

## **A IMPORTÂNCIA DOS POLIMORFOS DO C<sub>3</sub>S NA ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES DE CLÍNQUERES PORTLAND: UM ESTUDO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X SÍNCROTRON E REFINAMENTO RIETVELD**

*The importance of C<sub>3</sub>S polymorphs in the quantitative phase analysis of Portland clinkers: A synchrotron X-ray diffraction and Rietveld refinement study*

**Paulo Ricardo de Matos**

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

**José da Silva Andrade Neto**

Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) | Laguna, Santa Catarina | jose.neto@udesc.br

**Rafael Dors Sakata**

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) | Seropédica, Rio de Janeiro | rafaelzakata@ufrj.br

**Erich David Rodríguez**

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

**Ana Paula Kirchheim**

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

### **Resumo**

*A análise quantitativa de fases Rietveld (AQFR) através da difração de raios X (DRX) de clínqueres/cimentos Portland (CPs) é de grande importância, tanto para pesquisas científicas quanto para o controle de produção da indústria. A presença de diversas fases (algumas delas apresentando polimorfismo) e a significativa sobreposição dos picos no padrão de difração tornam a AQFR de CPs uma tarefa complexa. Este trabalho investigou a importância de considerar diferentes polimorfos do C<sub>3</sub>S na AQFR de quatro CPs, sendo três cinza e um branco através de DRX síncrotron. Os resultados mostraram que os clínqueres cinza apresentaram os polimorfos M1 e M3, enquanto o clínquer branco apresentou os polimorfos M1 e T3. A acurácia da AQFR foi significativamente afetada ao usar apenas um ou ambos polimorfos apenas quando as quantidades dos polimorfos do C<sub>3</sub>S foi semelhante, levando a diferenças de até 5,8 m% no teor total de C<sub>3</sub>S e 4,8% no teor total de C<sub>2</sub>S. Do contrário, quando um dos polimorfos do C<sub>3</sub>S foi predominante (aqui, >73% do total de C<sub>3</sub>S), a inclusão de ambos na análise não levou a diferenças significativas nos resultados quantitativos.*

**Palavras-chave:** Clínquer Portland; DRX; C<sub>3</sub>S; Polimorfos, Síncrotron.

### **ABSTRACT**

*Rietveld quantitative phase analysis (RQPA) through X-ray diffraction (XRD) of clinkers/Portland cements (PCs) is of great importance, both for scientific research and for industrial production control. The presence of several phases (some of them showing polymorphism) and the significant overlapping of the peaks in the diffraction pattern make the RQPA of PCs a complex task. This work investigated the importance of considering different C<sub>3</sub>S polymorphs in the RQPA of four PCs, three gray and one white, through synchrotron XRD. The results showed that the gray clinkers presented the M1 and M3 polymorphs, while the white clinker presented the M1 and T3 polymorphs. The accuracy of the RQPA was significantly affected when using just one or both polymorphs only when the amounts of the C<sub>3</sub>S polymorphs were similar, leading to differences of up to 5.8 wt% in total C<sub>3</sub>S content and 4.8% in total C<sub>2</sub>S content. On the contrary, when one of the C<sub>3</sub>S polymorphs was predominant (here, >73% of total C<sub>3</sub>S), the inclusion of both in the analysis did not lead to significant differences in the quantitative results.*

**Keywords:** Portland clinker; XRD; C<sub>3</sub>S; Polymorphs, Synchrotron.

## 1 INTRODUÇÃO

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

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

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAIS

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

### 2.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISE DOS DADOS

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

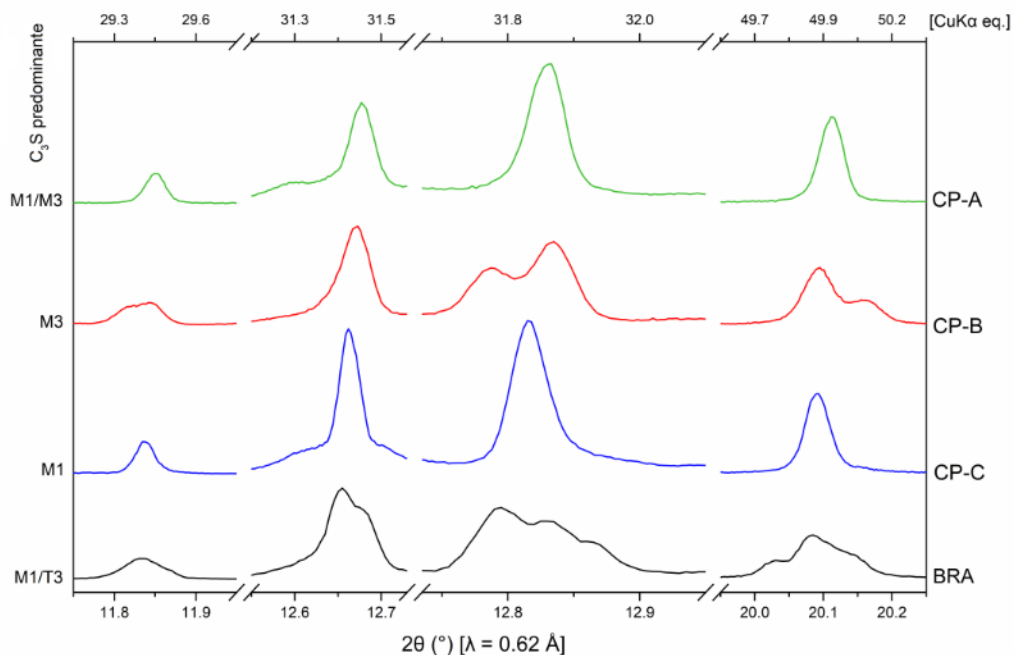
A análise quantitativa de fases foi realizada através do método de Rietveld (1967) usando o software TOPAS v5 (Bruker) e a base de dados ICSD. O perfil de linha foi modelado através do *fundamental parameters approach* (CHEARY; COELHO, 1992) Para contabilizar a contribuição instrumental, as seguintes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

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

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta intervalos selecionados dos clínqueres avaliados; a escala horizontal equivalente em  $CuK\alpha$  (usualmente empregada para DRX de cimento) também é apresentada para facilitar a compreensão. A predominância dos polimorfos do  $C_3S$ , conforme indicada na Figura 1, foi estabelecida com base na AQFR, apresentada posteriormente. A análise visual dos difratogramas (Figura 1) demonstra diferenças evidentes nos intervalos de  $11.75-11.95$ ,  $12.75-12.95$  e  $19.95-20.25^\circ 2\theta$  ( $\lambda = 0.62 \text{ \AA}$ ): o clínquer com  $C_3S$  majoritariamente M3 (CP-B) apresentou dois picos nas três janelas angulares mencionadas, enquanto os clínqueres CP-A (quantidades de  $C_3S$  M1 e M3 semelhantes) e CP-C ( $C_3S$  M1 predominante) apresentaram um único pico em cada uma nos intervalos angulares mencionados. Já o clínquer BRA (quantidades de  $C_3S$  M1 e T3 semelhantes) apresentou um pico alargado na primeira janela angular, dois picos em  $12.60-12.70^\circ 2\theta$ , três picos nos intervalos  $12.75-12.90$  e  $20.00-20.20^\circ 2\theta$ . Vale salientar que foi utilizada radiação síncrotron monocromática, e que a presença de picos adicionais não pode ser atribuída à comprimentos de onda "residuais", como  $K\alpha_2$  e  $K\beta$  ou mesmo os "satélites" da radiação  $K\alpha$ , como aferido na amostra de  $LaB_6$ .

**Figura 1:** Intervalos selecionados dos difratogramas dos clínqueres. Nota: escala horizontal em  $CuK\alpha$  equivalente para facilitar a compreensão.



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

CLÍNQUER	CP-B				CP-C			
	AMBOS		PREDOMINANTE (M3)		AMBOS		PREDOMINANTE (M1)	
$C_3S$ M1	17,4	(0,3)	-	-	44,2	(0,4)	60,8	(0,3)
$C_3S$ M3	54,0	(0,3)	71,5	(0,3)	16,1	(0,4)	-	-
<b>Total <math>C_3S</math></b>	<b>71,4</b>	<b>(0,3)</b>	<b>71,5</b>	<b>(0,3)</b>	<b>60,3</b>	<b>(0,4)</b>	<b>60,8</b>	<b>(0,3)</b>
$\beta$ - $C_2S$	5,6	(0,2)	6,1	(0,2)	22,6	(0,3)	22,4	(0,3)
$\alpha'$ - $C_2S$	-	-	-	-	0,3	(0,2)	0,2	(0,2)
<b>Total <math>C_2S</math></b>	<b>5,6</b>	<b>(0,2)</b>	<b>6,1</b>	<b>(0,2)</b>	<b>22,9</b>	<b>(0,3)</b>	<b>22,6</b>	<b>(0,3)</b>
$C_3A$ cúbico	1,5	(0,2)	1,2	(0,2)	3,0	(0,1)	3,1	(0,1)
$C_3A$ ortorrômbico	2,0	(0,2)	2,1	(0,2)	0,6	(0,1)	0,6	(0,2)
<b>Total <math>C_3A</math></b>	<b>3,4</b>	<b>(0,2)</b>	<b>3,4</b>	<b>(0,2)</b>	<b>3,7</b>	<b>(0,1)</b>	<b>3,7</b>	<b>(0,1)</b>
$C_4AF$	8,1	(0,2)	7,9	(0,2)	10,1	(0,2)	10,0	(0,2)
Periclásio	6,4	(0,1)	6,4	(0,1)	-	-	0,1	(0,0)
Outras <sup>(a)</sup>	5,1	(0,2)	4,7	(0,2)	3,0	(0,2)	2,8	(0,2)
<i>Rwp</i> (%)	11,5	-	12,6	-	11,5	-	12,3	-
$C_3S$ (M1/total)	0,24	-	-	-	0,73	-	-	-

<sup>(a)</sup>portlandita, aftitalita, goergeyita, singenita, katoita, arcanite.

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

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

CLÍNQUER	CP-A						BRA					
	Ambos		Predominante (M1)		Predominante (M3)		Ambos		Predominante (M1)		Predominante (M3)	
$C_3S$ M1	27,7	(0,4)	55,5	(0,3)	-	-	33,2	(0,3)	-	-	74,1	(0,5)
$C_3S$ M3*	25,1	(0,3)	-	-	49,7	(0,3)	38,1	(0,3)	68,5	(0,5)	-	-
<b>Total <math>C_3S</math></b>	<b>52,8</b>	<b>(0,3)</b>	<b>55,5</b>	<b>(0,3)</b>	<b>49,7</b>	<b>(0,3)</b>	<b>71,3</b>	<b>(0,3)</b>	<b>68,5</b>	<b>(0,5)</b>	<b>74,1</b>	<b>(0,5)</b>
$\beta$ - $C_2S$	19,8	(0,3)	18,8	(0,3)	21,8	(0,3)	17,8	(0,2)	19,1	(0,4)	14,8	(0,4)
$\alpha'$ - $C_2S$	3,0	(0,3)	1,7	(0,3)	3,4	(0,3)	1,0	(0,3)	1,4	(0,3)	1,0	(0,3)
<b>Total <math>C_2S</math></b>	<b>22,8</b>	<b>(0,3)</b>	<b>20,5</b>	<b>(0,3)</b>	<b>25,2</b>	<b>(0,3)</b>	<b>18,7</b>	<b>(0,3)</b>	<b>20,6</b>	<b>(0,3)</b>	<b>15,8</b>	<b>(0,4)</b>
$C_3A$ cúbico	1,0	(0,1)	1,4	(0,2)	1,1	(0,1)	7,2	(0,1)	7,2	(0,2)	6,8	(0,2)
$C_3A$ ortorrômbico	0,8	(0,2)	0,6	(0,2)	0,8	(0,2)	0,3	(0,1)	0,4	(0,2)	0,2	(0,2)
<b>Total <math>C_3A</math></b>	<b>1,8</b>	<b>(0,1)</b>	<b>2,0</b>	<b>(0,2)</b>	<b>1,9</b>	<b>(0,1)</b>	<b>7,5</b>	<b>(0,1)</b>	<b>7,6</b>	<b>(0,2)</b>	<b>7,0</b>	<b>(0,2)</b>
$C_4AF$	14,8	(0,2)	14,3	(0,3)	15,2	(0,3)	-	-	-	-	-	-
Periclásio	6,4	(0,1)	6,6	(0,1)	6,5	(0,1)	-	-	-	-	-	-
Outras <sup>(a)</sup>	1,4	(0,1)	1,1	(0,1)	1,5	(0,1)	2,5	(0,2)	3,3	(0,2)	3,1	(0,2)
$R_{wp}$ (%)	9,2	-	11,3	-	11,0	-	11,2	-	14,3	-	16,0	-
$C_3S$ (M1/total)	0,52	-	-	-	-	-	0,47	-	-	-	-	-

\*T3 para BRA; <sup>(a)</sup> portlandita, aftitalita, goergeyita, singenita, katoita, arcanite.

## 4 CONCLUSÃO

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

## 5 AGRADECIMENTOS

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

## REFERÊNCIAS

- ANDRADE NETO, José S. *et al.* Hydration of  $C_3S$  and Al-doped  $C_3S$  in the presence of gypsum. **Cement and Concrete Research**, v. 152, p. 106686, 2022.
- BISH, D. L.; HOWARD, S. A. Quantitative phase analysis using the Rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 21, n. 2, p. 86–91, 1988.

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

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

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

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