

AVALIAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND A PARTIR DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X ASSOCIADA À ANÁLISE POR AGRUPAMENTO

Luciano de Andrade GOBBO
Tarcisio José MONTANHEIRO
Filipe MONTANHEIRO
Lília Mascarenhas SANT'AGOSTINO

RESUMO

A indústria cimenteira do Brasil produziu 64 milhões de toneladas de cimento no ano de 2012, com destaque para os tipos CP-II (escória), CP-III (alto-forno) e CP-IV (pozolânico). O polo industrial é composto por cerca de 80 fábricas abastecidas por matérias-primas de origem e composição química diferentes, que exigem tecnologias de análise aprimoradas para otimizar seu processo produtivo na conquista do crescente mercado consumidor brasileiro. O presente trabalho avalia a sensibilidade do método de análise mineralógica por difração de raios X, associado à análise por agrupamento, na distinção dos diversos tipos de cimentos com diferentes adições. Essa técnica pode ser aplicada, por exemplo, para a prospecção de tipos de calcários (calcíticos, dolomíticos e silicosos), bem como para qualificar diferentes tipos de clínqueres. A análise por agrupamento não exige interpretação mineralógica prévia dos difratogramas, uma vez que ela se baseia na similaridade numérica dos mesmos. Os materiais testados como adições possuem origens distintas: as cinzas volantes são provenientes de diferentes termelétricas do sul do Brasil, enquanto as escórias são de algumas indústrias siderúrgicas da região sudeste. Também utilizou-se cimentos com variação nas proporções de calcário e amostras de cimento branco. Para aferição dos resultados foram realizadas análises qualitativas e quantitativas pelo método de Rietveld.

Palavras-chave: análise por agrupamento, difração de raios X, método de Rietveld, indústria cimenteira, cimento com adições, pozolana.

ABSTRACT

EVALUATION OF PORTLAND CEMENT FROM X-RAY DIFFRACTION ASSOCIATED WITH CLUSTER ANALYSIS. The Brazilian cement industry produced 64 million tons of cement in 2012, with noteworthy contribution of CP-II (slag), CP-III (blast furnace) and CP-IV (pozzolanic) cements. The industrial pole comprises about 80 factories that utilize raw materials of different origins and chemical compositions that require enhanced analytical technologies to optimize production in order to gain space in the growing consumer market in Brazil. This paper assesses the sensitivity of mineralogical analysis by X-ray diffraction associated with cluster analysis to distinguish different kinds of cements with different additions. This technique can be applied, for example, in the prospection of different types of limestone (calcitic, dolomitic and siliceous) as well as in the qualification of different clinkers. The cluster analysis does not require any specific knowledge of the mineralogical composition of the diffractograms to be clustered; rather, it is based on their similarity. The materials tested for addition have different origins: fly ashes from different power stations from South Brazil and slag from different steel plants in the Southeast. Cement with different additions of limestone and white Portland cement were also used. The Rietveld method of qualitative and quantitative analysis was used for measuring the results generated by the cluster analysis technique.

Keywords: cluster analysis, X-ray diffraction, Rietveld method, cement industry, blended cement, pozzolan.

1 INTRODUÇÃO

Desde a última década, a indústria cimenteira tem investido em tecnologias de análise e no gerenciamento de controle do seu circuito produtivo, com vistas a um mercado altamente competitivo e às legislações ambientais de combate às emissões de gás carbônico.

Essas ações do setor estão centradas na produção de um cimento de alta qualidade e com menor emissão de CO₂, seja com a utilização de adições, combustíveis alternativos a partir de coprocessamento de resíduos ou uso de biomassa, ou, ainda, por meio da modernização do parque industrial em busca da otimização energética (SNIC 2008, MCT 2010).

Nesse sentido, considerando-se as variações das matérias-primas, tipos de combustíveis e disponibilidade de adições no entorno da fábrica, a qualidade e a composição mineralógica do produto final precisam ser rigidamente controladas por meio de análises precisas (PAUL *et al.* 2009).

As técnicas analíticas de fluorescência e difração de raios X começam a ser competitivas com os procedimentos clássicos da química analítica e microscopia óptica de luz refletida, em vista de seu baixo custo, rapidez e simplicidade operacional. Às técnicas da difratometria juntam-se também as análises por agrupamento geradas a partir do avanço tecnológico dos detectores de raios X. Os novos detectores desenvolvidos com tecnologia RTMS (*Real Time Multiple Strip*) possibilitam a realização de análises aceleradas, 100 vezes mais rápidas em relação aos detectores convencionais. Esta rapidez viabiliza a coleta de grande número de difratogramas em um curto período de tempo, o que permitiu a inserção da análise por agrupamento no programa de análise qualitativa e quantitativa. Atualmente essa análise tem aplicabilidade em diversos segmentos industriais e, em particular, na indústria do cimento.

Consequentemente, a coleta de resultados analíticos precisos, de modo quase que instantâneo, permite um controle mais efetivo das características físico-químicas do clínquer, do comportamento de pré-aquecedores, da clínquerização, do balanço energético e das emissões do processo até o produto final.

Assim, o presente artigo mostra exemplos práticos da aplicação e eficiência da técnica de análise por agrupamento de grandes quantidades de dados de difração de raios X do circuito produtivo do cimento Portland, com adições de calcário calcítico, cinza volante e escória de alto forno.

2 ANÁLISE POR AGRUPAMENTO

Análise por agrupamento é uma técnica comum utilizada para análise estatística multivariada exploratória de grande quantidade de dados, que identifica grupos com características similares. Essa análise visa ordenar diferentes objetos em grupos, de maneira que o grau de associação e semelhança entre dois objetos seja máximo quando pertencentes ao mesmo grupo, e mínimo quando pertencentes a grupos diferentes. Algoritmos e critérios matemáticos (matrizes de correlação) originam as categorias de agrupamentos; tais parâmetros são escolhidos pelo operador e, geralmente, são aplicados ao método de análise por agrupamento denominado aglomerativo hierárquico, descrito no item seguinte. A análise por diferentes algoritmos estatísticos permite que objetos sejam agrupados de acordo com similaridades definidas, sem qualquer exigência prévia de interpretá-los e, assim, pode ser usada em uma fase exploratória de avaliação de dados. A escolha dos algoritmos depende de um conjunto de regras que serve como critério para agrupar ou separar itens e, ainda, definir medidas de distância entre eles. Os conceitos e definições aqui apresentados sobre o termo Análise por Agrupamento (*Cluster Analysis*), utilizado pela primeira vez por TRYON (1939), estão fundamentados no trabalho de revisão de EVERITT *et al.* (2011).

A análise por agrupamento pode ser expressa por dendrogramas, que são uma representação gráfica da determinação matemática de comparação de dados, que ilustra a distância das ligações de pares de dados; as menores distâncias referem-se às maiores similaridades. A técnica vem sendo aplicada em trabalhos de classificação de materiais geológicos voltados à prospecção, exploração, lavra e processos de beneficiamento, entre outros (*e.g.* ANTONIASSI 2006, MACCHIAROLA *et al.* 2007, ANTONIASSI *et al.* 2008, KÖNIG & GOBBO 2009, GOBBO 2009).

2.1 Análise por agrupamento hierárquico aglomerativo

Alguns métodos hierárquicos baseiam-se na subdivisão do grupo maior, ou seja, de todos os dados, em dois grupos menores e, sucessivamente, o processo se repete até que todos os grupos tenham sido divididos. Por outro lado, os métodos hierárquicos aglomerativos trabalham na direção oposta: primeiro são identificados os grupos com maiores similaridades e, progressivamente, diminui-se a

adição de itens similares até que todos tenham sido incluídos em um único e grande grupo.

Os métodos hierárquicos são particularmente úteis para evitar a limitação do número de grupos pré-determinados e quando se deseja exibir as similaridades das amostras em escalas diversas (HOLLAND 2006).

A similaridade pode ser calculada utilizando-se a variedade das distâncias. As medidas de distância podem basear-se em uma única ou em múltiplas dimensões, como por exemplo: distância *Manhatan* – considera a média dos valores geométricos multidimensionais; distância *Chebychev* – distingue objetos quando eles se diferem em mais de uma dimensão; distância *Power* – considera pesos baseados em dimensões ou proporções de objetos nos grupos, entre outras. Definidas as medidas de distância, os agrupamentos podem ser formados. No caso dos dados que mostram relações lineares, a distância Euclidiana (*default* do programa High Score Plus, marca Panalytical) é muito útil como medida de distância. Por outro lado, a análise de *cluster* é sensível tanto à medida de distância selecionada, como ao critério de agrupamento para se determinar a sua ordem, uma vez que diferentes aproximações podem gerar diferentes resultados. Desse modo, a medida de distância e o critério de agrupamento devem ser escolhidos criteriosamente.

O ponto de partida comum a todos os métodos multi-interativos é a matriz de dados (matriz de correlação), composta por “*n*” números de linhas de amostras e “*p*” números de colunas de variáveis (matriz “*n X p*”). A análise por agrupamento hierárquico aglomerativo começa pelo cálculo das distâncias entre os itens desta matriz.

No entanto, antes de iniciar o agrupamento, cada amostra é considerada como um único grupo. Uma vez que a distância da matriz tenha sido estabelecida, o agrupamento começa quando dois grupos de grandes similaridades encontram-se e são postos em um único grupo. As características deste novo grupo terão como base, portanto, a combinação de todas as amostras do grupo. Este procedimento de combinação de dois grupos e, conseqüentemente, a união de suas características serão reproduzidas até que todas as amostras tenham sido agrupadas dentro de um único e grande grupo.

A análise por agrupamento hierárquico produz classes que variam de pequenos grupos de muita similaridade entre si até grandes grupos onde se incluem itens de maior dissimilaridade.

2.2 Definição do número de grupos

Definir o número adequado de grupos (*clusters*) significa posicionar a linha de corte de um dendrograma em um grau de similaridade que gere um número apropriado de grupos com um bom grau de semelhança entre si. Cada *cluster* tem uma amostra central representativa do grupo inteiro, que possui a menor distância média entre todas as amostras do grupo.

2.3 Análise do componente principal

A análise de componente principal (*Principal Component Analysis*, PCA) é um procedimento matemático que transforma ortogonalmente um conjunto de variáveis correlacionadas entre si em um conjunto de valores de variáveis não correlacionados, denominados componentes principais. Esta análise é um método independente da análise por agrupamento que usa como entrada de dados a matriz de correlação e, portanto, também define os mesmos grupos, além de compará-los entre si. Em geral a PCA é utilizada para indicar variâncias sistemáticas em grandes conjuntos de dados e observar a tendência e sua distribuição no espaço.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram estudadas 24 amostras representativas de vários tipos de cimento Portland produzidos no Brasil, com diferentes proporções de escórias de alto forno (CP-E) e cinzas volantes (CP-CV), bem como amostras de cimento branco (CP-CB). As amostras com escória e cinza volante foram preparadas em laboratório com adições pré-conhecidas nas proporções de 10 até 60% em peso, com o objetivo de se avaliar e aferir a eficiência da técnica. Já os cimentos brancos foram dosados (ou preparados) em laboratório com adições de calcário nas proporções entre 2 e 12% em peso.

Os silicatos e aluminatos, principais constituintes de um clínquer com fases puras, estão representados pelas tradicionais abreviaturas da indústria cimenteira: C_3S – alita (Ca_3SiO_5), C_2S – belita (Ca_2SiO_4), C_3A – aluminato ($Ca_3Al_2O_6$) e C_4AF – ferroaluminato (Ca_2AlFeO_5); menos frequentes, os compostos como periclásio (MgO) e cal livre (CaO).

Todas as amostras foram reduzidas à mesma granulometria, conforme prescrito pela norma brasileira NBR-12653 da ABNT (1992), ou seja, com o máximo de 34% em peso de material retido na peneira de malha 45 μm . As amostras foram pren-

sadas manualmente em suportes com abertura de 27 mm para as análises de difratometria de raios X. O detector X'Celerator (Tecnologia RTMS - *Real Time Multiple Strip*) acoplado ao difratômetro X'Pert Pro (Panalytical), instalado no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica (LCT/POLI/USP), possibilitou a coleta dos difratogramas em menor tempo. Utilizou-se radiação produzida pelo anodo de cobre (CuK α), considerando como condições fixas o uso de *spinner* e as aberturas das fendas. Todos os difratogramas seguiram a rotina da coleta entre 10 e 70°2 θ com passo angular de 0,02°2 θ e 20 s/passos, com tempo total de coleta abaixo de 10 min por amostra.

Após a coleta dos difratogramas, realizou-se as análises qualitativas-quantitativas e por agrupamento, ambas com o programa High Score Plus da empresa Panalytical. As análises qualitativas fundamentaram-se nas fichas PDF2 do ICDD (International Centre for Diffraction Data 2010), enquanto para a quantificação utilizou-se o método de Rietveld, com padrão interno nas amostras compostas por material amorfo.

O método de Rietveld (RIETVELD 1969), baseado na simulação entre um difratograma observado (experimental) e um teórico (calculado), foi aplicado aos difratogramas coletados, visando a quantificação dos compostos do cimento com o uso do programa High Score Plus da Panalytical. A análise foi dividida em três grupos: cimento com adições de calcário calcítico, cimento branco e cimento com materiais amorfos (escória e cinza volante). No desenvolvimento dessa técnica todos os refinamentos apresentaram χ^2 ("chi quadrado") inferior a 5, ou seja, uma indicação da excelência dos resultados. Os parâmetros de refinamento foram o *zero shift*, *background*, fator de escala, cela unitária e perfil de pico utilizando a função Pseudo-Voigt (gaussiana e lorentziana), assimetria e orientação preferencial para a calcita, alita e mulita. As estruturas cristalinas utilizadas foram da alita (NISHI *et al.* 1985), belita (JOST *et al.* 1977), C₄AF (COLVILLE & GELLER 1972), C₃A cúbico (MONDAL & JEFFERY 1975), C₃A ortorrômbico (NISHI & TAKEUCHI 1975), cal livre, periclásio, C₁₂A₇, quartzo, mulita e hematita. No refinamento das amostras com presença de fase amorfa utilizou-se um padrão interno conhecido, a griceíta (LiF), na proporção fixa de 10% em peso. Na aferição do refinamento pelo método de Rietveld fez-se uso do indicador estatístico GOF (*Goodness of Fitting* ou χ^2).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados quantitativos obtidos pela técnica de DRX-Rietveld foram essenciais para a validação e aferição da técnica de agrupamento.

4.1 Quantificação por DRX-Rietveld

Os resultados quantitativos obtidos por DRX-Rietveld são apresentados em 3 grupos: cimento com adição de calcário calcítico, cimento branco, cimento com adições de cinza volante e escória de alto-forno. A proporção de C₃A em todas as tabelas apresentadas a seguir corresponde ao somatório das fases cúbica e ortorrômbica dos aluminatos.

• Cimento com adição de calcário calcítico

Nas amostras de cimentos identificadas pelo código AA a proporção de calcita varia de 3,3 até 3,7% em peso, nos cimentos AK entre 4,9 e 8,6% e nos cimentos AC, entre 43,9 e 47,8% (Tabela 1).

• Cimento branco

Este grupo de amostras não contém a fase C₄AF (componente que confere a cor cinza ao cimento), mas apresenta pequenas proporções de C₁₂A₇ (mayenita). Uma vez que esse cimento foi gerado em laboratório para a finalidade exclusiva deste estudo, as amostras apresentam proporções de calcita que variam de 3,4 a 12,1% em peso (Tabela 2).

• Cimento com fases amorfas

No caso dos cimentos com cinza volante, também quantificou-se o quartzo, mulita e a hematita, uma vez que são minerais típicos desse material. Estes cimentos, semelhantes aos cimentos brancos, também foram produzidos em laboratório, mas a partir de clínqueres industriais e adições (cinza volante, escória e calcário) devidamente dosados, conforme especificado na tabela 3. Os cimentos com cinzas volantes apresentam proporções de fase amorfa entre 15 até 37% em peso, enquanto aqueles produzidos com escórias, variações de 26 até 63% em peso. A proporção de calcário calcítico nos cimentos com escória foi fixada em 5% em peso, que, durante os refinamentos, resultaram valores entre 4,2 até 5,6% em peso. A figura 1 ilustra um exemplo de gráfico de Rietveld (amostra CV-60), aplicado a todas as amostras.

TABELA 1 – Principais componentes da mistura “cimento Portland + proporções variadas de calcário calcítico”. Teores determinados pelo método de DRX-Rietveld (% em peso).

Amostra	Fases								
	Alita	Belita	C_3A	C_4AF	Cal livre	Calcita	Gipsita	Quartzo	Periclásio
AC1	36,5	5,4	2,4	4,4	0,2	47,8	2,2	1,1	0,1
AC2	38,4	5,0	2,1	4,2	0,2	47,5	2,0	0,6	0,1
AC3	37,5	7,9	1,0	4,2	0,2	45,3	1,9	0,9	-
AC4	38,1	8,0	2,0	4,5	0,3	43,9	2,5	0,8	-
AK1	69,3	11,3	3,9	8,2	0,4	4,9	1,8	-	0,1
AK2	60,5	18,8	2,8	8,2	0,5	8,6	-	-	0,6
AK3	64,2	13,9	3,7	8,4	0,2	7,7	1,4	-	0,5
AK4	61,0	21,9	2,8	6,5	-	6,7	1,2	-	-
AA1	67,8	14,1	2,8	10,0	0,3	3,4	1,5	-	0,1
AA2	66,2	15,6	4,4	8,3	0,9	3,7	0,7	-	0,3
AA3	70,6	12,0	3,6	9,2	0,4	3,3	0,6	-	0,2
AA4	66,1	15,4	3,7	9,0	1,1	3,5	1,2	-	0,1

TABELA 2 – Principais componentes do cimento branco (CB). Teores determinados pelo método de Rietveld (% em peso).

Amostra	Fases							
	Alita	Belita	C_3A	Cal livre	$C_{12}A_7$	Calcita	Dolomita	Gipsita
CB2	71,2	15,0	5,9	0,0	1,2	3,4	0,2	3,1
CB8	67,0	14,4	5,9	0,0	0,9	8,5	0,2	3,1
CB10	65,5	14,1	5,7	0,0	0,9	10,4	0,1	3,3
CB12	64,8	13,5	5,7	0,0	1,0	12,1	0,1	3,2

TABELA 3 – Principais componentes dos cimentos com adições de cinza volante (CV) e escória de alto forno (E). Teores determinados pelo método de DRX-Rietveld, % em peso (Calc.=calcita; Dol.=dolomita; Gip.=gipsita; Qzo=quartzo; Hem.=hematita; Am.=amorfo).

Amostra	Fases											
	Alita	Belita	C_3A	C_4AF	MgO	Calc.	Dol.	Gip.	Qzo	Mulita	Hem.	Am.
E30	38,6	16,9	2,9	2,8	4,2	4,2	0,0	4,1	-	-	-	26,3
E40	39,4	9,7	2,5	3,7	3,2	4,6	0,2	2,8	-	-	-	34,0
E50	27,3	8,5	1,9	2,8	2,2	5,6	0,2	3,2	-	-	-	48,4
E60	18,0	5,3	2,5	1,4	1,5	5,4	0,0	2,9	-	-	-	63,1
CV30	44,3	9,0	3,5	3,5	4,2	4,9	0,1	3,5	5,4	6,1	0,6	15,0
CV40	34,5	8,9	3,0	3,0	3,6	4,7	0,0	2,7	7,2	8,6	0,6	23,1
CV50	28,1	6,1	2,6	2,3	2,7	5,6	0,0	3,0	9,4	9,1	0,7	30,2
CV60	21,4	4,7	2,2	2,0	2,2	5,5	0,2	2,7	11,3	10,2	0,8	36,8

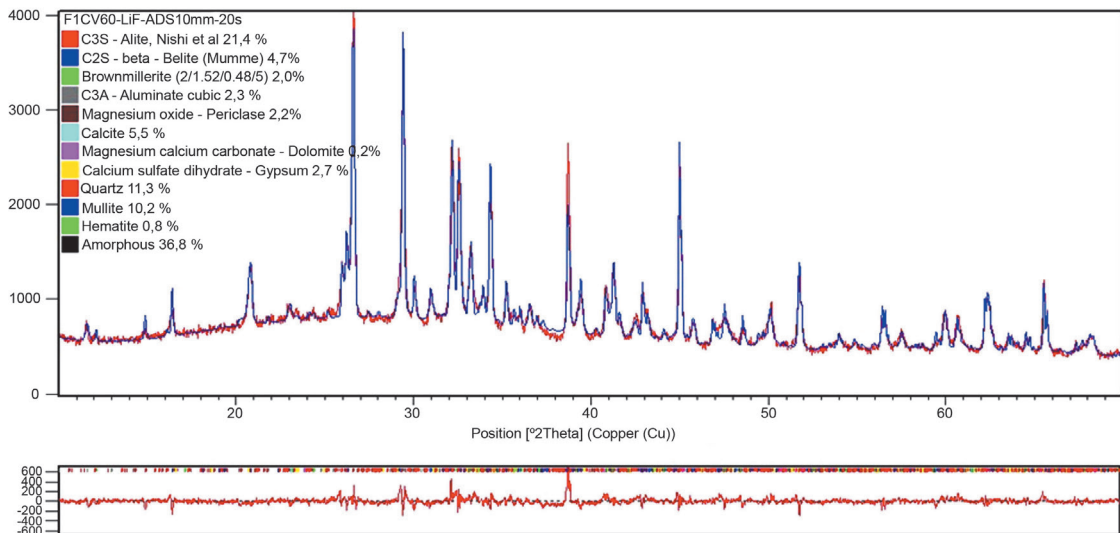


FIGURA 1 – Gráfico de Rietveld da amostra de cinza volante CV-60.

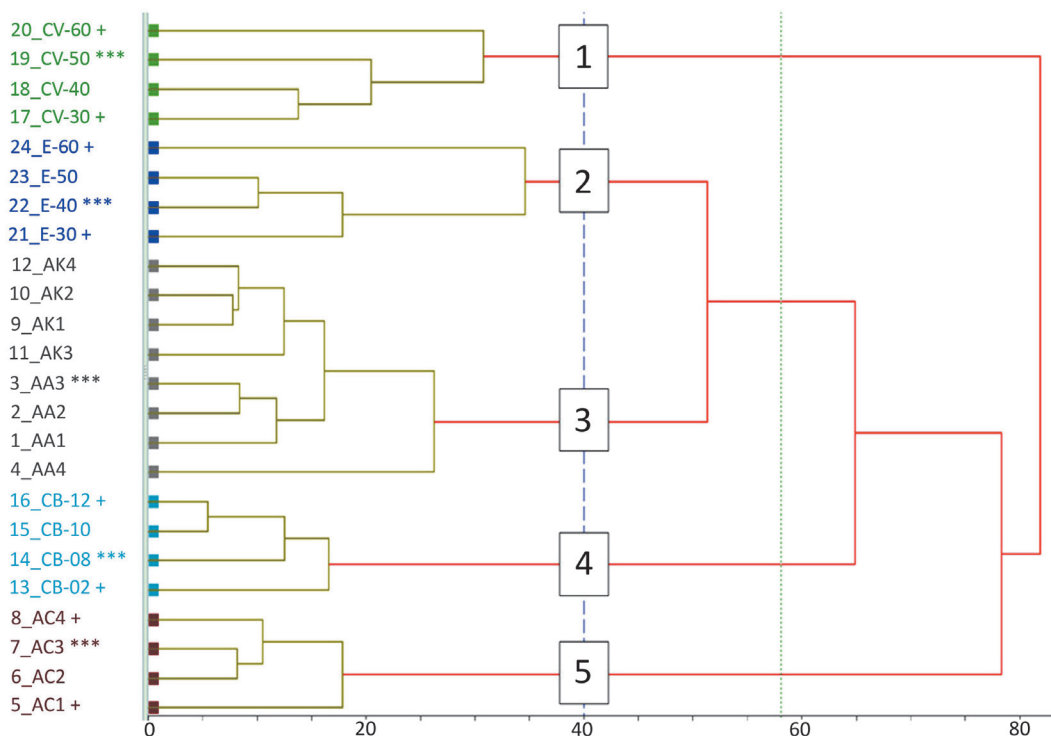


FIGURA 2 – Dendrograma indicando “cut-off” selecionado manualmente em 50.

1 = grupo de cimento com cinza volante (CV); 2 = grupo de cimento com escória (E); 3 = grupo de cimento com calcário calcítico (AA e AK, 3-9% em peso); 4 = grupo de cimento branco (CB); 5 = grupo de cimento com calcário calcítico (AC, > 40% em peso). Os três asteriscos assinalados ao lado de uma amostra de cada grupo indicam a maior representatividade no grupo, ou seja, aquela com os componentes mais comuns ao grupo. As amostras identificadas com o símbolo “+” indicam aquelas que apresentam maior discrepância em cada grupo.

4.2 Análise por agrupamento (*Cluster Analysis*)

O uso da análise por agrupamento possibilitou reunir as amostras com difratogramas similares em grupos. O dendrograma obtido pela análise multivariada com agrupamento hierárquico (Figura 2) utilizou o algoritmo de medida Euclidiano, com método de agrupamento “*average linkage*”. Um nivelador de agrupamento manual com o “*cut-off*” posicionado em “50” possibilitou a individualização de 5 grupos de amostras, como apresentado no dendrograma e na análise dos principais componentes.

A figura 2 mostra claramente a individualização dos grupos em função das características intrínsecas de cada tipo de cimento. As amostras de cimento com cinza volante estão reunidas no grupo 1; cimento com escória no grupo 2; cimento com adição de 3-9% em peso de calcário calcítico

no grupo 3; cimento branco no grupo 4 e cimento com proporções de calcita superior a 40% em peso no grupo 5. No caso dos grupos 1, 2 e 4, as amostras foram apresentadas no dendrograma em ordem crescente de proporções de cinza volante, escória e calcário calcítico adicionados aos respectivos cimentos, demonstrando que a técnica pode ser utilizada como estimativa de proporções.

No gráfico PCA (Figura 3), o grau de homogeneidade ou similaridade dos grupos estudados fica mais evidente. As amostras do grupo 2 (cimento com escória) apresentam-se mais distantes entre si no gráfico PCA, o que pode ser constatado pelas diferenças entre os difratogramas sobrepostos (Figura 4a), devido à grande variação nas proporções de fase amorfa. Já as amostras do grupo 4 (cimento branco) estão mais próximas, o que é evidenciado pela similaridade entre os difratogramas sobrepostos (Figura 4b).

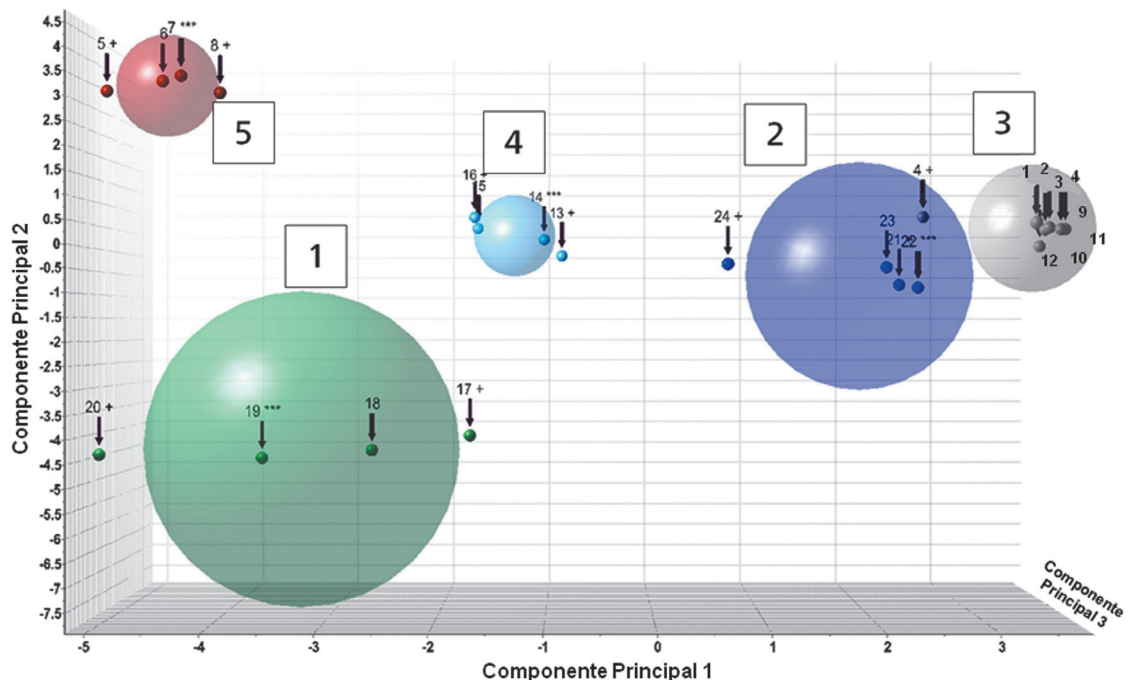


FIGURA 3 – Gráfico PCA (*Principal Component Analysis*) com os 5 grupos indicados.

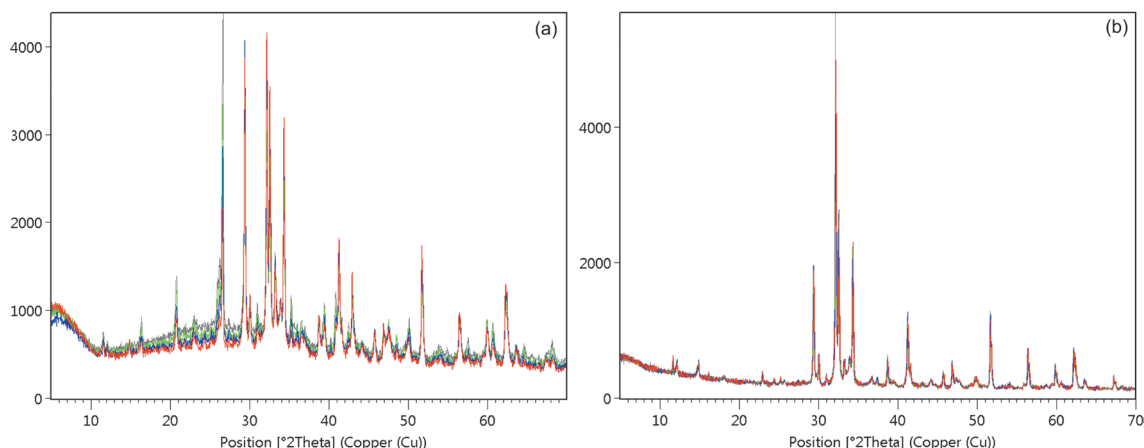


FIGURA 4 – a) Variação do halo de amorfos em difratogramas sobrepostos de amostras de cimento com escória (Grupo 2). b) Homogeneidade entre amostras de cimento branco (Grupo 4) em difratogramas sobrepostos.

5 CONCLUSÕES

O uso da análise por agrupamento mostrou-se uma técnica eficiente e discriminatória de cimentos produzidos em laboratório, que simulam as principais variedades de cimento do mercado brasileiro. As 24 amostras de cimento estudadas foram reunidas em 5 grupos: cimento branco (CB), cimento com cinza volante (CV), cimento com escória (E), cimento com elevado teor de calcário calcítico (AC) e cimento com baixo teor de calcário (AA e AK). Além da classificação, verificou-se também, no caso dos cimentos com adições de cinza volante e escória de alto forno, que os difratogramas podem ser dispostos em ordem quantitativa crescente, de acordo com as adições das frações amorfas. Em relação ao cimento branco, a técnica permitiu classificá-los em função das proporções de calcário calcítico adicionadas.

Considerando a previsão da crescente demanda por cimento no Brasil (SNIC 2012), a competição entre os fabricantes estimula a contínua busca por uma produção de cimento mais homogêneo, confiável e de alta qualidade. Para que isso seja viável, o controle de qualidade só estará assegurado caso existam avaliações quantitativas rápidas e precisas, uma vez que as propriedades hidráulicas dos materiais cimentícios são estritamente dependentes da composição das fases e da estrutura das fases cristalinas.

Numa planta de produção de cimento típica, a redução de 1% em peso de clínquer, em função da exata quantificação de calcário, pode levar à otimização de uma jazida, trazendo benefícios tecnológicos, ambientais e econômicos.

Depreende-se dos resultados desse trabalho que a técnica de agrupamento pode, além de discriminar o grau de variação de um produto (ou de uma fábrica de cimento), distinguir calcários calcíticos, dolomíticos ou silicosos, e classificar clínques de diferentes fábricas e também os sulfatos de cálcio (gipsita, bassanita ou anidrita) como retardadores de pega. Do ponto de vista ambiental, a técnica permite individualizar grupos de materiais com potencialidade pozolânica para a produção de cimentos com adições, viabilizando a diminuição do uso de clínquer e consequentemente a redução na emissão de CO_2 .

6 AGRADECIMENTOS

À empresa Panalytical, ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da POLI/USP pelo suporte na infraestrutura analítica durante o trabalho e aos revisores do trabalho pelas suas contribuições.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 1992. Materiais pozolânicos - NBR12653. ABNT, Rio de Janeiro, 3 p.
- ANTONIASSI, J.L. 2006. Caracterização mineralógica em bauxitas de Porto Trombetas, PA. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Trabalho de Formatura (Monografia), 36 p.
- ANTONIASSI, J.L.; TASSINARI, M.M.M.L.; KAHN, H.; GOBBO, L.A. 2008. Análise

- grupar por difratometria de raios X em apoio à exploração e geometurgia. In: SBG, CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 44, Curitiba, *Anais*, p. 208.
- COLVILLE, A.A.; GELLER, S. 1972. Crystal structures of $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.43}\text{Al}_{0.57}\text{O}_5$ and $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.28}\text{Al}_{0.72}\text{O}_5$. *Acta Crystallographica*, Section B, 28(11): 3196-3200.
- EVERITT, B.S.; LANDAU, S.; LEESE, M.; STAHL, D. 2011. Cluster Analysis. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 5th edition, 848 p.
- GOBBO, L.A. 2009. Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 251 p.
- HOLLAND, S.M. 2006. Cluster analysis. Department of Geology, University of Georgia, Athens, 6 p. Disponível em <http://strata.uga.edu/software/pdf/clusterTutorial.pdf>. Acessado em 1 dez. 2013.
- JOST, K.H.; ZIEMER, B.; SEYDEL, R. 1977. Redetermination of the structure of B-dicalcium silicate. *Acta Crystallographica*, Section B 33 (6): 1696-1701.
- KÖNIG, U.; GOBBO, L.A. 2009. Modern X-ray diffraction techniques as a fast industrial analysis method for iron ores - from exploration to process control. In: AusIMM, IRON ORE CONFERENCE 2009, Perth, Austrália, *Conference Proceedings*, 137-143.
- MACCHIAROLA, K.; KONIG, U.; GOBBO, L.A.; CAMPBELL, I.; MCDONALD, A.M.; CIRELLI, J. 2007. Modern X-ray diffraction techniques for exploration and analysis of ore bodies. In: DECENNIAL INTERNATIONAL CONFERENCE ON MINERAL EXPLORATION, 5, Toronto, 112-117.
- MCT – MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. 2010. Emissões de gases de efeito estufa nos processos industriais – Produtos minerais, Cimento (Parte 1), 37 p.
- MONDAL, P.; JEFFERY, J.W. 1975. The crystal structure of tricalcium aluminate, $\text{CA}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. *Acta Crystallographica*, Section B, 31(3): 689-697.
- NISHI, F.; TAKEUCHI, Y. 1975. The Al_2O_3 rings of tetrahedra in the structure of $\text{Ca}_{8.5}\text{NaAl}_6\text{O}_{18}$. *Acta Crystallographica*, Section B, 31(4): 1169-1173.
- NISHI, F.; TAKEUCHI, Y.; MAKI, I. 1985. Tricalcium silicate, $\text{Ca}_3\text{O}(\text{SiO}_4)$: The monoclinic superstructure. *Zeitschrift für Kristallographie*, 172: 297-314.
- PAUL, M.; MEIER, R.; FRANSEN, M. 2009. Critical analysis – Better control. *World Cement Magazine*, 9: 99-103.
- RIETVELD, H.M. 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal Applied of Crystallography*, 2: 65-71.
- SNIC – SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. 2008. Relatório Anual, 47 p.
- SNIC – SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. 2012. Relatório Anual, 48 p.
- TRYON, R.C. 1939. Cluster Analysis. Edwards Brothers, Ann Arbor, Michigan, 122 p.

Endereço dos autores:

Luciano de Andrade Gobbo – Panalytical Brasil e Instituto de Geociências/Universidade de São Paulo, Rua Laguna, 276, CEP: 04728-000, São Paulo, SP, Brasil. *E-mail*: luciano.gobbo@panalytical.com

Tarcisio José Montanheiro – Instituto Geológico, Secretaria de Estado do Meio Ambiente/SP, Rua Joaquim Távora, 822, CEP: 04015-001, São Paulo, SP, Brasil. *E-mail*: tarcisio.montanheiro@gmail.com

Filipe Montanheiro – Laboratório de Estudos de Bacias - LEBAC, Departamento de Geologia Aplicada, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Avenida 24-A, 1515, CEP: 13506-900, Rio Claro, SP, Brasil. *E-mail*: flpmontanheiro@gmail.com

Lília Mascarenhas Sant'Agostino – Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562, Cidade Universitária, CEP: 05508-900, São Paulo, SP, Brasil. *E-mail*: agostino@usp.br

Artigo submetido em 7 de novembro de 2013, aceito em 18 de março de 2014.