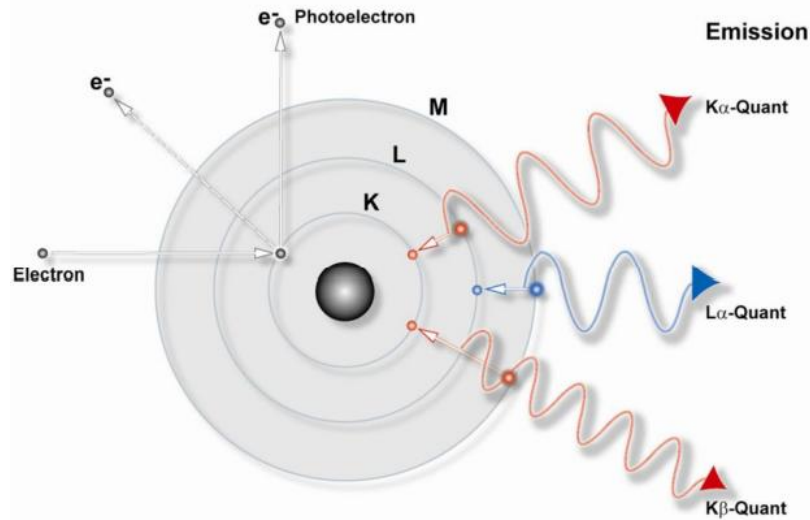




ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RX PARA A DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GESSO E CALCÁRIO NO CIMENTO

JORGE MANUEL DE ABREU BORGES

(Licenciado em Engenharia Mecânica)

Trabalho final de Mestrado para obtenção do grau de

Mestre em Engenharia da Qualidade e Ambiente

Orientadores:

Prof. Dr. João Miguel Alves da Silva

Eng^a. Ângela Apolinário

Júri:

Presidente- Prof. Dr. João Fernando Pereira Gomes

Vogal-Dr.^a. Cátia Isabel Da Silva Costa

Vogal-Prof. Dr. João Miguel Alves Da Silva

Outubro de 2023

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Administração da Cimpor pela oportunidade em realizar o trabalho nas suas instalações.

Ao Instituto Superior de Engenharia de Lisboa por proporcionar todas as condições para que este trabalho decorresse da melhor forma possível.

À Engenheira Ângela Apolinário e Engenheira Cristina Bispo, por toda a atenção e disponibilidade ao longo destes anos e ainda por todo o acompanhamento ao longo do trabalho.

Ao Professor Doutor João Silva e Professora Doutora Célia Maria Da Silva Fernandes agradeço a forma como se prontificaram a orientar e acompanhar a realização do trabalho.

Aos meus colegas da Cimpor, oficiais de fabricação, operadores de comando e chefias.

À minha família, agradeço a força transmitida ao longo destes anos, não foi fácil, mas com o vosso apoio tornaram este sonho numa realidade.

À minha namorada sempre presente e disponível, o apoio e a motivação que sempre me deu.

Resumo

A Cimpor utiliza atualmente um método de análise por fluorescência de raios X para determinar o teor de SO_3 , diretamente ligado ao teor de gesso (regulador de presa) do cimento e a determinação da perda ao fogo para determinar a quantidade de calcário que é necessário adicionar na fase de moagem do clínquer para obter o cimento com as características desejadas. Os métodos para a determinação destes teores, essencialmente o da perda ao fogo são morosos. O objetivo deste trabalho consiste em estudar a possibilidade de utilizar a análise de difração de raios X que também é realizada por rotina para inferir se é um método de análise confiável para a determinação da quantidade de gesso e calcário que será necessário adicionar ao clínquer na fase de moagem.

Palavras Chave: Fluorescência de RX, Difração de RX

Abstract

Cimpor currently uses an X-ray fluorescence analysis method to determine the SO_3 content, directly linked to the gypsum content (setting regulator) of the cement and the determination of loss on ignition to determine the amount of limestone that needs to be added in the clinker grinding process to obtain cement with the desired characteristics. The methods used to obtain these amounts, essentially loss on ignition, are time-consuming. The objective of this work is to study the possibility of using X-ray diffraction analysis, which is also performed routinely, to infer whether it is a reliable analysis method for

determining the amount of gypsum and limestone that will need to be added to the clinker in the grinding process

Keywords: XR Fluorescence, XR Diffraction

Acrónimos

CO₂-dióxido de carbono

DRX-difratómetro de RX

FRX-espectrómetro de fluorescência de RX

GEE-gases com efeito de estufa

G+B-teor do gesso presente no cimento na análise de difração

LCP-laboratório de controlo de processo

OPA-oferta pública de aquisição

OYAK-empresa turca Odu Yardimlasma Kurumu

P.F.- Perda ao fogo

SO₃-teor do gesso presente no cimento

TFM-trabalho fim de mestrado

Índice

Resumo.....	iii
Abstract.....	iii
Índice de Figuras.....	vii
Índice de Tabelas.....	viii
1 Motivação.....	1
2 Introdução.....	2
2.1 A Entidade de Acolhimento.....	2
2.2 O que é o cimento.....	5
2.3 Processo de produção.....	6
3 Métodos de análise.....	7
3.1 Preparação de pastilhas para análise no espectrómetro de fluorescência de RX (FRX) e difractómetro (DRX)-Modo manual.....	7
3.2 Preparação de pastilhas para análise no espectrómetro de fluorescência de RX (FRX) e difractómetro (DRX)- Modo automático.....	11
3.3 Determinação de perda ao fogo.....	13
3.4 Fluorescência de RX (FRX).....	15
3.5 Difração de RX (DRX).....	16
4 Metodologias.....	19
5 Análise do histórico de amostragem.....	21
6 Análise RR.....	23
7 Validação da correlação.....	26
8 Conclusões.....	28
9 Perspetivas Futuras.....	28
10 Bibliografia.....	30
11 Anexos.....	31

Índice de Figuras

Figura 1-Etapas da produção de cimento adaptado de [3].....	6
Figura 2-Exemplo de moinho de bolas varrido a ar, adaptado de [4]	7
Figura 3-Balança de precisão.....	8
Figura 4- Moinho de anéis.....	9
Figura 5- Prensa semiautomática.....	9
Figura 6-Anel de aço 51.5 mm diâmetro	10
Figura 7- Estrutura de exemplo da manipulação de amostras.[6]	12
Figura 8- locais para aparelhos [6].....	12
Figura 9-balança de precisão 0.0001g	13
Figura 10-Cadinho em porcelana.....	14
Figura 11-Mufla	14
Figura 12-Esquema de funcionamento de um difractometro [9].....	16
Figura 13-representação simplificada de geração de radiação característica [10]	17
Figura 14-Interferência da radiação [9]	18
Figura 15-Representação esquemática da Lei de Bragg [9]	18
Figura 16-Exemplo de um difractograma [9]	19
Figura 17-Carta de controlo X/MR Cem II/A-L 42.5R para a P.F.	22
Figura 18-Gráfico de dispersão dos valores do SO ₃ com o (G+B) dos 5 tipos de cimento.....	24
Figura 19-Gráfico de dispersão dos valores da P.F com a calcite dos 5 tipos de cimento.....	25
Figura 20-gráfico da correlação do G+B correlacionado com o valor do DRX .	27
Figura 21-gráfico da correlação da calcite correlacionada com o valor do DRX	28

Índice de Tabelas

Tabela 1-comparação valores anuais das leituras com os objetivos médios anuais para os 5 tipos de cimento.....	23
Tabela 2-Sumário de resultados do modelo de regressão linear para os valores de SO ₃ e (G+B)	24
Tabela 3-Resumo de resultados do modelo de regressão linear para os valores de P.Fogo e Calcite.....	25
Tabela 4-Valores obtidos no ensaio RR.....	26

1 Motivação

Ao fazer parte dos quadros da Cimpor desde 7/2/2002, fiz um percurso dentro da fábrica de Alhandra, sempre dentro da área da fabricação, secção de clínquer e cimento.

Iniciei a carreira como oficial de fabricação, função de vigilância de máquinas, recolha de amostras no local, limpezas inerentes ao processo de fabrico e acompanhamento de trabalhos de manutenção ou avarias no local.

Passados dois anos iniciei a formação para trabalhar no laboratório de controlo de processo, com as tarefas de realização de amostras e ensaios laboratoriais e acumulei mais essas funções no decorrer da categoria de oficial de fabricação.

Em 2009 fui selecionado para iniciar a formação como operador de comando centralizado, função de condução de máquinas por comando centralizado, em que a condução é ajustada aos valores das amostragens realizadas pelo laboratório de controlo de processo.

Em 2023 fui selecionado para desempenhar funções de coordenador de turno, função de coordenar a equipa para atingir os objetivos propostos e cumprir as normas de segurança.

Sendo a Qualidade uma prioridade da empresa e também minha, durante a minha carreira profissional, decidi aprofundar os meus conhecimentos e inscrever-me no Mestrado de Engenharia da Qualidade e Ambiente no Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.

Como finalista deste Mestrado, teria de escolher um tema para realizar o TFM dentro de 16, propostos pela instituição, e a hipótese de apresentar uma proposta de trabalho relacionada com a área da qualidade.

Sendo assim resolvi abordar a Sr.^a Engenheira Cristina Bispo (responsável pelo LCP e adjunta da diretora do serviço de fabricação) e a Sr.^a Engenheira

Ângela Apolinário (diretora do serviço de fabricação) e perguntar se havia algum trabalho que eu pudesse fazer e apresentar como proposta para o TFM. Foi sugerido este tema, o qual aceitei porque me apercebi da importância de obter resultados obtidos de diferentes métodos de análise, ter os resultados das amostras o mais breve possível com vista a simplificar o procedimento laboratorial ao substituir um ensaio físico por uma leitura de uma pastilha para assim obter melhores resultados. Ao estar diretamente envolvido/comprometido com todas as funções existentes ao nível da área de fabricação foi com grande satisfação e realização que fiz este trabalho

O trabalho foi feito depois do meu horário de trabalho e por vezes em dias de folga, o que permitiu o contacto com colegas de outras equipas e enriqueceu os meus conhecimentos ao nível da prática na amostragem e das dificuldades encontradas no laboratório de controlo de processo.

2 Introdução

2.1 A ENTIDADE DE ACOLHIMENTO

A primeira fábrica de cimento integrada construída em Portugal em 1894 foi a fábrica "Cimentos Tejo", que veio a ser a Cimpor Alhandra muitos anos mais tarde. Com mais de um século de existência, esta instalação está localizada na vila de Alhandra e tornou-se uma referência na história da Cimpor. Iniciou as suas operações regulares com uma capacidade de 6.000 toneladas de cimento por ano. [1]

A Cimpor existe desde 1976 com a integração das empresas nacionalizadas em 1975: Empresa de cimentos de Leiria, Cimentos Tejo, Cinorte, Companhia de carvões do Cabo Mondego e Sagres. [2]

Em 1977 é inaugurado o forno em Alhandra com capacidade de produção de 1,2 milhões de toneladas. [2]

Em 1978 é adjudicada á Polysius a 3ª linha de produção em Souselas, o que significa o aumento da capacidade produtiva em um milhão de toneladas por ano. [2]

Em 1983 depois de um grande ciclo de investimentos a cimpor atinge a produção de seis milhões de toneladas por ano. [2]

Em 1984 são criadas a Cimentos Madeira, em que a Cimpor participa com 42,9% e a Cimentaçor-cimentos dos Açores, em que a Cimpor detém 60% do capital. [2]

Em 1990 o governo decide criar uma nova empresa, com os centros de produção da Cimpor da Maceira e Pataias, que representa 1,250 milhões de toneladas. [2]

Em 1992 a cimpor anuncia uma OPA sobre a totalidade do capital da Corporacion Noroeste e a Cimentos Cosmos. [2]

Em 1993 é o primeiro ano que a cimpor funciona no mercado nacional com apenas três fábricas, em vez das cinco que foi fundada. [2]

Em 1994 decorre a primeira fase da privatização da cimpor, com a alienação de 20% do seu capital social. [2]

Em 1996 o estado aliena mais 45% do capital da cimpor. Ficando apenas com uma golden share de 10%. [2]

Em 1997 a Cimpor depois de várias aquisições, fica com uma quota de mercado de 5% no Brasil e torna-se uma das seis maiores empresas cimenteiras. [2]

Em 1998 a Cimpor compra 98% da tunisina Societé dês ciments de Jbel Oust com uma capacidade de 1,2 milhões de toneladas. [2]

Em 1999 a Cimpor alia-se à Votorantim, para comprar a Southdown, que tinha 12 fábricas espalhadas pelos Estados Unidos, negócio que viria a fracassar. [2]

Em 2000 depois de encerrado o mercado a Secil, em concertação com a Holderbank, anuncia uma OPA sobre a Cimpor. [2]

Em 2001 atinge-se o recorde de vendas de cimento de 11,250 milhões de toneladas correspondentes a um consumo per capita dos mais elevados da Europa. [2]

Em 2003 é criado na união europeia, um regime de comércio intracomunitário de licenças de emissão de GEE. [2]

Em 2004 a Cimpor compra 49% da Nova Cimangola, por 67 milhões de dólares, que vendeu, devido á pressão do governo de Angola, em 2006 por 76 milhões de dólares.[2]

Em 2006 a Cimpor dá os primeiros passos na china com a aquisição de 60% do capital social de uma cimenteira. [2]

Em 2008 a Cimpor vende, pela primeira vez, licenças de emissão ou troca licenças de emissão de CO₂ por certificados de redução de emissões. [2]

Em 2009 surge o anúncio de uma OPA lançada pela empresa brasileira, Companhia Siderúrgica Nacional, que acabou por falhar.[2]

Em 2010 a Cimpor está entre os dez maiores produtores internacionais de cimentos a nível mundial, se excluir as empresas chinesas. [2]

Em 2011 as receitas totais atingem o maior valor da história da empresa 2 275 milhões de euros. [2]

Em 2012 o grupo Camargo Corrêa passa a deter 72,84% e a Votorantim Cimentos 21,20% da Cimpor. [2]

Em 2013 o consumo de cimento é de 2,7 milhões de toneladas, menos 23% do que em 2012; as exportações crescem 75% de 1,5 milhões de toneladas para os 2,5 milhões de toneladas. [2]

Em 2014 o mercado interno de Portugal desce para o mínimo histórico de 2,444 milhões de toneladas, número inferior ao consumo registado em 1971. [2]

Em 2016 a Cimpor tinha capitais próprios negativos de 409 milhões de euros. [2]

Em 2017 a Cimpor decide em Assembleia-geral a saída de bolsa, com a aprovação da perda da qualidade de sociedade aberta. [2]

Em 2018 a empresa turca Odu Yardimlasma Kurumu (OYAK) compra á Intercement as operações em Portugal e Cabo Verde.[2]

Em 2021 iniciou os investimentos em energia fotovoltaica com instalações de 1 MW nas fabricas de Loulé, Alhandra e Souselas. [2]

Presentemente a Cimpor faz parte do Grupo OYAK, o primeiro e maior fundo de pensões profissionais suplementares, com 127 subsidiárias e mais de 36.500 colaboradores em 24 países e seis continentes. [1]

Como líder no sector do cimento em Portugal e Cabo Verde, a Cimpor produz cimento, betão pronto, agregados e argamassa seca, e está envolvida na distribuição e vendas de cimento. A Cimpor faz parte da CIMPOR Global Holdings, BV, uma holding com operações de cimento em Portugal, Turquia, Roménia e África Ocidental. [1]

Este trabalho foi realizado na fábrica de Alhandra, no laboratório de controlo de processo. Este laboratório funciona em regime de laboração contínua e tem como função, o acompanhamento do controlo do processo de produção de cimento, através de amostragens automáticas ou manuais com frequências programadas ou pontuais consoante o período de marcha dos equipamentos e os valores obtidos durante a produção.

2.2 O QUE É O CIMENTO

É um ligante hidráulico, isto é, um material inorgânico finamente moído que, quando misturado com água, forma uma pasta que faz presa e endurece devido a reações e processos de hidratação e que, depois do endurecimento, conserva a sua resistência mecânica e estabilidade mesmo debaixo de água.[3]

É produzido a partir da moagem de um produto artificial, com gesso e filler, esse produto artificial é obtido através da cozedura a elevadas temperaturas de

uma mistura rigorosamente especificada de matérias-primas, sendo composto por silicatos e aluminatos de cálcio (clínquer). [3]

2.3 PROCESSO DE PRODUÇÃO

Na figura 1 está representado o processo com as etapas de produção da matéria-prima (clínquer) até ao produto final (cimento).

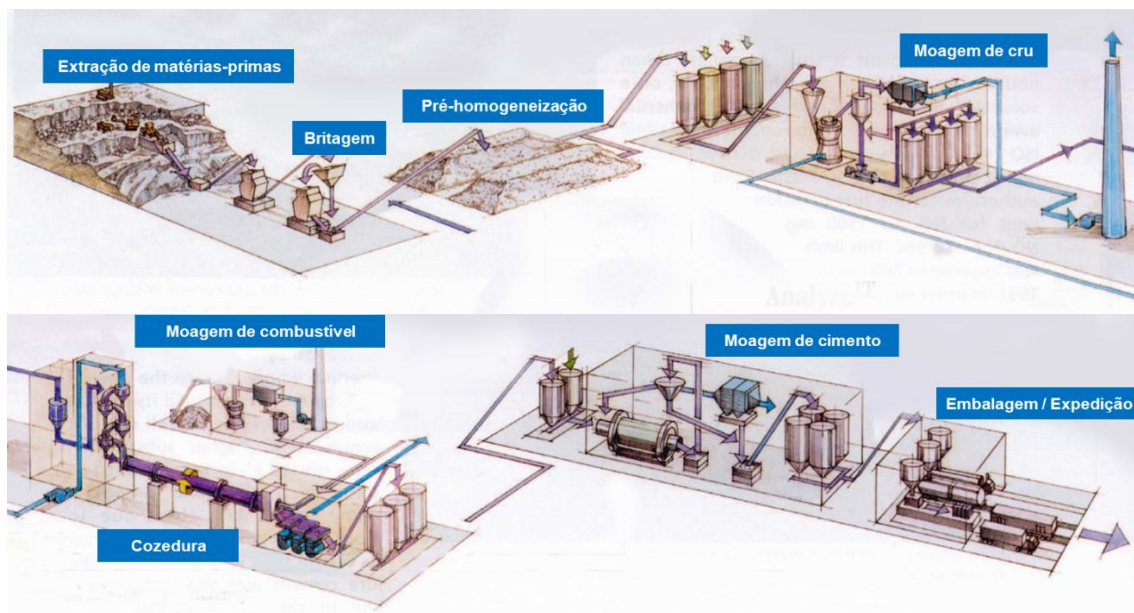


Figura 1-Etapas da produção de cimento adaptado de [3]

O clínquer é moído em moinhos de bolas como representado na figura 2 juntamente com gesso e filler com as percentagens e a finura estipuladas pela norma EN-197-1:2011, para cada tipo de cimento pretendido.

O clínquer, gesso e filler entram para dentro do moinho na conduta de alimentação e são arrastados pela corrente gasosa, criada por um ventilador para dentro do moinho, passando por duas câmaras de moagem, a primeira para moer os materiais mais grossos e a segunda de afinação. Na virola do moinho estão aparafusadas placas levantadoras que facilitam a elevação dos corpos moentes para a moagem dos grossos (1ª camara) e placas classificadoras que mantêm os corpos moentes distribuídos pelo seu diâmetro dentro do moinho na moagem fina (2ª camara). À saída o produto é arrastado pela corrente gasosa, passa num separador, que separa os finos dos grossos e

num filtro de mangas onde é captado o produto final e encaminhado para o silo de destino por caleiras porosas de transporte.

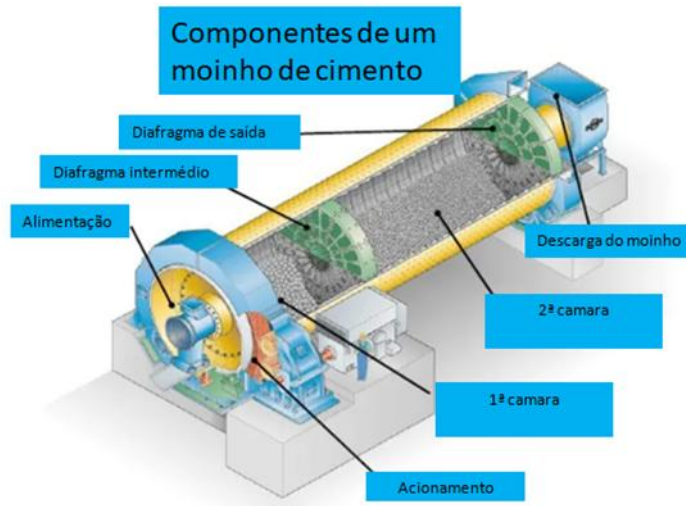


Figura 2-Exemplo de moinho de bolas varrido a ar, adaptado de [4]

3 Métodos de análise

3.1 PREPARAÇÃO DE PASTILHAS PARA ANÁLISE NO ESPECTRÓMETRO DE FLUORESCÊNCIA DE RX (FRX) E DIFRACTÓMETRO (DRX)-MODO MANUAL

Princípio

As amostras para serem analisadas no FRX e DRX devem ser preparadas por moagem e prensagem.[5]

A moagem permite reduzir as partículas da amostra à dimensão máxima de 15 μm . [5]

A superfície da pastilha deverá ser a mais plana e homogênea possível, para a análise ser fiável.[5]

É utilizada celulose para facilitar a moagem, no caso da preparação de amostras de cimento, antes da prensagem do material.[5]

Reagentes

Celulose em pó (aditivo de moagem).[5]

Aparelhos e Acessórios

Balança com capacidade de 1200 g e precisão de 0,01 g;

Marca: AND;

Modelo FX2000i[5]



Figura 3-Balança de precisão

Moinho de anéis;

Marca: H.G.Herzog;

Modelo: HSM 100



Figura 4- Moinho de anéis

Prensa semiautomática para formação das pastilhas;

Marca: H.G.Herzog;

Modelo : HTP 40



Figura 5- Prensa semiautomática

Anel de aço com 51.5 mm de diâmetro;

Marca: thyssenkrupp Industrial Solutions



Figura 6-Anel de aço 51.5 mm diâmetro

Técnica para cimento

- Homogeneizar a amostra chegada ao laboratório;[5]
- Pesar 35,0 g de cimento na balança da figura 3;[5]
- Pesar 5,0 g de celulose na balança da figura 3;[5]
- Misturar bem os dois materiais;[5]
- Introduzir a mistura no moinho de anéis da figura 4, sem o cilindro interior;[5]
- Deixar moer durante 5 segundos;[5]
- Retirar a amostra do moinho;[5]
- Pesar cerca de 10 g de material e guardar o restante;[5]
- Colocar o anel na prensa da figura 5;[5]
- Introduzir a amostra dentro do anel da figura 6;[5]

- Fechar a prensa e pressionar o botão "ON", que vai prensar o material durante 1 a 2 segundos, aplicando uma força de 20 toneladas[5]
- Abrir a prensa e retirar a pastilha, pronta a analisar.[5]

NOTA: A pastilha não deverá apresentar falhas e a sua superfície deverá ser lisa. Se isto não acontecer o procedimento de prensagem deverá ser repetido com cerca de 10 g do material que foi guardado no almofariz.[5]

3.2 PREPARAÇÃO DE PASTILHAS PARA ANALISE NO ESPECTRÓMETRO DE FLUORESCÊNCIA DE RX (FRX) E DIFRACTÓMETRO (DRX)- MODO AUTOMÁTICO

Princípio

As amostras para serem analisadas no FRX e DRX devem ser preparadas por moagem e prensagem. [5]

A moagem permite reduzir as partículas da amostra à dimensão máxima de 15 μm . [5]

A superfície da pastilha deverá ser a mais plana e homogénea possível, para a análise ser fiável.[5]

Reagentes

Celulose em comprimidos (aditivo de moagem)

Aparelhos e Acessórios

Sistema de automatização Polab

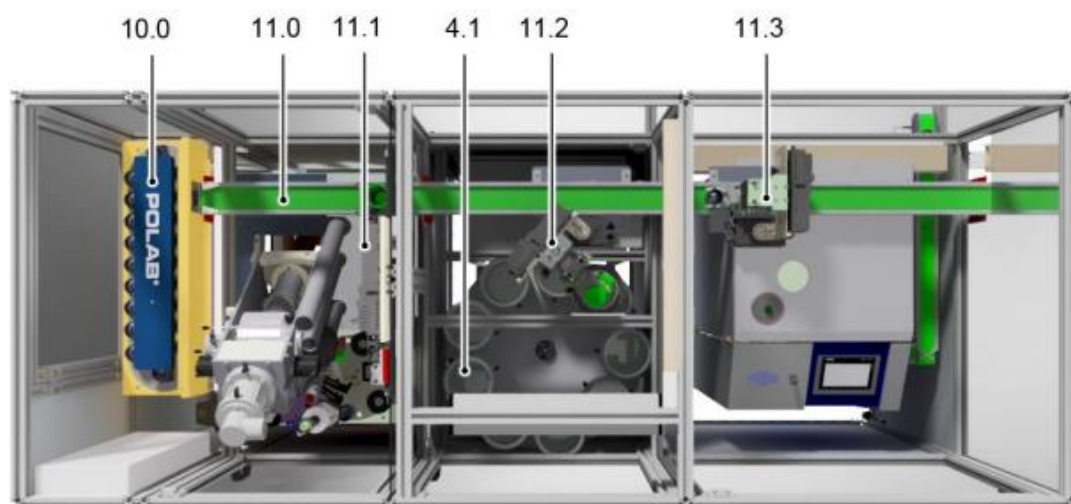


Figura 7- Estrutura de exemplo da manipulação de amostras.[6]

A amostra de cimento é colocada no armazém rotativo (10.0) representado na figura 7, é selecionado no computador a identificação da posição da amostra , o tipo de cimento a analisar e o destino para a leitura da amostra (RX e/ou DRX), e dá-se início á preparação da amostra em automático.[6]

A amostra é transportada por uma correia (11.0) e despejada num copo por um manipulador de copos (11.3) com a capacidade de 100 cm^3 (aprox.25 g),é passada uma raseira para acertar o volume.[6]

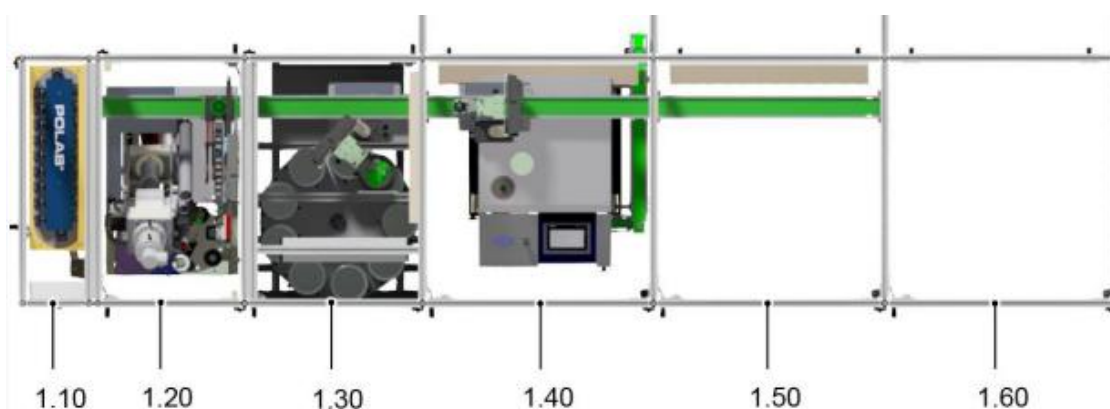


Figura 8- locais para aparelhos [6]

Já dentro do aparelho de preparação de amostras “polab APM plus “(1.40), representado na figura 8, a amostra é moída durante 105 segundos são adicionados 2 comprimidos de celulose durante a moagem e é prensada com um anel da figura 6, que após ser limpo é encaminhado por correias de transporte para a leitura no FRX (1.50)e DRX (1.60), depois de feitas as leituras as pastilhas fazem o percurso de volta através das correias de transporte para serem destruídas e o anel limpo e arrumado para nova amostra.[6]

3.3 DETERMINAÇÃO DE PERDA AO FOGO

Princípio

A Perda ao Fogo é determinada em atmosfera oxidante (ar). Por calcinação ao ar a $950 \pm 25^{\circ}\text{C}$, o dióxido de carbono e a água são retirados e os elementos oxidáveis eventualmente presentes na amostra são oxidados.[7]

Aparelhos e acessórios

Balança com precisão de 0,0001 g;[7]



Figura 9-balança de precisão 0.0001g

Cadinhos em porcelana com capacidade de 20 a 25 cm³; [7]



Figura 10-Cadinho em porcelana

Mufla com ventilação natural, regulável à temperatura de $950 \pm 25^{\circ}\text{C}$;[7]



Figura 11-Mufla

Exsicador com sílica gel azul.[7]

Técnica

Pesar, num cadinho previamente calcinado e tarado, como o da figura 10, $1 \pm 0,05$ g de cimento, anotar o valor; [7]

Colocar o cadinho na mufla da figura 11 a $950 \pm 25^\circ\text{C}$; [7]

Deixar dentro da mufla durante 30 minutos; [7]

Retirar e deixar arrefecer o cadinho no exsiccador até à temperatura ambiente (aprox. 30 minutos); [7]

Pesar; [7]

Anotar o valor final da massa. [7]

Expressão dos resultados

Cálculos:

$$\text{Perda ao fogo} = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100 \%$$

m_1 – massa da toma inicial para ensaio (g)

m_2 – massa da toma após calcinação (g)

Arredondamentos

O valor obtido deve ser arredondado com aproximação a 0,01%. [7]

3.4 FLUORESCÊNCIA DE RX (FRX)

A fluorescência de RX é uma técnica analítica que pode ser utilizada para determinar a composição química de uma ampla variedade de tipos de amostras, incluindo sólidos, líquidos, pastas e pós soltos. A análise de FRX é uma técnica robusta que combina alta precisão e exatidão com preparação de amostra simples e rápida. Ela pode ser facilmente automatizada para uso em ambientes industriais de alta produtividade e fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre uma amostra. [8]

A FRX é um método de emissão atômica, semelhante, neste caso à espectrometria de emissão óptica e análise de ativação de neutrões

(espectrometria gama). Esses métodos medem o comprimento de onda e a intensidade da “luz” (raios X, neste caso), emitida pelos átomos energizados na amostra. Na FRX, a irradiação por um feixe de raios X primário de uma ampola de raios X causa a emissão de RX fluorescentes com energias discretas, características dos elementos presentes na amostra. Neste trabalho foi usado o espectrómetro de fluorescência da marca PANalytical modelo Axios Cement. [8]

3.5 DIFRAÇÃO DE RX (DRX)

A Difração é um fenômeno que ocorre com as ondas quando passam por um orifício ou contornam um objeto cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda.[9]

Os RX são produzidos no interior de uma cápsula em vácuo, onde um filamento usualmente de tungstênio (cátodo), é aquecido pela passagem de corrente elétrica emitindo elétrons, os quais são acelerados na direção de um alvo metálico (ânodo). Devido a uma enorme diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo, quando o ânodo é atingido por esses elétrons acelerados existe a emissão de raios x como representado no esquema da figura 12.[9]

A maior parte da energia cinética dos elétrons que atingem o alvo é convertida em calor, menos de 1% é transformado em raios x, sendo necessária a refrigeração da cápsula. [9]

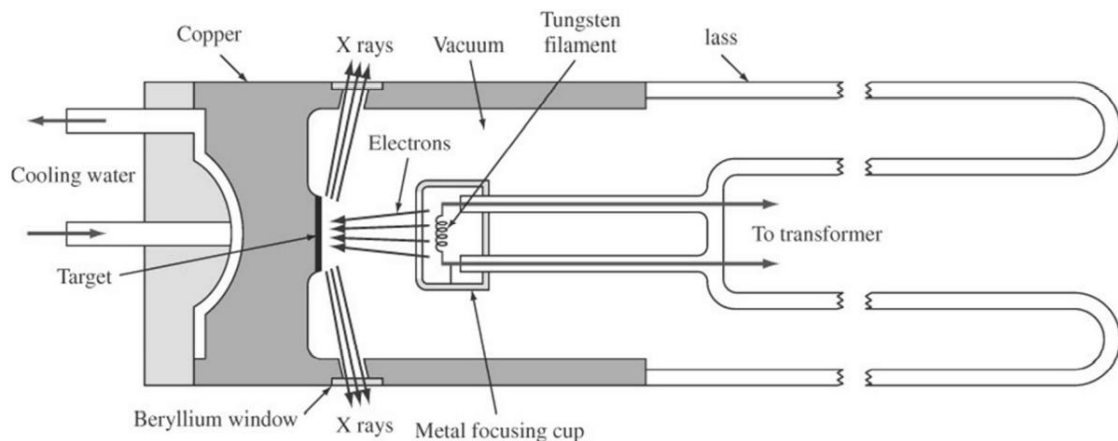


Figura 12-Esquema de funcionamento de um difrator [9]

Quando um elétron a alta velocidade, choca com um átomo do ânodo, um elétron que está numa camada mais interna do átomo é libertado, assim um elétron que esteja numa camada com energia imediatamente mais alta (mais externa) migra para esse nível de energia mais baixo (mais interno), isso faz com que o elétron liberte a sua energia extra sob a forma de um fóton ou seja radiação x com um comprimento de onda específico (radiação $K\alpha$ e $K\beta$) como representado na figura,13 o feixe de raios x produzido têm uma forma cônica saindo para o exterior (da cápsula) através de janelas de Berílio. [9]

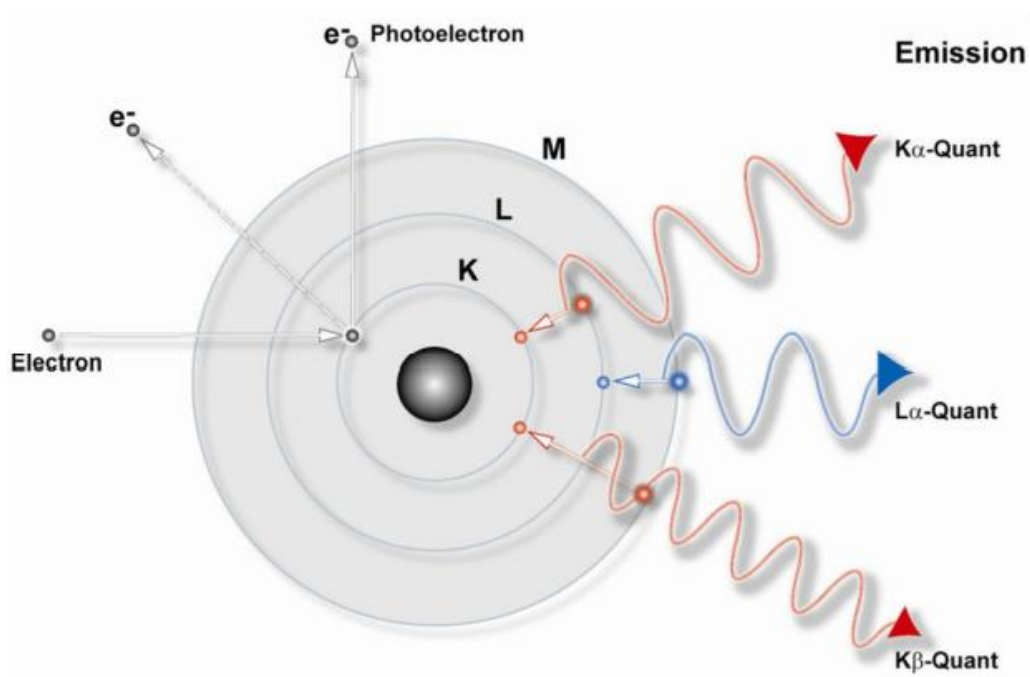


Figura 13-representação simplificada de geração de radiação característica [10]

A interferência da radiação pode ser construtiva como representado na figura 14 na alínea (a) onde o feixe de radiação incidente com o mesmo comprimento de onda e em fase, ao embaterem num obstáculo, continuam em fase, a amplitude é portanto $2a$ e pode ser destrutiva onde o feixe de radiação incidente também com o mesmo comprimento de onda e em fase, ficam em oposição de fase após o embate num obstáculo, anulando-se, a amplitude resultante neste caso é nula como representado na figura 14 alínea (b),[9]

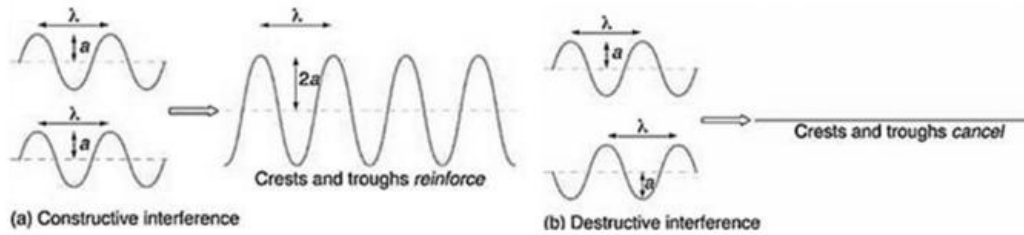


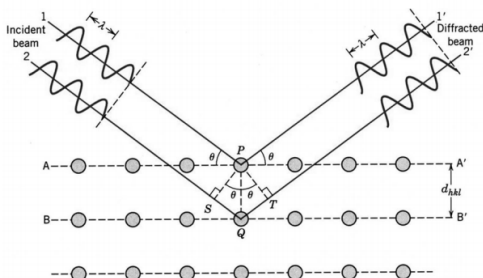
Figura 14-Interferência da radiação [9]

Nas estruturas cristalinas cúbicas, e só nestas, a distância interplanar entre 2 planos paralelos, com o mesmo espaçamento atômico, próximos entre si, é designada por d_{hkl} como representado na figura 15 e é calculada pela equação:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Em que :h,k,l são os índices de Miller [9]

Difração de Raios X – Lei de Bragg (1915 – Prémio Nobel)



$$n\lambda = 2 d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta$$

- λ - comprimento de onda
- n - número inteiro de ondas
- d - distância interplanar
- θ - ângulo de incidência

Figura 15-Representação esquemática da Lei de Bragg [9]

Como representado na figura 15 usando uma radiação x com λ conhecido, mede-se θ , podendo-se determinar d (distância entre planos cristalográficos) o que nos permite identificar a estrutura do material.[9]

Ao obtermos o difractograma representado na figura 16 de uma amostra desconhecida, os seus picos são comparados com os de materiais conhecidos e tabelados, permitindo assim a identificação do material analisado.[9]

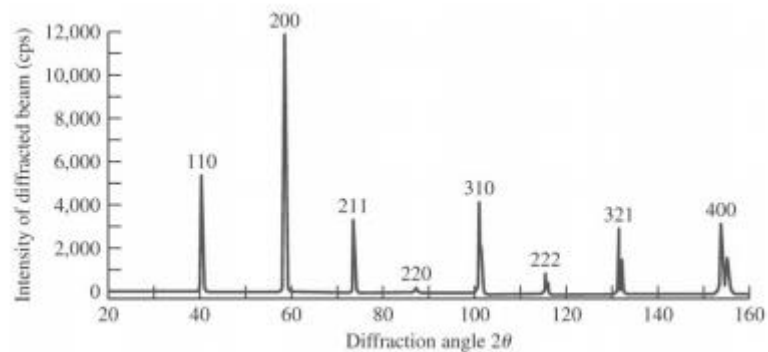


Figura 16-Exemplo de um difractograma [9]

Neste trabalho foi usado para as análises o difractómetro D8 ENDEAVOR da BRUKER

DRX e FRX são técnicas complementares com várias semelhanças, pois usam uma fonte de raios X e um detetor de raios X, mas as informações fornecidas pelas duas técnicas são muito diferentes. [8]

A DRX fornece informações sobre as fases cristalinas presentes em uma amostra e pode distinguir entre compostos, por exemplo, estados de oxidação diferentes ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$) ou entre polimorfos diferentes (hematita versus maghemita, ambos sendo óxido férrico Fe_2O_3). [8]

A FRX fornece informações sobre a composição química (elementar) de uma amostra, ou seja, qual elemento (Fe, O) está presente e em quais quantidades. Um dos principais benefícios da FRX é que ela pode detetar a quantidade de um elemento químico até 100 ppb.

4 Metodologias

Carta de controlo X/MR

Este tipo de cartas de controlo deve ser usado sempre que a amostragem resulte em medidas individuais, em situações como por exemplo: [11]

- As várias amostras relativas ao processo diferem apenas por erros de laboratório ou de análise.[11]
- As amostragens têm diferenças muito pequenas e vão produzir um desvio padrão muito pequeno. [11]

Deve-se verificar se as amostras seguem uma distribuição normal.[11]

Para estimar o desvio padrão deve-se multiplicar a amplitude móvel (MR) pela constante 0.8865 o que equivale a usar o valor de d_2 para $n=2$. [11]

Para calcular a carta de controlo X/MR deve-se usar os seguintes parâmetros: [11]

$$\text{Limite superior de controlo (LSC)} = \bar{x} + 3 \frac{\overline{MR}}{d_2} \quad [11]$$

$$\text{Linha central} = \bar{x} \quad [11]$$

$$\text{Limite inferior de controlo (LIC)} = \bar{x} - 3 \frac{\overline{MR}}{d_2} \quad [11]$$

Análise RR

Determinar a capacidade do sistema de medição é um aspeto importante de muitos processos de qualidade e atividades de melhoria de processos. Geralmente, em qualquer atividade que envolva medições, alguma da variabilidade observada será inerente às unidades ou itens que estão sendo medidos, e alguma da variabilidade resultará do sistema de medição usado. O sistema de medição consistirá (minimamente) de um instrumento ou medidor, e muitas vezes tem outros componentes, como o(s) operador(es) que o(s) utiliza(m) e as condições ou diferentes pontos no tempo sob o qual o instrumento é usado. Também pode haver outros fatores que impactam o desempenho do sistema de medição, como atividades de configuração ou calibração. O propósito da maioria dos sistemas de medição de estudos de capacidade é:[11]

1. Determinar quanto da variabilidade total observada se deve ao medidor ou instrumento. [11]

2. Isolar os componentes de variabilidade no sistema de medição.[11]

3. Avaliar se o instrumento ou medidor é capaz (ou seja, se é adequado para a medição). [11]

As medições são um componente significativo de qualquer sistema de qualidade. [11]

Um sistema de medição ineficaz pode impactar dramaticamente o desempenho dos negócios porque leva a tomadas de decisão desinformadas e, geralmente, erradas. [11]

Os dois R's da capacidade dos sistemas de medição são:

- Repetibilidade - obtemos o mesmo valor observado se medirmos a mesma unidade várias vezes sob condições idênticas?
- Reprodutibilidade - quanta é a diferença nos valores observados, quando as unidades são medidas sob diferentes condições, com diferentes operadores, em diferentes períodos de tempo e assim por diante?

Estas quantidades respondem apenas indiretamente à questão fundamental: o sistema é capaz de distinguir entre unidades boas e más? Isto é, qual é a probabilidade de que uma boa unidade seja considerada defeituosa e, inversamente, que uma unidade ruim é apresentada ao cliente como boa?

Essas probabilidades de classificação incorreta são bastante fáceis de calcular a partir dos resultados de um estudo da capacidade dos sistemas de medição e fornecer informações confiáveis, úteis e fáceis de entender sobre o desempenho dos sistemas de medição.

5 Análise do histórico de amostragem

Para a realização deste trabalho, foram analisadas as amostras realizadas durante o ano de 2022. Foi verificado se os valores analisados

seguem uma distribuição normal e só os valores de (G+B) não estão tão próximos da linha de tendência. Foram construídas as cartas de controlo X/MR para as variáveis em estudo, valores de SO₃ e P.F, (gesso +bassanite) e calcite dos cinco tipos de cimentos produzidos pela fábrica. Na figura 17 está representada do lado esquerdo uma carta de controlo inicial (carta X PF_1) e do lado direito a carta de controlo final com os valores indicativos para o processo estar sob controlo estatístico, de acordo com os objectivos estipulados (carta X PF_5), do tipo de cimento CEM II/A-L42,5R. Todas as outras cartas de controlo dos outros tipos de cimento estão representadas nos anexos.

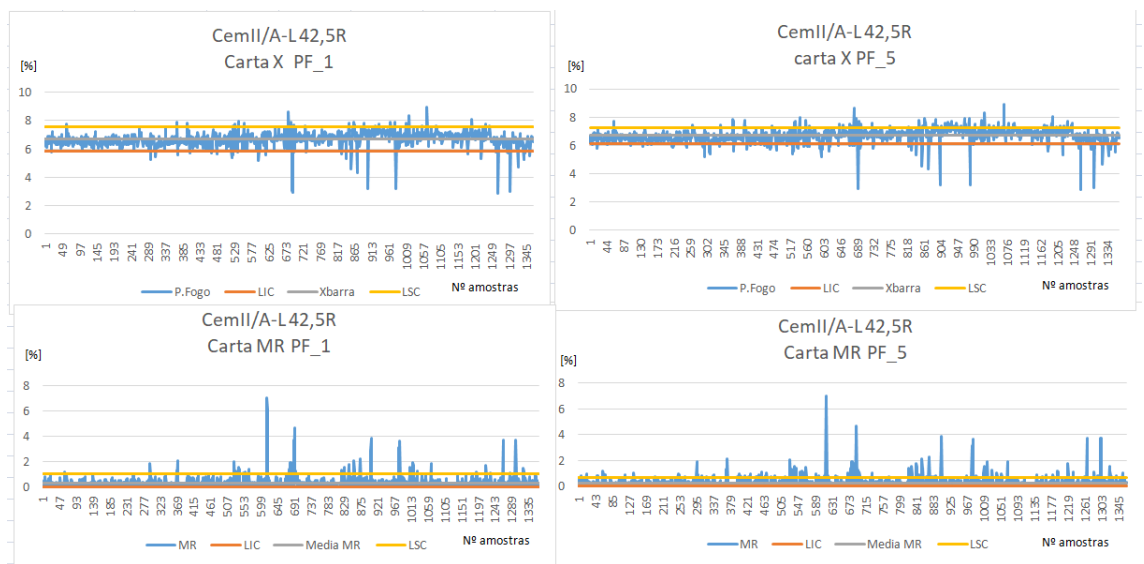


Figura 17-Carta de controlo X/MR Cem II/A-L 42.5R para a P.F.

Após a construção das cartas de controlo foi construída a tabela 1 com os resultados de cada tipo de cimento e a média dos objetivos médios anuais.

Tabela 1-comparação valores anuais das leituras com os objetivos médios anuais para os 5 tipos de cimento

	Valores anuais das leituras 2022								Média dos objectivos anuais 2022			
	P.Fogo		SO3		Calcite		G+B		P.Fogo		SO3	
	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.
Cem I 52,5R	2,64	0,22	3,15	0,24	4,15	0,82	3,91	0,51	2,5	0,3	3,25	0,27
Cem I 42,5R	2,41	0,19	3,27	0,35	N.d	N.d	4,28	0,58	2,5	0,32	3	0,32
Cem II/A-L 42,5 R	6,71	0,28	3,14	0,19	13,68	0,75	3,98	0,49	6,78	0,5	3,1	0,26
Cem II/B-L 32,5 N	14,77	0,46	2,74	0,2	35,28	1,38	3,63	0,41	14,83	0,71	2,7	0,26
Cem II/BM(V-L)42,5R	6,52	0,57	3,14	0,25	10,67	0,65	2,56	0,33	5,6	0,5	3,1	0,26

(N.d) valor não disponível no software de leitura do difractómetro

6 Análise RR

Foram preparadas e analisadas 10 amostras de cada tipo de cimento, num total de 50 amostras. Essas amostras foram preparadas da mesma colheita de cada tipo de cimento, feitas as leituras no FRX e DRX e as respectivas P.F. Nas figuras 18 e 19 estão representados os gráficos de dispersão que relacionam os valores do SO₃ com o (gesso+bassanite) e os valores da P.F. com os da calcite.

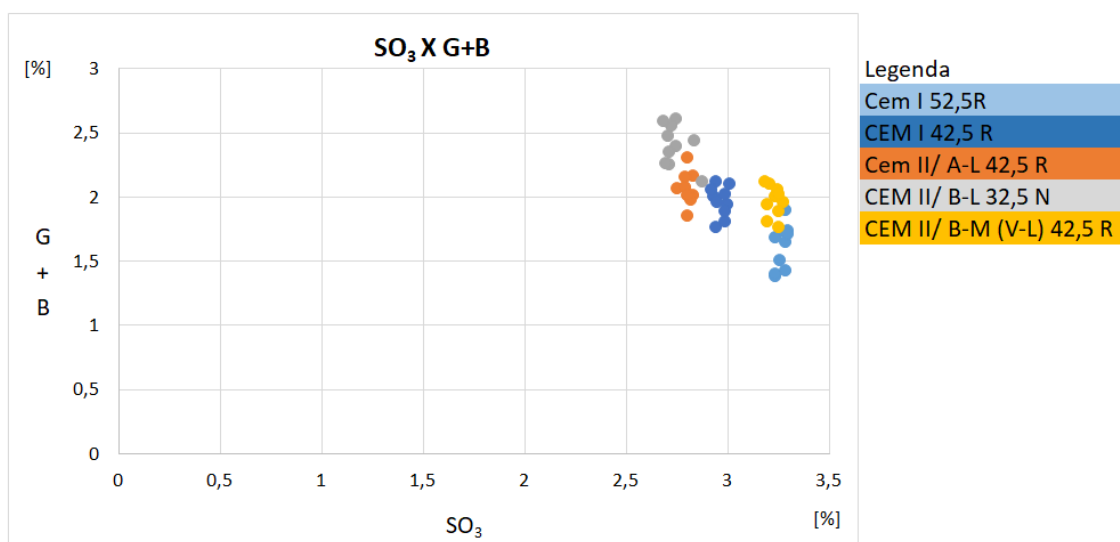


Figura 18-Gráfico de dispersão dos valores do SO_3 com o (G+B) dos 5 tipos de cimento

Estão representadas 50 amostras, da observação do gráfico verifica-se que para cada tipo de cimento o valor de SO_3 em cada tipo de cimento tem um alinhamento perpendicular com o eixo dos x, mas verifica-se que os valores de (G+B) em cada tipo de cimento estão mais dispersos ao longo do eixo dos Y, ou seja os valores de SO_3 obtidos estão muito próximos e os valores de (G+B) estão mais divergentes, tendo em conta que as amostragens foram feitas da mesma colheita para cada tipo de cimento.

Foi usado um modelo de regressão linear para os valores de SO_3 e (G+B) dando os seguintes resultados:

Tabela 2-Sumário de resultados do modelo de regressão linear para os valores de SO_3 e (G+B)

Resultados	
r múltiplo	-0,742
Quadrado de r	0,550

Coefficiente de correlação linear simples

O coeficiente de correlação linear simples (r) é -0,742. Como se considera que a correlação entre duas variáveis é aceitável quando $|r| \geq 0.7$, podemos concluir que existe uma correlação linear negativa razoável entre os valores obtidos das leituras nas duas máquinas.

Coefficiente de determinação

Este coeficiente é uma medida da proporção da variação da variável resposta (G+B), que é explicada pelo modelo de regressão, ou seja pela variável independente (SO₃).

O coeficiente de determinação (r^2) é 0.550, ou seja, apenas cerca de 55% da variabilidade das análises obtidas nas duas máquinas de leitura é que são próximas no ajustamento dos valores.

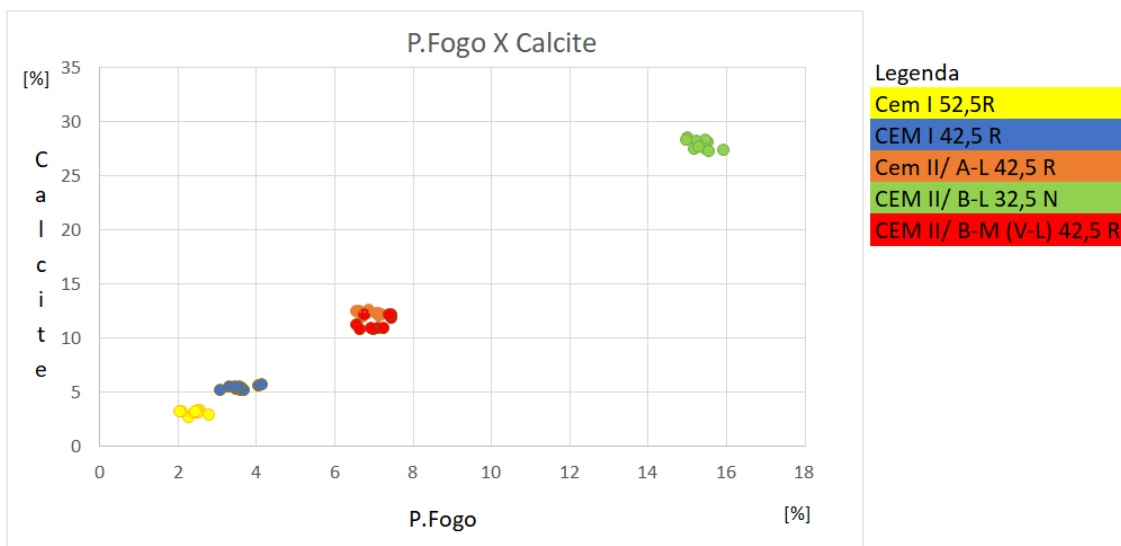


Figura 19-Gráfico de dispersão dos valores da P.F com a calcite dos 5 tipos de cimento

Estão representadas 50 amostras, da observação do gráfico da figura 19 verifica-se que o valor de calcite para cada tipo de cimento tem um alinhamento perpendicular com o eixo dos y, mas verifica-se que os valores de P.F em cada tipo de cimento estão mais dispersos ao longo do eixo dos x, ou seja, os valores de calcite obtidos estão muito próximos e os valores de P.F estão mais divergentes, tendo em conta que as amostragens foram feitas da mesma colheita para cada tipo de cimento.

Foi usado um modelo de regressão linear para os valores de P.Fogo e Calcite dando os seguintes resultados:

Tabela 3-Resumo de resultados do modelo de regressão linear para os valores de P.Fogo e Calcite

Resultados	
r múltiplo	0,997
Quadrado de r	0,993

Coeficiente de correlação linear simples

O coeficiente de correlação linear simples (r) é 0,997. Como se considera que a correlação entre duas variáveis é aceitável quando $|r| \geq 0.7$ e $-1 \leq r \leq 1$ podemos concluir que existe uma correlação linear positiva muito forte, quase perfeita entre os valores obtidos.

Coeficiente de determinação

Este coeficiente é uma medida da proporção da variação da variável resposta que é explicada pelo modelo de regressão usando a P.F como variável independente.

O coeficiente de determinação (r^2) é 0,997, ou seja 99% da variabilidade da calcite é explicada pela variável perda ao fogo, isto significa que praticamente todos os pontos (P.F., Calcite) estão sobre a recta ajustada.

Na tabela 4 estão os valores obtidos no ensaio RR

Tabela 4-Valores obtidos no ensaio RR

Tipos de cimento	Ensaio RR							
	SO ₃		G+B		P.F		Calcite	
	Média	d.p.	Média	d.p.	Média	d.p.	Média	d.p.
Cem I 52,5R	3,25	0,03	1,63	0,17	2,36	0,22	3,27	0,19
Cem I 42,5R	2,96	0,03	1,87	0,11	3,55	0,31	5,54	0,19
Cem II/A-L 42,5 R	2,79	0,02	2,08	0,12	6,86	0,23	12,41	0,21
Cem II/B-L 32,5 N	2,73	0,06	2,42	0,16	15,34	0,29	28,02	0,45
Cem II/BM(V-L)42,5 R	3,22	0,03	1,98	0,12	7,02	0,33	11,57	0,61

7 Validação da correlação

Após a representação da recta ajustada obtida pela aplicação do modelo de regressão linear foi correlacionado o valor do SO₃ a essa equação e equiparados com os valores do (G+B) obtido na leitura do DRX para as mesmas amostras de Cem I 52,5 R dando origem ao gráfico da figura 20, os

traços a verde e a laranja representam o limite inferior e superior respectivamente com um intervalo de confiança a 95%.

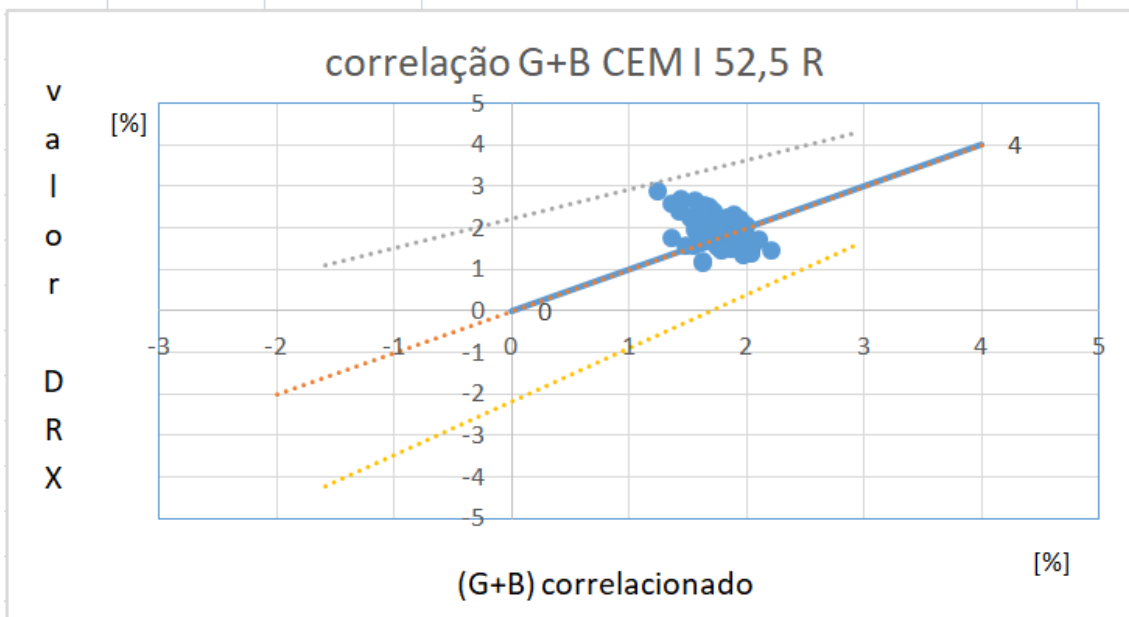


Figura 20-gráfico da correlação do G+B correlacionado com o valor do DRX

Após a representação da reta ajustada obtida pela aplicação do modelo de regressão linear foi correlacionado o valor da perda ao fogo a essa equação e equiparados com os valores da Calcite obtidos na leitura do DRX para as mesmas amostras de Cem I 52,5 R dando origem ao gráfico da figura 21, os traços a verde e a laranja representam o limite inferior e superior respectivamente com um intervalo de confiança a 95%.

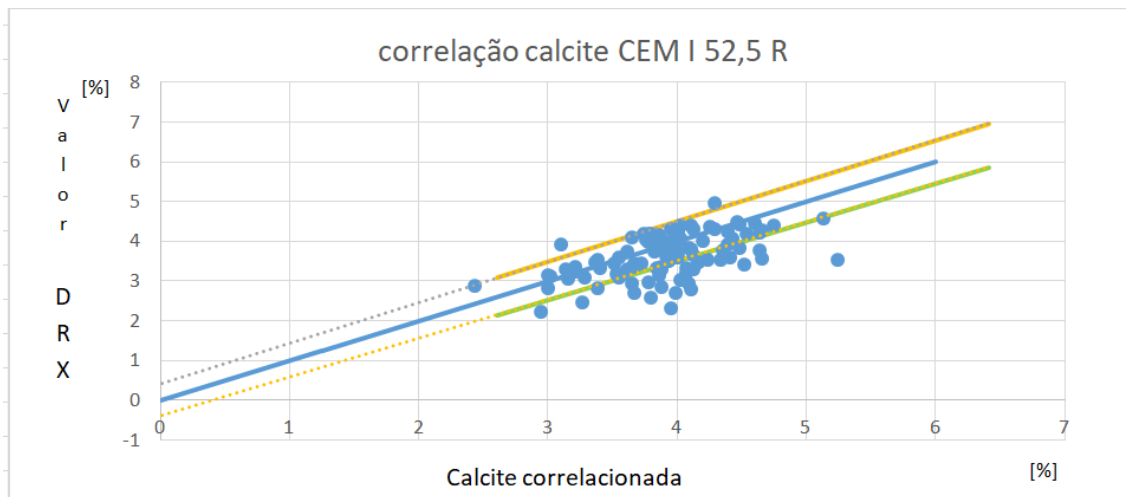


Figura 21-gráfico da correlação da calcite correlacionada com o valor do DRX

8 Conclusões

Dos resultados obtidos temos que os valores de calcite obtidos por DRX podem ser utilizados como objetivos para o controlo da quantidade de filler adicionado aos 5 tipos de cimento, já os valores de (G+B) obtidos por DRX não têm uma correlação positiva (direta) com os valores obtidos de SO_3 no FRX. A correlação é negativa (indirecta), pois quanto maior é o valor obtido de SO_3 no FRX menor é o valor obtido na leitura do DRX.

9 Perspetivas Futuras

Pretende-se fazer a correlação para os restantes 4 tipos de cimento produzidos na fábrica de Alhandra. À presente data só o tipo de cimento CEM I 52,5 R tem resultados seguidos de leitura no FRX e DRX, por exigência do cliente, valor esse que é determinado na leitura no DRX e permitiu agregar os resultados das duas leituras.

10 Bibliografia

- [1] Cimpor, “Relatório integrado 2021,” 2021.
https://www.cimpor.com/documents/20124/479907/CIMPOR_Relatório_Integrado_2021_PT.pdf (accessed Nov. 05, 2022).
- [2] F. S. Fernandes, *Cimpor 45 anos de portugal para o mundo*, Cimpor. Lisboa, 2022.
- [3] Cimpor, “Quimica do cimento,” Alhandra, 2021.
- [4] V. Bhan, “Components of ball mill,” 2017.
<https://www.scribd.com/document/358683634/components-of-Ball-mill-pdf> (accessed Sep. 27, 2023).
- [5] Diretor de fabrico, “Preparação de pastilhas para FRX_DRX-modo manual,” Alhandra, IOQ/CPA.SFE/10.04, 2021.
- [6] Tyssenkrup, “Manual do utilizador software do portal AQ net,” Pt-QN.QNN.012A, 2021.
- [7] D. de Fabrico, “Determinação da perda ao fogo,” IOQ/CPA.SFE/10.07.
- [8] M. Panalytical, “Malvern Panalytical,” 2023.
<https://www.malvernpanalytical.com/br/products/technology/xray-analysis> (accessed Sep. 19, 2023).
- [9] Branca Sher, “Moddle U.C Materiais,” 2018.
- [10] Bruker, “D8 ENDEAVOR Manual introdutório do utilizador,” 2017.
- [11] D. C. Montgomery, *Introduction to Statistical Quality Control*, 7th ed. United States of America, 2013.

11 Anexos

