0,18	0,67	0,73	8,14	1,89
Máximo	57,13	16,94	3,96	11,17	0,47	0,95	0,97	9,14	2,34
(Máximo-Mínimo)	1,56	0,96	0,56	0,61	0,29	0,28	0,24	1,00	0,45

Tabela F.8 - Tabela resumo da amostra C analisada até à C10 por XRD com moagem automática.

Amostra	C3S	C2S	C3A	C4AF	Cal	Periclase	Quartzo	Calcite	Gesso
C1	58,82	16,19	3,24	11,70	0,32	0,84	0,35	8,48	2,05
C2	56,21	16,67	3,52	11,52	0,44	0,67	0,26	8,57	2,14
C3	57,15	16,12	3,42	11,40	0,46	0,67	0,36	8,42	1,99
C4	56,09	17,33	3,29	11,37	0,42	0,47	0,27	8,63	2,12
C5	55,48	17,52	3,23	11,33	0,51	0,70	0,46	8,88	1,91
C6	56,31	16,79	3,54	11,29	0,51	0,57	0,27	8,83	1,90
C7	56,33	16,01	3,59	11,69	0,36	0,74	0,31	8,75	2,21
C8	57,55	15,95	3,35	11,12	0,39	0,52	0,41	8,62	2,10
C9	56,50	16,86	3,27	11,13	0,29	0,69	0,32	8,96	1,98
C10	57,03	16,42	3,62	11,21	0,32	0,53	0,23	8,85	1,78
Mínimo	55,48	15,95	3,23	11,12	0,29	0,47	0,23	8,42	1,78
Máximo	58,82	17,52	3,62	11,70	0,51	0,84	0,46	8,96	2,21
(Máximo-Mínimo)	3,30	1,60	0,40	0,60	0,20	0,40	0,20	0,50	0,40

Tabela F.9 - Tabela resumo da amostra D analisada até à D10 por XRD com moagem automática.

Amostra	C3S	C2S	C3A	C4AF	LIME	PERICLASE	QUARTZO	CALCITE	Gesso
D1	58,02	16,00	3,39	11,41	0,50	0,98	0,35	7,59	1,75
D2	58,22	15,24	3,60	11,55	0,51	0,96	0,31	7,94	1,69
D3	57,18	15,97	3,18	11,79	0,47	0,93	0,48	8,24	1,75
D4	57,59	16,24	3,59	11,23	0,38	1,07	0,36	7,74	1,79
D5	57,18	16,41	3,95	11,19	0,41	1,14	0,26	7,55	1,92
D6	58,07	16,11	3,57	11,27	0,31	1,08	0,47	7,55	1,58
D7	56,52	17,52	3,54	11,37	0,14	0,75	0,36	7,93	1,87
D8	57,29	16,41	3,33	11,12	0,42	0,84	0,31	8,57	1,72
D9	58,52	16,05	3,15	10,85	0,30	0,80	0,33	8,19	1,80
D10	57,33	16,63	3,48	11,37	0,39	0,84	0,46	7,55	1,94
Mínimo	56,52	15,24	3,15	10,85	0,14	0,75	0,26	7,55	1,58
Máximo	58,52	17,52	3,95	11,79	0,51	1,14	0,48	8,57	1,94
(Máximo-Mínimo)	2,00	2,28	0,80	0,94	0,37	0,39	0,22	1,02	0,36

Tabela F.10 - Tabela resumo da amostra E analisada até à E10 por XRD com moagem automática.

Amostra	C3S	C2S	C3A	C4AF	Cal	Periclase	Quartzo	Calcite	Gesso
E1	57,26	15,92	3,44	11,39	0,41	0,85	0,55	8,12	2,05
E2	56,59	16,02	3,33	11,61	0,48	0,76	0,50	8,61	2,10
E3	56,61	16,09	3,57	11,23	0,50	0,82	0,47	8,59	2,12
E4	56,55	16,31	3,78	11,27	0,35	0,73	0,46	8,49	2,06
E5	56,35	17,42	3,60	11,40	0,24	0,89	0,49	7,74	1,86
E6	57,00	16,40	3,47	11,31	0,43	0,92	0,50	8,00	1,96
E7	56,82	16,93	3,13	11,18	0,55	0,68	0,48	8,30	1,92
E8	56,52	16,41	3,16	11,60	0,29	1,01	0,47	8,43	2,12
E9	56,84	15,95	3,55	11,19	0,29	0,84	0,52	8,78	2,03
E10	57,57	16,34	3,34	11,51	0,40	0,65	0,41	7,77	2,01
Mínimo	56,35	15,92	3,13	11,18	0,24	0,65	0,41	7,74	1,86
Máximo	57,57	17,42	3,78	11,61	0,55	1,01	0,55	8,78	2,12
(Máximo-Mínimo)	1,22	1,50	0,65	0,43	0,31	0,36	0,14	1,04	0,26

Na Tabela F.11 observa-se uma análise a outra amostra de clínquer distinta com moagem no ROBOLAB e análise posterior no Topas em modo manual. No anexo F tabela [7-10] apresentam-se os resultados obtidos por XRD com moagem automática.

Tabela F.11 -Tabela resumo dos testes de repetibilidade para outro clínquer estudado com moagem automática.

Amostra	C3S	C2S	C3A	C4AF	Cal	Periclase	Quartzo	Calcite	Gesso
Média Global	56,70	16,40	3,60	11,30	0,40	0,80	0,50	8,40	2,00
Desvio-Padrão Global	0,75	0,50	0,28	0,32	0,09	0,15	0,21	0,44	0,16
Coefficiente de Variação (Cv %)	1	3	8	3	23	19	43	5	8
Mínimo Global	55,50	15,10	3,10	10,60	0,10	0,50	0,20	7,60	1,60
Máximo Global	58,80	17,50	4,80	11,80	0,60	1,10	1,00	9,10	2,30

Na Tabela F.12 apresenta-se análise do clínquer comparativa entre o máximo e o mínimo entre cada amostra num leque de 10 repetições.

Tabela F.12 - Visualização do Comportamento na Moagem Automática do Clínquer.

Repetibilidade Clínquer (Moagem Automática)		C3S	C2S	C3A	C4AF	Cal	Periclase	Quartzo	Calcite	Gesso
A	Mínimo	55,7	15,1	3,5	10,7	0,3	0,7	0,3	8,1	1,9
	Máximo	57,2	17,0	4,8	11,7	0,5	1,1	0,4	8,9	2,3
B	Mínimo	55,6	16,0	3,4	10,6	0,2	0,7	0,7	8,1	1,9
	Máximo	57,1	16,9	4,0	11,2	0,5	0,9	1,0	9,1	2,3
C	Mínimo	55,5	15,9	3,2	11,1	0,3	0,5	0,2	8,4	1,8
	Máximo	58,8	17,5	3,6	11,7	0,5	0,8	0,5	9,0	2,2
D	Mínimo	56,5	15,2	3,2	10,9	0,1	0,7	0,3	7,5	1,6
	Máximo	58,5	17,5	3,9	11,8	0,5	1,1	0,5	8,6	1,9
E	Mínimo	56,4	15,9	3,1	11,2	0,2	0,6	0,4	7,7	1,9
	Máximo	57,6	17,4	3,8	11,6	0,5	1,0	0,5	8,8	2,1

Comparando a variação global e a avaliação das preparações de A a E o erro é mais significativo quando visto globalmente. No entanto pode-se concluir que para na moagem manual o erro é superior, pois mesmo com moagem de referência, Não existe forma de garantir as mesmas potencialidades do Herzog em cada moagem realizada.

G.

Tabela G.1 -Massa de cada constituinte relativo a cada mistura.

Mistura	Clínquer (%)	Calcário (%)	Gesso (%)	Massa Clínquer (g)	Massa Gesso (g)	Massa Calcário (g)
1	94	-	6	141	9	-
2	95	-	5	142,5	7,5	-
3	96	-	4	144	6	-
4	97	-	3	145,5	4,5	-
5	87	10	3	130,5	4,5	15
6	82	15	3	123	4,5	22,5
7	77	20	3	115,5	4,5	30
8	84	10	6	126	9	15
9	79	15	6	118,5	9	22,5
10	74	20	6	111	9	30
11	86	10	4	129	6	15
12	81	15	4	121,5	6	22,5
13	76	20	4	114	6	30
14	85	10	5	127,5	7,5	15
15	80	15	5	120	7,5	22,5
16	75	20	5	112,5	7,5	30
17	96	1	3	144	4,5	1,5
18	95	2	3	142,5	4,5	3
19	94	3	3	141	4,5	4,5
20	93	4	3	139,5	4,5	6
21	92	5	3	138	4,5	7,5
22	93	1	6	139,5	9	1,5
23	92	2	6	138	9	3
24	91	3	6	136,5	9	4,5
25	90	4	6	135	9	6
26	89	5	6	133,5	9	7,5
27	95	1	4	142,5	6	1,5
28	94	2	4	141	6	3
29	93	3	4	139,5	6	4,5
30	92	4	4	138	6	6
31	91	5	4	136,5	6	7,5
32	94	1	5	141	7,5	1,5
33	93	2	5	139,5	7,5	3
34	92	3	5	138	7,5	4,5
35	91	4	5	136,5	7,5	6
36	90	5	5	135	7,5	7,5
37	76	21	3	114	4,5	31,5
38	72	25	3	108	4,5	37,5
39	67	30	3	100,5	4,5	45
40	62	35	3	93	4,5	52,5
41	73	21	6	109,5	9	31,5
42	69	25	6	103,5	9	37,5
43	64	30	6	96	9	45
44	59	35	6	88,5	9	52,5
45	75	21	4	112,5	6	31,5
46	71	25	4	106,5	6	37,5
47	66	30	4	99	6	45
48	61	35	4	91,5	6	52,5
49	74	21	5	111	7,5	31,5
50	70	25	5	105	7,5	37,5
51	65	30	5	97,5	7,5	45
52	60	35	5	90	7,5	52,5

Tabela G.2 – Fórmulas usadas na quantificação por XRD das misturas e cimentos.

Análise por análise XRD das Misturas Laboratoriais		
Clinker = C3S + C2S + C3A + C4AF + Cal + Periclase	Calcário/Filler	Gesso
% Clinker Previsto = (Clinker Colocado – ((Gesso (clinker) + Calcário (clinker) × Clinker Colocado)/100)	Calcário Total = Calcite;	Gesso Total = Dolomite + Gesso + Quartzo;
% Clinker Obtido = ∑ Minerais XRD	% Calcário Previsto = Calcário Colocado	% Gesso Previsto = Gesso Colocado
% Clinker Real = Clinker Colocado	% Calcário Obtido = (Calcário Previsto – Calcário Real)	% Gesso Obtido = (Gesso Previsto – Gesso Real)
Clinker = C3S + C2S + C3A + C4AF + Cal + Periclase	% Calcário Real = ((Calcário Total (clinker) × Clinker Colocado)/100)	% Gesso Real = ((Gesso Total (Clinker) × Clinker Colocado)/100)
Análise por XRD de Cimentos Industriais		
Clinker = C3S + C2S + C3A + C4AF + Cal + Periclase + K2SO4 + Portlandite	Calcário Total = Calcite + Caulinite + Moscovite	Gesso Total = Gesso + Dolomite + Quartzo + Bassanite + Anidrite
Clinker XRD = $\frac{Clinker * 100}{100 - Gesso Total}$	Adições Calcárias XRD = $\frac{Calcário Total * 100}{100 - Gesso Total}$	-

Tabela G.3 – Quantificação por XRD das misturas efetuadas.

Mistura	C3S	C2S	C3A	C3A	C4AF	Cal	Periclase	Quartzo	Gesso	Calcite	Dolomite	% Calcário XRD	% Calcário Real	% Calcário Obtido	% Gesso XRD	% Gesso Real	% Gesso Obtido	Clinquer Obtido	Total Previsto	Total Real
Clinker	55,10	18,70	2,84	0,00	11,18	0,85	1,11	0,29	4,85	4,89	0,18	5	-	-	5	-	-	90	91	Total Real
1	53,90	15,90	2,50	0,00	10,70	0,80	1,10	1,00	8,80	4,50	0,80	5	4,6	0	11	5,0	6	85	91	95
2	54,10	16,20	2,70	0,0	11,20	0,80	1,10	0,60	8,00	4,50	1,00	5	4,6	0	10	5,1	4	86	90	96
3	54,80	16,10	2,50	0,20	11,60	1,00	1,10	0,60	6,80	4,50	0,90	5	4,7	0	8	5,1	3	87	90	97
4	55,90	15,90	2,70	0,00	11,10	0,90	1,30	0,70	6,20	4,60	0,70	5	4,7	0	8	5,2	2	88	91	98
5	50,00	15,40	2,60	0,00	10,00	0,90	1,20	0,90	6,30	12,5	0,20	12	4,3	8	7	4,6	3	80	92	89
6	46,43	13,39	1,75	0,64	9,99	0,76	1,24	1,84	5,95	16,65	0,59	17	4,0	13	8	4,4	4	74	92	83
7	44,88	13,23	2,05	0,17	8,82	0,51	1,27	0,60	5,91	20,84	0,65	21	3,8	17	7	4,1	3	71	92	79
8	47,94	14,85	2,37	0,08	9,30	0,61	1,04	0,83	8,12	13,14	0,74	13	4,1	9	10	4,5	5	76	92	85
9	45,16	15,09	2,13	0,00	9,51	0,60	1,10	0,72	7,81	16,52	0,85	17	3,9	13	9	4,2	5	74	93	82
10	41,51	14,13	2,08	0,00	8,67	0,59	1,15	1,75	7,78	21,02	0,59	21	3,6	17	10	3,9	6	68	91	76
11	49,13	15,30	2,37	0,13	9,44	0,63	1,18	0,68	6,76	13,06	0,56	13	4,2	9	8	4,6	3	78	92	87
12	46,52	14,24	2,12	0,16	9,33	0,65	1,03	0,73	6,94	17,45	0,65	17	4,0	13	8	4,3	4	74	92	82
13	43,47	13,87	2,24	0,05	9,37	0,56	1,35	0,73	6,33	21,32	0,41	21	3,7	18	7	4,0	3	71	92	79
14	48,96	14,88	2,39	0,00	10,28	0,70	1,00	0,74	7,11	12,95	0,53	13	4,2	9	8	4,5	4	78	92	87
15	45,53	15,14	1,89	0,20	9,80	0,54	0,97	1,16	7,17	16,72	0,38	17	3,9	13	9	4,3	4	74	93	82
16	43,84	13,35	2,09	0,59	8,65	0,63	0,92	0,75	7,18	21,49	0,38	21	3,7	18	8	4,0	4	70	90	78
17	54,74	18,49	2,99	0,00	11,02	0,84	1,06	0,90	2,24	6,76	0,58	7	4,7	2	4	5,1	-1	89	91	99
18	54,33	16,52	2,76	0,00	11,04	0,70	1,09	0,45	5,79	6,59	0,43	7	4,6	2	7	5,1	2	86	91	96
19	55,77	17,29	3,15	0,00	10,70	0,74	1,06	0,65	2,19	7,52	0,80	8	4,6	3	4	5,0	-1	89	91	98
20	52,37	16,08	2,75	0,11	10,62	0,65	1,07	1,02	5,74	8,40	0,68	8	4,5	4	7	4,9	2	84	91	93
21	53,66	16,34	2,83	0,10	9,98	0,66	1,07	0,40	5,23	8,82	0,73	9	4,5	4	6	4,9	1	85	91	94
22	52,71	17,07	2,64	0,00	10,53	0,77	1,27	0,58	7,76	5,92	0,45	6	4,5	1	9	4,9	4	85	91	94
23	51,69	17,36	2,50	0,00	10,68	0,73	1,00	0,55	7,96	6,44	0,42	6	4,5	2	9	4,9	4	84	91	93
24	52,90	15,72	2,43	0,00	10,65	0,70	1,24	0,74	7,35	7,31	0,48	7	4,4	3	9	4,8	4	84	91	93
25	51,54	15,62	2,69	0,00	11,04	0,83	1,07	0,52	7,48	7,82	0,91	8	4,4	3	9	4,8	4	83	91	92
26	50,59	15,43	2,76	0,00	11,21	0,65	1,21	0,62	7,47	8,66	0,97	9	4,4	4	9	4,7	4	82	91	91
27	52,92	16,86	3,09	0,00	11,29	0,70	1,07	0,85	6,29	5,95	0,57	6	4,6	1	8	5,1	3	86	91	96
28	55,46	17,14	2,85	0,01	11,14	0,7	1,23	0,68	2,32	7,45	0,79	7	4,6	3	4	5,0	-1	89	91	98
29	52,97	16,24	2,78	0,00	10,06	0,75	0,87	0,53	6,74	7,32	0,45	7	4,5	3	8	4,9	3	84	91	93
30	53,52	16,80	3,06	0,00	10,60	0,68	1,11	0,66	2,60	8,98	1,62	9	4,5	4	5	4,9	0	86	91	95
31	51,01	16,85	2,52	0,00	10,44	0,66	1,28	0,55	6,61	8,63	0,44	9	4,4	4	8	4,8	3	83	91	92
32	52,70	18,49	2,51	0,00	10,37	0,66	1,14	0,57	6,99	5,19	0,50	5	4,6	1	8	5,0	3	86	91	95
33	52,55	16,24	3,06	0,00	10,79	0,62	1,15	0,62	6,91	6,30	0,53	6	4,5	2	8	4,9	3	84	91	94
34	52,17	15,93	2,60	0,00	10,84	0,67	1,21	0,78	7,87	7,16	0,49	7	4,5	3	9	4,9	4	83	91	93
35	51,78	15,86	2,56	0,00	10,83	0,61	1,16	0,64	7,46	8,16	0,45	8	4,4	4	9	4,8	4	83	91	92
36	51,36	16,50	2,67	0,04	10,12	0,67	1,08	0,57	7,48	8,40	0,60	8	4,4	4	9	4,8	4	82	92	92
37	44,25	14,96	2,31	0,49	8,81	0,53	1,08	1,13	2,81	23,34	0,29	23	3,7	20	4	4,0	0	72	93	80
38	42,08	12,93	1,54	0,73	8,39	0,57	1,00	1,28	6,02	25,03	0,27	25	3,5	22	8	3,8	4	67	93	75
39	40,87	11,67	2,11	0,57	7,29	0,49	1,02	1,58	3,32	30,72	0,27	31	3,3	27	5	3,6	2	64	94	71
40	36,07	11,65	1,70	0,42	7,42	0,35	0,97	1,13	5,69	34,12	0,22	34	3,0	31	7	3,3	4	59	93	65
41	43,11	12,93	2,01	0,18	8,57	0,52	1,06	0,97	8,04	21,92	0,55	22	3,6	18	10	3,9	6	68	93	76
42	39,35	13,26	1,74	0,20	8,37	0,51	1,31	1,49	8,29	24,98	0,19	25	3,4	22	10	3,7	6	65	94	72
43	36,64	12,44	1,56	0,33	8,39	0,44	1,06	1,19	7,60	29,99	0,18	30	3,1	27	9	3,4	6	61	94	67
44	34,10	11,61	1,82	0,01	7,28	0,46	0,99	1,02	7,39	35,12	0,20	35	2,9	32	9	3,1	5	56	93	62
45	42,43	14,33	2,08	0,08	8,86	0,67	0,96	1,42	6,28	22,48	0,20	22	3,7	19	8	4,0	4	69	93	77
46	42,50	14,19	2,09	0,11	8,86	0,64	0,91	1,42	6,29	22,56	0,20	23	3,5	19	8	3,8	4	69	93	77
47	42,46	12,30	2,28	0,32	8,35	0,49	1,04	1,45	3,50	27,23	0,40	27	3,2	24	5	3,5	2	67	94	74
48	37,81	12,31	1,68	0,37	7,66	0,48	0,81	1,07	6,40	31,15	0,23	31	3,0	28	8	3,2	4	61	93	67
49	43,02	11,72	2,12	0,12	8,85	0,64	0,81	1,23	7,64	23,11	0,48	23	3,6	19	9	3,9	5	67	93	75
50	41,95	13,60	1,56	1,13	7,91	0,65	1,00	1,00	7,39	23,47	0,20	23	3,4	20	9	3,7	5	68	94	75
51	39,81	12,21	1,51	0,68	7,73	0,52	1,06	1,43	7,23	27,35	0,20	27	3,2	24	9	3,5	5	64	94	70
52	37,47	12,18	2,20	0,54	6,67	0,41	1,05	1,33	4,06	33,74	0,25	34	2,9	31	6	3,2	2	61	94	67

Tabela G.4 – Resultados obtidos no CS 200 das misturas.

CS 200		
Misturas	% Calcário Total	% Gesso Total
1	-	4,3
2	-	4,1
3	-	3,0
4	-	2,2
5	9,9	1,4
6	16,5	1,2
7	21,5	0,9
8	11,7	4,1
9	16,8	3,9
10	22,2	3,5
11	11,5	2,4
12	17,0	2,2
13	22,0	1,9
14	11,9	3,3
15	16,9	3,0
16	22,3	2,7
17	1,9	2,3
18	2,9	2,5
19	3,9	2,4
20	5,1	2,0
21	6,1	2,1
22	2,3	4,9
23	3,2	4,7
24	4,2	4,5
25	5,3	4,9
26	6,4	4,6
27	1,8	3,4
28	2,9	3,7
29	3,6	3,8
30	5,2	3,5
31	6,0	3,0
32	2,0	4,4
33	3,1	3,0
34	4,2	4,1
35	5,2	3,9
36	6,1	4,2
37	23,1	1,3
38	27,2	1,0
39	32,5	0,6
40	37,5	0,2
41	23,6	4,0
42	27,5	3,6
43	33,3	2,9
44	38,5	3,0
45	23,3	2,4
46	27,8	1,6
47	33,7	1,7
48	39,6	0,9
49	24,5	3,5
50	28,6	2,9
51	34,3	2,5
52	39,1	2,1

Tabela G.5 – Comparação da % de clínquer por XRD previsto pela % obtida nos constituintes (K+P).

Mistura	%Real Clínquer	% Clínquer Obtido	% Obtido (K+P)	% (Obtido – Real)	% XRD Previsto – Obtido (K+P)
C clínquer	100	-	-	-	-
1	94	85	87	-7	-2
2	95	86	87	-8	-1
3	96	87	88	-9	-1
4	97	88	88	-9	-1
5	87	80	82	-5	-4
6	82	74	72	-10	2
7	77	71	74	-3	-5
8	84	76	79	-5	-4
9	79	74	76	-3	-5
10	74	68	73	-2	-6
11	86	78	81	-6	-3
12	81	74	77	-4	-4
13	76	71	73	-3	-5
14	85	78	81	-5	-4
15	80	74	76	-4	-4
16	75	70	73	-2	-5
17	96	89	87	-9	-1
18	95	86	87	-8	-1
19	94	89	86	-8	-1
20	93	84	85	-8	-1
21	92	85	84	-8	-2
22	93	85	87	-6	-3
23	92	84	85	-7	-2
24	91	84	84	-7	-2
25	90	83	84	-6	-3
26	89	82	83	-6	-3
27	95	86	86	-9	0
28	94	89	86	-8	-1
29	93	84	85	-8	-1
30	92	86	84	-8	-1
31	91	83	84	-7	-2
32	94	86	86	-8	-1
33	93	84	86	-7	-2
34	92	83	85	-7	-2
35	91	83	84	-7	-2
36	90	82	83	-7	-2
37	76	72	73	-3	-5
38	72	67	70	-2	-6
39	67	64	67	0	-7
40	62	59	64	2	-8
41	73	68	71	-2	-6
42	69	65	69	-0	-7
43	64	61	65	1	-8
44	59	56	61	3	-8
45	75	69	72	-3	-5
46	71	69	70	-1	-6
47	66	67	66	-1	-6
48	61	61	63	2	-8
49	74	58	71	-3	-4
50	70	68	68	-2	-5
51	65	65	65	-0	-6
52	60	61	62	2	-8

Tabela G.6 – Comparação da % de clínquer por XRD e os constituintes.

Mistura	% Clínquer Obtido	% Constituintes (K+R-G)	% Clínquer Real	% XRD obtido- Constituintes (K+R-G)	% Clínquer Real - (K+R-G)
1	85	89	94	-4	5
2	86	90	95	-4	5
3	87	91	96	-4	5
4	88	92	97	-4	5
5	80	86	87	-6	1
6	74	81	82	-7	1
7	71	78	77	-7	-1
8	76	82	84	-5	2
9	74	78	79	-4	1
10	68	74	74	-6	0
11	78	84	86	-5	2
12	74	80	81	-6	1
13	71	76	76	-6	0
14	78	82	85	-4	3
15	74	79	80	-5	1
16	70	75	75	-5	0
17	89	91	96	-2	5
18	86	91	95	-4	4
19	89	90	94	-1	4
20	84	89	93	-5	4
21	85	88	92	-4	4
22	85	88	93	-3	5
23	84	87	92	-4	5
24	84	87	91	-3	4
25	83	86	90	-3	4
26	82	85	89	-3	4
27	86	90	95	-4	5
28	89	90	94	-1	4
29	84	89	93	-5	4
30	86	88	92	-2	4
31	83	88	91	-5	3
32	86	89	94	-3	5
33	84	89	93	-4	4
34	83	88	92	-4	4
35	83	87	91	-4	4
36	82	86	90	-4	4
37	72	77	76	-4	-1
38	67	74	72	-7	-2
39	64	70	67	-6	-3
40	59	67	62	-8	-5
41	68	73	73	-5	0
42	65	71	69	-6	-2
43	61	67	64	-6	-3
44	56	63	59	-7	-4
45	69	76	75	-6	-1
46	69	72	71	-3	-1
47	67	68	66	-1	-2
48	61	64	61	-3	-3
49	58	74	74	-7	0
50	68	71	70	-3	-1
51	65	67	65	-3	-2
52	61	64	60	-3	-4

Tabela G.7 - Quantificação por XRD das misturas após moagem de 2,5 minutos.

Mistura	C3S	C2S	C3A	C3A	C4AF	Cal	Periclase	Quartzo	Gesso	Calcite	Dolomite	Portlandite	% Calcário XRD	% Calcário Real	% Calcário Obtido	% Gesso XRD	% Gesso Real	% Gesso Obtido	Clinker XRD	Total
Clinker	55,10	18,70	2,84	0,00	11,18	0,85	1,11	0,29	4,85	4,89	0,18	-	5,0	-	-	5,3	-	-	90	Total
17	55,63	17,19	3,06	0,00	11,43	0,69	0,89	0,79	2,04	6,56	1,31	0,41	6,6	4,7	1,9	4,6	5,1	0,6	89	98
19	56,44	16,03	3,15	0,18	10,59	0,71	1,06	0,92	2,18	7,77	0,88	0,1	7,8	4,6	3,2	4,1	5,0	0,9	88	97
28	57,45	14,93	3,34	0,00	10,66	0,73	1,04	0,69	2,25	7,85	0,93	0,13	7,9	4,6	3,3	4,0	5,0	1,0	88	97
30	54,04	17,05	3,25	0,00	10,63	0,68	1,13	0,86	2,40	8,66	1,05	0,24	8,7	4,5	4,2	4,6	4,9	0,3	87	96

Tabela G.8 – Quantificação por XRD das misturas realizadas com filler.

Mistura	C3S	C2S	C3A	C3A	C4AF	Cal	Periclase	Quartzo	Gesso	Calcite	Dolomite	% Filler XRD	% Filler Real	% Filler Obtido	% Gesso XRD	% Gesso Real	% Gesso Obtido	Clinker XRD	Total
Clinker	55,10	18,70	2,84	0,00	11,18	0,85	1,11	0,29	4,85	4,89	0,18	5,0	-	-	5,3	-	-	90	Total
37	40,86	13,82	2,14	0,24	8,83	0,48	1,09	0,72	5,84	25,62	0,34	25,6	3,7	22	6,9	4,0	3	67	92
38	38,50	13,37	1,61	0,48	8,65	0,51	1,14	0,75	5,77	29,03	0,21	29,0	3,5	26	6,7	3,8	3	64	93
39	37,28	13,03	1,72	0,04	7,36	0,42	1,05	0,95	5,71	32,26	0,18	32,3	3,3	29	6,8	3,6	3	61	93
40	34,18	11,65	1,40	0,21	7,66	0,44	0,69	0,91	5,38	37,28	0,20	37,3	3,0	34	6,5	3,3	3	56	94
41	40,02	13,91	1,82	0,36	8,82	0,52	1,16	1,02	7,93	24,18	0,25	24,2	3,6	21	9,2	3,9	5	67	93
42	36,93	13,39	1,72	0,36	8,50	0,46	1,36	1,37	7,79	27,91	0,20	27,9	3,4	25	9,4	3,7	6	63	93
43	36,09	11,53	1,44	0,40	7,71	0,47	1,06	1,03	7,90	32,17	0,21	32,2	3,1	29	9,1	3,4	6	59	93
44	32,93	10,92	1,50	0,30	7,52	0,51	1,03	0,73	7,83	36,54	0,19	36,5	2,9	34	8,8	3,1	6	55	94
45	40,90	13,87	1,32	0,62	8,61	0,60	1,23	0,83	6,54	25,26	0,21	25,3	3,7	22	7,6	4,0	4	67	92
46	38,22	13,92	1,79	0,24	8,65	0,36	1,11	0,85	6,50	28,18	0,20	28,2	3,5	25	7,6	3,8	4	64	93
47	36,03	12,67	1,68	0,27	7,44	0,53	0,81	0,66	6,12	33,54	0,24	33,5	3,2	30	7,0	3,5	4	59	93
48	33,43	10,68	1,75	0,56	6,98	0,46	1,15	0,92	6,34	37,50	0,23	37,5	3,0	35	7,5	3,2	4	55	94
49	40,13	13,63	1,57	0,67	8,71	0,52	1,09	0,71	7,37	25,32	0,28	25,3	3,6	22	8,4	3,9	4	66	92
50	38,60	12,90	1,85	0,34	8,52	0,42	0,89	0,91	6,87	28,41	0,26	28,4	3,4	25	8,0	3,7	4	64	93
51	36,34	11,53	1,57	0,50	7,49	0,55	1,12	1,19	6,67	32,78	0,27	32,8	3,2	30	8,1	3,5	5	59	93
52	32,98	11,44	1,51	0,47	6,81	0,38	0,84	1,27	6,55	37,22	0,52	37,2	2,9	34	8,3	3,2	5	54	94

H.

Tabela H.1 - Comparação dos cimentos analisados através dos constituintes de 2014/2015 no CEM I 42,5 R.

CEM I 42,5 R				
Nº LIMS	% Adições calcárias	% Adições siliciosas	% Clinquer	% Escórias
36 782	5	0	95	0
37 179	4	0	97	0
38 108	5	0	95	0
38 777	4	1	95	0
39 021	4	0	96	0
40 359	4	0	96	0
41 536	5	0	95	0
41 855	5	0	95	0
42 790	4	0	96	0
43 169	5	0	95	0
44 199	0	3	97	0
44 460	5	0	95	0
45 788	5	0	95	0
46 100	5	0	95	0
46 774	4	0	96	0
48 514	6	0	94	0
49 605	6	0	94	0
Mínimo	0	0	94	0
Máximo	6	3	97	0

Tabela H.2 – Análise de XRD de um cimento do tipo I 42,5 R.

Nº LIMS	C3S	C2S (beta)	C3A	C4AF	Cal	Pericla se	Quartzo	K2SO4	Portlandite	Calcário Total	Gesso Total	Clinquer
36 782	56,8	16,3	3,9	10,9	1,4	0,5	0,4	0,0	0,2	5	5	90
37 179	58,2	16,4	3,6	11	0,9	0,5	0,4	0,0	0,3	4	5	91
38 108	58,0	15,4	3,6	10,7	1,6	0,8	0,9	0,0	0,2	5	3	91
38 777	58,2	17,0	3,6	11,0	1,2	0,8	0,5	0,0	0,3	4	4	93
39 021	60,8	16,0	3,3	12,0	0,5	0,6	0,5	0,3	0,2	3	3	94
40 359	63,2	12,3	4,3	9,8	1,0	0,7	0,6	0,0	0,2	4	4	92
41 536	58,4	15	3,0	10,9	1,0	0,8	0,4	0,0	0,1	4	5	90
41 855	60,3	13,8	3,9	10,1	1,3	0,8	0,4	0,0	0,0	5	5	91
42 790	58,6	16,9	4,0	9,4	1,1	0,9	0,3	0,0	0,3	4	4	92
43 169	58,8	15,1	4,1	10,9	1,4	0,8	0,4	0,0	0,2	5	4	92
44 199	57,1	17,3	3,5	11,7	1,7	1,1	0,5	0,0	0,0	1	5	93
44 460	59,1	16,2	3,6	9,7	1,2	0,8	0,3	0,0	0,3	4	5	91
45 788	59,1	15,4	3,9	10,9	1,2	0,6	0,4	0,0	0,2	4	4	92
46 100	60,0	15,2	4,0	9,7	1,4	0,8	0,5	0,0	0,1	5	4	92
46 774	56,4	17,1	4,0	9,6	1,3	0,8	0,4	0,0	0,2	4	6	90
48 514	59,3	15,7	3,5	10,5	1,8	0,8	0,5	0,0	0,0	5	3	92
49 605	60,0	15,5	4,2	10,5	0,6	0,6	0,3	0,0	1,1	4	4	93
Mínimo	56	12	3	9	1	1	0	0	0	1	3	90
Máximo	63	17	4	12	2	1	1	0	1	5	6	94

Tabela H.3 - Comparação dos cimentos analisados através dos constituintes de 2014/2015 no CEM I 52,5 R.

CEM I 52,5 R				
Nº LIMS	% Adições calcárias	% Adições siliciosas	% Clinquer	% Escórias
37 178	0	4	96	0
38 053	0	2	99	0
38 601	0	3	97	0
39 020	0	2	98	0
40 358	0	0	100	0
41 535	0	2	98	0
41 854	0	5	96	0
42 762	0	0	100	0
43 168	0	3	97	0
44 292	0	0	100	0
44 459	0	0	100	0
45 768	0	0	100	0
46 099	0	0	100	0
47 569	0	0	100	0
48 513	0	4	96	0
49 604	0	0	100	0
Mínimo	0	0	96	0
Máximo	0	5	100	0

Tabela H.4 - Análise de XRD de um cimento do tipo I 52,5 R.

Nº LIMS	C3S	C2S (beta)	C3A	C4AF	CaO lv	MgO lv	Quartz o	K2SO4	Portlan dite	Calcári o Total	Gesso Total	Clinqu er
37 178	61,0	15,3	3,8	12,1	1,1	0,3	0,7	0,0	0,1	2	4	94
38 053	61,1	15,9	3,5	12,2	1,5	0,8	0,5	0,0	0,2	1	3	96
38 601	61,2	14,9	3,8	11,6	1,6	0,6	0,4	0,0	0,6	2	4	95
39 020	61,8	16,3	3,9	12,7	0,5	0,4	0,5	0,2	0,5	1	3	97
40 358	64,8	13,0	3,6	11,0	0,6	0,6	1,2	0,0	0,1	1	4	95
41 535	62,3	15,4	4,3	11,3	0,8	0,5	0,5	0,0	0,3	1	4	95
41 854	59,0	18,6	3,9	10,4	1,0	0,4	0,5	0,0	0,3	1	5	94
42 762	59,6	17,7	4,4	10,6	0,7	0,5	0,5	0,0	0,7	1	5	95
43 168	58,8	17	4,5	9,9	1,3	0,6	0,8	0,0	0,8	1	5	94
44 292	60,1	17,1	3,0	11,7	0,7	0,6	0,3	0,0	0,2	1	4	94
44 459	59,5	17,5	3,2	11,8	0,6	0,7	0,5	0,0	0,3	1	5	94
45 768	60,0	17,9	4,0	11,3	1,1	0,8	0,5	0,0	0,5	1	4	96
46 099	61,1	16,5	4,0	11,0	1,3	0,9	0,4	0,0	0,1	1	4	95
47 569	60,5	17,3	5,2	10,2	1,4	0,8	0,4	0,0	0,1	0	4	96
48 513	61,4	16,3	3,0	11,7	0,9	0,9	0,3	0,0	0,4	2	3	95
49 604	60,8	16,7	4,2	11,0	0,9	0,6	0,4	0,0	1,1	1	3	96
Mínim o	59	13	3	10	1	0	0	0	0	0	3	94
Máxim o	65	19	5	13	2	1	1	0	1	2	5	97

Tabela H.5 - Comparação dos cimentos analisados através dos constituintes de 2014/2015 no CEM II B-L 32,5 N.

CEM II B-L 32,5 N				
Nº LIMS	% Adições calcárias (C)	% Adições siliciosas (P)	% Clinquer (K)	% Escórias (L)
36 843	22	4	75	0
37 183	27	3	69	0
37 944	24	4	72	0
38 903	26	4	70	0
39 025	28	4	69	0
40 363	26	3	71	0
41 352	24	5	71	0
41 859	27	3	70	0
42 871	26	4	70	0
43 172	27	3	70	0
44 296	25	5	70	0
44 463	25	4	71	0
45 689	27	4	69	0
46 103	26	4	70	0
47 596	29	4	67	0
48 517	29	4	67	0
49 053	30	3	67	0
Mínimo	22	3	67	0
Máximo	30	5	75	0

Tabela H.6 - Análise de XRD de um cimento do tipo II B-L32,5 N.

	C3S	C2S (beta)	C3A	C4AF	CaO lv	MgO lv	Quartzo	K2SO4	Portlandite	Calcário Total	Gesso Total	Clinquer
36 843	47,2	12,7	2,3	8,6	0,6	0,8	1,1	0,2	0,1	23	3	74
37 183	42,2	11,3	2,8	7,4	0,5	0,5	0,9	0,0	0,4	31	3	66
37 944	42,4	12,6	1,3	8,4	0,6	0,7	1,0	0,0	0,6	27	5	68
38 903	42,1	10,9	1,8	7,6	0,5	0,7	1,0	0,0	0,1	30	5	65
39 025	43,6	12,0	2,5	8,1	0,1	0,8	1,1	0,8	0,3	27	4	69
40 363	43,0	10,3	3,2	6,7	0,6	0,8	1,0	0,4	1,3	27	4	67
41 352	44,0	11,2	3,1	7,1	0,5	0,7	1,0	0,1	0,4	26	5	68
41 859	39,8	12,6	2,5	6,5	0,5	0,5	1,6	0,3	0,2	30	5	65
42 871	39,8	12,0	2,4	6,6	0,4	0,7	0,9	0,2	0,2	30	5	63
43 172	42,2	10,9	2,2	7,3	0,3	0,6	0,7	0,3	0,2	29	6	65
44 296	42,8	13,9	3,5	7,5	0,0	0,7	1,5	1,1	1,1	24	3	72
44 463	42,0	12,6	2,8	7,0	0,7	0,6	0,8	0,3	0,2	26	6	67
45 689	39,6	11,9	2,8	6,5	0,6	0,7	1,1	0,5	0,3	32	4	64
46 103	40,7	12,2	2,6	7,2	0,6	0,7	0,9	0,6	0,2	29	5	66
47 596	40,8	9,6	3,1	6,1	1,0	1,1	1,1	0,5	0,6	32	3	64
48 517	39,4	11,7	2,1	7,0	0,1	0,7	0,8	0,3	0,2	32	4	62
49 053	37,0	13,0	2,6	6,6	0,4	1,1	0,7	0,3	0,9	33	4	63
Mínimo	37	10	1	6	0	1	1	0	0	23	3	62
Máximo	47	14	4	9	1	1	2	1	1	33	6	74

Tabela H.7 - Comparação dos cimentos analisados através dos constituintes de 2014/2015 no CEM II A-L 42,5 R.

CEM II A-L 42,5 R				
Nº LIMS	% Adições calcárias	% Adições siliciosas	% Clinquer	% Escórias
36 785	14	0	86	0
37 182	14	0	86	0
38 110	16	3	81	0
38 605	14	0	86	0
39 022	16	3	82	0
40 362	13	3	84	0
41 537	14	4	82	0
41 856	14	3	84	0
42 870	14	3	84	0
43 170	14	5	81	0
44 294	14	4	82	0
44 461	13	5	82	0
45 769	14	3	83	0
46 101	13	3	84	0
47 570	13	3	84	0
48 515	15	3	82	0
49 578	13	0	87	0
Mínimo	13	0	81	0
Máximo	16	5	87	0

Tabela H.8 - Análise de XRD de um cimento do tipo II A-L42,5 R.

Nº LIMS	C3S	C2S (beta)	C3A	C4AF	CaO lv	MgO lv	Quart zo	K2SO 4	Portla ndite	Calcá rio Total	Gesso Total	Clinq uer
36 785	52,0	12,8	3,4	9,5	0,6	0,4	0,6	0,0	0,1	17	4	79
37 182	51,3	13,4	3,3	9,6	0,5	0,6	0,5	0,0	0,3	17	4	80
38 110	49,1	15,4	2,5	10,2	0,8	0,7	0,9	0,0	0,3	16	4	80
38 605	52,8	13,3	3,0	10,1	0,7	0,8	0,4	0,0	0,3	15	4	81
39 022	53,7	13,1	3,2	10,0	0,3	0,9	0,7	0,6	0,2	14	3	83
40 362	51,4	15,9	4,0	7,7	0,6	0,7	1,1	0,1	0,4	14	4	82
41 537	54,7	11,9	3,0	9,1	0,6	0,6	0,6	0,0	0,1	15	5	81
41 856	52,6	13,5	3,0	9,1	0,7	0,6	1,0	0,0	0,7	13	5	81
42 870	49,1	17,9	3,7	8,5	0,5	0,6	0,9	0,0	0,3	14	4	82
43 170	52,0	14,8	3,3	9,2	0,7	0,5	0,7	0,2	0,1	15	4	82
44 294	51,5	15,0	3,1	9,3	0,5	0,7	0,7	0,0	0,3	16	3	81
44 461	52,6	15,3	2,9	9,7	0,6	0,8	0,9	0,0	0,5	11	5	83
45 769	48,6	17,1	3,7	8,8	0,6	0,8	0,9	0,2	0,2	14	4	81
46 101	51,2	15,1	3,7	9,2	1,3	0,8	0,6	0,0	0,1	14	4	82
47 570	51,1	13,7	3,3	8,0	1,1	1,0	0,8	0,3	0,0	15	5	79
48 515	50,8	12,7	3,4	9,2	1,4	1,0	0,6	0,2	0,2	16	3	80
49 578	51,9	14,5	4,8	9,0	0,8	0,8	0,6	0,0	0,5	14	3	83
Míni mo	49	12	3	8	0	0	0	0	0	11	3	79
Máxi mo	55	18	5	10	1	1	1	1	1	17	5	83

Tabela H.9 - Comparação dos cimentos analisados através dos constituintes de 2014/2015 no CEM II B-L 42,5 R.

CEM II B-L 42,5 R				
Nº LIMS	% Adições calcárias	% Adições siliciosas	% Clinquer	% Escórias
36 783	21	2	76	0
37 180	25	3	72	0
38 056	21	3	76	0
38 778	22	4	74	0
39 023	21	4	75	0
40 360	23	3	74	0
41 538	24	4	72	0
41 857	23	4	73	0
42 523	21	3	76	0
43 385	19	6	75	0
44 142	20	6	74	0
44 462	19	5	75	0
45 789	21	4	75	0
46 102	22	4	74	0
47 571	24	4	72	0
48 516	24	4	72	0
49 606	22	3	75	0
Mínimo	19	2	72	0
Máximo	25	6	76	0

Tabela H.10 - Análise de XRD de um cimento do tipo II B-L42,5 R.

Nº LIMS	C3S	C2S (beta)	C3A	C4AF	CaO lv	MgO lv	Quartzo	K2SO4	Portlandite	Calcário Total	Gesso Total	Clinquer
36 783	46,3	13,6	3,0	9,3	0,8	0,6	0,9	0,2	0,5	22	3	75
37 180	45,9	10,7	2,0	9,8	0,6	0,7	0,8	0,0	0,2	27	3	71
38 056	46,1	13,3	2,5	9,8	0,6	0,5	0,7	0,0	0,4	23	3	74
38 778	46,0	12,1	2,4	8,7	0,6	0,9	0,9	0,0	0,1	24	4	72
39 023	46,6	13,7	2,6	8,5	0,4	0,8	1,0	0,0	0,8	20	5	74
40 360	47,5	10,3	3,2	7,1	0,5	0,7	0,9	0,2	0,9	24	4	71
41 538	44,6	11,7	2,5	8,1	0,5	0,6	0,9	0,0	0,1	26	4	69
41 857	48,1	9,6	2,9	7,8	0,5	0,5	1,0	0,0	0	24	4	70
42 523	46,5	12,4	4,1	7,2	0,6	0,8	0,7	0,0	0,5	22	3	73
43 385	41,2	13,5	2,5	7,6	0,4	0,8	0,8	0,0	0,2	27	5	67
44 142	45,9	14,1	3,2	8,0	0,2	0,8	1,2	0,2	0,2	21	4	74
44 462	46,7	13,8	3,2	8,4	0,5	0,8	1,0	0,0	0,5	20	5	75
45 789	42,7	16,5	3,4	8,4	0,3	0,8	1,0	0,4	0,2	21	4	74
46 102	42,4	15,8	3,4	7,6	0,2	0,7	1,2	0,3	0,5	24	3	72
47 571	42,5	14,0	3,2	7,1	0,7	0,4	0,9	0,1	0,3	26	3	69
48 516	43,8	13,9	3,6	7,4	0,3	0,8	0,7	0,3	0,2	25	3	71
49 606	47,4	12,6	3,8	7,3	0,6	0,8	0,7	0,5	0,2	21	3	74
Mini mo	41	10	2	7	0	0	1	0	0	20	3	67
Máxi mo	48	17	4	10	1	1	1	1	1	27	5	75

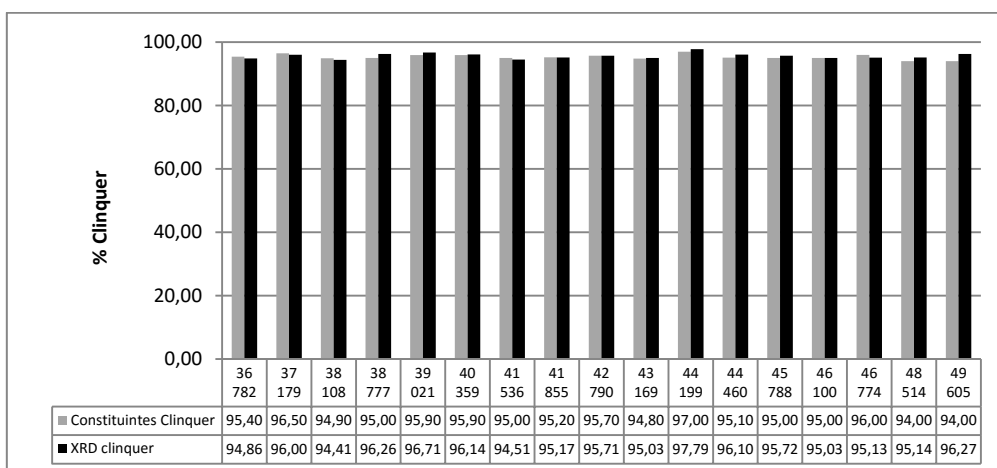


Figura H.1 - Clinker no CEM I 42,5 R.

Na Figura H.2 visualiza-se a variação relativa às adições calcárias no ensaio dos constituintes (adições calcárias + adições siliciosas) e a oscilação da quantificação por XRD no CEM I 42,5 R.

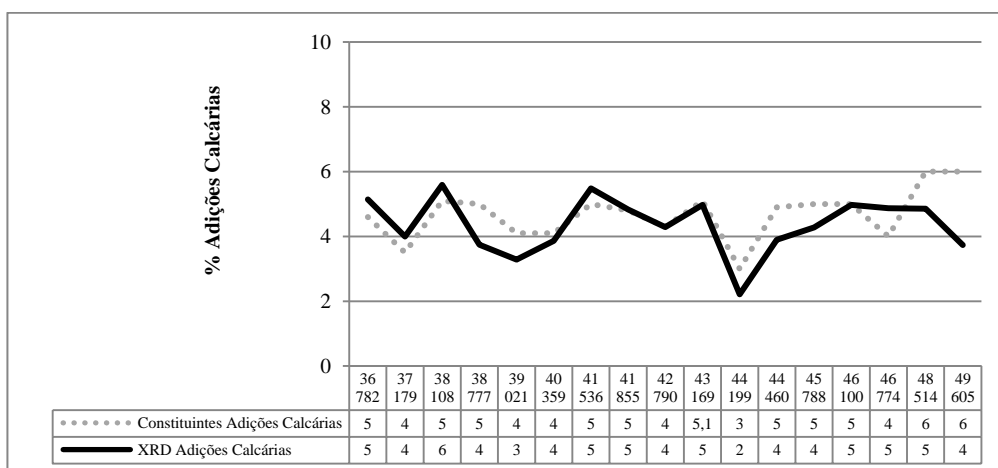


Figura H.2 - Adições calcárias no Clinker no CEM I 42,5 R

Pode ver-se ainda no Figura H.3 a variação do módulo entre o ensaio dos constituintes e o XRD. Verifica-se que os resultados apresentados em cada amostra se apresentam iguais em módulo.

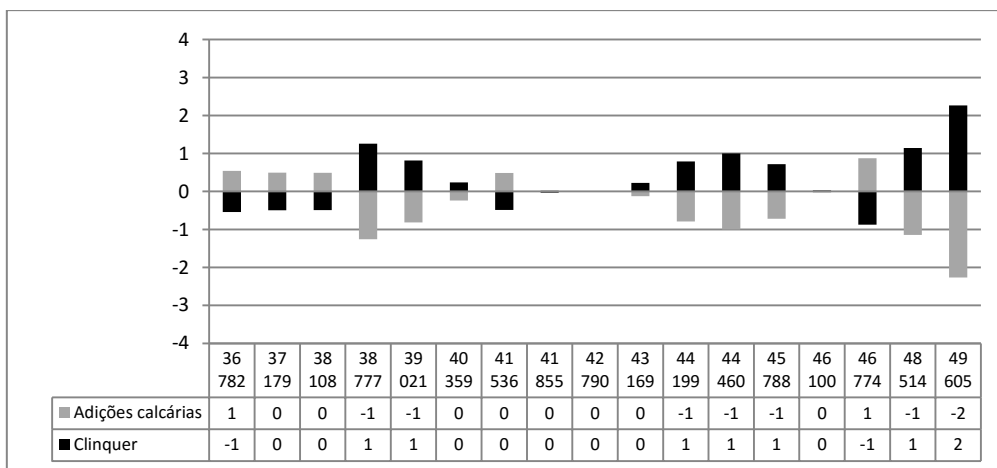


Figura H.3 - % de erro obtida entre XRD-Constituintes no CEM I 42,5 R.

Na Figura H.4 é possível visualizar a oscilação entre a % de clinker quantificada no ensaios dos constituintes e no XRD, para o CEM I 52,5 R.

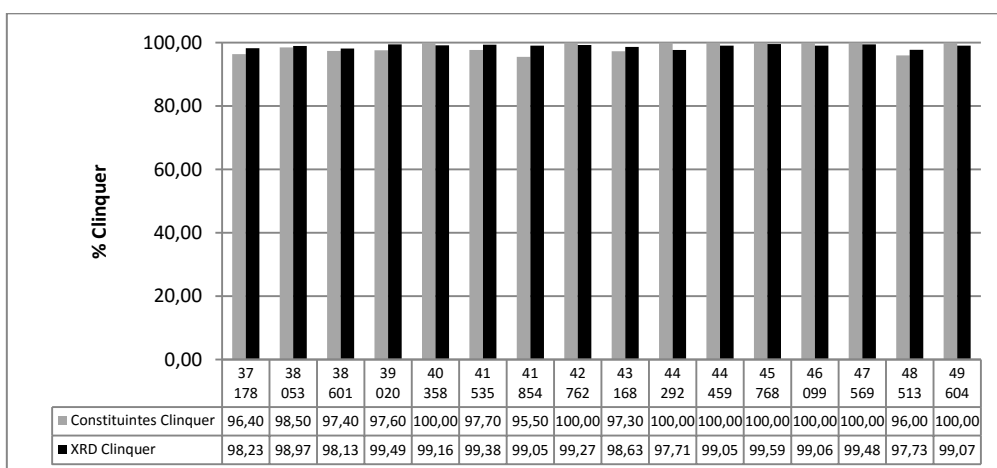


Figura H.4 - Clinker no CEM I 52,5 R.

Na Figura H.5 visualiza-se a variação relativa às adições calcárias no ensaio dos constituintes (adições calcárias + adições siliciosas) e a oscilação da quantificação por XRD no CEM I 52,5 R.

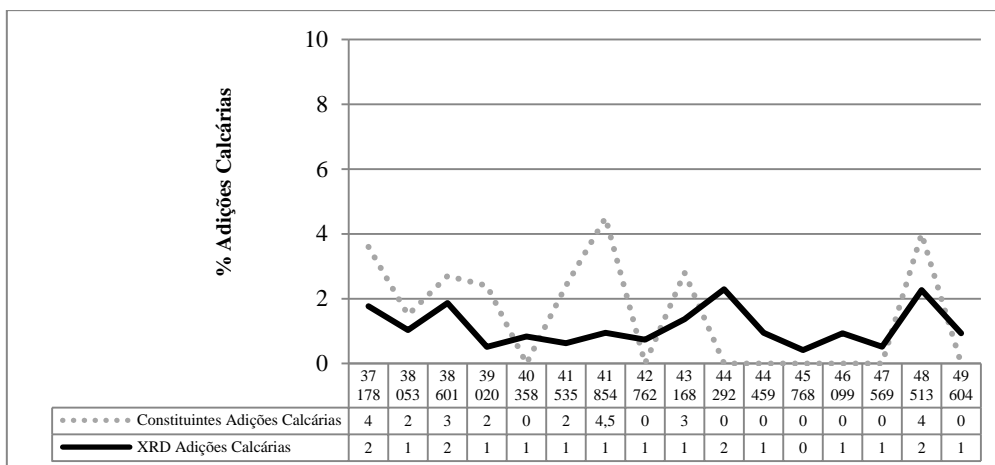


Figura H.5 - Adições Calcárias no CEM I 52,5 R.

Pode ver-se ainda na Figura H.6 variação do módulo entre o ensaio dos constituintes e o XRD. Verifica-se que os resultados apresentados em cada amostra se apresentam iguais em módulo.

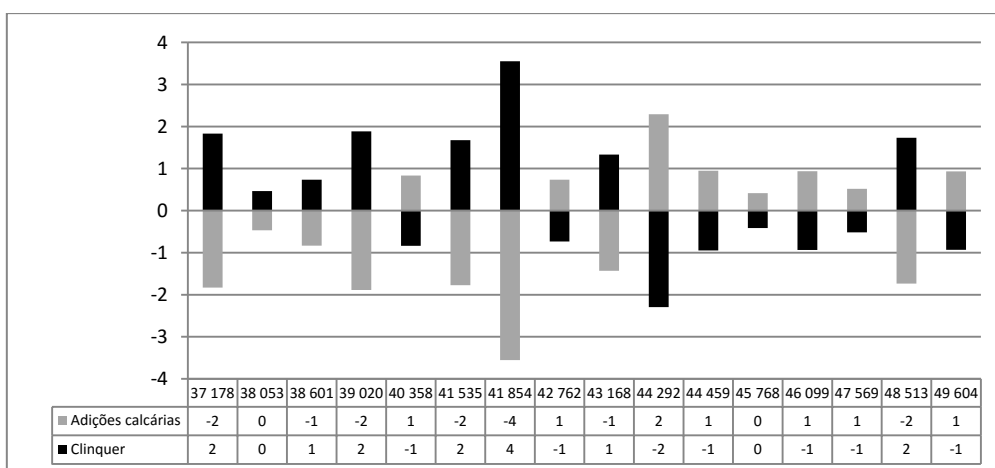


Figura H.6 - % de erro obtida entre XRD-Constituintes no CEM I 52,5 R.

Na Figura H.7 é possível visualizar a oscilação entre a % de clínquer quantificada no ensaios dos constituintes e no XRD, para o CEM II A-L 42,5 R.

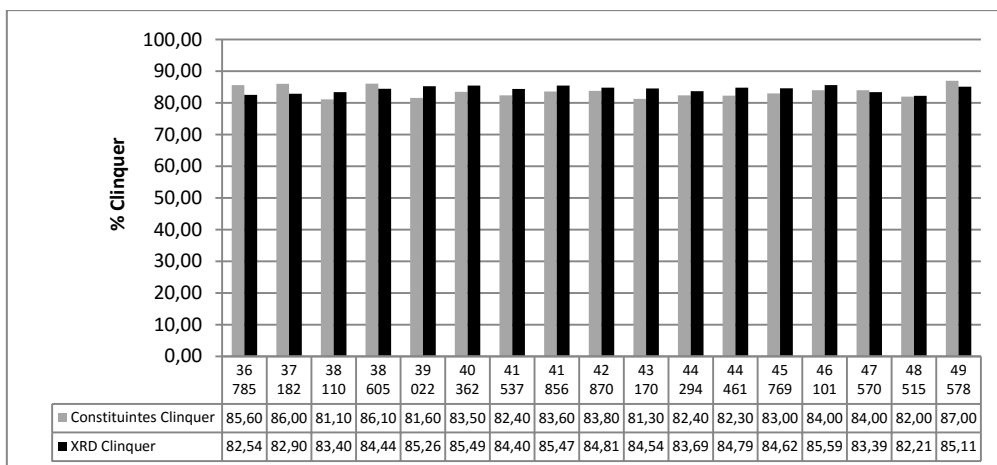


Figura H.7 - Clinker no CEM II A-L 42,5 R.

Na Figura H.8 visualiza-se a variação relativa às adições calcárias no ensaio dos constituintes (adições calcárias + adições siliciosas) e a oscilação da quantificação por XRD no CEM II A-L 42,5 R.

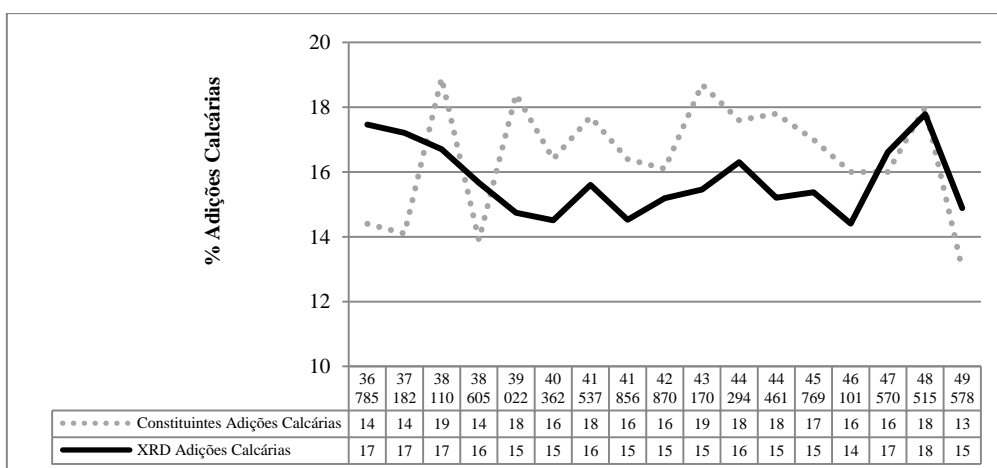


Figura H.8 - Adições Calcárias na CEM II A-L 42,5 R.

Pode ver-se ainda na Figura H.9 a variação do módulo entre o ensaio dos constituintes e o XRD. Verifica-se que os resultados apresentados em cada amostra se apresentam iguais em módulo.

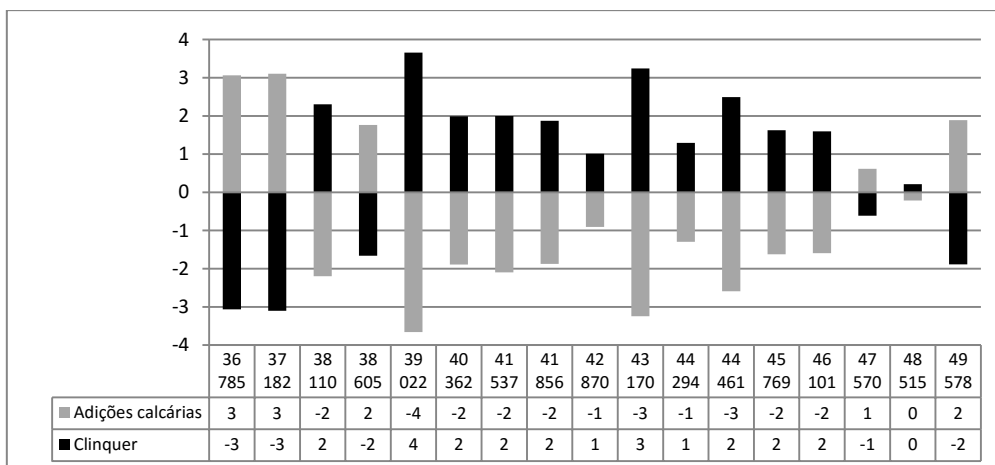


Figura H.9 - % de erro obtida entre XRD-Constituintes no CEM II A-L 42,5 R.

Na Figura H.10 é possível visualizar a oscilação entre a % de clinker quantificada no ensaios dos constituintes e no XRD, para o CEM II B-L 32,5 N.

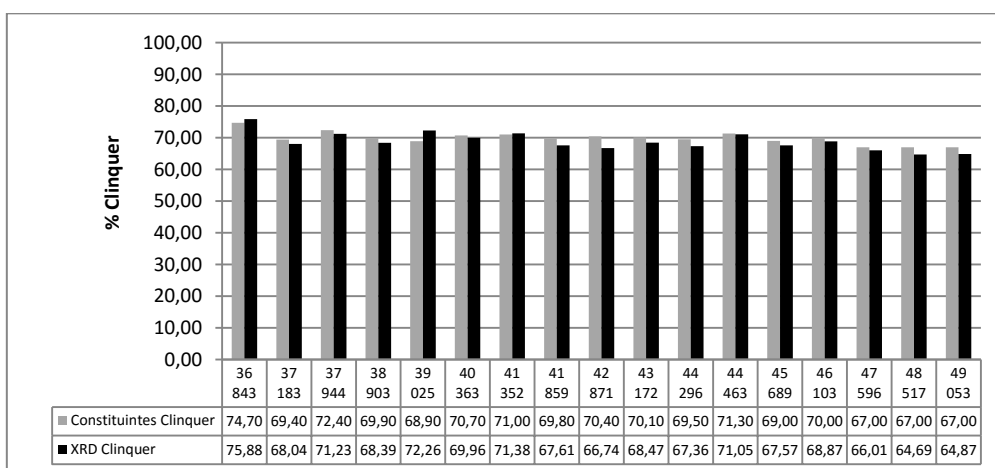


Figura H.10 - Clinker no CEM II B-L 32,5 N.

Na Figura H.11 visualiza-se a variação relativa às adições calcárias no ensaio dos constituintes (adições calcárias + adições siliciosas) e a oscilação da quantificação por XRD no CEM II B-L 32,5 N.

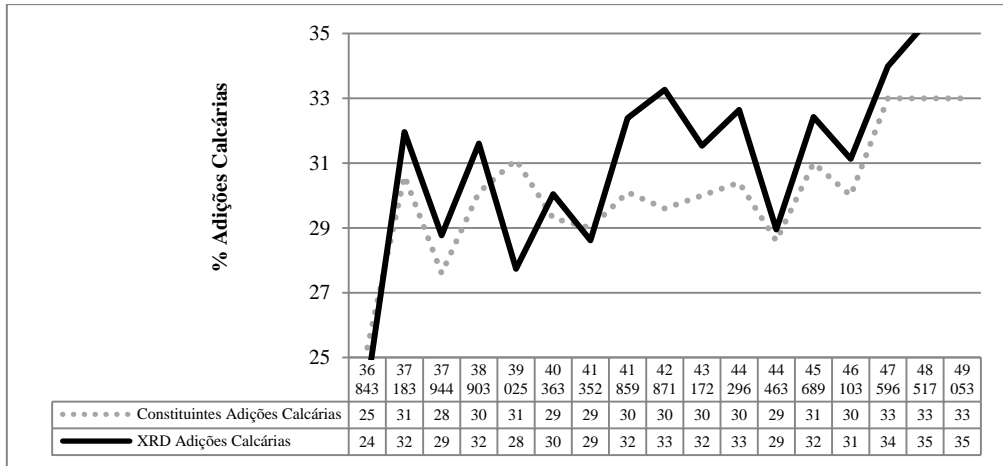


Figura H.11 - Adições Calcárias no CEM II B-L 32,5 N.

Pode ver-se ainda na Figura H.12 a variação do módulo entre o ensaio dos constituintes e o XRD. Verifica-se que os resultados apresentados em cada amostra se apresentam iguais em módulo.

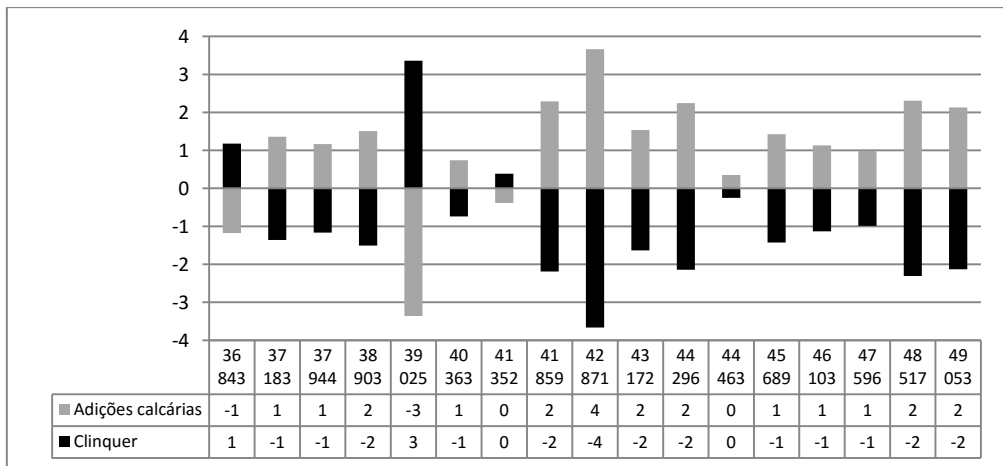


Figura H.12 - % de erro obtida entre XRD-Constituintes no CEM II B-L 32,5 N.

Na Figura H.13 é possível visualizar a oscilação entre a % de clínquer quantificada no ensaios dos constituintes e no XRD, para o CEM II B-L 42,5 R.

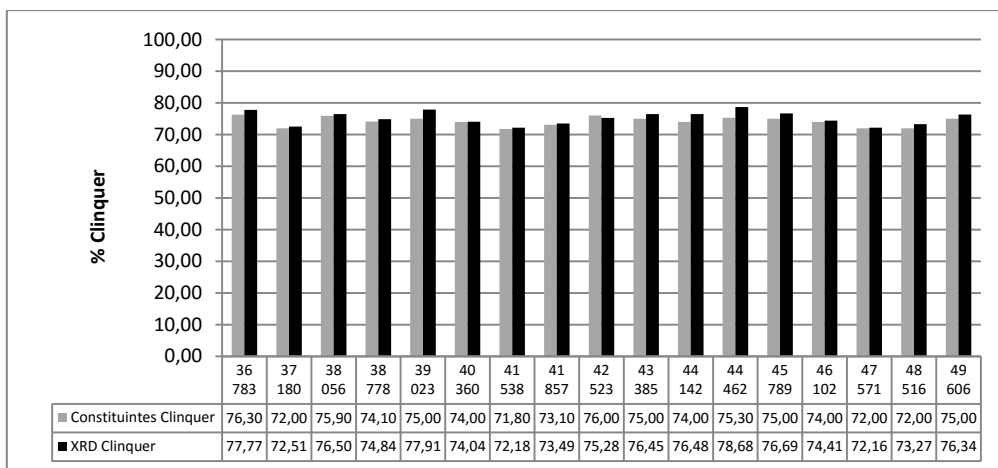


Figura H.13 - Clinquer no CEM II B-L 42,5 R.

Na Figura H.14 visualiza-se a variação relativa às adições calcárias no ensaio dos constituintes (adições calcárias + adições siliciosas) e a oscilação da quantificação por XRD no CEM II B-L 42,5 R.

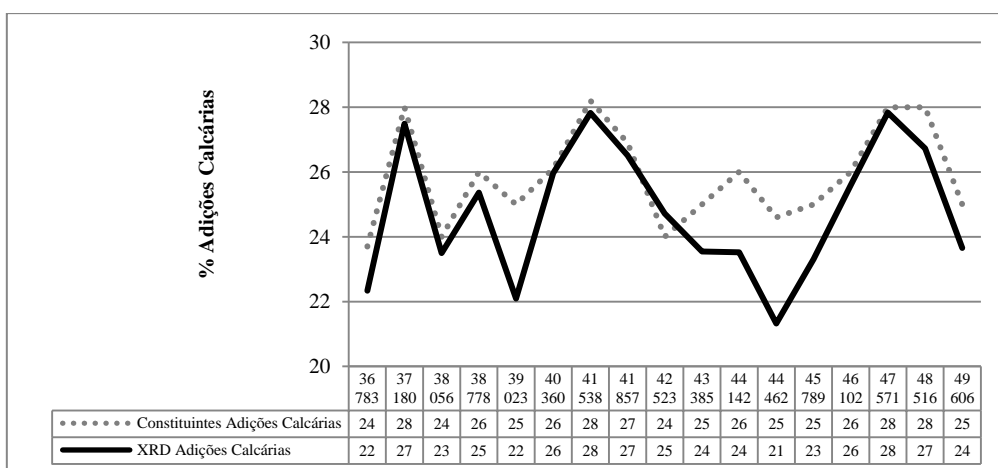


Figura H.14 - Adições Calcárias no CEM II B-L 42,5 R.

Pode ver-se ainda na Figura H.15 a variação do módulo entre o ensaio dos constituintes e o XRD. Verifica-se que os resultados apresentados em cada amostra se apresentam iguais em módulo.

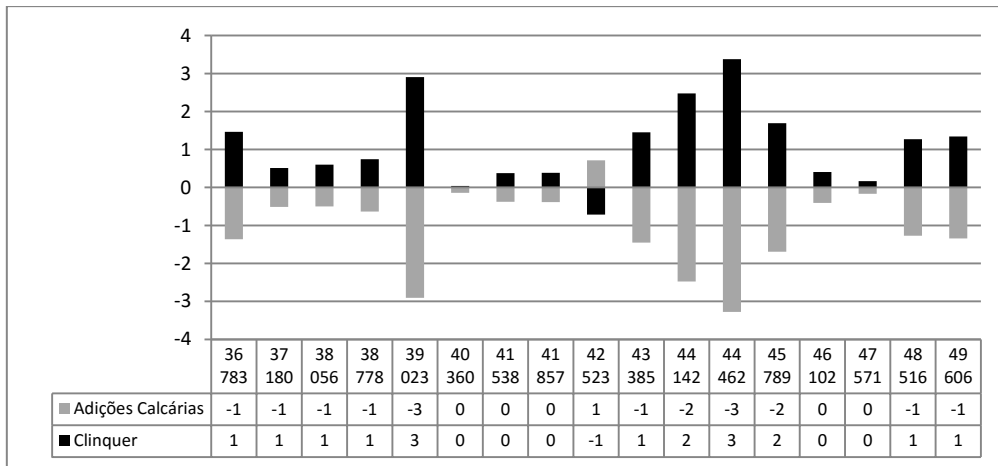


Figura H.15 - % de erro obtida entre XRD-Constituintes no CEM II B-L 42,5 R.